

クロムめっき被膜へのプラズマ窒化処理に関する研究 ～金型の高機能化と長寿命化を目指した表面構造化技術の開発研究～

松 本 賢 治*¹

服 部 悟*²

[要 旨]

複雑形状の三次元金型の長寿命化を安価な複合処理で実現することを目的に本研究を行った。その結果、1) クロムめっき後にプラズマ窒化することによって表面硬度が5%向上した。2) クロムめっき被膜中にクロム窒化物及び鉄・クロム複合窒化物が生成した。3) 窒素分圧が高く、長時間窒化するほどクロムめっき被膜中に深くまで窒素が拡散した。効果としては窒化時間が大きく拡散に寄与している。4) クロムめっき被膜の表面粗さは、今回のプラズマ窒化処理条件ではほとんど変化は認められなかった。

1. 緒 言

京都府内の半導体・電子部品製造業、金型製造関連分野の事業所は製造品出荷額において大きなウェイトを占めており、この分野における技術開発は地域経済の再生に大きな貢献が期待される。そこで金型のコストダウンを図ると共に金型の劣化防止を目的に本研究を行った。

窒化処理は熱間鍛造用金型の摩耗寿命の向上やダイカスト金型の溶損を押さえる目的で古くから適用されてきた。しかし、窒化処理による ϵ 相化合物層は、金型表面部の硬度を著しく高める一方で韌性に乏しいため、 ϵ 相化合物層の生成がなく、窒素拡散層が125 μm 程度の窒化条件が自動車エンジン部品、ミシン部品用の熱間鍛造金型の耐ヒートチェック性向上には効果がある結果を得ている[1]。また、CrNイオンプレーティング皮膜の下地に上記の条件でプラズマ窒化処理するとさらに寿命が向上した[2]。また近年では、絞り型等の複合処理

としてイオンプレーティング被膜の下地に NH_3 、 H_2 の混合ガスを用いたラジカル窒化処理が行われて寿命が向上している適用事例がある[3][4]。

一方、CrN等のイオンプレーティング皮膜はクロムめっき同様に下地との密着性が問題となり、その対策が求められている。CrN皮膜の密着性とコーティング工程との関係のなかでボンバード工程の影響度が特に大きく、基材表面の酸化膜が密着性阻害因子として大きく働いている[5] ため、処理条件の最適化が求められると共に処理コスト低減も要求される。

そこで、本研究では安価な複合表面処理法としてクロムめっきへのプラズマ窒化処理の検討を行った。クロムめっきは耐食性が優れていること、硬質の膜が得られることから機械部品などに幅広く使われている。これに、プラズマ窒化処理することで表面にクロム窒化合物層を形成し密着性のある金型表面硬化法の検討を行った。

*1 研究開発課 主任研究員

(現 織物・機械金属振興センター)

*2 技術支援課 技師

2. 実験方法

2.1 供試材

実験材料は市販のSKD61 (DAC: 日立メタル

製)を $30 \times 30 \times t3\text{mm}$ に6面フライス加工した。その後、1303Kで900s保持後ガス冷却による焼き入れ、873Kで3.6ks保持後空冷による焼戻しを行い、50HRCの硬度にした。供試材の化学成分を表1に示す。

表1 供試材の化学成分表

元素名	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
%	0.40	0.99	0.42	0.009	0.001	5.11	1.26	0.84

2.2 表面処理

2.2.1 クロムめっき

供試材を脱脂、酸洗い後、クロムめっきを全面に被覆した。平均膜厚は $0.79\mu\text{m}$ であった。膜厚を薄くしたのはその後の窒化処理で窒素が下地に拡散することを意図したためである。

2.2.2 プラズマ窒化

プラズマ窒化条件は表2のとおりである。クロムめっき層のクロムを窒素化合物化するとともに、窒素を下地にも拡散させるために窒素濃度を30~40%にした。また、プラズマ窒化により表面粗さが低下する現象は、主に窒素雰囲気中の窒素イオンのスパッタリング作用によるものである[6]から、クロムめっき被膜がスパッタリング作用の影響をあまり受けないように処理時間は10.8~18ksとした。

表2 プラズマ窒化処理条件

試料 記号	処理温度 [K]	処理時間 [ks]	P_{H_2} [Pa]	P_{N_2} [Pa]
A	—	—	—	—
B	823	18	400	267
C	823	18	467	200
D	823	10.8	400	267
E	823	10.8	467	200

3. 実験結果及び考察

3.1 プラズマ窒化処理後の表面粗さ

プラズマ窒化処理による表面粗さRa値の変化は、図1に示すように各処理条件においてほとんど変化が認められなかった。

3.2 プラズマ窒化処理後の元素分布

クロムめっき被膜にプラズマ窒化した試料Bの表面を薄膜X線回折により構造解析した結果を図2に示す。めっき膜厚さが $1\mu\text{m}$ 未満のため下地の情報が得られるが、クロムめっき被膜中にクロム窒化物及び鉄・クロム複合窒化物が生成していることが分かる。

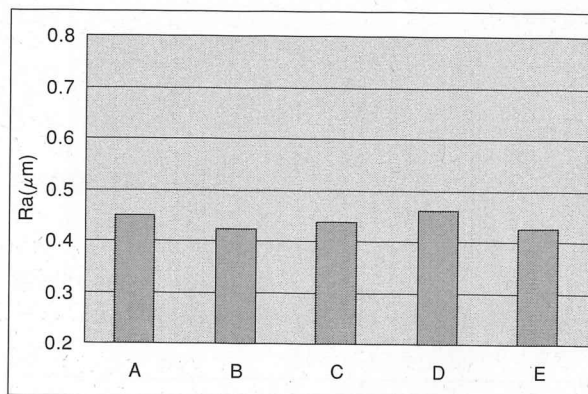


図1 プラズマ窒化処理後のクロムめっき被膜表面粗さ
(Taylor Hobson製フォームタリサーフS6)

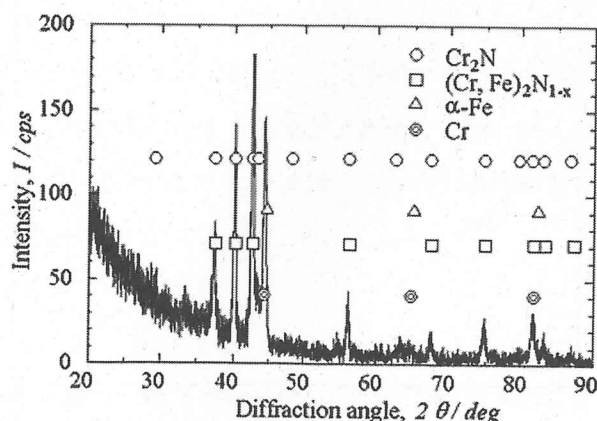


図2 プラズマ窒化したクロムめっき被膜のX線回折結果
試料: B (823K, 18ks窒化、窒素分圧267Pa、水素分圧400Pa)

試料B (823K, 18ks窒化、窒素分圧267Pa、水素分圧400Pa) の表面をマイクロX線光電子分光分析装置 (アルバックファイ製MODEL5800) により分析した結果を図3に示す。その結果、Cr、N及びOが検出された。Oは表面に吸着している酸素であるので1分間アルゴンでスパッタ (2 keV) した後に、深さ分析した結果を図4に示す。クロムめっき被膜中に窒素が拡散している様子が分かる。

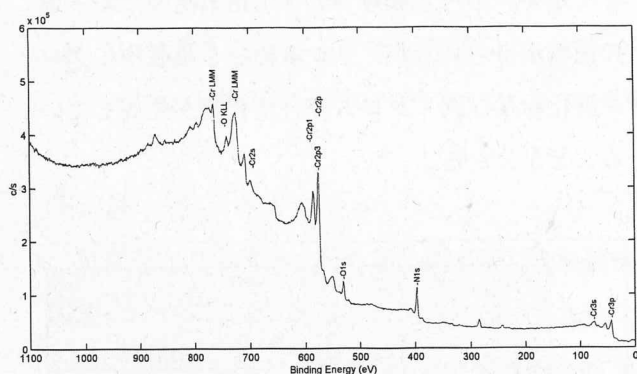


図3 プラズマ窒化したクロムめっき被膜の表面分析結果
(マイクロX線光電子分析装置 (アルバックファイ製MODEL5800) 試料: B (823K, 18ks窒化、窒素分圧267Pa、水素分圧400Pa)

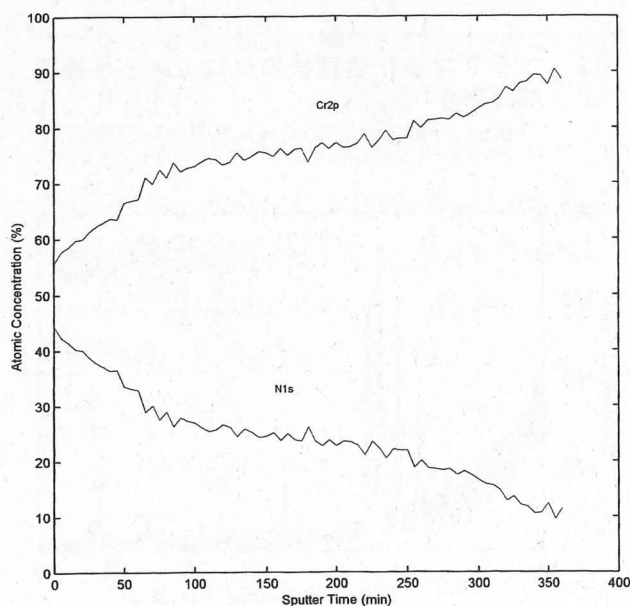


図4 プラズマ窒化したクロムめっき被膜の深さ分析結果
試料: B (823K, 18ks窒化、窒素分圧267Pa、水素分圧400Pa)

各試料断面における窒素濃度分布に及ぼす窒化処理条件の影響を図5に示す。

表面窒素濃度が30%から40%になると拡散窒素量は増加している。また、窒化処理時間が3時間から5時間になると深くまで窒素が拡散していることが分かる。

窒素の分布とクロムの分布をX線マイクロアナライザー (島津製作所製 EPMA8705) で比較したのが写真1である。これから窒素とクロムの分布が一致していることから窒素はクロムめっき被膜中に拡散しており下地まで深くは拡散していないことが分かる。

写真2にクロムめっき被膜にプラズマ窒化処理した試料Bの金属組織を示す。表面の白層はクロムめっき被膜である。また今回の処理条件では下地に窒素拡散層は認められなかった。図5に示すように窒化処理時間を長くすれば深く窒素が拡散

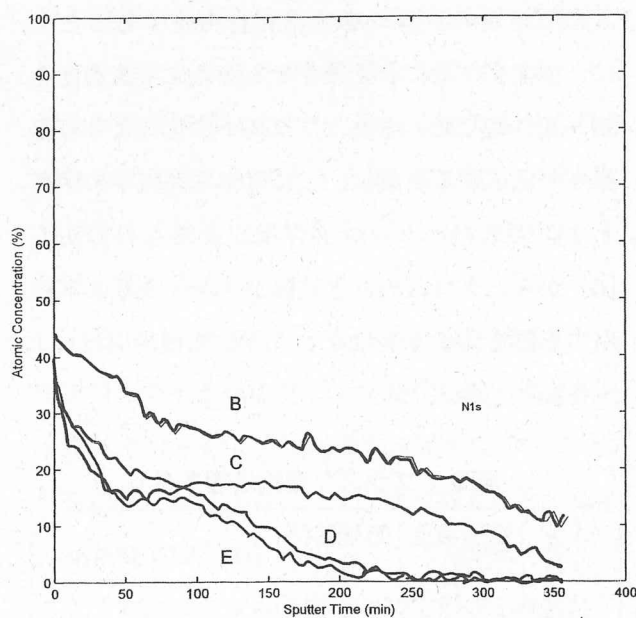


図5 プラズマ窒化したクロムめっき被膜の各窒化条件ごとの窒素元素の深さ分析結果
(マイクロX線光電子分析装置 (アルバックファイ製MODEL5800))

試料B (823K, 18.0ks窒化、窒素分圧267Pa、水素分圧400Pa)
試料C (823K, 18.0ks窒化、窒素分圧200Pa、水素分圧467Pa)
試料D (823K, 10.8ks窒化、窒素分圧267Pa、水素分圧400Pa)
試料E (823K, 10.8ks窒化、窒素分圧200Pa、水素分圧467Pa)

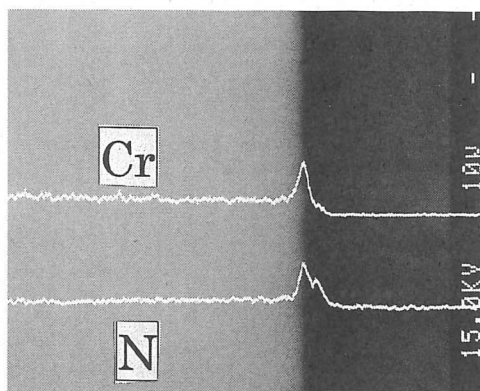


写真1 プラズマ窒化処理したクロムめっき被膜断面の線分析結果
試料：B（823K,18ks窒化、窒素分圧267Pa、水素分圧400Pa）

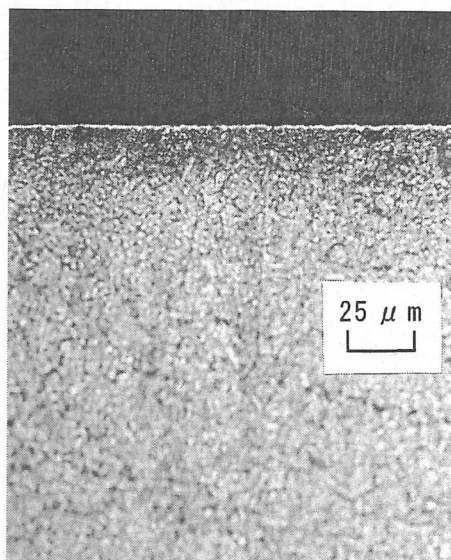


写真2 プラズマ窒化処理した試料Bの金属組織写真
試料：B（823K,18ks窒化、窒素分圧267Pa、水素分圧400Pa）

するため、さらに時間をかければ下地に拡散するものと考えられる。

3.3 プラズマ窒化処理によるクロムめっき被膜の硬さ変化

クロムめっき被膜のマイクロビッカース硬度試験結果（荷重980.7mN、荷重時間5sec）を図6に示す。プラズマ窒化する前のクロムめっき被膜の硬さは、平均629HVであった。プラズマ窒化処理後は試料Bの硬度が平均661HVと5%上昇

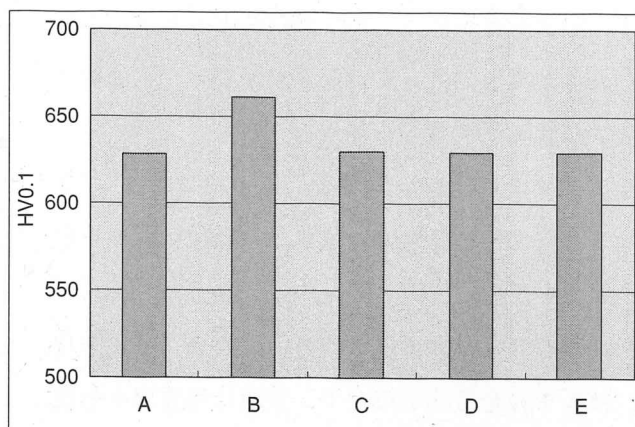


図6 プラズマ窒化処理後のクロムめっき被膜の硬さ

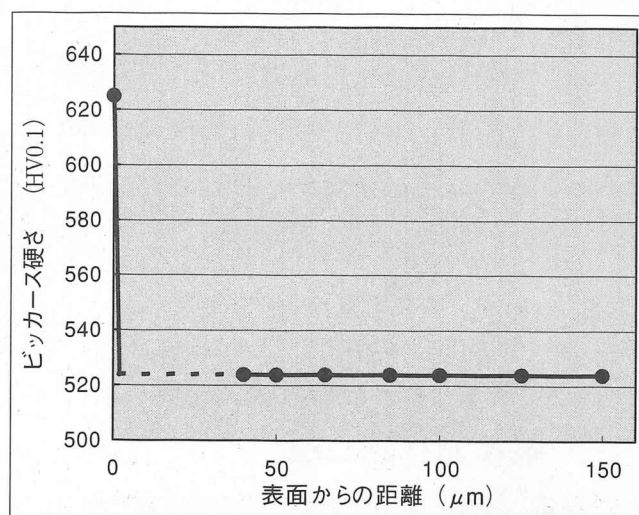


図7 クロムめっきへの窒化による硬さの変化

した。これは、クロム窒化物が生成したためと考えられる。クロムめっき被膜の耐摩耗性向上にプラズマ窒化処理の有効性が示唆される。

また、図7に写真2の断面方向の硬度分布を示す。先に示したように窒素の拡散が母材に及んでいないためにめっき被膜以外の母材の硬度は524HVで一定であった。

4. 結 言

- 1) クロムめっき後にプラズマ窒化することによって硬度が5%向上し、660HVとなった。
- 2) クロムめっき被膜にクロム窒化物及び鉄・クロム複合窒化物が生成した。

- 3) 窒素濃度が高く、長時間窒化するとクロムめっき被膜中に深くまで窒素が拡散した。拡散には窒化時間が大きく寄与している。
- 4) クロムめっき被膜の表面粗さは、今回のプラズマ窒化処理条件ではほとんど変化は認められなかった。
- 5) 既存のクロムめっき技術とプラズマ窒化処理技術を複合させることで、表面に硬質層が形成された。

5. 謝 辞

プラズマ窒化処理とX線回折にご協力いただいた財団法人応用科学研究所桑原秀行博士及びクロムめっき処理にご協力いただいた株式会社旭プレシジョンの皆様にお礼申し上げます。

6. 文 献

- [1] 服部、市村、松本：京都府中小企業総合センター技報, 30,14-22 (2002)
- [2] 服部、市村、松本：京都府中小企業総合センター技報, 31,7-14 (2003)
- [3] 山根省三：機械と工具別冊, 5,100-108 (2003)
- [4] 石井芳朗：表面技術, 51,232 (2000)
- [5] 妹尾剛士ら：表面技術協会第105回講演大会要旨集, 237 (2002)
- [6] 伊藤恭二ら：表面技術協会第105回講演大会要旨集, 112 (2002)