プラズマ窒化による Ti-6Al-4V 合金の表面改質

佐藤 貴康*・明石 和夫**

Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by plasma nitriding

Takayasu SATO* and Kazuo AKASHI**

Ion nitriding is widely used as an important surface hardening method for various metals. In this method, the sample to be treated is served as a cathode in a d.c. glow discharge. In our study, what is called “plasma nitriding” was tried in place of ion-nitriding for titanium alloy (Ti-6Al-4V). In this plasma nitriding, the sample generally maintained in an electrically floating state was placed in an r.f. glow plasma generated inductively using pure nitrogen or nitrogen-hydrogen mixture. By addition of hydrogen into nitrogen, the nitriding rate was promoted and δ -TiN phase was preferentially formed at relatively lower temperatures. It is probable that active ions and N-H radicals in the plasma can attribute to such phenomena. According to SEM observation, it was made clear that the change of the nitrated surface morphology became more remarkable with the elapsed time and the increase of hydrogen content in the gas mixture. We also attempted to impose a d.c. bias voltage to the alloy sample in the r.f. plasma. The promotion of nitriding and other interesting phenomena, such as phase transition from ϵ to δ and increase of surface hardness, were observed in such r.f. plasma nitriding assisted by charged particle bombardment. Thermal nitriding of the same sample without plasma was tried to confirm the characteristics of plasma nitriding.

Keywords: Ti-6Al-4V alloy, TiN, plasma nitriding, charged particle bombardment, thermal nitriding

(Received June 10, 1992)

1. 緒 言

チタンは、その優れた化学的、物理的特性（耐食性に優れ、他の構造用材料と比べ融点が高く、密度が鉄とアルミニウムの中間で、熱膨張係数やヤング率が鋼と比べ小さい）から、海水用耐食材、医療材料、自動車、航空機等の輸送機器の構造材等に用いられているが、さらに過酷な条件下での用途に応えるための表面改質が注目されている。その中でもガス窒化は重要な表面硬化法の一つであり耐食性、耐磨耗性等の性質をも向上させる効果があり、また窒化物はその特有な金色から装飾にも広く用いられている。

現在までチタン表面の窒化法としてはd.c. イオン窒

化法^{1)~3)}が主流であり、それに比較して実例は少ないが、r.f. プラズマ窒化法^{4),5)}、マイクロ波プラズマ窒化法⁶⁾等も行われており、窒化膜の厚さ、組成、硬度等について報告がなされている。しかし試料の特性評価に重点がおかれ、プラズマの状態を広範囲に変化させ、窒化への影響について報告されている例は少ない。そこで本研究では減圧高周波誘導プラズマを用いて各種窒化パラメータを変化させることが、チタン合金の窒化にどのように影響を及ぼすのかを検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料調整

日本鋁業(株)より提供された厚さ 1 mm の, Ti-6Al-4V

* 東京理科大学理工学研究科（野田市）。Graduate School, Department of Industrial and Engineering Chemistry, Faculty Science and Technology, Science University of Tokyo (Noda-shi, Chiba).

** Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo (Noda-shi, Chiba).

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

O	Fe	C	N	H	Al	V	Ti
<0.20	<0.4	<0.03	<0.05	<0.0125	5.5~6.75	3.0~5.0	Balance

Fig. 1 Apparatus for nitriding.

- ① Mass flow meter and flow meter
- ② Pyrometer
- ③ Detector
- ④ Sample holder
- ⑤ R.F. power generator
- ⑥ Pirani gauge
- ⑦ Rotary pump

合金板を10×20 mmに切断し、その表面をSiC研磨紙、アルミナ懸濁液（平均粒径0.05 μm ）を用いて鏡面研磨を施し、アセトン中にて超音波洗浄脱脂を行い窒化用の試料とした。日本鉱業㈱より送付された化学分析表に基づく本合金の化学組成を **Table 1** に示す。

2.2 実験方法

出力5 kW, 4 MHzの高周波誘導プラズマ発生装置（日本高周波製 YKN-5P）を反応炉に用いた。**Fig. 1** にその概要を表す。プラズマトーチ部分は水冷二重石英管（内径40 mm, 外形50 mm）のまわりに内径60 mmとなるようにワークコイル（内径4 mm, 外形6 mm, 水冷銅パイプ）が三重に巻かれており、その下のプラズマチャンバ部は、水冷二重石英管とステンレス鋼からなっている。排気にはロータリーポンプ（排気速度0.3 m³/min）を使用し、反応炉内の真空度はピラニー真空計で測定した。プラズマガスにはN₂（99.99%）、H₂（99.99%）を使用し、それぞれフローメータ、マスフローメータを経てプラズマトーチ部に導入した。

試料は窒化ほう素製ホルダにより固定し、アフターグロー領域（グロー放電プラズマ尾炎部）にて窒化を行った。試料温度は水冷二重石英管を通し、パイロメータを用いて試料の中心部を焦点として測定した。また試料位置を変化させることにより温度の制御を行った。窒化の諸条件を **Table 2** に示す。窒化後、試料表層の構造変化を調べるためにX線回折（Fe $\text{K}\alpha$: 30 kV, 10 mA）を行い、表面や破断面のモルフォロジは、SEMおよび金

Table 2 Nitriding conditions

Total pressure	200 Pa
Total flow rate	120~180 Sccm
Nitriding time	10~300 min
Treatment temperature	1070~1370 K
H ₂ concentration	0~50 vol%
Nitriding point	15~30 mm (nuder lowest coil)
D.C. bias voltage	-250~250 V

Fig. 2 Thickness of nitrided layer vs. H₂ concentration in N₂-H₂ mixture. (120 min, 1270 K)

属顕微鏡観察（腐食液：3% HF, 6% HNO₃）により観測した。窒化層の硬さはビッカース硬度計を用いて荷重10 gfにより行った。表面層の組成分析はオージェ電子分光法（加速電圧5 kV, 試料電流3.0×10⁻⁷ A）により行った。

3. 結果および考察

3.1 水素濃度による影響

Fig. 2 に窒素・水素混合率と窒化層厚さの関係について示す。水素混合率の増加に伴い窒化速度の向上が見られた。しかし窒化層厚さは、水素混合率10%で飽和値に達しておりそれ以上では大きな変化はみられない。

Fig. 3 および **Fig. 4** にそれぞれ純窒素および窒素90%・水素10%プラズマ（以後単に窒素・水素系プラズマとする）で処理した試料のX線回折図を示す。同定された相は ϵ 相（Ti₂N）、 δ 相（TiN）である。それぞれ表面温度が低いときには ϵ 相しか観測できないが、温度

Fig. 3 X-ray diffraction patterns at various temperatures.
(120 min, N_2 plasma)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns at various temperatures.
(120 min, $N_2 90\% \cdot H_2 10\%$ plasma)

上昇に伴い δ 相が形成されていき、水素を混合することでより低い温度で δ 相の形成が可能となった。また ϵ 相は試料により異なる配向性を持っており、一方温度上昇とともに形成される δ 相の配向性については、Fig. 11に示されている JCPDS の回折パターンのデータとはほぼ同様であった。

水素を混入することによる窒化層厚さの上昇は次のように考えられる。窒素と水素の混合プラズマ中に生じる活性種として、N と H が結合した多種のラジカルおよびイオンがある。高周波放電において発生した窒素プラズマ中に水素を導入した際には、NH の存在が確認されており、直流グロー放電においては、陰極に到達するイオンの質量分析から NH^+ 、 NH_2^+ 、 NH_3^+ 等のイオンの存在が見出されている⁷⁾。ここで生成されたラジカルやイオンは窒素、水素量と比べて非常に少ないが、活性であることから窒化に大きな役割を果たしていると思われる。この活性水素機構⁹⁾によると、プラズマ中に生じた NH イオンが試料表面にて解離し活性窒素を生じると考えられている⁹⁾。しかしこの機構に従うなら、水素濃度

Fig. 5 SEM photographs of surface morphology nitrided at 120 min, 1270 K in

- (A) N_2
- (B) $N_2 90\% \cdot H_2 10\%$
- (C) $N_2 70\% \cdot H_2 30\%$
- (D) $N_2 50\% \cdot H_2 50\%$

上昇とともに活性種の量が増えるため窒化速度の向上が見込まれるはずであるが、今回の実験では10%で飽和値に達してしまい、10%以上では大きな変化はみられなかった。しかし窒化後の X 線回折の結果からは、純窒素での処理とは明らかに異なった水素混入による窒化機構の変化が存在すると思われる。

また活性水素は試料表面に衝突した際、表面の酸化物等を還元し表面を清浄化すると思われ、したがって試料中への窒素拡散を促進する。すなわち活性水素の存在は NH ラジカル、イオンの生成につながり、窒化機構を変化させるだけでなく、表面を清浄化することにより窒化を促進していると考えられる。

Fig. 5 は水素濃度変化に伴う表面形態の変化を示す SEM 写真である。窒素のみで処理した表面 (A) には幅数 μm の隆起した部分が網目状に一面に走っており、くぼみの間に約100 nm 程の細かな粒子の集合体が見られた。また水素を10%混入することにより (B)、くぼみの間の細かな粒子は見られなくなり隆起物の高さも低くなりネットワークの大きさも大きくなっていった。さらに水素混合率を30%、50%と上昇させるに従って (C) (D)、表面の荒れが目立つようになり、300 nm 程のピンホールや100 nm 程のマикроクラックが数多く発

Fig. 6 SEM photographs of surface morphology nitrided in $N_2 90\% \cdot H_2 10\%$ at 1270 K

- (A) 15 min
(B) 30 min
(C) 60 min
(D) 120 min

生している。Fig. 5のSEM写真から明らかなように、すべての試料表面に100 nm程の微細な粒子の付着が見出された。この微細な粒子はスパッタリングにより試料からたたき出されたチタンが窒素と結合し、表面に吸着したものと考えられる。またネットワーク状の突起物が見られるが、これは水溶液めっきにおいて表面に観察される結晶に類似している¹⁰⁾。

試料表面の時間変化による組織変化をFig. 6に表す。すべての写真について見られたマイクロクラックは窒化初期から見られたが、ネットワークを構成する一つ一つのフレイムは時間経過、つまり(A)から(D)への変化により大きくなっていく様子が観察された。最初金属光沢を持っていたチタン合金はプラズマ窒化処理を数分したところで目視による観察では金属光沢を失った。このことから可視光領域における波長より大きな隆起が生じ始めていると考えられる。

表面に見られるこのような形態の変化は耐磨耗性、耐腐食性の観点で重要になる。そこで形態変化が表面層を構成する組成とどのように関係しているか調べるため、純窒素で処理した試料と窒素・水素プラズマで処理した試料の表面層のオージェ電子分光分析(AES)を行った。通常チタンの383 eVのサブピークには窒素のピーク(379 eV)が重なり、オージェピーク自身が数eVの

Fig. 7 AES spectrum of TiN standard.

Fig. 8 AES spectrum of nitrided surface. (1270 K, 120 min, N_2 plasma)

幅を持っているため分離することが不可能である。そこで表面の窒素濃度は以下のようにして求めた。すなわちスパッタ法で作製した窒化チタン膜を標準試料としてオージェピークをとり(Fig. 7)、窒素とチタンのサブピークをチタンのメインピークで標準化したものを利用して、これをプラズマ処理した試料のオージェピークと比較し、Peak to Peak法により求めた。つまり、ここでの表面窒素濃度は絶対値ではなく標準試料に対する相対値である。

純窒素で処理したオージェピークをFig. 8に示す。これから試料表面には強いシリコンのピークが現れており、Fig. 9にある窒素・水素系と大きく異なっている。また純窒素で処理したものは表面に多く酸素を取込んでいることがわかる。

標準試料に比べて純窒素によって窒化したものは、表面での窒素濃度が約20%多いことが前述のAES測定の結果から推定された。この要因として、水冷二重石英管からスパッタされたシリコンが試料表面でシリコン窒化物を形成している可能性がある。さらに酸素ピークの大きさから表面に何らかの酸化物が存在していることも考えられる。しかし窒素・水素系においては壁からのスパ

Fig. 9 AES spectrum of nitrated surface (1270 K, 120 min, $N_2 90\% \cdot H_2 10\%$ plasma)

Fig. 10 Thickness of nitrated layer vs. D.C. bias voltage to the specimen. (1270 K, 120 min, $N_2 90\% \cdot H_2 10\%$ plasma)

ッが少なくなるためか、シリコンによるピークは観測されず、酸素のピークも微量であった。これは前述の水素添加による影響を考察した部分にもあるように、水素による表面酸化物の還元が起こっているものと考えられる。また標準試料と比べ窒素量は1%多いだけであり、ほぼ一致していた。

3.2 試料電位による影響

基板および基板ホルダに外部からバイアス電圧を印加することは、イオンや電子のエネルギーを制御する目的でしばしば応用されている方法である。しかし高周波誘導プラズマ中に電気的には浮遊状態でおかれた試料に対してd.c. バイアスを印加することにより、プラズマ中の荷電粒子がどのような影響を窒化に与えるかを調べた研究はない。そこで試料にd.c. バイアス電圧を印加して、プラズマ窒化とd.c. バイアス印加とを複合させた方法〔以後、荷電粒子衝撃プラズマ窒化法 (Plasma nitriding assisted by charged particle bombardment) と呼ぶ〕により窒化を試みた。

Fig. 10に窒化層厚さと印加電圧との関係を示す。こ

Fig. 11 Change of X-ray diffraction patterns at various D.C. bias voltages applied to the specimens. (1270 K, 120 min, $N_2 90\% \cdot H_2 10\%$ plasma)

Fig. 12 Change of vickers hardness profiles at various D.C. bias voltages to the specimens. (1270 K, 120 min, $N_2 90\% \cdot H_2 10\%$ plasma)

こで表す電圧はプラズマ電位を基準とした電圧ではなく、あくまでも試料と対極との電圧であることに注意したい。Fig. 10より明らかなように、負の印加電圧をかけるに従ってその窒化層厚さはほぼ直線的に増加しており、逆に正の印加電圧をかけるとその窒化層厚さは負の印加電圧をかけたときと同じような傾きで直線的に減少している。

Fig. 11に印加電圧を変化させたときの各試料のX線回折結果を示す。正電位を印加したものは ϵ 相のピークが多く見られるが、負電位側に持っていくことにより δ 相のみになる。

これらの要因として、バイアス電圧による窒素イオンの注入が起こっているものと考えられる。寺島ら¹⁴⁾によると、チタンにおいて窒素イオン注入量が少ない場合は ϵ 相のみが検出され、イオン注入量が増加するに従い ϵ 相 δ 相の混相となり、最終的には窒素濃度の高い δ 相のみが検出されるとしている。しかしイオン注入では、化合物層は表面下サブミクロンでの領域に止まり、本実験のように数十ミクロンのオーダーでの変化ではない。こ

Fig. 13 Micrographs of cross section of product obtained by $N_2 90\% \cdot H_2 10\%$ plasma treatment. (1270 K, 120 min)
(A) 250 V, (B) 0 V, (C) -250 V

の点において荷電粒子衝撃プラズマ窒化法の特徴が示されているといえる。

Fig. 12に各印加電圧における深さ方向のビッカース硬度を示す。印加電圧を負にすることにより表面付近での硬度が飛躍的に増加している。窒素イオンが打込まれているため窒素濃度の表面近傍における濃度が高くなっているものと理解できる。これは Fig. 11からもいえることであり、この方法のもう一つの特色である。

ここで深さ方向への硬度変化の微小組織による影響を見るために荷電粒子衝撃プラズマ窒化法により作製した試料の断面写真を Fig. 13に表す。どの試料にも表面には連続窒化物層（化合物相： TiN , Ti_2N ）が見られた。また 0 V, 250 V で処理したものには金属基地内に円柱状の α 相（窒素を固溶したチタン相）結晶が観測された。

現在窒化機構のモデルとしてイオンモデルと原子モデルが挙げられている。窒化はイオンモデル⁸⁾によるとイオン衝突と窒素イオンとの吸着により起こるとされる。試料表面にイオン衝突により、イオン-空孔対が生じその拡散により窒化が進行する。イオンモデルの証拠として磁場による窒化の敏感性が挙げられる。他のイオンモデル¹²⁾では、表面に吸着したイオンが結晶格子中のイオンと反応することにより、窒化が促進されると報告されている。原子モデル^{13), 14)}においては、窒化が中性粒子において起こることが実験的に推論され、原子状窒素が活性種であると結論づけている。

しかし本実験では試料電位を正にしても、窒化層の減少は認められるが、窒化チタンの生成は確認されている。さらに試料電位を負にすることで窒化層厚さの向上が見られることにより、窒化に際しイオンによる影響と中性粒子による影響が同時に関係しているものと思われる。

3.3 熱窒化

プラズマ窒化の特徴を明らかにするため、比較の意味

Fig. 14 Thickness of nitrided layer vs. nitriding time by various method at 1270 K.

で熱窒化を試みた。すべて窒素・水素系で大気圧中電気炉にて加熱処理を行い、処理温度は1270 Kとした。得られた試料の表面の色は金属光沢を持たない灰色であり、一部窒化チタン固有の金色の試料が得られた。しかしX線回折によりすべての試料を同定すると、 ϵ 相、 δ 相に対応するピークのみが現れ強度的にもほぼプラズマ窒化と同様であり、特に配向性の変化は認められず、また酸化チタン等のピークは観測できなかった。純窒素プラズマで処理した試料、窒素・水素系プラズマで処理した試料および窒素・水素系で熱窒化を行った試料いずれも、その時間経過による窒化層の厚さをプロットしたところ放物線則に従うことが見られた (Fig. 14)。これはプラズマ窒化、熱窒化、両方とも本質的には拡散により窒化が進行していくものと考えられる。しかし Fig. 14に示すように、窒素プラズマでは熱窒化に比べ約2.2倍、窒素・水素系では約3.3倍の窒化速度の向上が見られた。プラズマ窒化と熱窒化との大きな差はその雰囲気下にある活性種の差にあると思われる。プラズマ診断によりプラズマ内において、振動励起の窒素分子、窒素分子イオン、窒素原子、窒素水素ラジカル等の存在が確認されており¹⁵⁾、試料表面における実質的に窒化に与える窒素濃度が熱窒化に比べ多くなっているはずで、それにより窒

化が促進されていると考えられる。

4. 結 言

Ti-6Al-4V 合金を各種の条件でプラズマ窒化を行った。またプラズマ窒化との比較の意味で熱窒化を行った。今回得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) 水素混含量には窒化層厚さに対し飽和値があり、水素を導入することで窒化速度を促進でき、また比較的低い温度で δ 相の生成が可能となった。

(2) 窒化された試料表面の形態はプラズマ中の水素濃度上昇に伴い荒れが目立つようになり、時間経過により表面のネットワーク状の組織が成長していく様子が観測できた。

(3) 純窒素プラズマで得られた窒化膜では、その表面においてシリコンや酸化物が AES により検出されたが、窒素・水素プラズマで処理したものでは、不純物の少ない表面層が得られた。

(4) 荷電粒子衝撃プラズマ窒化法により、硬度の高い (HV2000以上)、厚い δ 相単一膜を得ることができた。

(5) プラズマ窒化では熱窒化に比較してより大きな窒化速度が得られた。これはプラズマ雰囲気下で窒化に関する活性種が、高濃度に存在することによるものと考えられる。

最後に本研究においてオージェ分析を行っていただいた工業技術院化学技術研究所小島勇夫博士、および試料

を提供していただいた日本鋳業㈱に心から感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) B. Tesi and T. Bacci: J. Less-comm. Metals, **143** (1988), 129.
- 2) T. Bacci and B. Tesi: J. Mater. Sci., **25** (1990), 4309.
- 3) A. Leyland and K. S. Fancey: Surf. Coat. Tech., **41** (1990), 295.
- 4) A. Raveh and R. Avni: Surf. Coat. Tech., **36** (1988), 183.
- 5) A. Raveh, R. Avni and A. Grill: Thin Solid Films, **186** (1990), 241.
- 6) T. Shibutani and O. matsumoto: J. Less-comm. Metals, **120** (1986), 93.
- 7) M. Hudis: J. Appl. Phys., **44** (1973), 1489.
- 8) L. Polak: Pure And Appl. Chem., **39** (1971), 307.
- 9) D. F. Knewsb: J. Chem., **37** (1963), 2941.
- 10) 田辺良美, 浦尾亮一, 小倉俊昭, 栗原利家: 金属表面技術, **19** (1968), 217.
- 11) 寺島慶一, 関根一夫, 鈴木博則, 峯岸知弘, 松坂菊生: 表面技術協会第85回講演大会, (1992), 161.
- 12) Y. M. Lakhtin: Prot. Coat. Metals, **2** (1970), 179.
- 13) G. Tibbetts: J. Apply. Phys., **45** (1974), 5072.
- 14) E. Rolinski: Mater. Sci. Eng., **100** (1988), 193.
- 15) T. Shibutani and O. Matsumoto: J. Less-comm. Metals, **113** (1985), 177.