鉄鋼の窒化処理への沿面放電プラズマの応用*

藤井 清利** 天野 友子*** 山本 良三*** 清水 政義*** 井上 尚三**

Application of Surface Discharge Plasma to Nitriding of the Steel

Kiyotoshi FUJII, Tomoko AMANO, Ryoza YAMAMOTO, Masayoshi SHIMIZU and Shozo INOUE

We have been studying the surface discharge plasma generated by insulating capillary tube as an ablation gun for depositing diamond-like carbon films. It is found in our series of experiments that applying a positive voltage to the gun of the system allows us to fill the entire chamber with plasma. In this study, we propose a new application of the surface discharge technique for plasma nitriding of steel.

Nitriding experiments under various temperatures were carried out for SKH51 high speed steel substrate. The hardness of the specimen nitrided at 500°C was the highest in this work. Nitriding depth of the specimen seemed to be more than 40 μm . Although X-ray diffraction measurements showed no distinguishable nitride diffraction peaks, the hard X-ray photoelectron spectroscopy (HXPES) measurements suggested the presence of Cr-N and W-N chemical bonds in the nitrided SKH51 steel. Furthermore, so-called "white layer (Fe_{2-3}N)" or damage were not found on the surface of nitrided specimens. It can be concluded that this technique can be one of the most superior techniques for nitriding steel.

Key words: surface discharge plasma, plasma nitriding, HXPES

1. 緒 言

近年、プラズマ科学の分野において、パルスパワー放電プラズマの応用が進んでいる。その中で、沿面放電技術を応用した電子ビームアブレーションによる薄膜作成法は、Pulsed Plasma Deposition (以下 PPD 法) と呼ばれており、セラミックスや硬質炭素などの特徴ある薄膜が得られるということから、注目を集めるようになってきている。我々は、従来より PPD 法を用いた硬質炭素薄膜の形成に関する研究を行ってきており、得られた成果を学会等で報告してきた¹⁾²⁾。我々は、従来のグロー放電プラズマ窒化法よりも硬質炭素膜の生成に適した沿面放電プラズマによる窒化法が工具の硬度向上を目的とした窒化処理に有効であると考え実験検討を行った。従来のグロー放電プラズマ窒化法では、表面精度の低下と硬くて脆い白層(鉄の窒化物: Fe_{2-3}N) が表面に生成することが課題であった³⁾。本研究で用いた沿面放電プラズマ窒化装置は、処理基材の表面温度制御が可能であり、チャンバー内全体に窒素プラズマを均一拡散できること、1 μs 程度の短時間の放電が可能であることから、窒化反応を誘起するためのエネルギー効率がよくプラズマ窒化処理を有効に行えるという特徴を持つ。本装置の機能によって従来の課題を解決できると考え実験検討を行うと同時に硬度上昇のメカニズムの解明を試みた。

2. 実験方法

2.1 プラズマ発生装置および実験条件

* 原稿受付 平成 25 年 2 月 10 日

** 正 会 員 兵庫県立大学大学院工学研究科機械系工学
(兵庫県姫路市書写 2167)

*** 清水電設工業株式会社
(兵庫県尼崎市杭瀬南新町 1 丁目 12-6)

Fig.1 Schematic illustration of Surface Discharge Plasma system

実験に用いた沿面放電プラズマ発生装置の概略を図1に示す。この装置は、真空チャンバー、高電圧電源、コンデンサーが付属した電極のプラズマ発生部(ガン)、真空ポンプ及びガス導入システムより構成されている。真空チャンバーはステンレス鋼製で内径 $\phi 60\text{cm}$ 、有効内部高さ 90cm の円筒型である。このチャンバー内部の壁面にはヒータが設置されており、基材を加熱できるようになっている。放電は、高電圧電源に内蔵されたパルスコントローラーにより制御してパルス化して発生させた。今回の一連の実験におけるパルス周波数は 280Hz で統一した。沿面放電の起点となる 3 重点(トリプルジャンクション)は、マグネシア放電管(絶縁物)/電極(導体)/真空中で構成される部分である。チャンバー内部の到達圧力は $5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ であり、プロ

セスガスにはプラズマ点火用のアルゴン（純度 99.999%）、窒化用の原料ガスの窒素（純度 99.999%）および水素（純度 99.999%）の混合ガスを用いた。混合ガス組成は、表 1 に示すとおりである。チャンパー内圧力は、チャンパーと真空ポンプの間にあるバルブ開度で調整した。プラズマ発生部（ガン）で沿面放電を発生させる放電管は、マグネシア(MgO)製の円筒(内径φ10mm, 外径φ16mm, 長さ 31mm)であり、電極に円筒の底面で接した状態で固定されている。その放電管を保護するために石英ガラス管(内径φ20mm, 外径φ26mm, 長さ 105mm)を設置した。このプラズマ発生部(ガン)は、真空チャンパー上部中央にプラズマが下方向に向かって発生するように設置し、チャンパー内底面には、負極性のバイアス電位を印加できる基材設置部を設けた。またこの装置にはプラズマ中の発光種を分析するための分光分析器（Ocean Optics 製：USB4000）が装備されている。その分光分析により生成したイオン種の同定を行った⁴⁾。本研究での窒化処理条件は、表 1 に示すとおりである。

2.2 プラズマ窒化処理材の評価

本研究の窒化処理実験には、基材として高速度鋼（SKH51, 15mm x 25mm, 厚み 7mm）を用いた。その成分組成を表 2 に示す。種々の条件下で窒化処理した基材の表面硬度は、荷重 200gf で、押し込み硬さ試験機（アカシ製：マイクロビッカース硬度計 HVK-E）を用い、深さ方向の硬度プロファイルは、荷重を 25～3000gf の範囲で押し込み荷重を変化させ深さと硬度の関係を求めた。表面粗さは粗度計（東京精密㈱：サーフコム 130A）により評価した。

窒化処理後の基材表面での白層（ $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ ）などの窒化物等の生成の有無については、薄膜 X 線回折分析器（リガク：Smart Lab）および硬 X 線光電子分光分析器（Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HXPS）を用いて評価した。HXPS 分析の X 線源は CrK α 線である。

3. 実験結果及び考察

3.1 沿面放電によるプラズマの発生状態

水野⁵⁾は、沿面放電を用いたプラズマを利用した排ガス処理について報告しており、ガンに正極性電圧を印加すると負極性の場合と比較してプラズマが大きく広がることを示している。本研究でも、電極に正極性の電圧を印加した時に発生する沿面放電を用いて窒素プラズマを発生させることにした。実際に発生した窒素プラズマは、図 2 に示すようにチャンパー全体に広がっていることがわかる。図 3 は、本研究でのパルス放電時の電圧波形である。この図より、当実験の 1 パルスの放電時間は、1 μs 以下であることがわかる。水野⁵⁾は、1 μs 以下で発生する放電プラズマは、電子温度が高くイオン温度は低い非平衡プラズマであり、さらにこのような非平衡プラズマは化学反応を誘起するためのエネルギー効率を高くできる可能性を有することを示している。このような特徴は、プラズマ窒化処理に有効に作用することが期待できる。

3.2 沿面放電による窒素プラズマ中の発光イオン種の同定

表 1 の実験条件 3 によって生成した窒素プラズマ中に存在するイオン種を分光分析器を用いて可視光範囲で測定した。その結果を図 4 に示す。この図より N_2^+ , N^+ , NH^+ などのイオンと N_2H_2 などのラジカルが生成していることがわかる。桑原⁶⁾は、プラズマ窒化では N_2^+ イオンの生成が重要であり、 N_2^+ イオンのエッチング作用により表面酸化膜の除去によって、 N^+ , NH^+ , N_2H_2 のイオンやラジカルによる鋼の窒化が容易に進行するようになると

Table 1 Experimental condition of nitriding for each setting temperature

Condition No.	1	2	3	4
Applied Voltage kV	5			
Pressure Pa	5			
Flow rate $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ sccm	195/5/1			
Applied Bias Voltage V	-120			
Treatment Time hr	4			
Pulse Frequency Hz	280			
Setting Temp $^{\circ}\text{C}$	450	480	500	550

Table 2 Chemical composition of high-speed steel (SKH51)

Element	C	Si	Mn	P	S
Weight %	0.80–0.90	0.15–0.35	0.25–0.40	>0.025	>0.010
Element	Cr	W	Mo	V	
Weight %	3.80–4.50	6.00–7.00	4.80–5.80	1.80–2.30

Fig.2 Photograph of the discharge plasma in the chamber at an applied voltage of 5kV

Fig.3 Waveform of discharge voltage at an applied voltage of 8kV

述べている。 N_2^+ イオンのエッチング作用はステンレスの不動態皮膜の除去にも有効であることから⁶⁾、本研究の沿面放電プラズ

マによる窒化はステンレスに対しても適用できると考えられる。

3.3 表面硬度及び深さ方向の硬度プロファイル

表1に示した種々の温度でSKH51鋼に窒化処理を施し、処理温度と表面硬度の関係を求めた。得られた結果を図5に示す。この図から、450℃で処理した基材の硬度は、ブランクのSKH51鋼の硬さ約800Hvより僅かに大きい程度であるが、処理温度を上げるにつれて急激に大きくなり500℃付近でピークを示すことがわかる。それ以上の処理温度での硬度の低下は、実験に用いた基材の焼き戻し温度(560℃)に近づくことで基材自体が軟化したため生じたと考えられる。

次に表1の実験No.2の条件で窒化処理したSKH51の基材を用いて、25~30000gfの範囲で押し込み荷重を変化させて硬度を測定し、その時の押し込み深さと硬度の関係を求めた結果を図6に示す。この図から、ブランク材の硬度は押し込み深さを変化させてもほぼ800Hvで一定であるのに対し、窒化処理材の硬度は押し込み深さが浅い領域では約1100Hvを示しており、窒化により硬度が高くなっていることがわかる。さらに、窒化処理材の硬度は深さの増加に伴って徐々に低下するものの、深さ30μmでも900Hv程度を示していることが明らかとなった。JIS⁷⁾では窒化深さは非処理基材の硬度より100Hv大きい所までと定義されており、本研究での有効窒化深さは約30μmと推定される。

3.4 表面粗度の変化

表面を鏡面状態に研磨したSKH51を表1の条件3で窒化し、窒化前後の表面粗度を測定した。平均粗度Raは処理前が0.019μm、処理後は0.022μmであり、処理前後の変化は非常に小さいことがわかる。処理後の表面は目視観察でも鏡面状態のままであり、一般に言われている「光輝窒化」⁸⁾⁹⁾の状態であると考えられる。

3.5 窒化処理面のX線回折による分析

窒化処理された基材表面の薄膜X線回折パターンを測定を行い、鉄や他の元素の窒化物生成の有無について評価した。ブランクのSKH51鋼と表1の条件3で窒化処理された2個(No.1, No.2)のSKH51基材の回折パターンを図7に示す。この図より、未処理ブランクと窒化処理材のX線回折パターンは全く同じであり、鉄の窒化物特に「白層」として呼ばれる Fe_{23}N 化合物や他の窒化物結晶の存在は確認できない。しかし、窒化処理後の基材の回折パターンでは、鉄の(110)面のピーク位置が幾分低角度側にシフトしていることが明らかになった。このことは、格子面間隔が広がっていることを示しており、窒素原子が鉄の結晶格子内に溶け込んで「固溶硬化」¹⁰⁾¹⁶⁾が生じていることを示唆している。また、(110)面の半価幅が窒化処理後に広がっていることも注目される。

3.6 窒化処理面の硬X線光電子分光分析(HXPS)

表1の条件3で窒化処理されたSKH51基材の表面層を硬X線光電子分光分析(HXPS)によって評価した。この分析手法では硬X線を用いることで、より深くまで元素の結合状態を知ることができる。X線の侵入深さは、従来の軟X線を用いたXPSでは5nm程度であるのに対し、20nm近くまでとなっている¹⁷⁾。得られた結合エネルギーのスペクトルはXPSデータハンドブック¹⁸⁾を用いて評価した。得られたスペクトルを図8-1~8-7に示す。図8-1は、広い光電子エネルギー範囲で元素の結合を見たワイドスキャンであり、個別の元素のピークを図8-2~8-7に示している。注目した金属元素は、SKH51鋼に合金成分として添加されているCr, W, Mo, Vと主構成成分であるFeと窒素である。まず、図8-1のワイドスキャンを見ると、窒化処理後のスペク

Fig.4 Typical optical emission spectrum in the nitride plasma

Fig.5 Relationship between hardness and process temperature

Fig.6 Hardness profile in the depth direction of nitride substrate

トルでは未処理材のそれと比べてCのピークが小さくなるとともに添加元素のピークが大きくなっていることがわかる。これは、プラズマ窒化の際に N_2^+ イオンのエッチング作用によって表面に存在していた汚染層が除去されたためと考えられる。また、窒化処理前後の個別の金属成分のピークについて比較すると、Cr, W, Vについて大きな変化が認められた。図8-2のCrのスペクトルについて見ると、窒化処理後のスペクトル中の575.5eV付近のピークは窒化したCrによるものである。図8-3のWのスペクトルでは、ブランク材のスペクトルに見られる1710eVと1750eVはそれぞれ金属Wと酸化Wに対応しており、窒化処理後のスペクトルではそれらの間にピークがシフトしており、1725eV付近のピークが窒化されたWによるものである。図8-4

Fig.7 X-ray diffraction pattern taken from the specimens of Nitrided SKH51 and Blank SKH51

Fig.8-1 XPS wide-scan survey spectrum of Nitrided SKH51 and Blank SKH51

Fig.8-2 XPS survey spectrum of Cr2p3/2 of Nitrided SKH51 and Blank SKH51

の Mo のスペクトルでは、ブランク材の 2521eV 付近のピークは酸化 Mo、2521eV 付近のピークは金属 Mo と考えられる。窒化処理後の Mo のピークは、高エネルギー側にシフトした位置 2521.5eV にピークがあり、窒化 Mo であると考えられる。図 8-5 の V のスペクトルに関しては、窒化処理前の 513eV 付近の弱いピークは金属 V であり、窒化処理後に 514eV 付近にピークが存在し、これは窒化 V と考えられる。一方、図 8-6 の Fe のスペクトルでは、707eV 付近のピークは金属 Fe であるが窒化処理前後で殆ど

Fig.8-3 XPS survey spectrum of W3d5/2 of Nitrided SKH51 and Blank SKH51

Fig.8-4 XPS survey spectrum of Mo2p3/2 of Nitrided SKH51 and Blank SKH51

Fig.8-5 XPS survey spectrum of V2p of Nitrided SKH51 and Blank SKH51

変化が認められず、Fe の窒化は生じていないと考えられる。図 8-7 の窒化処理後のスペクトル中の 397eV 付近の大きなピークは窒化処理によって導入された窒素の 1s ピークで金属との結合による nitride としてのピークであることから窒化によって導入された窒素は金属との窒化物としての存在を示している。また、このスペクトル中の 394eV 付近のピークは Mo 3p3/2 のピークであり、窒化処理材のピークがブランクと比べて高エネルギー側にシフトしていることから図 8-4 の結果と同様に窒素と結

Fig.8-6 XPS survey spectrum of Fe2p3/2 of Nitrided SKH51 and Blank SKH51

Fig.8-7 XPS survey spectrum of N1s and Mo3p3/2 of Nitrided SKH51 and Blank SKH51

合した Mo であると考えられる。以上のように、本研究の窒化処理では SKH51 鋼の主成分である Fe と窒素の化合物は形成しないが、添加元素の W,Cr および V は窒化物を生成することが明らかになった。また、Mo についても、明確でなかったが、窒化物を形成している可能性はあると言える。これらの観察から、本研究の窒化処理で硬度が高くなったのは、合金成分である W, Cr, V 等と窒素の反応によって生成した窒素化合物析出による析出強化¹⁰⁾⁻¹²⁾¹⁹⁾²⁰⁾が一因であると推定できる。

HXPS で析出物形成の可能性が示唆されたので、図 7 で見た X 線回折の半価幅の広がり、W, Cr, V 窒化物の微細粒子が分散することによる鉄の格子ひずみによるものかもしれない。いずれにせよ、本研究のプラズマ窒化による鋼の硬化メカニズムは、従来言われていたような窒化鉄の形成によるものでなく、添加された合金成分 (W, Cr, V) の窒化物の生成による析出強化と窒素原子そのものによる固溶硬化の 2 種類の作用によって生じているものと考えられる。

4. 結 言

本研究では、沿面放電プラズマによって工具鋼 SKH51 の窒化処理を行い次の結論を得た。

- (1) 処理前後で表面粗さが殆ど変化せず、白層の生成を抑制し、未処理基材の硬度より 100Hv 大きい深さとして 30 μ m の窒化改質層を得た。
- (2) 硬度上昇のメカニズム考察のため、HXPS による析出物の同定を行い、白層の主成分である窒化鉄が存在しないこと、鉄鋼の添加金属である W,Cr,V,Mo は、窒素との反応によって窒化物を生成し析出強化が行われて硬度が上昇したことがわかった。

以上のように本研究では、基板の温度制御ができ、プラズマ発生を短パルス化した新しい沿面放電による窒化法が工具鋼の硬度上昇に効果的であり、かつ窒化鉄の生成を抑制しつつ、W,Cr,V を析出強化できることを明らかにし、従って工具鋼に限らず、鉄鋼材料の表面硬化方法として有効であると結論できる。

謝 辞

本研究は N E D O 平成 2 2 年度「希少金属代替・削減技術実用化開発助成事業」における助成金を受けて行われた。

参 考 文 献

- 1) K.Fujii, R.Yamamoto, E.Fujiwara, M.Shimizu and S.Inoue: Pulsed Plasma Deposition as a New Deposition Method for Diamond-Like Carbon Films, Proc. 10th Int. Symp. on Sputtering and Plasma Processes, (2009) 512.
- 2) 藤井清利, 山本良三, 生津資大, 清水政義, 藤原閣夫, 井上尚三: Pulsed Plasma Deposition 法による DLC 薄膜の作成, 平成 22 年度精密工学会春季大会予稿集, **2010F**, (2010).
- 3) 朝比奈秀一, 金山信幸, 鈴木寿直, 後藤峰男: アクティブスクリーンプラズマ窒化装置と処理特性, 島根県産業技術センター研究報告, **45**, (2009) 39.
- 4) A.R.Stringanov and N.S.Sventitskii: Tables of Special Lines of Neutral and Ionized Atoms, Plenum Publishing Corporation, New York, (1968)
- 5) 水野彰: 4.放電プラズマによる排ガス処理の研究, プラズマ・核融合学会誌, **70**, 4, (1994) 342.
- 6) 桑原秀行: プラズマ窒化における励起種の役割, あたりあ, **38**, 2, (1990) 115.
- 7) 日本工業規格 JIS G 0562:1993 「鉄鋼の窒化層深さ測定法」
- 8) 玉本圭司: プラズマ窒化処理技術, 熱処理, **49**, 5, (2009) 263.
- 9) 舟木義行, 伊藤恭二, 藤岡幹夫, 浦尾亮一: 工具鋼の光輝プラズマ窒化, 表面技術, **53**, 11, (2002) 61.
- 10) 横井直樹, 平岡泰, 井上幸一郎: 熱間ダイス鋼における軟窒化拡散層の TEM 組織観察, 電気製鋼, **78**, 4, (2007) 315.
- 11) 千早正, 浦尾亮一, 吉岡振一郎: 鉄鋼のイオン窒化に関する研究, 日本金属学会誌, **39**, 2, (1975) 156.
- 12) 桑原秀行, 高田潤: 鉄合金のプラズマ処理-(II)オーステナイト系鉄合金(Fe-18Cr-9Ni)のプラズマ処理, 紛体および粉末冶金, **39**, 4, (1992) 318.
- 13) 海野正英, 瀬羅知曉, 岡田康孝, 椿野晴繁: 熱間工具鋼の窒化組織とシリコン量、窒化前組織の関係, 鉄と鋼, **90**, 7, (2004) 52.
- 14) 保母誠, 高田勝典: 中炭素鋼の軟窒化特性に及ぼす微量 Cu の影響, 電気製鋼, **77**, 1, (2006) 29.
- 15) 鈴木信一, 内藤賢一郎: 鋼の窒化層の特性におよぼす Cr および Al の影響, 鉄と鋼, **81**, 6, (1995) 49.
- 16) 武田裕正, 金子浩幸, 小野寺敏: ラジカル窒化法, 電気製鋼, **74**, 4, (2004) 277.
- 17) M.Kobata, I.Ois, H.Iwai, H.Yamazui, H.Takahashi, M.Suzuki, H.Matsuda, H.Daimon and K.Kobayashi: Development of the Hard-X-Ray Angle Resolved X-ray Photoemission Spectrometer for Laboratory Use, Analytical Sciences, **26**, February, (2010) 227.
- 18) J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol, K.D.Bomber: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc., Minnesota (1995)
- 19) 松田福久, 中田一博, 眞喜志隆: プラズマイオン窒化法による Ni 合金の表面硬化, 溶接学会論文集, **5**, 4, (1987) 22.
- 20) 高田潤, 松本宏之, 桑原秀行: 鉄合金のプラズマ処理-(I) Fe-Cr 合金のプラズマ窒化, 紛体および粉末冶金, **39**, 4, (1992) 314.