イオン窒化とスパッタリングを組み合わせた プラズマ浸硫窒化

洪 晟彈*, 寺門一佳*, 横田仁志**, 浦尾亮一**

Hybrid-Sulfnitriding of Ion-Nitriding and Sputtering

Sung-Pill HONG*, Kazuyoshi TERAKADO*, Hitoshi YOKOTA** and Ryoichi URAO**

SCM 435 was plasma-sulfnitrided at 823K for 3.6-18ks in a 30% N₂-70% H₂ mixing gas atmosphere at 665Pa by hybrid-treating ion-nitriding and sputtering of MoS₂. MoS₂ was positioned 20mm above the specimen and applied discharge voltages of 300-600V. Sulfnitriding layers formed on the specimen's surface were evaluated by EPMA, X-ray diffraction, microscopic observations and microhardness changes.

A 4- μ m nitride (γ' -Fe₄N) layer and a 400- μ m nitrogen diffusion layer formed on specimens ion-nitrided without applying an electric potential. A 12- μ m compound layer of sulfide (FeS) and nitride (ϵ -Fe₂₋₃N and γ' -Fe₄N) formed beneath the sulfide, and a 400- μ m nitrogen diffusion layer formed on the surface of specimens plasma-sulfnitrided by applying an electric potential of 500V. The compound layer formed in plasma-sulfnitriding was thicker than in ion-nitriding. The compound layer thickness and surface hardness depend on specimen temperature, treatment time and the electric potential applied to MoS₂. Mo and S were included in plasma-sulfnitrided compound layers. Surface hardness after plasma-sulfnitriding is higher than after conventional sulfnitriding. This may be due to Mo sputtered from the MoS₂ target.

Key Words : Ion-Nitriding, Sputtering, MoS₂, FeS, Plasma-Sulfnitriding

1. 緒 言

低圧の窒素と水素の混合ガス雰囲気中で、鋼を陰極としグロー放電を発生させると窒素イオンなどを含む正のガスイオンが生成する。これらのイオンは陰極にかかっている電場により急加速され、鋼に衝突して鋼を加熱するとともに鋼に窒素を供給する。窒素は加熱された鋼に拡散浸透し、その結果、鋼は硬い窒化層で覆われる。この処理はイオン窒化^{1)~3)}と呼ばれ、鉄鋼に対して耐摩耗性、耐疲労性および耐腐食性などを付与するための処理として用いられている。

一方、窒化した材料表面の潤滑性を改善する目的で窒化層の表面に浸硫層を形成させる浸硫窒化処理^{4)~7)}が鋼に施されている。しかし、従来の浸硫窒化処理では、硫化水素などの有毒ガスや塩類を使用するため、操業や排気ガスまたは排水処理などに充分注意を払う必要がある。スパッタリングは普通10⁻²Pa以下の高真空中で行われているのに対し、イオン窒化は10³Paという高圧下で行われる。そこで、スパッタリングを利用してターゲット中の硫黄を処理品の表面に供給することができるかは疑問である。

Table 1 Chemical compositions of SCM 435 (wt.%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
0.33	0.23	0.72	0.014	0.013	1.07	0.15	Bal.

Table 2 Heat treatment for SCM 435.

Heat treatment	Quenching	1123K, 3.6ks
	Tempering	873K, 3.6ks

そこで、高圧下でのスパッタリングの可否に注目し、かつ環境に悪影響を及ぼさない窒素と水素の混合ガス中のイオン窒化と二硫化モリブデンのスパッタリング^{8)~10)}を組み合わせて、鋼のプラズマ浸硫窒化¹¹⁾を行った。浸硫窒化処理後、鋼材表面に形成された化合物層の特徴と浸硫窒化条件について検討した。

2. 実験方法

プラズマ浸硫窒化用試料はSCM 435鋼材より作製した。試料の寸法は横12mm、縦10mm、厚さ5mmである。化学成分、熱処理条件をそれぞれ表1、表2に示す。試料表面はプラズマ浸硫窒化する直前に1600番のエメリー紙で研磨し、0.25 μ mのダイヤモンドペーストで研磨後、アセトンにより脱脂および洗浄した。

プラズマ浸硫窒化装置を図1に示す。装置はプラズマ浸硫窒化を行うための反応室、試料および二硫化モリブデンに負の電圧を印加するための二つの直流電源、窒素および水素の混合ガスの流量を制御するためのガスコン

* 茨城大学 大学院 (〒316 茨城県日立市中成沢町4-12-1)
Graduate School, Univ. of Ibaraki (12-1, Nakanarusawa-cho 4-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 316)

** 茨城大学 工学部 (〒316 茨城県日立市中成沢町4-12-1)
School of Eng., Univ. of Ibaraki (12-1, Nakanarusawa-cho 4-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 316)

Fig. 1 Schematic drawing of plasma-sulfnitriding apparatus.

トローラ、および反応室を排気するための油回転ポンプなどで構成されている。試料の温度は試料ホルダーにクロメルアルメル熱電対を挿入して測定した。反応室壁はステンレス鋼材でできている。

試料ホルダー上に浸硫窒化用試料を置いた。スパッタ用ターゲットとして二硫化モリブデンを浸硫窒化用試料の上方20mmのところに設置した。二硫化モリブデンのサイズは直径23.5mm、厚さ5mmである。プラズマ浸硫窒化は反応室壁を陽極、試料および二硫化モリブデンを陰極として行った。次いで、反応室内に試料とターゲットを設置後、油回転ポンプにより反応室内を1.33 Pa以下まで排気した。はじめ、反応室に水素ガスを送入し、反応室壁と試料との間に直流電圧をかけてグロー放電を発生させ、20分間試料の水素によるスパッタクリーニング¹²⁾をした。クリーニング後、再度1.33Paまで排気した。イオン窒化処理は30%N₂-70%H₂の混合ガスを反応室内に流しガス圧を665Paに保持し、グロー放電を発生させ、放電電圧を調整し、設定温度に加熱して行った。更に、試料に対し二硫化モリブデンに負電圧をかけ二硫化モリブデンをスパッタし、イオン窒化すると同時に試料を硫化させた。イオン窒化は、プラズマ浸硫窒化との比較のために行った。プラズマ浸硫窒化およびイオン窒化の条件を表3に示す。二硫化モリブデンのスパッタ(放電)電圧^{13), 14)}は300から600Vまで変化した。また処理時間を変化させ、プラズマ浸硫窒化に与える影響を調べた。

イオン窒化およびプラズマ浸硫窒化後、微小部X線分析装置(EPMA)により表面に生成した化合物を分析した。試料表面近くに存在する析出物をX線回折法によって分析した。X線はCo-K α 管球を用い、管球電圧30kV、電流密度10mAで行った。また、3%のナイトル腐食液中で5秒程度エッチングし、走査型電子顕微鏡(SEM)と光学顕微鏡により表面および断面組織を観察した。また、マイクロビッカース硬度計により試料断面の硬さ分布を測定した。なお硬度計の圧子荷重は100g重、荷重時間は30秒と一定とした。

Table 3 Experimental conditions for plasma-sulfnitriding and ion-nitriding.

* Gas pressure	665Pa (5 Torr)
* Ratio of N ₂ /H ₂	3/7
* Treating time	3.6, 10.8, 18ks
Specimen temperature	823K
MoS ₂ voltage	300-600V
Distance between specimen and MoS ₂	20mm
Discharge voltage	500V
Discharge current	0.30A

* This is used as experimental conditions for ion-nitriding, too.

Fig. 2 EPMA spectra of plasma-sulfnitrided SCM435.
(a, b, c): Ion-nitrided
(d): Plasma-sulfnitrided

3. 結果および考察

3. 1 EPMAによる表面の化学組成分析

イオン窒化およびプラズマ浸硫窒化した試料の化学組成をEPMAにより分析した。イオン窒化した試料の表面ではそれぞれ波長4.47と3.16nmの位置にCとNのピークが検出された。図2に両試料のモリブデンおよび硫黄の特性X線付近の分光結果を示す。プラズマ浸硫窒化した試料ではC、Nを含めモリブデンと微量の硫黄のピークが検出された。このことにより、665Paという高圧で二硫化モリブデンに電圧をかけ直流グロー放電を起こすと、二硫化モリブデンがスパッタされて、試料表面にモリブデンと硫黄が堆積することが分かる。これらの元素は試料温度が823Kと高いので試料中に拡散浸透すると考えられる。ただし、このモリブデンと硫黄は素率に比べ拡散速度が非常に小さいので表面近くに存在し、深部

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of non-treated, ion-nitrided and plasma-sulfnitrided SCM 435.
(ϵ : ϵ -Fe₂₋₃N, FeS, γ' : γ' -Fe₄N, α : α -Fe)
(a) Non-treated
(b) Ion-nitrided
(c) Plasma-sulfnitrided

への浸透は難しいと考えられる。

3. 2 X線回折法による表面分析

図3に未処理の試料と、イオン窒化およびプラズマ浸硫窒化した試料の表面に形成された化合物をX線回折により調べた結果を示す。ただし、イオン窒化は823Kで10.8ksの間、プラズマ浸硫窒化は同条件で二硫化モリブデンに500Vの電圧を印加して行った。未処理の試料では α -Feのピークのみが見られる。イオン窒化した試料では、主に α -Feと γ' -Fe₄N相からなる。一方、プラズマ浸硫窒化した試料では、 α -Feと γ' -Fe₄Nのピークの強さが減少し、FeSおよび ϵ -Fe₂₋₃Nの強いピークが観察される。ただし、FeSと ϵ -Fe₂₋₃Nのピークは重なっているため分離するのが難しいが、図2のEPMAの結果よりここではFeSが生成したと考えられる。図3の結果より求めた α 、 γ' およびFeSの各相の積分強度比を表4に示す。次に、各相の量比を知るため、半定量的な方法であるが、X線回折の測定条件を一定にして積分強度の相対的な比較を行った。この結果から、浸硫窒化した試料表面はFeS相となることが分かる。これは二硫化モリブデンからスパッタされた硫黄が試料表面に到達し、FeSを形成したと考えられる。

3. 3 表面および断面組織観察

図4に二硫化モリブデントーゲット、イオン窒化およびプラズマ浸硫窒化した試料の走査型電子顕微鏡写真を示す。(a)および(b)はそれぞれスパッタリング前後の二硫化モリブデンの表面状態である。スパッタリング前の二硫化モリブデンの表面は粉末の焼結された塊と凹凸が観察される。しかしながらスパッタリング後の表面では、イオン衝撃によりスパッタリングされた結果、イオン窒

Table 4 Integral intensity ratio of α , γ' and FeS phases with X-ray diffraction.

		(a)	(b)	(c)
Identified phase		α	ϵ , γ' , α	FeS, γ' , α
Intensity	α (110)	1425	528	80
	γ' (200)	0	308	240
	FeS	0	60 (ϵ)	324.5
	($\alpha + \gamma' + \text{FeS}$)	1425	896	644.5
Ratio of intensity	$\alpha / (\alpha + \gamma' + \text{FeS}) \times 100$	100%	58.9%	12.4%
	$\gamma' / (\alpha + \gamma' + \text{FeS}) \times 100$	0%	34.4%	37.2%
	$\text{FeS} / (\alpha + \gamma' + \text{FeS}) \times 100$	0%	6.7% (ϵ)	50.3%

(a) Non-treated
(b) Ion-nitrided
(c) Plasma-sulfnitrided

化した表面に見られるものと同様な粒状の凸起物で表面は覆われている。このことから、内圧665Paのような高圧下でもかなりの量のモリブデンと硫黄がスパッタされたことが分かる。(c)のイオン窒化した試料では、イオン衝撃により $\sim 2\mu\text{m}$ の穴ができています。図3のX線回折による分析結果より、 γ' -Fe₄Nの化合物層が形成されたと考えられる。(d)のプラズマ浸硫窒化した試料ではFeSと考えられる微細な析出物が表面を覆っている。その下に ϵ -Fe₂₋₃Nと γ' -Fe₄Nの層が存在することを図3より知ることができる。

図5に光学顕微鏡によるイオン窒化とプラズマ浸硫窒化した試料の断面組織を示す。(a)のイオン窒化した試料表面に形成されている厚さ4 μm 程度の白層は、X線回折による分析結果より、 γ' 相であることが分かる。一方、(b)のプラズマ浸硫窒化した試料では表面に硫化物(FeS)またその下に生成する ϵ -Fe₂₋₃Nと γ' -Fe₄Nの窒化物が厚さ12 μm の白層として観察できる。スパッタ条件の変化は表面に生成される化合物層の厚さに影響を与える。イオン窒化の場合の723から823Kの間では、試料温度の上昇とともに化合物層は厚くなるが873Kでは化合物層の厚さは薄くなっている。プラズマ浸硫窒化では、二硫化モリブデンの放電電圧を高くすると、モリブデンと硫黄がスパッタされ試料表面に入ったため化合物層はイオン窒化より厚い。二硫化モリブデンの放電電圧が500Vを超えると化合物層の厚さは減少している。これは放電電圧が500Vを超えると、スパッタされるモリブデンと硫黄の量が多いが二硫化モリブデンの温度が高くなる。その影響が試料表面まで及ぼすために化合物層の厚さが減少すると考えられる。

3. 4 硬さ分布

図6に、二硫化モリブデンのスパッタリングをせずに、665Paの30%N₂-70%H₂の混合ガス雰囲気中でイオン窒化のみを行った時の試料断面の硬さ分布を示す。(a)に試料温度に対する硬さの変化を示す。試料の表面より測定した硬さ(以下表面硬さと記す)を図中の深さ

Fig. 4 SEM images of MoS₂ and SCM435 surfaces.
Experimental conditions ; (a) Sintered MoS₂, (b) Sputtered MoS₂ (500V, 10.8ks), (c) Ion-nitrided SCM435 (823K, 10.8ks) and (d) Plasma-sulfnitrided SCM435 (823K, 10.8ks, MoS₂=500V)

Fig. 5 Cross-sectional microphotographs of SCM435 ion-nitrided and plasma-sulfnitrided at 823K for 10.8ks under 665Pa.

Fig. 6 Hardness distributions of ion-nitrided SCM435.

Fig. 7 Hardness distributions of plasma-sulfnitrided SCM 435.

0 μmのところに示した。表面硬さは480から809HmVの間に分布している。723から823Kの間では、表面硬さは試料温度の上昇とともに硬くなっている。試料温度823Kの時、表面硬さは最高値を示し、また深さ400 μmまで窒素の拡散層に基因する硬さの上昇が見られる。しかし、試料温度873Kの場合は、823Kの結果に比べ表面硬さは低下している。(b)に処理時間に対する硬さの変化を示す。処理時間が増加するとともに拡散層の深さは深くなり拡散層の硬さも増加している。しかし、処理時間18ksの場合、表面硬さは向上していない。この原因は加熱により温度が上昇しているため、化合物層が粗大化するとともに、内部応力の緩和したことによると推測される。

図7はプラズマ浸硫窒化した試料の硬さ分布曲線である。(a)に試料温度823K、処理時間10.8ksで、二硫化モリブデンの放電電圧を変化して測定した時の結果を示す。二硫化モリブデンの放電電圧が500Vの時、表面硬さは932HmVと最も高かった。拡散層の深さはいずれも約400 μmであった。また、拡散層の硬さの変化も少なかった。(b)は試料温度823K、二硫化モリブデンの放電電圧500Vと一定にし、処理時間を変化させて処理した時の硬さ分布である。処理時間の増加とともに拡散層の深さは深くなり硬さも増加している。ここで、イオン窒化のみの試料とプラズマ浸硫窒化した試料の硬さを比較すると、拡散層の深さはほとんど同じであるが、表面硬さは後者の方が硬いことが分かる。溶融塩およびガスなどの従来の方法による浸硫窒化を行った鋼材の表面の化合物層は硫黄の影響により柔らかくなる^{7), 8)}。本研究のプラズマ浸硫窒化場合では、図2のEPMAの結果より、二硫化モリブデンからスパッタされた硫黄のほかモリブデンが成長する化合物層の表面に堆積し、さらに層中に熱拡散し侵入するため表面硬さはイオン窒化より

高くなったと考えられる。このことは、二硫化モリブデンの放電電圧が低くなると表面硬さは図6(a)のイオン窒化した試料と同じ硬さになっていることから推定できる。即ち、この原因は二硫化モリブデンの放電電圧が低くなると、二硫化モリブデンからスパッタされるモリブデンと硫黄の量が少なくなり試料表面に形成する化合物層内に入らないためにイオン窒化と同様な硬さになったと考えられる。モリブデンは窒化物か硫化物として析出しているのではないかと考えられるが、この表面層は薄いため、X線回折結果からは確認できない。また図5の化合物層の厚さと、硬さ分布の結果から、表面近傍に高い硬度を持つ白層の下には約400 μmの窒素拡散層が存在することが分かる。この拡散層は他のα-Feよりやや暗く腐食され、硬さは内部に入るほど低下している。窒素に比較し硫黄やモリブデンの拡散速度は小さいので拡散層への影響は小さいと思われる。

以上の結果をまとめ、試料温度、放電電圧に対する化合物層の厚さと表面硬さの関係を図8に示す。(a)は試料温度による化合物層の厚さと表面硬さの関係である。イオン窒化した試料は窒化鉄の薄い化合物層とその下に存在する比較的厚い拡散層により覆われている。化合物層の厚さが厚いほど表面硬さは硬く、逆に化合物層の厚さが薄いと表面硬さは低くなっている。これは窒化温度が低い場合、化合物層の厚さが薄いため、化合物層の直下の軟らかい母材の影響を受け、見掛け上化合物の硬さが低く測定されたためと考えられる。イオン窒化の拡散層の硬さは格子歪みを伴う微細な窒化物の析出によるものと考えられている¹⁰⁾。即ち、窒化温度の上昇によって化合物層と拡散層の厚さが増加し、表面硬さは増加する。しかし、873Kにおいては、化合物層の厚さの減少および窒化温度の上昇により化合物層の粗大化により格子歪みが減少して表面硬さは低下する。(b)は二硫化モリブ

Fig. 8 Thickness of compound layer and surface hardness of SCM 435 nitrided for 10.8ks under 665Pa. Ratio of N_2 and H_2 gases is 3/7.

デンの放電電圧の変化に対する化合物層の厚さと表面硬さの関係である。放電電圧の変化によって化合物層の厚さが増加すると表面も硬くなる。これは二硫化モリブデンからスパッタされたモリブデンが浸硫窒化層に含まれるようになるためと考えられる。

4. 結 言

イオン窒化と二硫化モリブデンのスパッタリングを組み合わせて、プラズマ浸硫窒化を行った。その結果、次のような結果を得た。

- (1) 試料温度823Kでイオン窒化のみを行った試料では4 μmの化合物層 (γ' -Fe₄N) と表面から400 μmの拡散層が形成された。
- (2) (1) の同条件で500Vの二硫化モリブデンの放電電圧をかけプラズマ浸硫窒化した試料では、表面に硫化物 (FeS) とその下に ϵ -Fe₂₋₃N と γ' -Fe₄N の窒化物からなる約12 μmの厚さの化合物層が形成され、また表面から400 μmまでは窒素拡散層が得られた。
- (3) 試料表面に形成された化合物層の厚さと硬さは試料温度、処理時間および二硫化モリブデンの放電電圧などにより異なり、500Vの二硫化モリブデンの放電電圧によって試料表面に形成された化合物層の硬さはイオン窒化した試料より高い932HmVに達した。この原因は二硫化モリブデンからスパッタされた硫黄はかモリブデンが試料表面に含まれるためと考えられる。
- (4) 微小部X線分析装置 (EPMA) による化学組成分析の結果、プラズマ浸硫窒化した試料ではN, Cの他にモリブデンおよび微量の硫黄のピークが検出された。これは二硫化モリブデンのスパッタによってモリブデンと硫黄が試料表面に到達した結果と考えられる。

以上の結果より、665Paというスパッタリングとしては非常に高圧で実験を行い、通常スパッタリングによりスパッタ膜を試料上に形成するために用いないようなガス圧下においても、スパッタ用ターゲットとして用いた二硫化モリブデンから硫黄とモリブデンがスパッタされ鋼の表面に到達し、鋼の表面にモリブデンを含むFeSの皮膜を形成できることが明らかとなった。また、FeSの下には通常イオン窒化で形成されるような硬度の高い窒素の化合物層と拡散層が存在し、鋼上に耐摩耗性皮膜が形成することが分かった。

(Received November 8, 1995; Accepted March 26, 1996)

文 献

- 1) 千早 正, 浦尾亮一, 吉岡振一郎; 日本金属学会誌, 39, (2), 156 (1975)
- 2) B. Edenhofer; *Metal Progress*, 3, 38 (1976)
- 3) T. Sone and K. Masui; *Materials Science and Engineering*, A140, 486 (1991)
- 4) 山口 静, 朝日直達, 児島慶亭, 増田富雄; 熱処理, 27, 200 (1987)
- 5) 阿部敏夫, 竹内栄一; 実務表面処理, 29, (2), 114 (1982)
- 6) 百瀬 治, 内田荘祐; 熱処理, 25, 89 (1985)
- 7) 岡本健治, 宇野兵衛, 松田昭三, 喜多 清; 熱処理, 20, 109 (1980)
- 8) H. Stack; *J. Appl. Phys.*, 34, 2045 (1963)
- 9) B. Edenhofer; *Heat Treat. Met.*, 1, 23 (1974)
- 10) E. I. Meletis, S. Yan; *J. Vac. Sci. Technol. A.*, 11, (1), 25 (1993)
- 11) 洪 展輝, 寺門佳一, 浦尾亮一; 表面技術協会第90回講演大会要旨集, p.115 (1994)
- 12) 曾根 匠, 岡沢栄二; 熱処理, 23, 1 (1983)
- 13) 曾根 匠, 岡沢栄二, 山中久彦; 熱処理, 21, 12 (1981)
- 14) 太刀川英男, 新井 透; 表面技術, 44, 320 (1993)
- 15) 眞喜志隆, 中田一博, 松田福久; 表面技術, 46, 69 (1995)