プラズマ窒化およびプラズマ浸炭による表面処理

浦 尾 亮 一*

*茨城大学 工学部 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)

Surface Modification by Plasma Nitriding and Carburizing

Ryoichi URAO*

*Faculty of Engineering, Ibaraki University (4-12-1, Nakanarusawa, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

Key Words : Plasma Nitriding, Plasma Carburizing, Ion-Nitriding, Ion-Carburizing, Surface Hardening

1. はじめに

表題にプラズマ窒化(Plasma nitriding)およびプラズマ浸炭(Plasma carburizing)と表現したが、これらはイオン窒化(ion-nitriding, ionitrierfervahlen(独), Ionituration(仏))に源を発したといつてよいであろう^{1)~6)}。もともと、イオン窒化やイオン浸炭は被処理品を陰極に置き、対極との間で直流グロー放電を発生させ、ガス中に含まれる窒素や炭素をイオン化し被処理品と激突させると同時に、グロー放電により生成するラジカルも含め活性化した粒子を被処理品と反応させ、被処理品中に窒素や炭素を拡散浸透する技術である。前者のプラズマ窒化とプラズマ浸炭は高周波やマイクロ波などの直流以外を用いてのグロー放電を含む広い意味に用いられていたが、最近はこちらの間の区別が薄れ、ほぼ同様な意味で用いられるようになってきている。ここでは、以後直流グロー放電を用いた処理にたいしてイオン窒化、イオン浸炭という言葉を用いることにする。

ところで、鉄鋼の窒化処理は1923年 A. Fry(独)が窒化鋼をアンモニアガス中で加熱し硬化させたことに始まる^{2),7)}。イオン窒化については、その7年後の1930年にEganによって特許が出されている⁸⁾。その後、C. K. Jonesなどは窒素と水素の混合ガス中で合金鋼をイオン窒化し、鋼の表面硬化法として利用できることを示した⁹⁾。イオン窒化が鋼の表面硬化法として工業的に用いることのできる技術として確立したのはF. Hombeck など^{4),5)}によるといえる。

わが国でも、1975年以後研究成果が公表され始めた¹⁾。当初数年間はグロー放電を熱処理に使用することに対する経験不足から、生産分野での応用については不評であったが、その後の工業的生産手段として順調に発展し、現在でもイオン窒化加工をした製品は年毎に順調に増加している。

一方、鉄鋼材料の浸炭は窒化と比べるとかなり古くから行われていた。イオン浸炭は窒化処理に比べ処理温度が高いうえ、プラズマ(イオン)浸炭^{10)~13)}をすると炭素が処理中に処理室内に析出し処理室を汚したり、電極間に炭素が析出し絶縁不良を起こしたりするため、イオン浸炭の研究や工業的応用はイオン窒化に比べ困難で、かなり遅れている。

これらの表面改質技術は今後、難窒化材、難浸炭材の処理、高

速窒化および浸炭処理、クリーンな雰囲気での高精度処理に対する要求などにより、工業的重要性を増すとともに、軟窒化、浸硫窒化、ホウ化などの類似関連技術、各種コーティング処理との複合処理など近未来における応用と発展が見込まれ、同処理に対する期待は大きいと思われる。

2. イオン窒化処理

2. 1 イオン窒化法

2. 1. 1 一般のイオン窒化法

一般的なイオン窒化装置を図1に示す。イオン窒化では、普通ガス圧100~2000 Paの希薄な窒素と水素の混合ガス雰囲気中で、図のように被処理品を陰極、炉壁などを陽極としてその間に数100 Vの直流電圧をかけ、陽陰極にグロー放電(異常グロー放電)を発生させる。この場合、グローは陰極である被処理品を囲むように発生するが、被処理品の近くにグローの観察されない部分がある^{4),13)}。この部分は陰極降下部といわれ、近接するプラズマ中にある陽イオンが急速に加速され、被処理品に激突する部分である。イオンは衝突時、運動エネルギーを被処理品に与え被処理品を加熱する。同時に、非処理品の表面の原子をスパッタするので、表面に存在する汚れや酸化膜は容易に除去される。また、多数の

図1 イオン窒化装置

ガスイオンやラジカルなどの窒素を含む反応性の高い原子や分子がプラズマ中には生成するので、窒素が表面より被処理品中に拡散浸透し、被処理品は窒化される。

2. 1. 2 外部加熱方式のイオン窒化法

イオン窒化では、普通図1のように被処理品に対し窒化室壁を陽極とし、かつ窒化室壁は水冷されている。始めの頃、被処理品はグロー放電で生じるイオンの衝突のみで500℃前後の窒化温度まで加熱していた。しかし、まもなく、省エネルギーのため被処理品の周囲より熱が逃げないように、窒化室壁はできるだけ冷却せず、周囲に熱の遮蔽版を置くようになった。さらに、ヒーターを用いて外部より、すなわち炉の内外より、被処理品を加熱することも行われるようになった。この方法は外部加熱方式のイオン窒化法という。主な目的は、イオンの衝突が集中する被処理品の突起部が凹部より高温に加熱され、その結果窒化層厚さが不均一になることを防ぐためである。後者の目的で均一な窒化層を得るためには、外部よりの加熱をできるだけ大きくしイオンの衝突による加熱は極力小さくして行われる。

この窒化法は、後に述べる外部よりヒーターの力を借りて加熱し、被処理品と窒化室壁との間にかかる電圧をできるだけ小さくすることで、プラズマ中のイオンの量を減らしラジカルの量を増して窒化を行うラジカル窒化と方法においては全く同じといえよう。

2. 1. 3 ホローカソード方式のイオン窒化法

後に3.1.2項において説明するホローカソード方式のイオン浸炭法と同じ方法で窒化処理が行われる^{11),13)}。窒化処理の場合、析出硬化によって高い硬度が得られるので、窒化後急冷して表面窒化層の性質を特に高めるような場合以外は、窒化後の焼きいれ処理は行う必要がない。また、窒化のための加熱温度がほぼ500℃と低いので、浸炭のときのように高温を得ることが目的ではなく、省エネルギーや部分窒化のために用いられる。

2. 1. 4 ラジカル窒化法

被処理品をヒーターを用い加熱し、陰極となる被処理品にかかる電圧を極力小さくすると、これと連動して陽イオンの陰極に衝

突する量、すなわち陰極に流入する電流量が小さくなる。一方、電子やガスイオンがガス粒子と衝突して生じるラジカルの量はガスイオンとの比較において増大するので、被処理品は主にラジカルによって窒化されるようになる。このような状態で被処理品を窒化する方法はラジカル窒化といわれている¹⁴⁾。ラジカル窒化は外部加熱方式のイオン窒化と方法としては重なるところがあるが、窒素ラジカルにより窒化処理するという点で考え方に特徴が見られる。

イオン窒化では、イオンの衝突により被処理品の表面よりスパッタされた原子がガス中にある粒子と衝突を繰り返した後、被処理品の表面に再び付着する現象が生じる^{4),5)}。このため窒化した鋼の表面には図2のような凹凸が見られるようになる。窒化後被処理品の表面を研磨しないで、その上にイオンプレーティングなどのコーティングを行うと、コーティング膜との密着性が悪くなる。ラジカル窒化では、ガスイオンが希薄で、窒化は主にラジカルの化学反応により進行するので、イオンのスパッタリングが少なく、その上に被処理品の表面に再付着する原子を少なくすることができる。そこで、窒化処理に引き続きイオンプレーティングが行われている¹⁵⁾。この場合、表面に大きな粗れが生じない時間内で窒化する。また、表面に窒化層が存在すると、窒化物により表面層が脆化するので、被処理品の表面は窒化物層が形成されない状態に雰囲気ガスを調整して窒化する。また、ラジカルの量を増加するため NH_3 と H_2 の混合ガスが用いられている。

2. 2 窒化硬化層

鉄鋼材料の表面に形成される窒化層の種類はガス窒化と異なり、イオン窒化に用いられるガスの組成、一般的には混合ガス中の水素と窒素の混合比を変えることにより簡単に制御できる。普通、窒素の量を70%以上とすると最表面層は $\epsilon\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ 、70-10%では $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$ 、10%またはそれ以下にするとFeの窒化物は形成されなくなり、いわゆる窒素の拡散層といわれる窒化硬化層のみとなる¹⁾。これらの結果は、プラズマに対しても、鉄鋼材用の浸炭時に考えられているカーボンポテンシャルと同じく、窒素ポテンシャルの概念が成立することを意味している。

図2 800 Paの窒素と水素の混合ガス中で30分イオン窒化した鋼の表面に生じた凹凸

図3 30%窒素と70%水素の混合ガス雰囲気中でイオン窒化した鉄鋼の硬さ分布

図4 イオン窒化した鉄鋼材料の表面硬化層中に見られる析出物と電子回折像

(a) 純鉄の透過電子顕微鏡像, (b) (a)の電子回折像, (c) SACM 645の透過電子顕微鏡像, (d) (c)の電子回折像, (e) SUS 304の透過電子顕微鏡像

各種鉄鋼材料をイオン窒化したときの硬化曲線を図3に示す。鉄鋼材料では、Al, V, Crなどの窒化物形成元素を含む合金鋼の窒化層は窒化物形成元素を含まない普通炭素鋼に比べ窒化層、窒素の拡散層ともに硬度が非常に高い¹⁶⁾。図4にいくつかの鉄鋼材料の電子顕微鏡組織と電子回折像を示す^{17), 18)}。Crを多量に含んでいるステンレス鋼では、図4(e)などに見られるように拡散層中に微細なCrの窒化物が観察され、また図5のように表面に存在する窒化物層の下側からもX線回折によってもCrの窒化物が検出されることから¹⁸⁾、合金鋼の窒素拡散層の大きな硬化は微細な特殊元素の窒化物による析出硬化が主原因になっていることがわかる。

窒化層は硬度が高く、摩擦係数が小さく、耐焼付け性がある。窒化物層を形成する鉄の窒化物としては、 $\epsilon\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ と $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$ がある。前者は脆いが、後者はじん性があるので耐摩耗性皮膜として使用されている。図3～5を比べるとわかるように、イオン窒化したステンレス鋼の拡散層の大部分は微細なCrNの析出した窒素の拡散層で形成されている。これより明かなように、窒

図5 窒素と水素の混合ガスプラズマ中で823 Kにて5時間イオン窒化したSUS 304の表面層を研削除去した後のX線回折分析

素拡散層といわれる Fe 地の層も硬度が高く、窒化鋼では、Hv 1000 以上の硬度が得られる。しかし、先に述べたように、ステンレス鋼などの Cr を多量に含む高合金鋼でも Fe 基地中に固溶されている Cr などの元素は窒化時に特殊窒化物として析出する。図 6 はイオン窒化したステンレス鋼の希硫酸中での分極特性曲線である。これより表面に存在する鉄の化合物層の耐食性はよいが、 -0.3 から -0.4 V あたりにある Fe の溶出する大きなピークから、ステンレス鋼としての耐食性は拡散層では失われていることは明らかである¹⁶⁾。そこで、耐食性を向上するため、 $\epsilon\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ などの鉄の窒化物層を表面に析出させたり、窒化後、表面を酸化させたりして耐食性を向上させることも行われている。

2. 3 窒化処理の展開

窒化処理技術を発展させた形で、ガス軟窒化やタフトライド処理に対応するようなプラズマ軟窒化や浸炭窒化処理^{12), 19)~21)} またプラズマ浸炭窒化処理^{22), 23)} などの研究も行われている。

また、窒化層と TiN などのイオンプレーティング膜は密着性が良いので、最近では窒化したあと TiN などのイオンプレーティングを行うなどの複合表面処理がよく行われるようになってきている¹⁵⁾。この場合、窒化硬化層は拡散層のみとし、その上に TiN などの硬質薄膜をコーティングすると硬く厚い窒化層と薄い非常に高い硬度を有するコーティング層がお互いにマッチし、全体として高性能の硬質表面層が得られる。このとき、先に述べたラジカル窒化や外部加熱方式の窒化処理を行うと窒化後表面を研磨することなく TiN コーティングすることができる。

2. 4 鉄鋼材料以外の材料のイオン窒化

イオン窒化やイオン浸炭は早い時期から Al や Ti などの鉄鋼材料以外の金属材料に応用することが研究された^{24)~26)}。これは Al や Ti のように表面がち密で強固な酸化物で覆われる金属材料は、従来より行われてきたガス窒化やガス浸炭を行うと、窒素の進入が酸化物層にはばまれ、窒化や浸炭ができなかったからである。イオン窒化やイオン浸炭では、水素イオンによるケミカルスパッタリング作用も含め、イオンが被処理物に激突するとき、表面にある酸化皮膜をスパッタし除去するので、容易に窒素や炭素は材料内部へ拡散浸透できるようになる。ただし、雰囲気ガス中に酸素が含まれていると、酸化皮膜の除去は困難である。このように、Al や Ti および Ti-4 Al-5 V などの合金、また Cr を多く含んでいるステンレス鋼などは容易にイオン窒化できる。ただし、Al や Ti などの窒化物である AlN や TiN はそれ自身非常に高い硬度を持っているが、また非常に欠けやすい性質を持って

いる。そこで、膜厚を厚くしすぎると簡単に外力により破損しやすくなるので、適度な厚さで用いるのが良い。また、純 Al や純 Ti のように柔らかいものは外力に対し容易に変形し表面硬化層が破壊するので、変形を防ぐため基地も充分硬くすることも大切である。

3. イオン浸炭処理

3. 1 イオン浸炭法

イオン浸炭はメタンなどの浸炭性ガスを用いて得たプラズマにより、イオン窒化と同様な方法で被処理品を浸炭する方法である^{11), 12)}。しかし、普通鉄鋼材料を浸炭するための最適温度は約 1000°C と窒化処理で用いられる温度に比べ高いので、被処理品を浸炭温度まで直流グロー放電のみで加熱しようとすると、被処理品にかかる放電電圧を高くし(したがって放電電流も大きくなる)、投入電力を大きくしなければならない。しかし、グロー放電のみの加熱で被処理品を 600°C 以上に加熱することはかなり困難である。すなわち、放電電圧を高くすると、グロー放電はアーク放電に遷移し、被処理品を均一に加熱できなくなり、被処理品の一部が溶解したりする。そこでイオン窒化と同様に、ヒーターを併用して加熱する外部加熱方式、およびホローカソード(中空陰極)放電を用いるホローカソード方式のプラズマ浸炭が行なわれている¹²⁾。

浸炭処理後、被処理品表面の炭素濃度(カーボンポテンシャル)を調整するため、浸炭性ガス雰囲気から拡散処理のガスに切り替え拡散処理が行われる。拡散処理終了後、ガス冷却などにより焼き入れ処理をした後、焼き戻し処理される。

3. 1. 1 外部加熱方式のイオン浸炭法

外部加熱方式のイオン浸炭法^{11)~13)}で使用する装置は、図 1 に説明したと同じ機能を有する横型のイオン窒化装置のイオン窒化室の内または外部にヒーターを設置した形をしている。被処理品の加熱は主にこのヒーターにより行い、グロー放電による加熱はできるだけ小さくし、放電電圧の印加はグロー放電の発生を維持する程度におさめる。これは安定なグローを得るためのほかに、グロー放電が被処理品の凸部に集中し、凸部が凹部より高温に加熱

図 6 8×10 , 3 Pa の $50\%\text{N}_2-50\%\text{H}_2$ 混合ガス中でイオン窒化した SUS 304 の分極曲線

図 7 ホローカソード法による歯車のプラズマ窒化

図 10 ホローカソード方式でプラズマ浸炭した SCM 415 ピニオンカッターの浸炭層硬度分布

図 8 普通のグロー放電と高速プラズマ放電(ホローカソード放電)における被処理品温度と電圧、消費電力の関係

図 11 ホローカソード方式の自動搬送浸炭装置

図 9 熱処理パターン

熱され、温度分布が不均一となること、またその結果高温部が深く浸炭されることを防ぐためである。処理としては、予備加熱、浸炭、拡散、焼き入れ処理を行うことになる。

3. 1. 2 ホローカソード方式のイオン浸炭法

ホローカソード方式の浸炭法であるが、図7のように、高温に加熱したい部分に補助陰極を設置し、ホローカソード放電²⁷⁾を発生させ、被処理品の加熱と浸炭を行う方法である^{11),13)}。一般のグロー放電では、陰極より放出される電子は陰極近傍(陰極降下部)にかかっている強い電場により陽極に向かって急加速される。電子がガス中の原子や分子をイオン化するエネルギーを持つようになると、これらと衝突した際、原子や分子より電子を放出させて陽イオンとしてイオン化する。生成する陽イオンは陰極に向かって加速し、陰極に衝突するが、このとき運動エネルギーの多くを陰極に与え陰極を加熱する。陰極に孔があったり、間隙があると、あまり小さいときはそれらの中にグロー放電は生じないが、ある程度の大きさになると孔や間隙中でもグローが発生し、そこでは電子およびイオンの密度が他所より増加し、孔や孔の周壁の温度が外壁の温度より非常に高くなる。この現象を利用すると、図8のようにホローカソード放電のみで被処理品の温度を1000℃前後の高温に加熱することができる^{11),13)}。補助陰極を用いて被処理品の部分のみを浸炭温度に加熱することができるので、省エネルギーに役立つ。また、局所的に補助陰極を設置すれば、

部分浸炭も可能である。さらに、適度な窒素と炭素の混合ガスを用い、補助陰極により被処理品に適度な温度差を作り出せば、イオン窒化とイオン浸炭を同時に行うことも可能である²⁸⁾。

3. 2 浸炭層

普通、イオン浸炭では被処理品の表面に炭化物 Fe₃C が形成されるような過剰浸炭をした後、図9のような拡散処理をして、表面のカーボンポテンシャル(炭素濃度)を調整する。これらの処理はガス浸炭に比べ、高温で行っても短時間に行われることもあり、浸炭組織に異常層は生じない。浸炭処理では、浸炭後鉄鋼材料の組織を硬いマルテンサイト組織に変えて使用する。

図10にホローカソード方式でイオン浸炭したときのカッターの浸炭層の組織とそのときの硬度曲線¹¹⁾を示す。

3. 3 イオン浸炭処理の展開

マイクロ波を用いて鉄鋼材料や Ta などの材料をプラズマ浸炭する研究が行われている^{29),30)}。このような直流グロー放電以外の放電を用いて浸炭層を形成させる研究は以前からあるが、今後ともその特性を生かして進展してゆくものと思われる。

3. 4 イオン窒化およびイオン浸炭の自動化

現在のところイオン窒化やイオン浸炭はバッチ式装置で処理されているが、これらの処理は大気圧下で行われているガス窒化やガス浸炭に比べて、窒化時間では約3分の1程度と短く、消費ガス量が少なく、消費エネルギーが少ない、作業環境が非常によいなど多くの長所を持っている。そこで、自動的に処理できるようになると、経済的にも多大な利点が生じる。

自動化のための研究は少ないが、最も省エネルギー効果の期待できるホローカソード方式のイオン窒化とイオン浸炭処理を目的として、歯車を連続的にかつ自動運転で浸炭することが研究されている³¹⁾。この研究では、図11のように、被処理品である歯車が自転しながら直線上を運動する。その両側に設けられた補助陰極との間でホローカソード放電を発生させて、歯車を高温に加熱し、イオン浸炭する。

4. おわりに

プラズマ窒化処理はガス窒化と比べ処理コストの点では不利であるといわれているが、難窒化材が容易に窒化できること、作業環境が抜群によく環境破壊がないこと、電気エネルギーを使うが省エネルギー、省資源処理であること、部分窒化が容易にできることなど多くの特筆すべき特徴がある。イオン浸炭処理もイオン窒化と重なる多くの特徴をもっている。硬質コーティング処理との複合処理、鉄鋼以外の材料への処理も含め、新分野への更なる発展を期待したい。

(2001-9-20 受理)

文 献

1) 千早 正, 浦尾亮一, 吉岡振一郎; 日本金属学会誌, 39, 156 (1975)
2) A. U. Seybolt; *Trans. Metallurgical Society of AIME*, 245, 769 (1969)
3) S. Grigull; *J. Appl. Phys.*, 88, (11), 6925 (2000)
4) F. Hombeck; *Bergund Huttenmannische Monatshefte*, 116, 484 (1971)
5) Edenhofer; *Heat Treatment of Metals*, 1, 23(1974), 2, 59 (1974)
6) La Metallurgie, 95, (11), 937 (1963)
7) A. Fry; *Ion. Steel. Inst.*, 43, 1271 (1973)
8) J. J. Egan; U. S. Patent 1837256, 1931
P. C. Jindal; *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 313 (1978)
9) C. K. Jones, S. W. Martin; *Metal Progr.*, 85, 94 (1964)
10) W. L. Grube; *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 335 (1979)
11) 浦尾亮一, 朝日直達; 金属表面技術, 36, 258 (1985)
12) 浦尾亮一, 中島和夫, 千早 正; 日本金属学会誌, 39, 894 (1975)
13) R. Urao; Proc 10 th Symposium Ion Sources and Ion-Assisted Technology, Tokyo, p. 559 (1986)

14) 石井芳郎, 玉本圭司; 鑄鍛造と熱処理, 6, 11 (1994)
15) 玉本圭司, 石井芳郎; 表面技術協会第 88 回講演大会要旨集, p. 117 (1993)
16) 浦尾亮一; 高温学会誌, 9, (5), 170 (1983)
17) R. Urao; Proc. 10th World Congress on Metal Finishing, Kyoto, p. 132 (1980)
18) R. Urao, K. Yamagata, H. Yoshida; Proc. 7th Int Conf. on Vacuum Metallurgy, Iron and SteelInst. Japan, Tokyo, p. 584 (1982)
19) 高瀬孝夫, 中村康彦, 牧野正保; 熱処理, 17, 346 (1977)
20) 枝村瑞郎, 牧村 実, 梶川享志, 他; 日本金属学会誌, 42, 936 (1978)
21) 枝村瑞郎, 牧村 実, 梶川享志, 他; 日本金属学会誌, 43, 1115 (1979)
22) 山口 静, 朝日直達, 児島慶亨; 熱処理, 20, 109 (1987)
23) 洪 晟彈, 寺門一佳, 横田仁志, 浦尾亮一; 表面技術, 47, 518 (1996)
24) R. Urao, M. Kosugiyama; Proc. Surface Engineering International Conference, Tokyo, 355 (1988)
25) 浦尾亮一, 小杉山雅夫, 山田美一, 前之園敏行; 表面技術, 40, 116 (1989)
26) H. Tachikawa, H. Fujita, T. Arai; Proc. Surface Engineering International Conference, Tokyo, p. 347 (1988)
27) 電機学会編; 放電ハンドブック, p. 132 (オーム社書店, 昭和 49)
28) K. Terakado, R. Urao, M. Ohmori; Metallurgical and materials transactions A , 26 A, 241 (1996)
29) A. Rubinshtein, R Shneck; *J. Vac. Sci. Technol.*, A 18(4), 2017 (2000)
30) I. Jauberteau, M. J. Cinelli, M. Cahoreau, etc.; *J. Vac. Sci. Technol.*, A 18, (1), 108 (2000)
31) N. Asahi, H. Takeuchi, Y. Funaki, etc.; Proc. 2nd jointly sponsored conference between TMS and MMIJ