

# 高密度プラズマ窒化装置の窒化特性に関する研究

宮川 和幸・星野 昌子・木島 一広

## Study on Quality of Nitriding by High-Density Plasma Nitriding Apparatus

Wako MIYAGAWA, Shoko HOSHINO and Kazuhiro KIJIMA

### 要 約

プラズマ窒化処理の際に生成される NH ラジカルの量に着目し、窒化処理状態の判定に利用できるか検討を行った。その結果、プラズマ窒化処理を行う際のガス流量を、 $N_2:500\text{cc}/\text{min}$ 、 $H_2:1.5\text{cc}/\text{min}$  に設定した場合 NH ラジカルの量は最大となった。その際最大硬度は約 800HV0.1 であり、 $N_2:H_2=500:20$  の場合の最大硬度約 1200HV0.1 には及ばなかった。

### 1. 緒 言

プラズマ窒化やイオン窒化はガス軟窒化などと異なり表面にスケールの付着がなく、処理前と同様に銀白色の金属光沢が保持される。また、ガス窒化と比較して短時間で処理が可能になるなどの優れた性質を有する。これらの優れた性質により、県内においても本処理を選択する企業が増加している。これらの状況より、プラズマ窒化装置を実用化することは県内企業にとっても有用であり、求められている技術である。これまで当所ではワイエス電子工業株式会社で開発したプラズマ窒化装置を用いてアルミ合金製自動車部品の耐久性を向上させることを目的として研究を実施してきた<sup>1)</sup>。本装置はプラズマ発生機構に小型自励発振電源を用いており、MOS 形電界効果トランジスタを用いて 2MHz 帯の発振を可能としており、小型化されているのが特徴である。本装置は鉄鋼材料の窒化処理に用いることが可能であることも同時に明らかとなっている。従来の直流放電プラズマ、パルス放電プラズマによる窒化処理では  $N_2$  と  $H_2$  の流量比は  $N_2:H_2=70:30$  が最適処理条件であると考えられていたが、これまでの研究開発により異なった流量比、すなわち  $N_2:H_2=500:20$  においてより優れた窒化処理が得られることを明らかにした<sup>2)</sup>。現在、窒化処理条件の良否を判断するには試料の硬度測定および組織観察を行うことが一般的である。これは、新たな素材、形状の製品に窒化処理を行う際、窒化処理条件を確立するには時間を要することから、より短時間で処理条件を確立したいという要望がある。そこで、窒化処理の際に生成される NH ラジカルの量に着目し、窒化処理条件の判別に利用できるか検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 NH ラジカル量の測定

今回使用したプラズマ窒化装置を図 1 に示す。装置左側の丸い部分が真空チャンバであり、チャンバ内にて窒化処理を行う。チャンバ前面および上面には内部の様子を観察可能な窓が設けられている。この窓を通して NH ラジカル量の測定を行った。

NH ラジカル量の測定にはマルチチャンネル分光測光器（浜松ホトニクス株）を使用した。 $N_2$ 、 $H_2$  の流量を経時的に変化させ、その時の NH ラジカル（336nm）、 $N^+$ 、 $N_2^+$ （337nm）の量を測定し、NH ラジカルが最大となる時の  $H_2$  の流量を求めることとした。

今回は  $H_2$  の流量を変化させることにより、NH ラジカルの量に与える影響を調査することが目的であるため、 $N_2$  の流量は 500cc/min で一定とし、 $H_2$  の流量を 0～30.0cc/min まで変化させた。なお、今回の測定を行う

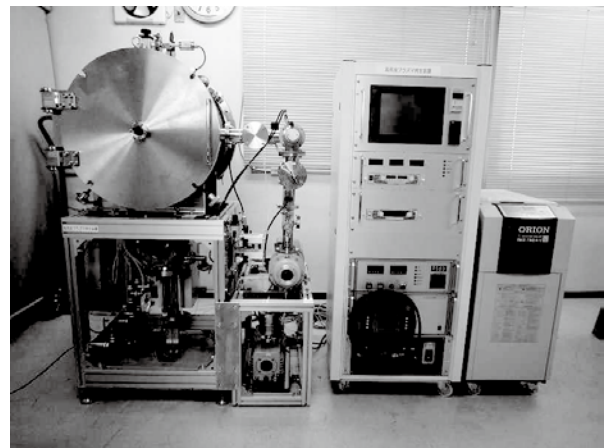


図 1 プラズマ窒化装置

ため、ガス流量計をこれまでのものより高精度かつ少量の測定が可能なものと交換した。

### 2-2 窒化処理した試料の評価

窒化処理には  $t=3.0$  15×25mm に切断した SKD61 の板材を用いた。SKD61 の組成を表 1 に示す。

表 1 SKD61 の組成 (単位: wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Co
0.35	0.80	0.25				4.80	1.00		0.80	
~	~	~	0.03	0.02	-	~	~	-	~	-
0.42	1.2	0.5	以下	以下		5.5	1.5		1.15	

今回使用した板材は、HRC50~53 に調質済みであり、前述の大きさに切断したのちアセトン中にて超音波洗浄したものを供試体とした。

窒化処理時間は 7,200sec とし、炉中冷却ののち取り出した試料の断面が検鏡面となるよう切断・樹脂包埋した。その後エメリーペーパーによる研磨およびアルミナを用いたバフ仕上げを行い、金属顕微鏡による組織観察、マイクロビッカース硬度測定用試料とした。組織観察の際にはナイタルにて約 30sec エッチングを行った。組織観察には倒立型金属顕微鏡 (株ニコン, EPI PHOTO) を用い、硬度測定には薄膜用微小硬度計 (株アカシ, MVK-G3500AT) を用いた。また、断面における各元素の分布を調べる目的で X 線マイクロアナライザ (日本電子 (株), JXA-8900RL) を用いた。

## 3. 結果および考察

### 3-1 ラジカル量の測定

図 2 にマルチチャンネル分光測光器による測定結果を示す。この時、 $N_2$  の流量は 500cc/min で一定とした。 $H_2$  の流量を増加させると、 $N_2$  流量一定に対して  $H_2$  流量が増加してくることから、相対的にチャンバ内の  $N_2$  量は減少することとなる。実際の測定において、 $N^+$ 、 $N_2^+$ イオ

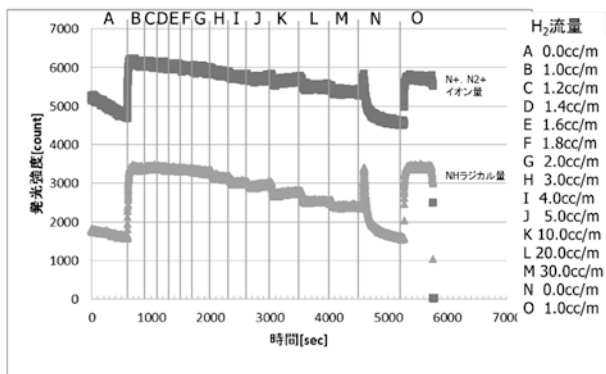


図 2  $H_2$  の流量変化と NH ラジカル量の変化

ンの量が減少していることから、外部から供給する  $H_2$  の流量を変化させることにより、チャンバ内での組成比に影響を及ぼしていることが確認できる。

$H_2$  の流量を 1.0cc/min から 2.0cc/min まで漸次変化させた場合 (図中 B~G), NH プラズマ量は  $H_2$  量にほぼ一定の値を取り、A~O の範囲において最も多く発生していることがわかる。また、 $H_2$  の流量が 3.0cc/min 以上になると、NH ラジカル量は漸次減少してくる (図中 H~M)。更に  $H_2$  の流量を 30.0cc/min から 0cc/min と変化させた場合 (図中 M~N), チャンバ内には  $N_2$  は 500cc/min で供給され続けているが、 $H_2$  の供給が停止されると、相対的に 2 種の気体の組成比は  $N_2:H_2=500:30$  から減少してくる。最終的には  $N_2:H_2=500:0$  になるが、この過程で瞬間的に  $N_2:H_2=500:1\sim 2$  となる時刻が存在することになり、B~G の区間でのガス流量比にほぼ等しくなる。そのとき NH ラジカルの量が急激に増加しており、その量は区間 B~G における NH ラジカルの量とほぼ等しいという結果が得られた。

このことから、 $N_2:H_2=500:1\sim 2$  のとき NH ラジカル量は最大となることが明らかとなった。

### 3-2 NH ラジカル量と窒化処理結果との検討

図 3 に  $N_2:H_2$  が 500:1.5 と 500:20 で窒化処理した試料のマイクロビッカース硬度測定結果を示す。荷重は 0.98N とし、窒化処理面から試料内部に向けて  $5\mu m$  間隔で測定した。

$N_2:H_2=500:20$  の場合、表面から  $20\mu m$  付近で硬度は最も高く、1,200~1,100 HV0.1 となったが、 $N_2:H_2=500:20$  の場合、硬度は最高でも約 800 HV0.1 であった。いずれの試料も徐々に硬度は低下してくるが、表面から  $60\mu m$  程度で硬度の変化はほぼ収束し、550 HV0.1 程度となった。表面から  $200\mu m$  内部における硬度は 540 HV0.1 程度であり、いずれの試料も表面から  $55\mu m$  以下の領域において内部と同等の硬度を示す事がわかった。JIS G0562 鉄鋼の窒化層深さ測定法によると、実用窒化層深

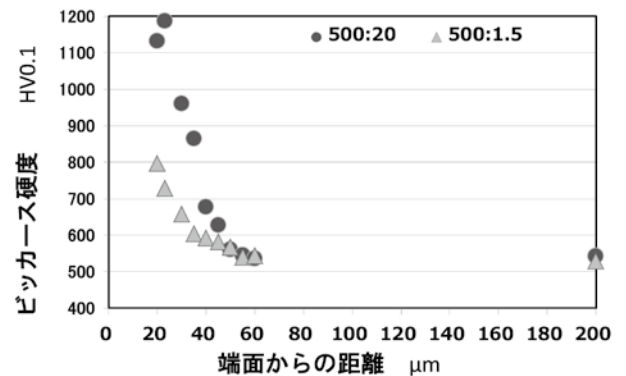


図 3 窒化処理試料の硬度分布

さの定義は、「窒化層の表面から、生地のビッカース硬さ値又はヌープ硬さ値より 50 高い硬さの点に至るまでの距離」となっており、図 3 から実用窒化層深さに関しては  $H_2$  流量の影響はほとんど無いと考えられる。

図 4 にそれぞれの組織写真を示す。

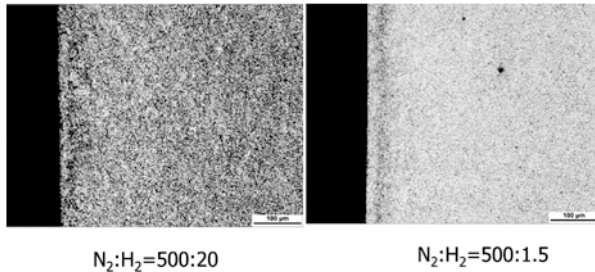
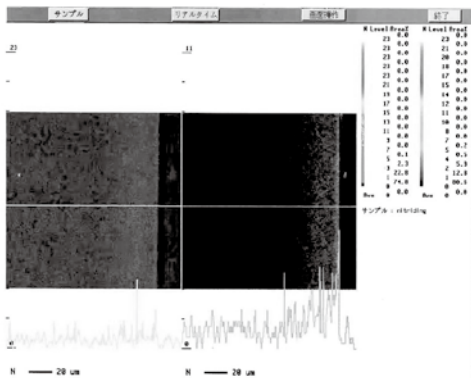
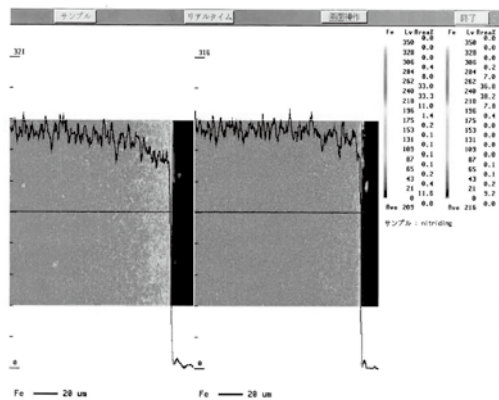


図 4 プラズマ窒化処理組織



N 分布状況 (左 500:20, 右 500:1.5)



Fe 分布状況 (左 500:20, 右 500:1.5)

図 5 元素分布状況 (N, Fe)

$N_2:H_2=500:20$  の場合と  $N_2:H_2=500:1.5$  の組織を比較すると、500:20 の条件において表層から内部まで窒化層が形成されているのに対し、500:1.5 の条件では、表面直下に白層らしき相が形成され、その付近に数  $10\mu m$  程度の窒化層が形成されているように見受けられる。同濃度のナイトールでそれぞれ 30sec のエッチングを行った

にも関わらず、組織を比較した限りでは窒化層の成長速度に違いがある可能性がある。そこで、EPMA を用いて、N, Fe 各元素の分布状況について調査した。その結果を図 5 に示す。

N の分布状況を確認すると、500:20 の条件の場合、約  $100\mu m$  以上拡散しているのに対し、500:1.5 の条件の場合 N の拡散は表層から  $50\mu m$  程度にとどまっている。また、Fe の分布状況を確認すると、500:20 の条件の時には表層から  $40\mu m$  程度の範囲で Fe の量が低下している。これに対して、500:1.5 の条件の場合では、表層直下においてわずかに Fe の量が減少しているように見受けられるが、それ以外ではほとんど量は一定である。窒化処理することで硬度が上昇するのは、Fe に N が固溶しただけではなく、被処理材中に含有されている添加元素が窒化物を形成するとともに、微細に分散析出することによると言われている。500:1.5 の条件において硬度の上昇が不十分であったのは、微細な窒化物の形成・分散が十分でなかったという状況であると思われる。

以上のことから、NH ラジカル量が最大の時にプラズマ窒化処理を行なっても十分な窒化層が形成されず、窒化状況をリアルタイムに確認するパラメータとして、NH ラジカルは適当でないということがいえる。

#### 4. 結 言

プラズマ窒化処理の際に生成される NH ラジカルの量に着目し、窒化処理状態の判定に利用できるか検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) マルチチャンネル分光測光器を用いてプラズマ窒化処理中の NH ラジカルの量を測定した。その結果、 $N_2$  の流量が  $500cc/min$  の時、 $H_2$  の流量が  $1\sim 2cc/min$  の時、NH ラジカルの量は最大となる。
- (2)  $N_2:H_2=500:20$  の場合と  $N_2:H_2=500:1.5$  の場合で硬度の比較を行った。その結果、500:20 の場合は最大硬度が約  $1200HV0.1$  であったが、500:1.5 の場合最大硬度は約  $800HV0.1$  であった。
- (3) EPMA を用いて N と Fe の分布状況を確認した。その結果、500:20 の場合 N は  $100\mu m$  以上拡散していたのに対し、500:1.5 の場合は約  $50\mu m$  であった。また、500:20 の場合表層から  $40\mu m$  程度 Fe 量の減少が見られた。これに対して 500:1.5 の場合は Fe の減少は表面直下にわずかに見られたものの、ほとんど同様であった。
- (4) 今回の実験範囲において、NH ラジカル量を窒化処理状況の確認パラメータとして利用するのは困難である。

## 参考文献

- 1) 例えば 河西ら：山梨県工業技術センター 研究報告，  
No.25, p. 6-12 (2011)など
- 2) 特願 2012-108563 (2012)