真空及びプラズマを用いた窒化処理設備

古屋　英二* 西本　明生**

１．はじめに

金型をはじめとする，加工精度を求められる金属部材の表面処理において，窒化が，歪の少ない低温度で処理可能であり，高精度を維持したまま部材強化できるプロセスとして多く利用されている。さらには機能を向上させるため，部材強化を図った上に，DLC(Diamond-Like Carbon)等の機能性薄膜をドライコーティングする事例が見受けられ，プロセスの複合化が進められている。

弊社では，真空をベースとした熱処理炉設備及び圧力勾配型プラズマガンをベースとする成膜装置[1)]を古くから製造しており，これらの技術を用いた窒化装置の製造及び開発に取り組んでいる。ここでは，真空排気機能を有した真空置換式ガス軟窒化設備とプラズマを用いた高真空領域での窒化及びDLC成膜のプロセス複合化技術を紹介する。

２．ガス軟窒化

2.1　ガス軟窒化とは

ガスを用いて行う窒化には，主に浸炭窒化，ガス窒化，ガス軟窒化がある。この中で浸炭窒化は，浸炭に微量の窒素を加えることによって変態温度を下げ，焼入性の向上を図ったうえ高強度を得るもので，他の窒化処理と異なっている。処理温度は750～850℃と比較的高温状態となる。ガス窒化は，100％NH_3を供給した中で，500℃程度の温度域にて窒化処理を行う。汎用の鋼材を処理すると表面に硬くてもろいFe_2Nが生じるため研削加工が必要であることから，特殊な窒化鋼が用いられ使用範囲も限定されている。一方，ガス軟窒化は，500～600℃の温度域で処理され，NH_3ガスに他のガスを混合して窒化能を調整し，ε－$Fe_{2-3}N$やγ'－Fe_4Nを形成する方法である。窒化能を調整することにより，表面にFe_2Nの発生を抑制することができるため，多様な鋼種に使用されている。[2)]

2.2　ガス軟窒化処理事例

次にガス軟窒化処理した事例を紹介する。図1にガス軟窒化処理した部材の深さ方向の硬さ分布を示した。さらに図2には，GDOES(Glow discharge optical emission spectrometry)による，深さ方向の窒素及び炭素濃度分布を示している。処理材料は，一般的な機械構造用炭素鋼S45C及び熱間ダイス鋼であるSKD61を使用している。

＊　中外炉工業株式会社 熱処理事業本部 商品開発部　担当部長　E.Furuya　E-Mail：Eiji_Furuya@n.chugai.co.jp
＊＊ 関西大学　　化学生命工学部 化学・物質工学科　教授　A.Nishimoto

尚，SKD61 材に関しては焼入処理も施している。SKD61 材は，合金元素を添加した効果により表面硬さが上昇し深くまで窒素が浸入していることが分かる。

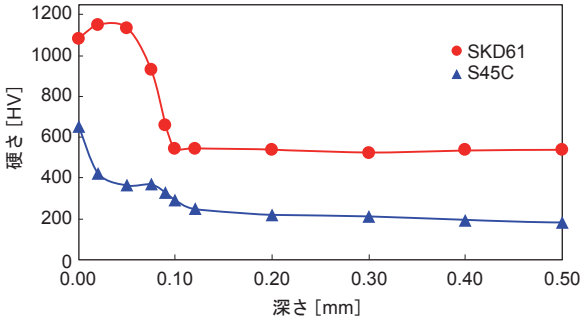


図 1　ガス軟窒化処理材の深さ方向硬さ分布

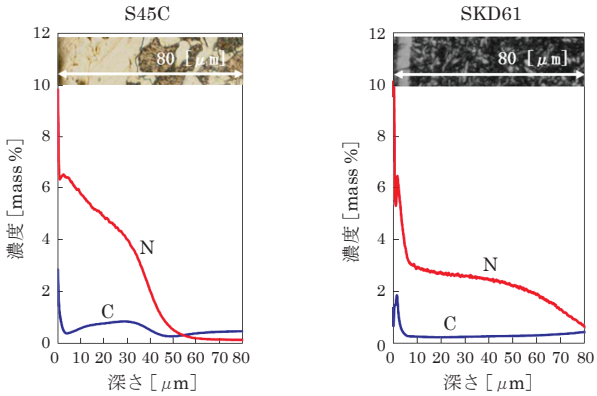


図 2　ガス軟窒化処理材の GDOES 測定結果

2.3 真空置換式ガス軟窒化炉

弊社で取り扱っている真空炉を紹介する。

① 炉内断熱に金属部品を使用することにより，コンタミネーションを抑えクリーン化を図れ，10^{-5} Pa 台の高真空を達成できるメタルエレメント炉。② 工具鋼，合金鋼，ステンレス鋼の焼入れ及び焼結，ろう付，溶体化処理等に使用される真空熱処理炉。③ 浸炭処理を真空中で行うことにより，製品への浸炭の再現性を確保し，残留酸素による表面異常層発生を抑制できる真空浸炭炉ハイファルコン® 等がある。さらには，軟窒化処理を行うための真空置換式ガス軟窒化炉がある。

真空置換式ガス軟窒化炉として，図 3 に一室型炉を，図 4 にローラーハース式連続ガス軟窒化炉を示す。いずれも窒素ガス及び NH_3 ガスを導入して処理を行う。添加ガスとして，目的に応じて CO_2 ，空気，H_2 等のガスを導入することができる。真空置換を行う理由は，炉内を真空排気することにより炉内の残留ガスを除外できるため，雰囲気の安定化を図れることにある。例え一室型炉であっても処理材料を装入後，真空排気，加熱処理，ガス導入が行われるため品質が安定する。特に化合物層の生成を抑制するためには，安定した雰囲気下での操業が不可欠となり，真空排気を用いることが非常に有効となる。また，ガス軟窒化処理では CO_2 や空気を導入する事例が多いが，この場合でも外乱要因が非常に小さくなるため，管理された量を微量添加することによる繊細な調整が可能となる。一室型真空ガス軟窒化炉の断熱材は，NH_3 ガスを分解させにくいセラミックファイバーを用いたホットウォールであり，冷却機構を後方に設けている。また熱間部には酸化，窒化反応を起こさない耐熱鋼を用いている。

図 4 のローラーハース式連続ガス軟窒化炉は全室真空置換を行うことが可能であり，酸化処理も可能な予熱室，ガス軟窒化を行う加熱室及びガス冷却室で構成されている。連続処理が可能なため大量生産に適した設備である。[2)]

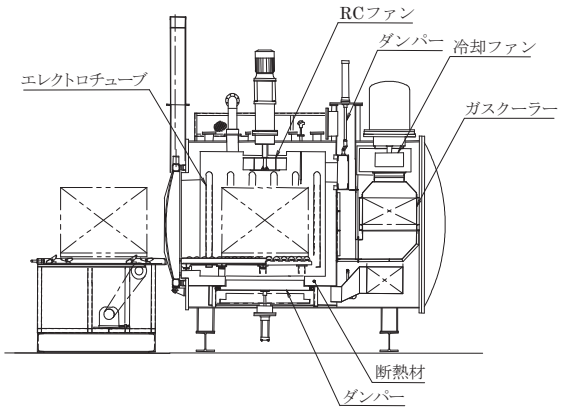


図 3　一室型真空置換式ガス軟窒化炉

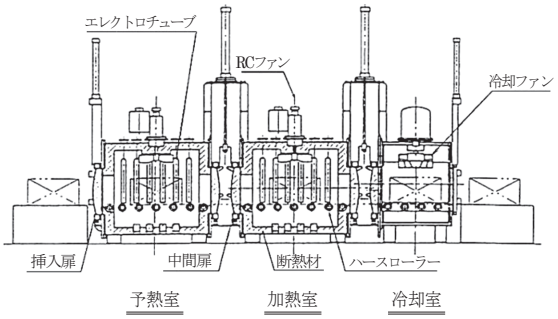


図 4　ローラーハース式連続ガス軟窒化炉

3．圧力勾配型プラズマガンによる窒化処理

3.1　背景

弊社では，プラズマを用いた成膜装置を製造，販売しており，プラズマ源として圧力勾配型プラズマガンを利用している。このプラズマ源は大電

流直流放電が特徴であり，0.1 Pa 以下の高真空下で作動できる。この真空度で窒化が可能であれば，窒化による母材の表面強化処理，その上層への成膜処理がひとつのプラズマ源で実現可能となり，プロセス複合化に対応できると考え開発に取り組んでいる。

一般にプラズマ窒化は，数十～数百 Pa の圧力領域においてグロー放電を利用して行われている[3)]。一方，グロー放電は真空度が低くなるとプラズマの生成が難しくなり，0.1 Pa 以下の高真空領域では安定な放電維持が極めて困難になる。そのため，この真空度におけるプラズマ窒化事例は非常に少なく，特殊なプラズマ源が用いられている。

プラズマ源として，電子ビームを用いた方法が紹介されている。アブラハら[4)] は，10 A 程度の小電流放電にてアルゴンプラズマの生成を行い，0.36 Pa の圧力条件下において SCM435 材のプラズマ窒化を施している。高真空でのプラズマ窒化の利点は，残留ガス成分が少ない領域で処理できることにある。ここでは，水素ガスの導入を行わず窒化がなされており，残留ガス成分の少ない真空度で処理する効果と考えられる。一方，一般的な圧力領域で処理している曽根ら[5)] の報告においては，微量酸素が窒化効果を著しく阻害し，対策として水素ガス導入が効果的と述べており，残留ガスの影響を示している。

このように，高真空近傍領域において使用可能なプラズマ源はあるが，小電流放電に止まっている。これに対して，圧力勾配型プラズマガンを用いた放電は大電流放電が可能である。

本報告では，表面に薄い不動態皮膜を形成し窒化を施し難いオーステナイト系ステンレスである SUS304 のプラズマ窒化処理について，S 相[6)] 生成を中心に，放電電流の影響，水素レスの影響，窒化の制御に関して詳述する。また，表面の酸化層により，窒化が極めて難しいとされる，アルミニウム合金への窒化処理を行い。さらに窒化処理後に DLC 膜の形成を行った事例を紹介する。

3.2　実験装置

図 5 に実験にて使用した SUPLaDUO® 装置を示した。本装置は，プラズマの生成に圧力勾配型プラズマガン（定格放電電流 160 A）を搭載している。プラズマガンは図 6 に示す構造であり，カソード部は，Ta パイプ及び LaB_6 プレートから構成される複合陰極となっている。また陰極内部は中空になっており，陰極内部より放電補助用 Ar ガスを供給することによってホローカソード放電（HCD）を容易にしている。さらに，プラズマガンからチャンバ内に向けて圧力勾配が生じており，チャンバ内で発生したイオン及び導入した反応性ガス（O_2，N_2，C_2H_2 等）の陰極側への逆流を防止し，陰極の損傷を防いでいる[7)]。プラズマの形状及び照射位置に関しては，空心コイルや磁石の組み合わせによる合成磁場にて比較的簡単に変更できる[8)]。

真空チャンバは 10^{-5} Pa 台まで到達可能である。加熱源として赤外線ヒータを保有しており，処理材料の温度制御に利用している。基材ホルダには，パルス電源（5 ～ 350 kHz，0 ～ −800 V）が接続され，基材にパルスバイアス電圧を印加できる。この装置を用いて，プラズマ発生させた様子を図 7 に示した。図中の左側にプラズマガンが配置され，真空チャンバ中に水平にプラズマを放出している。また，放電電流を 60，85，110 A と変化させている。

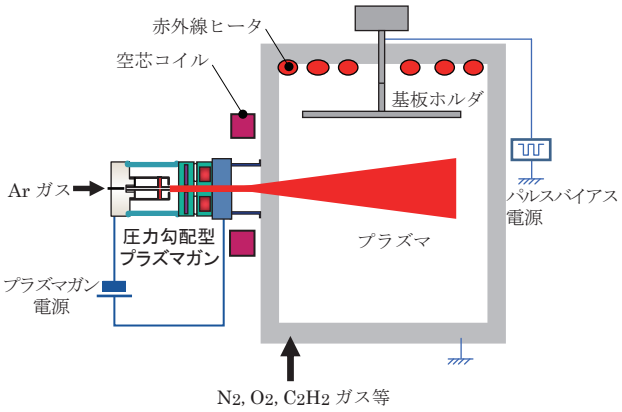


図 5　実験装置概略図

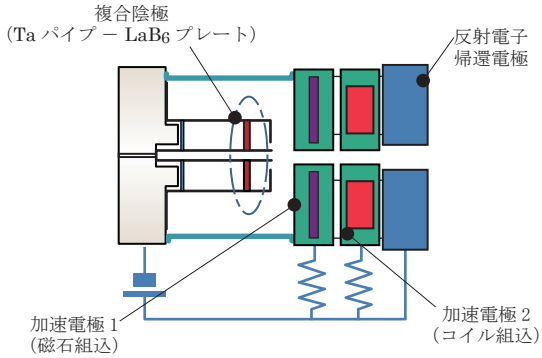
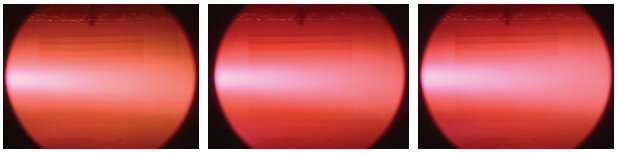


図 6　プラズマガン構造概略図



放電電流 60 A　放電電流 85 A　放電電流 110 A

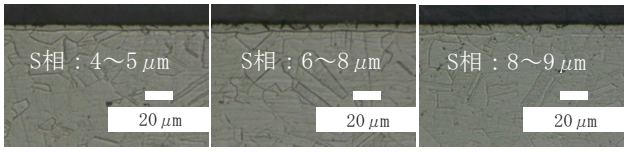
図 7　プラズマ発生状態

3.3　実験結果

3.3.1　放電電流の影響

SUS304 試料に対して放電電流を 60，85 及び 110 A の 3 条件，圧力を 0.09 Pa，パルスバイアス電圧 −250 V，処理温度 400 ℃，処理時間 7 h としてプラズマ窒化を行った。水素ガスは導入した窒素ガスに対し約 4：1 の比率とした。放電電流値を変化させることにより，硬さ，窒素濃度等に与える影響を調べた。

図 8 に光学顕微鏡による断面写真，図 9 には深さ方向の GDOES による窒素分析及びビッカース硬さのプロファイルを示している。放電電流を大きくするとともに，S 相の厚さが増し，深さ方向における硬さが増加する傾向にある。また，それに付随して窒素濃度も高くなっていることが分かる[9, 10]。図 10 には XRD による結晶配向性の測定結果を示した。本来 43.6 ° に観察される γ− オーステナイトのピークが 39 ° 近傍の低角度側にシフトしており，一般的なプラズマ窒化では，40 ° 以上の角度においてピークを持つこと[11～14] と比較して，窒素固溶による結晶歪が大きいことを示唆している。廣崎ら[14] のイオン注入法による注入電圧 20 kV，450 ℃の事例でも 40 ° にとどまっており，約 1/100 の加速電圧にて窒素固溶が進む効果が得られている。



放電電流 60 A　　放電電流 85 A　　放電電流 110 A

図 8　放電電流変更条件材料断面写真

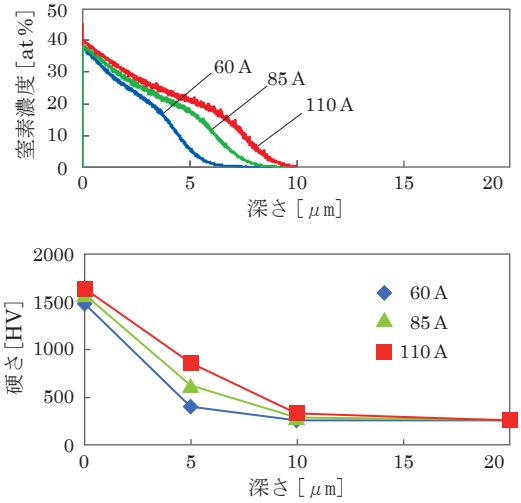


図 9　放電電流変更条件 GDOES 分析及び硬さ

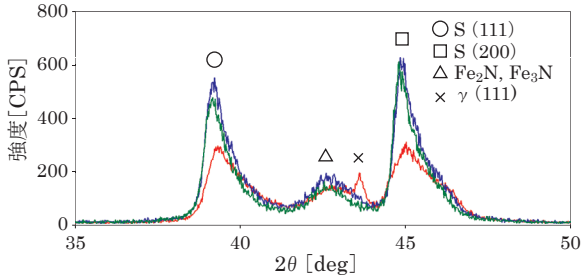


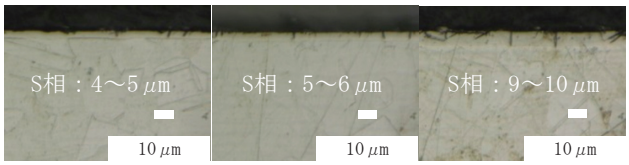
図 10　放電電流変更条件 XRD 分析

3.3.2　パルスバイアス電圧の影響

放電電流 85 A，圧力を 0.22 Pa，処理温度 400 ℃，処理時間 7 h とした。パルスバイアス電圧を −50，−150，−250 及び −350 V と変化させることにより，硬さ，窒素濃度等に与える影響を調べた。

図 11 に光学顕微鏡による断面写真，図 12 には，深さ方向の GDOES による窒素分析及びビッカース硬さのプロファイルを示している。これらより，パルスバイアス電圧が高くなるとともに，S 相が厚くなり，深さ方向での窒素濃度及び硬さが増していることが分かった。XRD による結晶配向性の測定を実施した結果，S (111) 配向面が，電圧を高くするに従い低角度側にシフトしていることが読み取れる[10]。

一般的なプラズマ窒化は，基材を陰極にしてグロー放電を発生させる方式であり，基材に印加する電位の制御は，そのまま発生させるプラズマ



−50 V　　−250 V　　−350 V

図 11　パルスバイアス電圧変更条件材料断面写真

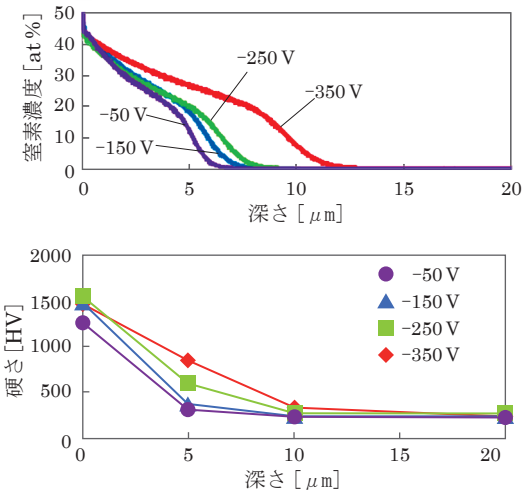
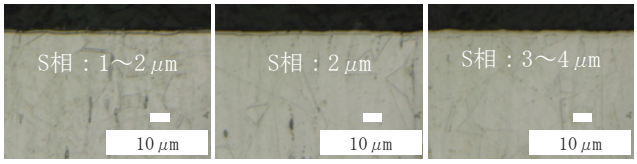


図 12　パルスバイアス電圧変更条件 GDOES 分析及び硬さ

全体に大きく影響を与える。一方，筆者らの方式では，プラズマ発生源と基材に印加するバイアス電源を個別に有しており独立した制御が可能である。基材に印加するパルスバイアス電圧を変えることにより，基材に引き寄せられるイオン種のエネルギーを変更可能であり，容易に窒化状況を調整できたものと考えている。

3.3.3　水素レスプラズマ窒化

放電電流 85 A，圧力を 0.09 Pa，処理温度 400 ℃，処理時間 7 h とした。窒素ガス流量は，18，38 及び 58 sccm の 3 水準とし，水素ガスの導入を行わない水素レスプラズマ窒化を試みた。図 13 に光学顕微鏡による断面写真，図 14 に深さ方向の GDOES による窒素分析及びビッカース硬さのプロファイルを示している。水素レスのプラズマ窒化において，S 相が形成されており，窒素ガス流量を下げるに従い，表面及び深さ方向での窒素濃度が低下していることが分かった。また，硬さに関しても窒素流量が少なくなるほど低下する傾向が見られている[10]。高真空領域で処理するため，窒化を阻害する残留ガス要因を除去でき，窒素ガスの量が窒化具合に繊細に影響するようになり，窒素流量による窒化の制御が可能になったものと考えている。また，窒素ガス流量が僅か 18 sccm の微量な流量でも十分窒化が行える事実も判明した。



18 sccm　　38 sccm　　58 sccm

図 13　窒素ガス流量変更条件材料断面写真

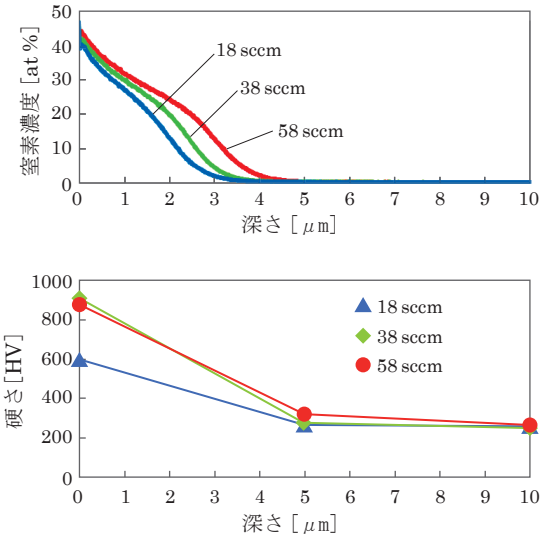


図 14　窒素ガス流量変更条件 GDOES 分析及び硬さ

3.3.4　アルミニウム合金への窒化

基材表面に酸化層が形成されることにより，窒化処理が困難であるアルミニウム合金[15] に対しても窒化処理を試みた。処理基材は，マグネシウムを主要添加物としたアルミニウム合金 A5052 材（Mg：2.49 %）を用いた。パルスバイアス電圧を印加し，Ar ボンバードを実施した。その後，パルスバイアス電圧を－150 V，圧力を 0.51 Pa，窒素ガスを 500 sccm 導入し，放電電流を 150 A とし，基板温度を 520 ℃に保持したまま水素レスプラズマ窒化を 4 h 行った。処理手順を図 15 に示した。

その結果，外観上は黒色化（図 16 参照）された状態であり，未処理材のビッカース硬さは 125 HV であったが，処理後は 338 HV に硬さが向上していた。また，GDOES による深さ方向の元素プロファイルを測定した結果（図 17 参照），窒素が

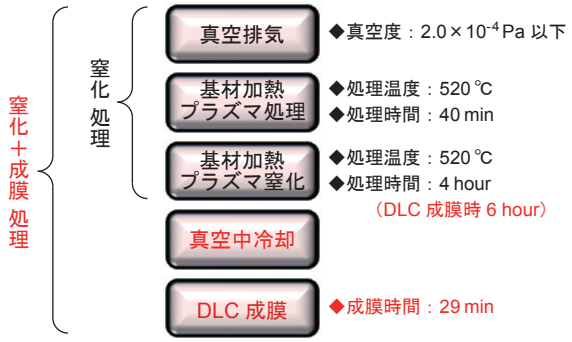
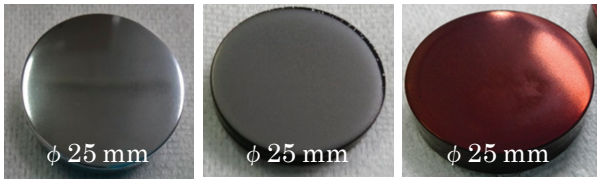


図 15　アルミニウム合金処理手順



処理前　　窒化処理後　　窒化＋DLC 処理後

図 16　窒化処理，窒化 +DLC 処理外観写真

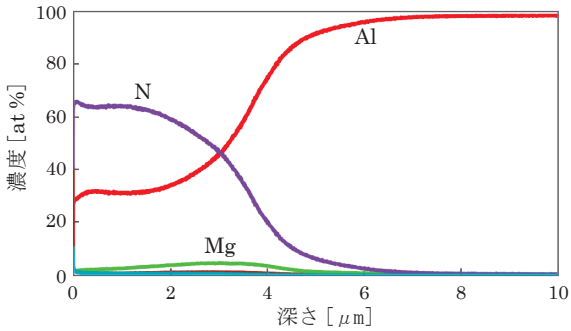


図 17　アルミニウム合金の深さ方向 GDOES 分析

4～5 μm深さまで観測され窒化が進んでいることが分かった。また，窒化部分ではMgの濃化も確認されている[16)]。

3.3.5　アルミニウム合金へのDLC成膜処理

まず，はじめに，前項と同様な手順で窒化処理を実施した。そのまま基材が常温付近まで冷却されるのを待って，DLC膜の形成を行った。処理条件は0.21 Pa，放電電流60 A，C_2H_2流量71 sccmの条件にて29 min成膜を行い1.5 μm相当の膜厚を目指した。処理手順を図15に示した。

その結果，10.3 GPaのナノインデンテーション硬さを有した赤褐色を呈した（図16参照）膜が形成されていた。GDOESにて深さ方向の元素分析を行った結果（図18参照），窒素の混在したDLC膜であることが判明した。更に，アルミニウム合金中にも窒素が存在し，母材の窒化も確認された。最後にボールオンディスク型摩耗摩擦試験機を用いてAl_2O_3ボールに対する摩耗摩擦試験を実施し，摩擦係数0.17の摩擦抵抗の小さい膜が形成されていることも分かった[16)]。

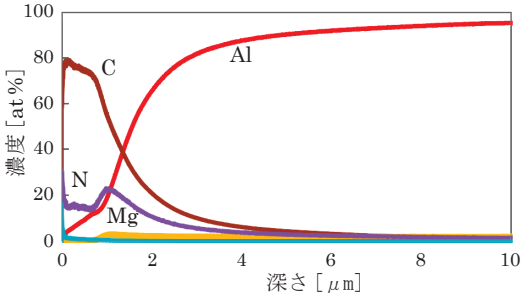


図18　アルミニウム合金の窒化＋DLC処理深さ方向GDOES分析

4．結言

圧力勾配型プラズマガンを利用した高真空領域での窒化，成膜プロセスを紹介した。オーステナイト系ステンレス鋼やアルミニウム合金への水素レス窒化が可能なことを示し，さらには窒化処理したアルミニウム合金母材上に摩擦係数0.17の窒素含有DLC膜を形成した。このようにひとつのプラズマ源でプロセスの複合化が可能であることを示せた。

参考文献

1) 古屋英二：月刊ディスプレイ，テクノタイムズ社，5，9，p.28，(1999)

2) 藤野智彦：日本熱処理技術協会　西部支部，第10回熱処理技術に関する中堅技術者交流講座，(2009)

3) 細野博志，茶園和博，桑原秀行，市井一男，大石敏雄：日本金属学会誌，69，p.775，(2005)

4) アブラハ　ペトロス，吉川康晴，神谷和典，片山裕貴，原民夫：表面技術，58，p.415，(2007)

5) 曽根匠，佐藤幸弘，綱沢栄二，山中久彦：熱処理，23，1，p.1，(1983)

6) K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase : Technol. Rep. Kansai Univ., 27, p.135, (1986)

7) 浦本上進：真空，25，660，(1982)

8) 古屋英二；水野博之監修：イオン工学ハンドブック，イオン工学研究所，p.266，(2003)

9) 立松成基，古屋英二，西本明生：第78回日本熱処理技術協会講演大会　講演概要集，p.81，(2014)

10) 古屋英二，高坂健児，西本明生：第79回日本熱処理技術協会講演大会　講演概要集，p.33，(2015)

11) M. Egawa, Y. Matsuda, N. Ueda, T. Sone, M. Tsujikawa, K. Nakata : Plasma Process. Polym., 6, p.893, (2009)

12) K. Nikolov, K. Bunk, A. Jung, P. Kaestner, G. Bräuer, C.-P. Klages, Vacuum, 110, p.106, (2014)

13) R. Valencia, R. López-Callejas, A. Muñoz-castro, S. R.Barocio, E. Chávez A, O. Godoy-Cabrera : Brazil. J. Phys., 34, 4B, p.1594, (2004)

14) 廣崎健人，多田祐樹，東欣吾，八束充保：IEEJ Trans. FM, 123, 6, p.514, (2003)

15) 太刀川英男：豊田中央研究所R&Dレビュー 27,4,p.49,(1992)

16) 古屋英二，高坂健児，西本明生：第80回日本熱処理技術協会講演大会　講演概要集，p.31，(2015)