

戦略的基盤技術高度化支援事業

パルス化したプラズマによる部材表面の 窒化処理と改質

成果報告書 (概要版)

平成 22 年 3 月

委託者 経済産業省 中部経済産業局

委託先 財団法人三重県産業支援センター

目 次

第 1 章 研究開発の概要及び目標

- 1-1 研究開発の背景・研究目的
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制，研究者氏名，協力者）
- 1-3 成果概要

第 2 章 プラズマ窒化および成膜装置の設計・製作

- 2-1 研究目的及び目標
- 2-2 設計と製作方法
- 2-3 製作結果

第 3 章 パルス電源の設計・製作

- 3-1 研究目的及び目標
- 3-2 設計と製作
- 3-3 製作結果

第 4 章 プラズマ窒化処理

- 4-1 研究目的及び目標
- 4-2 実験方法
- 4-3 研究成果
 - 4-3-1 使用ガス（窒素と水素の混合比）
 - 4-3-2 ガス圧力
 - 4-3-3 窒化時間
 - 4-3-4 試料温度
 - 4-3-5 試料の材質
 - 4-3-6 試料表面からの窒素の侵入

第 5 章 BN の成膜

- 5-1 窒素と TMB（トリメチルボロン）を原料ガスにした BN 膜の堆積

第 6 章 総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の概要、目的及び目標

現在の自動車を構成する部品のうち、エンジン部品、車体部品、懸架、制動部品、駆動部品はもっとも安全性を重視する部分であり、強度及び耐久性の向上を目的とした熱処理技術が用いられている。本事業は、熱処理技術の中では高コストであるが高硬度で歪み発生が少ない従来のプラズマ窒化処理技術に関して、低温による歪み抑制、高強度、短時間処理を可能とする処理技術を開発する。さらに、当該処理技術によるプラズマ窒化処理後、更なる強度向上のために低コストな高機能薄膜を成膜することにより新たな表面改質法を開発することで、川下産業である自動車産業の国際競争力の強化・維持に資することを目的とする。

熱処理技術の中では高コストであるが高硬度で歪み発生が少ない従来のプラズマ窒化処理技術では、連続放電を利用するため低温短時間処理が困難であった。本事業では、プラズマを生成する放電をパルス化し、パルスのピークパワーを著しく大きくすることでこれを可能とする新しいプラズマ窒化処理技術を開発する。さらに、当該処理技術に加え、窒化処理後の製品表面にパルス化したプラズマで硬質の c-BN 層も成膜できるようにし、低コストで高硬度を有する新たな表面改質法を開発する。

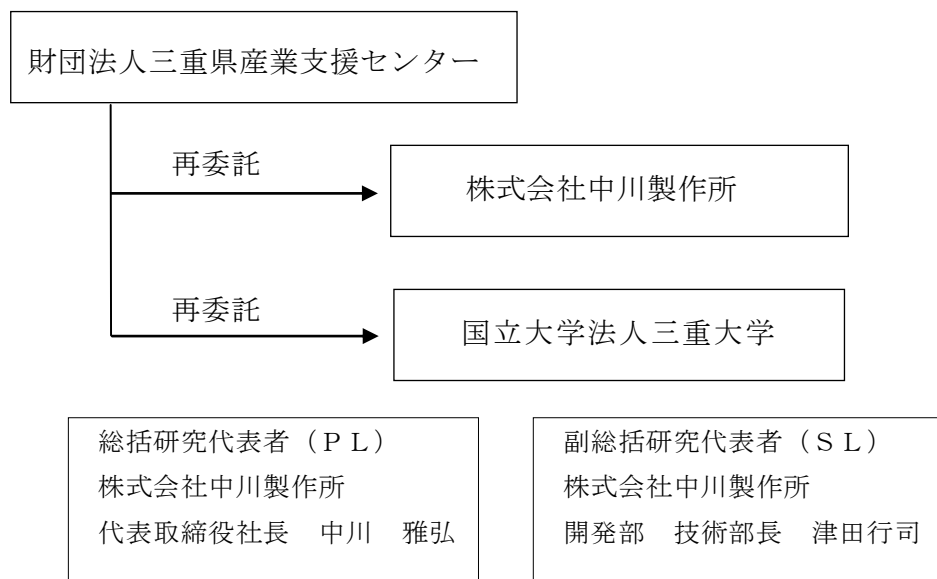
なお、具体的な技術目標値は以下のとおりとする。

- 1 低温(400℃以下)、短時間(2時間)でのプラズマ窒化処理で、窒化層厚さが 0.2 mm 以上になるような処理方法を確立する。
- 2 高硬度(1,800 Hv 以上)の c-BN 膜を密着性よくコーティングする処理方法を確立する。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

【研究組織及び管理体制】

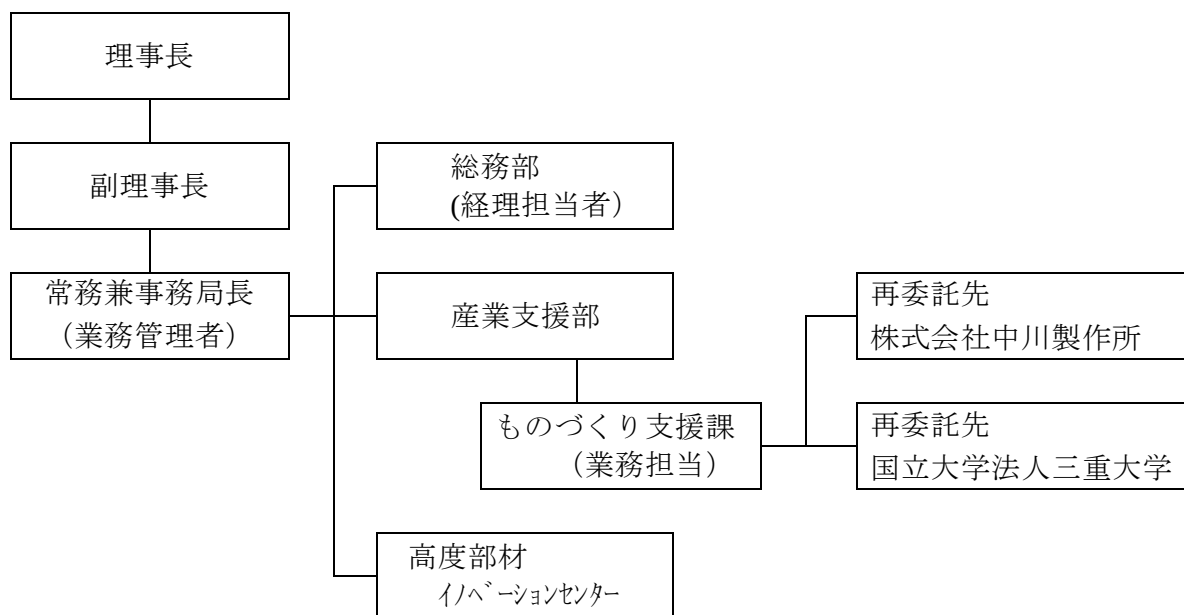
(1) 研究組織（全体）



(2) 管理体制

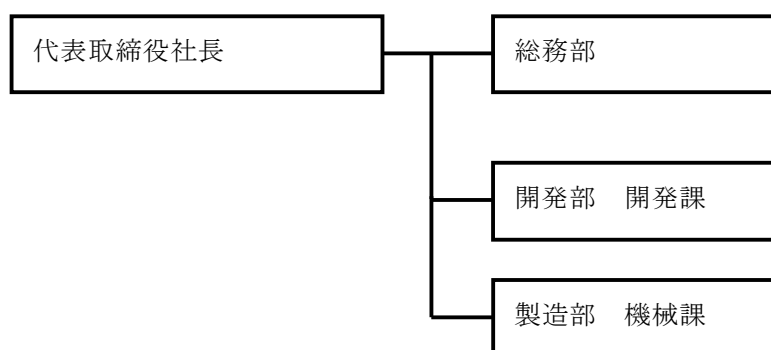
①事業管理者

[財団法人三重県産業支援センター]

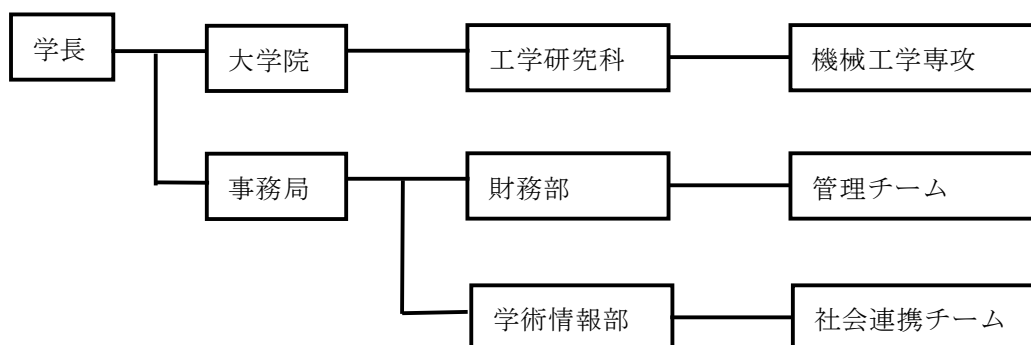


②再委託先

[株式会社中川製作所]



[国立大学法人三重大学]



(3) 管理員及び研究員

①事業管理者

[財団法人三重県産業支援センター]

氏 名	所属・役職
片山 良夫	常務理事兼事務局長
大杉 弘和	総務部企画財務課
井上 哲志	産業支援部ものづくり支援課長
湯浅 幸久	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループリーダー
舟木 淳夫	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループ
濱條 勉	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループ
片岡 耕生	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループ
山本 勇治	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループ
鍵谷 清作	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループ
菊田 繁樹	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループ

②再委託先

[株式会社中川製作所]

氏 名	所属・役職
中川 雅弘	代表取締役社長
津田 行司	技術担当部長
岡山 勝也	開発部兼製造部機械課 次長
藺田 雅紀	開発部 開発課
広瀬 岳士	開発部 開発課
小山 千尋	開発部 開発課
中川 朋彦	開発部 開発課
吉田 拓矢	開発部 開発課
長谷川 洋佑	製造部 機械課
野田 三喜男	技術顧問

[国立大学法人三重大学]

氏 名	所属・役職
鈴木 泰之	大学院工学研究科 機械工学専攻 教授
小竹 茂夫	大学院工学研究科 機械工学専攻 准教授

(4) 経理担当者及び業務管理者の所属，氏名

①事業管理者

[財団法人三重県産業支援センター]

(経理担当者)	総務部企画財務課	主幹	大杉	弘和
(業務管理者)	常務理事兼事務局長		片山	良夫

②再委託先

[株式会社中川製作所]

(経理担当者)	総務部総務課	課長	赤塚	美千代
(業務管理者)	代表取締役社長		中川	雅弘

[国立大学法人三重大学]

(経理担当者)	財務部	管理チーム	チーフ	奥山	眞由里
(業務管理者)	大学院工学研究科	研究科長	小林	英雄	

【協力者】研究開発推進委員会委員

氏名	所属・役職	備考
中川 雅弘	(株) 中川製作所・代表取締役社長	P L
津田 行司	(株) 中川製作所 開発部・技術部長	S L, 委
岡山 勝也	(株) 中川製作所 開発部 開発課・次長	委
藺田 雅紀	(株) 中川製作所 開発部 開発課	委
広瀬 岳士	(株) 中川製作所 開発部 開発課	委
小山 千尋	(株) 中川製作所 開発部 開発課	委
中川 朋彦	(株) 中川製作所 開発部 開発課	委
吉田 拓矢	(株) 中川製作所 開発部 開発課	委
長谷川 洋祐	(株) 中川製作所 製造部 機械課	委
野田 三喜男	(株) 中川製作所・技術顧問 (愛知教育大学名誉教授)	委
鈴木 泰之	(国) 三重大学 大学院 工学研究科・教授	
小竹 茂夫	(国) 三重大学 大学院 工学研究科・准教授	
佐々木 薫	デンソートリム株式会社 品質保証部 部品検査課 課長	
樋尾 勝也	三重県工業研究所 金属研究室・主幹研究員	アドバイザー
井上 哲志	(財) 三重県産業支援センター 産業支援部ものづくり支援課・課長	アドバイザー
湯浅 幸久	(財) 三重県産業支援センター 産業支援部ものづくり支援課・主幹(GL)	
舟木 淳夫	(財) 三重県産業支援センター 産業支援部ものづくり支援課・主幹	
山本 勇治	(財) 三重県産業支援センター 産業支援部ものづくり支援課・コーディネーター	
菊田 繁樹	(財) 三重県産業支援センター 産業支援部ものづくり支援課・コーディネーター	
鍵谷 清作	(財) 三重県産業支援センター 産業支援部ものづくり支援課・コーディネーター	

(注) PL:総括研究代表者(プロジェクトリーダー)

SL:副総括研究代表者(サブリーダー)

委:研究員(労務費を委託対象にする)

1－3 成果概要

低温・短時間（400℃，2時間）でのプラズマ窒化処理を，パルスプラズマの技術で可能にすることを目標として研究開発をおこなってきた。得られた成果は，次のようである。

- フレームと側板からなるユニット化した真空チャンバー，真空排気とプラズマ処理時のガス圧力の制御，などにより，安価で使用しやすいプラズマ窒化装置を設計・製作することができた。
- パルスの大きなピークパワーを得ることのできる，大容量高圧パルス電源を設計・製作することができた。
- プラズマ窒化については，
 - ① 窒素と水素の混合ガスにより行ない，窒素が 80 %で水素が 20 %程度の割合のとき，最も有効な窒化処理ができることを明らかにした。
 - ② ガス圧力と窒化時間については，表面の硬度が高くなる程度で，内部の硬度に大きな変化はみられなかった。
 - ③ 窒化時の部材温度（ T_N ）は，高くするほど表面硬度が高くなり内部への侵入深さも増大した。しかし，SK3においては， T_N を高くすると焼き戻しによる硬度の減少が顕著にみられた。
 - ④ 合金鋼（SKD，SUJ）では，目標としている 400℃での焼き戻しによる硬度の低下は少なく，SK3にくらべて，内部での硬度上昇（侵入深さ）がかなり増大する。とくに，Crを多く含む合金において，このことが顕著にみられた。

これらの結果，400℃，2時間の窒化処理で窒化層厚さを 0.2 mm 以上にするという目標は，Crの含有量の多いSKD11では近い値になったが，より大きなピークパワーとパルスバイアスを可能にし，改善を進めていく予定にしている。

一方，目標としていた，高硬度（1,800 Hv 以上）の c-BN 膜を密着性よくコーティングする処理方法に関しては，成膜用のガスや測定機器の納入が遅れ，実験期間が短かったため，予備実験の程度しかできなかったが，成膜の可能性についてのある程度の検討はできた。

窒化処理をしたSKD11の部材上に，TMB（トリメチルボロン）と窒素の混合ガスによる 200℃程度で 15 分間の成膜を試みた結果，膜厚が約 0.5 μm 程度の膜が堆積し，密着力は約 26 N 程度であったが，硬度が 500 N/mm² 程度と低く目標値よりはるかに低い値になった。

第1章 1-3 成果概要のBN部分,

ホウ素, 炭素, 窒素は、周期律表では、原子番号5, 6, 7番であり、互いによく似た性質を持っている。炭素の結晶体はダイヤモンドであるが、最も硬い物質として多くの分野で工業的に使用されている。また、窒化ホウ素（以下BNとする）には、ダイヤモンドと同じ結晶形の立方晶BNがあり、これもまた硬質コーティング膜としての利用が始まっている。

炭素の場合と同様にBN系でも多くの結晶系があり、図1-3.1に示すものが、代表的である。この中で、ウルサイト（w-）と立方晶（c-）は、硬質相であるが、残念ながら状態図上では、高圧力相であり、静圧の合成方法では、20000気圧（2GPa）もの圧力と2000℃の高温度を必要とする。図1-3.2にBN系の温度-圧力状態図を示す。

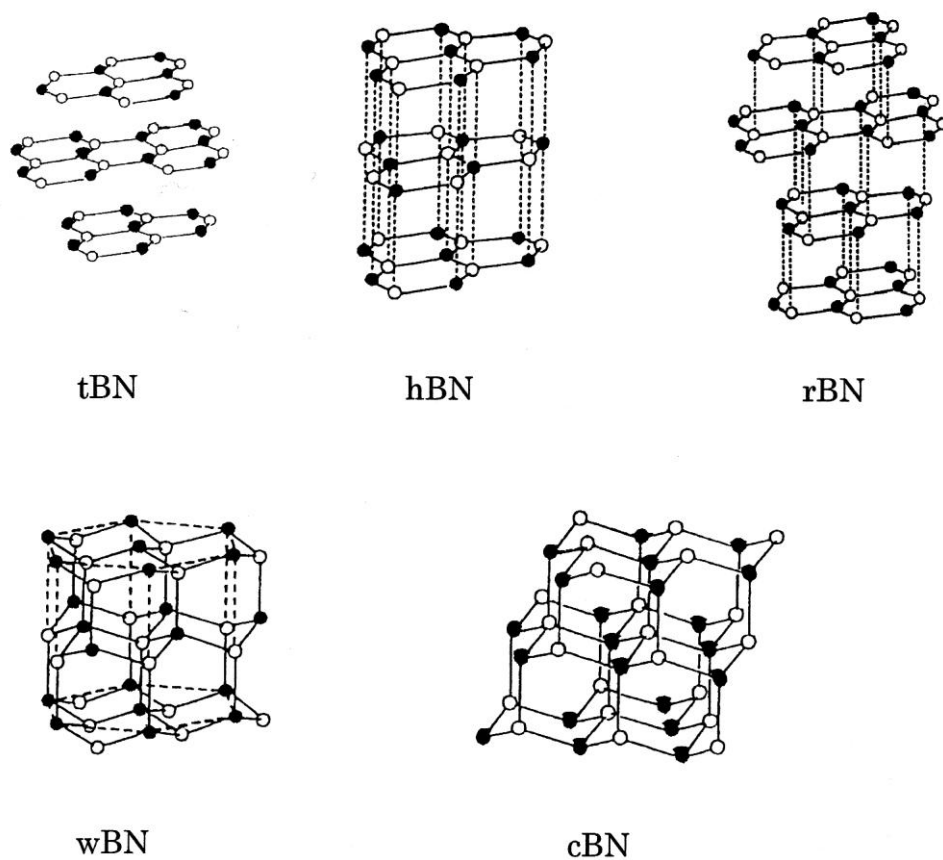


図1-3.1 窒化ホウ素の代表的な結晶系



Speculative BN Pressure-Temperature Diagram

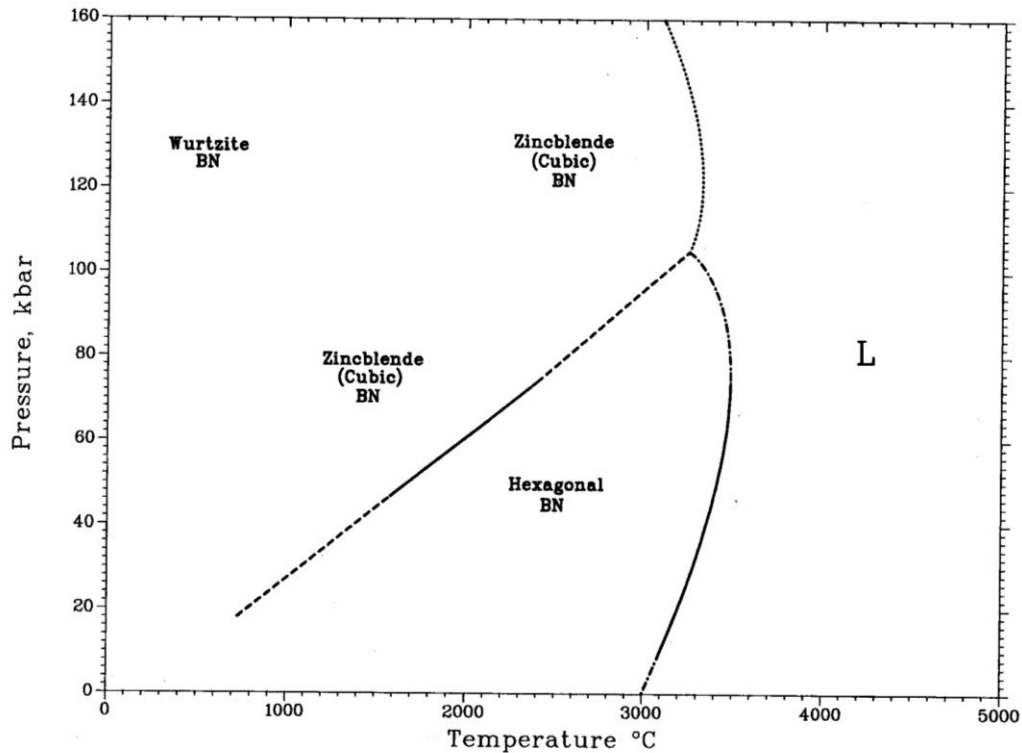


図 1-3.2 窒化ホウ素の温度—圧力状態図（引用：ASM Binary alloy phase diagrams/editor-in-chief Thaddeus B Massalski）

現在の c-BN の合成法では、h-BN のターゲットを使用して、スパタリングを行ったり、ホウ素ターゲットと窒素を反応ガスとしてプラズマを発生させる反応性スパタリング等の方法が行われている。しかし、本来地球上では、ホウ素は、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カルシウムの形で産出している。そこで、これらを酸化物ホウ素（無水ホウ酸）の形にし、水素による還元、熱分解法、熔融塩電解法などにより、無定形ホウ素とする。

一方、本研究で使用しているパルス化直流プラズマでは、非常に還元性の強い水素プラズマが得られる事が徐々に分かってきており、この水素プラズマはマグネシウムの還元性を使用しないと還元できないチタンでさえ、チタニアから還元できることが示されている。そこで、本研究では直流パルス電源とする CVD 装置を用いて、 B_2O_3 に対して H_2 と N_2 を原料ガスとしたプラズマ還元窒化処理を様々な条件で行い、BN 膜を生成させた。

特に生成物の X 線回折による結晶構造の分析により各試料において水素プラズマでの還元が必要であるということが示された。

また、放電条件を変更させることによる生成膜の違いを摩擦磨耗測定果から確認できた。

第2章 プラズマ窒化および成膜装置の設計・製作

2-1 研究目的及び目標

多種多様なワーク形状に対応したプラズマ窒化と c-BN の CVD による成膜を行なうための安価で操作性のよい装置を開発するのを目的として、

- 1) 真空チャンバー
- 2) 真空排気系
- 3) ガス導入系

を、設計し製作する。

2-2 設計と製作方法

1) 真空チャンバー

ステンレス角棒を溶接したフレームにステンレス製の側板を張り合わせる構造としたこの方式のチャンバーの利点は、以下の通りである。(特願 2009-131697 箱型減圧用容器とその製造方法 発明者 鈴木泰之 野田三喜男 中川雅弘)

- ① 全周を溶接して作成する従来の方法に比べて、製作コストを大幅に低減できる
- ② 側板が取り外しできるため、保守や追加工が簡単に行える。
- ③ 必要に応じて、側板を取り外し、のぞき窓や各種測定器、治具等を取り付ける加工が容易にできる。

チャンバーの構成部品は JIS の真空部品の規格に準じたものとし、不具合発生時の部品取替えの際に保守の簡便化や市販品の取付けが可能となるようにした。側面板には 3 箇所に比較的大型の窓を取り付け、内部の状態を把握しやすいようにした。ワーク出し入れの為の扉は正面、側面に各 1 つ設けることにより、大型形状のワークに対する作業を容易に行えるようにした。

このようにして作製したチャンバーをひとつのユニットとし、2 ユニット用意し、ワークサイズに応じて 2 ユニットの連結して大きなサイズのワークにも対応できるユニット構造とした。

この 2 つのチャンバーの連結分離の切替は、2 種類の連結板を取り替えることで行えるようにした。チャンバーを分離し 1 ユニットで使用する場合はしきり板を取り付け、連結し 2 ユニットで使用する場合はリング状の板を取り付けるようにした。

2) 真空排気系

図 2-1 に示すように、ピラニゲージからの出力信号をもとにシーケンサを介して、電磁弁を適宜自動的に開閉し、あらかじめ設定したガス圧力(3 段階に調整可能)を保持するようなプログラムを作成し、成膜時の無人化運転を可能にした。

また、成膜時の放電の偏りによる成膜ムラを改善するために、試料台をモータにより回転できるようにした。モータは AC インバータにより制御されており、回転速度を無段階に調整できるようにした。

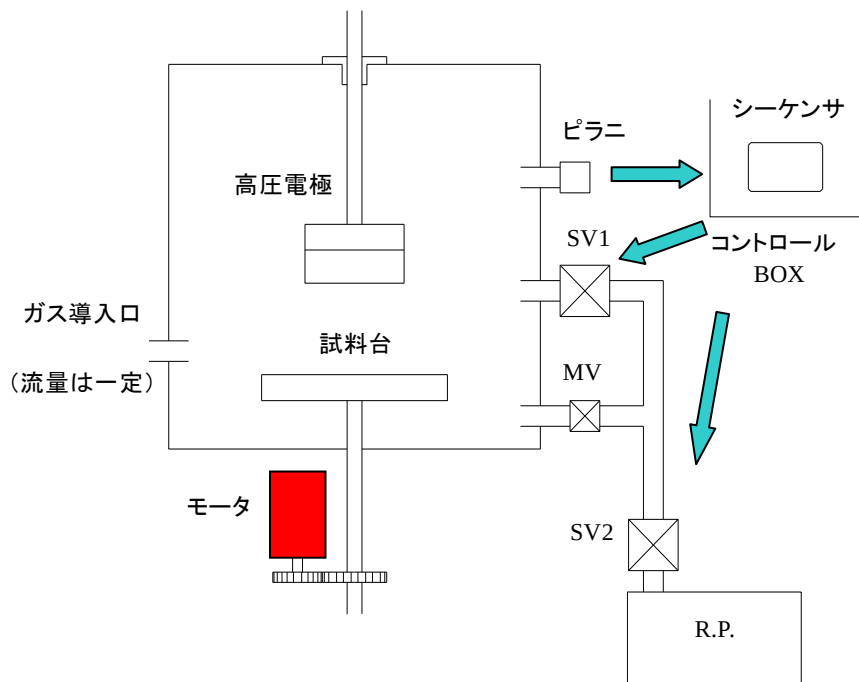


図 2-1 試料台回転機構と成膜時ガス圧力の制御

3) ガス導入系

プラズマ窒化処理に必要な窒素ガスと水素ガス，BN を成膜するために必要となるトリメチルボロン（水素希釈 10%）および CF_4 ガスが任意の流量でチャンバーの中に導入できるようにした。流量の調整は，マスフローコントローラで行ない，ガス圧力は，キャパシタンスマノメーターでモニターしながら設定した圧力に保持できるようにした。

ガスのボンベ庫と供給ユニットは，安全性と操作性を考慮し，必要なガスのボンベを収納し，必要に応じて操作性よく切り替えて供給できるようにした。

図 2-2 にガス圧力・流量調整ユニットの概観を示す。ガスを 4 系統同時に，その流量や圧力を制御することができるようにした。マスフローコントローラや電磁弁などをコンパクトにまとめ，操作性をよくした。

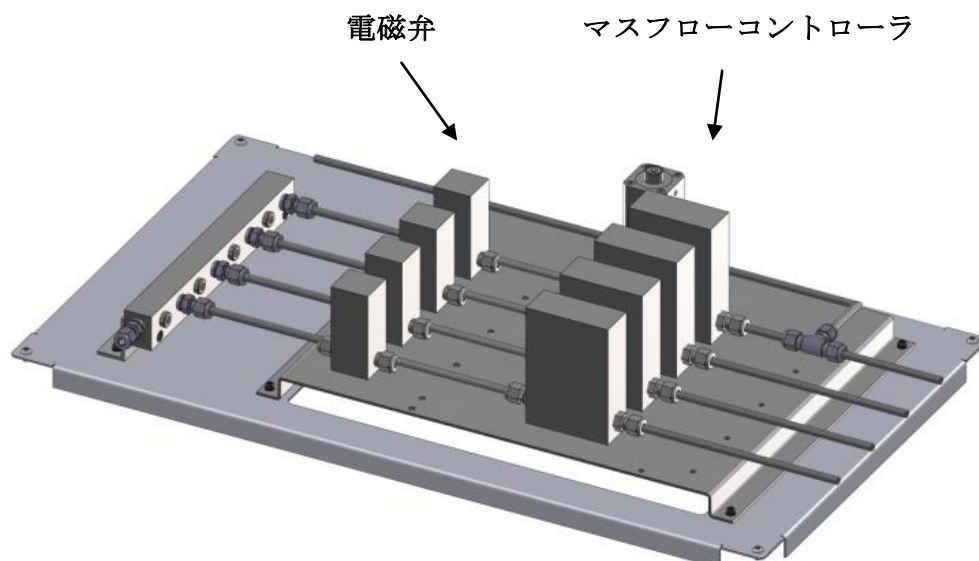


図 2-2 ガス流量の制御ユニット

2-3 製作結果

図 2-3 に、製作した真空チャンバーの前面および背面の写真を示す。前面の操作パネルにより、起動と停止、ワーク温度、真空度、成膜時ガス圧力、などのモニターや設定ができるようになっている。

動作テストを行ない、いくつかの手直しをして、約 5 Pa 以下の真空まで排気できるようになり、第 4 および 5 章で示すような窒化処理や BN の成膜実験が本チャンバーを使用して出来るようになった。



図 2-3 プラズマ窒化および成膜装置の前面

第3章 パルス電源の設計・製作

3-1 研究目的及び目標

図 3-1 に示すように、直流出力を IPM (Intelligent Power Module) で断続し、昇圧トランスで放電に必要な高圧を得る形式で、プラズマ窒化と CVD による BN の成膜時の放電に必要な大容量高圧パルス電源を設計・製作する。

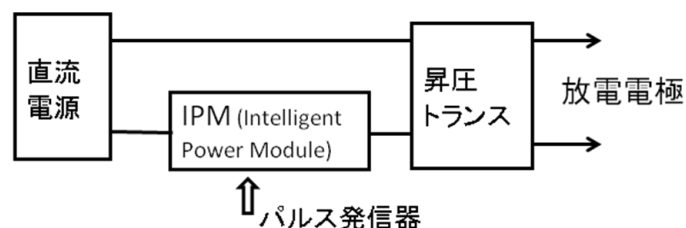


図 3-1 大容量高圧パルス電源の基本構成

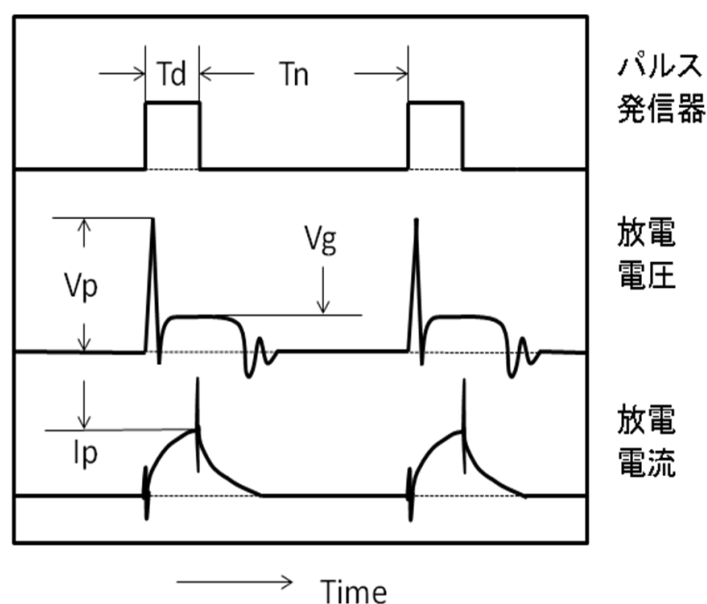


図 3-2 大容量高圧パルス電源により放電しているときの放電電圧および電流と制御用パルス発振器の波形

この方式での放電電圧と電流の波形は、図 3-2 のようになり、この方法のパルスプラズマ CVD は、次のような特徴がある。(特許第 3970236 号 名称:パルス放電によるプラズマ化学気相成長法およびプラズマ化学気相成長装置, 発明者 野田三喜男)

- 1) 放電開始時の非常に大きな電圧により、イオンが部材に打ち込まれ密着性がよくなる。
- 2) 放電時のピークパワーを大きくして、成膜速度を大きくできる。
- 3) 平均の電力は小さいため、プラズマによる温度上昇を少なくできる。

4) パルスの周期とデューティー比を変えることにより、一様で安定な放電状態にすることができる。また、絶縁性の BN 膜が部材表面に堆積した場合、BN 膜が誘電体となる誘電体バリア放電が同時に生じることになり、膜が厚くなった場合でも安定した放電が持続できる。

5) 部材表面に形成される陰極グローを利用するため、つきまわりがよく、複雑な形状の表面や深穴内面のコーティングが容易にできる。

3-2 設計と製作

前項の目的を達成するようなパルス電源の設計・製作を行なった。三相交流の入力を APR (AC Power Regulator : 交流電力調整器) により適当な電圧に変換した後に、三相全波整流用のダイオードモジュールで整流し、電解コンデンサーで平滑化して、連続的に可変出来る直流出力が得られるようにした。

なお、測定機用の 100V の電源を内部に用意することにより、オシロスコープ、パルス発振器などを装置内に設置できるようにするとともに、パルス化と昇圧部分に必要なとなる直流出力も得られるようにした。

上記の平滑回路で得られた直流出力を IPM (Intelligent Power Module) により断続することによりパルス化し、高圧トランスにより昇圧する方式で放電に必要な高電圧が得られるようにした。

パルスの繰り返し周波数とデューティー比 (図 3-2 の波形における $T_d/(T_n+T_d)$) を連続的に変えるためのパルス信号は発振器 (ファンクションジェネレータ) から入力するようにし、高圧部分からはフォトカプラにより電氣的に絶縁するようにした。

IPM、フライホイールダイオードおよびスナバー回路の一部は、スイッチング動作の際に発熱をするため、各部品をヒートシンクに取り付け水冷した。

主要機器である APR (交流電力調整器) および IPM からの異常信号を検出し、表示と遮断により保護できるようにするとともに、冷却水供給異常についても表示と停止により装置の破損が防げるようにして、使用上の安全性についても配慮した。

高電圧パルスの出力の極性は、スイッチにより切り替えられるようにした。出力電圧は $10\text{ M}\Omega$ と $10\text{ K}\Omega$ の抵抗で分圧し、電流は $1\text{ }\Omega$ の抵抗の電圧降下でモニターし、オシロスコープで表示できるようにした。

今回製作したパルス電源は、内部のリレー回路により装置内の異常を検出し、アラームを表示するとともに、APR の動作を停止する機能を持たせた。以下に各異常状態における動作を示す。

1. APR (交流電力調整器) 異常

APR 本体からのエラー出力を検出すると、集合表示灯の『APR 異常』が点灯するようにし、併せて、APR への入力を切断することにより、APR が動作しないようにした。

2. IPM (インテリジェントパワーモジュール) 異常

IPM からのエラー出力を検出すると、集合表示灯の『IPM 異常』が点灯する。併せて、APR への入力を切断することにより、APR が動作しないようにした。

3.冷却水供給異常

フロースイッチからの冷却水の供給を検出すると、集合表示灯の『冷却水供給異常』が点灯する。併せて、APR への入力を切断することにより、APR が動作しないようにした。

3-3 製作結果

図 3-3 に、製作した高電圧パルス電源の前面の図と写真を示す。ボタンやスイッチの機能は表 3-1 に示す。

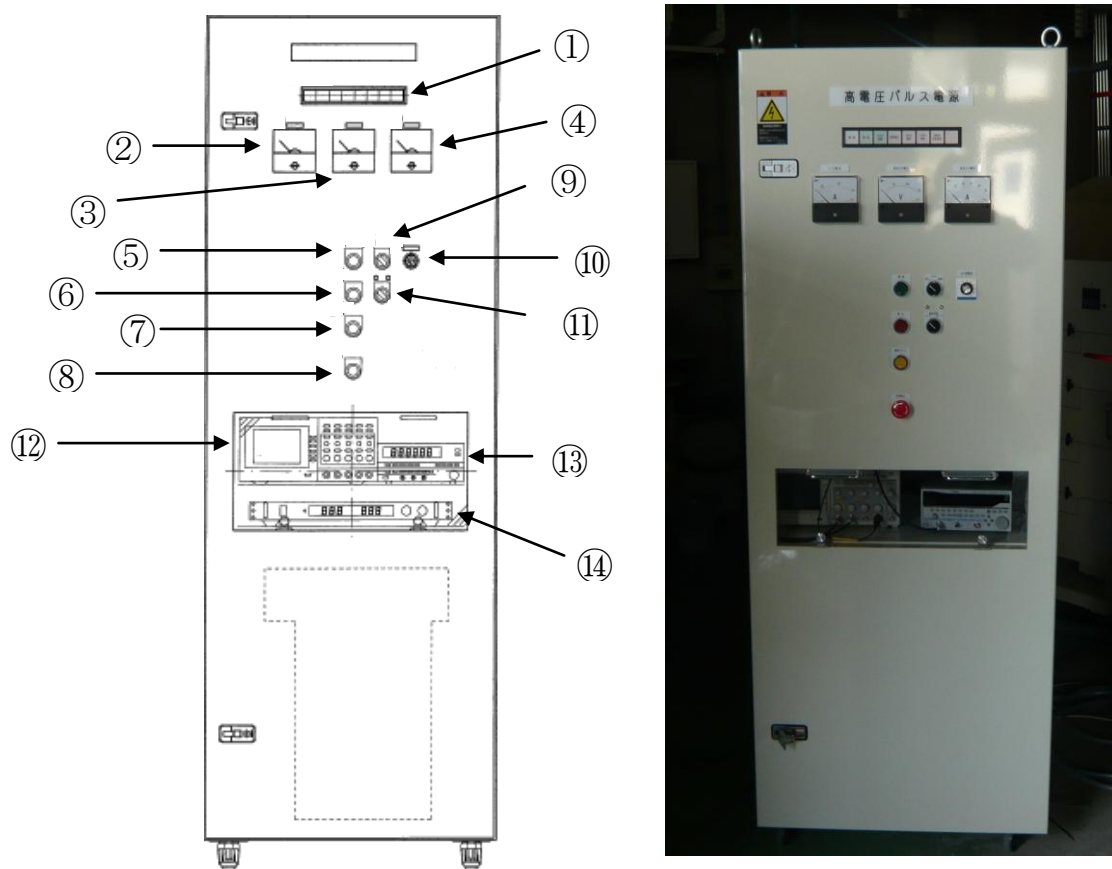


図 3-3 製作した高電圧パルス電源の図と写真

表 3-1 図 3-3 に示した高電圧パルス電源のボタンやスイッチの機能

番号	名称
①	集合表示灯
②	入力電流
③	直流入力電圧
④	直流入力電流
⑤	運転
⑥	停止
⑦	異常リセット
⑧	異常停止
⑨	APR / 停止 起動
⑩	出力調整器
⑪	極性切換 / アノード カソード
⑫	オシロスコープ
⑬	ファンクションジェネレータ（発振器）
⑭	他の測定機用スペース

図 3-3 と表 3-1 に示した高電圧パルス電源の運転操作を確認し、取扱説明書を、次のようにして作成した。

1. 冷却水を流します。
2. 全てのブレーカー及びサーキットプロテクター(ELB, NFB, CP)を投入します。
このとき、集合表示灯の『電源』が点灯します。
3. 操作パネル面の「極性切換」選択スイッチで、「アノード」又は「カソード」を選択します。
このとき、スイッチ上部の選択されている極性のうちどちらかの表示が点灯します。
4. 操作パネル面の非常停止押釦が復帰していることを確認し、「運転」押釦スイッチを押します。
このとき、集合表示灯の『運転』が点灯します。
5. 発振器の周波数およびデューティー比を設定します。
このとき、発振器の OUTPUT『ON』スイッチが点灯していることを確認します。
6. 操作パネル面の「APR 停止/起動」スイッチを起動にします。
このとき、集合表示灯の『APR 起動』が点灯します。
7. 操作パネル面の「出力調整」ボリュームで、操作パネル面上部のメータを確認しながら、出力の調整を行います。

第4章 プラズマ窒化処理

4-1 研究目的及び目標

第3章で述べたパルス電源を使用したパルスプラズマの特徴である大きなピークパワーと高電圧を利用して、低温・短時間での窒化処理ができるようにする。このために、次のことを目標に行なう。

(1) 低温でのプラズマ窒化処理技術の確立

一般の構造用部材として使用されている、SK 材や合金鋼 (SUJ,SKD,SCM など) へのプラズマ窒化処理を種々の処理条件で行い、目標としている 400 °C 程度でのプラズマ窒化処理が低歪みで出来るようにする。

(2) 短時間でのプラズマ窒化処理技術の確立

種々の処理条件によりプラズマ窒化を行ない、プラズマ窒化処理時間と窒化層厚さの関係を明らかにし、目標としている低温・短時間 (400 °C, 2 時間) のプラズマ窒化処理で、有効窒化層深さが 0.2 mm 以上になるような処理条件を確立する。

4-2 実験方法

第2章で述べたチャンバー内に、図 4-1 に概略を示すように、放電用の陽極を設置し、試料を陰極にしてパルス電源を用いて放電し、電極間にプラズマが生成できるようにした。チャンバー内をロータリーポンプで真空にした後、 N_2 と H_2 の混合ガスをマスフローコントローラで設定した流量で流入し、設定した圧力で電極間の放電を行なった。

試料は、ヒーターで加熱できるようにし、設定した温度でプラズマ処理ができるようにした。試料の温度は、放射温度計でモニターした。

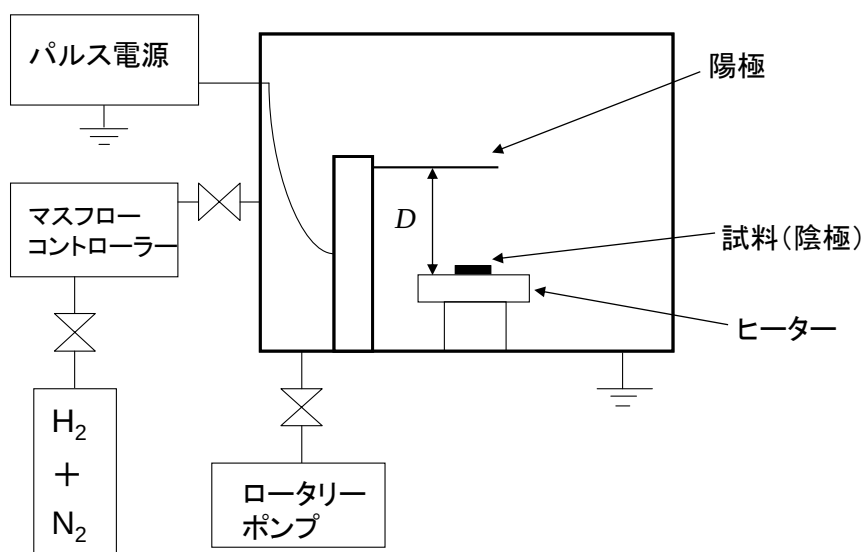


図 4-1 プラズマ窒化の実験装置の概略

4-3 研究成果

4-3-1 使用ガス（窒素と水素の混合比）

図 4-1 に示す装置で、窒素と水素の混合ガスによりプラズマを生成し SK3 の部材に窒化処理を行なった。パルス放電により部材の温度（処理温度）が 400 °C になるようにプラズマを生成し、処理時間は 1 時間とした。

窒素ガスのみでプラズマ窒化を行なった場合は、効果が少なく、部材の硬度が処理前の硬度（約 7.5 GPa）より焼き戻しにより低下した。また、窒素ガスに対する水素ガスの割合を多くし 50 %程度にすると、表面の硬度は高くなるが、内部の硬度が未処理の場合に比べて低下した。これらの実験を繰り返し、窒化処理が最も有効で、表面と内部の硬度がともに高くなるのは、窒素が 80 %で、水素が 20 %の割合の程度であることが明らかとなった。

図 4-3-1 に、窒素が 80 %で水素が 20 %の割合の混合ガスによりプラズマ窒化を行なった場合の硬度を示す。硬度の測定は、ナノインデントを用いて行ない、試料表面から圧子を押込み、最大押し込み深さ（ $h_{\max}$ ）に対する押し込み硬さ（ H_{IT} ）を測定した。このとき、押し込み荷重を大きくしていくことにより最大押し込み深さ（ $h_{\max}$ ）を大きくしていき、 $h_{\max}$ が大きくなるにつれて、表面から内部への硬度変化が分かるようにした。

図 4-3-1 の結果は、窒化処理をしない無処理の試料にくらべて、窒化処理をすると、表面の硬度が約 7.5 GPa から 11.5 GPa に上昇することを示している。また、表面から $h_{\max}$ が大きくなるにつれて硬度が低下するが、約 2000 nm (2 μ m)の深さまで無処理に対する硬度が高くなっている。

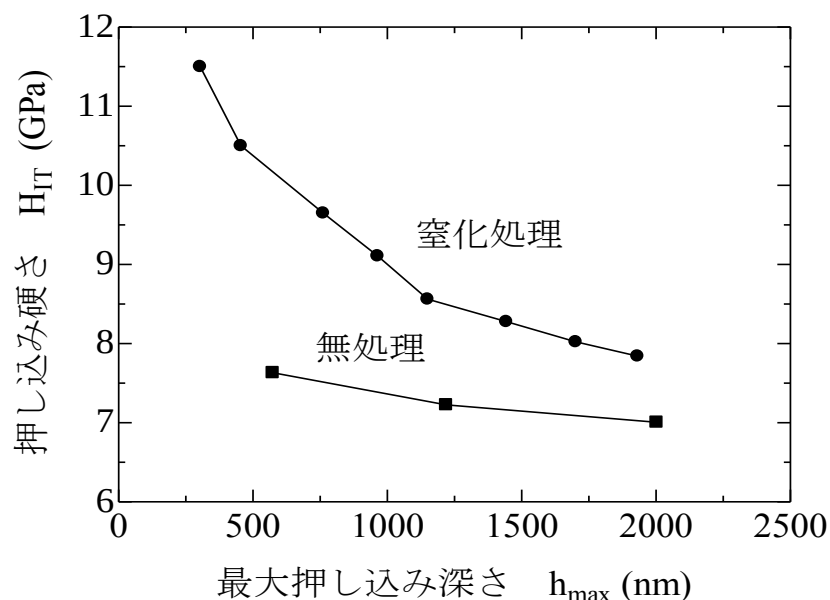


図 4-3-1 窒素 80%，水素 20%の混合ガスでプラズマ窒化した試料の、表面からの最大押し込み深さ（ $h_{\max}$ ）に対する押し込み硬さ（ H_{IT} ）

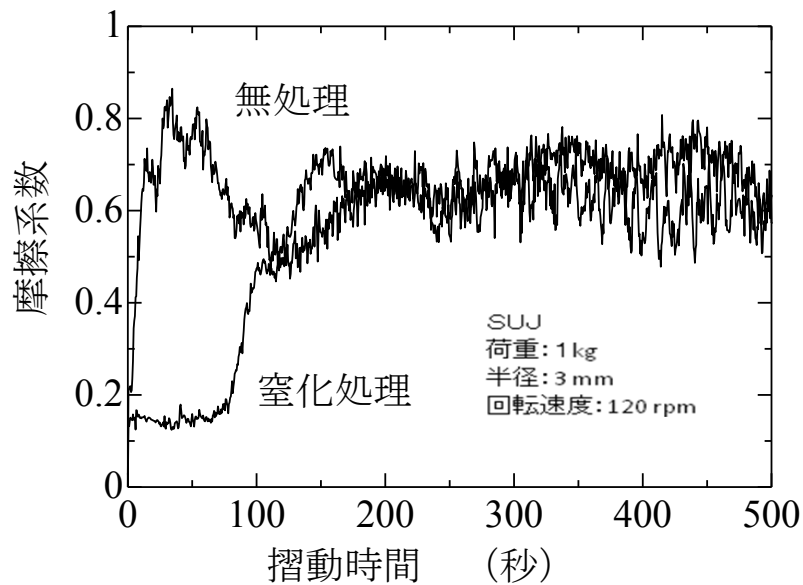


図 4-3-2 図 4-3-1 に示した、窒素 80%，水素 20%の混合ガスでプラズマ窒化した試料の摩擦摩耗試験

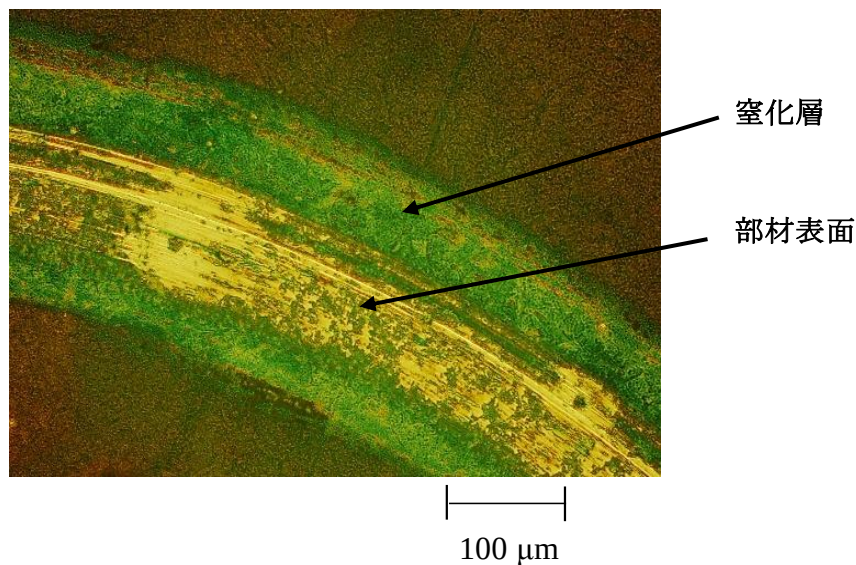


図 4-3-3 図 4-3-2 の摩擦摩耗試験をしたときの摩耗痕

図 4-3-2 と図 4-3-3 に、図 4-3-1 に示した、窒素 80%，水素 20 %の混合ガスでプラズマ窒化した試料の摩擦摩耗試験の結果と摩耗痕の写真を示す。無処理の場合の摩擦係数が 0.6 程度であるのにくらべ、窒化处理をすると表面に摩擦係数が 0.2 程度の層が形成され 100 秒程度の摺動により摩耗していることが分かる。摩耗痕の幅と使用した SUJ のボールの半径から算出した窒化層の厚さは、8 μm の程度であった。

なお、以上のことから、以下の実験はすべて窒素 80%，水素 20 %の混合ガスでプラズマ窒化を行なった。

4-3-2 ガス圧力

図 4-3-4 に、ガス圧力を 0.5 から 2 kPa に増加させた場合の違いについて調べた結果を示す。部材は、前項と同様 SK3 とし、パルス放電で部材の温度（処理温度）は 500 °C となるようにプラズマを生成した。処理時間は 6 時間とした。硬度 (H_{IT}) の測定は、窒化処理した試料を切断して切断面を研磨した後、切断面の表面をナノインデントにより同一荷重で測定した。

この結果、図 4-3-4 に示すように、表面付近では、2 kPa で窒化した場合の方が 0.5 kPa で窒化した場合にくらべて硬度が大きくなるが、内部では差がないことがわかった。

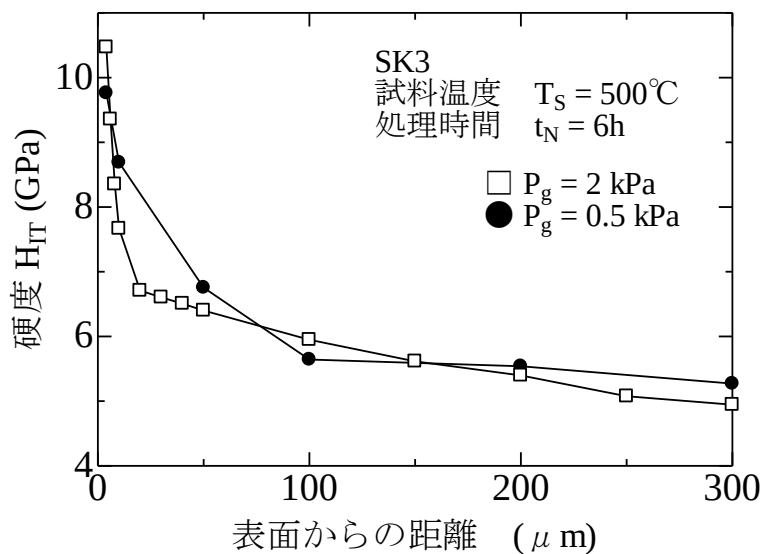


図 4-3-4 プラズマ窒化時のガス圧力を 0.5 から 2 kPa に高くしたときの試料断面の硬度

4-3-3 窒化時間

図 4-3-5 に、窒化処理の時間を 3 から 6 時間に増加させた場合の違いについて調べた結果を示す。部材は、前項と同様 SK3 とし、部材の温度（処理温度）が 500 °C になるようにプラズマを生成した。ガス圧力は 2 kPa とした。硬度 (H_{IT}) の測定は、窒化処理した試料を切断して切断面を研磨した後、切断面の表面をナノインデントにより同一荷重で測定した。

この結果、図 4-3-5 に示すように、表面付近では、6 時間窒化した場合の方が 3 時間窒化した場合にくらべて硬度が大きくなるが、内部では差がないことがわかった。

4-3-4 試料温度

図 4-3-6 に、窒化処理時の部材温度を 300 と 520 °C にした場合について、前項と同様に、切断面の硬度を測定した結果について示す。部材は、前項と同様 SK3 とし、上記の試料温度になるようにプラズマを生成した。窒化処理時間は 6 時間とした。

この結果、520 °C で窒化処理をした場合は、表面付近の最大硬度が約 10 GPa 程度であったのに対して、300 °C で窒化処理をしたサンプルは約 8 GPa 程度となり、窒化処理時の温

度を高くすると表面硬度が高くなる。試料の内部では、520 °Cで窒化処理をした場合は 5 GPa 程度であるのに対し、300 °Cで窒化処理をした場合は 7 GPa 程度であり処理前とほぼ同じ硬度になっている。また、520 °Cで窒化処理をした場合は、300 °Cで窒化処理をした場合にくらべ、内部まで硬度の増加がみられる。

これらのことは、窒化処理は温度が高いほど表面硬度が高くなり、内部まで窒化が進むことを示している。また、高温で窒化処理をすると、焼なましにより内部の硬度が低下することを示している。

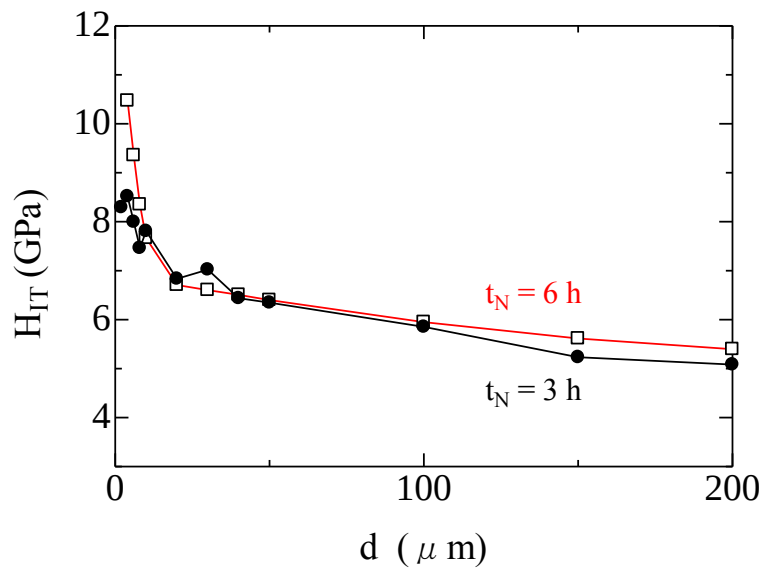


図 4-3-5 プラズマ窒化時間を 3 から 6 時間にしたときの試料断面の硬度

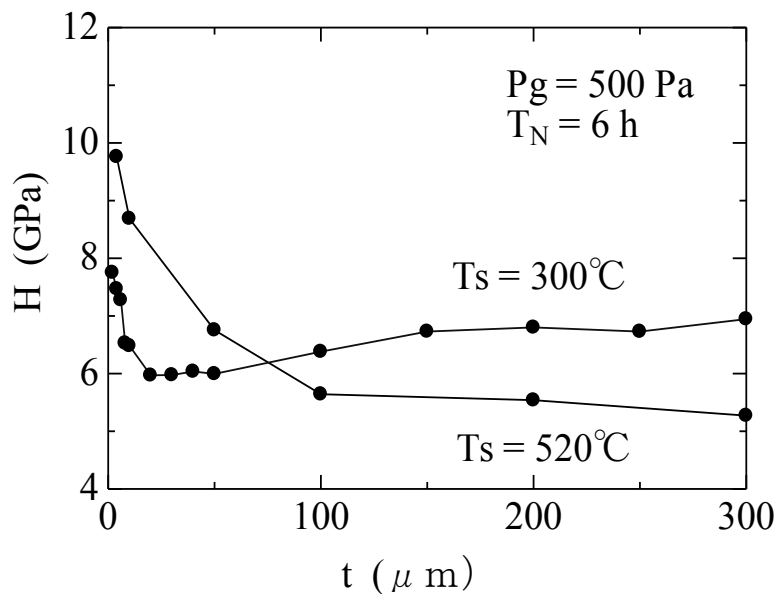


図 4-3-6 プラズマ窒化時の部材温度を 300 および 520°Cにしたときの、試料断面の表面からの深さ (t) に対する硬度 (H)

4-3-5 試料の材質

前項までの結果から、安価な材料である炭素鋼（本研究では SK3）を用いて窒化処理の実験を行ってきたが、焼なまし耐性が低いため、目標としている 400 °C での窒化処理を行なうと内部の硬度が低下することが明らかとなった。この欠点を解消するため、ここでは、400 °C に昇温しても硬度が低下しない合金鋼で実験した結果について示す。使用した部材は、金型用に使用されている SKD11 と SKD61、軸受用に使用されている SUJ2 の 3 種類とした。

プラズマ窒化処理の条件は、窒化処理の温度および時間は、それぞれ目標としている 400 °C および 2 時間とした。窒化処理後の硬度の測定は、前項までと同様に、切断・研磨した断面を、マイクロビッカース硬度計を用いて測定した。

図 4-3-7 に、これらの合金鋼の窒化処理後の断面の硬度 (Hv) を表面からの距離 (d) に対して示す。表面付近の硬度は、SKD11 が 1,200 Hv となり最も高くなっており、次いで、SKD61 と SUJ2 が 800 Hv 程度になっている。また、SKD11 が比較的内部まで硬化されており、目標としている 0.2 mm (200 μ m) まで硬度の上昇がみられる。

これらの材質による処理効果の違いを考えるため、表 4-3-1 にこれらの合金鋼の成分を示す。この表から、最も効果があり硬度が高くなった SKD11 が最も多く Cr を含有している。従って、文献などで述べられているように、窒素に対する親和性が大きく高硬度の窒化クロムが生成される Cr の含有が窒化処理の効果を高めていると考えられる。

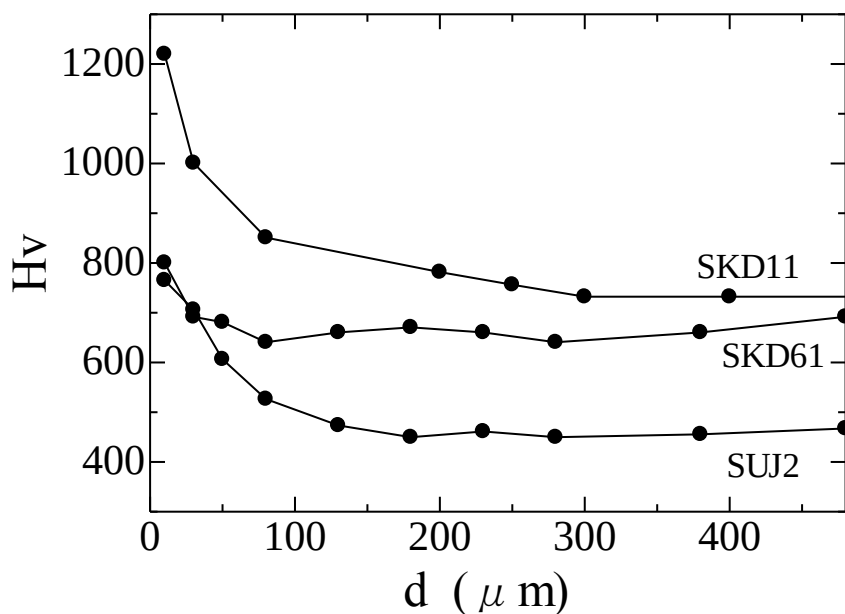


図 4-3-7 合金鋼 (SKD11, SKD61, SUJ2) の窒化処理後の表面からの深さ (d) に対する硬度 (Hv)

表 4-3-1 使用した合金鋼の化学成分表（主要成分のみ抜粋）

	化学成分(%)		
	C	Cr	Mo
SUJ2	0.95～1.10	1.30～1.60	–
SKD11	1.40～1.60	11.00～13.00	0.80～1.20
SKD61	0.32～0.42	4.80～5.50	1.00～1.50

4－3－6 試料表面からの窒素の侵入

図 4-3-8 に、EPMA で測定した、SK3 の試料温度を 300 から 500 ℃まで変えて窒化処理した試料の表面からの窒素のスペクトルを示す。窒素（N）のピークが 300 ℃ではみられず、400 および 500 ℃になるとみられるようになる。このことは、窒化処理を有効にするためには、400 ℃以上の温度にすることが有効であることを示している。

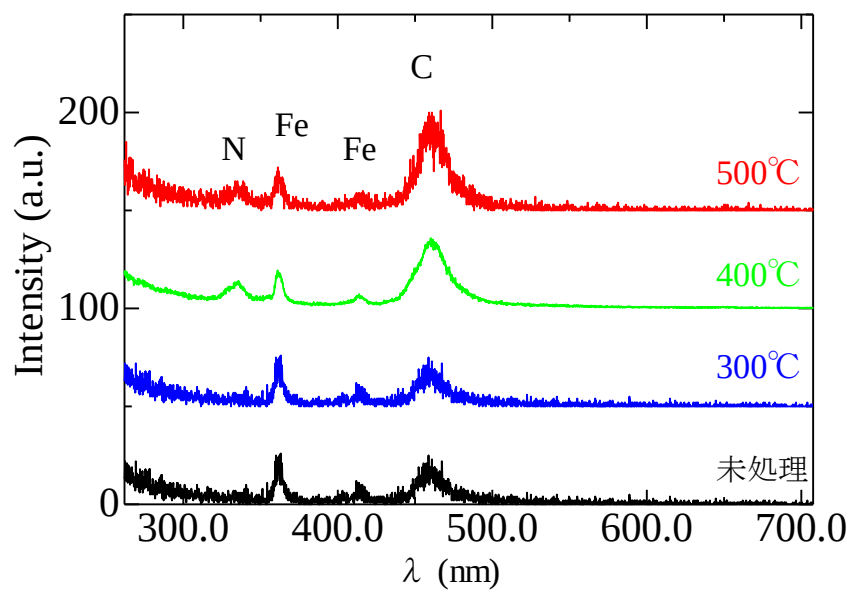


図 4-3-8 EPMA で測定した、窒化処理温度を 300 から 500℃まで変えたときの試料表面からの X 線の波長（ λ ）に対する強度（スペクトル）

第5章 BNの成膜

5-1 窒素とTMB（トリメチルボロン）を原料ガスにしたBN膜の堆積

5-1-1 研究目的および目標

窒素とTMB（トリメチルボロン）を原料ガスにして、第3章にて述べたパルス電源を使用したパルスプラズマCVDによりc-BNとh-BNの混在するBN膜を部材に密着性よく堆積し、高硬度（1,800 Hv, 19 GPa以上）で摩擦係数の小さいBN膜のコーティングができるようにすることを目的とする。

なお、今年度は、必要な成膜装置や測定機器の納入が遅れ、実験期間が極端に短いため、成膜の可能性を調べるための予備実験の程度とした。

5-1-2 実験方法

第2章で述べたチャンバー内に、図5-1-1に概略を示すように、水冷してある放電用の陽極を設置し、試料を陰極にしてパルス電源を用いて放電し、電極間にプラズマが生成できるようにした。チャンバー内をロータリーポンプで真空にした後、 N_2 とTMB（トリメチルボロン）の混合ガスをマスフローコントローラーで設定した流量で流入し、設定した圧力で電極間の放電を行なった。試料（試験片）は、SKD11とした。

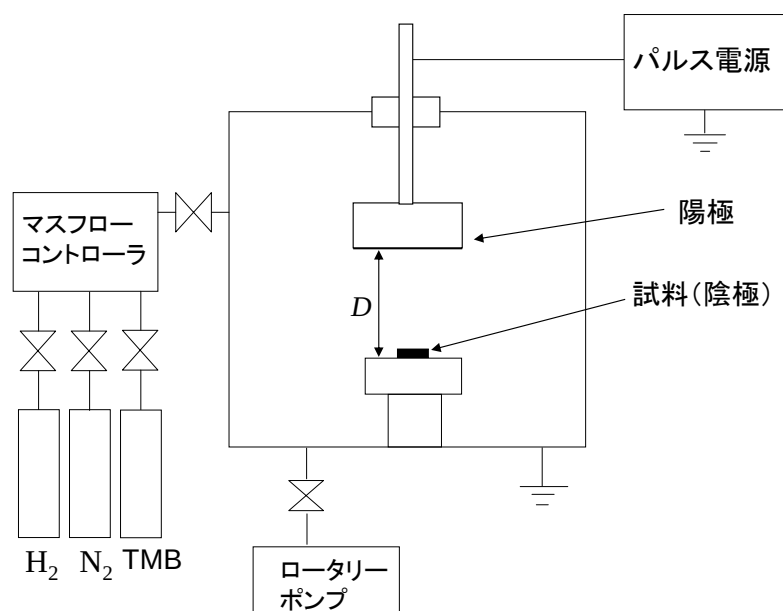


図 5-1-1 BN 膜の堆積に用いた実験装置の構成の概略

SKD11 の試験片上への成膜は、次の手順で行なった。

- ① 試料表面のクリーニング：水素プラズマで 30 分間処理を行なった。
- ② 窒化処理：窒素（80 %）と水素（20 %）の混合ガスによるプラズマで 30 分間処理を行なった。
- ③ BN 膜の堆積：上記窒化処理後、TMB（水素希釈 10 %）と窒素（水素希釈 10 %）の混合ガスによるプラズマで約 15 分間成膜を行なった。

5-1-3 成膜結果

図 5-1-2 に、ボール・オン・ディスク摩擦摩耗試験機による測定結果を示す。図 5-1-3 に示す摩耗痕の光学顕微鏡像と対応させると、表面の堆積層が 20 秒程度で摩耗し 0.6 程度の摩擦係数になった後、100 秒程度で部材表面の摩擦係数である 0.7 程度になったと推定される。

図 5-1-3 に示す摩耗痕は、成膜過程から考え、BN 堆積層、窒化層、部材表面、からなる三層構造になっていると考えられる。表面の BN 層は、摩擦摩耗試験の衝撃により、多数のクラックが発生しており、一般に言われているように、大きな内部応力による破壊が生じていると思われる。

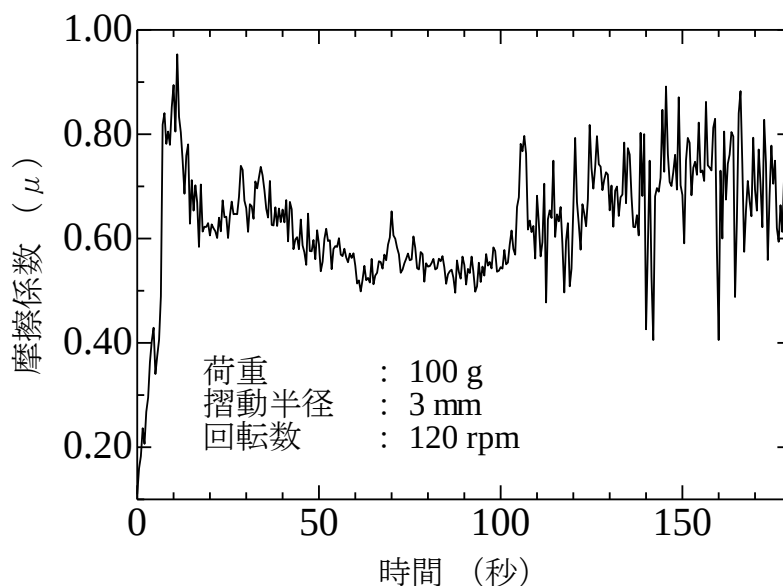


図 5-1-2 摩擦摩耗試験機による測定結果

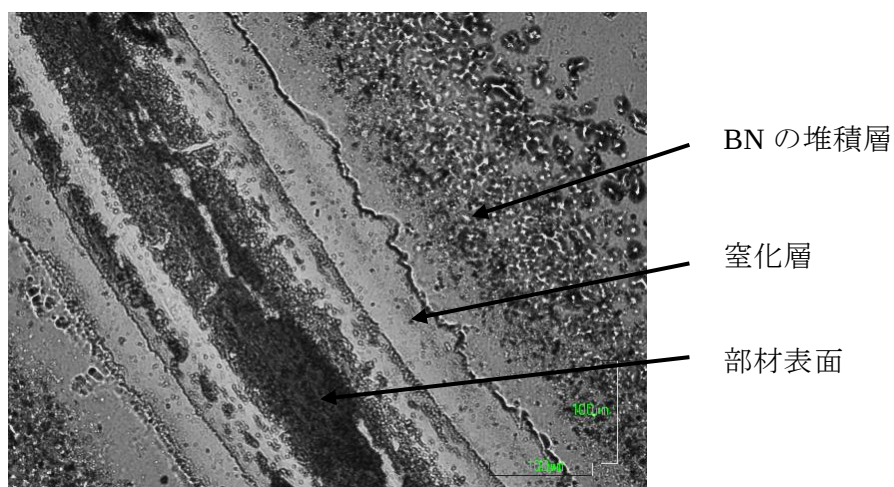


図 5-1-3 摩擦摩耗試験機による摩耗痕

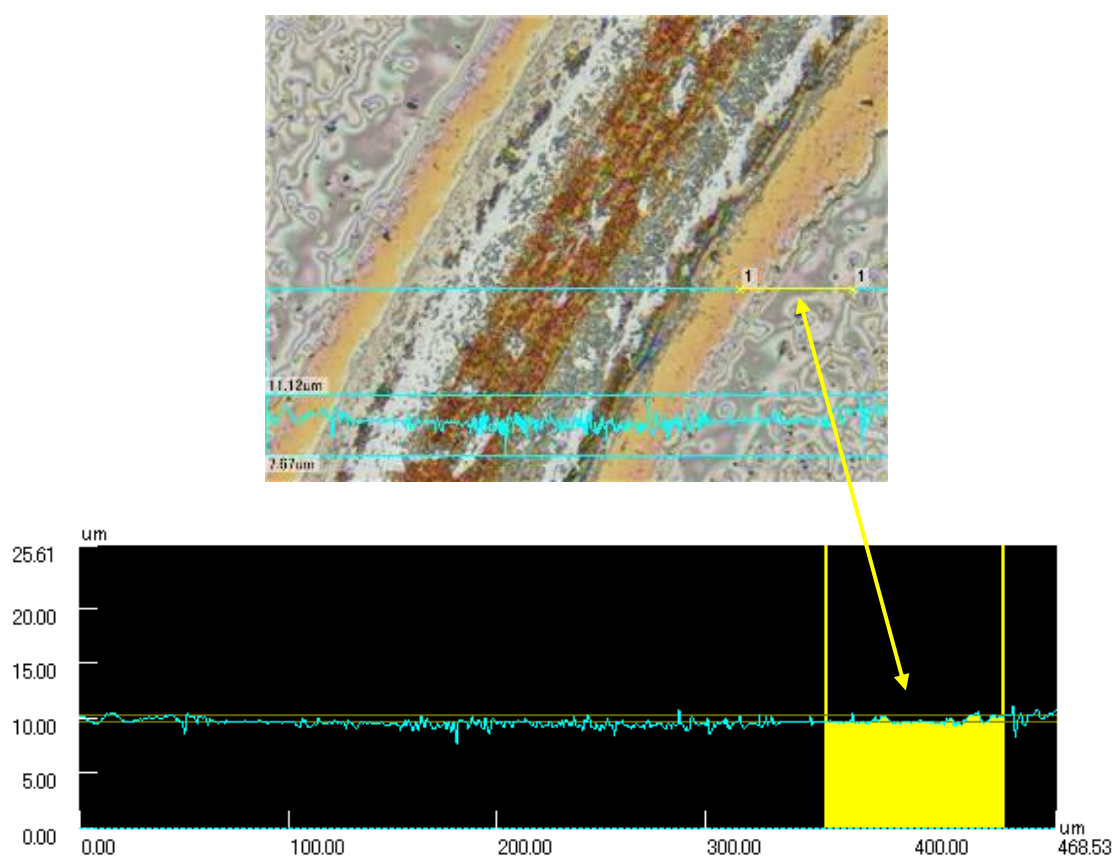


図 5-1-4 レーザ顕微鏡による摩耗痕の断面プロファイル

図 5-1-4 に、レーザ顕微鏡による、図 5-1-3 に示した摩耗痕の断面プロファイルを示す。この結果の計測から、BN 膜と思われる表面層の厚さは、約 $0.5\ \mu\text{m}$ であった。

図 5-1-5 に、スクラッチ試験機により、最大荷重 100 N、スクラッチスピード 5 mm/min、スクラッチ距離 8 mm、荷重スピード 62.4 N/min でスクラッチしたときの痕跡を示す。図 5-1-3 と対応させて推定すると、約 26 N 程度で BN 層が剥がれ、約 60 N 程度で窒化層がなくなり部材表面が露出するようになっていると考えられる。

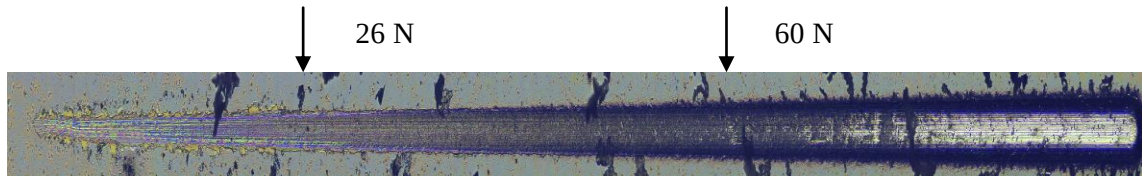


図 5-1-5 スクラッチ試験機によりスクラッチした試料表面

以上のことから、BN 膜が成膜されていると推定されるが、ナノインデントにより膜の硬度を、荷重 5 mN、最大押し込み深さ ($h_{\max}$) 623 nm で測定したところ、押し込み硬さ (H_{IT}) が 516 N/mm^2 となり、柔らかい膜になっていることが分かった。従って、c-BN は含まれていないと考えられ、今後成膜条件や方法を大きく変えながら開発を進めていく必要がある。

5-2-1 BN の成膜

ホウ酸 (H_3BO_3) は大気圧 171°C において分解点に達し無水ホウ酸 (B_2O_3) を形成する。この過程を用いて形成された酸化物 (B_2O_3) を水素プラズマ、窒素プラズマにより還元窒化し、BN 系膜を成膜することを試みた。その結果 SUS304 上に精度よくホウ酸を成膜できることが確認された。

プラズマ還元窒化処理後の試料分析を行ったところ、僅かながら B 及び c-BN が確認できた。可視的にも白色の H_3BO_3 が放電後には B 特有の黒色に変色したことが確認できた。

生成膜を削りとり、粉末法での解析を試みたが膜が高硬度であったため摂取不可能であった。これらの結果より H_3BO_3 を試料とした酸化物の還元窒化 (BN 系の成膜) が可能だと考えられる。しかし、生成された膜は表面が凸凹であるために薄膜としての機械的性質を評価することが困難であった。これは放電前の試料において、ホウ酸の量が多いことからプラズマ処理中に熱の作用でホウ酸が島状に隆起しながらガラス化や反応が起こったことが要因だと考えられる。

5-2-2 成膜された薄膜のラマン分光による評価

SUS304 基板上にホウ酸をコーティングした試料に対してプラズマ還元窒化処理を試み、出来上がった膜をラマン分光法によって評価した。ラマン分光法の結果を、図 5-2. 1 に示す。ラマンのピークから、c-BN や h-BN、FeB が確認できた。しかしラマン分光法では、ノイズが大きく、BN 相の確認が決定的でないことから、次に赤外分光法により評価を行った。

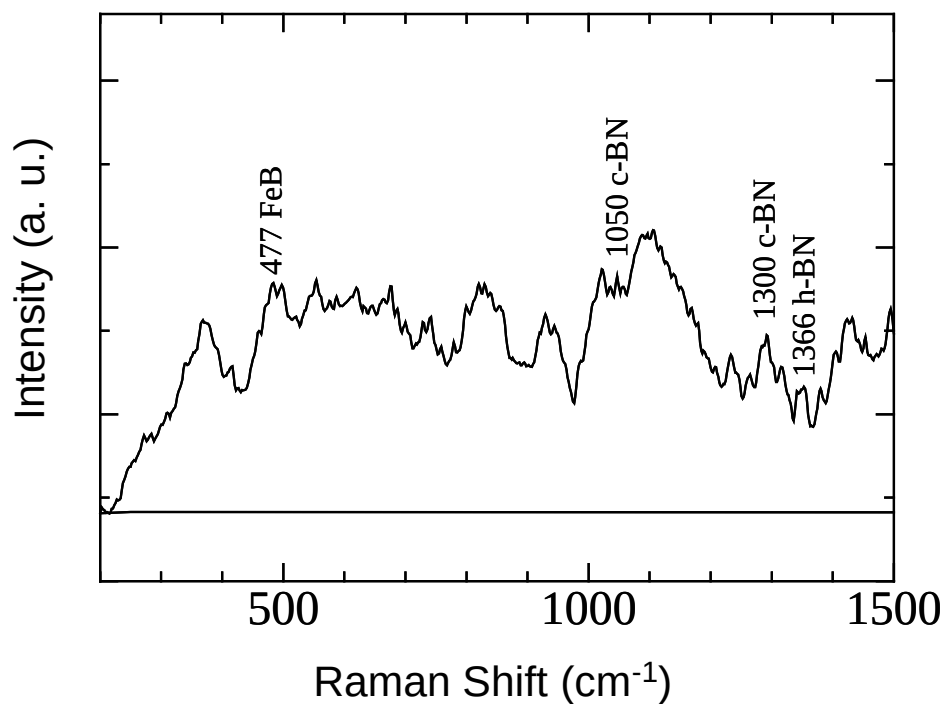


図 5-2.2 H_3BO_3 をプラズマ窒化処理による薄膜のラマン分光の結果

5-2-3 成膜された薄膜の赤外分光による評価

SUS304 基板上にホウ酸をコーティングした試料に対してプラズマ還元窒化処理を試み、出来上がった膜を赤外分光法によって評価した。使用した分光器は、堀場製作所製のフーリエ赤外分光装置 FT-720 である。赤外分光法の結果を、図 5-2.2 に示す。赤外線分光法のピークから、h-BN が確認できたが、c-BN は確認できなかった。

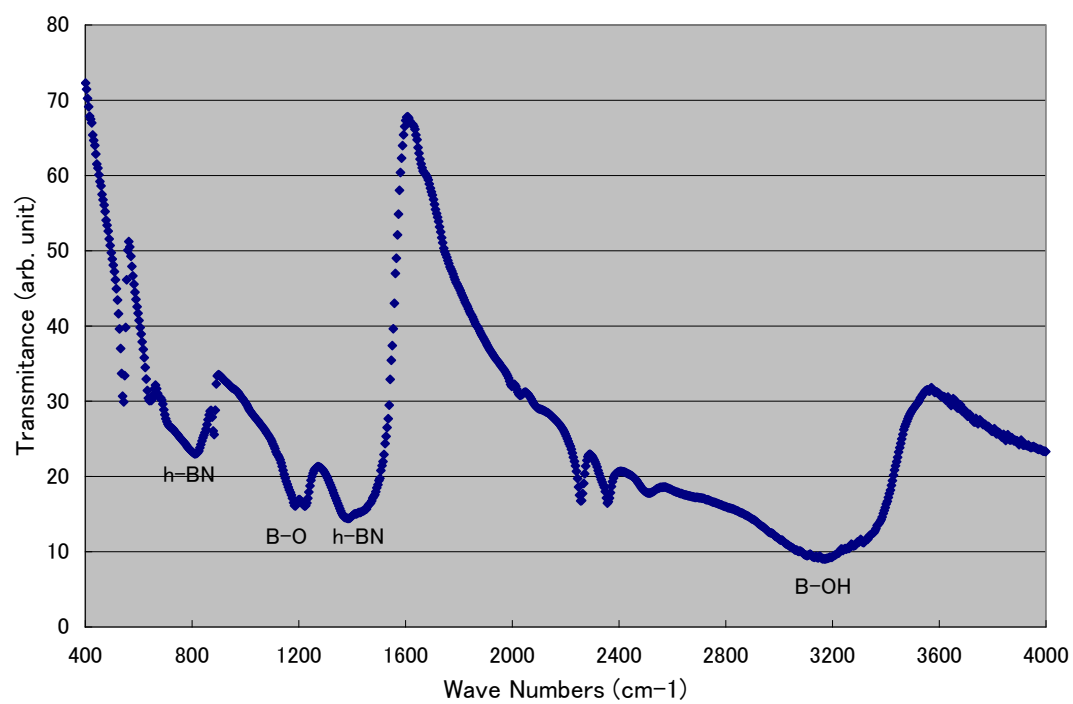


図 5-2. 3 H_3BO_3 をプラズマ窒化処理による薄膜の赤外分光の結果

第6章 総括

プラズマを生成する放電をパルス化し、パルスのピークパワーを著しく大きくすることにより低温・短時間処理を可能にする新しいプラズマ窒化処理技術の開発を目的として、真空チャンバーや高電圧パルス電源などのプラズマ窒化処理装置を設計・製作し、プラズマを生成するための放電条件やガスの種類と圧力、窒化処理の時間や温度などの処理条件、対象とする部材の材質、などを変えながら実験と検討を行ってきた。

その結果、フレームと側板からなるユニット化した真空チャンバー、真空排気とプラズマ処理時のガス圧力の制御、大きなピークパワーを得ることのできる大容量高圧パルス電源の設計・製作などにより、安価で使用しやすいプラズマ窒化装置を設計・製作することができた。

この新しく設計・製作したプラズマ窒化処理装置により窒化処理の実験を行ない、窒素が 80 %で水素が 20 %程度の割合のガスを使用することにより、有効な窒化処理ができることをまず明らかにした。次いで、ガス圧力、窒化時間、窒化時の部材温度、窒化処理をする部材の材質、などについての実験を行なった。

その結果、低温(400 °C以下)、短時間(2 時間)でのプラズマ窒化処理で、窒化層厚さが 0.2 mm 以上になるような処理方法を確立する、という目標に対しては、Cr を多く含有する SKD11 では、ほぼ達成できつつある。しかし、用途を広げるために、他の材料に対する処理方法も考えていく必要があり、窒化処理中に生ずる焼き戻しによる硬度の低下を防ぐ方法も熱処理の問題とともに総合的に対処できるようにしなければならない。今後、より大きなピークパワーのプラズマにする、パルスの周波数とデューティー比による変化を調べる、ナノパルスバイアス電圧を部材へ加える、などの方法により硬度と侵入深さを増大させることを実験しながら開発をすすめていく予定でいる。

一方、目標としていた、高硬度(1,800 Hv 以上)の c-BN 膜を密着性よくコーティングする処理方法に関しては、主要設備・備品の納入が遅れ、実験期間が短かったため、予備実験の程度しかできなかったが、成膜の可能性についてのある程度の検討はできた。

窒化処理をした SKD11 の部材上に、TMB(トリメチルボロン)と窒素の混合ガスで成膜を試みた結果、硬度が低く目標値を達成できていない。これは、c-BN は高温相であり、一般的には 1,000 °C 程度で成膜されているのに対し、低温での成膜になったことに起因している。

- (1) ホウ酸(H_3BO_3)を SUS304 上にコーティングしたものを試料としたプラズマ還元窒化処理において BN 系薄膜が生成されることが試料分析により示された。
- (2) ホウ酸(H_3BO_3)を SUS304 上にコーティングしたものを試料としたプラズマ還元窒化処理において生成される BN 系薄膜は、赤外線分光では h-BN であるとの結果を得た。赤外線分光の結果を重視すると、薄膜は現状では h-BN である可能性が高い。今後、さらに研究を進めて、c-BN が得られる条件をさらに探る必要がある。

