

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「アルミ合金自動車部品耐久性向上のための高密度プラズマ窒化技術開発」

研究開発成果等報告書

平成24年 3月

委託者 関東経済産業局
委託先 公益財団法人やまなし産業支援機構

目 次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	
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	
1-4 当該研究開発の連絡窓口	
第2章 本論	7
1 高密度プラズマ窒化技術に係る課題への対応	7
1-1 先行技術動向と本技術の位置づけ	
1-1-1 半導体製造用のプラズマ装置と金属のプラズマ窒化との違い	
1-2 金属のプラズマ窒化技術	9
1-2-1 DCおよびスクリーンプラズマ窒化	
1-2-2 RFプラズマ窒化	
1-2-3 電子ビーム援用プラズマ窒化	
1-2-4 高密度プラズマ窒化技術の特徴	
1-3 新しいプラズマ装置の必要性	13
1-3-1 双極子プラズマ装置の開発	
1-3-2 低ノイズ輻射の検証	
1-3-3 高速度・精密制御の検証	
2 高強度、高耐久性のあるアルミ合金部品の評価に係る課題への対応	18
2-1 市販アルミ合金のプラズマ窒化	
2-1-1 A2017、A2024級ジュラルミン合金部品のプラズマ窒化	
2-1-2 A2011、A2014級ジュラルミン合金部品のプラズマ窒化	
2-2 窒化阻害要因	21
2-2-1 Mg濃度の影響調査	
2-2-2 外部プラズマ窒化プロセス環境制御の影響	
2-3 水素・窒素比率の影響	26
2-4 プラズマ窒化プロセスの低温化	28
2-5 ダイキャスト・ヒートシンク部品のプラズマ窒化	30
第3章 総 括	32

1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1) 研究開発の背景・目的

車の軽量化にアルミ合金部品は大きな貢献をしている。アルミ合金部品は、従来の鉄鋼材料部品に比較しての強度不足ならびに耐久性不足が大きな課題として認識されている。アルミ合金部品の強度や耐久性を上げるためのバランス設計の中で、高 Si 添加手法のみでは対応は難しく、高硬度で熱伝導性の高い AlN 層形成が有効であるとの見解が共通化し、表面処理先進国・ドイツにおいても、プラズマ窒化による多くの研究開発が 1990 年後半からなされてきた。

しかし、既存のプラズマ装置での、AlN 相の核生成速度、窒化層形成速度はきわめて低く、 $2\mu\text{m}$ の AlN 層を得るのに、250ks (約 70 時間) を超える処理が必要で、実用となっていない。これを解決するには、新しい原理に基づくプラズマ窒化装置の開発と短時間に AlN 層形成ができる技術開発が必要である。

本事業は、RF (高周波) 印加と DC バイアス印加とを融合した自励発振方式による新しいプラズマ発生装置により、表面清浄化-成膜を一連の工程とし、サイクルタイムの分析も行う。具体的には、表面清浄化工程では、酸化膜を有するアルミ合金部品表面へのスパッタリングと、 Al_2Cu と窒素との反応を促進させ、AlN 核生成・成長を増進するため、NH などプラズマシースからの表面に窒素ソースを大量に導入できるラディカル核種濃度を増加させる。これにより、低温窒化能を増大させ、窒化速度が $5\mu\text{m}/\text{ks}$ 以上の短時間処理、 500°C 以下での低温プラズマ窒化を目指す。

また新しく開発したプラズマ窒化装置は、アルミ合金以外にも適用できるので、鉄鋼材料の窒化速度、低温化など併せて検討していきたい。

2) 研究開発の目標

1. 高密度プラズマ窒化技術に係る課題への対応

(1) プラズマ窒化の低温化

- ・ プラズマ窒化温度の 400°C 以下の達成
- ・ 粉末成形部品への低温プラズマ窒化の適用

(2) N_2^+ 、NH などラディカル核種選択によるプラズマ加工環境制御

- ・ 表面清浄化-窒化層核生成-窒化層 (膜) 成長に適合したプラズマ装置制御の達成

2. 高強度、高耐久性のあるアルミ合金部品の評価に係る課題への対応

(1) レシピ自動運転によるアルミ合金部品サンプル作製

- ・ 与えられたレシピにより、一連のプラズマ処理が自動運転されること

(2) 高強度、高耐久性のあるアルミ合金部品の評価への対応

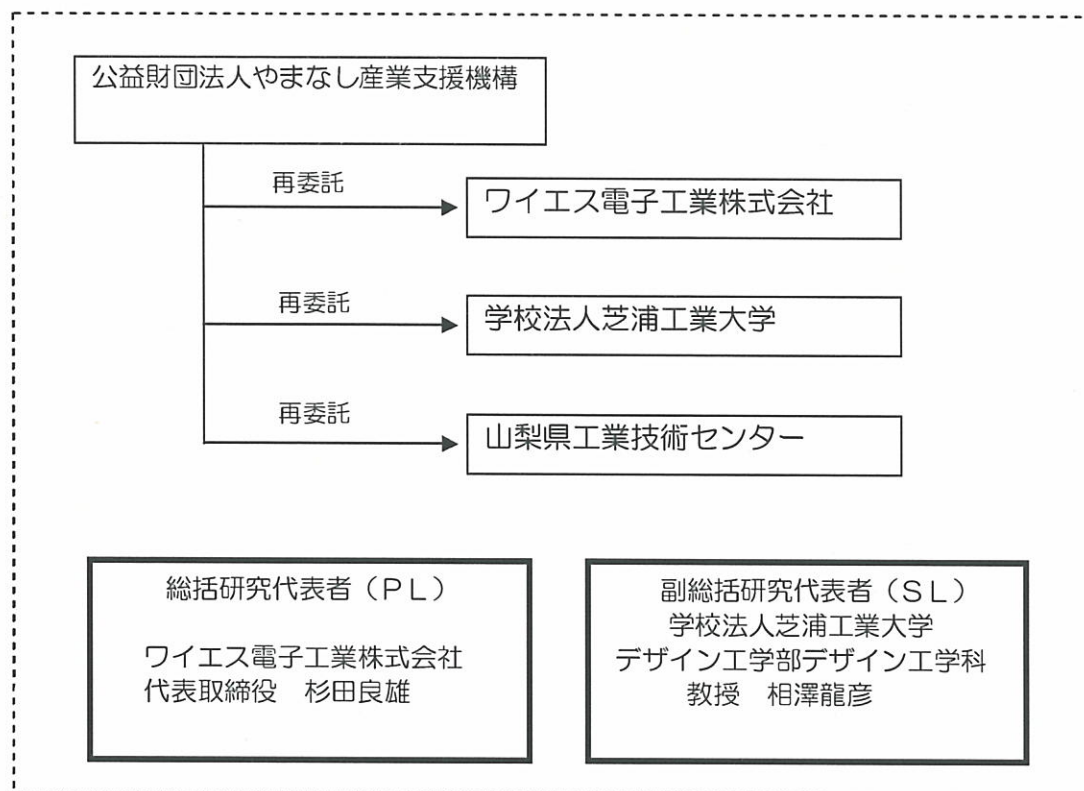
- ・ 相対摩耗体積： $2\sim 2.5\times 10^{-5}\text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 以下、摩擦係数：0.2 以下の実現

3. プロジェクトの管理・運営 (公益財団法人やまなし産業支援機構)

- ・ 研究開発の進捗管理、経理、開発推進委員会開催 (委託期間に 8 回) 等を行う。
- ・ 成果報告書 2 部及び電子媒体 (CD-ROM) 1 式を作成する。
- ・ 再委託事業者が作成する証憑書類について、指導・確認を行う。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

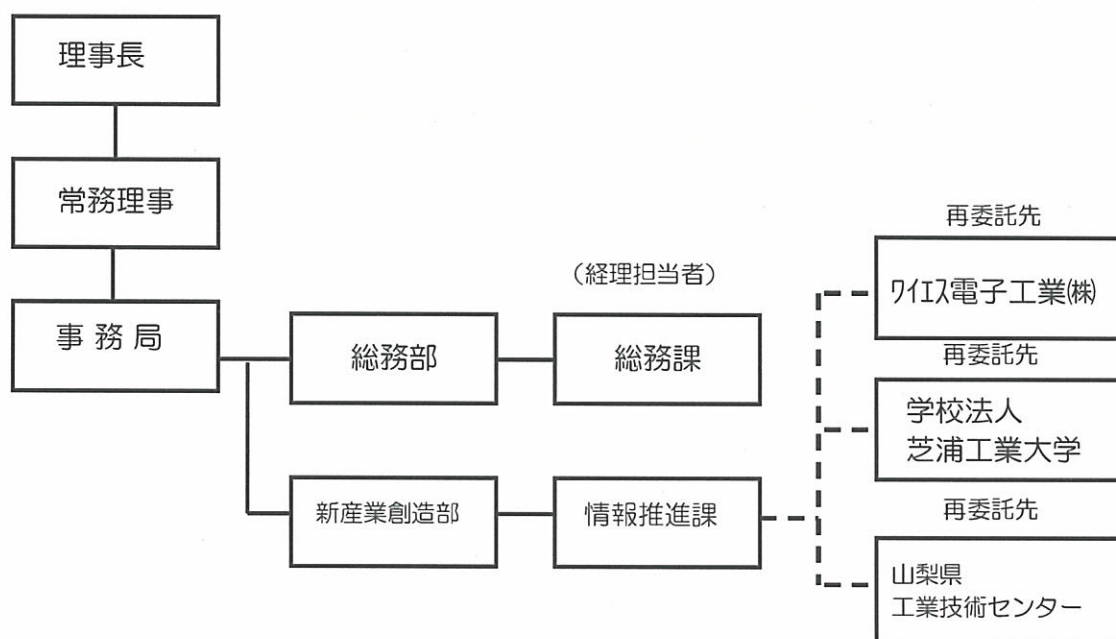
（1）研究組織（全体）



（2）管理体制

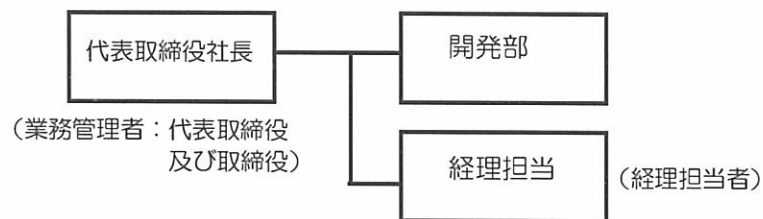
①事業管理者

[公益財団法人やまなし産業支援機構]

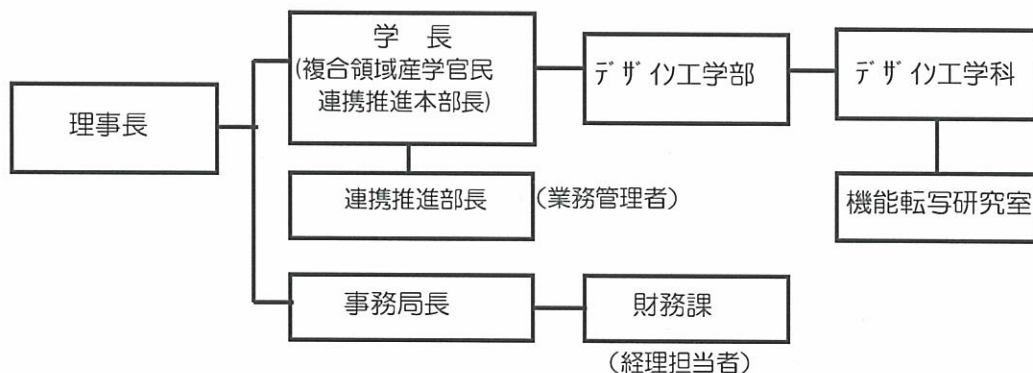


②（再委託先）

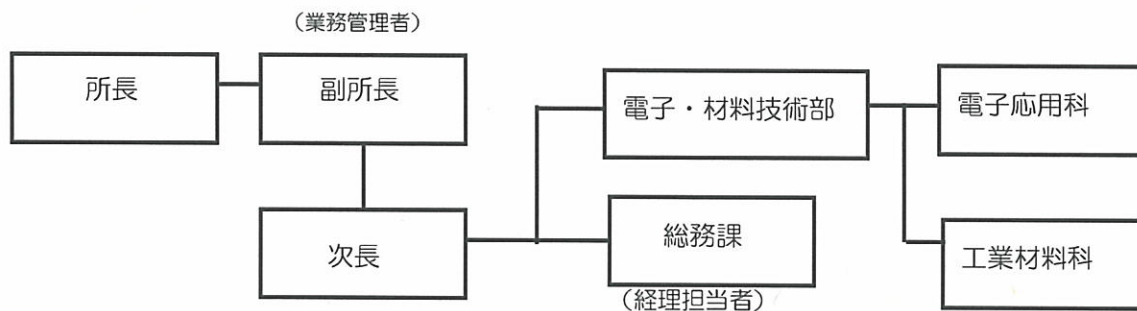
[ワイエス電子工業株式会社]



[学校法人芝浦工業大学]



[山梨県工業技術センター]



(3) 管理員及び研究員

【事業管理機関】公益財団法人やまなし産業支援機構

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
廣瀬 正文 手塚 伸 木之瀬 久司 笠井 直秀 青木 秀明	理事長 常務理事 新産業創造部次長 新産業創造部情報推進課長 新産業創造部情報推進課課長補佐	3

【再委託先】

(研究員)

ワイエス電子工業株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
杉田 良雄 長谷川 均 関谷 英治 中込 章公	代表取締役 開発部 開発部 開発部	1, 2

学校法人芝浦工業大学

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
相澤 龍彦	デザイン工学部デザイン工学科 機能転写研究室 教授	1, 2

山梨県工業技術センター

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
河西 伸一 宮川 和幸 木島 一広 清水 章良 早川 亨	電子・材料技術部 電子応用科 電子・材料技術部 工業材料科 電子・材料技術部 電子応用科 電子・材料技術部 電子応用科 電子・材料技術部 工業材料科	1 - (2), 2 - (2) 2 - (2) 1 - (2), 2 - (2) 1 - (2), 2 - (2) 2 - (2)

(4) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人やまなし産業支援機構

(経理担当者)	総務部総務部次長	清水 義富
(業務管理者)	理事長	廣瀬 正文

(再委託先)

ワイエス電子工業株式会社

(経理担当者)	経理担当	相沢 和子
(業務管理者)	代表取締役	杉田 良雄
	取締役	杉田 秀子

学校法人芝浦工業大学

(経理担当者)	事務局 財務課長	神谷 優子
(業務管理者)	連携推進部長	丁 龍鎮

山梨県工業技術センター

(経理担当者)	総務課副主査	鈴木 雅洋
(業務管理者)	副所長	辻 政雄

1-3 成果概要

1) 成果の概要

アルミ合金の高強度化、耐久性向上、低コスト化に向けて、高速制御のプラズマ装置の開発、高密度プラズマ窒化技術について、以下の研究により解決を図った。本研究開発では、小型高出力自励発振器を活用し、様々なプラズマ状態に応じて瞬時にインピーダンス整合を行うことで安定したプラズマ発生を実現し、また、直流バイアスを独立して制御することによって、窒化条件を高速かつ精密に制御できるプラズマ装置を開発した。さらに、開発した装置を用いて、高速、高品質なアルミ合金の窒化処理方法についての検討を行った。

2) 実施内容

1. 高密度プラズマ窒化技術に係る課題への対応

N_2^+ 、NH などラディカル核種選択によるプラズマ加工環境制御（YS、芝工大、山梨県工業技術センター（以下、工技セ））において、プラズマ制御条件およびプラズマ窒化に用いるガス種の影響を調査し、各窒化工程に最適なラディカル核種選択を通じて、耐久性の要件・用途に応じたプラズマ窒化技術を探った。

さらにこれまでの研究開発成果により得られた知見をもとに、低温での窒化速度促進のための核種増強の方法、および表面被膜複合技術を検討し、また、様々な変化するガス種のコンタミ（混ざる、汚染）を抑えた加工環境技術を検討した。

2. 高強度、高耐久性のあるアルミ合金部品の評価に係る課題への対応

摩耗摩擦試験用のアルミ合金サンプルを作製し、アドバイザー企業も含め、自動車部品メーカーなどへのサンプル出荷、耐久性評価を行い、本技術の事業化の基盤整備を進めた。

(1) レシピ自動運転によるアルミ合金部品サンプル作製（YS、芝工大）

サンプル出荷や評価試験には、ある程度の数量のサンプルが必要となる。レシピによる自動運転が行えるようにし、アルミ合金部品のプラズマ処理サンプルを作製した。併せて装置の実用化に必要な仕様、性能を評価検討した。

(2) 高強度、高耐久性のあるアルミ合金部品の評価への対応（YS、芝工大、工業技術センター）プラズマ処理されたアルミ合金部品の総合評価を行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

連絡先・連絡担当者	住所
ワイエス電子工業株式会社 代表取締役 杉田良雄	〒400-0043 山梨県甲府市国母5丁目19-18 TEL055-237-0600 FAX055-237-0603 E-mail y_sugita@ys.comlink.ne.jp
学校法人芝浦工業大学 デザイン工学部デザイン工学科 エンジニアリングデザイン領域 生産システム分野 教授 相澤龍彦	〒108-8548 東京都港区芝浦3-9-14 TEL03-6722-2741 FAX03-6722-2641 E-mail taizawa@sic.shibaura-it.ac.jp
山梨県工業技術センター 電子・材料技術部 電子応用科 主任研究員 河西伸一	〒400-0055 山梨県甲府市大津町2094 TEL055-243-6111 FAX055-243-6110 E-mail kasai@yitc.go.jp
公益財団法人やまなし産業支援機構 新産業創造部情報推進課 課長補佐 青木秀明	〒400-0055 山梨県甲府市大津町2192-8 TEL055-243-1888 FAX055-243-1890 E-mail aoki@yiso.or.jp

第2章 本論

1 高密度プラズマ窒化技術に係る課題への対応

本節では、これまでに開発してきた高密度プラズマ窒化技術に関して、先行特許も含め、調査研究を行い、当該高密度プラズマ窒化技術の特徴を明らかにする。

1-1 先行技術動向と本技術の位置づけ

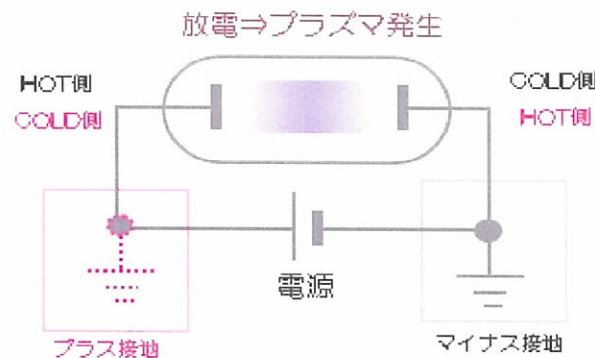


図 1.1.1 プラズマの説明

プラズマ発生は、電気的には放電現象の利用である。図 1.1.1 に示すように放電には放電電極（HOT 側）と被放電電極（COLD 側）と2つの電極が必要である。安全上 COLD 側はアース（接地）すると決めているが、HOT 側は接地極性により、プラスにも、マイナス電位にもすることができる。

この両電極間に高電圧が印加された時、電極周辺の気体またはガスが耐電圧破壊を起こし通電（放電）し、気体分子が電離する。これがプラズマである。

1-1-1 半導体製造用のプラズマ装置と金属のプラズマ窒化装置との違い

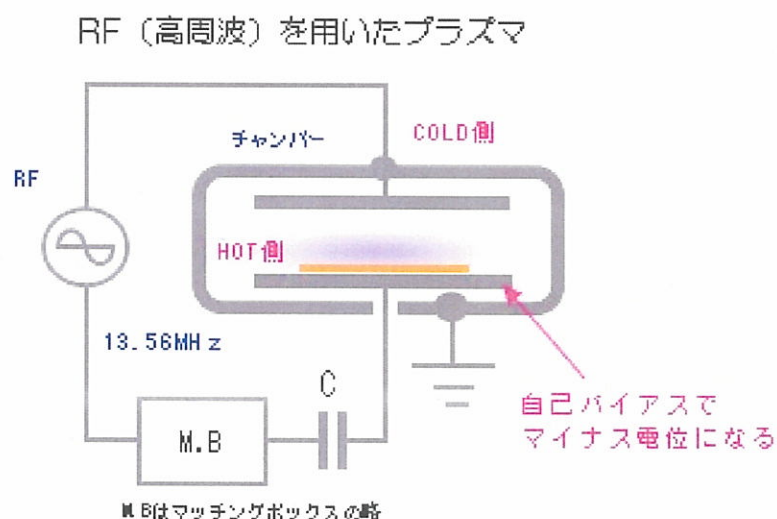


図 1.1.1.1 対向板電極型プラズマ装置

半導体製造装置では、プラズマ発生にはほとんどが RF（高周波、主に 13.56MHz）を用いている。プラズマは電氣的には放電現象なので、装置より発する高周波ノイズは、通信関係への妨害を与える恐れがある。それゆえ国際条約でその使用する ISM バンドの周波数を決めている。（ISM（＝産業、科学、医療）用に準備された、妨害電波を出してもよい周波数。これは固定周波数で逸脱厳禁である。）

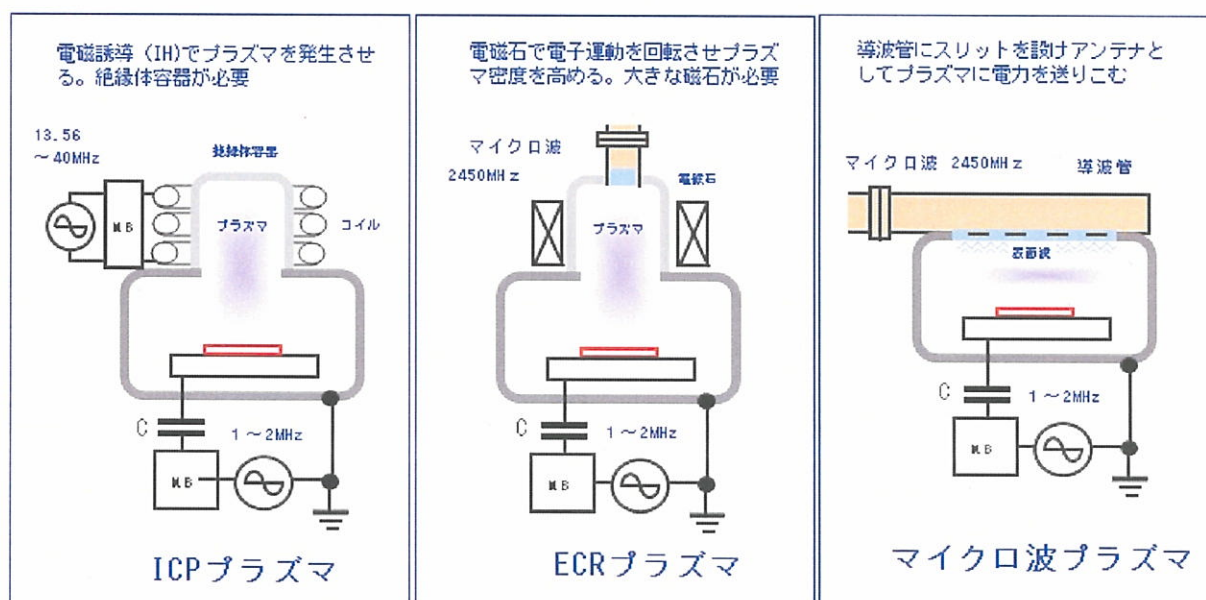
周波数固定の場合では、高周波電力（RF）を有効にプラズマに注入するためには、反射波電力を検知しながら、コンデンサの値などをモーターにより機械的に制御する MB（マッチングBOX＝整合器）が必要である。

MB は反射波電力を検知しながら、コンデンサの値などをモーターにより機械的に制御している装置である。MB 法は機械的な方法なので、電氣的な現象であるプラズマにおいて、急激に変化する高圧力時などの負荷変動には応答し難く、もっぱら変化の緩やかな圧力下でのプラズマに適用され、広範囲に安定したプラズマ発生ができない要因となっている。一例をあげれば、プロセス制御を行う上で、フルパワー時のプラズマの点火/消火（これが一番負荷変化が激しい状況）の ON/OFF 操作さえも簡単にできないので、きめ細かい精密な制御ができにくいという面もあった。

図 1.1.1.1 は対向板電極（平行平板、静電結合）方式のプラズマ装置と呼ばれている。COLD 側電極（アースされている）は、真空チャンバー内でワークに向きあうように平らな金属板が用いられている。RF 型の特徴のひとつに、電極の大きさ（面積）が異なると、自然と両電極に電位の偏りが起り（自己バイアス現象）、プラス・イオンを引き付ける役目をするので、この電極上にウェハーなど置き、エッチングやスパッターなどの処理を行っている。しかし、イオン衝突によるダメージがあるので、この自己バイアスの程度を調整可能としたい。

近年は、その RF の周波数も、高生産性のため高密度化を要求され VHF やマイクロ波などさらに高い方にシフトしている。また ICP や ECR、さらにアンテナ輻射（導波管や RLSA など）によるプラズマ励起など、製品へのコンタミやダメージ低減、処理の均質性確保のため、プラズマに直接触れる内部電極を持たないチャンバー内無電極方式が研究開発されている。

参考までに、これらの各種のプラズマ装置を図 1.1.1.2 に示す。



しかし、一方、金属の窒化処理には、図 1.1.1.3 のように、RF を使わないで、DC または DC パルスプラズマによるプラズマ発生の装置がほとんどである。

DC (直流) DCパルスを用いたプラズマ

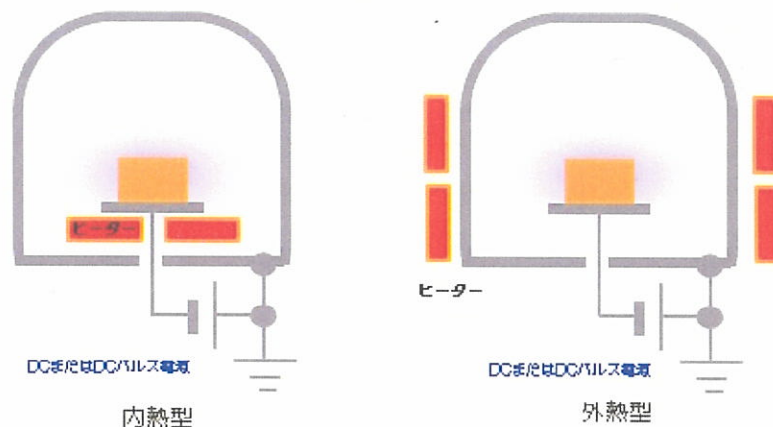


図 1. 1. 1. 3 金属用のプラズマ装置

金属ように RF 型が普及しない理由として

- ① 金属のプラズマ処理は半導体ほど繊細・精密でない
- ② 反応や拡散にワーク加熱が必要なので、装置内部品の傷みが早いのでシンプルとしたい
- ③ RF 型はイニシャル（設備時）及びランニング（運転時）のコストが割高
- ④ RF 型は操作や取り扱い、メンテが複雑で金属加工の現場に合わない

等が考えられる。

一方、プラズマによるアルミ窒化に関し、先行技術を調査すると、以下の 3 種類に類別できる。

第 1 は、DC プラズマ窒化あるいはスクリーンプラズマ窒化プロセス

第 2 は、RF プラズマ窒化プロセス

第 3 は、電子ビーム援用窒化プロセス

ここでは、各方法の窒化原理とその特徴の概略を述べるとともに、技術課題を明らかにする。その検討結果を受けて、当該プラズマ窒化の特徴とその適用範囲を明らかにする。

1-2 プラズマ窒化技術

1-2-1 DC およびスクリーンプラズマ窒化

プラズマは、DC あるいは DC パルス電圧印加により発生させる。使用するキャリアガスは、窒素 - 水素混合ガス（ガス比：1 : 3）あるいはアンモニアである。

図 1. 2. 1. 1 に示すように、スクリーン（金網）で覆うことで、異常なアーク放電の発生を抑制できると考えて設計されているものもある。

この方式の場合、プラズマ圧力は 1 torr（約 150 Pa）と比較的、密度の高いプラズマ窒化となるが、500℃以上の高温で、10 時間以上の窒化時間を要しても、窒化層厚さは、たかだか数 μm 程度であり、現在にいたっても、産業応用事例の報告は、ほとんどない。

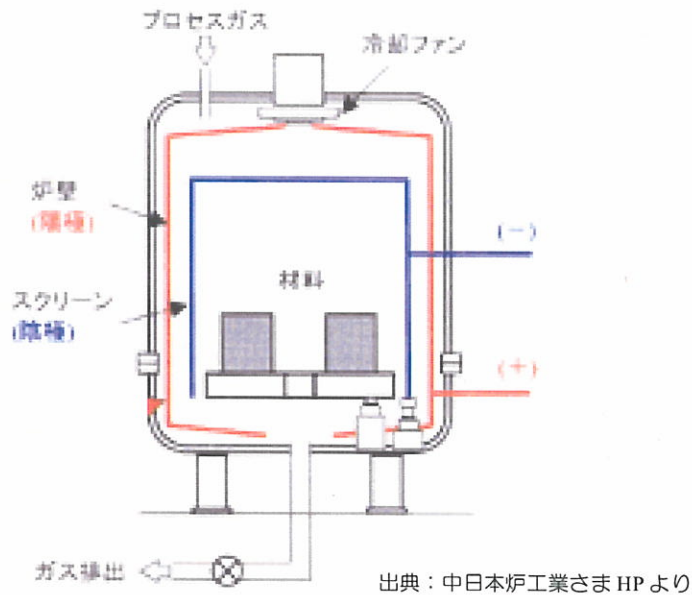


図 1. 2. 1. 1 代表的なスクリーンプラズマ窒化装置

1-2-2 RFプラズマ窒化

RFプラズマによるプラズマ窒化プロセスは、きわめて限定的である。報告では、図 1. 2. 2. 1 に示すように、13. 56MHz 発振の高周波を印加させる ICP である。特別に鋳造した A 1 - 6 C u 合金を用いて、窒化を行っている。

得られた窒化層はきわめて薄く、図 1. 2. 2. 2 で示されるように、その表面外観も、薄い窒化層固有の色彩パターンである。X P S 分析ではブロードな A 1 N ピークが観察される程度であり、A 1 ₂ O ₃ との区別はきわめて難しい。それゆえ、まったく実用的なレベルにはほど遠い状態に留まっている。

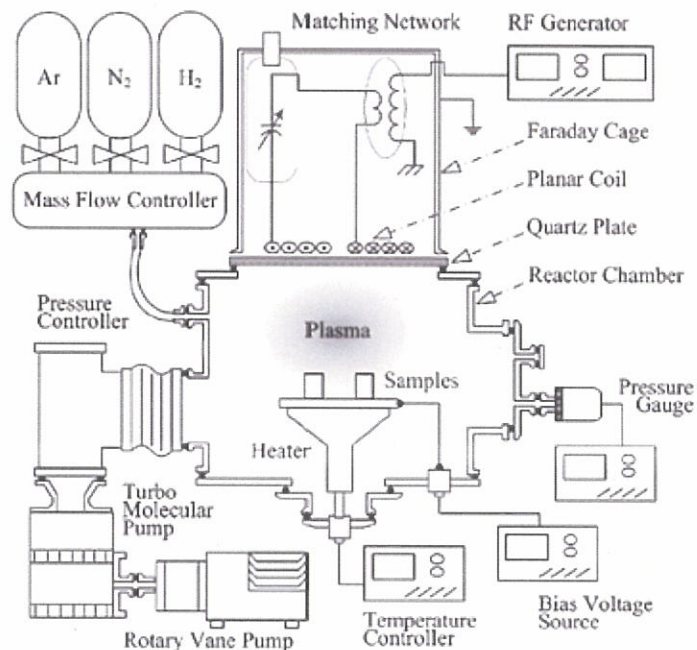


図 1. 2. 21 RFプラズマ窒化装置。

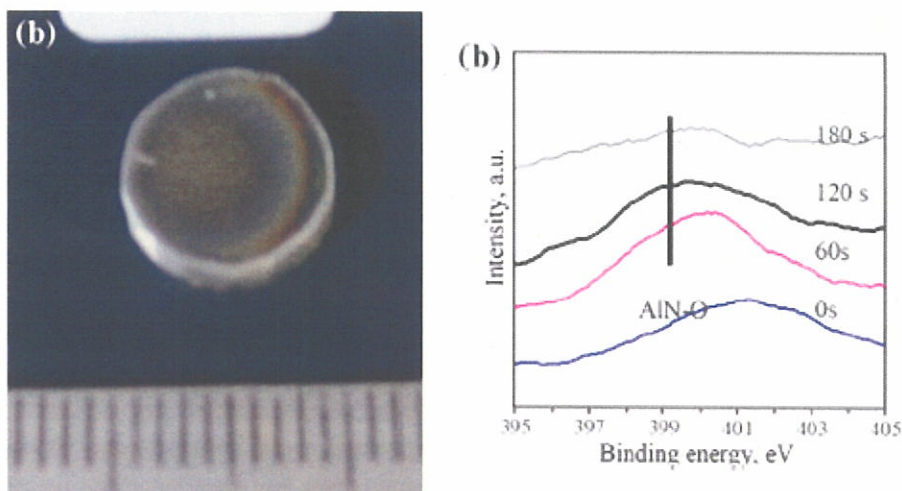
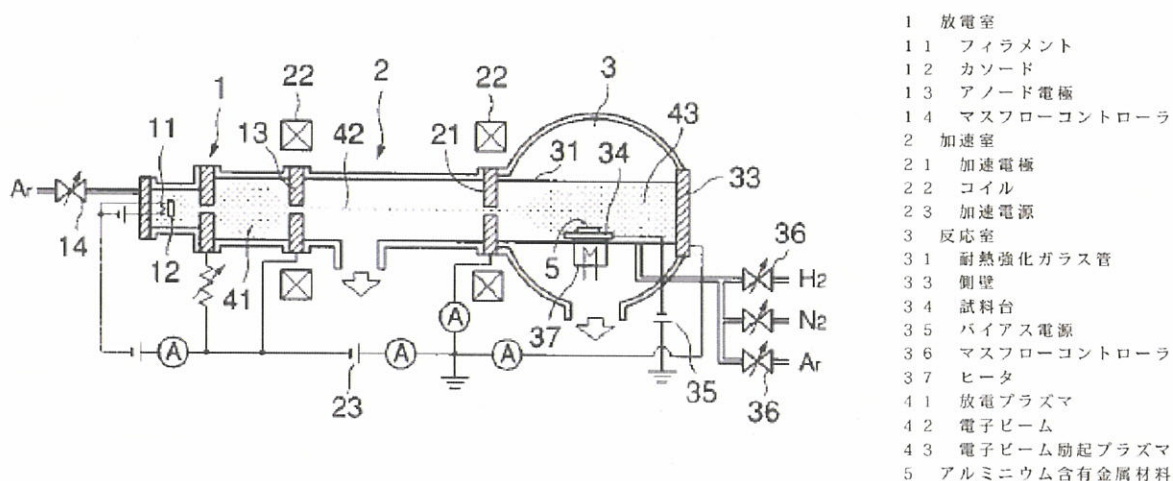


図 1. 2. 2. 2 RF プラズマ窒化プロセスによる代表的なアルミ窒化報告例。

1-2-3 電子ビーム援用プラズマ窒化

電子ビーム援用プラズマ窒化プロセスの特徴は、電子ビームにより窒素ガスを励起し、プラズマ中の活性化窒素原子の濃度を高めることで、合金中のアルミとの直接反応を促進させるところにある。図 1. 2. 3. 1 に示すように、電子ビームで励起させるために、別室で低圧条件下で、ヒーターに大電流を負荷させ、テレビのブラウン管と同じように高圧により電子を加速させ、磁界で絞り、それを窒素ガスに照射する必要がある。実際、報告例では、電流は 10A 以上、80-100eV のエネルギーを付与し、また用いたキャリアガス（窒素とアルゴンの混合）も、0.1Pa ときわめて低圧・低密度である。

きわめて特殊な装置となること、電子ビーム装置のサイズ限界があること、低圧・低密度であることもあり、得られた窒化層は数 10 μ m に達するが、プラズマ窒化プロセスとして生産手段になるとは考えられない。



出典：特開 2004-190055 より

図 1. 2. 3. 1 電子ビーム援用プラズマ窒化装置。

1-2-4 高密度プラズマ窒化技術の特徴

先行技術として報告のあった代表的な 3 種類のプラズマ窒化は、明瞭な窒化層形成結果を法億した事例も少なく、一定の厚さの窒化層をなし得たプロセスは生産手段となる装置条件を全く満たしていない段階である。しかし、当該プラズマ窒化プロセスによるアルミ窒化層生成に向け、重要な点を 2 点指摘することができる。

第 1 は、アルミ合金試料に与える外部窒化条件としての、活性化窒素原子濃度の増加である。

第 1、2 の先行事例では、アンモニア (NH_3) 相当の窒素 - 水素比で実行しているために、アルミ合金表面に十分な窒素原子濃度を確保できていないと考えられる。従来は、相対的に水素濃度を高めることで、 NH ラディカル種の濃度を高めるものと想定してきたが、その効果が大きくないと考えられる。

第 2 は、アルミ合金内部の内部窒化条件の向上である。

アルミ合金中の窒素原子は、合金中 Al と遭遇すると、生成エネルギーが正のため、窒化アルミ相が合成、析出する。しかし、その核生成サイトは、図 1.2.4.1 に示すように、アルミ合金内部に存在する第 2 相 (Al_2O_3 級アルミ合金のような $\text{Al}-\text{Cu}$ 合金では、 Al_2Cu 相) あるいは粒界近傍がその核生成サイトになるため、窒化の妨げになるアルミ合金表面の酸化層を除去しても、なお窒化層生成は、この核生成時間で律速となる。

さらに、各部位で核生成した窒化層が連結し、窒化層となる場合には、窒化層成長を促進する、 Al_2Cu 相のような助長機構も不可欠となる。

今年度の研究開発では、上記の 2 点に留意し、第 1 のポイントに関しては、窒素 - 水素比もパラメータとして、高密度プラズマ条件を探索した。特に、プラズマ診断において、 NH ラディカル生成に注目し、測定波長範囲で NH ラディカル強度を最大とする窒素 - 水素の探索と窒化層生成について検討した。

第 2 のポイントに関しては、合金組成を Al_2O_3 級と Al_6O_3 級に限定すると同時に、固溶強化のために導入されている Mg 濃度についても検討し、明瞭な Al_3N 相生成に必要なプラズマ内部窒化条件について検討した。

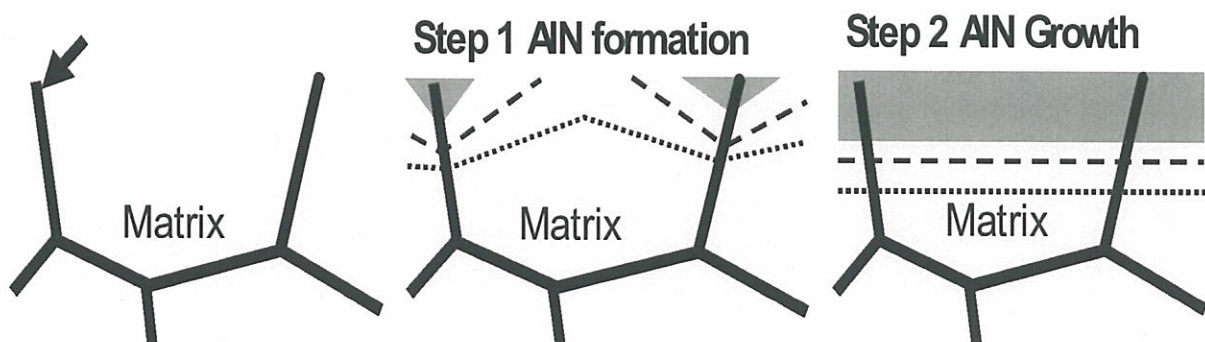


図 1.2.4.1 内部窒化プロセスの模式図。

1-3 新しいプラズマ装置の必要性

表面の酸化膜や処理雰囲気内に残る酸素や水分のため AlN 相の核生成速度は遅く、また AlN 層中の窒素拡散係数はきわめて低いため、窒化層形成速度は低く、既存の DC プラズマ窒化装置では、長時間処理が必要となる。

これを解決するには、アルミ合金表面の清浄化機能に加え、AlN 核生成促進・AlN 層成長促進に適したラディカル核種をプラズマシースから供給する一連の技術が必要である。またプレスパッター時の圧力状態 (20~50Pa) から、窒化時の圧力 (100~300Pa) において、安定に動作するプラズマ装置が求められ、ワークを大気に晒すことなく一貫して処理できる技術が要求される。

従来の金属用のプラズマ窒化装置では、アルミの窒化は難しく、また半導体向けの装置では、処理の一貫性やコスト、取り扱い面など金属向けとは大きくかけ離れたものとなっている。

ここに、従来のプラズマ装置から新しい原理に基づくプラズマ窒化装置への変革の必要性がある。

1-3-1 双極子プラズマ装置の開発

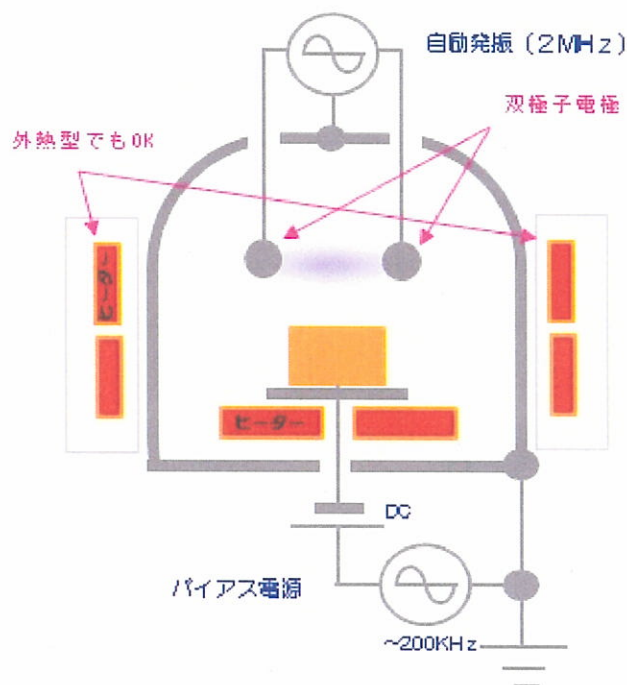


図 1.3.1.1 新型プラズマ装置の構成

図 1.3.1.1 に開発したプラズマ装置の簡単な原理図を示す。プラズマ発生電極には双極子を用いる。2つの電極の大きさは等しく、自己バイアス現象は起きない。それゆえ+イオンを引き付ける役目のために、別途バイアス用電源 (AC+DC) を用意する。こうすることにより、プラズマの電力調節 (密度、強さ) とイオン加速の調節が個別に調節できることになる。

真空チャンバーは、金属なので電磁波シールド体となり、原理的にプラズマ及び双極子電極から発生する高周波ノイズを完全にシャットアウトできる。それゆえ固定周波数とせず、RF (高周波) 発振器から平衡給電を行い、プラズマの電気諸定数を共振回路に組み入れた自励発振回路を構成して周波数による整合方式とした。即ち、従来のマッチング BOX による整合をなくした。

このことにより完全な電氣的制御となり、プラズマの高速、精密制御が可能となり、高密度、広範囲な圧力下でも安定したプラズマが発生・維持できるようになった。と同時に、MB

のシステム構成機材や取扱操作がなく、ローコストでしかもシンプル、ハイパワー（高密度）可能、取り扱い容易なプラズマ装置が実現した。（特許申請済み 特願 2009-31615）
試作完成した装置を、写真 1.3.1.1 に示す。またシステムの概要を図 1.3.1.2 に示す。
図中、レシピ対応全自動化ユニットは、プラズマ処理装置にプロセスのレシピ条件を与え、その運転稼働状況を記録するため装置である。



写真 1.3.1.1 完成した新型プラズマ装置

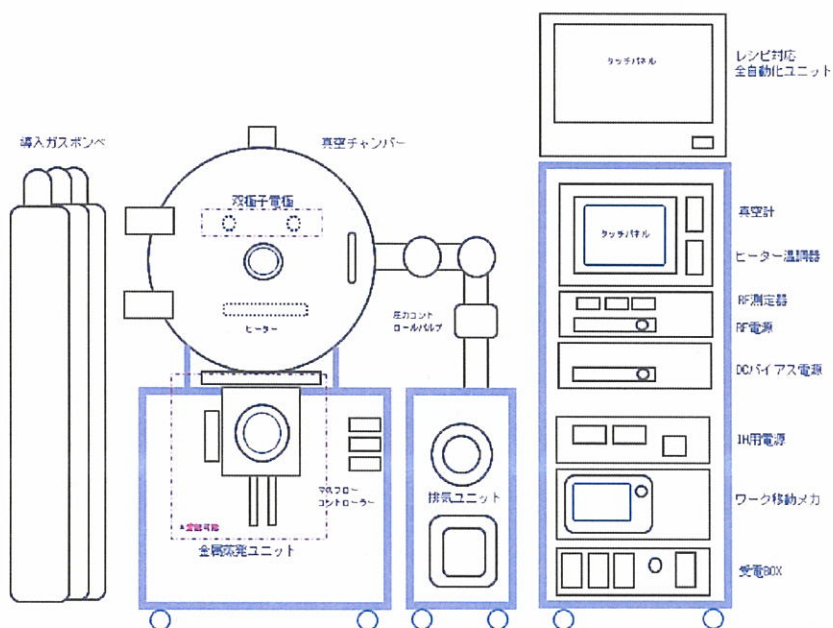


図 1.3.1.2 システムの概要

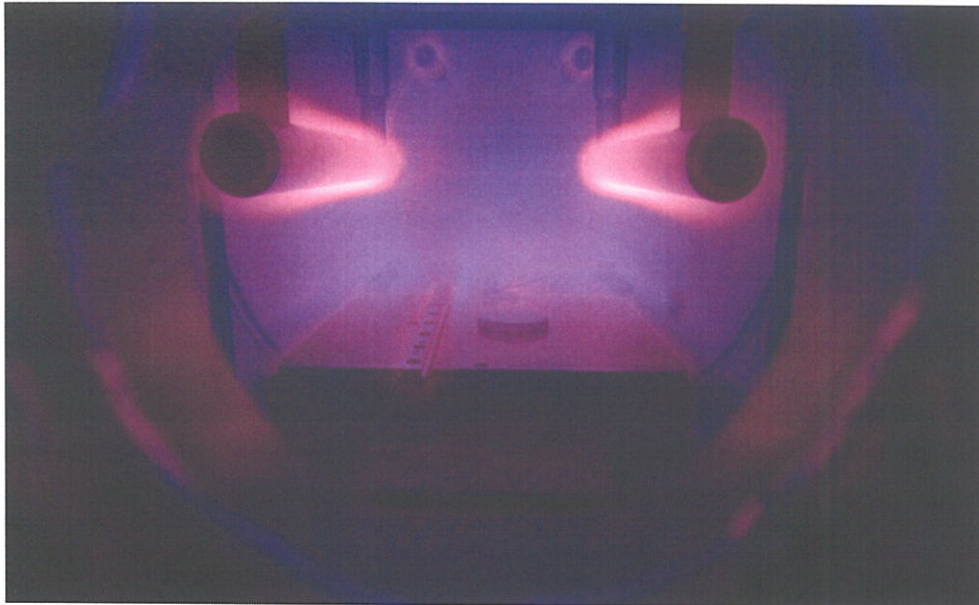


写真 1.3.1.2 観察窓からみた運転時の様子

チャンバー内には、双極子電極及びワーク台（ヒーター）しかなく、ワーク加熱をおこなっても他に傷む部品はない。またチャンバー内壁は電極として使用していないので、1 年使用後も、写真 1.3.1.3 でわかるようにとてもクリーンである。

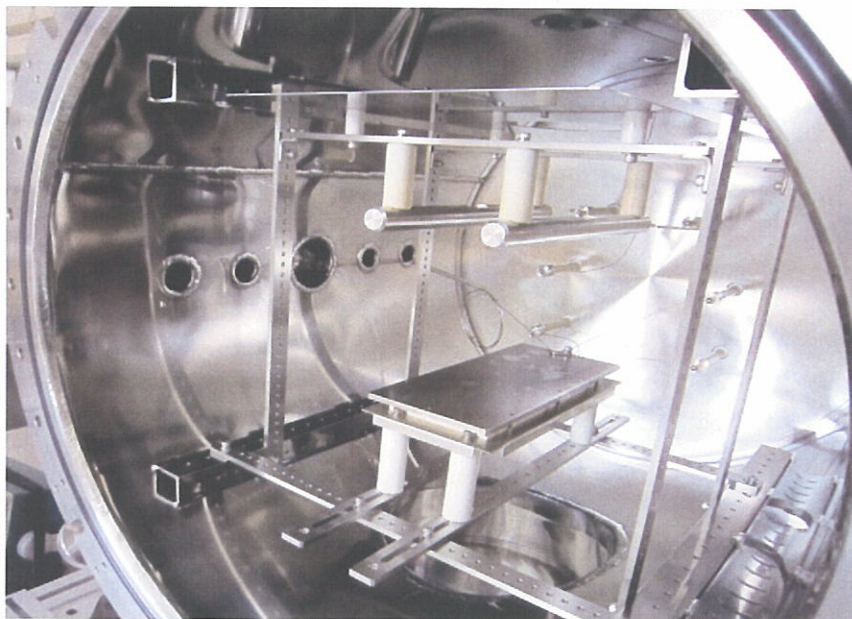


写真 1.3.1.3 チャンバー内部と双極子電極

プラズマ装置の主な仕様

- ・プラズマ 自励発振 2MHz MAX300W
- ・真空チャンバー $\phi 500 \times 560L$ 到達真空度 0.1Pa
- ・バイアス DC/AC 可
- ・ワーク台 200X200 MAX550℃
- ・微量ガス種 MFC N_2 Ar H_2 20~1000ccm
- ・IHによる微量蒸発機構 搭載（可）
- ・レシピによる全自動運転と記録装置搭載（可）

1-3-2 低ノイズ輻射の検証

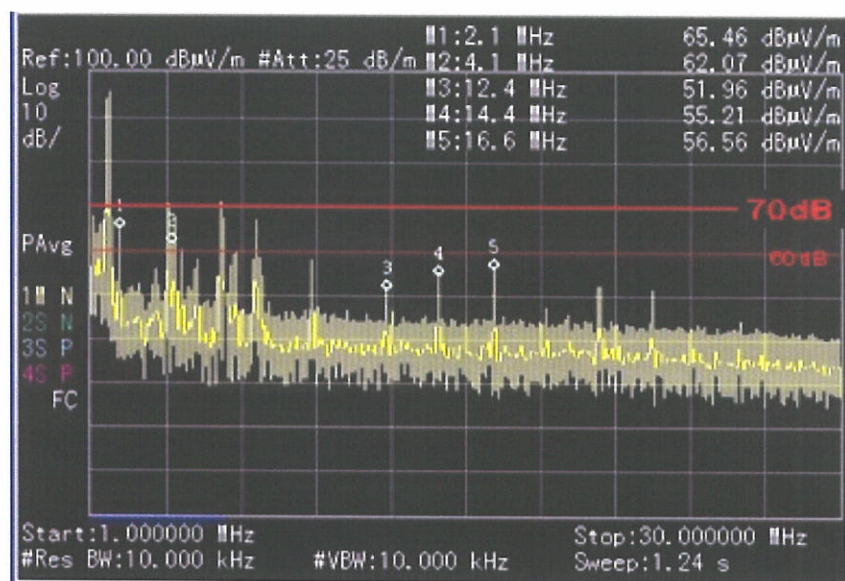


図 1.3.2.1 (a) 150W 出力運転時 北側

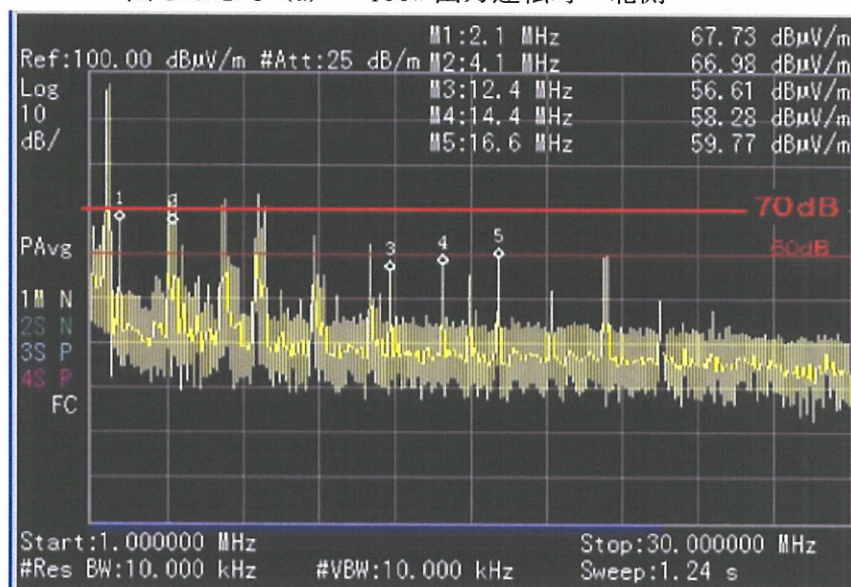


図 1.3.2.1 (b) 輻射ノイズの測定 (西側)

輻射ノイズの測定を行った結果を図 1.3.2.1 (a), (b) に示す。ノイズ測定方法の規定に従い、装置設置場所の直角方向（西側、北側）3 mの地点の電界強度の周波数測定の結果である。

図中 70 dB ライン以下が 3 m 地点での電波法規定の値である。ちなみに、60 dB ラインは、ノートパソコンから輻射されるノイズの業界自主規制ラインである。

図中 “1” で示す (2.1 MHz) が今回の発振器の基本波である。これ以下の周波数で 70 dB を超えるスペクトルがあるが、発振器を停止しても同様に観測されるので、背景ノイズによるものである。

基本波から高次の高調波まで、規制ライン値以下に収まっているのがわかる。これらの測定結果により、この新しいプラズマ装置は妨害輻射が規制値以内に収まっているので、電波法の対象外となり、合法的に ISM バンド以外でのプラズマ発生、周波数移動による整合法の採用が可能である。

1-3-3 高速度・精密制御の検証

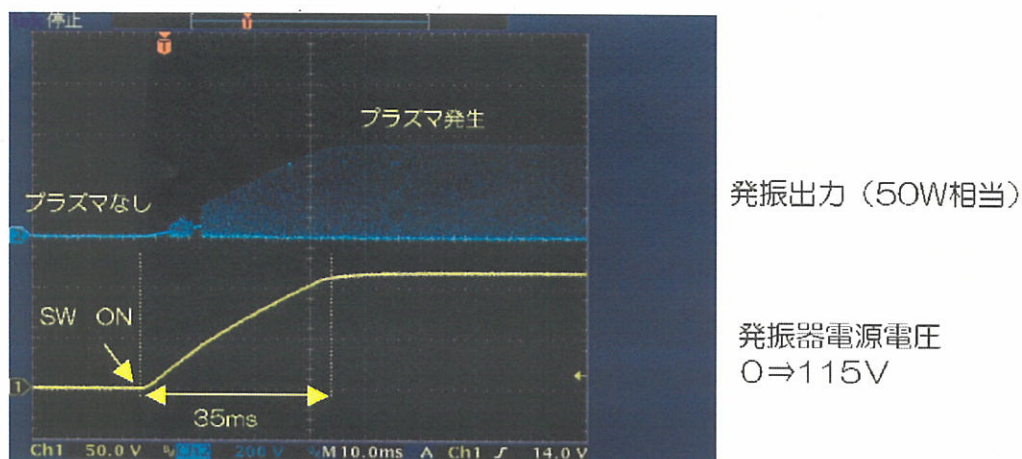


図 1.3.3.1 プラズマ点火時の応答の様子

図 1.3.3.1 は、プラズマをいきなりスイッチにより点火させた時の様子である。発振器電源の立ち上がり時間が 35ms であることがわかる。スイッチ ON から数ms で一旦、発振出力波形が、瞬間的に乱れているが、これはプラズマの点灯開始を示していると思われる。その後（点灯後）115V（50W 相当）に達するのに、30ms 程度を要しているが、この間のプラズマ変動に対し、発振器はしっかり追随し、115V 到達後も安定している。“無負荷”の状態から、点灯した状態、への急激変化に追随（もちろんこの逆の急激な変化、即ち消灯時にも追随）した、高速応答のシステムであることを示している。

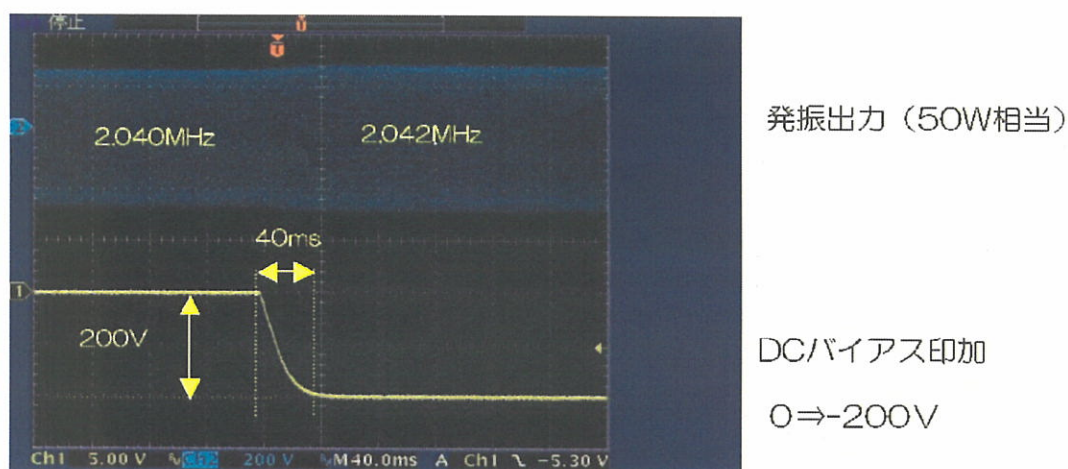


図 1.3.3.2 バイアス印加時の応答の様子

図 1.3.3.2 はワーク台にバイアス電圧（マイナス 200V）を印加した時の発振器の周波数応答の様子を示している。バイアス印加によりプラズマは微妙に変化する。バイアスの直流電源が安定するのに約 40ms かかっているが、この間の変化にも正確に追随し、2.040MHz $\Rightarrow$ 2.042MHz と、2 KHz の周波数調整で対応している。わずかなプラズマ状態の変化にも、非常に精密に応答するシステムであることを示している。

このように、自励発振によるシステムは、電気的な制御なので高速・精密となり、広範囲な圧力下（20～500Pa）でのプラズマ発生・維持が安定してできる装置となる。さらにシステムが、シンプル構成、簡単な取り扱い、ローコストとなるので金属向けプラズマ装置として、充分対応できる装置となった。

2. 高強度、高耐久性のあるアルミ合金部品の評価に係る課題への対応

2-1 市販アルミ合金のプラズマ窒化

2-1-1 A2017、A2024級ジュラルミン合金部品のプラズマ窒化

第3年度は、アルミ合金の中では、高強度合金として知られているジュラルミン合金として、A2017材とA2024材を対象にして、プラズマ窒化を行った。ただし、プラズマ窒化条件は、窒素ガスのみでのプレスパッター（400℃、50Paで1800-3600s）後、保持圧力（100-500Pa）・保持温度（400℃）・水素-窒素濃度比率（3：1）を標準とした。

実際の実験では、上記のプロセス条件に加え、プレスパッター時間・プレスパッター条件・プラズマ姿勢制御など、種々の検討も行ったが、ここでは、割愛する。評価は、表面での構造変化に留意し、XPSを中心に行った。

最初に、全体の表面での生成物をチェックした。A2024材は、ミルシートにより、組成がCu: 3.8-4.9; Mg: 1.2-1.8; Mn: 0.3-0.9; Si, Fe: 0.5; Zn: 0.25; その他の成分は(Cr, Zr, Ti)であり、Al-Cu合金を主に、高Mg・高Mn成分を有している。そのXPSスペクトルを、図2.1.1.1に示す。

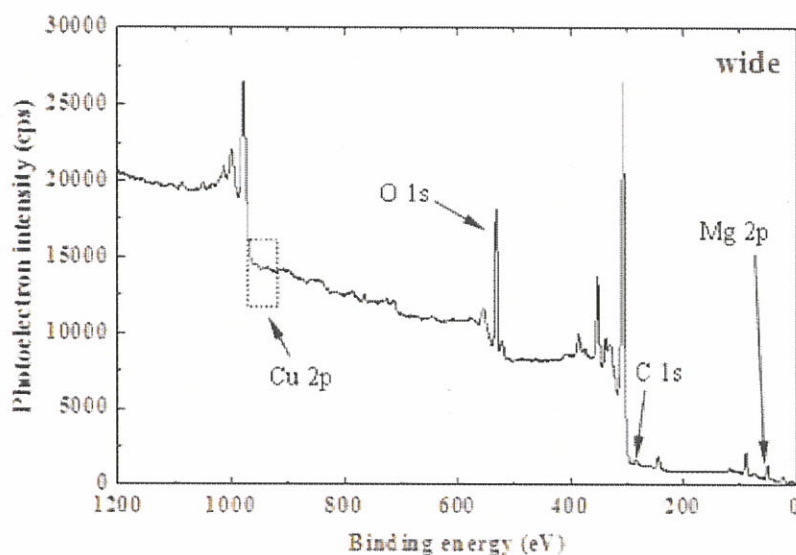


図 2.1.1.1 A2024材のプラズマ窒化後のXPSスペクトル

同図で明瞭な点は、

- 1) 酸素スペクトルが大きいこと、
- 2) Cu以上にMgが表面に濃化していること

である。

実際、より詳細に各元素のケミカルシフトを調査すると、図2.1.1.2のように、AlNとともに、AlとMgの酸化物が生成している点である。特にAlのピーク高さに比較して、Mgが大きく表面濃化しており、アルミ合金中に固溶していたMgが保持時間中（2時間保持）に表面濃化し、それがAlとともに酸化物を形成していると考えられる。

実際、ケミカルシフト量を計算すると、AlN生成以上の（Al, Mg）O生成が想定される。一方、Mgの窒化物は不安定で生成しにくいこと、窒化後、室温で放置すると、表面状態が変化することなどを考慮すると、この複合酸化物は、Mgがプラズマ中の活性化水素原子あるいはNHラジカルのような活性種と窒化中に反応し、生成した中間生成物が窒化処理後に大気中の酸素と反応して生成したものとも考えられる。

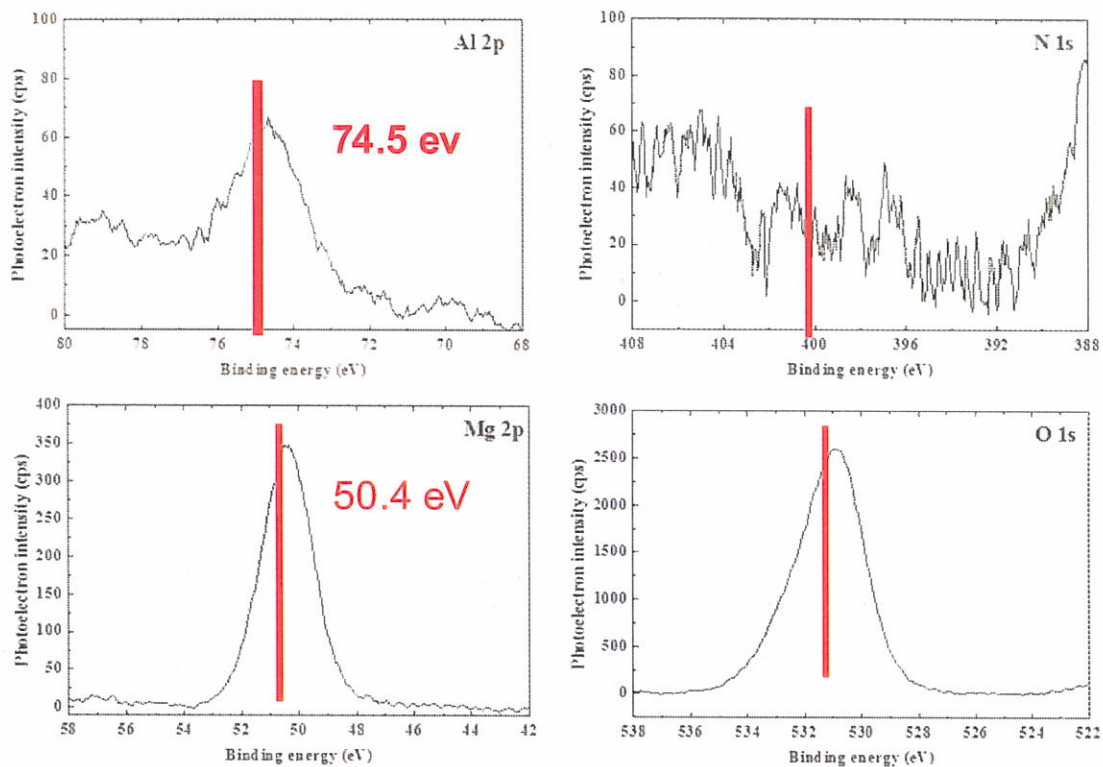


図 2. 1. 1. 2 プラズマ窒化したA 2 0 2 4材表面のケミカルシフト

以上より、MgリッチなAl-Cu合金では、主たるアルミの窒化反応が、Mg濃化と酸化反応で大きく阻害され、明瞭な窒化層が形成されないことがわかった。この推論を検証することも含め、材質をA 2 0 1 7材に変化させて、同一条件でプラズマ窒化実験を行った。

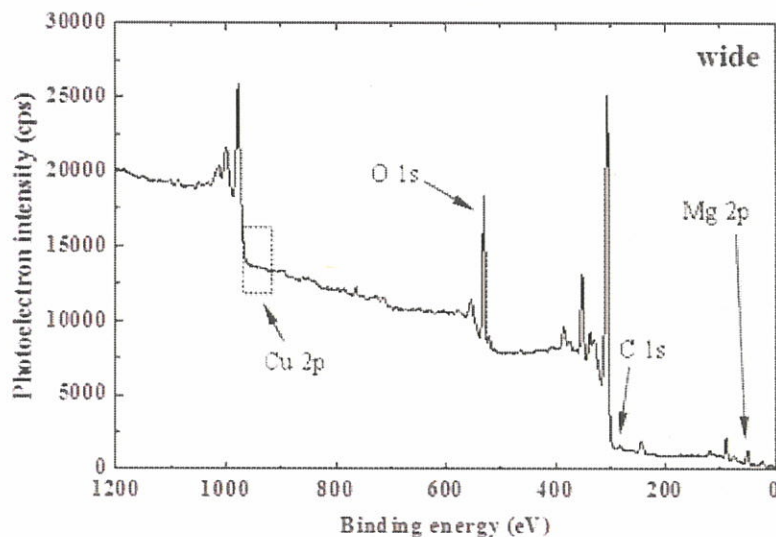


図 2. 1. 1. 3 A 2 0 1 7 のプラズマ窒化後のXPSスペクトル。

A 2 0 1 7 材の組成は、Cu: 3.5-4.5; Mg: 0.4-1.8; Mn: 0.4-1.0; Si: 0.2-0.8, Fe: 0.7; Zn: 0.25; その他 (Cr, Zr, Ti) であり、A 2 0 2 4 材に比較して、Cu、Mg 量ともに減少している。そのXPSスペクトルを図 2. 1. 1. 4 に示す。マクロなスペクトルは図 2. 1. 1. 2 と同様であり、Mg を溶質として含む場合、表面へのMg濃化が生じることがわかる。保持温度が400℃である状態でのMg濃化は、これまで報告例がなく、単に温度の問題ではなく、プラズマ側からの反応によるMgの表面への拡散により、このMg濃化現象が誘起されていると考えられる。

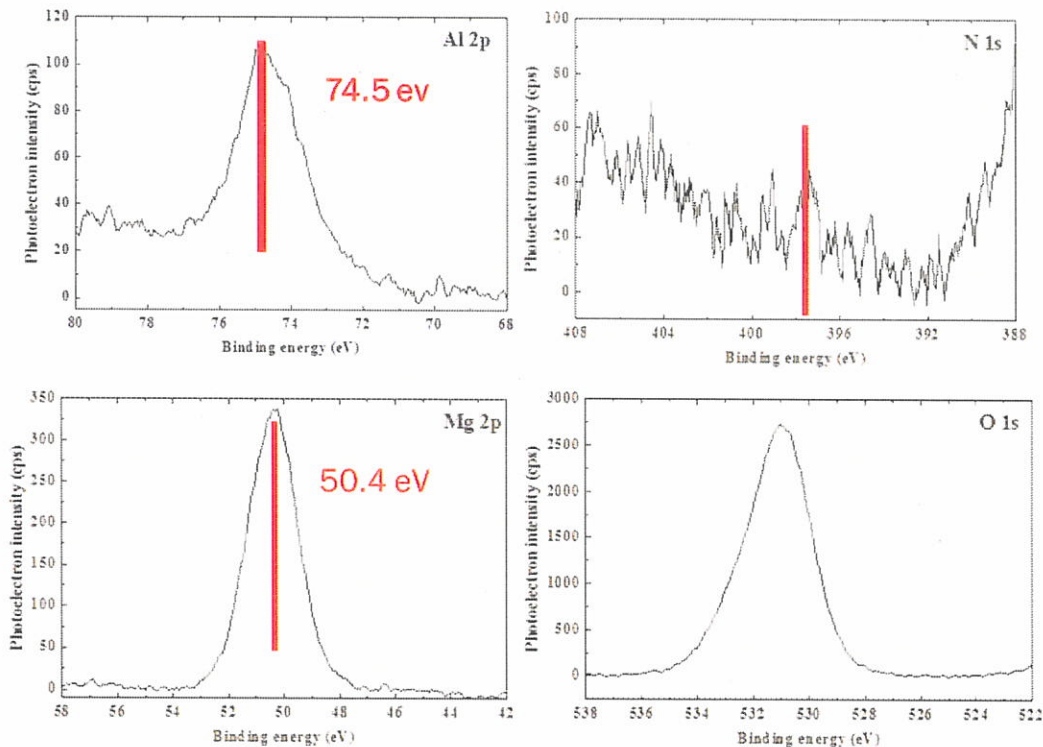


図 2.1.1.4 プラズマ窒化したA 2 0 1 7 材表面のケミカルシフト

A 2 0 2 4 材と同様に、詳細な各元素のケミカルシフトを測定すると、明瞭な窒素ピークとして、A 1 Nとの結合をもつ窒素ピークが観察されるとともに、A 1 ピークも酸化物相と窒化物相とに分離される非対称なピークが観察されている。これは、A 1 2 0 1 7 材表面に明瞭にA 1 Nが多く生成されていることを意味している。一方、Mg濃化にともなうアルミとマグネシウムの複合酸化物相も存在するため、A 2 0 2 4 材と同様に内部窒化プロセスは大きく阻害されていることがわかる。

以上のことから、以下の3点がわかった。

- 深さ方向にXPS分析すると、Mgの濃化が観察される。
- A2024では、微量のA1N生成に対して、50nmまでは、(Al, Mg)Oが主体となる。
- A2017では、A1N生成が顕著となり、相対的に(Al, Mg)Oの割合が減少する。

したがって、合金中のMgがプロセス中(400℃での保持中)に表面近傍に濃化することで、A1とNとの反応を阻害している問題点は、第1にMgをほとんど含まないあるいはまったく含まない合金系を用いることで、Mgの影響を明らかにする。

第2に、プラズマ環境を変化させ、水素：窒素ガス比を変化させることで、窒化反応プロセスを直接制御する。また酸化反応が生じる点に関して、前処理としての湿式処理にて、アルミ合金部品表面の残留酸化物量を減じるとともに、プレスパターン条件をさらに検討することとした。

2-1-2 A2011、A2014級ジュラルミン合金部品のプラズマ窒化

ここでは、上記のA2017材・A2024材でのプラズマ窒化の課題を2通りの方法で解消する。

第1は、Mgを全く含まないA2011材、Mgを微量しか含まないA2014材を用いて、プラズマ内部窒化現象がどのように変化するかを調査する。

第2は、プラズマ状態を水素 - 窒素ガス比を変化させることで制御し、プラズマ窒化現象の変化を調査する。

2-2 窒化阻害要因

2-2-1 Mg濃度の影響調査

2-1で用いたプラズマ窒化条件（400℃保持、4時間保持、窒素 - 水素ガス比は1：3）は変化させずに、アルミ合金種のみを、A2011材、A2014材に代替して、プラズマ窒化実験を行った。なお、湿式前処理に関して、洗浄に加えて塩基性環境での電解脱脂などを行うとともに、窒素のみによるプレスパターンを行うなど、アルミ合金部品表面の残留酸化層の減少に努めた。

A2011材の組成は、Cu: 5.42; Mg: 0.0; Mn: 0.0; Si: 0.15; Fe: 0.23; その他: 0.02以下であり、全くMgなどの溶質成分を含まない、きわめてAl-Cu2元合金に近い合金である。

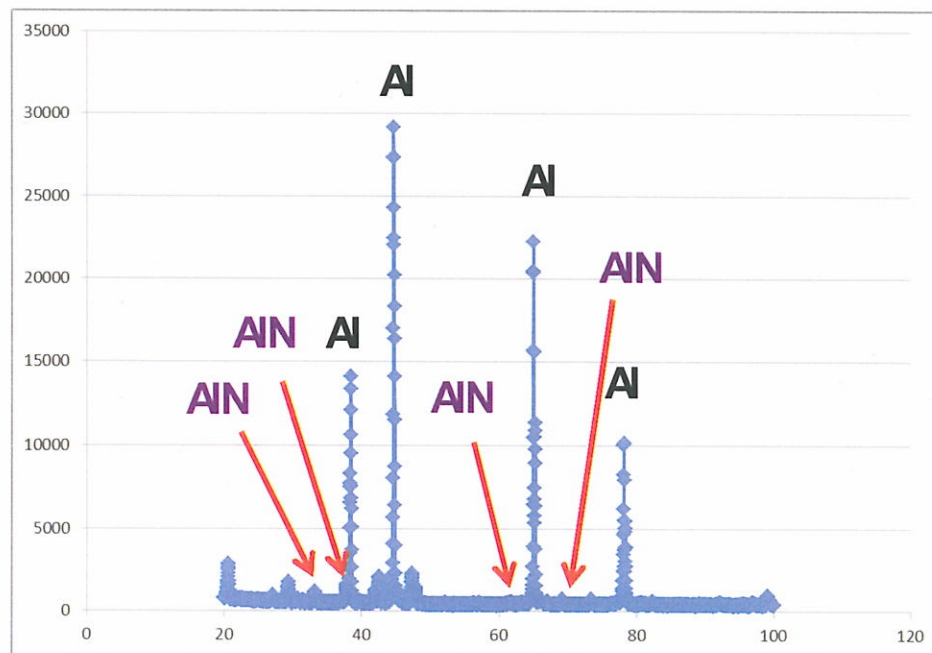


図 2.2.1.1 プラズマ窒化したA2011材のXRD線図

XRDで分析を行うと、プラズマ窒化したA2011材は、図 2.2.1.1 に示すように、明瞭なAlN相生成を示し、表面が窒化層に被覆されていることがわかった。このことは、A2017材あるいはA2024材において、明瞭なAlN相が形成されない理由が、Mgの表面濃化にあることが明らかになった。

次に、Mgを微量含む高強度アルミ合金として、A2014材部品を対象とする。A2014材の組成は、A2011材と同様に、Al-Cu合金が主であるが、Cu: 4.5, Mg: 0.48; Mn: 0.72; Si: 0.8; Fe: 0.7; その他: 0.02以下というミルシートが示すように、

Mgを0.5%含有している。プラズマ窒化プロセス中のMg濃化が微量でも生じるとすれば、溶質元素の拡散プロセスを強力に駆動する化学反応が生じており、窒化現象とともに、より複雑な物質形成がアルミ合金表面層で生じていると考えられる。

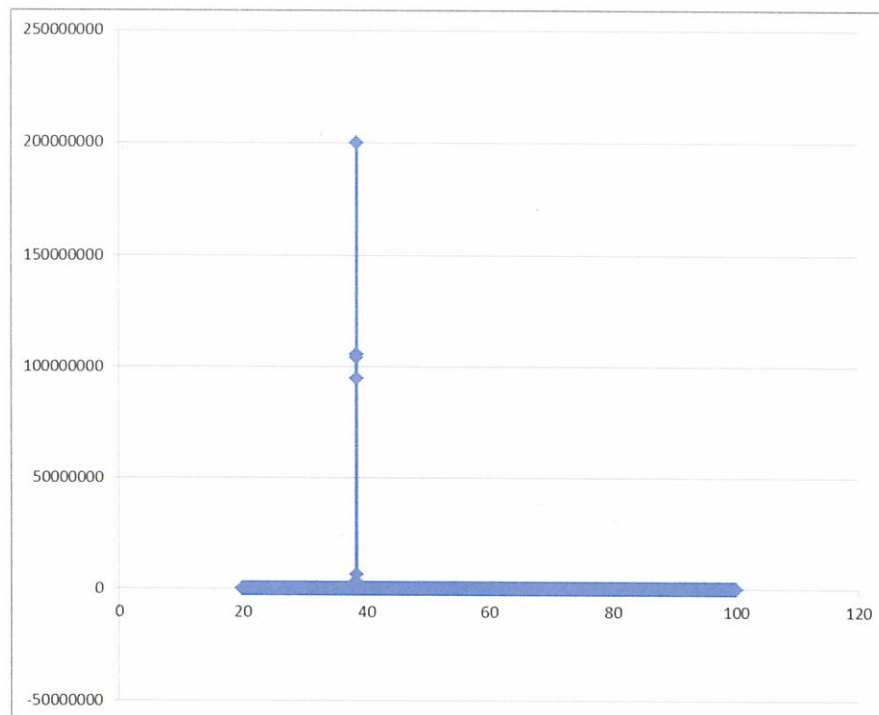


図 2.2.1.2 プラズマ窒化したA2014材のXRD線図。

図 2.2.1.2 は、XRDとしてはきわめて異様な線図であり、Al母相のピークも 39° の 1 ピークだけが異常な強度で測定されているだけである。明らかに入射強度以上のピークを示しており、また再現性があることから、X線の透過距離範囲の表面層に複雑な物質形成がなされ、きわめて特異は方位のみに回折強度が集中したものと考えている。

以上のことから、確かにMgの表面濃化が直接的にプラズマ窒化層形成を阻害しているが、水素リッチ側でのプラズマソースでは、活性化窒素原子とAlとの反応に加え、Mgと活性化水素原子との反応、残留酸素原子とAl・Mgとの反応なども生じやすいことも想定される。すなわち、外部プラズマ窒化プロセス環境も制御しないと、窒化層形成に優位な活性化窒素原子とAlとの直接反応を主にするのは難しい。

2-2-2 外部プラズマ窒化プロセス環境制御の影響

ここでは、外部プラズマ窒化プロセス環境制御の影響を明瞭にするために、水素 - 窒素濃度比を低減させ、プラズマ窒化実験を行った。

後述するように、水素 - 窒素濃度比の低減は、その場プラズマ診断により、NHラディカル強度を増加させることがわかっており、これにより、活性化窒素原子とNHラディカルとを同時にアルミ合金に付与する外部プラズマ窒化プロセス環境を選択することになる。

本実験で採用する標準的なプラズマ窒化プロセス条件を、表 2.2.2.1 にまとめておく。これまでの相違は、窒素 - 水素比率を、5 : 1 にし、保持温度を 450°C としている点である。

表 2. 2. 2. 1 水素 - 窒素比率を低減させたプラズマ窒化プロセス条件。

プロセスパラメータ	パラメータ条件
プレスパター	窒素ガスのみ；1 8 0 0 秒；30 P a
保持温度	450℃ (723 K)
プラズマ条件	RF (250 V)；DC (350 V)
プラズマ圧力	75 P a
プラズマ時間	4 時間
水素 - 窒素流量比	20 ml/min - 100 ml/min

本プラズマ窒化プロセス後のA 2 0 1 1 材部品の外観を図 2. 2. 2. 1 に示す。これまでの、水素リッチ条件でのプラズマ窒化層と異なり、全体が深い黒緑色の外観となり、酸化物の形成ではない。



図 2. 2. 2. 1 プラズマ窒化したA 2 0 1 1 材部品。外観ではほぼ均一に黒色の窒化層が表面に形成されていることがわかる。

次に、高解像の光学顕微鏡で、図 2. 2. 2. 1 の中心部を観察した結果を図 2. 2. 2. 2. に示す。表面の一部に、アルミ残存はしているが、ほぼ黒色の窒化層に覆われており、窒化層の生成がうかがえる。さらに、SEMを用いて、黒色部位の組織を見ると、図 2. 2. 2. 3 に示すように、出発アルミ合金の組織は全く観察されず、プラズマ窒化による反応相と考えられる層によって、表面が、すべておおわれていることがわかる。

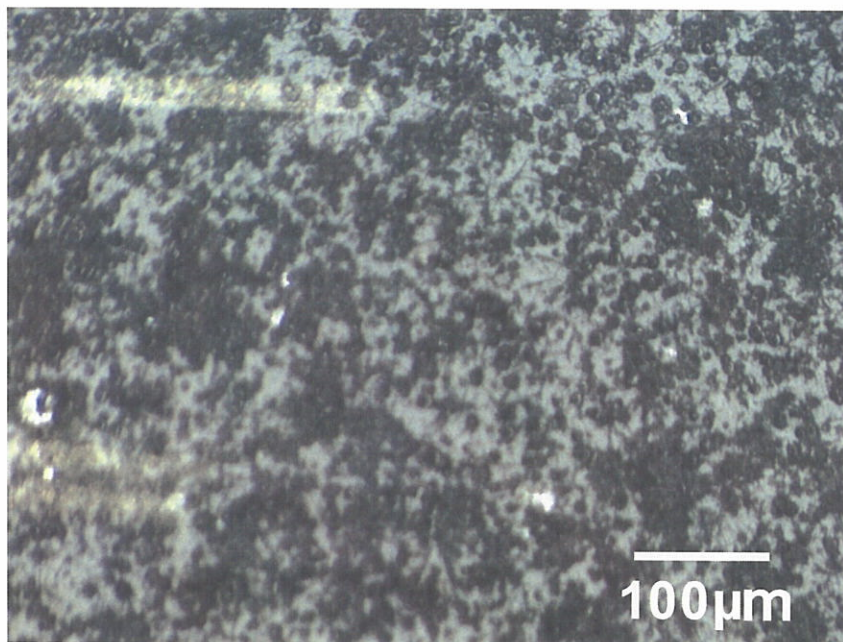


図 2.2.2.2 A 2 0 1 1 材部品の窒化層の光学顕微鏡像。

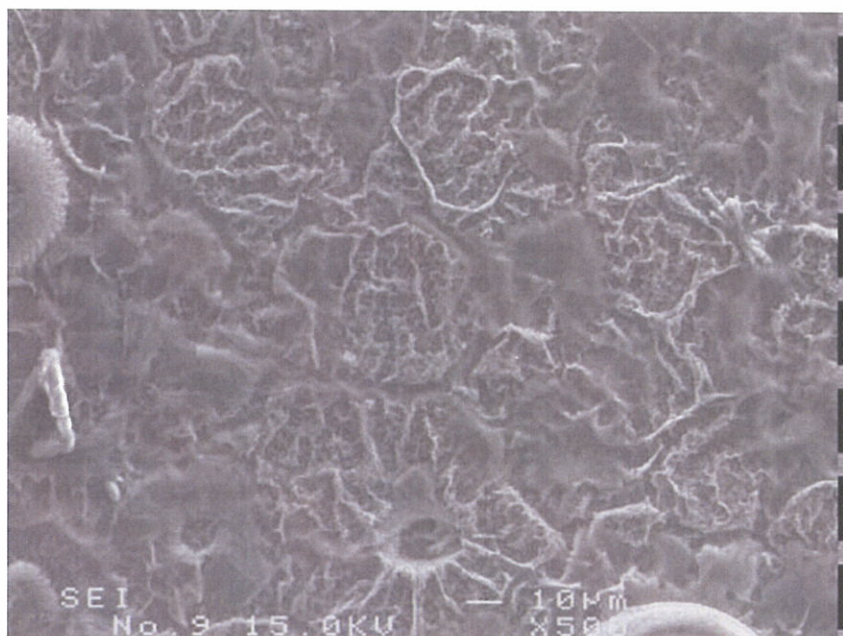
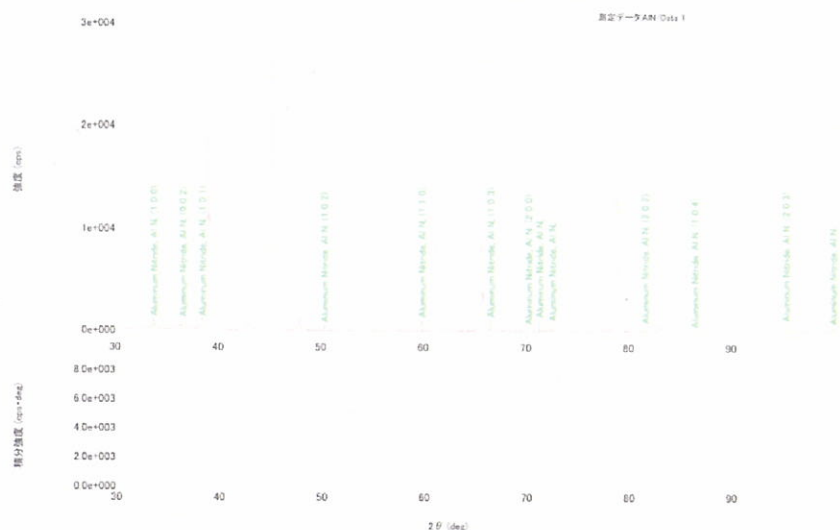


図 2.2.2.3 A 2 0 1 1 材部品の窒化部位のSEM像。
すでに元のアルミ粒界は観察されず、
全面に窒化層が形成されている。

次にXRDを用いて、この反応形成部位の相同定を行った。通常のXRD解析では、X線の侵入深さが大きいため、母相であるアルミの回折ピークが大きくなる。表面に形成されている相の回折ピークは相対的に小さくなり、形成相の厚さが数 μm 程度では、そのピークは判別できなくなる程度である。

図 2.2.2.4 にその結果を示す。母相回折ピークに比較してピーク高さは小さいが、明瞭なAlNのピークが、ミラー指数ごとに検出されており、窒化アルミ (AlN) が比較的厚い膜の結晶相として、形成されていることがわかる。前述したように、ピーク高さは十分識別

できるレベルであり、力学特性評価を実施できるレベルである。またその再現性も高いため水素 - 窒素比を低減させることで、大きくプラズマ窒化プロセス形成能が高まったことが推察される。



X線回折解析結果1

図 2. 2. 2. 4 形成した黒色形成相のXRD回折解析結果

次に、力学特性評価試験として、芝浦工業大学に設置されているマイクロビッガース試験装置を用い、測定荷重を変化させたマイクロ硬さ試験を行った。

一般に、マイクロ硬さ試験あるいは通常の硬さ試験において、測定荷重を増加させると、軽荷重では表面近傍に形成されている表面層の硬さの影響を大きく受けた硬さが測定されるが、次第に母相の影響を受け、母相の硬さの影響が大きくなると考えられる。

現在の測定対象は、比較的柔らかいA2011材の母相の上に硬い窒化アルミ相が形成されているため、軽荷重の硬さ試験では、高硬度のデータが得られ、それが荷重増加とともに減少することが予想される。また荷重変化をゼロに漸近させた究極硬さ（ゼロ荷重硬さ）は、逆にほとんど表面形成相の硬さの影響を受けていると推論することもできる。

さらに、表面形成相の厚さが薄い場合には、軽荷重においても、測定される硬さは母相のアルミ合金の影響を受け、大きく低減すると考えられる。

測定結果を図 2. 2. 2. 5 にまとめて示す。1回の荷重でのマイクロビッガース測定では、5か所の測定を行い、その単純平均値を測定硬さとしている。10gでのマイクロビッガース硬さは、約800HVであり、A2011材の標準硬さ120HVと比較してきわめて高い硬度をしめしている。これは、前述しているように、表面を窒化アルミ相で被覆されているために、母相硬さの影響を受けてもなお、きわめて高い硬度を保持していると考えている。特に、前述のゼロ荷重硬さで考えると1000HVを超えており、A1Nの標準硬さである1400HVより低いものの、窒化層としては十分な硬度を有していると考えられる。

荷重を増加しても、マイクロビッガース硬さは急激には減少せず、50g負荷においてもなお、400HVの硬さを示すことから、窒化層厚みはXRDでの測定結果からも推察されるように、十分な厚みを保持していることがわかる。

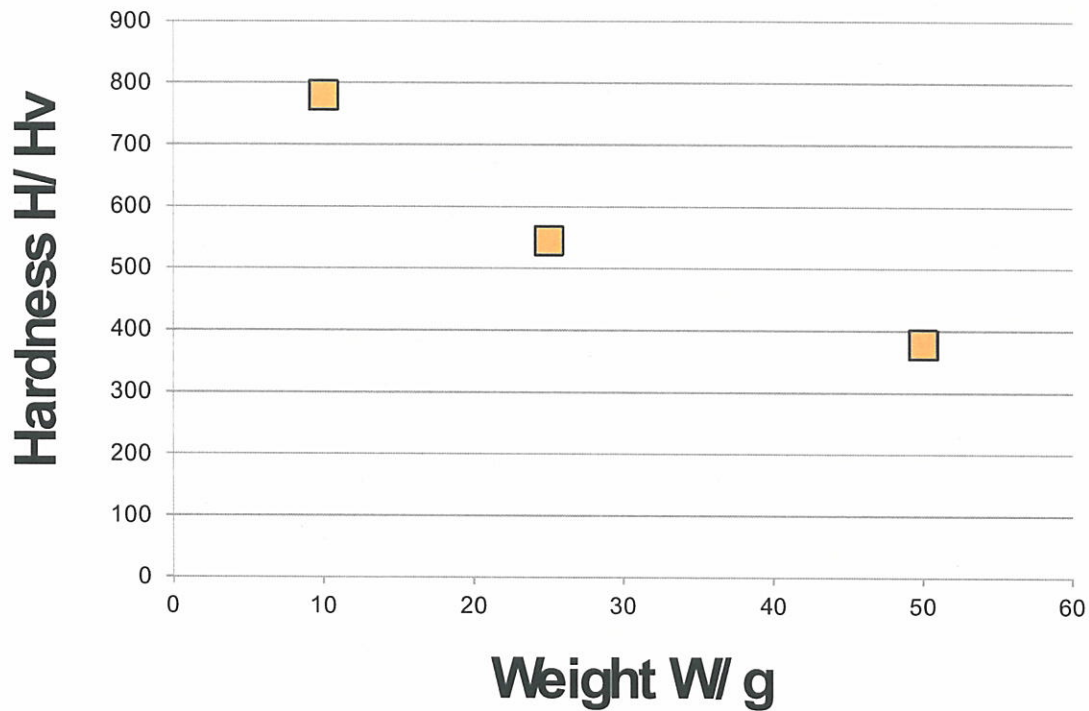


図 2. 2. 2. 5 マイクロビッカース硬さ試験結果。荷重を増加させて、窒化層厚みの影響を評価している

以上より、Mg を全く含まない A 2 0 1 1 材部品では、外部プラズマ窒化プロセス条件として、水素 - 窒素比を減少させることで、より明瞭な A 1 N の形成がなされ、プラズマ窒化として重要な高硬度化も実現できることがわかった。

2-3 水素 - 窒素比率の影響

本 RF-DC 高密度プラズマ窒化では、これまでの報告事例以上に、プラズマ核種の影響を顕著に受けている。

後述するように、水素 - 窒素比率の影響、特に低水素側において、良好なプラズマ窒化が実施できることがわかってきた。その影響の 1 つの NH ラディカル の生成能が大きく関与している可能性も浮上している。

いま NH ラディカル の形成が本質的に当該プラズマ窒化能を支配しているとすれば、水素 - 窒素濃度比の影響は、すでにプラズマ窒化に成功している窒素リッチサイドにおいてもなお、プラズマ窒化に及んでいる可能性がある。

すなわち、内部窒化挙動に水素 - 濃度比の影響が顕著に現れなければ、外部プラズマプロセス条件として NH ラディカル の影響は 2 次的と考えられ、一方、その内部窒化挙動への影響が顕著であれば、NH ラディカル の外部プラズマ環境内での存在は、効率的なプラズマ窒化を行う上できわめて重要な因子であると考えられる。

ここでは、内部窒化挙動への影響を、上述のマイクロビッカース硬さ試験における、荷重 10 g での最大硬さを用いて実験的に調査する。外部プラズマ環境条件は、水素 - 窒素比率以外は、表 2. 2. 2. 1 に準拠し、同比率を 3 種類変化させて、プラズマ窒化実験を行った。その結果をまとめて図 2. 3. 1 に示す。

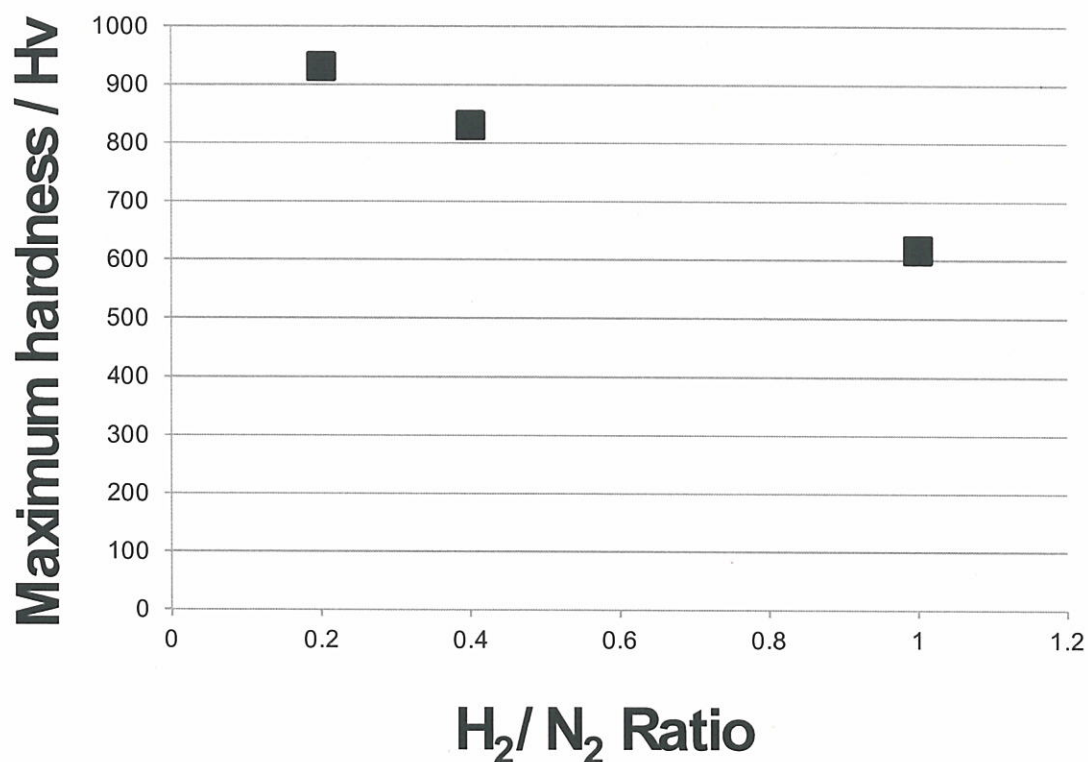


図 2.3.1 内部窒化挙動に及ぼす水素 - 窒素比率の影響。
荷重 10 g でのマイクロビッガース硬さデータを用いた

水素 - 窒素混合ガスの全圧は 75 Pa 一定であり、両者の比率が 1.0 すなわち、水素、窒素ガスともに 37.5 Pa の場合においては、最大硬さは 600 Hv にすぎない。

しかし、その比率を 0.2 まで減少させると、最大硬さは 900 Hv を超えることから、測定された窒化層の硬さは、明瞭な水素 - 窒素濃度比の依存性を示している。

またその依存性も、水素 - 窒素濃度比に対しても単調であることから、当該高密度プラズマプロセスでは、その内部窒化挙動は、一義的に NH ラディカル量に大きく依存していることが推察される。

これまでの DC プラズマによる鋼の窒化では、特に工業規模で実施する場合、その原料ガスとしてアンモニアが使用されてきた。また水素 - 窒素混合ガスでのプラズマ窒化においても、水素 3 : 窒素 1 のモル比率での窒化が標準となる場合があった。

しかし当該高密度プラズマ窒化の場合、高水素 - 窒素比率ではむしろ NH ラディカルの生成量は高くなく、そのため、有用なプラズマ窒化は実現できなかった。特に Mg を含むアルミ合金では、Al の窒化反応と並行して、溶質元素である Mg とプラズマ中の活性化水素との反応が生じるため、プロセス後の酸化反応により、明瞭な窒化層形成がなされていなかった。

この内部窒化挙動は、低水素 - 窒素比率での外部プラズマ環境を設定することで解消し、NH ラディカルと活性化窒素原子の存在で、Al-N 相を表面に生成するプラズマ窒化が進行したものと考えることができる。

2-4 プラズマ窒化プロセスの低温化

Mgを全く含まないA2011材の高密度プラズマ窒化では、保持温度を450℃以下に低温化させると、急速に窒化層形成能が低下することがわかっている。実際、表2.2.2.1での標準プラズマ条件において、保持温度のみを400℃とすると、図2.4.1のようにカラー状の薄い表面層のみが形成される内部窒化になる。

これは、RFプラズマ窒化でも報告があるように、XPSではAlNの形成は明瞭になっても、硬さなどの力学特性を評価できるほどの厚さがないことを意味している。



図2.4.1 A2011材部品の保持温度400℃でのプラズマ窒化試料。
他の外部プラズマ条件は表2.2.2.1に準じている。

400℃での低温でも、A2011材表面近傍にAlNが形成されることから、AlNの核生成までの窒化は、400℃での低温でも進行するが、外部プラズマ環境からの内部窒化反応に寄与する窒素原子の供給を受け、窒化先端でのAlN反応を継続的に実施させることは難しい。

ここでは、Mgを含有するアルミ合金の内部プラズマ窒化挙動に関して再考する。Mgを含むアルミ合金のプラズマ窒化で最大の問題点はMg濃化であり、Mg含有量が0.5%しかないA2014材においても、表面濃化は数10-50%近くになった。

これは、通常の熱活性化による表面拡散では説明がつかない。すでに述べてきたように、外部プラズマ窒化環境として、高濃度の活性化水素原子が存在する場合、水素との反応が活性なMgとの表面反応が生じ、金属Mg濃度が表面近傍で減少することで、内部からのMgの拡散を促進したと考えるのが妥当である。

芝浦工業大学のプラズマ窒化に関する過去の事例と研究成果から、MgもTiのように窒素との反応が活性な元素が合金中に存在すると容易に窒化反応することがわかっている。

今、外部プラズマ環境として、活性化窒素原子とNHラディカルとのフラックスが対象のアルミ合金材部品表面に達する場合、Mgの窒化補助（ヘルパー機能材）としてのTiと同様に、Alが窒化することで、Mgも窒化する機構は作用できると、Mgも同時窒化を促すことで、窒素反応の阻害要因としてのMgを解消することが可能となる。

加えて、表面窒化反応により、内部の溶質元素であるMgが表面拡散することで、拡散機構が活性化されると、内部への窒素原子の拡散も容易になると考えられる。

以上から、アルミ合金プラズマ窒化の低温化は、以下のような反応シナリオで進行すると想定する

- 1) 外部プラズマ環境は、活性化窒素原子ならびにNHラディカルである。
- 2) 合金の溶質元素であるMgは、Alと同時に窒化反応をし、 Mg_3N_2 あるいはAlとの複合窒化物を生成する。
- 3) AlNの生成核は、アルミ合金母相の粒界近傍および第2相への整合析出として生成する。
- 4) Mgの表面での反応とともに、溶質Mgが内部から表面へ拡散することと並行して、窒素原子は表面から内部拡散することで、窒化先端は内部へと進行する。
- 5) この内部進行により、窒化層の成長が促進される。

まず上記のメカニズムの傍証を、窒化温度の低温化で行う。

外部プラズマ窒化環境は、表 2.2.2.1 に準拠しているが、保持温度のみを 350℃ (623K) とする。RFスパッターによる実験報告内で、低温化の記述はあるが、データは示されておらず、これまでに文献などで、プラズマ窒化された報告例は皆無である。

対象は、A2014 材部品であり、すでに水素リッチサイドの外部プラズマ窒化環境では、正常なプラズマ窒化が進行しなかった。

図 2.4.2 に、低温プラズマ窒化 (350℃、4 時間) したA2014 材部品の外観を示す。



図 2.4.2 低温プラズマ窒化したA2014 材部品の外観。
やや薄い黒緑色であるが、図 2. 1 3 に比較して窒化層が十分に厚い。

図 2.4.1 と比較すると、単なるカラー色ではなく、黒緑色を呈しており、一定の厚さの窒化層が形成されていることがわかる。この試料を用いて、力学特性としてマイクロビッカース硬さ試験を行い、測定荷重増加による平均硬さの変化を調査した。

測定結果を図 2.4.3 に示す。

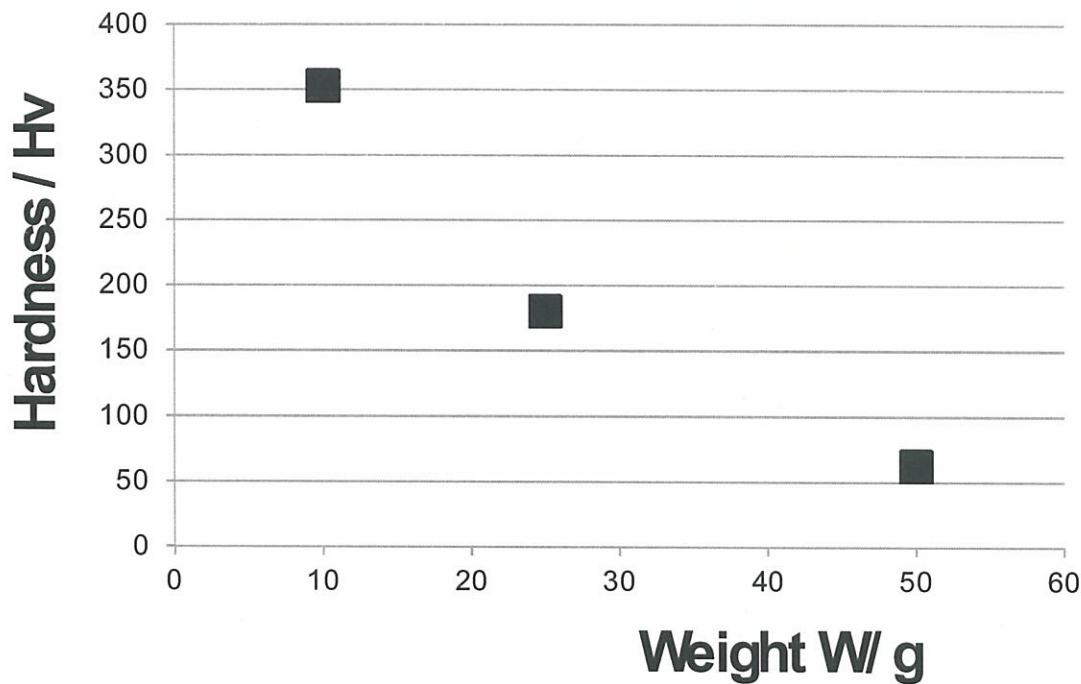


図 2.4.3 350℃の低温プラズマ窒化したA2014 材の荷重増加による硬さ変化。

同図より、10 g での負荷では 350Hv の硬さが得られ、400℃以上の高温でのプラズマ窒化による硬さは実現できないまでも、A2014 材の標準硬さの 3 倍以上の硬さを示すことがわかった。

このことから、溶質元素であるMgを内部プラズマ窒化メカニズムの中で、適切に設計することで、市販のジュラルミン材の組織レベルにおいても、低温プラズマ窒化の可能性を見出した。

特にMg含有量の多いジュラルミン材へプラズマ窒化を拡大する上で、Mgの反応制御はきわめて重要であると考えている。

2-5 ダイキャスト・ヒートシンク部品のプラズマ窒化

アルミ部品の中で、特にヒートシンク部品は、アルミの高熱伝導性に加えて、過酷な環境で利用されるために高耐久性が不可避である。ここでは、A2014 材を用い、ダイキャストにより小型ヒートシンク部品を製作し、それをプラズマ窒化できるかを検証する。

通常アルミ・ダイキャストでは、ADS 材など、鋳造用アルミ材が使用されているが、ここでは、これまでに検討してきたアルミ合金としてA2014 材を使用した。

そのため、ここで取り上げる形状寸法よりも大きなヒートシンクが、A2014 材で鋳込めるかなど、アルミ・ダイキャストに関係する技術項目は、この限りではない。ただし、後述するヒートシンク部品には、光学顕微鏡レベルでの引け巣あるいは欠陥・クラックは観察されていない。

図 2.5.1 にプラズマ窒化した A2014 材のヒートシンク部品を示す。

プラズマ制御条件は、表 2.5.1 にまとめて示す。このヒートシンク部品は、約 50 x 50 の電子部品用ヒートシンクであり、図中のアルミフィンおよびフィン間底面も含めて、一様にプラズマ窒化していることがわかる。窒化実験では、裏面を DC プレートに設置しているため、裏面はアルミ合金の金属光沢のままである。



図 2.5.1 プラズマ窒化した A2014 材ヒートシンク

表 2.5.1 において、前処理として、超音波洗浄および軽微な酸洗いをしたのみであるため、プレスパターン時間を長くし、表面活性化につとめた。

表 2.5.1 アルミダイキャストによる A2014 材ヒートシンクのプラズマ窒化。

プロセスパラメータ	パラメータ条件
プレスパターン	窒素ガスのみ；4000秒；30Pa
保持温度	400℃（673K）
プラズマ条件	RF（250 V）；DC（300 V）
プラズマ圧力	75 Pa
プラズマ時間	4 時間
水素 - 窒素流量比	20 ml/min - 100 ml/min

400℃におけるプラズマ窒化を、Mg を微量含む A2014 材部品で良好に実行できことは、外部プラズマ条件を各アルミ合金種ごとに最適化することで、より広いアルミ合金部品への当該プラズマ窒化の適用ができるものと考えている。

第3章 総括

1 まとめ（得られた結果）

- ◆世界に先駆けて、市販のアルミ合金種に対して、プラズマ窒化を行い、特にA2000級の高強度アルミ合金へのプラズマ窒化に成功した。
- ◆アルミ合金の窒化処理用に、新しいタイプのプラズマ装置が開発できた。この装置は、低い圧力から高い圧力まで広範囲な圧力下でプラズマを安定に発生・維持でき、しかも高速・精密制御、ローコスト・取り扱い容易なので、アルミ窒化のみならず鉄鋼はじめ他の金属の窒化や表面処理に用いても、十分実用的効果を発揮できる。
- ◆アルミ窒化に関し、Mgを全く含まないアルミ合金は、保持温度を450℃とし、窒素-水素比を10：4以上の高窒素条件で、4時間保持により、表面硬度が900HVとなる窒化層を作成できる。
また圧力を75Pa以下にすると、窒化層の生成速度はあまり向上しない。
- ◆上記のプラズマ窒化の促進は、プラズマ中での窒素イオンならびに窒素原子ラディカルに加えて、NHラディカルの寄与がある。
特に高窒素条件・プラズマ窒化では、NHラディカルの寄与も大きい。
- ◆アルミ窒化に関し、Mgを微量含むアルミ合金に関しては、Mgの表面濃化が生じないプロセス条件（低温、低DCバイアス条件など）を最適化することで、400℃以下でのプラズマ窒化が可能である。

2 自己評価（PL）

3年間、「アルミ合金自動車部品耐久性向上のための高密度プラズマ窒化技術開発」をテーマに、アルミ窒化にとって何が必要かを考え、装置、処理条件など様々に探索、研究をおこなってきた。

目標としたのは、窒化アルミのもつ高絶縁性・高熱伝導の電気的特性からハイパワーな半導体やLEDのヒートシンクに用いると有効な「アルミ窒化層の生成」を目指し、またアルミのもつ“軽い”という特性と、柔らかい・弱いという機械的弱点を克服し、高強度で耐摩耗性を付加できる「アルミ窒化表面処理」を目指し、自動車・飛行機・輸送機などの多くの機械部品に適用をと考えた。

しかしながら、なんとか一般市販のアルミ合金の窒化までは漕ぎつけたが、アルミ合金自身をもつ窒化阻害条件克服やこれに対処すべき装置条件探求に時をとられ、実用化には今一步届かなかった無念が残る。

折しも、今年、3月1日に日刊工業新聞に掲載された記事を付録2.2.1に示す。これによれば、同様な目標のもと研究を進めている人々が世界中にいると思われる。我が国の工業の底上げのため、さらなる研究努力を傾けねばならない思いでいっぱいである。

「ドイツでは窒化・軟窒化の採用が盛んです。」「主に自動車部品で使われることが多い熱処理技術だ。焼入れの表面に窒素を浸透させる熱処理が窒化で、さらに炭素を加えた場合は軟窒化と定題している。」

独・材料科学研究所
ハイリッヒ・
クリュストカンプ博士

直撃!

機械業界の
明日の姿を聞く

独・材料科学研究所
ハイリッヒ・
クリュストカンプ博士



プラズマ目覚ましい進歩

「ドイツでは窒化・軟窒化の採用が盛んです。」「主に自動車部品で使われることが多い熱処理技術だ。焼入れの表面に窒素を浸透させる熱処理が窒化で、さらに炭素を加えた場合は軟窒化と定題している。」

窒化・軟窒化熱処理技術

「かつてドイツでもコスト削減のために熱処理方法を過酷にしていたが、環境をほかにとる新規制や技術の進歩で、窒化・軟窒化が採用されるようになった。」「窒化・軟窒化は約400度Cで、温度が低いため機械性に優れており、処理後のひずみが小さいというメリットがある。焼入れやプラズマガムによる窒化がある。」「日本ではコスト競争力が高い焼入れが主流で、プラズマ目覚ましい進歩」

ステンレス・アルミも研究

「ステンレスの低温度窒化を研究している。ステンレスは耐食性に優れているが、耐摩耗性が低い。プラズマ窒化は耐食性を損なわずに、一般的にステンレスの表面硬度は約400度Cで、温度を下げることでエネルギー消費を減らすことができる。」「7年前に研究をスタートした。2011年に東洋プラント設備を導入し、現在は部分的な技術開発に取り組み中だ。」「今後は年々増えるアルミニウムの窒化プロセスを研究する必要がある。」

リサイクル適性 (A)

この印刷物は、印刷用の紙へ
リサイクルできます。