

アクティブスクリーン高周波プラズマを用いた窒化処理法の開発

Development of Plasma Nitriding in RF Active Screen Plasma

宮本潤示*

Junji MIYAMOTO

Summary

Active screen plasma nitriding is a unique prospective method for treating various engineering materials to achieve higher surface hardness, while maintaining the material's core properties. However, active screen plasma nitriding method requires an electrode with conductive properties. In this study, the development of the RF plasma nitriding system was performed. Moreover, the characteristics of the apparatus was investigated owing to achieve the active screen plasma nitriding using RF power.

キーワード : プラズマ窒化処理, 高周波プラズマ, アクティブスクリーンプラズマ窒化処理, 工具鋼, 真空

Keywords : Plasma Nitriding Treatment, Radio Frequency Plasma, Active Screen Plasma Nitriding Treatment, Tool Steel, Vacuum

1. 諸言

金型や工具などの表面硬化処理として環境に優しく、処理時間が比較的短いイオン窒化が広く行われている¹⁻⁴⁾。現在、イオン窒化の主流な方法は直流グロー放電を用いたイオン窒化であるが、この方法はスパッタリングにより表面が荒れ、さらには被処理物のエッジ付近のみ窒化層が厚く形成されるエッジ効果が発生し、均一な窒化層を形成することは困難である。これらの問題点を解決するために、近年アクティブスクリーンプラズマ窒化が行われるようになってきている⁵⁻⁶⁾。イオン窒化は被処理物を陰極、炉を陽極として窒化を行っていたが、この方法では試料の周囲に穴が空いたスクリーンを設置し、このスクリーンを陰極としてプラズマを発生させ、スクリーン内部の被処理物を窒化する。このため、プラズマ生成機構から独立して被処理物の電位を制御することができ、制御性に優れ、エッジ効果もほとんど発生せず均一に窒化層を形成することが出来る⁷⁻⁸⁾。さらには既存のイオン窒化の装置を利用して処理をすることができるため、設備費用がほとんど変わらず、今後広く普及していくと考えられる。

しかし、この方法ではスクリーンが絶縁体で覆われることで放電が起こらず、プラズマが発生しない。また、直流を用いて放電を起こしており、高真空下でプラズマを発生させるためには、炉とスクリーンの距離を非常に大きくする必要があるので、高真空下での処理には向いていない。このことから、窒化後の表面に高純度の硬質薄膜コーティングをするためには、炉から取り出し、コーティング装置に装填し処理を行う必要があり、リードタイムが増加するなどの問題もある。そこで本研究では新しい方法として高周波 (Radio Frequency; RF) 電力を別の電極に印加することでアクティブスクリーンプラズマ窒化を行う。この方法では、電極が絶縁体で覆われていてもプラズマが安定して発生することや、平均自由行程が小さくなる小型の真空装置内でも高真空下でプラズマを発生させることができる。このため、窒化処理をした後にコーティングを同じ装置内で高周波プラズマ CVD 法を用いて行うことができ、処理時間の短縮にもつながると考えられる。

本研究では、高周波電力を印加した電極とスクリーンを用いてプラズマを発生させ窒化を行い、この新しい窒化法が窒化層の形成に与える影響を明らかにした。

* 大同大学工学部機械工学科

2. 本研究で用いた試料および実験装置

2.1 本研究で用いた試料

本研究では、熱間金型用合金工具鋼である SKD61 を用いた。化学成分を Table 1 に示す。合金元素の Cr および Mo などが多く含まれ、窒化をした際に硬化しやすく、評価しやすいことから本研究で用いた。試料の寸法、形状は $\phi 15 \times t2$ の円盤状とした。この試料の熱処理条件は 1020°C で保持時間 80min, 空冷の真空焼入れをし、その後 550°C で保持時間 240min の高温焼戻しを3回とした。窒化前の試料の硬さは 580HV であった。窒化処理前の試料の表面は、#2000 までの湿式研磨を行った後、粒径 $1\mu\text{m}$ のアルミナでバフ研磨を行った。試料表面の算術平均粗さ R_a は約 20nm であった。

2.2 本研究で用いた実験装置

本研究で用いた実験装置の概略図を Fig.1, チャンバーの外観写真を Fig.2 に示す。従来のアクティブスクリーンプラズマ窒化法では、試料の周囲にスクリーンを配置し、このスクリーンを陰極、チャンバーを陽極としてプラズマを発生させ窒化を行う。しかし、この方法では前述したように、直流のためスクリーンが絶縁体で覆われることで放電が起こらず、プラズマが発生しない。また、高真空下での処理には向いていない。そこで、本研究では RF プラズマとアクティブスクリーンプラズマを応用して、試料の周囲に設置した電極に高周波電圧を印加することでプラズマを発生させ窒化

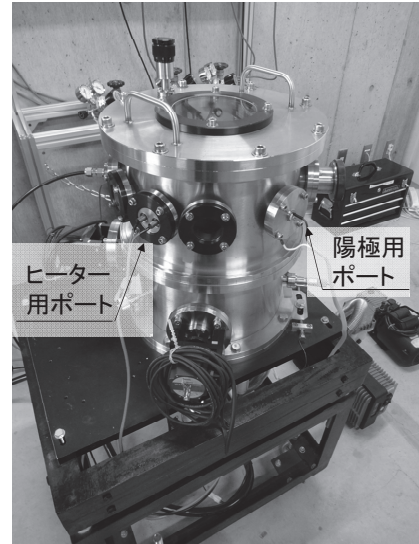


Fig.2 Photograph of the chamber

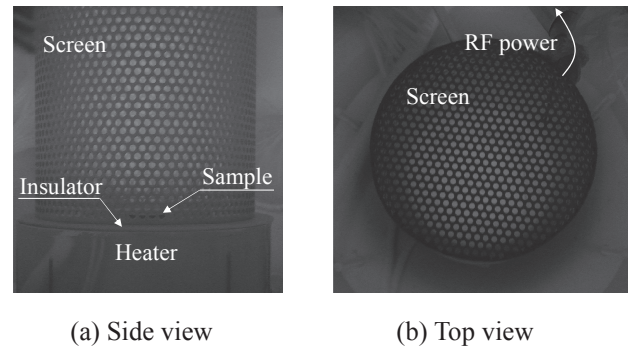


Fig.3 Photographs of the screen in chamber

Table1 Chemical composition of the sample

| Material | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | V | Fe |
|----------|------|------|------|-------|--------|------|------|------|------|
| SKD61 | 0.36 | 0.92 | 0.43 | 0.008 | <0.001 | 5.05 | 1.21 | 0.83 | Bal. |

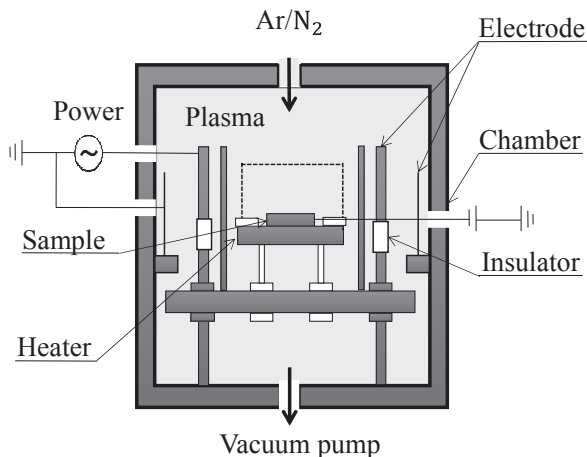


Fig.1 Schematic diagram of the RF active screen plasma nitriding system

を行った。スクリーンの電位を独立して制御することができるようにスクリーンの下部に絶縁体を設置した。なお、本研究では工業用の周波数である 13.56MHz の高周波電源 (最大 600W) を用いた。図 3 にスクリーン周辺の写真を示す。なお、(a) は側面からの写真、(b) は上面からの写真である。窒化中は加熱をする必要がある。このことから図 1、図 3 (a) のように試料の下部にヒーターを設置し、窒化中に加熱を行った。スクリーンの開口パターンを図 4 に示す。本研究ではスクリーンの開口穴を直径 2.5mm, ピッチを 3.5mm, 穴角度を 60° のチドリとした。開口率は 20~30%程度が最適とする研究報告がある⁹⁾。これは従来のアクティブスクリーン窒化のメカニズムがスクリーンをスパッタすることによって発生した鉄原子と活性化した窒素原子が化合し、窒化鉄となって表面に吸着、鉄を触媒として窒素が拡散するというメカニズムに起因する。しかし本研究では、スクリーンの電位を高くしたため、スクリーンのスパッタはほとんど起きない。よって従来のスクリーンのスパッタによる鉄の触媒反応は起きず、活

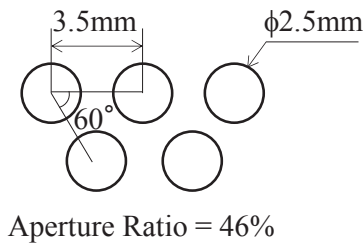


Fig.4 Schematic diagram of the hole with screen

性化された窒素イオンや窒素原子が熱拡散によって試料中に拡散，その濃度に起因して γ 相(Fe_4N)， ϵ 相(Fe_3N)が生成すると考えられる．この窒化メカニズムが従来と大きく異なる点である．この点より，本研究では開口率を46%と比較的大きな値とした．

2.3 本研究の実験条件

本研究の実験条件を Table 2 に示す．RF 電力を 100W の一定，Ar ガスを 0sccm, 2sccm, 10sccm とし， N_2 ガスの流量を 30%~100%まで変化させた．圧力はゲートバルブを用いて 0.6Pa の一定とした．窒化前には Ar プラズマによるチャンバー内の洗浄を 30 分行った．試料の温度はヒーターを用いて 500°C の一定とし，加熱された後に処理時間 6h で窒化を行った．スクリーンは浮遊電位とした．本実験では，試料の電位は浮遊電位として実験を行っていたが，電極からのスパッタリングにより，窒化後の表面が汚染された．このことから試料の電位を独立して制御することとし，-500V のバイアス電圧を試料に印加した．また，試料の設置位置が窒化層の形成に与える影響を調べるために，設置位置をヒーターの上および，スクリーンの上に設置した．スクリーンの上に設置した実験条件の場合はプラズマによる加熱のみで窒化を行った．

Table 2 Experimental conditions

| | | | |
|--------------------------------|--------------------------|----|-----|
| RF Power [W] | 100 | | |
| Ar gas mass flow [sccm] | 0 | 2 | 10 |
| N_2 gas mass flow [%] | 30 | 80 | 100 |
| Treatment pressure [Pa] | 0.6 | | |
| Heater temperature [°C] | 500 | | |
| Treatment time [h] | 6 | | |
| Screen voltage [V] | Floating potential | | |
| Sample voltage [V] | Floating potential, -500 | | |

3. 実験結果および考察

電極面積を変化させたときの試料の自己バイアス電圧およびピーク間電圧の変化を Fig.5 に示す．スクリーンは使用せず，試料はヒーターの上に設置した．電極の面積が増加するにつれて，負の自己バイアス電圧は減少し，正のピーク間電圧は増加する傾向が見られた．このことから，電極の面積を変化させることで試料の自己バイアス電圧を制御できることが明らかとなった．本研究では，プラズマの安定性から電極の面積は 120cm^2 程度とした．

未処理および窒化後の試料表面の写真を Fig.6 に示す．試料はヒーターの上に設置し，スクリーンは使用せず，試料の電位は浮遊電位とした．未処理の試料表面が今日鏡面状態であるのに対して，窒化後の試料表面はすべて，黒く変色していた． N_2 量 80% のとき，試料表面

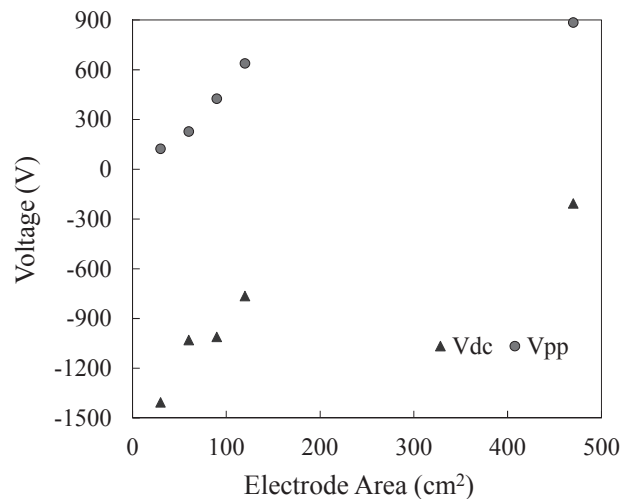


Fig.5 Relationship between voltage and electrode area

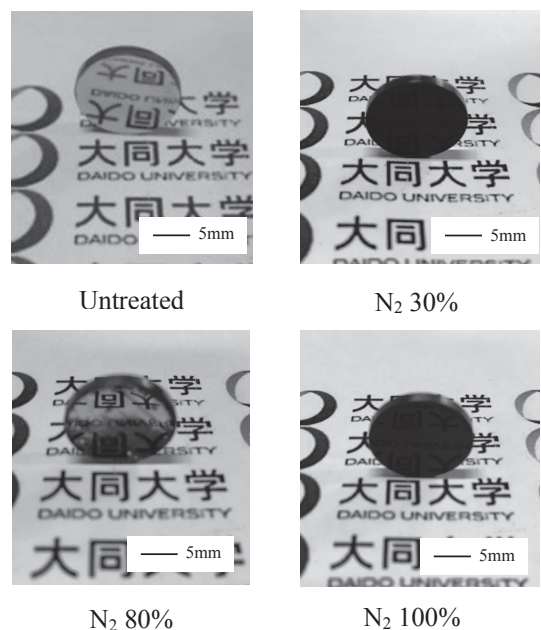


Fig.6 Surface photographs

の黒い膜の密着力は低く、剥離したため、鏡面性を一部取り戻していた。本研究で行った電極の自己バイアス電圧は-800V程度と高いことから、試料表面に形成した黒い薄膜は電極がスパッタしたことに起因すると考えられる。

未処理および窒化後の試料表面の表面粗さを Fig.7 に示す。スクリーンは使用せず、試料の電位は浮遊電位とした。未処理の試料表面の算術平均粗さが 24nm に対して、窒化後の試料の表面粗さは大きく変わらなかった。N₂ 量 80% のとき、表面粗さの増加が見られたが、これは試料表面の膜が剥離したことによると考えられる。

窒化後の試料表面の硬さを Fig.8 に示す。スクリーンは使用せず、試料の電位はすべて浮遊電位とした。未処理の硬さが 580HV 程度であったのに対し、窒化後の試料表面の硬さは N₂ 量 80% のとき最大で 1.7 倍の 980HV であった。SKD61 の窒化後の拡散層の硬さがおおよそ 1200HV 程度であることから、本研究で形成した窒化層は窒素濃度が低く、硬質な窒化物を形成していないと考えられる。これは、試料表面に薄膜が形成し

たため、窒素の固溶が阻害されたためと考えられる。上記の結果から試料表面には薄膜が成膜され、このことにより、窒化されにくくなっていると考えられる。よって、試料の電位を-500Vとして、表面に形成される薄膜をスパッタリングで除去しながら窒化を行った。また、スクリーンを設置し、その影響を調べた。

試料に-500Vのバイアス電圧を印加し窒化を行った。窒化後の試料表面の写真を Fig.9 に示す。なお、(a)はスクリーン未使用、(b)はスクリーンを使用し、内部に試料を装填したときとスクリーンの外側（上部に設置）に設置したときの写真である。すべての条件において試料表面は未処理の試料と同様に金属光沢が見られ、鏡面性が保たれていた。これは、試料表面へのスパッタリングによる影響であると考えられる。

バイアス電圧を印加し、窒化を行った試料表面の硬さを Table 3 に示す。未処理の表面硬さが 580HV 程度であったのに対して、すべての条件で 700~800HV 程度であり、未処理の硬さの 1.5 倍に満たなかった。SKD61 の窒化後の拡散層の一般的な硬さが 1200HV 程度であることを考えると、本研究で行った窒化層の硬さは低いものであった。これは高周波の解離度が 1kW で 1% 以下と低いものに起因すると考えられる¹⁰⁾。また、スクリーンの内部に設置した試料の窒化後の硬さは外部に設置した試料と比べると、低かった。これはスクリーンの内部は外部に比べるとプラズマ密度が低いためである。このことから、短時間で窒化層を形成するためには高周波の出力を増加させる等により解離度を増加させる必要があると考えられる。

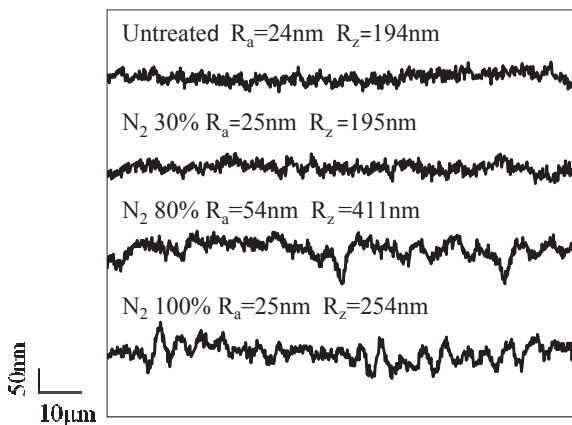


Fig.7 Surface roughness

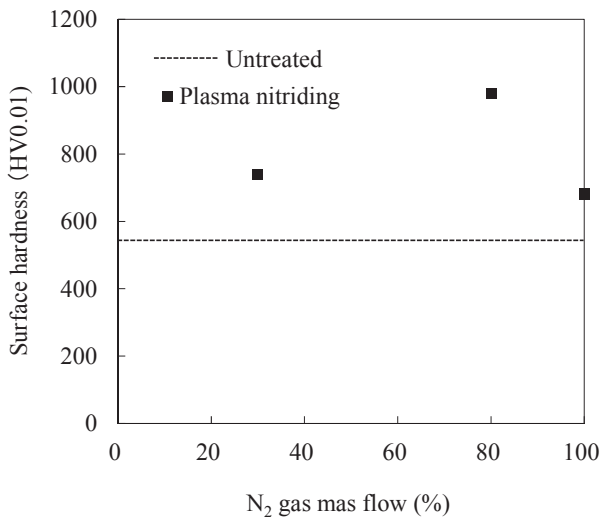


Fig.8 Surface hardness



(a) Without screen



Inside



Outside

(b) With screen

Fig.9 Surface photographs

Table 3 Surface hardness

| Untreated | Without screen | With screen | |
|-----------|----------------|-------------|---------|
| | | Inside | Outside |
| 580HV | 760HV | 730HV | 850HV |

4. 結言

本研究では、高周波電力を印加した電極とスクリーンを用いてプラズマを発生させ窒化を行い、この新しい窒化法が窒化層の形成に与える影響を調べた。以下に結言を示す。

- 1) 電極面積に依存してセルフバイアス電圧が変化することが明らかとなった。
- 2) セルフバイアス電圧を印加し、窒化を行った試料表面に光輝性は見られなかった。
- 3) -500V のバイアス電圧を試料に印加したとき、スクリーン内部および外部に設置した試料共に光輝性が見られた。
- 4) 本研究では未処理の窒素量 80% のとき、最大硬さが得られ、未処理の 1.7 倍であった。

参考文献

- 1) Y. Li, L. Wang, J. Xu, D. Zhang, Surf. Coat. Technol., 206 (2012) 2430
- 2) Dong-Cherng Wen, Surf. Coat. Technol., 204 (2009) 511
- 3) T. Czerwiec, H. Michel, E. Bergmann, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998) 182
- 4) Mehmet Baki Karamis, Kemal Yildizli, Gamze Carkit Aydin, Tribol. Inter., 51 (2012) 18
- 5) C. Zhao, C. X. Li, H. Dong, T. Bell, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 2320
- 6) Sh. Ahangarani, A. R. Sabour, F. Mahboubi, Appl. Surf. Sci., 254 (2007) 1427
- 7) K. J. B. Ribeiro, R. R. M. de Sousa, F. O. de Araujo, R. A. de Brito, J. C. P. Barbosa, C. Alves Jr., Mater. Sci. Eng. A, 479 (2008) 142
- 8) R. R. M. de Sousa, F. O. de Araujo, K. J.B. Ribeiro, M. W. D. Mendes, J. A. P. da Costa, C. Alves Jr., Mater. Sci. Eng. A, 465 (2007) 223
- 9) A. Nishimoto, T. Matsukawa, H. Nii, ISIJ Inter., 54 (2014) 916
- 10) Kazunari TANIGUCHI, Masaya SUGIMOTO, Shingo MASUKO, Toshihiro KOBAYASHI, Manabu HAMAGAKI, Petros ABRAHA, Tamio HARA, Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) L999