T2R2東京工業大学リサーチリポジトリ Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報 Article / Book Information

論題(和文)	メタンプラズマを用いてイオン注入した高速度工具鋼の表面特性
Title(English)	Surface Properties on High-Speed Tool Steel Implanted with Methane Plasma
著者(和文)	三尾淳, 川口雅弘, 青木才子, 森河和雄, 鈴木秀人
Authors(English)	Atsushi MITSUO, Masahiro KAWAGUCHI, Saiko AOKI, Kazuo MORIKAWA, Hideto SUZUKI
出典(和文)	表面技術, Vol. 59, No. 3, pp. 185
Citation(English)	Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol. 59, No. 3, pp. 185
 発行日 / Pub. date	2008, 10

研 究 論 文

メタンプラズマを用いてイオン注入した 高速度工具鋼の表面特性

三尾 淳*,**, 川口雅弘**, 青木才子**, 森河和雄**, 鈴木秀人***

*茨城大学 大学院理工学研究科(〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1) **東京都立産業技術研究センター(〒115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10) ***茨城大学 工学部(〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)

Surface Properties on High-Speed Tool Steel Implanted with Methane Plasma

Atsushi MITSUO*,**, Masahiro KAWAGUCHI**, Saiko AOKI**, Kazuo MORIKAWA** and Hideto SUZUKI***

*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University(4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute (3-13-10, Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo 115-8586) *Faculty of Engineering, Ibaraki University (4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

Carbon ions were implanted into hardened high-speed tool steel by means of a plasma immersion ion implantation (PIII) technique with methane gas. Various process times were used in order to investigate the relationship between mechanical properties and depth distribution of carbon, and to examine whether it is possible to apply PIII for practical use for commercialized high-speed tool steel substrate. The implanted surface was characterized by X-ray diffract-meter (XRD) for investigation of surface structure. Auger electron spectroscopy (AES) was used to determine the depth distribution profile of the elements in substrate. Raman spectroscopy was also utilized for the characterization of carbon film deposited on the substrate. Substrate temperature was estimated from the hardness of a tool steel substrate treated simultaneously. Substrate temperature did not exceed the tempering temperature of high-speed tool steel, and was below 532 K. Short term implantation with -20 kV of negative bias caused a high concentration of carbon at the steel surface. On the other hand, carbon film showed that for a typical DLC film. Friction test with a bearing steel ball as a counter material was similar to that the friction coefficient of deposited DLC film, carbon implanted layer, and steel substrate were 0.2, 0.3 and over 0.5, respectively. These results suggest that PIII with methane is feasible for the surface treatment of high-speed tool steel as both the implanted carbon and the DLC film reduce its friction coefficient in dry conditions.

Keywords : Plasma, Ion Implantation, Methane, Depth Profile, Friction Coefficient

1. 緒 言

イオン注入法は、今日の半導体製造では欠かせない不純物 のドーピング技術となっている。このイオン注入技術を汎用 材料の表面処理として利用する場合、質量分離や集束・発散、 加減速の機構のために装置が複雑かつ高価であり、またビー ムとしてイオンを取り出すために一方向からの処理となり、 幅広い産業での利用を困難にしている。これらの問題点を解 消する方法として、1980年代にプラズマイオン注入(PIII: Plasma immersion ion implantationまたは、PBII: Plasma based ion implantationをも呼ばれる。以下では PIIIと表記する。)技術が提案された¹⁾。PIIIでは、半導体用 のビームライン型注入装置のような数100kV オーダーの加 速電圧を用いることは稀であるが、数10kV 程度の加速電 圧でも明確なイオン注入現象が確認されている²⁾。 PIIIのもう一つの特徴は、イオン注入のみならず引続き 薄膜形成も可能なことである。イオン注入と薄膜形成の連続 処理により、基材との界面においてミキシング効果をともな うために薄膜の密着性を確保することが期待できる。1996 年には、大型装置による自動車エンジン部品への応用に関す る研究例が紹介されており³⁾、一般に処理温度が673~773K となる工業的な PVD 法⁴⁾でも基材表面に存在する酸化物層 の除去が難しいアルミニウム合金製ピストンを対象として、 炭化水素系ガスによる炭素イオン注入に引き続いて DLC 成 膜を行い、実用に耐え得る密着性を確保できるとしている。 炭化水素系ガスを用いて鉄鋼材料に対して炭素イオン注入お よび DLC 膜形成を行った研究としては、生体材料などの耐 食性改善を主目的としてステンレス鋼を対象に行われた例が 多い^{5)~8)}。これに対して、工具鋼を対象とした検討例⁹⁾は少 なく、摩擦摩耗特性に及ぼす炭化水素系ガスのプラズマイオ ン注入の影響についてより多くの検討が望まれる。

また,プラズマイオン注入は処理物をプラズマ中に置き, 直接高電圧バイアスによりイオン注入を行うため装置構造が 簡単で処理速度が速く,一般産業用材料に適したイオン注入 法として期待されている。しかしながら,実用工具鋼へ適用 する場合,直接プラズマに曝されることによる処理物の温度 上昇を考慮することが重要と考えられる。

そこで本研究では、メタンガスを用いて高速度工具鋼にプ ラズマイオン注入処理を行い、処理時間の増加にともなう試 験片の温度上昇の把握すること、炭素イオン注入層の深さ方 向分布と摩擦摩耗特性の関係を調べることを目的とした。

2. 実験方法

供試材には, 焼入焼戻しして片面を鏡面研磨した高速度工 具鋼(JIS-SKH 51)を用いた。試験片は真空チャンバのステン レス鋼製治具に固定した。また、試験片の温度を見積もるた めに、焼入れ後 373K で焼戻した炭素工具鋼(JIS-SK 105)も 同時に処理を行った。真空チャンバを拡散ポンプにて2.0× 10⁻³ Paまで排気した後, 圧力が1Paとなるようメタン (CH₄)ガスを導入した。プラズマ化には周波数 13.56 MHz, 出力 500 W の高周波を用いた。イオン注入のための加速電 圧は, 試料ホルダーと真空チャンバの間に直接バイアス電圧 を印加した。バイアス電圧は-20kV一定とした。この電圧 は炭素鋼への窒素プラズマイオン注入10)において、イオン 衝撃による基材の温度上昇が顕著となって窒素の熱拡散を生 じ,飛程理論による計算値11)を超える窒素深さ分布を示し た条件である。高周波およびバイアス電圧はともにパルス・ タイミング・コントローラで制御し、高周波プラズマを20 μs 間発生させた後,55 μs 後に-20 kV のバイアス電圧を10 μ sの間印加した。この1工程を、繰返し周波数f=1kHz で行った。処理時間は0.25~3時間の間で変化させた。

プラズマイオン注入処理後のSK105試験片は、ロック ウェル硬さ試験機(㈱仲井精機製作所製 NR-M)を用いて硬 さ測定を行い、予め作製した焼戻し軟化曲線から試験片の最 高到達温度を見積もった。SKH 51 試験片の深さ方向の元素 分布測定には、オージェ電子分光分析(AES:アルバック・ ファイ㈱製 PHI 700)を用いた。加速電圧 2 kV のアルゴン イオンによるエッチングを併用しながら、5kVの電子線を 用いて測定を行った。エッチング時間からエッチング深さへ の換算のため、ハルセル試験用銅板に鉄めっきを施した試験 片を作製し,そのエッチング時間から鉄のエッチング速度を 算出した。めっき厚は蛍光 X 線膜厚計(エスアイアイ・ナノ テクノロジー(㈱製SFT 9500)により測定した。なお、炭素 濃度が 85 mol%を超える組成となった領域については炭素 膜が生成したものと仮定し、その膜厚からエッチング速度を 算出した。このとき、膜厚は平均粒径 1/4 µm のダイヤモン ドペーストを塗布した鋼球を用いた球面研摩法(CSEM 社製 CALOTEST)により測定した。

プラズマイオン注入処理にともなう生成相について, CuKa線の入射角度を1°に固定したX線回折法(日本電子 ㈱製JDX-3530)による表面層の定性を行った。また,長時 間プラズマイオン注入処理した試験片表面には黒色の皮膜が 生成したため、励起波長 532 nm の YAG レーザを用いたラ マン分光分析(レニショー㈱製 inVia Reflex)により炭素の 状態確認を行った。

表面硬さは,超微小押込み硬さ試験機(㈱エリオニクス製 ENT-1100)により測定し,荷重1mNで三角錐圧子を試験 片表面に押込んだときの最大変位から押込み硬さを求めた。 また,原子間力顕微鏡(AFM:日本ビーコ㈱製Dimension IV)を用いて表面形状を観察した。摩擦特性の評価にはボー ル・オン・ディスク型摩擦摩耗試験機(CSEM社製 TRIBOMETER)を用い,無潤滑下,大気中において,直径 6mmの鋼球(JIS-SUJ2)に対する摩擦係数を測定した。こ のときの荷重は5N,すべり速度は100mm/sとした。

3. 結果と考察

3.1 プラズマイオン注入処理

図1に、CH₄を用いたプラズマイオン注入処理時間を 0.25時間から3時間まで変化させたときの、SK 105の焼戻 し軟化曲線から求めた試験片の最高到達温度を示す。0.25 時間では未処理のSK 105と同じ硬さを示したため、プラズ マイオン注入処理による温度上昇は373K以下であることが 推測される。その後、処理時間が増加するにつれて試験片温 度は急激に上昇し、3時間の処理ではおよそ523Kとなるこ とがわかる。SKH 51の焼戻し温度は823K前後であるが、 本研究における処理時間の範囲ではそれを越えないことが確 認された。したがって、SKH 51の機械的性質を損なうこと は無いものと判断される。しかしながら、453K程度で焼戻 しされて使用されることが多い軸受け鋼などでは、長時間の 処理によりSK 105と同様に処理物が軟化することが予測さ れる。

CH₄を用いてプラズマイオン注入したSKH 51の深さ方 向元素分布を,AESにより測定した結果を図2に示す。処 理時間0.5時間では表面近傍から深さ10nmにかけて炭素 濃度が55mol%と高い領域が認められる。その後炭素と鉄 がほぼ1:1の濃度比となり,以降は深さ約50nmに至るま で炭素濃度は徐々に低下している。途中,35から40nm お よび66から70nmで急激な濃度変化が現れているが,これ



Fig. 1 Dependence of substrate temperature on the process time estimated from hardness of SK 105.



Fig. 2 Relative concentration of Fe, Cr, C and O in depth profile for SKH 51 treated for (a)0.5 h, (b)1h and (c) 2 h.

は分析位置直下に偶然存在していた SKH 51 中の M_6C 型炭 化物を分析した結果を反映したものである。また,処理時間 1時間においては表面近傍の炭素濃度は約 80 mol%に達し ており,その後試験片内部へ向かって減少する傾斜層の形成 がより明確となった。さらに、2時間の処理を行った試験片 においては、ほぼ炭素のみの領域と処理時間 1時間の場合と 同様の傾斜層が現れている。これらの結果は、CH₄を用い て SKH 51 にプラズマイオン注入した場合、炭素がイオン 注入されるだけではなく、試験片最表面に炭素膜が形成され ることを示している。このような炭素膜および炭素の傾斜層 の形成は、シリコン¹²⁾、チタニウムやタンタル¹³⁾ に対して CH₄ をプラズマイオン注入処理した場合にも認められてい る。



Fig. 3 Variation of XRD patterns for treated SKH 51 surface. The process time is varied between 0 and 3 hours.

図3に、各処理時間における試験片表面のX線回折結果 を示す。未処理のSKH 51のX線回折図形には、マトリッ クスのマルテンサイトに由来する回折ピークとともに、合金 元素のタングステン及びモリブデンと鉄との炭化物である M₆Cに由来する回折ピークが確認できる。CH₄をプラズマ イオン注入処理した場合には,図中に矢印で示した回折角度 に新たな相の形成が確認される。SKH 51 の主要合金元素の うち Mo および W は M₆C となっており変化がほとんど見 られないことから、これらはイオン注入された炭素がマト リックスの構成元素である鉄およびクロミウムと結合した炭 化物と考えられ、そのピーク位置から M7C3 型および M2C 型炭化物にほぼ一致した。処理時間3時間においてはすべて の炭化物の回折強度が小さくなっているが、これは AES の 深さ方向分析で示したように長時間処理では試験片表面に炭 素膜が形成されることによるものである。また、この炭素膜 に由来する回折ピークは現出していないことから、CH₄を 用いたプラズマイオン注入では、処理開始後まず炭素のイオ ン注入によりマトリックスの中に炭化物が形成され、引続き 非結晶質の炭素膜が生成することが明らかとなった。

3. 2 表面特性

プラズマイオン注入においては、試料がプラズマに直接曝 され、さらに加速されたイオンの衝撃を受けることで、温度 上昇のみならず試験片表面の形態にも影響を及ぼすことが懸 念される。図4は、3時間のプラズマイオン注入処理後の試 験片表面をAFMにより観察した結果である。AFM像にお いて、試験片作成時の研磨痕以外には損傷は認められない。 白い島状の部分は、SKH 51に元々含まれる M_6C 炭化物で ある。これを横切るように測定した粗さ測定プロファイルで は、図中の矢印で示した箇所において M_6C 炭化物とマト リックスとの間に約 30 nm の高度差が生じていることがわ かる。この原因は、処理時間1時間程度までの間に起こるイ オン注入にともなうイオン衝撃により、マトリックスがス パッタリングされたものと考えられる。

プラズマイオン注入処理にともなう表面硬さの変化を,超 微小押込み試験機により測定した結果を図5に示す。測定に あたっては試験片表面に存在する M₆C 炭化物を避けてマト リックス部分を選んだ。図には,最大押込み深さもあわせて

— 35 —



Fig. 4 Surface morphologies of SKH 51 treated for 3 hours. (a) AFM image, (b) cross-sectional profile.



Fig. 5 Dependence of nano-indentation hardness and displacement for treated SKH 51 surface on the process time.

示した。処理時間が1時間までは20~22 GPaの硬さであり, 未処理のSKH 51の硬さより若干高くなっているが,処理 時間の増加とともに次第に低下していく傾向が認められる。 短時間の処理ではX線回折により新たな炭化物相の生成が 示唆されたため,炭素のイオン注入により生じた炭化物によ りマトリックスが硬化したものと考えられる。その後は炭素 膜の成長が著しくなるが,処理時間2時間の炭素膜の厚さは 約80 nm で変位の2倍程度であったため1/10則を満たして おらず,測定した硬さは炭素膜のみではなくSKH 51の硬 さを含んでいる。温度上昇はSKH 51の硬さに影響を及ぼ さないことを考慮すると,形成された炭素膜の硬さは SKH 51 よりも低いものと考えられる。

CH4 を用いて2時間以上のプラズマイオン注入処理を 行った試験片表面には非晶質の炭素膜が形成されることが AES およびX線回折により確認されたため、その構造をラ マン分光分析により調べた。図6に、各処理時間における試 験片表面から得られたラマン分光スペクトルを示す。未処理 のSKH 51 表面からは炭素に由来するスペクトルは得られ



Fig. 6 Raman spectra of SKH 51 surface as a function of the process time.



Fig. 7 Results of a ball-on-disc friction test for SKH 51 as a function of the process time. Normal load and sliding speed is 5 N and 100 mm/s, respectively.

なかった。一方, プラズマイオン注入した場合には, 0.25 時間の処理時間から 1340 および 1550 cm⁻¹ 付近にプロード なピークが検出された。これらのピーク位置はそれぞれ Disordered および Graphitic 炭素に相当し,スペクトル全 体の形状は典型的な DLC (Diamond Like Carbon) と判断さ れる。また,そのピーク位置は処理時間によらずほぼ不変で あり,構造変化をともなわずに膜厚が増加していくことがわ かった。この結果から, CH₄ を用いたプラズマイオン注入 処理では,炭素のイオン注入と DLC の成膜が同時に起こり, DLC の膜厚が炭素イオンの飛程を超えてからは DLC の生成 が主となることが推測された。

図7は、0.25、0.5 および1時間の処理を行ったSKH 51 の、SUJ2ボールに対する摩擦係数を未処理のものと比較し て示したものである。未処理のSKH 51 では摩擦開始初期 に摩擦係数が0.8 に達し、その後次第に低下して0.5 程度を 示した。これは本試験条件におけるSKH 51 と SUJ2 の間 の摩擦係数と考えることができる。処理時間が短い場合は摩 擦開始直後から摩擦係数が大きくなり0.6 から0.7 を示した が、摩擦距離25m では0.5 程度となった。0.5 時間の処理 では二段階の変化が起こり、摩擦初期には約0.3 であった摩 擦係数が摩擦距離5m以上では0.5 以上となった。さらに、

Vol. 59, No.3, 2008

処理時間が1時間の場合には三段階の変化が起こり,摩擦距離 12m 程度までは約0.2,12m から20m までは約0.3,そ れ以降は0.4以上の摩擦係数となった。これらの結果は,低 摩擦を示す最表層の DLC から,炭素イオン注入層,SKH51 基板の摩擦係数を反映したものと考えられる。したがって, 長時間の CH₄ プラズマイオン注入処理した SKH 51 の摩擦 係数は,最終的に形成された DLC 膜のみならず,イオン注 入にともなって形成される炭素傾斜層によっても低下するこ とが明らかとなった。

3.4 結 言

CH₄ を用いて高速度工具鋼にプラズマイオン注入処理を 行い,処理にともなう表面特性の変化を調べた結果,以下の 結果を得た。

(1) 処理時間の増加につれて試験片温度は上昇し、3時間の 処理では約532Kとなった。

(2) プラズマイオン注入処理によりSKH 51のマトリック スはスパッタリングされ、表面粗度が大きくなる。また、含 有する炭化物との間で凹凸が生じる。

(3) 試験片表面では、炭素イオン注入とDLC 成膜が同時に 進行し、DLC の膜厚が炭素イオンの飛程を超えてからは DLC の生成が主となる。

(4) 炭素イオン注入の効果により SKH 51 表面はわずかに 硬化するが、軟質な DLC 膜の生成にともない硬さが低下す る。

(5) SUJ2に対する摩擦係数は、DLC 膜が最も低く、炭素 イオン注入層、SKH 51 基板の順に大きくなる。

以上から,高速度工具鋼への CH₄ プラズマイオン注入は 温度上昇による基板の変化をともなわずに,炭素イオン注入 層および DLC 膜形成層の両者による摩擦係数低減を発現可 能であり,実用工具などへの適用が期待できることがわかっ た。実用化に向けては,さらに立体形状への対応や耐久性の 検討が必要と考えられる。

本研究は平成13年度地域新生コンソーシアム研究開発事業(13 HC 3101)により導入された装置を用いて行ったことを記し、謝意を表す。

(Received September 28, 2007; Accepted December 20, 2007)

文 献

- 1) J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala, and N. C. Tran; *J. Appl. Phys.*, **62**, 4591 (1987).
- 2) W. Ensinger, K. Volz, K. Baba and R. Hatada ; *Nucl. Instr.* and Meth., B 257, 692 (2007).
- 3) J. V. Mantese, I. G. Brown, N. W. Cheung and G. A. Collins; *MRS Bulletin* August, **52** (1996).
- 4)表面技術協会編; PVD・CVD 皮膜の基礎と応用, p. 211 (槇 書店, 1994).
- J. Chen, J. Blanchard, J. R. Conrad and R. A. Dodd; Surf. Coat. Technol., 53, 267 (1992).
- J. Chen, J. R. Conrad and R. A. Dodd; J. Mater. Process. Technol., 49, 115 (1995).
- 7) M. Xu, X. Cai, Q. Chen, S. C. H Kwok and P. K. Chu; *Diamond Relat. Mater.*, 16, 1304 (2007).
- 8) W. Ensinger; New Diam. Front. Carbon Technol., 16, 1 (2006).
- 9) T. Watanabe, M. Ishihara, K. Yamamoto, O. Tsuda, A. Tanaka, O. Takai and Y. Koga ; *Diamond Relat. Mater.*, 12, 105 (2003).
- A. Mitsuo, S. Uchida and T. Aizawa ; *Surf. Coat. Technol.*, 186, 196 (2004).
- 11) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark; The Stopping and Range of Ions in Solids, (Pergamon, New York, 1985).
- 12) K. Baba and R. Hatada ; Nucl. Instr. and Meth., B 206, 708 (2003).
- K. Baba, R. Hatada, S. Flege, G. Kraft and W. Ensinger; Nucl. Instr. and Meth., B 257, 746 (2007).