

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

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 diffractometer (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 532K. Short term implantation with -20kV of negative bias caused a high concentration of carbon at the steel surface. On the other hand, carbon film was deposited on the carbon enriched surface by long term implantation. Raman spectrum for the deposited 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 と呼ばれる。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 100 kV オーダーの加速電圧を用いることは稀であるが、数 10 kV 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 673~773 K 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 373 K 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 1 Pa となるようメタン(CH_4)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 -20 kV 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 μs の間印加した。この 1 工程を、繰返し周波数 $f=1$ kHz 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 SK 105 試験片は、ロックウェル硬さ試験機(株)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(株)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、5 kV 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(株)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 $1/4 \mu\text{m}$ 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磨法(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、 $\text{CuK}\alpha$ 線の入射角度を 1° に固定した X 線回折法(日本電子(株)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(株)製 inVia Reflex)により炭素の状態確認を行った。

表面硬さは、超微小押し込み硬さ試験機(株)エリオニクス製 ENT-1100)により測定し、荷重 1 mN で三角錐圧子を試験片表面に押し込んだときの最大変位から押し込み硬さを求めた。また、原子間力顕微鏡(AFM: 日本ビーコ(株)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 6 mm の鋼球(JIS-SUJ 2)に対する摩擦係数を測定した。このときの荷重は 5 N、すべり速度は 100 mm/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、 CH_4 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 373 K 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 523 K となることがわかる。SKH 51 の焼戻し温度は 823 K 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、453 K 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。

CH_4 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 10 nm にかけて炭素濃度が 55 mol% 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 50 nm に至るまで炭素濃度は徐々に低下している。途中、35 から 40 nm および 66 から 70 nm で急激な濃度変化が現れているが、これ

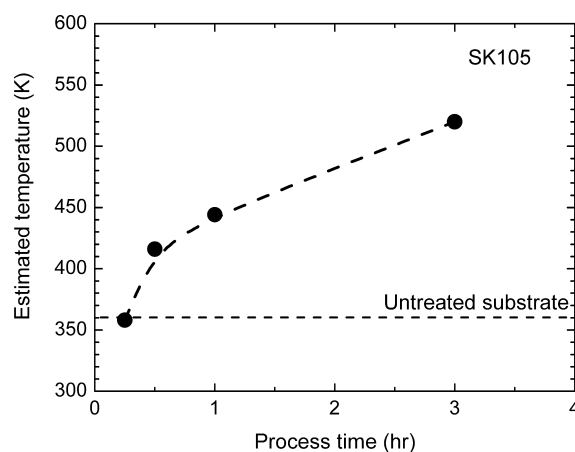


Fig. 1 Dependence of substrate temperature on the process time estimated from hardness of SK 105.

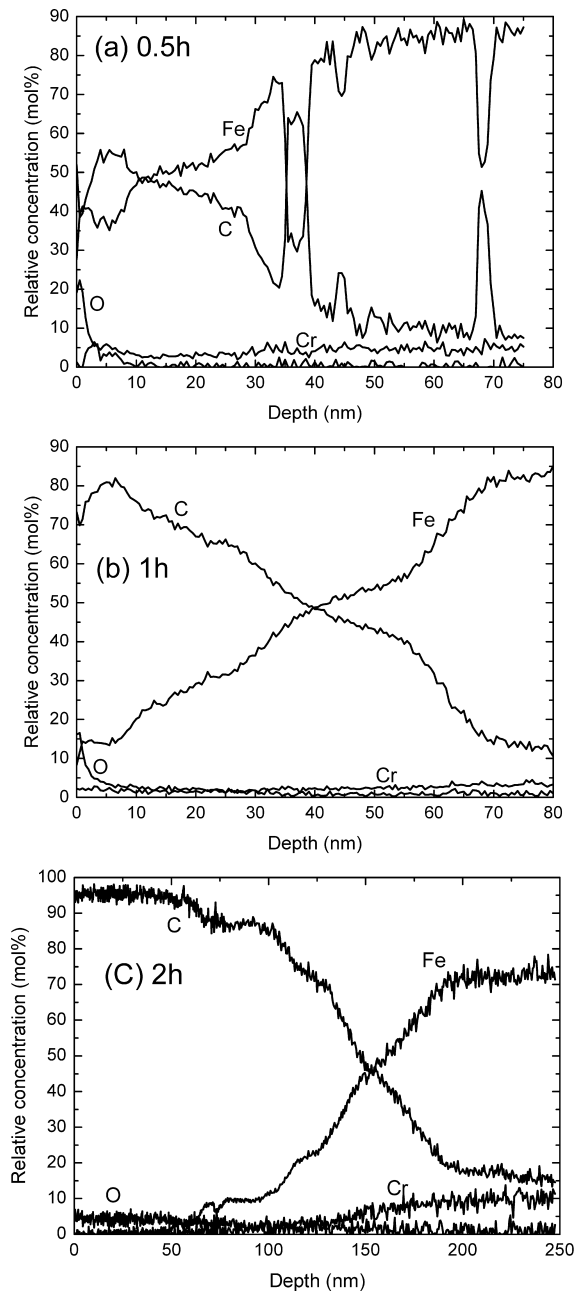


Fig. 2 Relative concentration of Fe, Cr, C and O in depth profile for SKH 51 treated for (a)0.5h, (b)1h and (c) 2h.

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80mol%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、 CH_4 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 CH_4 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。

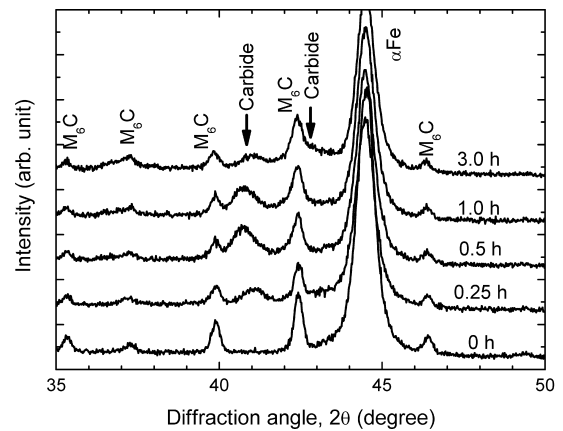


Fig. 3 Variation of XRD patterns for treated SKH 51 surface. The process time is varied between 0 and 3 hours.

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 M_6C 由来する回折ピークが確認できる。 CH_4 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 M_6C 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 M_7C_3 型および M_2C 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、この炭素膜由来する回折ピークは現出していないことから、 CH_4 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、引き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30nm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、超微小押し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 M_6C 炭化物を避けてマトリックス部分を選んだ。図には、最大押し込み深さもあわせて

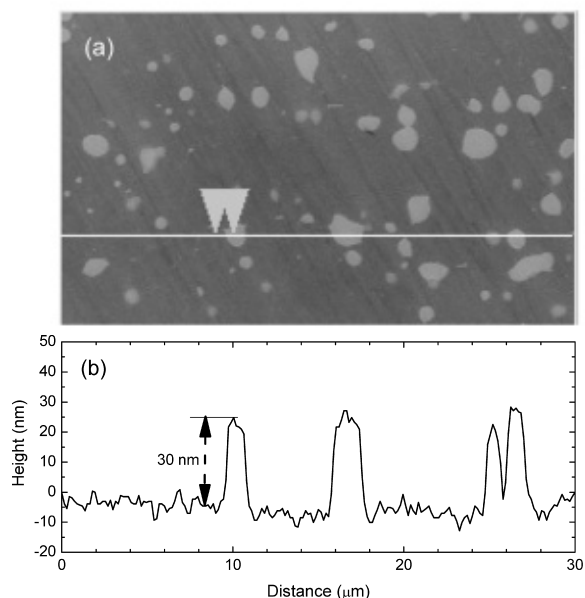


Fig. 4 Surface morphologies of SKH 51 treated for 3 hours. (a) AFM image, (b) cross-sectional profile.

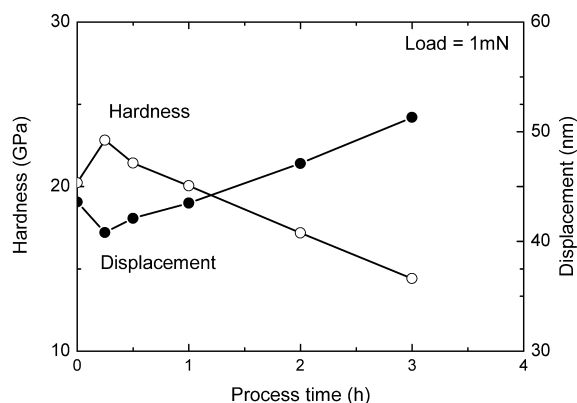


Fig. 5 Dependence of nano-indentation hardness and displacement for treated SKH 51 surface on the process time.

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

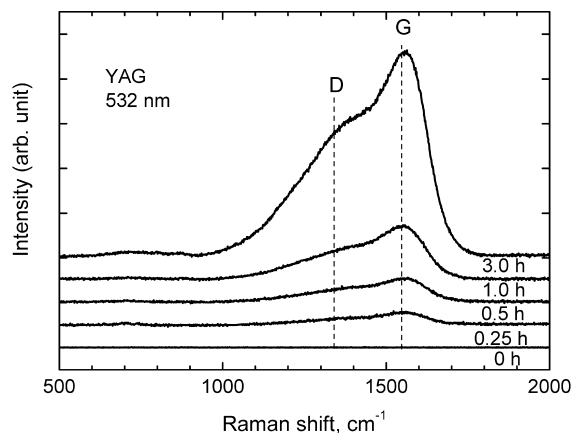


Fig. 6 Raman spectra of SKH 51 surface as a function of the process time.

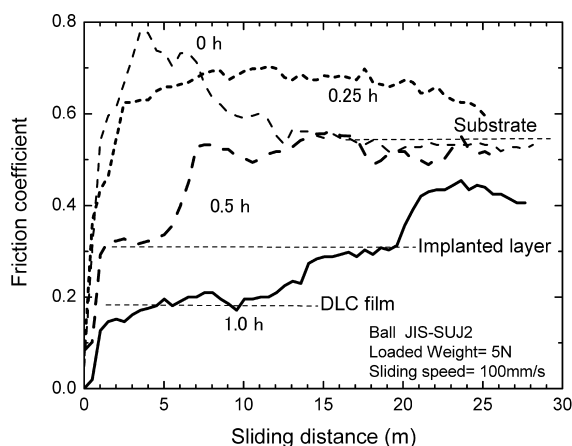


Fig. 7 Results of a ball-on-disc friction test for SKH 51 as a function of the process time. Normal load and sliding speed is 5 N and 100 mm/s, respectively.

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付近にブ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、構造変化をとま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25 m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5 m以上では0.5以上となった。さらに、

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SKH51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SKH51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SKH51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、SKH51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(13HC3101)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).
- 5) J. Chen, J. Blanchard, J. R. Conrad and R. A. Dodd; *Surf. Coat. Technol.*, **53**, 267 (1992).
- 6) 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).
- 10) 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).
- 13) K. Baba, R. Hatada, S. Flege, G. Kraft and W. Ensinger; *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 257**, 746 (2007).