(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-19697
(P2022-19697A)

(43)公開日　令和4年1月27日(2022.1.27)

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
C23C	*16/42*	*(2006.01)*	C23C	16/42	4K030
C23C	*16/32*	*(2006.01)*	C23C	16/32	4K044
C23C	*28/04*	*(2006.01)*	C23C	28/04	

審査請求　未請求　請求項の数　13　　ＯＬ　（全20頁）

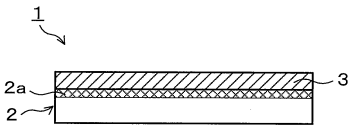
(21)出願番号　特願2021-118172(P2021-118172)
(22)出願日　令和3年7月16日(2021.7.16)
(31)優先権主張番号　特願2020-121902(P2020-121902)
(32)優先日　令和2年7月16日(2020.7.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　306039120
ＤＯＷＡサーモテック株式会社
東京都千代田区外神田４丁目１４番１号
(74)代理人　100101557
弁理士　萩原 康司
(74)代理人　100096389
弁理士　金本 哲男
(74)代理人　100167634
弁理士　扇田 尚紀
(74)代理人　100187849
弁理士　齊藤 隆史
(72)発明者　羽深 智
東京都千代田区外神田四丁目１４番１号
ＤＯＷＡサーモテック株式会社内
(72)発明者　松岡 宏之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　金属炭化物膜被覆部材およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】金属炭化物膜被覆部材のロックウェル圧痕試験における鋼材と金属炭化物膜との密着性を向上させることができる金属炭化物膜被覆部材およびその製造方法を提供する。
【解決手段】炭化物層２ａを表面に有する鋼材２と、炭化物層２ａ上にＶ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む金属炭化物膜３と、を有し、鋼材の金属炭化物に由来するＸ線回折の最大ピーク強度［炭化物強度］と、α－Ｆｅに由来するＸ線回折の最大ピーク強度［Ｆｅ強度］との比を定義したとき、炭化物層２ａのピーク強度比［炭化物強度／Ｆｅ強度］が０．５～４．０である、金属炭化物膜被覆部材１を製造する。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭化物層を表面に有する鋼材と、
前記炭化物層上にＶ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む金属炭化物膜と、を有し、
鋼材の金属炭化物に由来するＸ線回折の最大ピーク強度［炭化物強度］と、α－Ｆｅに由来するＸ線回折の最大ピーク強度［Ｆｅ強度］との比をピーク強度比［炭化物強度／Ｆｅ強度］と定義したとき、前記炭化物層の前記ピーク強度比が０．５～４．０であることを特徴とする、金属炭化物膜被覆部材。
【請求項２】
前記炭化物層の前記ピーク強度比が２．０以下であることを特徴とする、請求項１に記載の金属炭化物膜被覆部材。
【請求項３】
前記炭化物層の前記ピーク強度比が１．０以下であることを特徴とする、請求項１に記載の金属炭化物膜被覆部材。
【請求項４】
前記金属炭化物膜がバナジウムと、珪素と、炭素とを含有する珪炭化バナジウム膜であり、
前記珪炭化バナジウム膜は、膜中のバナジウム元素濃度と、珪素元素濃度と、炭素元素濃度の合計が９０ａｔ％以上であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載の金属炭化物膜被覆部材。
【請求項５】
前記珪炭化バナジウム膜中のバナジウム元素濃度が８～３０ａｔ％、珪素元素濃度が８～３０ａｔ％、炭素元素濃度が４０～８０ａｔ％であることを特徴とする、請求項４に記載の金属炭化物膜被覆部材。
【請求項６】
鋼材の表面に炭化物層を形成するプラズマ炭化処理工程と、
前記炭化物層上に、Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む金属炭化物膜を形成する金属炭化物膜形成工程とを有し、
鋼材の金属炭化物に由来するＸ線回折の最大ピーク強度［炭化物強度］と、α－Ｆｅに由来するＸ線回折の最大ピーク強度［Ｆｅ強度］との比をピーク強度比［炭化物強度／Ｆｅ強度］と定義したとき、前記プラズマ炭化処理工程において、該プラズマ炭化処理工程後の前記炭化物層の前記ピーク強度比が０．５～４．０となるように該炭化物層を形成することを特徴とする、金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
【請求項７】
前記プラズマ炭化処理工程において、［前記プラズマ炭化処理工程後の鋼材の前記ピーク強度比／前記プラズマ炭化処理工程前の鋼材の前記ピーク強度比］が２．４～１９を満たすように前記炭化物層を形成することを特徴とする、請求項６に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
【請求項８】
鋼材の表面に炭化物層を形成するプラズマ炭化処理工程と、
前記炭化物層上に、Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む金属炭化物膜を形成する金属炭化物膜形成工程とを有し、
前記プラズマ炭化処理工程は、処理ガスとして供給される炭素源ガスと水素ガスとをプラズマ化した雰囲気下で行われることを特徴とする、金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
【請求項９】
前記炭素源ガスと前記水素ガスの流量比である炭素源ガス流量／水素ガス流量が０．０１～０．４０であることを特徴とする、請求項８に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
【請求項１０】

前記プラズマ炭化処理工程の処理ガスとして水素ガス、炭素源ガスおよびアルゴンガスを供給し、前記水素ガスの体積流量を１としたときに、水素ガス：炭素源ガス：アルゴンガスの体積流量の比が１：０．０１～０．４０：０．０１～０．１０であることを特徴とする、請求項９に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
【請求項１１】
前記炭素源ガスがメタンガスであることを特徴とする、請求項８～１０のいずれか一項に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
【請求項１２】
前記金属炭化物膜がバナジウムと、珪素と、炭素とを含む珪炭化バナジウム膜であり、
前記珪炭化バナジウム膜は、膜中のバナジウム元素濃度と、珪素元素濃度と、炭素元素濃度の合計が９０ａｔ％以上である、請求項６～１１のいずれか一項に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
【請求項１３】
前記珪炭化バナジウム膜中のバナジウム元素濃度が８～３０ａｔ％、珪素元素濃度が８～３０ａｔ％、炭素元素濃度が４０～８０ａｔ％である、請求項１２に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、鋼材に金属炭化物膜が形成された金属炭化物膜被覆部材およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、プレス成形用の金型や切削工具、歯切工具、鍛造工具等において、被成形材との接触摩擦や工具の相手材との接触摩擦による傷つきを防ぐため、鋼材上に硬質皮膜を被覆することが知られている。例えば、特許文献１には、切削工具、歯切工具又は鍛造工具の鋼材上に潤滑性に富む、炭化バナジウム膜（ＶＣ膜）、炭窒化バナジウム膜（ＶＣＮ膜）等のバナジウムと炭素を含有する膜を被覆することが開示されている。特許文献２には、金型及び工具等の鋼材上に炭化チタン膜（ＴｉＣ）を被覆することが開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００５－０４６９７５号公報
【特許文献２】特開２０１４－０１５６３６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明者らの検討によれば、鋼材の表面に、バナジウムやチタン等の金属と炭素を含む金属炭化物膜が直接形成された金属炭化物膜被覆部材は、ロックウェル圧痕試験において、鋼材と金属炭化物膜との密着性が低いことが判明した。したがって、金属炭化物膜被覆部材としての性能を向上させるために鋼材と金属炭化物膜との密着性を向上させることが望まれる。
【０００５】
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、金属炭化物膜被覆部材のロックウェル圧痕試験における鋼材と金属炭化物膜との密着性を向上させることができる金属炭化物膜被覆部材およびその製造方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、鋼材の表面に形成された特定の炭化物層上に金属炭化物膜を被覆することで金属炭化物膜被覆部材のロックウェル

圧痕試験における密着性が向上し、それにより上記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

【０００７】

上記課題を解決する本発明を以下に開示する。

［１］炭化物層を表面に有する鋼材と、

前記炭化物層上にＶ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む金属炭化物膜と、を有し、

鋼材の金属炭化物に由来するＸ線回折の最大ピーク強度［炭化物強度］と、α－Ｆｅに由来するＸ線回折の最大ピーク強度［Ｆｅ強度］との比をピーク強度比［炭化物強度／Ｆｅ強度］と定義したとき、前記炭化物層の前記ピーク強度比が０．５～４．０であることを特徴とする、金属炭化物膜被覆部材。

［２］前記炭化物層の前記ピーク強度比が２．０以下であることを特徴とする、［１］に記載の金属炭化物膜被覆部材。

［３］前記炭化物層の前記ピーク強度比が１．０以下であることを特徴とする、［１］に記載の金属炭化物膜被覆部材。

［４］前記金属炭化物膜がバナジウムと、珪素と、炭素とを含有する珪炭化バナジウム膜であり、

前記珪炭化バナジウム膜は、膜中のバナジウム元素濃度と、珪素元素濃度と、炭素元素濃度の合計が９０ａｔ％以上であることを特徴とする、［１］～［３］のいずれかに記載の金属炭化物膜被覆部材。

［５］前記珪炭化バナジウム膜中のバナジウム元素濃度が８～３０ａｔ％、珪素元素濃度が８～３０ａｔ％、炭素元素濃度が４０～８０ａｔ％であることを特徴とする、［４］に記載の金属炭化物膜被覆部材。

［６］鋼材の表面に炭化物層を形成するプラズマ炭化処理工程と、

前記炭化物層上に、Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む金属炭化物膜を形成する金属炭化物膜形成工程とを有し、

鋼材の金属炭化物に由来するＸ線回折の最大ピーク強度［炭化物強度］と、α－Ｆｅに由来するＸ線回折の最大ピーク強度［Ｆｅ強度］との比をピーク強度比［炭化物強度／Ｆｅ強度］と定義したとき、前記プラズマ炭化処理工程において、該プラズマ炭化処理工程後の前記炭化物層の前記ピーク強度比が０．５～４．０となるように該炭化物層を形成することを特徴とする、金属炭化物膜被覆部材の製造方法。

［７］前記プラズマ炭化処理工程において、［前記プラズマ炭化処理工程後の鋼材の前記ピーク強度比／前記プラズマ炭化処理工程前の鋼材の前記ピーク強度比］が２．４～１９を満たすように前記炭化物層を形成することを特徴とする、［６］に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。

［８］鋼材の表面に炭化物層を形成するプラズマ炭化処理工程と、前記炭化物層上に、Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む金属炭化物膜を形成する金属炭化物膜形成工程とを有し、前記プラズマ炭化処理工程は、処理ガスとして供給される炭素源ガスと水素ガスとをプラズマ化した雰囲気下で行われることを特徴とする、金属炭化物膜被覆部材の製造方法。

［９］前記炭素源ガスと前記水素ガスの流量比である炭素源ガス流量／水素ガス流量が０．０１～０．４０であることを特徴とする、［８］に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。

［１０］前記プラズマ炭化処理工程の処理ガスとして水素ガス、炭素源ガスおよびアルゴンガスを供給し、前記水素ガスの体積流量を１としたときに、水素ガス：炭素源ガス：アルゴンガスの体積流量の比が１：０．０１～０．４０：０．０１～０．１０であることを特徴とする、請求項９に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。

［１１］前記炭素源ガスがメタンガスであることを特徴とする、［８］～［１０］のいずれかに記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。

［１２］前記金属炭化物膜がバナジウムと、珪素と、炭素とを含む珪炭化バナジウム膜で

あり、
前記珪炭化バナジウム膜は、膜中のバナジウム元素濃度と、珪素元素濃度と、炭素元素濃度の合計が９０ａｔ％以上である、［６］～［１１］のいずれかに記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
［１３］前記珪炭化バナジウム膜中のバナジウム元素濃度が８～３０ａｔ％、珪素元素濃度が８～３０ａｔ％、炭素元素濃度が４０～８０ａｔ％である、［１２］に記載の金属炭化物膜被覆部材の製造方法。
なお、本明細書中の数値範囲の表現に用いられている記号「～」は、所定の数値以上且つ所定の数値以下の範囲のことを示している。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、金属炭化物膜被覆部材のロックウェル圧痕試験における鋼材と金属炭化物膜との密着性を向上させることができる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】本発明の一実施形態に係る金属炭化物膜被覆部材の概略構成を示す図である。
【図２】プラズマ処理装置の一例を示す図である。
【図３】試験片の形状を示す図である。
【図４】プラズマ炭化処理工程前の試験片表面およびプラズマ炭化処理工程後の試験片表面のＸ線回折解析結果を示す図である。
【図５】実施例１のロックウェル圧痕試験結果を示す図である。
【図６】実施例２のロックウェル圧痕試験結果を示す図である。
【図７】実施例３のロックウェル圧痕試験結果を示す図である。
【図８】比較例１のロックウェル圧痕試験結果を示す図である。
【図９】実施例１の試料の断面を示す電子顕微鏡画像である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
以下、本発明の一実施形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本明細書および図面において、実質的に同一の機能構成を有する要素においては、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。
【００１１】
図１に示すように本実施形態の金属炭化物膜被覆部材１は、表面に炭化物層２ａが形成された鋼材２と、鋼材２の炭化物層２ａ上に直接形成された金属炭化物膜３で構成されている。
【００１２】
＜鋼材＞
鋼材の鋼種は特に限定されず、金属炭化物膜被覆部材１の用途に応じて適した鋼種が用いられればよい。鋼種としては、例えばＳＫＨ５１などの高速度工具鋼（ハイス鋼）、ＳＫＤ１１、大同特殊鋼株式会社製の商品名ＤＣ５３などのいわゆる冷間工具鋼、または冷間金型用鋼（冷間ダイス鋼）等が採用され得る。
【００１３】
＜炭化物層２ａ＞
炭化物層２ａは、鋼材表面から炭素を浸透拡散させ、鋼材中に金属炭化物を析出させた層である。詳述すると、炭化物層２ａは、Ｘ線回折解析装置を用いて傾角入射法による測定によりα－Ｆｅに由来するピークと、Ｍ６Ｃ型炭化物、Ｍ２３Ｃ６型炭化物、Ｍ７Ｃ３型炭化物などの金属炭化物に由来するピークとが得られる層である。鋼材表面の金属炭化物の量は、α－Ｆｅに由来するピーク強度と、Ｍ６Ｃ型炭化物、Ｍ２３Ｃ６型炭化物、Ｍ７Ｃ３型炭化物などの金属炭化物に由来するピーク強度との比を見ることで評価することができる。なお、本明細書におけるピーク強度は、後述の実施例に記載されたＸ線回折解析の条件で実施される解析結果に基づいて算出される。

【００１４】
本明細書における鋼材のα－Ｆｅに由来するＸ線回折の最大ピーク強度とは、２θ＝４４．６°付近（例えば４４．４°～４４．８°の間）に現れる最大ピークの強度である。本明細書における鋼材の金属炭化物に由来するＸ線回折の最大ピーク強度とは、Ｍ６Ｃ型炭化物については２θ＝４２．５（例えば４２．３°～４２．７°の間）付近に現れる最大ピークの強度であり、Ｍ２３Ｃ６型炭化物およびＭ７Ｃ３型炭化物については２θ＝４４°付近に現れる最大ピークの強度である。なお、Ｘ線回折パターンにおいて、鋼材の金属炭化物に由来するＸ線回折のピークとして、２θ＝４２．５°付近に現れるＸ線回折ピークと、２θ＝４４°（例えば４３．８°～４４．２°の間）付近に現れるＸ線回折ピークがともに現れた場合は、ピーク強度がより強い方のピーク強度を金属炭化物に由来するＸ線回折の最大ピーク強度とする。また、本明細書におけるピーク強度の測定は、Ｘ線回折装置によって得られた強度分布を表す曲線をフィッティングし、そのフィッティング後の曲線を用いて行われる。例えば上記のα－Ｆｅに由来するＸ線回折の最大ピーク強度とは、フィッティング後の強度曲線の２θ＝４４．６°付近に現れる最大ピークの強度のことを意味している。
【００１５】
なお、鋼材の鋼種がＳＫＨ５１などの高速度工具鋼（ハイス鋼）、ＳＫＤ１１、大同特殊鋼株式会社製の商品名ＤＣ５３などのいわゆる冷間工具鋼、または冷間金型用鋼（冷間ダイス鋼）の場合、Ｍ６Ｃ型炭化物としてFe_6C、W_6C、Cr_6C、V_6Cなどが析出すると推察される。
【００１６】
ここで、傾角入射法によって得られる、鋼材の金属炭化物に由来するＸ線回折の最大ピーク強度［炭化物強度］と、α－Ｆｅに由来するＸ線回折の最大ピーク強度［Ｆｅ強度］との比をピーク強度比［炭化物強度／Ｆｅ強度］と定義する。炭化物層２ａは、そのピーク強度比が０．５～４．０となる層である。ピーク強度比が０．５未満だと、鋼材２中に析出する金属炭化物が少なく、鋼材２と金属炭化物膜３との密着性を向上させる効果が得られない。また、ピーク強度比が４．０を超えると、鋼材２中にセメンタイトが多く析出し、鋼材が脆くなり密着性を向上させる効果が得られない。
【００１７】
ピーク強度比が０．５～４．０である炭化物層２ａ上に後述の金属炭化物膜３が形成されると、ロックウェル圧痕試験における鋼材２と金属炭化物膜３との密着性が向上する。密着性が向上する理由は定かではないが、鋼材２と金属炭化物膜３の化学的な相性の改善や格子の不整合の解消がなされることによって密着性が向上すると考えられる。金属炭化物膜３が例えば珪炭化バナジウム膜である場合、ピーク強度比は０．６以上であることが好ましく、０．７以上であることがさらに好ましい。また、金属炭化物膜３が例えば珪炭化バナジウム膜である場合、ピーク強度比は２．０以下であることが好ましく、１．０以下であることがさらに好ましい。
【００１８】
＜金属炭化物膜＞
鋼材２上に形成される金属炭化物膜３は、Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む膜である。例えば、金属炭化物膜３は、ＶＣ（炭化バナジウム）、ＴｉＣ（炭化チタン）、ＡｌＣ（炭化アルミニウム）、ＣｒＣ（炭化クロム）、ＮｂＣ（炭化ニオブ）、ＳｉＣ（炭化ケイ素）、ＶＳｉＣ（珪炭化バナジウム）、ＴｉＳｉＣ（珪炭化チタン）などの金属炭化物を膜全体もしくは一部に含有した膜である。なお、金属炭化物膜被覆部材１がプレス成形用金型や各種工具（切削工具、歯切工具、鍛造工具等）に適用される場合、金属炭化物膜３は、ＶＣ（炭化バナジウム）やＶＳｉＣ（珪炭化バナジウム）等のバナジウム系膜であることが好ましい。バナジウム系膜は、プレス成形品の被成形材や各種工具の鋼材として一般的に使用されるＳＫＨ５１などの高速度工具鋼、ＳＫＤ１１、ＤＣ５３などの冷間工具鋼、または冷間金型用鋼に対して潤滑性に富む膜であり、相手材との接触摩擦による傷つきを効果的に抑制することが

できる。
【００１９】
金属炭化物膜３は、Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属の元素濃度と、炭素元素濃度との合計が９０ａｔ％以上であることが好ましい。より好ましくは９３ａｔ％以上であり、さらに好ましくは９５ａｔ％以上である。また、金属炭化物膜３は、炭素元素を除き、１０ａｔ％以下の非金属元素が含まれていてもよい。非金属元素の例としては、金属炭化物膜３の形成工程で供給される原料ガスに含まれるフッ素、アルゴン、塩素、水素や、成膜装置のチャンバー内の残存ガスに含まれる酸素、窒素などが挙げられる。金属炭化物膜３に含まれる非金属元素は、７ａｔ％以下であることが好ましい。さらに好ましくは、５ａｔ％以下である。なお、金属炭化物膜３中の金属元素濃度と、炭素元素濃度は、ＥＰＭＡによる組成分析によって測定することができる。
【００２０】
金属炭化物膜３が、珪炭化バナジウム膜である場合、バナジウム元素濃度が８～３０ａｔ％、珪素元素濃度が８～３０ａｔ％、炭素元素濃度が４０～８０ａｔ％であることが好ましい。バナジウム元素濃度が８～３０ａｔ％の場合、バナジウム由来の潤滑性向上の効果が得られやすくなり、珪炭化バナジウム膜と他部材との摩擦係数が低くなりやすい。珪素元素濃度が８～３０ａｔ％の場合、珪炭化バナジウム膜中にアモルファスな炭化珪素（ＳｉＣ）が形成されやすくなり、珪炭化バナジウム膜が他部材と摺動した際に膜表面に酸化被膜が形成され、珪炭化バナジウム膜と他部材との摩擦係数が低くなりやすい。炭素元素濃度が４０～８０ａｔ％の場合、珪炭化バナジウム膜中にアモルファスな炭化珪素（ＳｉＣ）やアモルファスな炭素が形成されやすくなり、珪炭化バナジウム膜と他部材との摩擦係数が低くなりやすい。なお、バナジウム元素濃度は９ａｔ％以上であることがより好ましい。また、バナジウム元素濃度は２５ａｔ％以下であることがより好ましい。珪素元素濃度は９ａｔ％以上であることがより好ましい。また、珪素元素濃度は２５ａｔ％以下であることがより好ましい。炭素元素濃度は５０ａｔ％以上であることがより好ましい。また、炭素元素濃度は８０ａｔ％以下であることがより好ましい。
【００２１】
金属炭化物膜３の膜厚は、金属炭化物膜被覆部材１に要求される特性に応じて適宜変更されるが、例えば０．５～４μｍであることが好ましい。
【００２２】
金属炭化物膜３が例えば金型や工具、歯車のような自動車部品等の硬質膜として用いられる場合は、金属炭化物膜３の硬さは、２０００ＨＶ以上であることが好ましく、４０００ＨＶ以下であることが好ましい。
【００２３】
次に、金属炭化物膜被覆部材１の製造方法について説明する。以下で説明する製造方法は、鋼材表面に炭化物層２ａを形成するプラズマ炭化処理工程と、プラズマ炭化処理工程を行った鋼材２の上に金属炭化物膜３を被覆する金属炭化物膜形成工程とからなる。
【００２４】
＜プラズマ炭化処理工程＞
鋼材のプラズマ炭化処理工程は、鋼材２上に金属炭化物膜３の形成を行う前に、鋼材表面から炭素を浸透拡散させ、鋼材中に金属炭化物を析出させてピーク強度比が０．５～４．０となる炭化物層２ａを形成する工程である。ピーク強度比がもともと低い鋼材であっても、本工程を行うことでピーク強度比を高くすることができる。高速度工具鋼の一種であるＳＫＨ５１の場合は、本工程を行うことでピーク強度比を３倍以上高くすることが可能となる。
【００２５】
プラズマ炭化処理工程において、鋼材２の炭化物層２ａを形成する方法としては、プラズマ炭化処理が挙げられる。プラズマ炭化処理は、処理ガスとして供給される水素ガスと炭素源ガスをプラズマ化させ、プラズマ化した雰囲気下に鋼材を置くことで鋼材表面に金属

炭化物を析出させる処理である。プラズマ炭化処理によれば、プラズマ炭化処理工程時の雰囲気温度を３５０～６５０℃とすることが可能であるため、鋼材２の熱による歪みを抑制することができる。また、プラズマ炭化処理は、ススの発生を抑制できるため、メンテナンス作業が簡易になる。

【００２６】

プラズマ炭化処理工程では、例えば図２のような成膜装置１０を用いることができる。成膜装置１０は、鋼材２が搬入されるチャンバー１１と、陽極側の電極部材１２と、陰極側の電極部材１３と、パルス電源１４とを備えている。チャンバー１１の上部には処理ガスまたは原料ガスが供給されるガス供給管１５が接続され、チャンバー１１の下部にはチャンバー１１内のガスを排気するガス排気管１６が接続されている。ガス排気管１６には真空ポンプ（不図示）が設けられている。陰極側の電極部材１３は鋼材２を支持する支持台としての役割も有しており、チャンバー１１内に搬入された鋼材２は陰極上に載置される。また、チャンバー１１の内部にはヒーター（不図示）が設けられており、ヒーターでチャンバー１１内の雰囲気温度が調節されることで鋼材温度が調節される。後述のように金属炭化物膜３をプラズマＣＶＤ法で形成する場合、図２のような成膜装置１０を用いれば、鋼材２のプラズマ炭化処理工程と、金属炭化物膜形成工程を同一の装置で行うことができ、別々の装置を使用する場合と比較して、効率良く金属炭化物膜被覆部材１を製造することができる。また、鋼材２のプラズマ炭化処理工程と、金属炭化物膜形成工程を同一の装置で行うことで、炭化物層２ａと金属炭化物膜３との界面に酸化層が形成されることを抑制できる。

【００２７】

プラズマ炭化処理工程では、処理ガスである炭素源ガスとしては、例えばメタンガス、エタンガス、エチレンガス、アセチレンガスなどの炭化水素ガスが用いられる。ここで例示されるガスは単独で供給されてもよいし、２種以上のガスが混合されて供給されてもよい。後述する金属炭化物膜３の形成工程に使用される炭素源ガスと同様のガスを使用することが好ましい。より密着性に優れた金属炭化物膜被覆部材１を得るという観点からは、炭素源ガスとしてメタンガスを使用することが好ましい。また、処理ガスとして水素ガスと炭素源ガスの他にアルゴンガスを供給してもよい。アルゴンガスは、アルゴンイオンが他の分子をイオン化することでプラズマの安定化やイオン密度の向上に寄与するため、必要に応じて供給することが好ましい。なお、各ガスの流量は「体積流量」であり、マスフロコントローラーにて制御される。本明細書における「体積流量」は、実際のガスの使用温度および圧力に依存しない「標準状態に換算した流量」であり、「標準状態」は、１０１．３ｋＰａ（１ａｔｍ）、０℃である。

【００２８】

プラズマ炭化処理においては、処理ガスとして供給される炭素源ガスと水素ガスとの流量比［炭素源ガス流量／水素ガス流量］が０．０１～０．４０であることが好ましい。炭素源ガス流量／水素ガス流量が０．０１以上であれば、鋼材２中に炭化物層２ａをより生成させやすくなり、金属炭化物膜被覆部材１における鋼材２と金属炭化物膜３の密着性をさらに向上させることができる。炭素源ガス流量／水素ガス流量が０．４０以下であれば、密着性を低減させるアモルファスな炭素の生成が抑制され、金属炭化物膜被覆部材１における鋼材２と金属炭化物膜３の密着性をさらに向上させることができる。炭素源ガス流量／水素ガス流量は、０．０１～０．４０の範囲内であればプラズマ炭化処理工程中に変動させてもよいが、一定にすることが好ましい。炭素源ガス流量／水素ガス流量は０．０２以上であることが好ましい。また、炭素源ガス流量／水素ガス流量は０．２０以下であることが好ましい。

【００２９】

処理ガスとして水素ガス、炭素源ガスおよびアルゴンガスを用いたプラズマ炭化処理においては、水素ガスの体積流量を１としたときに、水素ガス：炭素源ガス：アルゴンガスの体積流量の比が１：０．０１～０．４０：０．０１～０．１０であることが好ましい。さらに好ましくは、水素ガス：炭素源ガス：アルゴンガスの体積流量の比が１：０．０２～

０．２０：０．０１～０．１０である。
【００３０】
図２の成膜装置１０でプラズマ炭化処理を行う場合には、チャンバー１１内に水素ガスと炭素源ガスが供給された状態で陽極側の電極部材１２と陰極側の電極部材１３の間にパルス電圧を印加する。ここで雰囲気温度、Ｄｕｔｙ比、電圧、チャンバー１１内圧力を調整することにより、水素ガスと炭素源ガスをプラズマ化することができる。
【００３１】
炭化処理中における熱による鋼材２の軟化を抑制するためには、チャンバー１１内の雰囲気温度は３５０～６５０℃であることが好ましい。チャンバー１１内の雰囲気温度は、好ましくは４００℃以上であり、好ましくは５５０℃以下である。チャンバー１１内の雰囲気温度は、プラズマ条件に応じてヒーター設定温度を変更することで調節することができる。
【００３２】
Ｄｕｔｙ比は、パルス１周期あたりの電圧印加時間で定義され、Ｄｕｔｙ比（％）＝１００×電圧印加時間（ＯＮ time）／｛電圧印加時間（ＯＮ time）＋電圧印加停止時間（ＯＦＦ time）｝で算出される。なお、直流のパルス電源１４を用いる場合、プラズマ炭化処理におけるＤｕｔｙ比は５％～９０％であることが好ましい。Ｄｕｔｙ比は、好ましくは１５％以上であり、好ましくは６０％以下である。プラズマ炭化処理におけるパルス電源１４の電圧は１０００～２０００Ｖであることが好ましい。パルス電源１４の電圧は、好ましくは１１００Ｖ以上であり、好ましくは１８００Ｖ以下である。
【００３３】
プラズマ炭化処理における、陽極側の電極部材１２と陰極側の電極部材１３の間にパルス電圧を印加したときの電力密度は例えば１２００～２０００Ｗ/ｍ^{2}であることが好ましい。電力密度は、好ましくは１４００Ｗ/ｍ^{2}以上である。また、電力密度は、好ましくは１８００Ｗ/ｍ^{2}以下である。電力密度[Ｗ/ｍ^2]は、電力[Ｗ]／陰極の表面積[ｍ^2]で算出される値である。“陰極の表面積[ｍ^2]”は、鋼材２の表面積と陰極側の電極部材１３の表面積の合計値である。例えば図２の成膜装置１０においては、陰極側の電極部材１３に鋼材が載置されているため、通電時には陰極側の電極部材１３を介して鋼材にも電圧が印加される。すなわち、鋼材２は、陰極側の電極部材１３と電気的に接続されることで陰極となる。このため、成膜装置１０における陰極の表面積は、陰極側の電極部材１３の表面積と、鋼材の表面積の合計値となる。なお、電気的に接続される部材同士の接触面の面積については、陰極の表面積には含めないこととする。また、鋼材を治具（図示せず）にセットし、治具を陰極側の電極部材１３に載置してプラズマ炭化処理を行う場合には、陰極側の電極部材１３と、治具と、鋼材とが電気的に接続される。この場合、陰極側の電極部材１３と治具の接触面の面積および治具と鋼材の接触面の面積を除いた、陰極側の電極部材１３の表面積と治具の表面積と鋼材の表面積の合計値が陰極の表面積である。“電力[Ｗ]”は、電圧[Ｖ]×電流[Ａ]で算出される値である。“電圧”はパルス電源１４の設定電圧であり、“電流”は、パルス電源１４に表示される電流値を用い、プラズマ炭化処理工程内における（最大電流＋最小電流）／２で算出される値である。
【００３４】
チャンバー１１内の圧力は３０～２００Ｐａに設定することが好ましい。よりプラズマが安定し、炭化処理を容易に行うためには、チャンバー１１内の圧力は、好ましくは４０Ｐａ以上、好ましくは１００Ｐａ以下である。プラズマ炭化処理工程の処理時間は、鋼材の種類や形状により異なってくる。このため、炭化処理時間は適宜変更されるものであるが、例えば６０～３６０分であることが好ましい。炭化処理時間は、好ましくは１２０分以上であり、好ましくは３００分以下である。
【００３５】
なお、プラズマ炭化処理工程では、処理ガスである水素ガスと炭素源ガスをプラズマ化することができれば、処理ガスをプラズマ化させる手段は特に限定されない。
【００３６】

以上のようなプラズマ炭化処理工程によって、ピーク強度比［炭化物強度／Ｆｅ強度］が０．５～４．０となる炭化物層２ａを有した鋼材２が得られる。

【００３７】

なお、プラズマ炭化処理工程後の鋼材２のピーク強度比／プラズマ炭化処理工程前の鋼材のピーク強度比は２．４～１９であることが好ましい。プラズマ炭化処理工程後の鋼材２のピーク強度比とプラズマ炭化処理工程前の鋼材のピーク強度比が上記の関係を満たすようにプラズマ炭化処理工程を行うことで、鋼材２と金属炭化物膜３の密着性が向上しやすくなる。

【００３８】

＜金属炭化物膜形成工程＞

次に、プラズマ炭化処理工程後の鋼材の表面にＶ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む金属炭化物膜３を被覆するための金属炭化物膜形成工程を行う。

【００３９】

金属炭化物膜形成工程では、金属炭化物膜３を形成することができれば、どのような方法で金属炭化物膜３が形成されてもよい。金属炭化物膜３の形成方法としては、例えばプラズマＣＶＤ法、アークイオンプレーティング法、スパッタ法、アンバランスドマグネトロンスパッタ法などがある。好ましくは、プラズマＣＶＤ法である。プラズマＣＶＤ法で金属炭化物膜３を形成する場合、鋼材２のプラズマ炭化処理と、金属炭化物膜３の成膜を同一のプラズマ処理装置で行うことができ、別々の装置を使用する場合と比較して、効率良く金属炭化物膜被覆部材１を製造することができる。また、鋼材２のプラズマ炭化処理と、金属炭化物膜３の成膜を同一の装置で行うことで、炭化物層２ａと金属炭化物膜３との界面に酸化層が形成されることを抑制できる。

【００４０】

プラズマＣＶＤ法で金属炭化物膜３を形成する場合、原料ガスとして、Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属を含むガスと、炭素源ガスと、水素ガスをチャンバー１１内に供給し、パルス電源１４を用いて陽極側の電極部材１２と陰極側の電極部材１３の間にパルス電圧を印加する。これにより、陽極側の電極部材１２と陰極側の電極部材１３の間で原料ガスがプラズマ化し、鋼材２の表面に金属炭化物膜３が形成される。Ｖ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属を含むガスとして、Ｖの一例としては塩化バナジウムガス、Ｔｉの一例としては塩化チタンガス、Ａｌの一例としては塩化アルミニウムガス、Ｃｒの一例としては塩化クロムガス、Ｎｂの一例としては塩化ニオブガス、Ｓｉの一例としては塩化珪素ガスが挙げられる。

【００４１】

金属炭化物膜３として珪炭化バナジウム膜を形成する場合、塩化バナジウムガスとしては、例えば四塩化バナジウム（VCl_4）ガス、三塩化酸化バナジウム（$VOCl_3$）ガスが用いられる。なお、ガスを構成する元素の数が少なく、珪炭化バナジウム膜中の不純物を取り除くことが容易になるという観点では、塩化バナジウムガスとして四塩化バナジウムガスを用いることが好ましい。また、四塩化バナジウムガスは、入手が容易で、常温において液体であり、ガスとしての供給が容易な点でも好ましい。

【００４２】

珪素源ガスとしては、例えばモノシランガス、ジシランガス、ジクロロシランガス、トリクロロシランガス、四塩化珪素ガス、四フッ化珪素ガス等のシラン系ガス等が用いられる。ここで例示されるガスは単独で供給されてもよいし、２種以上のガスが混合されて供給されてもよい。また、これらのガスの中では、水素プラズマによって容易に塩素原子を取り去ることができ、熱的に安定で、かつ、プラズマ中でのみ分解する四塩化珪素（$SiCl_4$）ガスを用いることが好ましい。

【００４３】

炭素源ガスとしては、例えばメタンガス、エタンガス、エチレンガス、アセチレンガスな

どの炭化水素ガスが用いられる。ここで例示されるガスは単独で供給されてもよいし、２種以上のガスが混合されて供給されてもよい。メタンガスを用いることが好ましい。メタンガスを用いることで炭素量のコントロールが容易になり、かつ膜中に水素が多く含まれることによって膜中の塩素量を少なくすることができる。

【００４４】

また、金属炭化物膜３として珪炭化バナジウム膜を形成する場合、珪素源ガスと炭素源ガスを兼ねるガスとして、珪素に炭化水素官能基が結合した分子構造の有機シランガスを用いてもよい。有機シランガスは、珪素に炭化水素官能基が結合した分子構造のものであれば特に限定されないが、例えばモノメチルシランガス、ジメチルシランガス、トリメチルシランガス、テトラメチルシランガス等が用いられてもよい。なお、金属炭化物膜３として珪炭化バナジウム膜を形成する場合、有機シランガスと炭素源ガスの混合ガスを用いてもよい。

【００４５】

金属炭化物膜３として珪炭化バナジウム膜を形成する場合、原料ガスに塩化バナジウムガスが含まれていると、珪炭化バナジウム膜には、バナジウム、珪素および炭素を除いた残部に必然的に不純物としての塩素が含まれる。水素ガスは塩素と結合しやすいことから、原料ガスに水素ガスが含まれる場合には、塩化バナジウムガスから発生する塩素が水素と結合して系外に排出されやすくなる。これにより、珪炭化バナジウム膜中への塩素の混入を抑えることができる。なお、珪炭化バナジウム膜の残部には、塩素以外にも不可避的不純物が含まれ得る。

【００４６】

金属炭化物膜形成工程において、原料ガスとして塩化バナジウムガスおよび四塩化珪素ガスを供給する場合、チャンバー１１内に供給される水素ガスの体積流量は、塩化バナジウムガスの体積流量と四塩化珪素ガスの体積流量の合計に対して５倍～２５倍であることが好ましい。

【００４７】

金属炭化物膜形成工程において、原料ガスとして塩化バナジウムガス、珪素源ガス、炭素源ガス、水素ガス、アルゴンガスを供給する場合、塩化バナジウムガスの体積流量を１としたときに、塩化バナジウムガスと、珪素源ガスと、炭素源ガスと、水素ガスと、アルゴンガスの体積流量の比は１：０．２５～２：３～２０：２０～３５：０．５～２であることが好ましい。これにより、膜中のバナジウム元素濃度、珪素元素濃度、炭素元素濃度の合計が９０ａｔ％以上となる珪炭化バナジウム膜が得られやすくなる。

【００４８】

なお、アルゴンガスは、アルゴンイオンが他の分子をイオン化させることによってプラズマの安定化やイオン密度の向上に寄与するため、金属炭化物膜形成工程においても必要に応じてチャンバー１１内に供給される。

【００４９】

金属炭化物膜形成工程におけるチャンバー１１内の圧力は、例えば３０～２００Ｐａに設定されることが好ましい。チャンバー１１内の圧力は５０～１５０Ｐａであることがより好ましい。また、金属炭化物膜形成工程において供給される電力は、２００～２５００Ｗであることが好ましい。“電力[Ｗ]”は、電圧[Ｖ]×電流[Ａ]で算出される値である。“電圧”はパルス電源１４の設定電圧である。“電流”はパルス電源１４に表示される電流値を用いた、金属炭化物膜形成工程内における（最大電流＋最小電流）／２で算出される値である。電力は、Ｄｕｔｙ比の設定値を変更することで調節することができる。なお、直流のパルス電源１４を用いる場合、金属炭化物膜形成工程における電圧は、１０００～２０００Ｖであることが好ましい。また、直流のパルス電源１４を用いる場合、金属炭化物膜形成工程におけるＤｕｔｙ比は５％～６０％であることが好ましい。

【００５０】

以上のような金属炭化物膜形成工程によって、鋼材２の炭化物層２ａの上にＶ、Ｔｉ、Ａｌ、Ｃｒ、ＮｂおよびＳｉよりなる群から選択される１種以上の金属と炭素を含む金属炭

化物膜３が形成される。これにより、ロックウェル圧痕試験における密着性に優れた金属炭化物膜被覆部材１を製造することができる。

【００５１】

以上、本発明の実施形態の一例について説明したが、本発明はかかる例に限定されない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到しうることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【実施例】

【００５２】

鋼材にプラズマ炭化処理を施し、表面に炭化物層を生成した鋼材の上に金属炭化物膜として珪炭化バナジウム膜を形成した金属炭化物被覆部材の試験片を作製し、以下の測定を行った。

【００５３】

＜Ｘ線回折解析＞

Ｘ線回折解析は、Ｘ線回折解析装置（Rigaku社製 SmartLab）を用いて、試験片の表面近傍の情報のみを得るため、傾角入射法により下記の条件で解析を実施した。

入射角：1.0°
X線源：CuKα線
X線出力：40kV、20mA
スキャン軸：2θ/θ
ゴニオメーター：RINT2000　広角ゴニオメーター
スキャン範囲：20°～80°
検出器：シンチレーションカウンタ
入射スリット：1°
スキャンモード：STEP
長手制限スリット：10mm
スキャンスピード：1.0sec
受光スリット１：1.25mm
ステップ幅：0.05°
受光スリット2:0.3mm

そして、上記条件のＸ線回折解析によって得られたＸ線回折パターンから、金属炭化物に由来するＸ線回折の最大ピーク強度［炭化物強度］と、α－Ｆｅに由来するＸ線回折の最大ピーク強度［Ｆｅ強度］を特定した。最大ピーク強度の特定はExcel（登録商標）2010のソルバー機能を用いて次のようにして行う。まず、Ｘ線回折解析によって得られたＸ線回折パターンから回折角２θ＝４２．５°付近と２θ＝４４．６°付近にピークトップを有するピークをガウス型の基本波形と直線のバックグラウンドの重ね合わせにより近似する。次に、ピーク強度、ピーク半値全幅及びピーク位置を最適化し当該ピークに含まれる重なり合った２つのピークの各々をカーブフィッティングすることによりピーク分離を行う。そして、当該フィッティングにより得られた、この時のガウス関数の最大値を最大ピーク強度とした。なお、カーブフィッティングは最小二乗法で行う。

【００５４】

＜膜硬さ測定＞

Fischer Instruments製のFISCHER SCOPE（登録商標）H100Cを用いたナノインデンテーション法により実施する。具体的には、最大押し込み荷重を３ｍＮとして試験片にバーコビッチ型のダイヤモンド圧子を押し込み、連続的に押し込み深さを計測する。得られた押し込み深さの計測データからフィッシャー・インストルメンツ社製のソフトウエアである「商品名：ＷＩＮ－ＨＣＵ（登録商標）」を用いて、マルテンス硬さ、マルテンス硬さから換算されるビッカース硬さを算出する。算出されたビッカース硬さは測定装置の

画面に表示され、この数値を測定点における膜の硬度として扱う。本実施例では、各試験片の最表面の任意の２０点のビッカース硬さを求め、得られた硬度の平均値を珪炭化バナジウム膜のビッカース硬さとした。

【００５５】

＜膜厚測定＞

珪炭化バナジウム膜の膜厚は、試験片を垂直に切断して切断面を鏡面研磨した後、金属顕微鏡の倍率を１０００倍として切断面を観察し、観察した画像情報に基づいて算出することで測定された。

【００５６】

＜珪炭化バナジウム膜の組成分析＞

試験片に形成された珪炭化バナジウム膜の組成を分析した。分析条件は次の通りである。

EPMA：日本電子株式会社製JXA-8530F

測定モード：半定量分析

加速電圧：１５ｋＶ

照射電流：１．０×１０$^{-7}$Ａ

ビーム形状：スポット

ビーム径設定値：０

分光結晶：LDE6H, TAP, LDE5H, PETH, LIFH, LDE1H

【００５７】

＜ロックウェル圧痕試験＞

ロックウェル硬度計をＣスケールに設定し、試験片の珪炭化バナジウム膜表面に圧痕を付与する。その後、金属顕微鏡を用いて圧痕周囲を観察した。そして、ロックウェル圧痕試験において周知の圧痕剥離判定基準に基づき、試験片の膜剥離度合いを判定し、珪炭化バナジウム膜被覆部材の密着性を評価した。

【００５８】

試験片は次の手順で作製される。まず、高速度工具鋼の一種であるＳＫＨ５１からなるφ２２の丸棒を６～７ｍｍ間隔で切断して、図３に示されるような切断された丸棒の成膜面を鏡面研磨したものを試験片用の鋼材として使用した。成膜装置は図２に示されるような構造の装置が使用され、電源はパルス電源を用いた。

【００５９】

＜酸化層形成確認＞

日本カニゼン株式会社製のシューマーメッキ液(ブルーシューマー　２Ｌ)を１０ｍｌ用意し、精製水を４０ｍｌ加えて合計５０ｍｌとなるように調整し、メッキ液を調製した。このメッキ液の中に、組織写真測定用の上記試験片を入れて、１２０℃で２時間保持した。２時間保持した後、試験片をメッキ液より取り出し、切断機を用いて試験片を成膜面に対し垂直方向に切断した。この切断した試験片を、樹脂に埋めて試料を作製した。その後、エメリー紙により試料の断面研磨を行い、バフで研磨面を鏡面仕上げした。そして、JIS G 0553に規定された硝酸アルコール法（ナイタール法）に基づき、硝酸（JIS K 1308の６２％と同等のもの）とエタノールとを混合し、得られた硝酸３％の腐食液に試料を５分間浸漬させた。その後、電界放出形走査電子顕微鏡（日本電子製　JSM-7001F）を用いて試料の断面を倍率１００００倍で観察し、断面画像を取得した。そして、取得した断面画像から炭化物層と金属炭化物膜との界面に酸化層が形成されているかを観察した。酸化物層は、通常結晶粒界が優先的に酸化され、電子顕微鏡での観察時に通常組織と比較して暗色で観察されるため、その色味や形状により酸化層の有無の判断が可能である。

【００６０】

≪実施例１≫

まず、成膜装置のチャンバー内に試験片用の鋼材をセットし、３０分間チャンバー内を真空引きし、チャンバー内の圧力を１０Ｐａ以下まで小さくする。このとき、ヒーターは作動させない。なお、ヒーターはチャンバーの内部に設けられており、チャンバー内の雰囲

気温度はシース熱電対で測定している。続いて、ヒーターの設定温度を２００℃とし、１０分間鋼材のベーキング処理を行う。その後、ヒーターの電源を切り、３０分間成膜装置を放置してチャンバー内を冷却する。

【００６１】

次に、チャンバー内に１００ｍｌ／ｍｉｎの流量で水素ガスを供給し、排気量を調節してチャンバー内の圧力を１００Ｐａとする。そして、チャンバー内の雰囲気温度が５２５℃になるよう、３０分間チャンバー内の雰囲気を加熱する。

【００６２】

次に、電圧を８００Ｖ、Ｄｕｔｙ比を４０％に設定し、ユニポーラ出力形式で直流パルス電源を作動させる。これにより、チャンバー内の電極間で水素ガスがプラズマ化する。その後、水素ガスの流量を９８ｍｌ／ｍｉｎに設定すると共に３ｍｌ／ｍｉｎの流量のアルゴンガスをチャンバー内に供給する。また、排気量を調節してチャンバー内の全圧が５８Ｐａとなるようにする。そして、パルス電源の電圧を１４００Ｖ、Ｄｕｔｙ比を４０％、チャンバー内の雰囲気温度が５２５℃になるように設定する。これにより電極間で水素ガスおよびアルゴンガスがプラズマ化した状態となる。

【００６３】

＜プラズマ炭化処理工程＞

次に、処理ガスとして水素ガスの流量を９８ｍｌ／ｍｉｎ、炭素源ガスとしてメタンガスの流量を５ｍｌ／ｍｉｎ、アルゴンガスの流量を３ｍｌ／ｍｉｎに設定し、チャンバー内に供給する。チャンバー内の全圧を５８Ｐａに維持し、チャンバー内の雰囲気温度を５２５℃、パルス電源の電圧を１４００Ｖ、Ｄｕｔｙ比を４０％に設定し、水素ガス、メタンガスおよびアルゴンガスがプラズマ化した雰囲気下で、鋼材に対し、プラズマ炭化処理を１２０分間行う。なお、処理ガスとして供給される炭素源ガスであるメタンガスと水素ガスとの流量比［炭素源ガス流量／水素ガス流量］は、０．０５である。

【００６４】

上記条件による炭化処理を実施した試験片のＸ線回折解析の結果を図４に示す。図４に示されるように、プラズマ炭化処理工程前の試験片およびプラズマ炭化処理工程後の試験片ともに２θ＝４４．６°付近にα-Ｆｅに由来する回折ピークが存在し、２θ＝４２．５°付近にＭ６Ｃ型炭化物に由来する回折ピークが存在した。プラズマ炭化処理工程後の試験片は、プラズマ炭化処理工程前の試験片よりもα-Ｆｅに由来する回折ピーク強度が弱くなり、Ｍ６Ｃ型炭化物である金属炭化物に由来する回折ピーク強度が強くなっている。図４の結果から、鋼材の表面から炭素が浸透拡散し、鋼材中に金属炭化物が析出して鋼材中に炭化物層が生成されたことが確認された。

【００６５】

以上の実施例１のプラズマ炭化処理工程の条件を下記表１に示す。なお、表１には後述の実施例２～３および比較例１の炭化条件についても示されている。

【００６６】

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
炭化条件	雰囲気温度(℃)	525	525	525	炭化なし
	圧力(Pa)	58	58	58	
	H2流量(ml/min)	98	98	98	
	CH4流量(ml/min)	5	5	3	
	CH4流量/H2流量	0.05	0.05	0.03	
	Ar流量(ml/min)	3	3	3	
	パルス電源の電圧(V)	1400	1400	1400	
	Duty比(%)	40	40	40	
	炭化時間(h)	2	4	4	
	電力密度(W/m2)	1651	1651	1651	

【００６７】
＜珪炭化バナジウム膜形成工程＞
プラズマ炭化処理工程の後、塩化バナジウムガスとしての四塩化バナジウムガスの流量を３ｍｌ／ｍｉｎ、珪素源ガスの一例としての四塩化珪素ガスの流量を４．５ｍｌ／ｍｉｎ、炭素源ガスの一例としてのメタンガスの流量を１５ｍｌ／ｍｉｎ、水素ガスの流量を９８ｍｌ／ｍｉｎ、アルゴンガスの流量を３ｍｌ／ｍｉｎに設定してチャンバー内に各ガスを供給する。換言すると、四塩化バナジウムガスの流量を１としたときの四塩化バナジウムガス、四塩化珪素ガス、炭素源ガス、水素ガスおよびアルゴンガスの流量比が１：１．５：５：３３：１となるように各ガスを供給する。このとき、排気量を調節してチャンバー内の圧力を５８Ｐａとする。そして、パルス電源の電圧を１４００Ｖ、Ｄｕｔｙ比を４０％に設定する。このときのパルス電源の電力は４２０Ｗである。これにより各ガスがプラズマ化し、バナジウム、珪素、炭素が鋼材に吸着し、表面に炭化物層を有する鋼材上にバナジウム、珪素、炭素を含有する珪炭化バナジウム膜が形成される。上記の条件による珪炭化バナジウム膜形成処理を４時間行い、鋼材上に膜厚が１．２μｍの珪炭化バナジウム膜を被覆することで、実施例１の試験片を得た。
【００６８】
実施例１の試験片に対し、前述の方法でロックウェル圧痕試験を行った。その試験結果としてロックウェル圧痕試験後の実施例１の試験片の圧痕部の画像を図５に示す。ロックウェル圧痕試験結果は、圧痕剥離判定基準に基づきＨＦ１であると判断した。
【００６９】
≪実施例２≫
プラズマ炭化処理工程において、プラズマ炭化処理工程を４時間行ったことを除き、実施例１と同様の条件で試験片を作製した。ロックウェル圧痕試験後の実施例２の試験片の圧痕部の画像を図６に示す。ロックウェル圧痕試験結果は、圧痕剥離判定基準に基づきＨＦ１であると判断した。
【００７０】
≪実施例３≫
プラズマ炭化処理工程において、処理ガスとして供給するメタンガスの流量を３ｍｌ／ｍｉｎに設定し、炭素源ガスであるメタンガスと水素ガスとの流量比［炭素源ガス流量／水素ガス流量］を０．０３とし、プラズマ炭化処理工程を４時間行ったことを除き、実施例１と同様の条件で試験片を作製した。ロックウェル圧痕試験後の実施例３の試験片の圧痕部の画像を図７に示す。ロックウェル圧痕試験結果は、圧痕剥離判定基準に基づきＨＦ１であると判断した。
【００７１】
≪比較例１≫
プラズマ炭化処理工程を実施しなかったことを除き、実施例１と同様の条件で試験片を作製した。ロックウェル圧痕試験後の比較例１の試験片の圧痕部の画像を図８に示す。ロックウェル圧痕試験結果は、圧痕剥離判定基準に基づきＨＦ４であると判断した。
【００７２】
以上のロックウェル圧痕試験の結果より、鋼材の炭化物層の上に珪炭化バナジウム膜が形成された実施例１～３の試験片は、炭化物層を有しない鋼材に直接珪炭化バナジウム膜が形成された比較例１の試験片よりも、ロックウェル圧痕試験における密着性に優れた部材であることがわかる。
【００７３】
以下の表２は、珪炭化バナジウム膜形成前の試験片に対して実施したＸ線回折解析の結果である。表２では、珪炭化バナジウム膜形成前の試験片のピーク強度比を比較している。なお、実施例１および実施例３における、珪炭化バナジウム膜形成前の試験片のピーク強度比とは、プラズマ炭化処理によって形成された炭化物層のピーク強度比のことである。一方、比較例１ではプラズマ炭化処理が行われていないことから、珪炭化バナジウム膜形成前の試験片のピーク強度比とは、プラズマ炭化処理がされていない鋼材のピーク強度比

のことである。また、表２では実施例１のプラズマ炭化処理工程後の鋼材のピーク強度比とプラズマ炭化処理工程前の鋼材のピーク強度比との比も示している。

【００７４】

【表２】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
XRD解析結果	試験片のピーク強度比[炭化物強度／Fe強度]	0.82	No data	0.63	0.16
	プラズマ炭化処理工程後の鋼材のピーク強度比/プラズマ炭化処理工程前の鋼材のピーク強度比	5.1	No data	3.9	炭化なし
ロックウェル圧痕試験結果		HF 1	HF 1	HF 1	HF 4

【００７５】

表２に示されているように、ロックウェル圧痕試験における圧痕剥離判定がＨＦ１である実施例１の試験片のピーク強度比は０．８２であり、実施例３の試験片のピーク強度比は０．６３である。一方、圧痕剥離判定がＨＦ４である比較例１の試験片のピーク強度比は０．１６である。すなわち、本実施例の結果によれば、ピーク強度比が特定の範囲内にある場合には、鋼材と金属炭化物膜の密着性を向上させられることがわかる。

【００７６】

なお、実施例１の試験片のピーク強度比と、比較例１の試験片のピーク強度比との比、すなわち、プラズマ炭化処理後の炭化物層のピーク強度比／プラズマ炭化処理前の鋼材のピーク強度比は、５．１であった。また、実施例３における、プラズマ炭化処理後の炭化物層のピーク強度比／プラズマ炭化処理前の鋼材のピーク強度比は、３．９であった。

【００７７】

次に、実施例１～３の試験片に対し、前述の方法で膜厚測定と珪炭化バナジウム膜の組成分析を行った。また、実施例１の試験片に対しては前述の方法による膜硬さ測定も行った。以上の膜硬さ測定、膜厚測定、珪炭化バナジウム膜の組成分析の結果を以下の表３に示す。

【００７８】

【表３】

	実施例1	実施例2	実施例3
膜硬さ(HV)	3085	No data	No data
膜厚(μm)	1.2	1.4	1.3
バナジウム元素濃度(at%)	15	18	19
珪素元素濃度(at%)	15	20	19
炭素元素濃度(at%)	61	59	58
塩素元素濃度(at%)	3	4	4

【００７９】

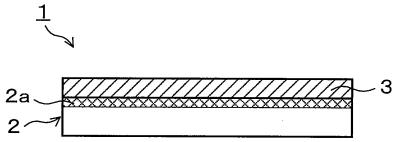
次に、前述の＜酸化層形成確認＞の手順に沿って作製された試料の断面の電子顕微鏡画像を取得した。図９は、実施例１の試料の断面を示す電子顕微鏡画像である。実施例１の試料においては、炭化物層と金属炭化物膜の界面には酸化層が形成されていないことが確認された。また、実施例２および実施例３の試料についても同様に電子顕微鏡画像を取得したが、いずれの試料においても酸化層は形成されていなかった。

【産業上の利用可能性】

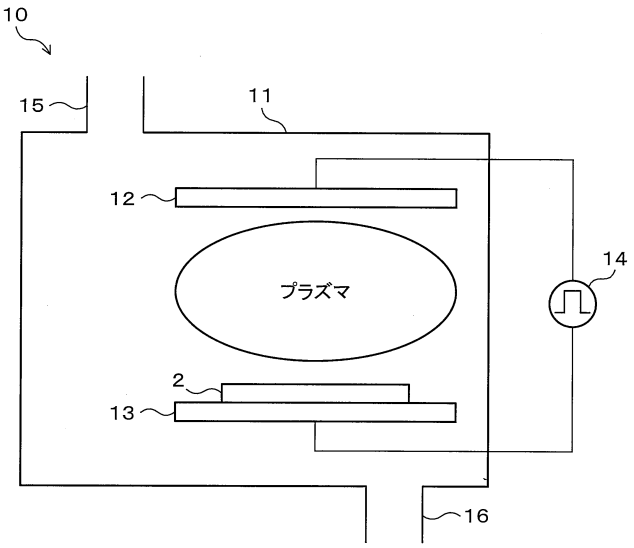
【００８０】

本発明は、金型や工具、例えば歯車のような自動車部品等に対する硬質膜の被覆処理に利用することができる。すなわち、本発明に係る金属炭化物膜被覆部材は、例えば金型や工具、自動車部品として用いられる。

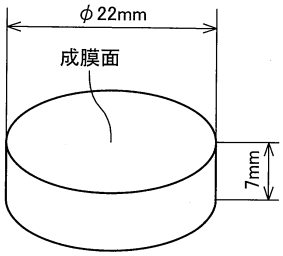
【符号の説明】
【００８１】
１　　金属炭化物膜被覆部材
２　　鋼材
２ａ　　炭化物層
３　　金属炭化物膜
１０　　成膜装置
１１　　チャンバー
１２　　陽極側の電極部材
１３　　陰極側の電極部材
１４　　パルス電源
１５　　ガス供給管
１６　　ガス排気管
【図面】
【図１】



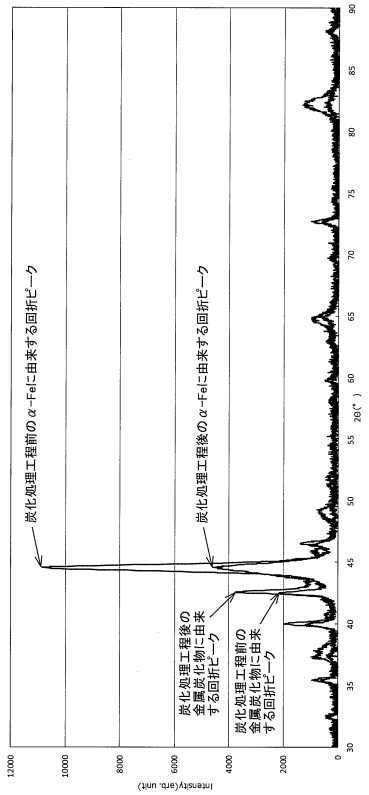
【図２】



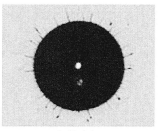
【図３】



【図４】

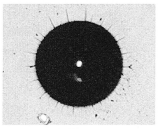


【図５】



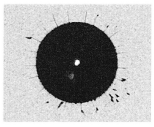
実施例1

【図６】



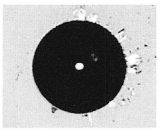
実施例2

【図７】



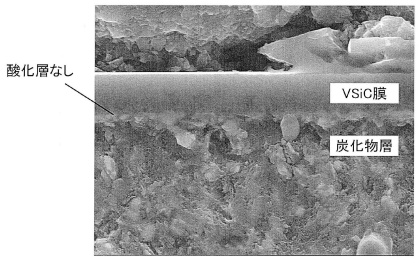
実施例3

【図８】



比較例1

【図９】



フロントページの続き

東京都千代田区外神田四丁目１４番１号　ＤＯＷＡサーモテック株式会社内

Ｆターム（参考）　4K030　AA03 AA09 AA16 AA17 BA02 BA06 BA13 BA18 BA19 BA29
BA36 CA02 DA02 FA01 LA21
4K044　AA02 BC01 CA14