

学位論文要旨

[検索画面に戻る](#)

No	212486
著者 (漢字)	田村,元紀
著者 (英字)	
著者 (カナ)	タムラ,モトノリ
標題 (和)	イオンプレーティングによる硬質薄膜コーティングに関する研究
標題 (洋)	
報告番号	212486
報告番号	乙12486
学位授与日	1995.09.21
学位種別	論文博士
学位種類	博士(工学)
学位記番号	第12486号
研究科	工学系研究科
専攻	金属工学専攻
論文審査委員	主査： 東京大学 教授 吉田,豊信 東京大学 教授 牧島,亮男 東京大学 教授 菅野,幹宏 東京大学 助教授 相澤,龍彦 東京大学 助教授 光田,好孝
	工業材料に対して厳しい性能とコストメリットが追求され、単一材料改良の限界から、複合材料の技術の一つである硬質薄膜コーティングの関心と需要が高まっている。製鉄所等で使用されている耐摩耗性を重視した機械構造用部材は、合金工具鋼が一般的である。しかし、工具鋼へのコーティングは焼き戻し温度(~500°C)以下で行う必要があり、基材温度を低温に保ったコーティング技

術が求められていた。一般に基材温度が低い場合には、皮膜の組成制御が難しくなり、皮膜の十分な密着性が得られなくなるなど問題点が多い。一方、耐磨耗性に優れるセラミックスコーティング皮膜としては、TiNが一般的であった。使用環境が苛酷になり、TiNよりさらに耐久性の高い皮膜が囑望され、新たな皮膜の研究も盛んであるが、TiN以外の皮膜の工業的応用はあまり進んでいない。これは、新皮膜の特性の差別性や信頼性が明確に示されていないためと考えられる。本研究では、上記問題点が解決され得ることを示した。

アーク放電により蒸発金属をイオン化させるイオンプレーティング法により耐磨耗性に優れるTi-C-N膜(TiN-TiC連続固溶体)が低い基材温度でも得られた。通常、基材温度が低いと十分な密着性が得られない。密着性の指標となる臨界剥離荷重(Lc)と基材温度の関係をFig.1に示す。低温で基材との密着性の優れた皮膜を得るには、成膜温度の制御と成膜初期におけるイオン衝撃の利用が効果的であることがわかった。

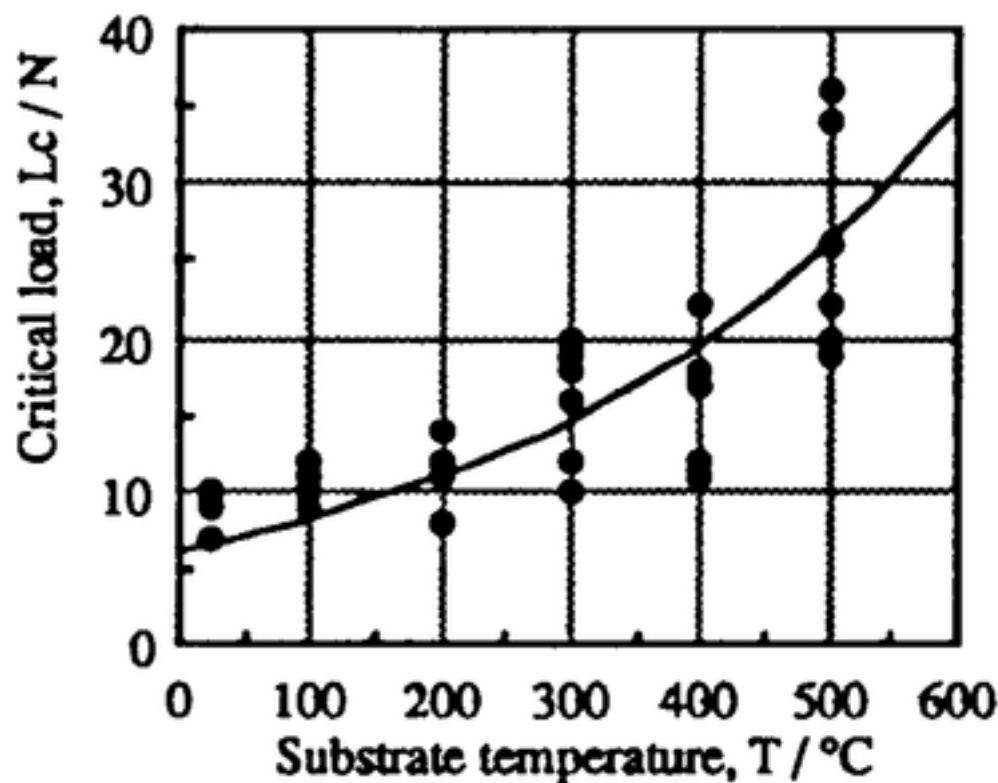


Fig. 1 Effect of substrate temperature on critical load. Fig.1 Effect of substrate temperature on critical load.

基材表面への熱のうち、電子銃蒸発源からの熱と、イオンの基材への衝突による熱が重要で、独立制御可能である。前者は、電子銃蒸発源からの高温粒子が、プラズマで活性化された後、基材表面に到達し、熱またはエネルギーを直接伝えるため、一定時間後、定常状態になる。この変化は、次式のように書ける。

$$T/T_0 = 1 - x/l_0 - (2/\pi) \sin(\pi x/l_0) \exp(-K\pi^2 t/l_0^2) \quad (1)$$

ここで、基材表面温度をT、蒸発源温度をT₀、基材蒸発源間距離をx、係数をK、温度変化の起こらない基材蒸発源間距離をl₀とした。一方、イオンの基材への衝突による熱は、基材への衝突によって失われたイオンの運動エネルギーを統

合したもので、イオン照射によって瞬時に基材表面温度は上昇する。

低い基材温度では、皮膜と基材界面で原子の拡散や核生成が制限され付着力そのものが低下することの他に、皮膜内に高い応力(膜厚 $3\mu\text{m}$ のTiNで $2\sim 4\text{GPa}$ 程度)の残留が観測された。応力は、熱応力と真性応力の和と考えられ、 200°C での成膜では、真性応力の割合が高い。成膜温度が低いと真性応力が高くなる現象は、低温では格子間に原子が押し込まれても原子位置の緩和が起こりにくく、成膜後に格子間原子が安定平衡位置に移動しようとすることによる歪が応力の発生原因と考えられる。この応力の緩和は、熱処理法が考えられるが、応力緩和温度がTi-C-N皮膜の場合、 900°C と高く(Fig.2)、低温処理には適用できない。そこで、皮膜と基材界面の付着力を高めることを検討したところ、成膜初期にバイアスを印加してイオン衝撃を与えた場合に、大きく密着性が改善した。基材界面には、高密度の歪みや欠陥がみられ、堆積初期に皮膜原子との物理的混合や核生成を促進させる効果が得られたためと考えられる。

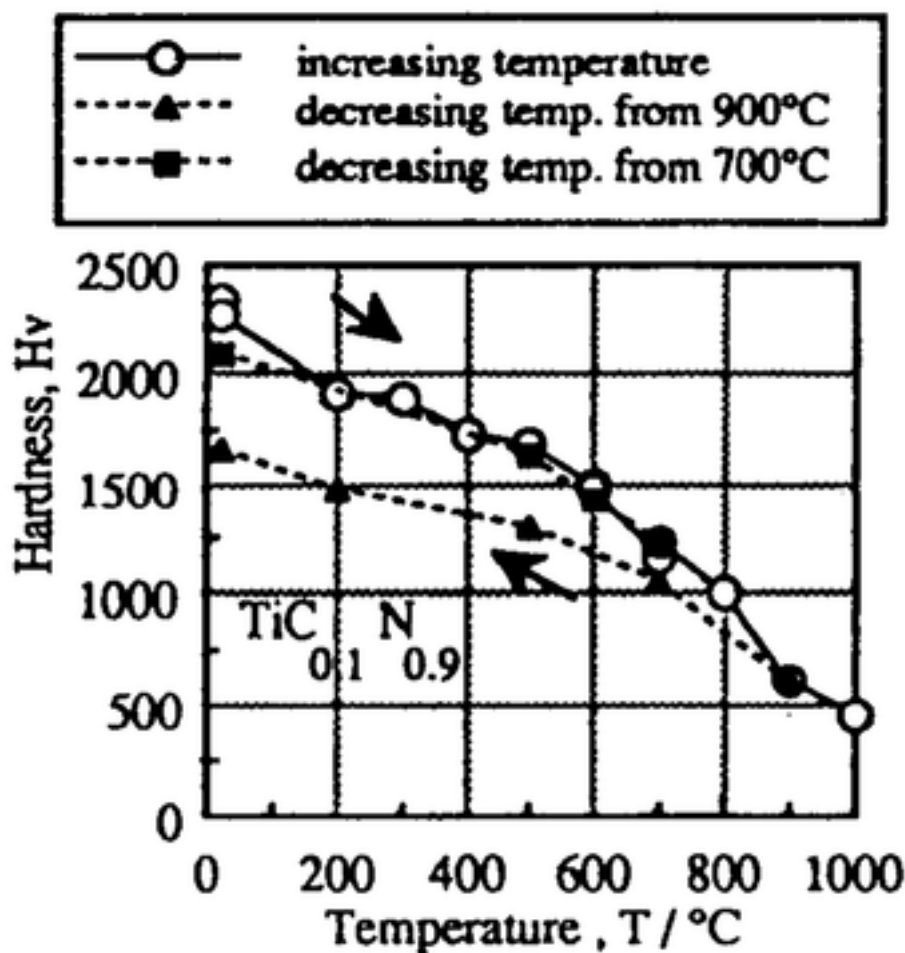
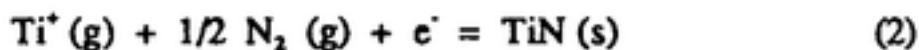


Fig. 2 Hv hysteresis of the Ti-C-N films.

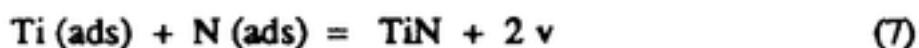
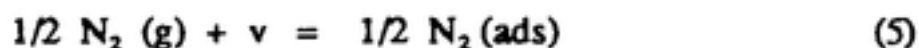
films.

Fig.2 Hv hysteresis of the Ti-C-N

イオンが成膜プロセスに存在することで、密着性の改善や皮膜の高硬度化(Fig.3)が見られた。成膜初期における皮膜の基材への密着性に関わる部分から、皮膜の構造に影響する結晶成長における過程にもイオンは大きな影響を及ぼす。成膜中の基材表面のイオンは、主として Ti^+ であることがわかった。本研究でのTiN生成反応は、次に示すようにイオン化された原子が、負にバイアスをかけられた基材表面での窒素との反応と考えられる。



この反応を化学吸着の観点から考えると、以下の反応に分解できる。



内容要旨

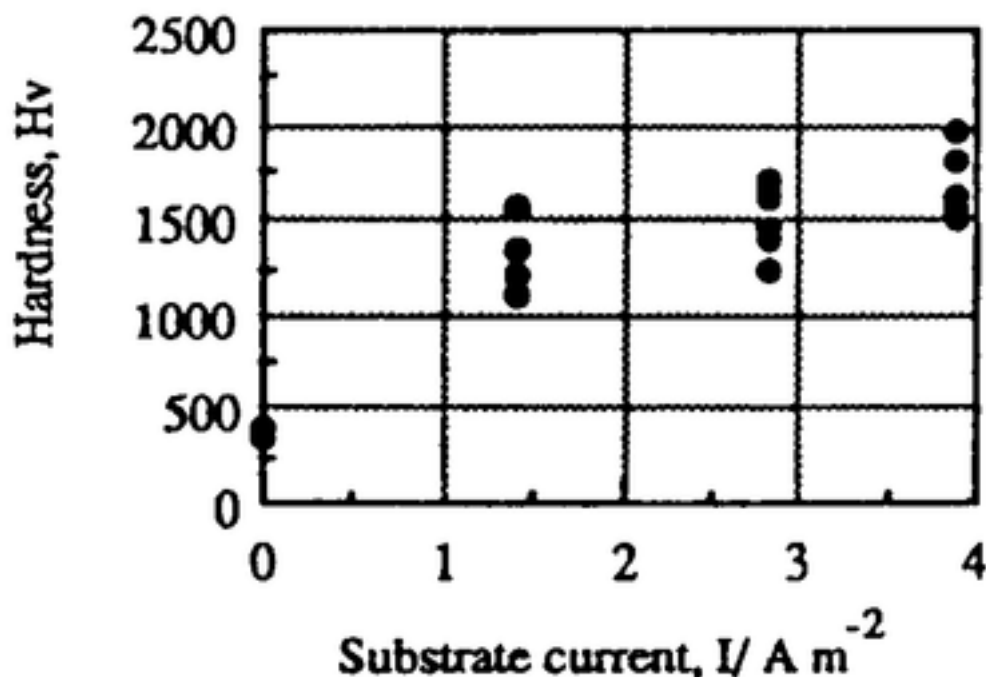


Fig. 3 Effect of ionization on hardness of TiN film.

Fig.3 Effect of

ionization on hardness of TiN film.

ここで、 v は、吸着や化学反応が起こる基材表面の活性サイトとした。 $\text{Ti}(\text{ads})$ 、 $\text{Ti}^+(\text{ads})$ 、 $\text{N}_2(\text{ads})$ および $\text{N}(\text{ads})$ は、それぞれ基材表面に吸着した Ti 、 Ti^+ 、 N_2 および N 原子を示す。化学吸着を考えた場合、吸着や化学反応が起こる基材表面の活性サイトの反応速度への影響が大きいことが予想される。この活性サイトは、基材表面にイオンの衝突で生じた欠陥も含まれ、イオン照射が大きく影響すると考えられる。

Ti-B-N 系皮膜の検討も行った。結晶質皮膜を得るには、ボロンのイオン化を促進することが重要であった。結晶質 Ti-B-N 膜は、ボロンが TiN 中に微量含まれる時、微細な結晶粒を形成し、 TiN より表面硬度が高く、鋼との摩擦係数も低くなるが、 Ti-C-N 皮膜に比べ微細な亀裂により皮膜剥離しやすい。ボロン量がさらに増えると、非晶質化する。この非晶質膜は表面硬度は TiN に比べ低いが、アルミ溶湯に対する耐食性は高い。溶融軽金属に対する耐食性の向上は、皮膜自体は反応しないので、皮膜の欠陥や破壊に起因する原因をいかに除去するかが鍵になる。

硬質薄膜コーティングの摩耗特性を検討した。基材SKD11表面にTi-C-N膜をコーティングすることで、鋼との摩耗量が1/10程度に低減した。これは、皮膜の高い表面硬度、Ti-C-N皮膜と鋼との難凝着性、摺動界面におけるマグネタイト(Fe_3O_4)の生成で、摩擦を低減させたことがわかった。皮膜の表面硬度が高いのは、Ti-C-N皮膜本来の硬度に加え、皮膜が化学量論組成で、微細な結晶粒より形成され、皮膜内に高い圧縮応力が残留し、結晶配向性を示すことによるものである。鋼との摺動摩耗においては、鋼の微細摩耗粉が多く生成し、これが摺動面で変形やせん断、凝着を繰り返し、摩擦による局所温度上昇で空気中の酸素と反応し、マグネタイトを生成すると考えられる。鋼とTi-C-N膜との磨耗は、酸化物形成によってマイルド磨耗となる金属同士の磨耗形態に似ている。

鉄鋼加工用の刃物類への適用効果を調べた。鋼板エッジ部を連続切断するサイドトリマーや鋼管のカットオフ鋸刃にTi-C-N多層皮膜を適用した。皮膜の表面硬度や密着性等の特性は、皮膜の組成に密接な関係があり(Fig.4)、この特性を活かす皮膜構造設計を考えた。つまり、基材と皮膜界面は、密着性向上のためTiNとし、最表層も耐酸化性向上のためにTiNを適用した。皮膜全体の硬度向上に、中間にTi-C-N皮膜を挟んだ。多層膜の場合には、結晶粒の成長が断続的に行われるため、微小欠陥や応力集中の場の連続性が失われ、クラックが生じても、その進展に抵抗が生じ耐久性が向上する。サイドトリマーや鋸刃では、この皮膜の適用で、約3~20倍の耐久性を示した。硬質薄膜によって、刃先の凝着、変形、疲労が緩和されたと考えられる。Ti-C-N被覆された刃先の摩耗は徐々に起こり、急激な皮膜の剥離や破壊は認められず、実用上支障ない皮膜密着性を有していた。

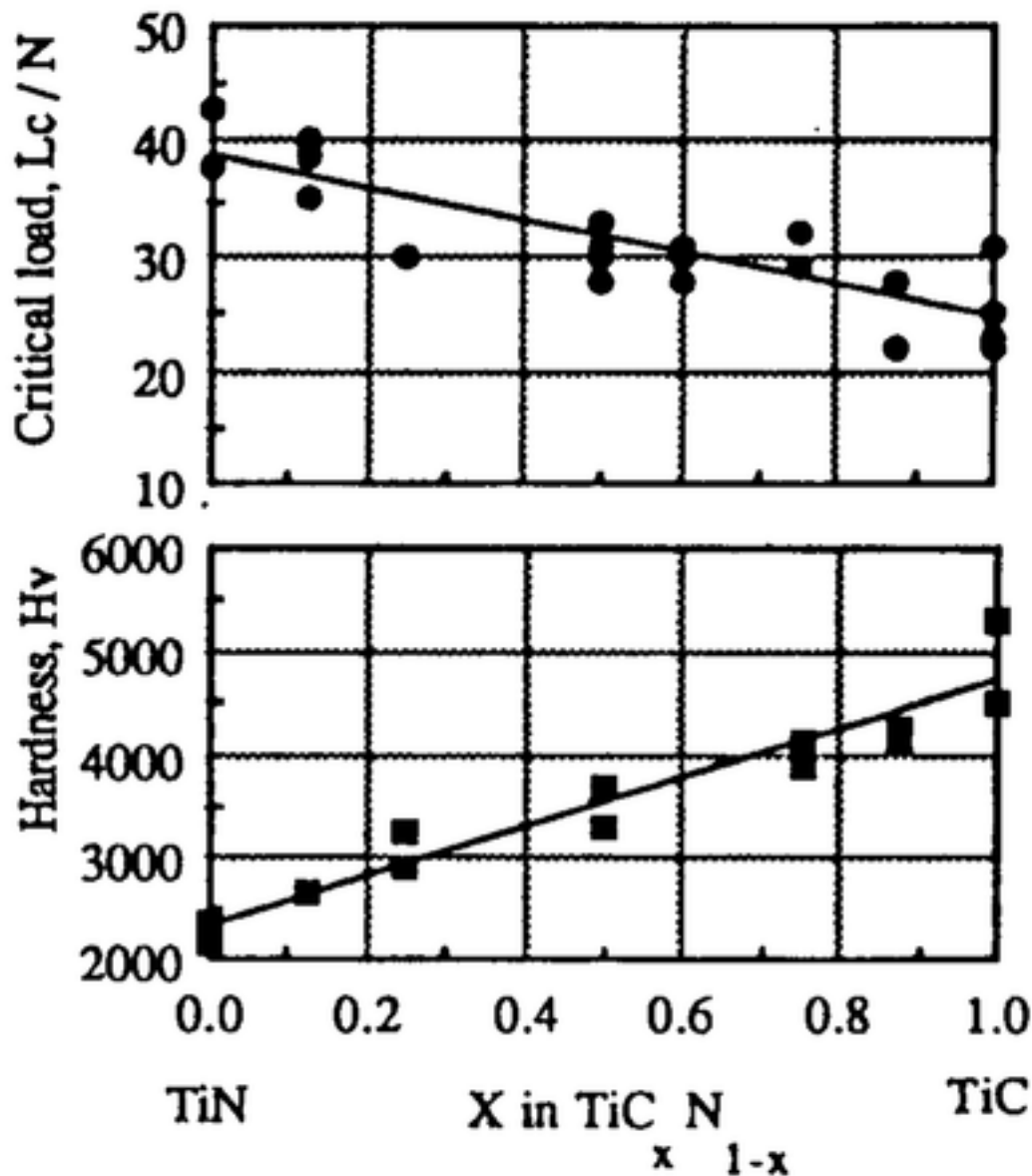


Fig. 4 Hv and Lc as a function of composition of Ti-C-N film.

Fig.4 Hv and Lc as a

function of composition of Ti-C-N film.

本研究は工具鋼刃物類の高性能化を目指した硬質薄膜コーティングに関するものである。特に工具鋼の焼戻し温度($\sim 500^{\circ}\text{C}$)以下でのコーティングを可能とするアーク放電活性化イオンプレーティング法に着目し、系統的实验によりTi-C-N系を中心に成膜条件と組成・組織・構造及び摩耗特性との関連を明らかにし、使用環境に応じた工具鋼用多層皮膜堆積プロセスの指針を提示することを目的としている。

本論文は全5章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景となる種々のイオンプレーティング法による硬質薄膜プロセッシングに関する研究例及び低エネルギーイオンの堆積過程に及ぼす影響とその機構に関する研究現状を概観し、本研究で採用したアーク放電活性化イオンプレーティング法が 500°C 以下の基板温度(T_s)における硬質薄膜堆積法として最も有効であることを明示するとともに、本研究の目的が述べられている。

第2章ではTi-C-N系コーティングプロセスを中心とした系統的实验結果がまとめられている。Ti-C-N系では低温領域において γ 相単相領域が狭く、イオンプ

レーティング法においても組成制御は困難とされていた。しかし、Ti蒸気のイオン化率を70~90%まで上げることにより全圧0.05Paにおいて反応ガス中のC₂H₂とN₂の組成比と1:1に対応する組成で10~50nmの微細粒から成る γ 相単相の緻密な皮膜が堆積可能であることを見出し、Tiイオンの役割を熱力学的に検討している。また、Tsに及ぼす蒸発源からの熱による加熱とイオン照射に起因する加熱とを分離して計測し、蒸発源と基板との距離及び基板にかけるバイアスを独立に制御することによりTsを500°C以下に設定し得ることを示した。さらに低温コーティングにおける密着性改善には堆積初期1分間のみ基板に-400V~-500V程度の高バイアスを付加しTiイオン照射により50nm程度の高密度欠陥層を導入し、続いて堆積過程ではバイアスを-300V以下に下げる方法が有効であることを示し、2~4GPaの圧縮残留応力に耐えうる界面形成を可能とした。以上を基礎としてTiC_xN_{1-x}皮膜の硬さ(Hv)及び臨界剥離荷重(Lc)の組成依存を調べ、xが0から1に増加するに従い硬さは2000から5000Hvに、またLcは40±5から25±5Nにxに比例して変化すること及びxが小さい程耐酸化特性が優れていることを見出し用途に応じた組成を選ぶ必要のあることを強調している。

第3章では、鋼と硬質皮膜との摩耗特性に関する系統的实验結果が述べられている。基材工具鋼(SKD11)表面にTiC_xN_{1-x}皮膜をコーティングしピンオンディスク試験法により比荷重29N、速度100mm/sで炭素鋼(S45C)との摩耗試験を行いxの値にかかわらずコーティングをしない場合に比べ摩耗量が約一桁減少することを見出し、その理由として皮膜の硬度が高いこと及び摺動界面に鉄の凝着を防ぐマグネタイトが生成し、摩擦力を低減させることを挙げている。特に、摩擦による局所温度上昇下で鋼の微細摩耗粉が空気中で酸化されて生成する酸化物粒子は、微細粒から徐々に成長し、皮膜表面でごく部分的にスクラッチしながら移着を繰り返すとする機構を提案し、鋼とTiC_xN_{1-x}膜との摩耗は金属同士のマイルド摩耗形態に似ていることを示した。以上よりTiC_xN_{1-x}膜は鋼とは殆ど凝着せず摩耗による酸化反応も無視し得る程度であることが示され切削工具鋼用コーティングとしての要件を満たすことを示した。

第4章では、硬質薄膜の工業的応用について検討している。基材との密着性を上げる為高いLc値を有するTiNを0.5~1 μ m、中間相として膜の硬度を上げる為TiC_{0.6}N_{0.4}を1.0~2.0 μ m、更に表面層として耐酸化性の高いTiNを1.0~2.0 μ mコーティングした3層皮膜を形成しサイドトリマー、カットオフ鋸刃及び粉末成型用金型への適用を試み、凝着、変形、疲労などの摩耗要因が緩和されいづれも従来のTiNのみのコーティングに比べ数倍の寿命延長が見られ、工業的価値を実証している。

第5章では、本研究により得られた結果を総括している。

以上、本研究はこれまで基材温度が低い場合に困難であった皮膜の組成制御や、密着性改善に、イオンのエネルギーや反応性を高度に制御することの有効性

を示したものであり、材料科学における薄膜プロセッシングに関する学問分野の
進歩発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。

UT
Repository
リンク

[検索画面に戻る](#)