

研究課題名

補修可能な金型用セラミックス硬質膜の創生

横浜国立大学大学院工学研究院／長谷川誠

1. はじめに

工具鋼により形成される金型の表面における力学特性や耐磨耗性向上のため、化学気相析出(CVD)法やアークイオンプレーティング(AIP)法などにより硬質材料である Al_2O_3 やTiNの成膜がなされている。 Al_2O_3 の(0001)結晶面が基材面に平行となる結晶配向膜では、無配向な Al_2O_3 膜の約2.2倍の耐摩耗性が見出され¹⁾、また、耐磨耗性が期待される高いヤング率や硬さは、TiNの(100)面が基材面に平行な膜では(111)面が平行となるよりも2倍程度高く、結晶配向制御は膜特性の向上に極めて重要である。しかしながら、成膜温度は約1000°Cと金型基材への焼鈍にともなう軟化の影響は極めて大きく、低温化が求められている。さらに、金型の使用時に硬質膜が一部脱落することが起こり得るが、CVD法やAIP法では成膜の手法上、金型全体を成膜してしまうため、脱落した箇所のみを成膜することができない。均一な膜を再度金型上に形成するには、健全な箇所をマスキングするか、健全な膜をも全て除去した後に、再度成膜することが求められる。再成膜にあたっても成膜温度は高く約1000°Cにもなるため、金型基材の力学特性をさらに劣化させることになり、成膜の低温化が求められる。

2. 目的

本研究は、粒子の衝突による成膜技術であるエアロゾルデポジション(AD)法に新しく結晶配向制御原理を導入し、この配向制御技術を用いて、膜の異方性を積極的に利用し、従来材よりも高い力学特性を示す膜を常温にて作製する。常温にて緻密かつ結晶質なセラミックスを成膜できるAD法では結晶配向しないと考えられていた粒状の Al_2O_3 粒子を用いてAD法にて成膜後に熱処理を施すと、(0001)結晶面が基材面に対して平行にランダムレベルの約25倍と高配向な集合組織となることを見出しており²⁾、また、成膜したままで(0001)面が基材面に15°程度傾いた集合組織が形成されることを明らかにしている³⁾。

常温での作製により、基材が成膜時の熱の影響を受けず、工具鋼の強度を劣化させないAD法にて成膜を実施する。さらには補修すべき膜が脱落した箇所のみに成膜できる能力が付与できることを明らかにすることを目的とする。そのため、以下の事柄について、実験的に調査を行う。

SKD11工具鋼やMoを基材として、種々の条件にてAD法にて成膜し、ガス流量、基材の加熱温度、基材とノズルとの距離(ノズル距離)と結晶配向の関

係を調べる。粒子は、 Al_2O_3 の他に融点は Al_2O_3 (2047°C)より高いもののすべり系が比較的単純であるTiN(2950°C)やTiC(3067°C)(NaCl型)を用いる。さらには、得られた結晶配向が膜の力学特性や耐磨耗性、摺動特性に与える影響について検討する。ベンチマーク材としてAIP法により工具鋼上に形成されたTiN膜についても同様に調査を行い、AD法により得られる膜の特性がベンチマーク材のそれよりも優れるか、あるいは補修した皮膜としては許容される特性であるかについて検討を行う。

3. 実用的な価値、実用化の見込など

AD法は狙った箇所のみの成膜が可能であるため、金型上の脱落した硬質膜の補修は可能と考えられ、ここが実用的な価値と考えている。必ずしも現状のAIP法により作製した膜以上の特性が出ていく必要は無いと考えるが、補修した箇所の硬質膜が金型硬質膜として利用可能な力学特性を示すかは現状、明らかではない。また、従来から硬質膜として利用されており Al_2O_3 より融点が高く塑性変形し難いと考えられるTiNやTiCにおいて Al_2O_3 と同様に成膜が可能か、また、集合組織が形成されるか、望まれる力学特性が得られるかについて、知見は得られていないものの、仮にAD法にて膜が得られたとして、その膜がAIP法によって作製された膜と力学特性や摺動特性、剥離特性において70%~80%程度の特性を示せば、実用化する可能性が見えてくると考えている。

4. 研究内容の詳細

4.1 実験方法

4.1.1 膜の作製

原料粉末として Al_2O_3 、TiNとTiCを用いた。また、粉末のメジアン径(D50)はそれぞれ、2 μm、1.2 μm、1.2 μmであった。粉末の形状は角ばっているものの、おおむね等軸であった。いずれも粉末も#60のふるいにかけ、粉末に存在する大きな凝集体を取り除いた後に250°Cにて20時間以上乾燥させて使用した。酸化物以外は、不活性ガス中にて乾燥を行い、粉末の酸化を抑制した。一部の粉末については、自動乳鉢による解碎を実施した。成膜には、厚さが3 mmのSKD11およびMo基材を用いた。

緻密かつ結晶質な膜の形成が可能であるAD法による成膜は、図1に示す成膜装置を用いて行った。装置はエアロゾルチャンバーと成膜チャンバーの2室より構成され、原料粉末をエアロゾルチャンバーに導入し、基材は成膜チャンバー内に設置する。真空排気の後、エアロゾルチャンバーにキャ

リアガスを流入させてエアロゾルを発生させ、同時に成膜チャンバーとエアロゾルチャンバーの圧力差により、ノズルを通してエアロゾル化した原料粉末を基材へ送り成膜する。成膜は、基材温度を25°C～300°C、キャリアガスはN₂およびHe、ガス流量は6～42 L/minの条件で実施した。成膜の他のパラメーターとしては、ノズル距離、走査速度、走査回数であり、それぞれ、3～20 mm、150 mm/min、20～36回であった。規定の膜厚を得られなかつた場合は、何度か成膜を行った。

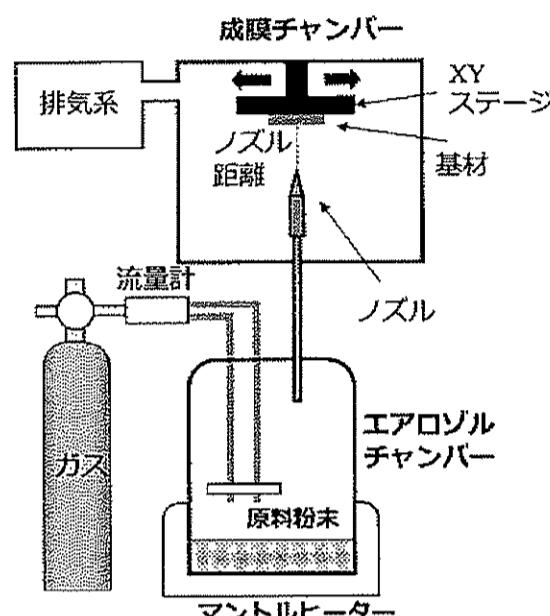


図1 AD装置の模式図

4.1.2 組織および集合組織

成膜により得られた試料の膜厚は微細形状特定機により求めた。また、作製した膜の集合組織測定をXRDにより行った。集合組織の測定は、Cu-K α 線を用い、シュルツの反射法により行った。基材とAl₂O₃膜およびTiN膜からの回折ピークの重なりを抑制するため、Mo基材を用いた。主成分の位置と主成分の発達度は結晶方位分布関数の計算により得られた完全正極点図と逆極点図により評価した。試料の表面組織および断面組織については、SEMによる組織観察を行った。また、断面組織の観察にあたり、一部の試料にイオンミリング加工を施した。

4.1.3 力学特性評価

得られた膜のヤング率と硬さを求めるため、バーコビッチタイプの圧子を用いた微小荷重による負荷一除荷試験をダイナミック超微小硬度計により行った。膜表面からの測定にあたって、平面フラットミリングにより膜を平滑化して試験を実施した。また、膜表面上のピンに一定の荷重を負荷し、成膜された試料を一定時間往復摺動して摩耗試験を行うピンオンディスク試験を乾式にて行った。その際、膜の摩擦係数を測定した。摺動時の負荷荷重は0.25、1、2、10、30 Nであり1200 s毎に負荷を大きくして摩擦係数を測定した。ピンとして直径9 mmのSUS304製のロッドを使用した。さらに、膜の剥離特性を把握するため、ビックカース圧子によるスクラッチ試験をトライボロジー多機能試験機に

て行った。スクラッチ試験とは膜表面上で荷重を負荷させながらビックカース圧子を走査させ、膜が破壊したときに得られる種々の情報から臨界荷重を決定するものである。走査距離は10 mmであり、荷重を1 Nから100 Nへ線形に増加させながら膜上を走査した。膜の破壊はアコースティックエミッション(AE)により検出した。また、摩擦係数が急激に0.6を超えて大きくなつた時を摺動にあたつての膜の寿命とした。さらには、球圧子押込み試験を行い、1.5 kNの負荷をかけた時の膜の剥離状態を観察した。

4.2 実験結果および考察

4.2.1 条件の違いが成膜に与える影響

Al₂O₃、TiN、TiC粉末を対象に成膜を実施したが、TiCについては成膜することができなかつた。TiC粉末が非常に硬く、基材への粒子衝突によつても粉碎することがほとんどなく、新生面が生成しなかつたためと考える。そのため、以後、Al₂O₃およびTiN粉末での結果を示す。

Mo基材を対象にAl₂O₃粉末におけるガス流量および基材加熱温度の違いにともなう成膜レートの変化を図2および図3に示す。ガス流量の増加にともなつて成膜レートが大きくなる傾向が見られ、高流量においてほぼ一定となつてゐる(図2)。また、ガス流量を15 L/minと固定して基材を加熱して成膜すると、ばらつきはあるものの、基材温度の上昇とともに、成膜レートが大きくなる傾向が見られた(図3)。図4および図5は、SKD11基材を対象にTiN粉末におけるガス流量および基材加熱温度の違いにともなう膜厚の変化を示している。ガス流量の増加にともなつて膜厚が大きくなり、24 L/minにおいて最大を示した後に低下する傾向が見られる(図4)。また、基材温度の上昇とともに膜厚は小さくなる傾向が見られる(図5)。

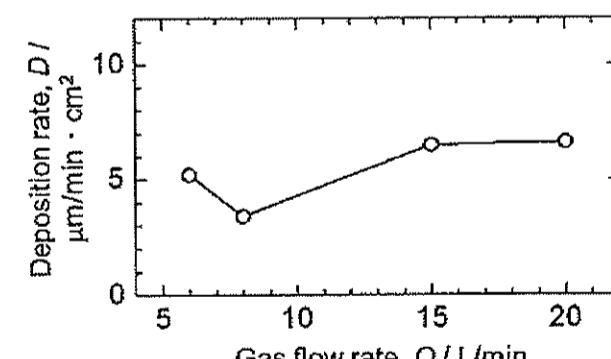


図2 Al₂O₃成膜でのガス流量と成膜レートとの関係

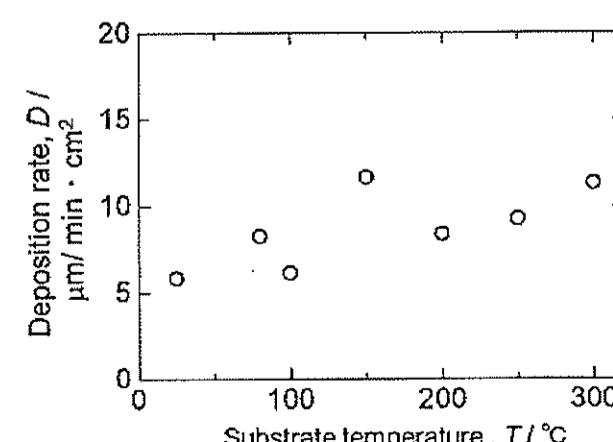


図3 Al₂O₃成膜での基材温度と成膜レートの関係

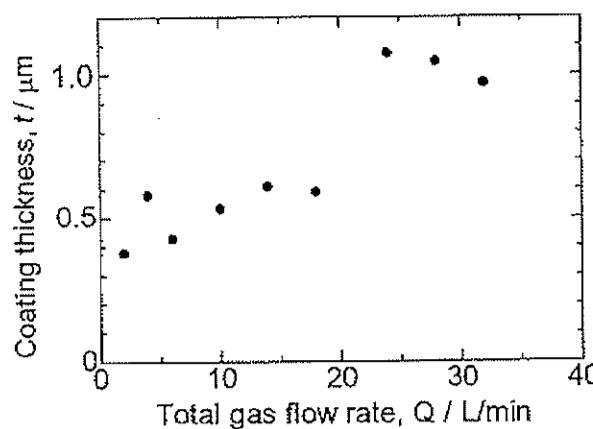


図4 TiN成膜でのガス流量と膜厚との関係

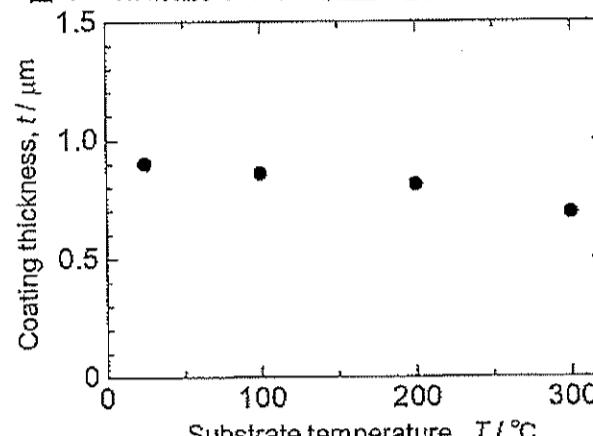


図5 TiN成膜での基材温度と膜厚の関係

AD法におけるガス流量と成膜レートの関係は、ノズル角度が90°での Al_2O_3 ⁴⁾やTiN⁵⁾粉末において報告されている。いずれにおいてもガス流量の増加とともに成膜レートが大きくなり、その後、最大を示した後に低下している。AD法は常温衝撃固化現象と呼ばれる粒子の基材衝突時の破壊や塑性変形によって成膜すると考えられている⁶⁾。そのため、ガス流量が小さい場合には、成膜が生じるにあたっての臨界速度が得られず、成膜されないと理解されている。ガス流量が増加すると、増加とともに多くの粒子が臨界速度を越えるため膜が形成され、成膜レートが大きくなるが、ガス流量が大きすぎると粒子の速度の増加とともに膜表面が粒子の衝突によって摩耗が生じ成膜レートが低下したと考えられる。それゆえ、今回も同様の現象が生じ、図2や図4のような成膜レートの関係が得られたと考えている。

MoおよびSKD11基材と対象としてTiN粉末におけるノズル距離の違いが成膜レートに与える影響を図6に示す。いずれも、ノズル距離の増加とともに成膜レートが低下していることがわかるが、ノズル距離が10 mm以上では、成膜レートに大きな違いは見られない。成膜レートの低下は、基材までの距離が離れることで粒子の速度が減速し、成膜に寄与する速度を持つ粒子の数が減少するためと考えられる。また、Mo基材へ成膜したほうがSKD11基材へ成膜するよりも高い成膜レートを示した。これは、Moの硬さの方がSKD11のそれよりも柔らかく、アンカーレートが大きくなり、より粒子が堆積しやすくなるためと考えられる。

4.2.2 成膜試料の膜組織

Mo基材に対して Al_2O_3 粉末を成膜した時の膜表面の組織を図7に示す。ガス流量を6 L/min(図

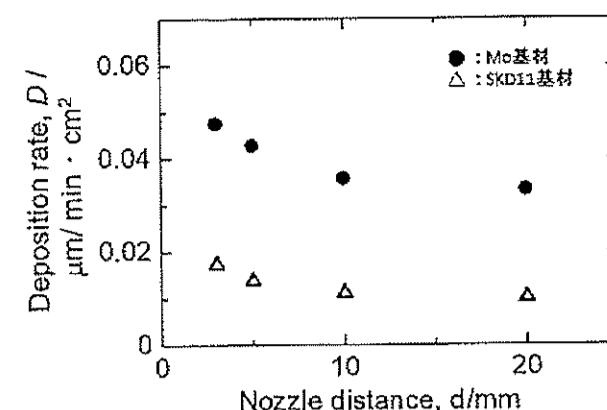


図6 ノズル距離の違いによる成膜レート変化

7(a))、15 L/min(図7(b))および20 L/min(図7(c))とした時の表面組織は、ガス流量の違いによらず粒子が扁平につぶれたような膜が得られた。また、ガス流量が大きいほど扁平の程度が大きい様子が見える。図8はガス流量を15 L/minとして基材を種々の温度に加熱した成膜した時の膜表面の組織である。基材温度を100°C(図8(a))、200°C(図8(b))および300°C(図8(c))とした時の表面組織も基材温度によらず粒子がつぶれたような膜が得られている。図9は、300°Cにて成膜した時の断面組織である。緻密な膜であり、基材と膜との界面には凹凸が見られる。成膜前においては基材の表面は平滑であったことから、成膜により凹凸が生じ、アンカーレートが形成したと考えられる。

図10はSKD11基材に対してTiN粉末を種々のノズル距離で成膜した時の膜表面の組織である。ノズル距離を5 mm(図10(a))および20 mm(図10(b))とした時の表面組織は、ノズル距離によらず粒子がつぶれたような膜が得られた。このような膜はガス流量や基材温度を変更しても同様な組織であった。また、ノズル距離を変化させた時の膜の断面組織を図11に示す。いずれの膜も緻密であると判断でき、基材と膜との界面の凹凸はいずれの試料でも見られた。また、その程度はノズル距離が近いほど大きかった。さらに、形成したいずれの膜においてもXRD測定により結晶質な膜であることを確認した。

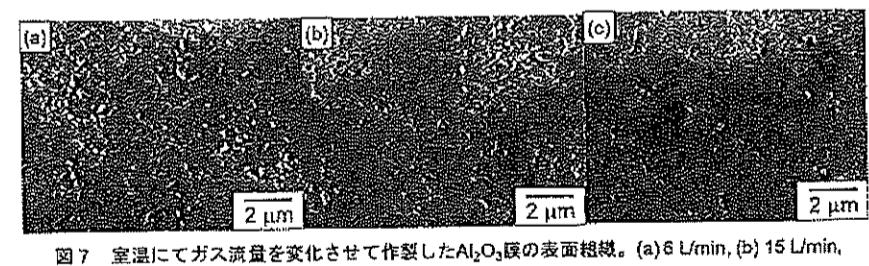


図7 室温にてガス流量を変化させて作製した Al_2O_3 膜の表面組織。(a) 6 L/min, (b) 15 L/min, (c) 20 L/min.



図8 基材温度を変化させて作製した Al_2O_3 膜の表面組織。(a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C.

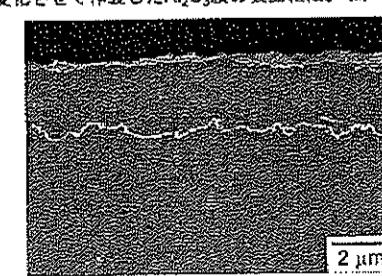


図9 300°C基材加熱により作製した Al_2O_3 膜試料の断面組織。

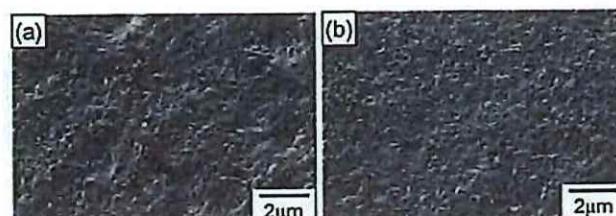


図10 AD法によりノズル距離を変化させて作製したTiN膜の表面組織。(a) 5mm, (b) 20mm.

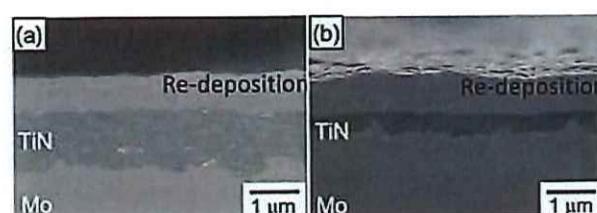


図11 AD法によりノズル距離を変化させて作製したTiN膜の断面組織。(a) 5mm, (b) 20mm.

4.2.3 膜の集合組織

図12は Al_2O_3 粉末を成膜した時の(0001)正極点図である。平均極密度を1としてどの倍数で等高線を描いている。ガス流量を6 L/min(図12(a))および15 L/min(図12(b))とした時のいずれにおいても(0001)面が成膜面に15°程度傾いた纖維集合組織が形成した。また、最大極密度はそれぞれ平均極密度の約11および4倍であり、いずれも発達した集合組織であることがわかる。ガス流量を15 L/minとして基材を加熱して Al_2O_3 粉末を成膜した時の(0001)正極点図を図13に示す。基材温度を200°C(図13(a))および300°C(図13(b))とした時のいずれにおいても(0001)面が成膜面と平行となる纖維集合組織が形成した。最大極密度はいずれも平均極密度の約8倍であり、ガス流量を15 L/minとした状態では、基材温度の上昇とともに、集合組織が発達したことがわかる。基材加熱による集合組織の変化は、 Al_2O_3 のすべり系は温度の違いによって変化する報告は見られないものの、すべり系の活動度は温度に依存することが報告されている。そのため、このすべり系の活動度の違いが集合組織の形成に違いをもたらしたと考えられる³⁾。

図14は TiN 粉末を種々のノズル距離で成膜した時の{001}正極点図である。平均極密度を1としてどの倍数で等高線を描いている。いずれのノズル距離においても{001}面が成膜面に平行となる{001}纖維集合組織が形成した。最大極密度は、平均極密度の1.8~3.3倍程度であるが、主成分の位置から15°以内の極の集積は17~19%であり、ノズル距離が大きいほど集合組織の発達度は低くなっている(図15)が比較的結晶配向している膜と言える。図16は基材温度の変化に伴う TiN 膜の{001}正極点図である。いずれの温度においても{001}面が成膜面に平行となる{001}纖維集合組織が形成している。最大極密度の値は200°Cにおいて最大を示し、その後、低下している。また、図17は主成分の位置から15°以内の極の集積の割合と基材温度の関係を示しているが、集合組織は基材温度の上昇とともに発達し、200°Cにおいて最大を示した後に低下する。また、得られた集合組織から、膜が形成するガス流量においても同様の集合組織が形成されることが見出されている。{001}面が基材面に配向しているこ

とから、膜の高い耐摩耗性が期待できる。

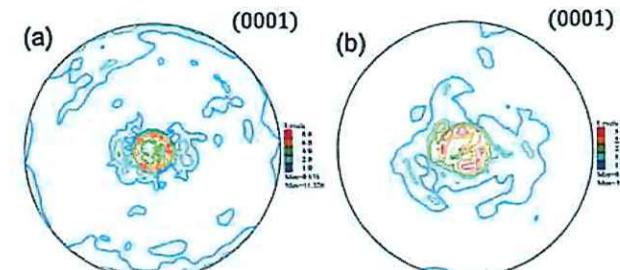


図12 室温にてガス流量を変化させて作製した Al_2O_3 膜の(0001)正極点図。
(a) 6 L/min, (b) 15 L/min.

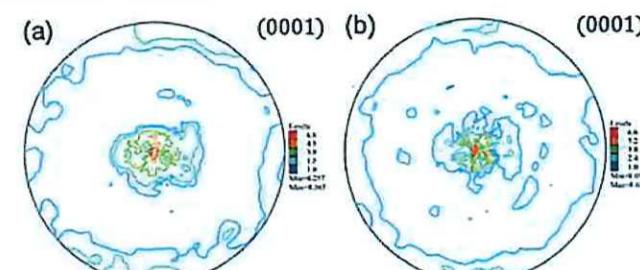


図13 基材温度を変化させて作製した Al_2O_3 膜の(0001)正極点図。
(a) 200°C, (b) 300°C.

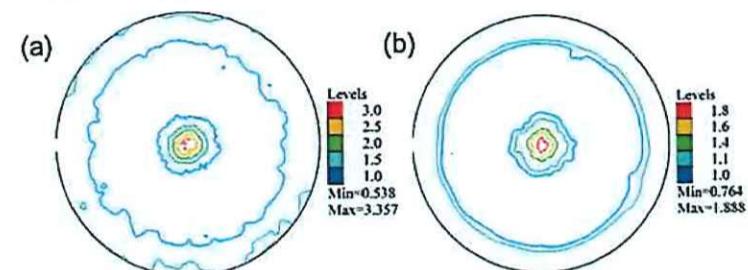


図14 AD法によりノズル距離を変化させて作製したTiN膜の{001}正極点図。
(a) 5 mm, (b) 20 mm.

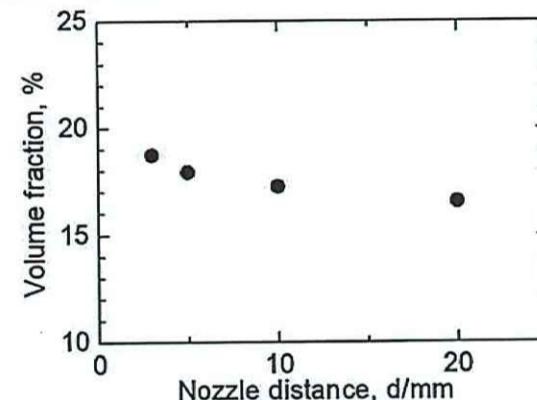


図15 TiN膜におけるノズル距離に対する主成分から15°以内の体積率。

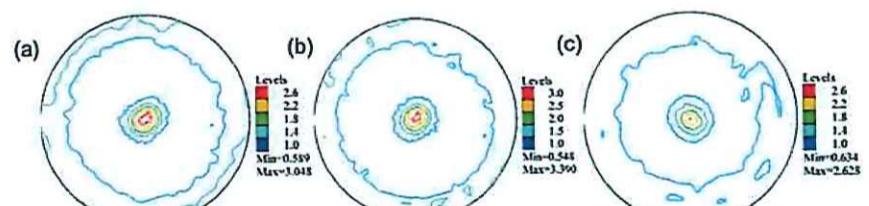


図16 基材温度を変化させて作製したTiN膜の{001}正極点図。(a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C.

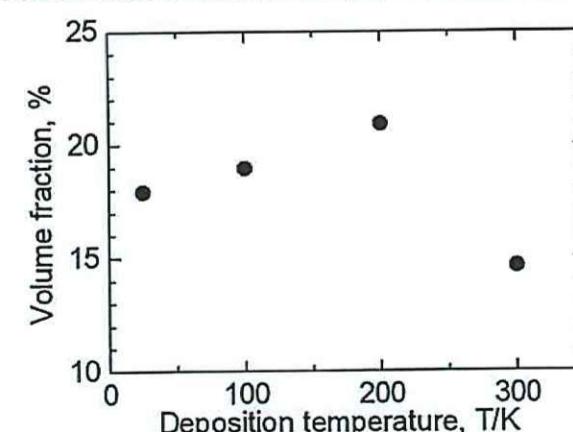


図17 TiN膜における基材温度と主成分から15°以内の体積率の関係。

4.2.4 力学特性

AD法により得られた Al_2O_3 膜および TiN 膜における平均ヤング率とビッカース硬さと AIP 法により作製した TiN 膜での平均ヤング率とビッカース硬さをまとめた結果を表1に示す。AD 法で作製した膜の

ヤング率は 240~250 GPa 程度であり、AIP 法で作製した TiN 膜のヤング率の 85% 程度の値を示している。また、硬さについては、AD 法で作製した膜は 1100~1200 HV であるのに対して AIP 法で作製した TiN 膜の硬さは 1850 HV であり、AIP 法で作製した TiN 膜の硬さの 65% 程度の値を示した。ヤング率については、ベンチマークとなる AIP 法により作製した膜の 80% を越えているが、硬さについては最低目標の 70% を下回る結果となった。ヤング率、ビックアース硬さのいずれも AD 法で作製した TiN 膜の方が Al₂O₃ 膜よりも良い値を示している。そこで、以後、TiN 膜において摺動特性を調べることにした。

図 18 は TiN 粉末を種々のノズル距離で SKD11 基材上に成膜した試料についてピンオンディスク試験により摩擦係数を求めた結果である。ノズル距離を 5 mm として成膜した試料は、0.25 N の負荷で摩擦係数が 0.2~0.4 の範囲で変動した。一方への運動時に摩擦係数が約 0.2、もう一方への運動時に約 0.4 となっていることから、往復運動時に膜の一部が削れ、一方の運動時にその削りカスが運動の邪魔をするために、変動が生じたと考えられる。負荷を 1 N としても摩擦係数は 0.4 程度と変わらず、負荷 2 N としても 2831 s までは摩擦係数は 0.4 程度であったが、それ以降では 0.8 程度と高い摩擦係数を示した(図 18(a))。一方、ノズル距離が 20 mm にて成膜した試料においては、0.25 N の負荷では摩擦係数は 0.3~0.5 の範囲で変動した。負荷を 1 N とすると摩擦係数の変動は収まり、初期には 0.3 程度を示したが、その後 1504 s 以降急激に摩擦係数が 0.8 程度と大きい値を示した(図 18(b))。図 19 では異なるノズル距離で作製した TiN 膜において摺動試験を行い、摩擦係数が急激に上昇し 0.6 を超えた時の時間をプロットしている。ノズル距離が 5 mm において最大の時間を示した後、ノズル距離の増大とともに時間が減少している。このことから、AD 法で作製した TiN 膜はノズル距離を 5 mm とした時に最も摺動特性が良いと判断できる。ベンチマークとして AIP 法により作製された TiN 膜での摺動特性を調べた結果を図 20 に示す。負荷荷重の増加とともに、摩擦係数が増加する傾向にあるものの、2 N の負荷において摩擦係数は 0.6 程度となっている。10 N を負荷した直後の 3587 s より摩擦係数が急激に大きくなり 0.8 程度となり、30 N を負荷しても同程度の摩擦係数値を示した。これらのことから、摩擦係数が 0.6 以下の範囲で摺動特性を評価する閾値となると考えられる。AD 法で作製した膜はベンチマーク材の 79% の摺動時間を示しており、目標とする値が得られている。

TiN 粉末を種々のノズル距離で SKD11 基材上に成膜した試料についてスクラッチ試験を行った結果を図 21 に示す。ノズル距離が 5 mm にて成膜した試料では、18.2 N にて摩擦係数が 0.4 となり、55.7 N にて摩擦係数が 0.6 となった(図 21(a))。ノズル

距離が 20 mm にて成膜した試料においては、13.2 N にて摩擦係数が 0.4 となり、21.1 N にて摩擦係数が 0.6 となった(図 21(a))。ノズル距離を 5 mm として作製した膜の方が高い荷重でも低い摩擦係数を示していることから、摺動試験での結果と同様にノズル距離を 5 mm とした時に最も摺動特性が良いと判断できる。図 22 はベンチマークとして AIP 法により作製された TiN 膜にてスクラッチ試験を行った結果である。AE の信号が 14.5 N 程度で検出され、その程度の荷重で膜の破壊が生じたことが示唆された。また、78.1 N 以降でおおむね摩擦係数が 0.6 以上となっている。このことから、AD 法により作製した膜は AIP 法により作製した膜の 70% 程度の荷重で摺動特性が落ちるもの、ベンチマーク材の 70% 程度の特性を持っており、目標をおおむね達成できたと言える。

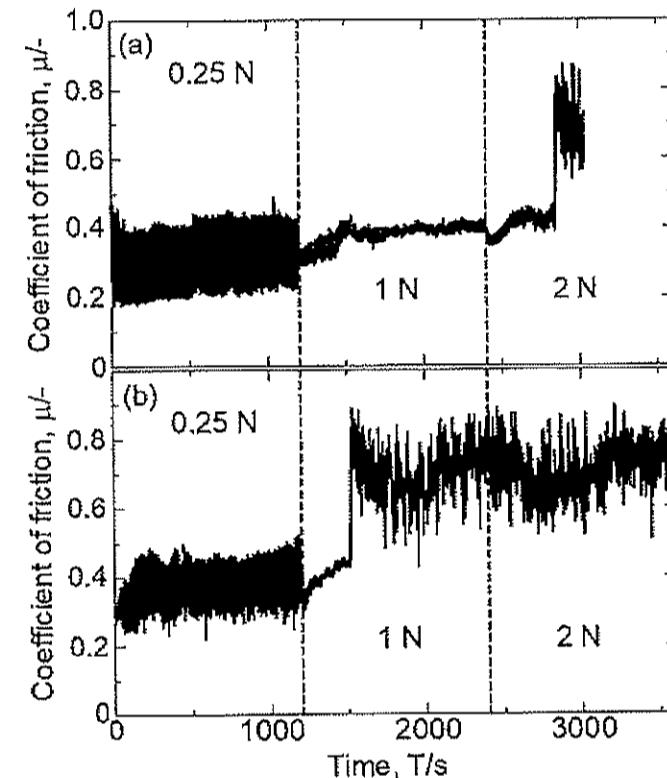


図18 異なるノズル距離で作製したTiN膜の荷重負荷時間に対する摩擦係数の変化。(a) 5 mm, (b) 20 mm.

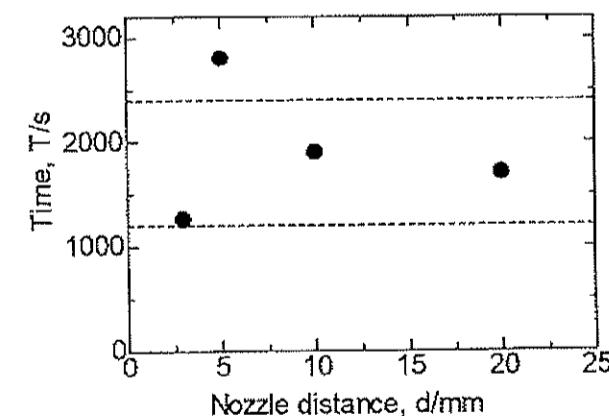


図19 ノズル距離と摩擦係数が0.6を超えるまでの摺動時間。

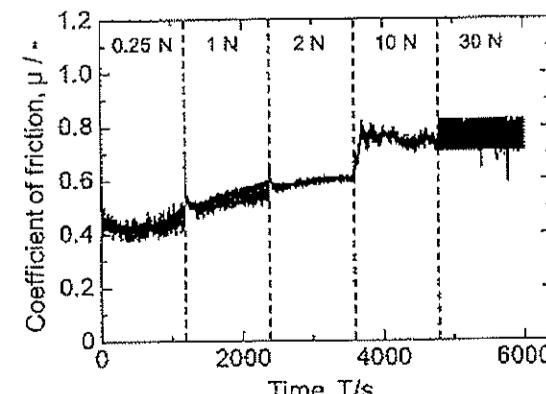


図20 AIPで作製したTiN膜の荷重負荷時間に対する摩擦係数の変化。

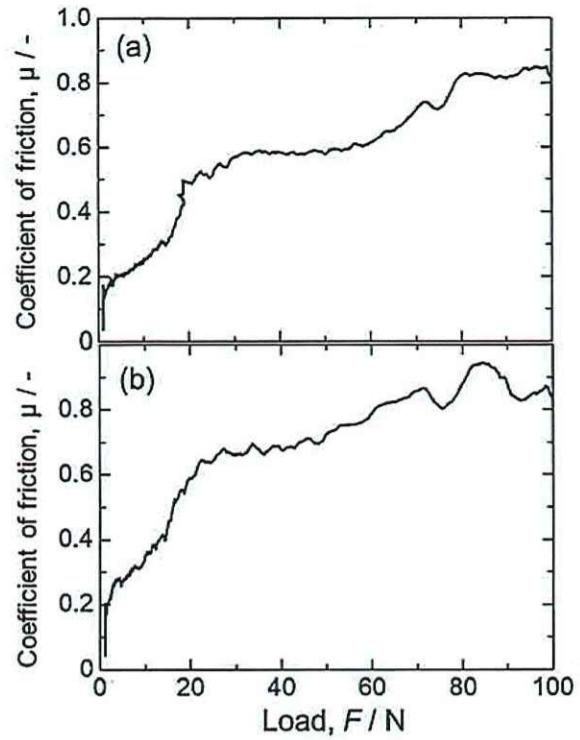


図21 異なるノズル距離においてAD法にて作製したTiN膜における垂直荷重に対する摩擦係数の変化。 (a) 5 mm, (b) 20 mm.

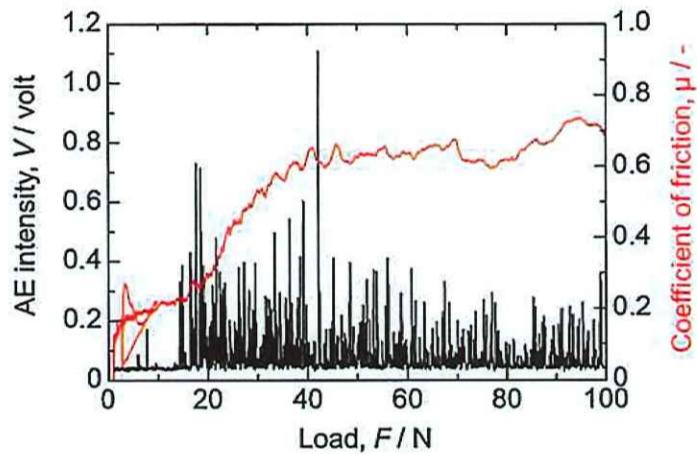


図22 AIP法により作製したTiN膜における垂直荷重に対するAE強度および摩擦係数の変化。

図23はAD法により作製したTiN膜に球圧子押込みした時の圧痕である。圧痕全体に膜の剥離は見られず、圧痕近傍にもき裂などは見られない。ただし、圧痕近傍の膜にはこまかい凹凸が見られ、これが膜に生じた割れの可能性もある。一方、AIP法により作製したTiN膜に球圧子押込みした時の圧痕を図24に示す。圧痕全体に膜の剥離は見られず、圧痕近傍にもき裂などは見られない。また、圧痕近傍の膜は平滑に見え、凹凸は見られない。おそらくは、このような膜への負荷に対する凹凸の形成の有無が摺動試験およびスクラッチ試験の特性に影響を与えたと考えられる。

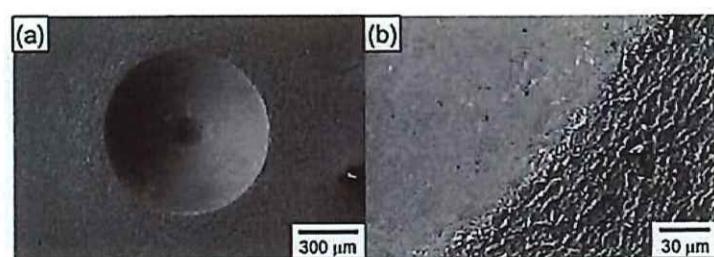


図23 ノズル距離が5 mmの時にAD法により作製したTiN膜における球圧子押込み痕周辺の表面組織。(a)全周、(b)圧痕近傍。

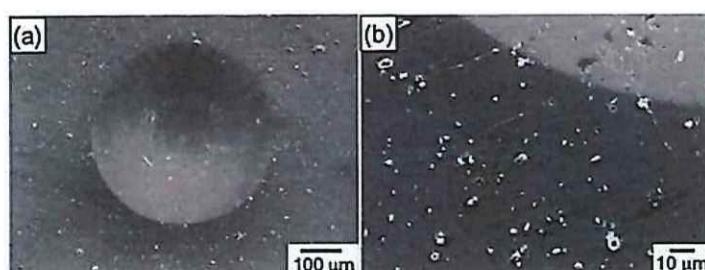


図24 AIP法により作製したTiN膜における球圧子押込み痕周辺の表面組織。(a)全周、(b)圧痕近傍。

5. まとめ(結言)

Al_2O_3 およびTiN膜をAD法にて作製し、その力学特性について実験的に検討し、ベンチマーク材となるAIP法にて作製したTiN膜と比較した。以下ことが明らかとなった。

- (1) Al_2O_3 およびTiN粉末を用いてAD法により作製した膜は、今回実施した成膜条件の範囲ではいずれの条件においても緻密かつ結晶質な膜が形成された。しかしながらTiCについては成膜することができなかった。
- (2) Al_2O_3 粉末を室温にて成膜した場合は、(0001)面が成膜面に15°程度傾いた繊維集合組織が形成したが、基材を加熱すると(0001)面が成膜面に平行となる集合組織となつた。TiN膜については、基材温度によらず{001}面が成膜面に平行となる繊維集合組織となつた。
- (3) AD法で作製した Al_2O_3 膜およびTiN膜のヤング率は、AIP法により作製されたTiN膜のそれの85%を示し目標とする値を越えたが、硬さは65%を示し、70%という目標を越えられなかった。
- (4) 摺動特性については、AD法で作製したTiN膜はAIP法により作製されたTiN膜よりも低いものの70~80%程度の特性を有していることから、当初の目標に達したと考えられる。また、AD法で作製した膜は球圧子押込みにおいて膜の剥離が見られず、剥離特性も良好であることが確認できた。

6. 参考文献等

- 1) S. Ruppi, Surf. Coat. Tech., 202 (2008) 4257–4269.
- 2) M. Hasegawa, K. Akiyama, Y. Oki, M. Tanaka, S. Kitaoka, Y. Kagawa, Mater. Trans. 57 (2016) 1714–719.
- 3) M. Hasegawa, M. Komuro, K. Kimura, S. Hashimoto, M. Tanaka, S. Kitaoka, Y. Kagawa, J. Seram. Soc. Japan 129 (2021) 7–16.
- 4) H. Park, J. Kim, S. B. Lee, C. Lee, J. Therm. Spray Technol. 26 (2017) 327–339.
- 5) F. Cao, H. Park, J. Heo, J. Kwon, C. Lee, J. Therm. Spray Technol. 22 (2013) 1109–1119.
- 6) J. Akedo, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 1834–1839.