

イオンビーム援用傾斜機能性コーティングによる精密金型の長寿命化

兵庫県立大学大学院工学研究科機械系工学専攻

助教 中谷 正憲

(平成 22 年度一般研究開発助成 AF-2010011)

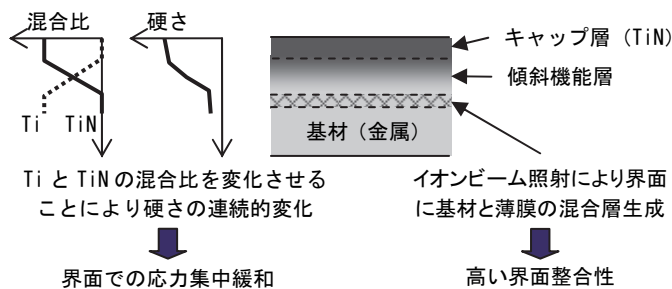
キーワード：イオンビーム支援蒸着，傾斜機能，疲労強度

1. 諸言

精密金型は繰り返して使用されることにより磨耗を生じ，加工の精度が低下するため，セラミックスコーティングによる耐摩耗性の改善が図られている．しかしながら，コーティングにはく離を生じると，加工の精度に加え，工具や金型の寿命にも悪影響を及ぼす¹⁾．したがって，セラミックスコーティングにおける密着性の改善が不可欠である．

上記の課題を解決するために，本研究ではイオンビーム支援蒸着 (Ion Beam Assisted Deposition: IBAD) 法²⁾に注目した．IBAD 法は電子ビーム蒸着と同時にイオンビームを照射することにより化合物薄膜を形成する手法である．イオンビーム照射により，基材とコーティング膜の間に互いの成分が混合した混合層を形成し，それにより界面の整合性が高まり，密着性が向上する³⁾とされている．

しかしながら，依然としてコーティング膜と基材の変形特性に著しい差が存在し，変形特性の不連続性は界面に特異応力場を生じることで，はく離をもたらす．したがって，変形特性の不連続性の緩和が不可欠であり，報告者らは，イオンビーム支援蒸着において，成膜中に Ti と TiN の比率を制御し，図 1 に示すような硬さに勾配を有する傾斜機能性コーティングを施すことで，上述の不連続性を解消できると考えた．本研究では，イオンビーム支援蒸着法を利用した精密金型の長寿命化を最終目標として，基礎研究として，イオンビーム支援蒸着法によ



る傾斜機能性コーティング膜の創製および疲労強度や摩耗特性の評価を行った．

2. TiN 単層膜の成膜条件に関する検討と特性評価

2.1 成膜方法

成膜にはイオンビーム支援蒸着装置を用いた．成膜装置の模式図を図 2 に示す．基材には(100)単結晶 Si ウェハおよび工具鋼 SKD61 を用い，回転丸棒ホルダに Si 基板を固定し，真空排気した．また，成膜前には窒素イオンビームによりスパッタクリーニングを実施し，その後蒸着を開始した．

TiN 単層膜は，Ti ペレットを電子ビームにより加熱・蒸発させ，同時に窒素イオンビームを照射することにより成膜した．成膜条件を表 1 に示す．本研究においては，混合層の形成に寄与するイオンビームの加速電圧および基板回転速度を変化させたが，ここでは特徴的な変化が

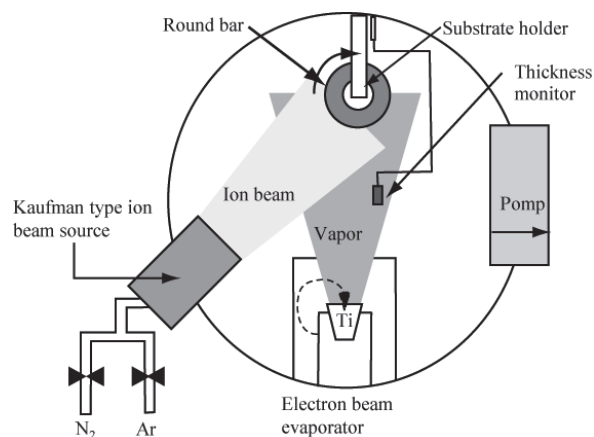


図 2 成膜装置の模式図

表 1 成膜条件

加速電圧 [keV]	0.2
蒸発速度 [nm/s]	0.5
イオン電流密度 [mA/cm ²]	0.37
輸送比	4
回転速度 [rpm]	0.1
膜厚 [μm]	1

見られた回転速度の影響について記載する。また、以下では、回転させて成膜した薄膜を回転材、基板を回転させずに、垂直にイオンビームが照射されるように固定して成膜した薄膜を固定材と呼ぶ。

2.2 薄膜の各種分析および評価

作製した薄膜の表面性状は電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。薄膜の機械的特性はナノインデンテーション試験により測定した。摩耗特性はボールオンディスク試験により評価した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 表面性状

回転速度 0.3 rpm で成膜した薄膜の表面を固定材のそれと比較して図 3 に示す。固定材は凹凸が少なく極めて平滑な表面であるのに対して、回転材は直径 100~200 nm 程度の島状ナノ構造を有していることがわかる。

回転材においては、チタンの蒸発流が基板に対してすれすれの角度から到達する時間帯が存在し、図 4 に示すように、すでに形成された核がその後方への蒸発流の到達を阻害し、結晶の成長が抑制される自己遮蔽効果⁴⁾により、このような島状構造を有する薄膜が形成されたと考えることができる。

つぎに、回転速度を変えて成膜した TiN 薄膜表面の FESEM 像を図 5 に示す。回転速度が速くなると、はっきりとした島の形を呈し、その寸法は小さくなる傾向にあ

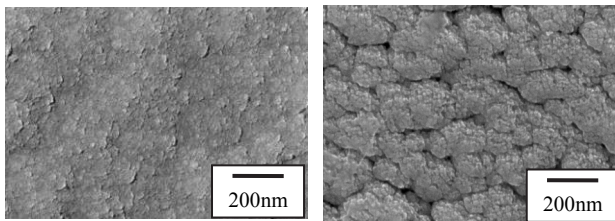


図 3 回転材 (0.3rpm) および固定材の表面 SEM 写真。

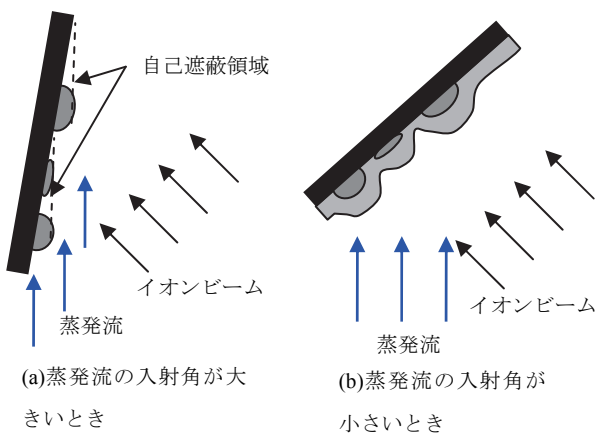


図 4 基板角度による結晶成長プロセスの変化

った。これは、回転速度が速くなるほど、一回転中の核成長時間が短くなり、個々の島の合体が抑制されるためと考えられる。

2.3.2 ナノ硬さ

回転材および固定材に対してナノインデンテーション試験を実施し、ナノ硬さを評価した。回転速度によらず、回転材では固定材よりも硬さは低下した。本成膜法において、回転材はチタンの蒸発流のみが基板に到達する時間帯が存在する。したがって、回転材においては、TiN と Ti が混在しており、そのため硬さが低下したと考えられる。また、回転速度が大きくなるにつれて硬さは増加する傾向にあった。回転速度の増加に伴って、島が小さくなり、結果的に結晶粒の成長を抑制され、Hall-Petch の関係に従って硬さが増加したと考えられる。

2.3.3 摩耗特性

ボールオンディスク試験により得られた水平荷重をもとに算出した摩擦係数の変化を図 6 に示す。未コーティング材では試験開始直後から急速に摩擦係数が増加し、その後一定となった。また、島構造のない固定材では、未コーティング材よりも低い摩擦係数を維持しつつも、徐々に摩擦係数が増加し、未コーティング材と同程度の摩擦係数となった。

次に、島状ナノ構造を有する TiN 薄膜についてみると、開始直後は 0.1~0.15 程度で摩擦係数がほぼ一定となるサイクルが存在し、その後、摩擦係数が増加する傾向にある。これは初期の定常摩耗状態から、アブレシブ摩耗に移行したことを意味している。これらは、未コーティング材および固定材と比較しても小さく、島状構造の付与によって、摩擦係数が大幅に低減されると言える。こ

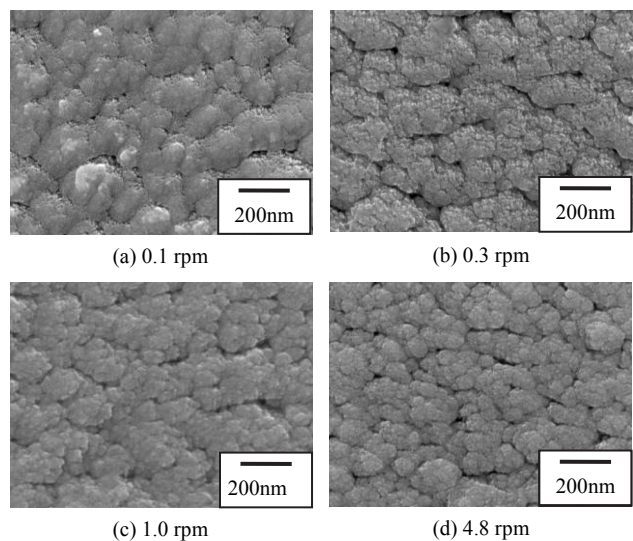


図 5 島状ナノ構造 TiN 薄膜の表面性状に及ぼす回転速度の影響

これは、薄膜表面の島状ナノ構造の凹凸によって鋼球との接触が点接触に近づくとともに、摩耗により生成する摩耗粉が島の凹部にトラップされることにより、凝着摩耗の発生を抑制したためであると考えられる。また、島の寸法あるいは硬度との関係についてみると、TiN0.3rpm材はTiN4.8rpm材よりも低硬度であるにもかかわらず、定常摩耗状態における摩耗係数が小さくなるとともに、その期間も増加しており、摩擦係数の低減あるいは摩耗状態の改善には島構造による表面の凹凸の存在が有効であると言える。

3. 傾斜機能性薄膜の創製と密着性

3.1 成膜条件に関する検討

チタンの蒸発速度を固定し、窒素とアルゴンの混合ガスの流量比を変化させてイオンビーム中の窒素の量を制御することにより、基板側にTi、表層側にTiNとなるようなTi-TiN傾斜機能薄膜を成膜した。本研究で作製した傾斜機能性薄膜の成膜条件を表2に示す。成膜中の膜厚に対して、窒素ガス流量比を線形的に変化させた条件と、窒素ガス流量比0%層(Ti層)の膜厚を大きくし、窒素

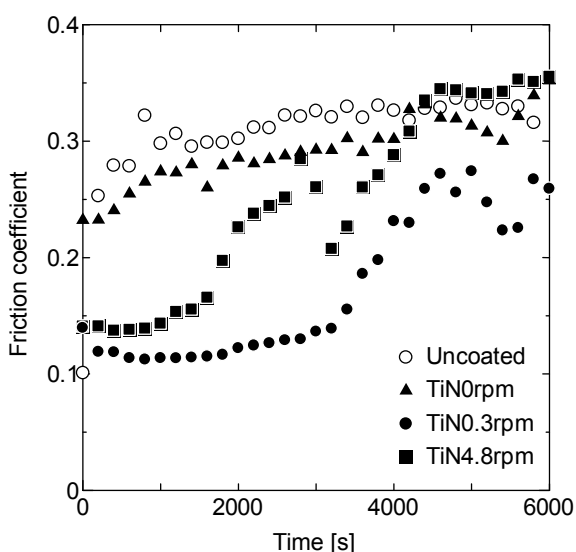


図6 摩耗試験における摩擦係数の変化

表2 傾斜機能薄膜成膜時の窒素ガス流量比の変化

	各窒素ガス流量比に対する膜厚 (nm)					
	0%	20%	40%	60%	80%	100%
TiN	—	—	—	—	—	1000
FGM-L	170	170	170	170	170	170
FGM-P	190	180	170	170	160	150

ガス流量比を放物線的に増加させた条件の2つを作製した、以降、それぞれをFGM-L、FGM-Pと呼ぶ。比較のためにTiN単層薄膜を成膜した。膜厚は全て1μmとした。

光電子分光分析により解析したFGM-Lの組成プロファイルを図7に示す。TiとNの比率がほぼ一定となるTiN層と基板の間に、TiとNの含有率が滑らかに変化する領域が存在していることがわかる。この領域では、基板側に近づくにつれて、Tiが増加し、同時にNが減少していることから、薄膜中のTiNが減少し、Tiが増加していると考えられる。また、段階的に成膜しているにもかかわらず、組成の変化は滑らかであった。以上のことから、成膜中の窒素ガス流量比を段階的に変化させることにより、傾斜機能性薄膜を成膜できることが明らかとなった。

3.2 密着性評価

薄膜の密着性はスクラッチ試験により評価した。スクラッチ試験後のスクラッチ痕をデジタルマイクロスコブにより観察し、同定したはく離位置からのはく離時の臨界荷重を決定した。

測定結果を表3に示す。傾斜機能薄膜におけるはく離の臨界荷重は単層薄膜のそれに比べて小さくなる結果となり、当初想定していた結果と逆のものとなった。これは、最下層の成膜時にアルゴンイオンビームを照射したことによると考えられる。アルゴンイオンは不活性であるため、薄膜や基板との結合に寄与せず、結果的に密着性が低下する要因⁵⁾になったと考えられる。

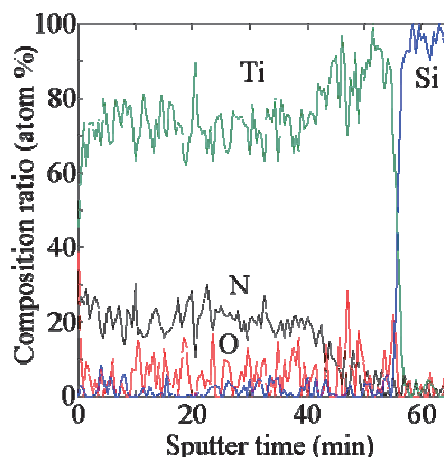


図7 傾斜機能薄膜FGM-Lの組成プロファイル

表3 単層薄膜および傾斜機能薄膜のはく離臨界荷重

TiN	FGM-L	FGM-P
12.5	9.1	5.2

(単位: N)

4. 疲労強度特性に及ぼす TiN コーティングおよび傾斜機能コーティングの影響

4.1 実験方法

供試材には市販の炭素鋼 S45C 丸棒を用いた。焼鈍しを施した後、機械加工により砂時計型試験片を作製した。最少断面部の直径は 3mm であり、応力集中係数は 1.09 である。切欠き部は鏡面仕上げとした。

丸棒試験片に 2.1 節で述べた方法により TiN コーティングおよび傾斜機能コーティングを施した。本研究では、イオンビーム支援蒸着における混合層の影響を調べるために、イオンビームの加速電圧を変化させて成膜した。また、傾斜機能薄膜として、表 2 の FGM-L を用いた。

試験片への成膜時には、S45C 平板、Si 基板およびガラス基板を切欠き部以外に貼り付けた。S45C 基板および Si 基板の薄膜は硬度測定および結晶配向解析に利用した。また、ガラス基板の薄膜は成膜後のガラス基板の曲率を測定することにより残留応力を求めた。

疲労試験には 4 連式回転曲げ疲労試験機を用いた。応力繰返し速度は 3.3Hz とした。試験片が破断するまで繰返し負荷を与え、 10^7 cycle で試験を打ち切った。

4.2 加速電圧の影響

加速電圧を変化させて成膜した TiN 薄膜の結晶配向性を X 線回折により解析した。いずれの薄膜も(100)優先配向を示したが、0.2keV および 15keV の場合には(111)面からの回折ピークも見られた。

基板と TiN 薄膜の界面近傍の組成を XPS により解析した。組成プロファイルの一例を図 8 に示す。基板と薄膜の間には互いの組成が混在した領域が存在する。ここで、Fe の含有量が 5% から 95% までの範囲を混合層と便宜上定義すると、加速電圧が大きくなるにつれて混合層は厚くなった。これは、加速電圧が大きくなるほど、イオンの運動エネルギーが大きくなり、薄膜形成時により深くまでイオンが基材に侵入するためである。

表 4 に硬さ、残留応力および密着強度を整理した。薄膜の硬さは 2keV の場合に最も高くなった。TiN の場合、(111)配向に比べて(100)配向のほうが硬くなること⁶⁾が知られており、それと一致する結果となった。また、いずれの薄膜にも圧縮残留応力が発生し、残留応力は加速電圧の増加とともに、大きくなる傾向にあった。密着強度についてみると、各条件で若干の差は見られたものの、前述の混合層の厚さとの相関は低く、混合層厚さは密着性にほとんど影響しないと考えられる。

疲労試験結果を図 9 に示す。有限寿命域についてみると、コーティングによって疲労寿命は向上したが、2keV 材ではそれほど大きな向上は見られなかった。薄膜の硬さや残留応力、密着強度と相関がほとんどない。TiN 薄膜における(111)面の存在の有無と疲労寿命の増加量に対応があることから、薄膜の配向性によって疲労特性が変化する可能性が考えられるが、今後詳細に検討する必要がある。

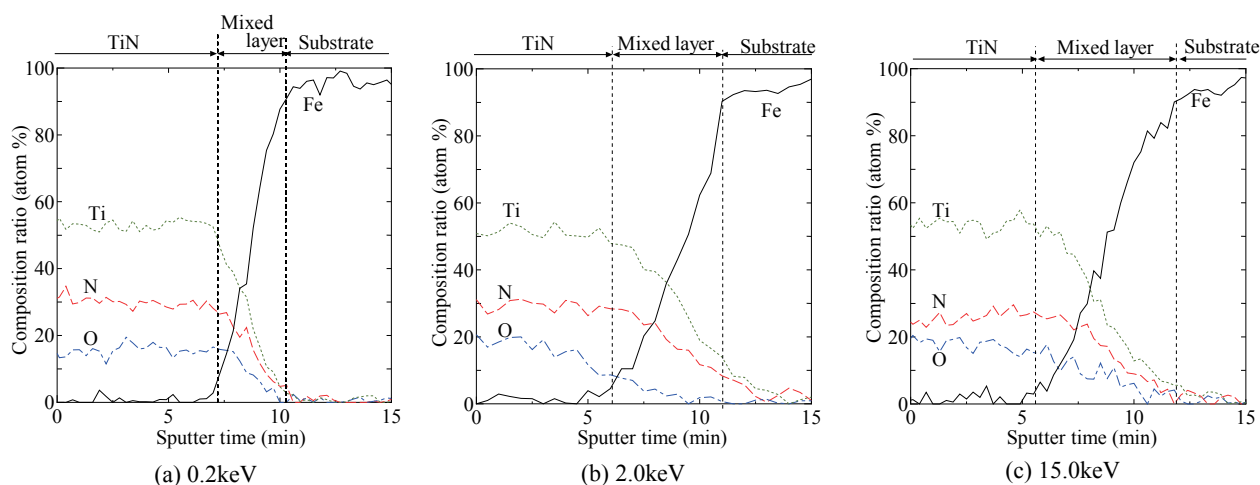


図 8 S45C 基板上的 TiN 薄膜界面近傍の組成プロファイル

表 4 薄膜の硬さ、残留応力および密着強度

	Single-layer			FG coated
Acceleration voltage (keV)	0.2	2	15	2
Vickers hardness	645	924	816	688
Compressive residual stress (GPa)	0.123	0.238	0.297	0.157
Adhesion strength (N)	12.5	11.8	12.2	9.1

つぎに、疲労限度についてみると、未コーティング材では 300MPa であるのに対して、0.2keV 材、2keV 材および 15keV 材ではそれぞれ 320MPa、336MPa および 350MPa となり、加速電圧の増加とともに疲労限度は上昇した。これは薄膜の圧縮残留応力と対応しており、圧縮残留応力が疲労き裂の発生を抑制していると考えられる。

試験後の試験片の表面をデジタルマイクロスコープにより観察したところ、いずれのコーティング材でも破壊起点以外にコーティングのはく離は見られなかったことから、繰返し荷重下におけるコーティング材の密着性は十分であると考えられた。破断した試験片の破面を FE-SEM により観察した結果を図 10 に示す。未コーティング材では複数の起点からき裂が発生したのに対して、コーティング材では加速電圧によらず疲労き裂の発生起点は一つであった。これは、TiN コーティングが基材の変形を拘束したことでき裂の発生を抑制したといえる。また、表面観察結果を考慮すると、基材側で発生したき裂がコーティングにも伝ばして、コーティングが大きく割れることにより急速に疲労き裂が成長するため、破面上

のき裂発生起点は 1 か所になったと考えられる。なお、加速電圧による破面の様相の違いは観察されなかった。

4.3 傾斜機能層の影響

表 4 に硬さおよび残留応力を整理した。傾斜機能コーティングの硬さおよび残留応力は単層コーティングのそれに比べて低下した。硬さについては、傾斜機能層中に Ti が含まれるため、薄膜中の TiN の割合が減ったことで硬さが低下したと考えられる。また、Ti が成膜時の残留応力を緩和したと言える。

疲労試験結果を図 11 に示す。同じ加速電圧で成膜した単層コーティング材 (図 9(b)) と同様の疲労寿命および疲労限を示し、見かけ上、傾斜機能コーティングが疲労強度に及ぼす影響はほとんどない。しかしながら、単層コーティングに比べて密着強度、硬さおよび残留応力のいずれも低下しているにも関わらず、単層コーティング材と同等の疲労特性を示した。したがって、傾斜機能層自体が疲労特性に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。今後、他の成膜条件でも疲労特性の評価を行い、傾斜機能層の効果を検証するとともに、傾斜機能コーテ

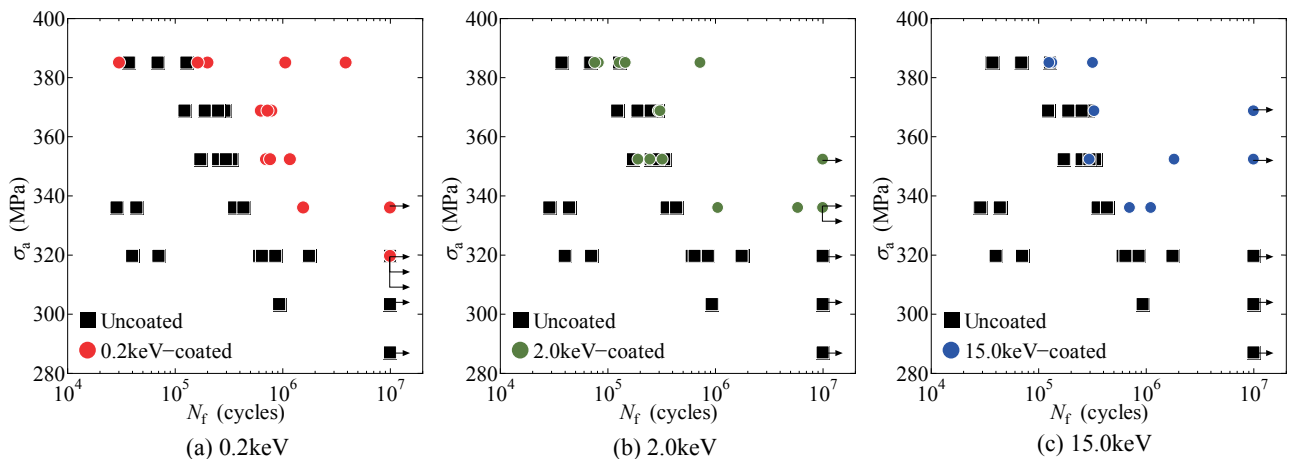
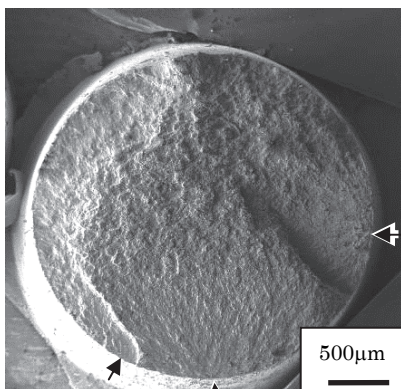
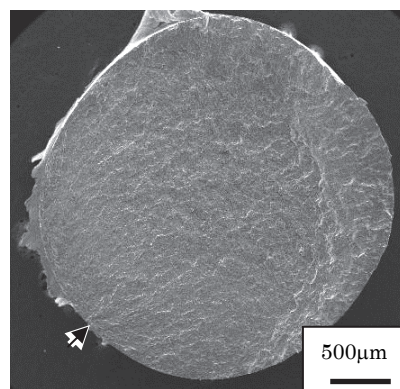


図 9 TiN コーティング材の疲労強度特性に及ぼす加速電圧の影響。



(a) 未コーティング材



(b) TiN コーティング材 (0.2keV)

図 10 疲労破面写真 (矢印は破壊起点の位置を示す)

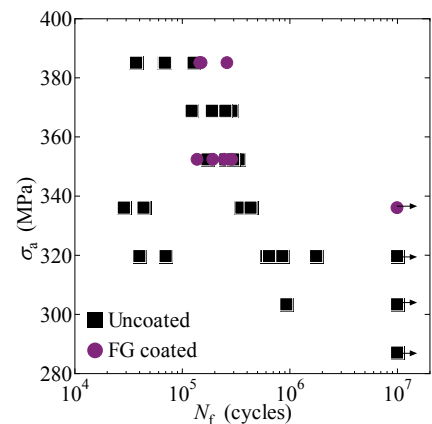


図 11 傾斜機能コーティング材の疲労強度特性

イングの設計指針を検討する必要がある。

5. 結言と今後の展開

本研究では、イオンビーム支援蒸着法を用いて成膜した単層 TiN コーティングおよび傾斜機能コーティングの各特性とそれらが疲労強度特性に及ぼす影響について調べた。得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) イオンビーム支援蒸着において、基板を回転させながら成膜することにより、島状の表面構造を有する TiN 薄膜を作製することができ、その寸法は回転速度に依存する。
- (2) 島状ナノ構造を有する TiN 薄膜の耐摩耗性は、平滑な TiN 薄膜のそれよりも優れる。
- (3) イオンビーム中の窒素イオンおよびアルゴンイオンの比率を制御することにより、組成傾斜を有する薄膜を作製することができる。しかしながら、本実験内ではいずれの成膜条件においても密着性は低下した。
- (4) TiN 単層コーティングによって疲労強度は向上し、中でも疲労限度はイオンビームの加速電圧と相関関係が見られた。単層コーティングに比べて、傾斜機能コーティングの密着強度、硬さおよび残留応力はいずれも低下したが、単層コーティング材と同等の疲労特性を示したことから、傾斜機能層自体は疲労損傷の抑制に寄与するものと考えられる。
- (5) 今後、金型に使用される工具鋼や超硬合金などに対して本手法を適用し、疲労寿命や摩耗寿命の改善が可能か否かについて検討するとともに、企業との共同研究として、実機の金型に適用し、その加工性能や寿命などについて評価を行う予定である。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団(天田金属加工機械技術振興財団)平成 22 年度一般研究開発助成にて実施したものである。ここに、記して謝意を表する。

参考文献

- 1) E.S.Puchi-Cabrera, F.Matinez, I.Herrera, J.A.Berriosa, S.Dixit, D.Bhat, On the fatigue behavior of an AISI316L stainless steel coated with a PVD TiN deposit, *Surface and Coating Technology*, Vol. 182, No. 2/3, (2004), p.276-286.
- 2) J. K. Hirvonen, Ion beam assisted thin film deposition, *Materials Science Reports*, Vol. 6 (1991), p. 215-274.
- 3) W. Ensinger, A. Schröer, G.K. Wolf, A comparison of IBAD films for wear and corrosion protection with other PVD coatings, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Vol. B80/81 (1993), p. 445-454.
- 4) Vick, D., Friedrich, L. J., Dew, S. K., Brett, M. J., Robbie, K., Seto, M., Smy, T. Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films, *Thin Solid Films*, Vol. 339 (1999), p.88-94.
- 5) 近藤市治, 近藤憲司, 竹中修, 永田雅彦, 草野英二, 金原繁, 低出力 Ar イオン照射前処理による Ti 薄膜 /Si 基板間の密着性の改善, *表面技術*, Vol. 47, No. 10, (1996), p.858-862.
- 6) 松室昭仁, 渡邊知彦, 林敏行, 村松睦生, 高橋裕, ナノインデンテーション法による TiN 配向膜の機械的性質の評価, *材料*, Vol. 48, No. 12, (1999), p.1423-1427.