

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04160

研究課題名（和文）Cr/CrN多層コーティング膜を利用した耐エロージョン材料の開発

研究課題名（英文）Development of anti-erosion material using Cr/CrN multilayer coatings

研究代表者

米倉 大介（YONEKURA, Daisuke）

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・教授

研究者番号：70314846

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、Cr/CrN多層膜によってチタン合金のエロージョン特性の向上を目指したものである。その際、本研究では各層の膜厚比と残留応力の影響に焦点を絞り、エロージョン特性に及ぼす膜厚比の影響、及び薄膜中に生起する残留応力に及ぼすドロップレット量の影響を検討した。その結果、延性層であるCr層の割合が一定以上高い場合に耐エロージョンが向上することを明らかにした。また、成膜時に生じるドロップレットの量が多くなるほど、膜中の残留応力が減少することを明らかにした。以上の結果から、耐エロージョン多層膜の設計に際しては、成膜条件による残留応力の制御と共に、延性層の膜厚比もしくは厚さが重要であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、耐エロージョン性多層膜の開発は、多層膜中に占める高硬度層の割合を高める方向で耐エロージョン性多層膜の性能向上が試みられてきた。本研究は、これとは逆に低硬さの延性層の割合を高めることが多層膜の耐エロージョン性の改善に有効であることを示している。これは、高硬度膜による耐摩耗性の向上を重要視してきた従来の多層膜の設計指針を大きく転換させる重要な知見であり、この点に学術的な意義がある。本研究は、航空機業界における性能維持期間の増加や安全性の確保につながるものであるのみならず、各種機械用材料などにも展開可能な知見であり、新しい耐エロージョン性多層膜設計法の端緒となる点に社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to improve the erosion properties of titanium alloys using Cr/CrN multi-layers. In this study, we investigated the effects of the thickness ratio on the erosion properties and the effect of the amount of droplets on the residual stress generated in the thin film. As a result, the erosion resistance was improved when the ratio of the Cr layer, which is a ductile layer, was high. In addition, the residual stress in the film decreased as the amount of droplets generated during deposition increases. These results indicate that the thickness ratio or thickness of the ductile layer is important in the design of anti-erosion multi-layer films, as well as the control of residual stress by deposition conditions.

研究分野：工学

キーワード：多層膜 エロージョン アークイオンプレーティング 膜厚比 残留応力

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固体粒子エロージョンとは、固体粒子を含む流体によって変形・摩耗し、質量損失が生じる現象のことである。例えば、航空機が砂漠地帯などの環境で運用される際、砂塵による固体粒子エロージョンが発生し、チタン合金製の圧縮機ブレードが激しく損傷してブレードの機能が損なわれることが問題となっている。

一般に固体粒子エロージョンによる損傷速度には角度依存性がある事が知られている。粒子の衝突角度が浅い場合、粒子によって表面が切削されて損傷が生じるため、高硬度の材料の適用が有効である。一方、衝突角度が垂直に近い場合は、粒子の衝突によるき裂の発生・進展によって損傷が進行するため、延性材料の使用が効果的である。ところが、実際の機器では粒子の衝突角度が一定ではなく、単一の材料のみでは固体粒子エロージョンを効果的に抑制することは困難である。このような問題に対し、高硬度の層と延性材料の層を組み合わせた多層膜の適用が有望視されている。しかし、素材の組合せや各層の膜厚比、積層数、残留応力等のように考慮すべき要因が多く、耐エロージョン性を向上させるための主要因が絞り込まれていないのが現状である。そのため、耐エロージョン性を支配する主要因を特定し、耐エロージョン性に優れた多層膜を作製するための設計指針の確立が望まれている。

### 2. 研究の目的

本研究では、より高い耐固体粒子エロージョン性を発現する多層膜コーティングを実現するために、支配的な影響因子を特定し、より優れた耐エロージョン性を発現する多層膜の設計指針を提案しようとするものである。検討に際しては、多層膜をなす一組の延性層と高硬度層の厚さの比と薄膜中に生起する残留応力、特に成膜過程に生じるドロップレット量の残留応力に及ぼす影響の二つの要因に焦点を当てた。

### 3. 研究の方法

基板材料には、A5052 合金及び Ti-6Al-4V 合金を使用した。A5052 合金は成膜条件の絞り込み及び残留応力評価用として用い、Ti-6Al-4V 合金は実機を想定したエロージョン特性評価用に用いた。これらの基板材料を 40×30×8mm に機械加工した後、表面を耐水研磨紙を用いた研磨、及びコロイダルシリカ懸濁液を用いたバフ研磨を行い、 $R_a < 0.1\mu\text{m}$  程度になるように仕上げ、洗浄した。Cr/CrN 多層膜の成膜にはアークイオンプレーティング (AIP) 装置を用いた。Cr ターゲットを用いて窒素雰囲気中、流量 53sccm、バイアス電圧-700V の条件下で 1 分間のイオンボンバード処理後、アーク電流 70A、バイアス電圧-20V で Cr/CrN の組合せを三層積層した三層膜の成膜を行った。今回は、多層膜の総膜厚が 5 $\mu\text{m}$  となるように成膜時間を調整した。その際、多層膜の Cr と CrN の膜厚比は 4:7、1:1、7:4 の 3 条件を基準とし、これに加えて高 Cr 層厚さの効果の検証として 3:1 及び 9:1 の膜厚比の試料も準備した。以下、それぞれ 7:4 材、1:1 材、4:7 材、3:1 材及び 9:1 材と呼ぶ。

エロージョン試験は、直径 5mm のノズルから、所定の圧力で粒径 63~75 $\mu\text{m}$  のガラスビーズまたは粒径 45~53 $\mu\text{m}$  のアルミナ粒子を投射することにより行った。試験の際の衝突角度は 30° または 90° とした。エロージョン量は試験前後の重量変化、表面の形状及び表面の状態によって比較した。また、深さ方向の損傷状態を調べるため、表面形状測定器を用いて楕円形となる損傷部の短辺及び長辺方向の長さをそれぞれ測定した。損傷を受けた部分の詳細な観察・検討には、SEM を用いた。その際、多層膜をコーティングした試験片では、エロージョンによる多層膜の剥離の状態に焦点をあて、観察を行った。その際、スクラッチ試験を用いた多層膜のはく離特性の評価も行い、はく離を効果的に抑制できる方針について検討を加えた。

残留応力の評価に際しては、薄膜と基板材料との回折線の重複を避けるため、A5052 基板を用いた。アークイオンプレーティング法の場合、成膜中のバイアス電圧や基板温度を変えることにより、薄膜中に生起する残留応力が変わることが知られている。しかし、同時に配向性や硬さも変わるため、残留応力のみの影響を検討することは困難である。本研究では、多層膜中の残留応力の影響の検討に先立ち、成膜中の基板材料の配置位置を変えることで配向性等を大きく変えずに残留応力のみを大きく変える手法の開発を行った。検討に際しては、当初、エロージョン特性に支配的であると考えていた CrN 層を対象とし、基板材料の設置位置及びターゲット面に対する成膜面の方向で膜への付着・混入量が大きく変わるドロップレット (未蒸発の Cr 液滴が飛散したもの) 量に注目した。成膜条件は、アーク電流 70A、バイアス電圧 -150V とした。試料は成膜面がターゲットに対向もしくは水平となるように設置し、試料設置テーブルを回転させずに成膜を行った。その際、カソードと基板間距離、試料の設置高さ、テーブル中心から横方向の距離を変えて成膜を行い、配向性を大きく変えず、ドロップレット量の異なる試料を得ることを試みた (Fig.1)。なお、Fig.1(a)の検討では成膜時間を一定としたため、膜厚がターゲット - 基板材料間の距離によって異なった。また、Fig.1(b)の検討では、膜厚が 2 $\mu\text{m}$  とほぼ一定となるように成膜時間の調整を行った。

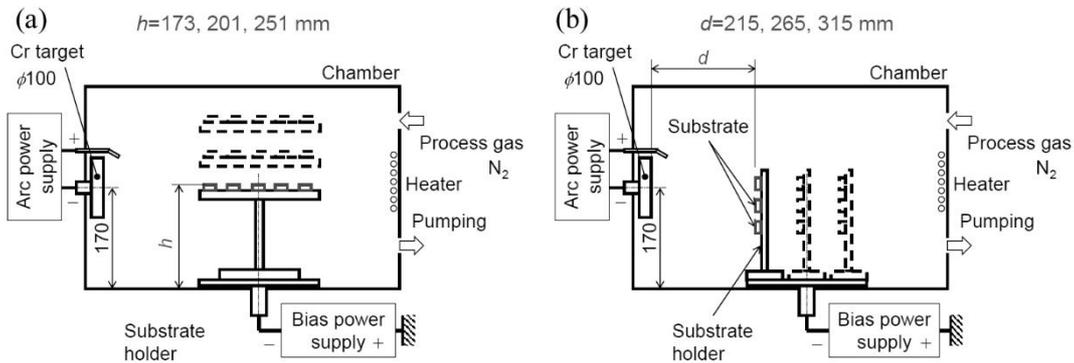


Fig.1 Schematic diagram of specimen arrangement.

#### 4. 研究成果

##### (1) A5052 基板上に成膜した多層膜のエロージョン特性に及ぼす膜厚比の影響

まず、A5052 基板を用いて延性層である Cr 層と硬質層である CrN 層の膜厚比のエロージョン特性に及ぼす影響を検討した。検討に際しては 4:7 材、1:1 材及び 7:4 材を用い、投射圧力 0.4MPa、投射角度 30° の条件でエロージョン試験を行った。なお、エロージョン試験のごく初期段階で、膜が完全に剥離して基板が露出してしまったため、重量変化からはエロージョン特性の詳細な検討が困難であった。そこで、1 試験あたりの投射重量を少なくし、成膜した試験片の基板が露出するまで徐々に投射した。その結果、1:1 材と 4:7 材では、それぞれアルミナ粒子 0.5g、ガラスビーズ 1g 投射時に基板が露出したが、Cr 層の割合が最も多い 7:4 材では、それぞれアルミナ粒子 1g、ガラスビーズ 4g まで投射した時点で初めて基板が露出することがわかった。次に、走査型電子顕微鏡を用いて、各膜厚比の試験片のエロージョン試験後の表面の浸食痕の観察を行い、エロージョン損傷機構を検討した。アルミナ粒子 0.5g またはガラスビーズ 1g 投射後の浸食痕の中心部を Fig.2 に示す。アルミナ粒子を 0.5g 投射した際、1:1 材と 4:7 材では膜が完全に剥離しており、基板材料にまで損傷が及んでいることがわかる。また、ガラスビーズ 1g 投射した際も膜が割れて基板が部分的に露出していた。一方、Cr 層の割合が高い 7:4 材の場合、アルミナ粒子 0.5g 投射時後も図中で白色に観察される Cr 層が残っていることがわかる。また、ガラスビーズ 1g 投射時も CrN 層と Cr 層が全体的に残っていることがわかる。

そこで、より詳細に検討をするため、表面形状測定装置を用いて試料の浸食痕の深さを測定した。アルミナ粒子 0.5g、ガラスビーズ 1g 投射後の試験片の浸食痕の段面形状を Fig.3 に示す。アルミナ粒子 0.5g 投射時は、1:1 材と 4:7 材では浸食痕深さが膜厚を超えており、多層膜の効果が小さいことがわかる。これに対し、7:4 材では浸食深さが他の多層膜と比較して顕著に浅く、形状に大きな変化はないことがわかる。ガラスビーズ 1g 投射時の場合も浸食痕形状はアルミナ粒子の場合と異なるものの 1:1 材と 4:7 材は膜厚程度まで浸食されているのに対し、7:4 材では大きな損傷は認められない。したがって、延性層である Cr 層の厚い 7:4 材は、1:1 材と 4:7 材よりも耐エロージョン性が高いことが明らかになった。これは延性層である Cr 層によるき裂進展抑制効果が発揮されるためには、7:4 程度の膜厚比が必要であることを示している。

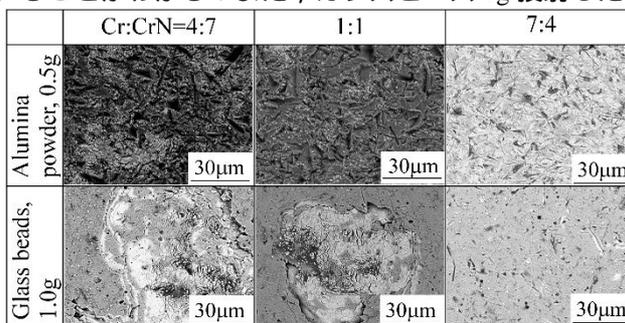


Fig.2 SEM images of eroded areas; A5052 substrate, 0.4MPa;  $\theta=30^\circ$ .

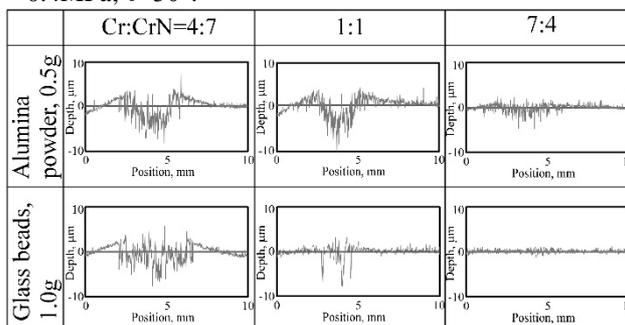


Fig.3 Surface profiles of eroded parts; A5052 substrate, 0.4MPa;  $\theta=30^\circ$ .

##### (2) Ti6Al4V 合金基板上に成膜した多層膜のエロージョン特性に及ぼす膜厚比の影響

A5052 合金基板を用いた場合の結果より，耐エロージョン性を向上させるためには，延性層である Cr 層を一定程度厚くする方が望ましいことがわかった．この結果を踏まえ，次にチタン合金を基板として用い，詳細な検討を行った．エロージョン試験条件は，投射圧力 0.4MPa，投射角度 30° でガラスビーズを投射した．

Fig.4 にガラスビーズ 500g 投射後の裸材と 7:4 材の SEM による損傷部中央付近の観察結果を示す．同図から，裸材と比較すると，7:4 材の損傷は少なく，さらに多層膜が剥離することなく維持されていることがわかる．投射圧力 0.4 MPa の条件では，大量のガラスビーズを投射しても，多層膜が大きく損傷する兆しが見えなかった．そこで，投射角度を 30° のまま据え置き，投射圧力のみ 0.8MPa に引き上げて膜厚比の影響について検討を行った．

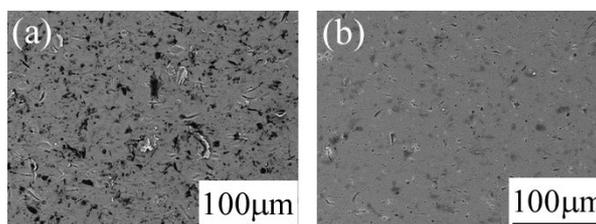


Fig.4 SEM images of eroded surfaces after 500g glass beads projection, 0.4MPa;  $\theta=30^\circ$ , (a) bare Ti6Al4V alloy, (b) Ti6Al4V alloy with 7:4 multi layers.

Fig.5 に投射圧力 0.8MPa でガラスビーズ投射後の試料表面の観察結果を示す．同図から Cr 層の割合が高い 7:4 材ではガラスビーズ 300g 投射後も大きな損傷を受けていないことがわかる．一方，Cr 層の割合が低い 1:1 材はガラスビーズ 200g 投射時点で，4:7 材では，ガラスビーズ 100g 投射時点で複数個所の膜の損傷が肉眼で観察されたため，それぞれこの時点で試験を中断した．SEM による表面観察及び表面形状測定装置を用いた損傷深さの測定を行った．その結果，Cr 層が最も薄い 4:7 材では，投射量 100g の時点で，総膜厚である 5 $\mu$ m を超える深い損傷部分が認められた．これに対し，1:1 材と 7:4 材は，投射量 100g の時点で大きな損傷は認められず，巨視的な損傷が認められはじめた段階でも，損傷が比較的軽微であることがわかった．このように投射角度 30° の場合では，延性層である Cr 層の割合が高いほど，耐エロージョン性が向上することがわかった．なお，硬いアルミナ粒子を用いて同様の検討を行ったが，ガラスビーズの場合とは異なり，投射圧力 0.4MPa，投射角度 30° の条件においても 1~2g の投射で多層膜中に巨視的な損傷が生じ，基板が露出した．また，膜厚比ごとに損傷挙動に明確な相違が認められなかった．アルミナ粒子の投射に耐えうる多層膜についてはこれからの検討事項となる．

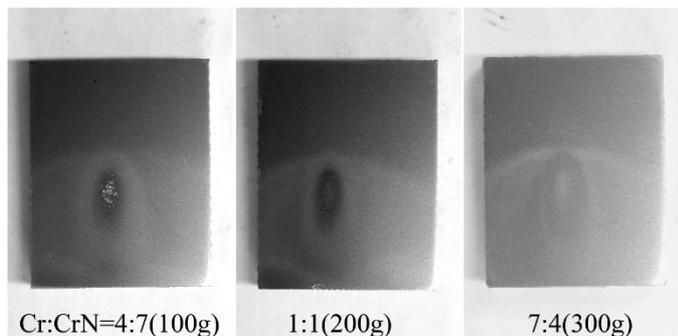


Fig.5 Surface images after glass beads projection, 0.8MPa;  $\theta=30^\circ$ .

次に，ガラスビーズを用いた場合の結果を踏まえ，より厳しい投射条件下での検討を行った．一般的に脆性材料にとっては投射角度が垂直に近づくほど厳しい条件となる．そこで，投射角度を 90° に変更し，投射圧力を 0.8MPa で，巨視的な損傷が生じるまでガラスビーズを 1g ずつ投射した．この検討に際し，新たに高 Cr 層厚さの 3:1 材及び 9:1 材も作製し，評価に用いた．

代表的なエロージョン試験結果を Fig.6 に示す．同図より，裸材が最も損傷している面積が大

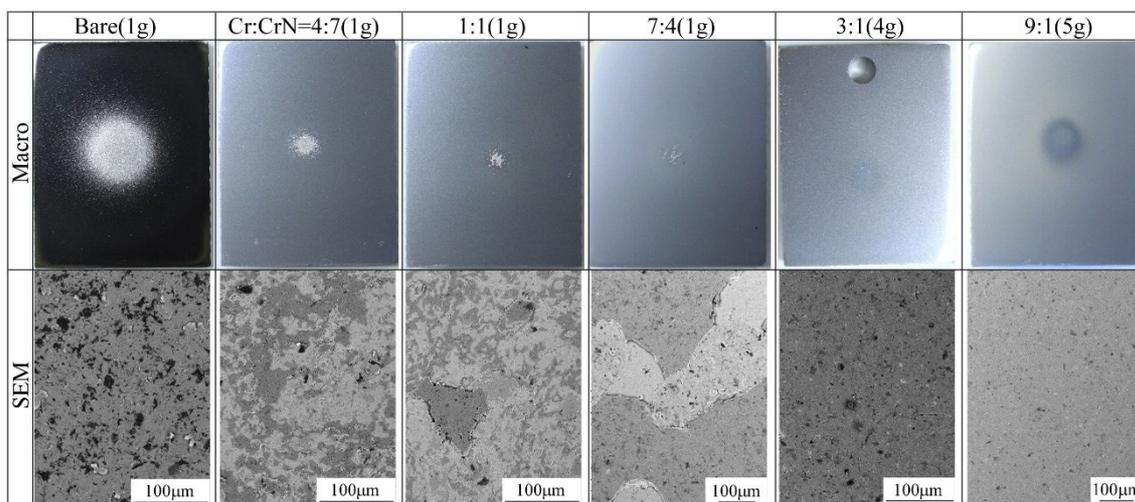


Fig.6 Surface images after glass beads projection, 0.8MPa;  $\theta=90^\circ$ .

きいことがわかる．多層材では損傷面積が裸材よりも小さく Cr 層の比率が大きくなるほど損傷が抑制されている様子がわかる．特に Cr 層の割合が高い Cr:CrN=3:1 以上では，損傷が大きく抑制され，3:1 材では 4g の投射まで，9:1 材では 5g の投射までほとんど損傷を生じていなかった．

以上の結果から，多層膜中の Cr 層の比率を一定以上高くすることで，エロージョン特性が大幅に改善されることが明らかとなった．

### (3) 残留応力に及ぼすドロップレット量の影響

まず，Fig.1(a)の配置で成膜を行ったところ，設置位置によって膜の配向性が変わることがわかった．また，{111}優先配向膜を中心として，一部の試料は成膜時に膜が割れていることがわかった．これらの膜について残留応力を測定した結果を Fig.7(a)に示す．同図から，成膜時に膜に割れが生じていない試料では，膜表面にドロップレットが占める面積率（以下，ドロップレット量）の増加と共に，圧縮残留応力が減少する傾向が認められる．また，割れが生じていた膜では，ドロップレット量は少ないものの，割れによって圧縮残留応力が大きく軽減されていることがわかる．このように，ドロップレット量を制御することで，残留応力を制御できる可能性が高いことがわかった．これを踏まえ，次に膜厚を揃え，かつ，ターゲットと成膜面を対向させて成膜を行い（Fig.1(b)），その残留応力の測定を行った．その結果を Fig.7(b)に示す．同図から，成膜した全ての資料が{110}優先配向膜であることがわかる．また，膜厚が薄すぎたものを除き，やはりドロップレット量の増加と共に，圧縮残留応力が減少する傾向にあることがわかる．したがって，成膜時の設置位置及び成膜面の向きによって，膜の配向性及びドロップレット量を制御し，膜の配向性を大きく変えずに CrN 薄膜中の残留応力レベルを制御可能であることがわかった．

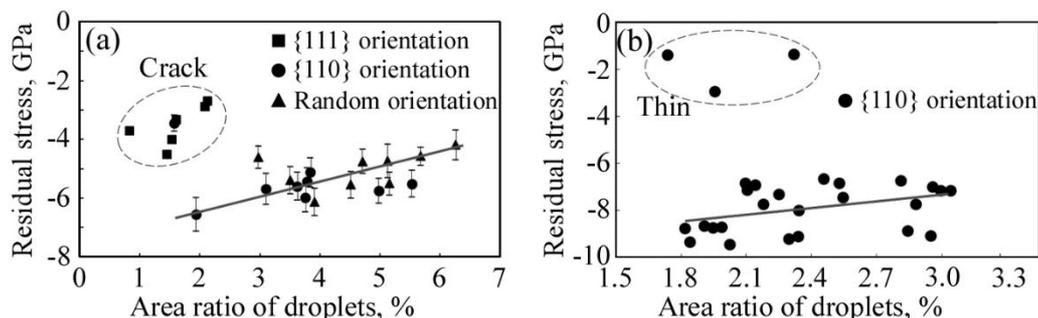


Fig.7 Relationship between area ratio of droplets and residual stress.

従来，多層膜中に占める高硬度層の割合を高める方向で耐エロージョン性多層膜の性能向上が試みられてきた．これとは逆に，本研究の結果は，低硬さの延性層の割合を高めることが多層膜の耐エロージョン性の改善に有効であることを示している．これは，高硬度膜による耐摩耗性の向上を重要視してきた従来の多層膜の設計指針を大きく転換させる重要な知見である．そのため，今後はエロージョン損傷過程における多層膜中の延性層の働きを明らかにすること，さらにこれまでほとんど検討されてこなかった延性層の残留応力の影響を明らかにすることで，さらに高いエロージョン特性を有する多層膜の開発が期待できる．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 原田拓弥, 米倉大介
2. 発表標題 チタン合金上に被覆したCr/CrN多層膜のエロージョン特性に及ぼすCr層比率の影響
3. 学会等名 日本材料学会 第72期学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西川巧真, 米倉大介
2. 発表標題 Cr/CrN多層膜のはく離挙動に及ぼす積層条件の影響
3. 学会等名 日本材料学会 第72期学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川崎 森生, 坂崎 拓海, 日下 一也, 米倉 大介
2. 発表標題 AIP法で生成したCrN膜内のドロップレットが圧縮残留応力に及ぼす影響
3. 学会等名 第56回X線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kazuya Kusaka, Morio Kawasaki, Daisuke Yonekura
2. 発表標題 Relationship between droplet density and internal stress in CrNfilms deposited by AIP method
3. 学会等名 THE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原田拓弥, 米倉大介
2. 発表標題 Cr/CrN多層膜のエロージョン特性に及ぼす膜厚比の影響
3. 学会等名 日本材料学会 第71期学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西川巧真, 小林直矢, 米倉大介
2. 発表標題 Cr/CrN多層膜のはく離挙動に及ぼす膜厚比の影響
3. 学会等名 日本材料学会 第71期学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日下一也, 川崎森生, 坂崎拓海, 米倉大介
2. 発表標題 膜厚を統一したCrN薄膜の残留応力とドロップレット密度の関係
3. 学会等名 日本材料学会 第71期学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川崎森生, 岡 翼, 日下一也, 米倉大介
2. 発表標題 AIP 法により生成した窒化クロム薄膜のドロップレット量の残留応力および基板設置位置依存性
3. 学会等名 日本材料学会, 第55回X線材料強度に関するシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松田亘司, 増永明輝, 米倉大介
2. 発表標題 Cr/CrN多層膜のエロージョン特性に及ぼす投射条件及び積層条件の影響
3. 学会等名 日本材料学会 第70期学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川崎森生, 岡 翼, 日下一也, 米倉大介
2. 発表標題 アークイオンプレーティング法で形成した窒化クロム薄膜の圧縮残留応力と表面性状の関係
3. 学会等名 日本材料学会 第70期学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	日下 一也  (KUSAKA Kazuya)  (70274256)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・講師   (16101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------