

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月10日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560147

研究課題名（和文） 窒化チタン複合表面改質膜の結晶配向制御による耐摩耗性向上

研究課題名（英文） Improvement of Wear-resistance of Titanium Nitride Duplex Coating by Control of Crystal Orientation

研究代表者

春山 義夫（HARUYAMA YOSHIO）

富山県立大学・工学部機械システム工学科・教授

研究者番号：00019225

研究成果の概要（和文）：

基材の窒化処理とイオンプレーティングによる窒化チタン被覆を組み合わせた窒化チタン複合表面改質膜を2種類の方法で作製した。従来の方法による膜(C-coating)は(111)面と(200)面に結晶配向しているが、新しい方法による膜(N-coating)は(111)面に強く優先配向している。アルミニウム合金を相手材とする摺動試験を行って、N-coatingは被膜寿命を低下させるスクラッチングが発生せずチップングのみで摩耗し、被膜寿命はC-coatingの約2倍であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Two kinds of titanium nitride (TiN) duplex coatings with different film characteristics were prepared by HCD ion plating: a newly developed TiN film with a strong (111) orientation and an ordinary TiN film with (111) and (200) orientations. From the sliding test against an aluminum alloy, it was revealed that the N-coating shows a wear mode with only chipping, with no scratching, which shortens the film life. The film life of N-coating is about twice as long as C-coating.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：トライボロジー・表面創製・薄膜・摩耗・結晶配向

1. 研究開始当初の背景

自動車用構造鋼板として、近年中に主流となる高張力鋼であるハイテン材の加工用金型はまだ非常に短寿命であり、その寿命延長技術の開発が急務となっている。そのために、金型表面に硬質膜被覆を施すことが有望視されている。申請者らは、各種硬質膜被覆材

について、高応力下での摩耗特性を調べた結果、窒化チタン膜が高性能であることを見出している。本研究は、基材の窒化処理と窒化チタン被覆を組み合わせた複合表面改質膜を難加工材の加工用金型へ適用することを目指して、成膜方法を改良して被膜の緻密化と結晶配向を制御することにより、耐摩耗性を

向上させようとするものである。

2. 研究の目的

申請者らはこれまで、窒化チタン複合表面改質膜について、基材の窒化処理後に焼戻し処理をすることにより、膜と基材の密着性等の向上により顕著な耐摩耗性向上効果があることを示してきた。また、リング・オン・ブロック摩擦摩耗試験により、実際の金型における表面の摩耗・損傷を実験室的に再現でき、有効な性能評価ができることを示した。本研究は、さらに製膜方法を検討して被膜自体の機械的特性の改善を図り、摩擦摩耗試験等による被膜の性能評価、および被膜の損傷メカニズムの解明を行い、複合表面改質膜のさらなる性能向上を目指すものである。

3. 研究の方法

(1) 試験片

試験片は $40 \times 40 \times 10$ mm の合金工具鋼 SKD61 を、硬さ HRC 47 ± 1 に熱処理し、 40 mm 平方の面を製膜面として鏡面研磨する。この面にプラズマ光輝窒化処理を行い、水素中 823 K で 4 時間焼戻し処理を施した。改質面の窒化層深さは約 $70 \mu\text{m}$ である。次に、HCD イオンプレーティング法を用い、バイアス電圧 -9 V で厚さ約 $2.2 \mu\text{m}$ の TiN 膜を被覆した。通常行われているイオンプレーティング法は、製品へのつきまわり性を考慮して、基材を回転させながら被膜を形成している。このため製膜面では、回転に伴い蒸発源からの入射角度が変化し、被膜の成長速度も変化す特に製膜面が蒸発源から見て陰になる時には、蒸発粒子の供給が不十分となり、強度の低い被膜が形成される可能性がある。

本研究では、試験片の取付け姿勢を検討し、製膜面が回転中に蒸発源から見て陰にならないように、また回転による成長速度の変化が少なくなるように工夫して、片面のみの製膜を行うこととした。以下、この製膜法による試験片を N-coating、通常の製膜法によるものを C-coating と呼ぶ。

(2) 被膜の基本的性質

被膜の基本的性質として、X 線回折パターン、被膜の硬さ、スクラッチ試験による臨界荷重、残留応力について調べた。

被膜の X 線回折パターンの測定は、特性 X 線に Cu-K α 線を用い、 θ - 2θ 法で行った。

被膜の硬さはナノインデントにより、ピッカース圧子を用いて荷重 10 mN で測定し、ピッカース硬さを推定した。

スクラッチ試験は、CSEM 製試験機 REVETEST により、先端曲率半径 200 mm のダイヤモンド圧子を用いて、試験片移動速度 10 mm/min、荷重負荷速度 100 N/min の条件で行った。

被膜の残留応力は、Cr-K α 線による TiN311 回折線 ($2\theta = 127.06^\circ$) を用いて $\sin^2\phi$ 法に

より測定した。

(3) 被膜の性能評価

①MSE 試験 被膜の耐摩耗性を評価する試験としてマイクロスラージェットエロージョン (MSE) 試験⁶⁾ を行った。この試験はスラリー (固体粒子を含む水) を加圧した空気により加速して試験片に衝突させるもので、基材の影響をあまり受けずに被膜の摩耗特性を評価することができる。衝突させる固体粒子には平均粒径 1.2 mm の不定形アルミナ粒子 WA#8000 を用い、濃度 3 mass%、衝突角度 45° で試験を行った。

②ボール・オン・ブロック摩擦摩耗試験 機械部品等の穏やかな摩耗特性を評価するためにボール・オン・ブロック摩擦摩耗試験を行った。ボール試験片として直径 6 mm のアルミナ (Al_2O_3) 球を用い、試験条件は荷重を 1 N、すべり速度を 0.1 m/s とした。摩耗痕の断面形状を触針式粗さ計で測定して摩耗量を求めた。

③リング・オン・ブロック摩擦摩耗試験 本試験は、プレス金型や切削工具等の厳しい摩耗を想定したものであり、Al のリング試験片をブロック試験片に押し付けて回転させた際の摩耗を調べる。摩耗形態は、酸化した Al と TiN が混ざった摩耗粉を介する 3 元アブレシブ摩耗となる。リング試験片として外径 25.6 mm、内径 20.0 mm の Al 合金 A6063-T5 製のものを用い、負荷荷重 250 N、すべり速度 0.1 m/s とした。摩耗量は、摩擦面の移着物を NaOH 水溶液で溶解除去して、摩耗量は電子天秤で測定した。

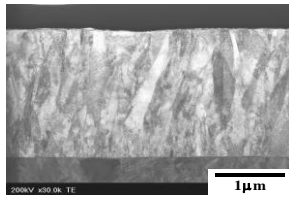
4. 研究成果

まず初めに、TiN 膜を硬さの異なる基材 (高速度工具鋼 SKH51 (硬さ 710 HV)、合金工具鋼 SKD11 (硬さ 640 HV)、SKD61 (硬さ 480 HV)) に被覆した際の各種評価試験における性能について検討した。各基材に製膜したものをそれぞれ IP (SKH51)、IP (SKD11)、IP (SKD61) と表す。被膜厚さは $2.5 \sim 3.0$ mm であった。

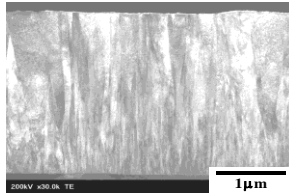
TiN 膜の X 線回折パターンを測定し、(111) 面の (200) 面に対する回折強度比を求めた結果、IP (SKH51) では $1 \sim 260$ 、IP (SKD11) では $0.6 \sim 180$ 、IP (SKD61) では $4 \sim 520$ の範囲であった。なお、無配向の場合の回折強度比は 0.72 である (JCPDS データによる)。

被膜の代表的な断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察像を図 1 に示す。両者の被膜とも柱状構造をしているが、回折強度比が低い場合には結晶がランダムな方向に成長しているのに対し、(111) 面に優先配向している被膜の方は真っ直ぐな柱状構造をしている。

被膜の硬さは基材の種類に関係なく $2200 \sim 2600$ HV で回折強度比によらずほぼ一定の値を示していた。



(a) 回折強度比：1



(b) 回折強度比：260

図1 被膜断面のTEM観察像(IP(SKH51))

被膜の硬さは基材の種類に関係なく 2200 ~2600 HV で回折強度比によらずほぼ一定の値を示していた。

L_c とスクラッチ試験による臨界荷重 L_c と回折強度比の関係を図2に示す。 L_c はIP(SKH51)の値が他の基材のものより高い。どの基材についても L_c は回折強度比によらず概ね一定の値を示している。

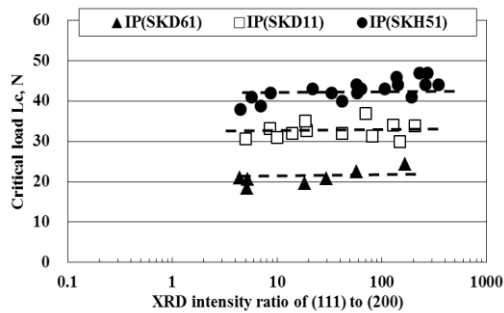


図2 臨界荷重 L_c と回折強度比の関係

被膜の残留応力と回折強度比の関係を図3に示す。全ての試験片において圧縮応力となっており、被覆される材質に関係なく、その値は回折強度比とともに増加している。

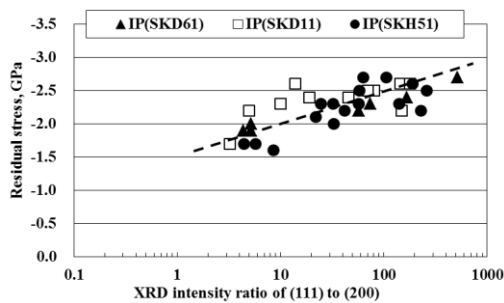


図3 被膜の残留応力と回折強度比の関係

MSE 試験による摩耗率と回折強度比の関係を図4に示す。摩耗率は回折強度比の増加とともに減少し、回折強度比が50以上ではほぼ一定の値となっている。これより、基材の種類に関係なく同じ被膜ができていているものと思われる。

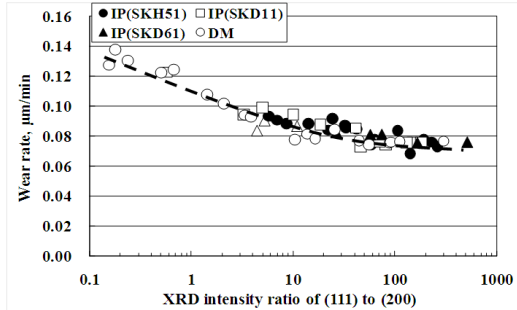


図4 MSE 試験における摩耗率と回折強度比の関係

図5にボール・オン・ブロック摩耗試験における摩耗抵抗1/Kと回折強度比の関係を示す。摩耗抵抗は、回折強度比の増加とともに減少し、回折強度比が50以上ではほぼ一定の値になっており、回折強度比の低いものと比較して約1/2の摩耗抵抗となっている。

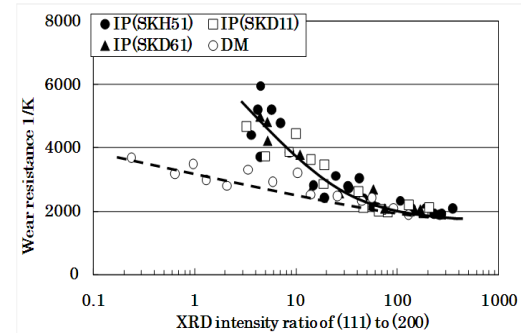
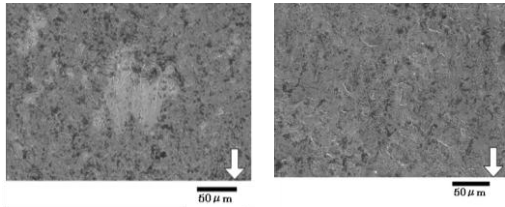


図5 ボール・オン・ブロック摩耗試験における摩耗抵抗と回折強度比の関係

図6にリング・オン・ブロック摩耗試験におけるIP(SKH51)の損傷形態を示す。回折強度比が低い膜は微小な貝殻状の損傷であるマイクロチップングで摩耗が進行していき、途中で被膜とともに基材が削られる大きな損傷であるスクラッチングが発生して寿命に至っているが、回折強度比が高い膜ではスクラッチングが発生せずマイクロチップングのみで摩耗が進行し、被膜寿命に至っている。被膜寿命と回折強度比の関係を図7に示す。全て基材において回折強度比が増加するに伴い被膜寿命は延長している。IP(SKH51)は回折強度比が低い膜の寿命は約1000mであるが、回折強度比が100以上の膜はマイクロチップングのみで摩耗が進行したため、約

1500m と約 1.5 倍となり限界の寿命が得られた。しかし、IP(SKD61)と IP(SKD11)は回折強度比に関わらずスクラッチングが発生するため短寿命であった。よって、被膜寿命はスクラッチングの有無が関係しており、被膜の結晶配向、残留応力、基材硬さが主な影響因子となっている。被膜の限界の寿命を得るためには被膜を(111)面に優先配向し、SKH51以上の基材硬度が必要であると考えられる。



a) 回折強度比：7 b) 回折強度比：270
 図 6 リング・オン・ブロック摩耗試験における被膜の損傷形態 (IP (SKH51))

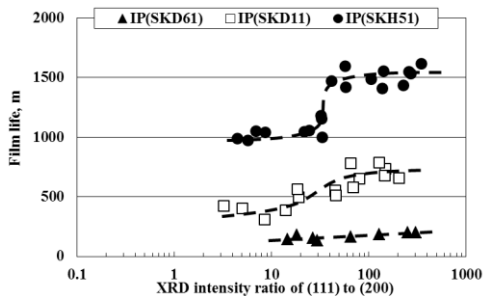


図 7 リング・オン・ブロック摩耗試験における被膜寿命と回折強度比の関係

以上より、基材の硬度を向上させる窒化処理と硬質膜被覆を組み合わせさせた複合表面改質でも、被膜を(111)面に優先配向することにより被膜寿命が延長すると考えられる。そこで、TiN 複合表面改質材を作製し、被膜寿命の評価を行った。

残留応力は他の基材とほぼ同じ値で、回折強度比の増加とともに増加した。臨界荷重 L_c は他の基材より高い値であった。

MSE 試験の摩耗率と回折強度比の関係を図 8 に示す。摩耗率は IP とほぼ同じ値であり、回折強度比の増加とともに減少し、回折強度比が 10 以上ではほぼ一定の値となっている。

リングオンブロック摩耗試験の結果を図 9 に示す。被膜の回折強度比が 100 以上ではスクラッチングが発生せず摩耗が進行し、約 1500m と被膜の限界の寿命が得られた。よって、TiN 複合表面改質でも(111)面に優先配向したものは長寿命となることが分かった。

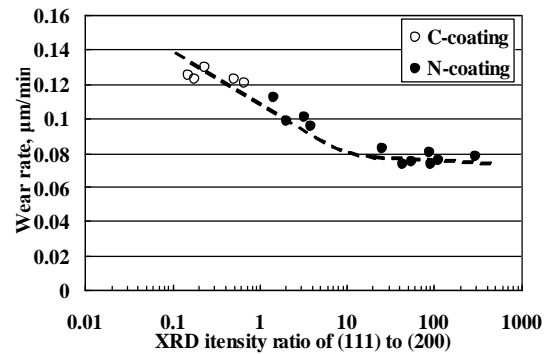


図 8 MSE 試験の摩耗率と回折強度比の関係 (複合表面改質膜)

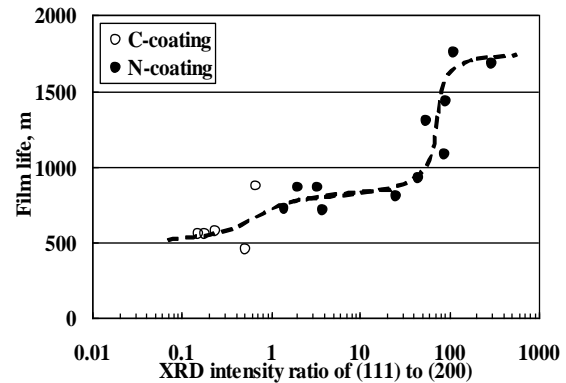


図 9 リング・オン・ブロック摩耗試験の被膜寿命と回折強度比の関係 (複合表面改質膜)

アルミニウム金型の加工金型・工具であるプレス金型、鍛造金型や切削工具などの使用される環境は、多くの場合大気中であり、アルミニウム酸化物を主体とする摩耗粉を生じて、少しずつ表面から材料が取り去られる形で摩耗が進行し、寿命になる場合が多い。しかし、押し出しダイスのベアリング面に見られるように、酸素の供給が不十分となりアルミニウム合金の移着が発生する場合があります。その場合には、大気中しゅう動試験だけによる寿命評価は適切ではないと考えられる。

そこで、TiN 複合表面改質膜について、酸素の供給が不十分となり相手材であるアルミニウム合金が移着する場合を想定し、窒素雰囲気下での無潤滑摺動試験による寿命評価も行い、摺動性能に及ぼす基材の焼戻しの効果について調べた。

試験部は気密シールを施したチャンバ内に置いてあり、脱水器を通した高純度窒素を流して試験を行った。試験条件として、荷重

250 N, すべり速度 0.1 m/s 一定とし, 設定距離まで摺動させた後, ブロック試験片へのアルミニウム合金の移着量を電子天秤により測定し, 損傷の観察は移着したアルミニウム合金を 5 % NaOH 水溶液で溶解除去し, 金属顕微鏡および SEM により行った。

アルミニウム合金の加工金型・工具の表面のおかれる雰囲気条件を正確に把握することは難しいが, 酸化雰囲気にある場合と, 酸素の供給が不十分となる場合の間にあり, 実験室での改質面の評価には, 雰囲気としてこの両者を考える必要がある。

窒素雰囲気中ではあるすべり距離まではほとんど被膜は損傷を受けないが, 被膜にいったん損傷が発生すると, しゅう動方向下流側へ急速に進展する特徴的な形態を示す。この損傷は大気中しゅう動試験時に見られたマイクロチップングよりも大きな貝殻上の損傷(マクロチップング)である。すなわち, 窒素中摺動試験における損傷は大気中摺動試験時に発生する基材とともに被膜が削り取られるスクラッチングとは異なり, 被膜自体の破壊と被膜と基材との界面に生じるクラックによるものである。

被膜寿命は設定したすべり動距離で試験をやめ, 移着層を溶解除去した後, 被膜表面を観察し, 大きさ 100 mm 以上のマクロチップングが観察されるすべり距離と定義した。図 10 に被膜寿命と基材の焼き戻し時間の関係を示す。DM-0 の被膜寿命は IP-0 とほぼ同じであるが, 焼き戻しを施すことにより DM の被膜寿命は向上し, DM-0 に比較して DM-4 で約 3 倍, DM-8 で約 4 倍, DM-16 で約 10 倍となった。(IP, DM の後の数字は基材の焼き戻し時間を表す。) また, IP についても焼き戻しを行うことで被膜寿命は向上し, IP-0 と比較して 4~7 倍の被膜寿命となるが 4 時間以上の焼き戻しでは被膜寿命にあまり差はなかった。

大気中, 摩耗領域における被膜寿命を図 11 に示す。焼き戻し時間が 2 時間以上では被膜寿命にあまり差はないが DM-16 では DM-2, 4, 8 に対し約 10 % 被膜寿命が短くなっている。また, IP については焼き戻しを行うことで被膜寿命が短くなっている。

実際のアルミニウム合金を相手材とする金型・工具・機械部品の置かれる状況は同合金が移着をする場合と摩耗が進行する場合の両極端の間に分布しているものと考えられる。本研究のように窒化後に水素中で適切な焼き戻し(例えば, 823 K で 4~8 時間)を行った TiN 複合表面改質膜は, 金型・工具の表面改質として長寿命を示すことが予測できる。

以上のことより, (111)面に優先配向した窒化チタン複合表面改質膜により, 成形プレス用金型の寿命延長が期待できる。また, 押

出しダイスについては, 基材に 10 時間以上の焼き戻し処理を行うことにより被膜寿命が数倍に延長することが期待できることが分かった。

被膜の結晶配向が特性に及ぼす影響については, TiN 膜以外の被膜についても同様の効果があると考えられ, 今後の研究が望まれる。

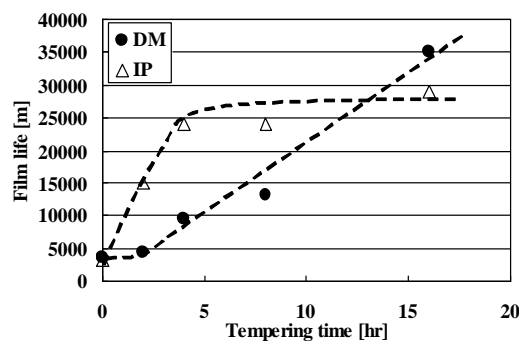


図 10 被膜寿命と基材焼き戻し時間の関係 (窒素中試験)

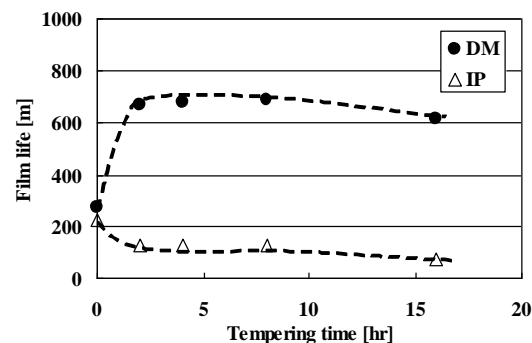


図 11 被膜寿命と基材焼き戻し時間の関係 (大気中試験)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Y. Haruyama, S. Kawamura, J. Ishii, N. Horikawa, Performance Evaluation of TiN Duplex Coated Alloy Tool Steel Sliding Against an Aluminum Alloy under a Transfer Condition, Tribology International, 査読有, 掲載決定
- ② 石井淳哉, 春山義夫, 河村新吾, 堀川教世, 岩井善郎, (111)面に配向した窒化チタン膜を被覆した工具鋼の性能評価, トライボロジスト, 査読有, 56 巻, 2011, 514-522

- ③ 春山義夫, 河村新吾, 石井淳哉, 堀川教世, 窒化チタン複合表面改質膜のアルミニウム合金との移着条件下でのしゅう動における寿命向上, 日本機械学会論文集 (C 編), 査読有, 76 巻, 2010, 2704-2711
- ④ J. Ishii, Y. Haruyama, S. Kawamura, N. Horikawa, Y. Iwai, Tribological Performance evaluation of (111) preferred oriented TiN duplex coatings, Wear, 査読有, Vol. 267, 2009, 2173-2178

[学会発表] (計 9 件)

- ① 春山義夫, (111)面に配向したTiN膜のトライボロジー特性, 日本機械学会北陸信越支部総会・講演会, 2012.3.5, 金沢市
- ② Y. Haruyama, S. Kawamura, J. Ishii, N. Horikawa, Performace evaluation of TiN duplex coating sliding against an aluminum alloy under a transfer condition, Proceedings of the 4th Asia International Conference on Tribology, 2010.12.7, Perth, Australia
- ③ Y. Haruyama, S. Kawamura, J. Ishii, N. Horikawa, Y. Iwai, Tribological properties of the (111) preferred oriented TiN film under some wearing conditions, Proceedings of NORDTRIB 2010, 2010.6.11, Storforsen, Sweden
- ④ 加藤大貴, 春山義夫, 石井淳哉, 河村新吾, 堀川教世, 岩井善郎, 岩坪聡, 日本トライボロジー学会, (111)面に配向したTiN 膜のトライボロジー特性評価, 2010.5.17, 東京
- ⑤ J. Ishi, Y. Haruyama, S. Kawamura, N. Horikawa, Effects of film properties on tribological performance of TiN duplex coating, World Tribology Congress 2009, 2009.9.10, Kyoto

6. 研究組織

(1) 研究代表者

春山 義夫 (HARUYAMA YOSHIO)
 富山県立大学・工学部機械システム工学科・教授
 研究者番号：00019225

(2) 研究分担者

堀川 教世 (HORIKAWA NORIYO)
 富山県立大学・工学部機械システム工学科・准教授
 研究者番号：10363871
 岩坪 聡 (IWATSUBO SATOSHI)
 富山県工業技術センター・主幹研究員
 研究者番号：30416127