

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 5 月 31 日現在

機関番号：32619
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21560737
 研究課題名（和文）新規熱プラズマ CVD 法による優れた耐摩耗性セラミックコーティングと微構造
 研究課題名（英文）High wear resistance and micro structures of ceramic coatings fabricated by novel thermal plasma CVD method
 研究代表者
 清野 肇（KIYONO HAJIME）
 芝浦工業大学・工学部・准教授
 研究者番号：50281788

研究成果の概要（和文）：熱プラズマ CVD 法によって Wc-Co 切削工具に窒化チタン（TiN）膜と部分安定化ジルコニア（PSZ）を二層コーティングした切削工具を作製し耐摩耗特性と膜の微細構造の関係を明らかにすることを目的に研究を行った。水蒸気を酸化剤として用いる手法で、TiN/PSZ 二層膜の作製が可能になった。水蒸気の導入を段階的に増やした手法（段階噴霧）にすることで、耐摩耗性を向上させることが出来た。断面の微細構造観察から、切削性能の向上には TiN/PSZ 界面の密着性向上が特に重要であると考えられた。

研究成果の概要（英文）：To elucidate the relationships between wear resistance and microstructure of double layered ceramic coatings consisted of the partially stabilized zirconia / titanium nitride (TiN/PSZ) deposited on WC-Co cutting tools by thermal plasma CVD method, this research was carried out. TiN/PSZ double layer was successfully coated by using water vapor, which is introduced to the CVD equipment. When the amount of water was increased stepwise (step method), TiN/PSZ doubly coated sample showed a good wear resistance. The cross sectional microstructure observations showed that the increasing an adherence between PSZ and TiN layers effectively increased the wear resistance than by densifying the PSZ over coated layer.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1600000	480000	2080000
2010 年度	900000	270000	1170000
2011 年度	800000	240000	1040000
年度			
年度			
総計	3300000	990000	4290000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：熱プラズマ CVD，薄膜，耐摩耗性，アルコキシド溶液，超硬合金，微細構造，複合膜，二層膜

1. 研究開始当初の背景

これまでの工業的な窒化物，炭化物，ホウ

化物のコーティング研究では，原料にはほとんど塩化物ガスが使用されていた（B.H.

Park et al., Thin Solid Films, 348 (1999) 210-214 など多数). これらの塩化物ガスは比較的安価であるが, 副生成物として塩酸(HCl)ガスが発生することや塩化物イオンが製品に残留することが嫌われ, 他の原料が採られていた. そこで17, 8年前から金属有機化合物ガス(Ch. Tascher et al., Surface Coating and Tech., 98 (1998) 925-933 など)も使用され始めている. 研究分担者(嶋田志郎 北海道大学教授(当時), 2009年まで分担者)は, 14年程前に熱プラズマCVD法を利用し, 国内・外を通して初めてアルコキシド溶液を原料としたコーティング法を開発した. 以後, TiN単一相膜を始めとして複合膜, 多層膜, 組成傾斜膜コーティングに成功し, 8年前からはWC-Co超合金上に, TiAlNやTiBCNの複合膜, さらに, TiN膜をベースにしたTiN/SiNx二層膜コーティングにも成功した. これらの中でTiBCN膜, TiN/SiNx二層膜は非常に耐摩耗性に優れていた.

近年, 企業においてはTiN膜上にさらに酸化物をコートした二層膜に興味を持たれている. しかしながら二層目のコーティングにおいて, TiN膜を酸化させずに酸化物をコートすることは難しく, H₂O-CO雰囲気中で厳密に分圧制御したマイルドな酸化性条件で可能になるが, 難易度が高く高コスト化の原因となっている.

申請者らはこれまで, 熱プラズマ中へ水蒸気を噴霧する手法を開発し(水蒸気噴霧熱プラズマCVD法), 下地TiN膜の酸化を抑制して, TiN/安定化ジルコニア(PSZ)の二層膜の作製に成功した. この手法は世界で初めての技術と位置付けられる. しかしながら, 本手法の最適化は行われておらず, 膜の微構造と切削性能の関係は未解明であった.

一般的に膜の微構造と切削性能の間には大きな相関があるとされている. 膜の作製法の評価や, 膜の微細構造デザインの指針を立てるためにも微構造の解明は不可欠である.

2. 研究の目的

(1) 本研究の主要な目的は, 熱プラズマCVD法によるTiBCN複合膜およびTiN/PSZ二層膜の作製法の最適化による作製プロセスの確立, 耐摩耗性と膜の微構造の相関を明らかにすること, の2点である. 以上の目的のために具体的に行った項目を次に示す.

①熱プラズマCVD法によりWC-Co超合金へ耐摩耗性TiBCN複合膜を作製しTEM観察により膜の微構造解析を行った. この結果から膜の微構造と耐摩耗性の相関を明らかにした.

②①の結果を参考に, 微構造制御の視点からTiN/AlN, TiN/SiC二層膜コーティングを作製した. 原料にはTi-, Al-, Si-アルコキシド溶液を用い作製条件を決定した.

③TiN/PSZ二層膜を作製する. 熱プラズマ中へ様々なパターンで水蒸気を供給してTiNの酸化を抑制し, Zr-, Y-アルコキシドを酸化することで, 二層膜を作製した.

④②, ③で作製した膜の耐摩耗性と酸化特性を評価した.

(2) これらの研究に付随し, 膜を構成しているPSZおよびTiN等の窒化物の物性の検討やプラズマ中での窒化物形成反応を考察するための基礎的なデータを得るため, 実際に焼結体を作製し, 硬度や強度などの調査や, 非プラズマ下での窒化反応の調査など, 関連研究も行った.

3. 研究の方法

(1) 平成21年度

①原料溶液の検討

原料溶液は, トリエタノールアミン溶液で安定化されたTi-, Al-, Bi-アルコキシド各溶液(Ti-テトラエトキシド, B-トリブトオキシド, Al-トリブトオキシド, ヘキサメチルデシロキサン)とした. 無水エタノールでこの溶液の粘度を調整して, HPLC用ポンプ2台で一定の送入速度で熱プラズマ中へ噴霧した.

②熱プラズマのガス組成の最適化

Ar/N₂/H₂等ガスの混合気体から作り、流量は、それぞれ、4.5, 0 - 2, 0 - 2 L min⁻¹とした。

③プラズマ形状の検討

ノズルの口径・形・ガス圧が溶液の噴霧状態や液滴サイズ検討し最適な条件を決めた。

④ 基板

初期には主に Si 基板を用いた。実験条件がある程度最適化されたのち、WC-Co 超硬合金（住電精密（株）提供）を用い実験を行った。

(2) 平成 22~23 年度

① TiN/PSZ 二層膜の作製.

Y出発原料：Y₂O₃ドープ部分安定化ZrO₂ (PSZ)溶液の調整とプラズマ中への溶液噴霧。PSZのコーティング用原料溶液には、Y-トリブトキシドとZr-テトラブトキシドを用い、前年度同様にエタノールで粘度調整した。次にTiN膜上へのPSZ 膜のコーティングを行った。基板にはWC-Co超硬合金を使用し、i)と同様な組成の原料を用い、出発原料溶液とした。

上記の混合原料溶液をHPLCポンプで 0.05 ml min⁻¹熱プラズマ中へ送入し、溶液導入と同時にチャンバーの側面から様々な送入パターンで水蒸気を導入し、TiN/PSZ二層膜作製に対する最適送入パターンを決定した。

② TiN/PSZ 二層膜の評価

薄膜XRD回折, FE-SEMにより微構造観察評価を行った。平成 21 年度と同様に、住電精密（株）にて“Crank 磨耗”と“Flank 磨耗”から耐摩耗性を評価した。これと同時に、住電精密が市販しているTiN/Al₂O₃二層膜の耐摩耗性を比較した。

これらの実験は適宜行ったが、申請者の異動に伴う実験装置の制限のため、22年度は膜の作製と磨耗試験を行い、23年度には微細構造観察を主に行った。

4. 研究成果

本研究において従来の水蒸気噴霧法を改良することで、優れた耐摩耗性を有する

TiN/PSZ 二層膜を作製できた。ここではこの二層膜の研究における成果を中心に示す。

原料溶液には Ti-イソプロポキシド、Zr-テトラブトキシド、Y-トリブトキシドを用いエタノールとトルエンで粘度を調整した。プラズマ出力などの作製条件は Table 1 に示した。基板には主に WC-Co 超硬合金を用いた。PSZ 層を作製する際、原料溶液の酸化剤として水を用いた。水は熱プラズマトーチの横から直接噴霧する形式で導入した。水を導入する際、Fig. 1 で示したように一定速度で導入 (constant), 段階的に増やす (step-wise), の2種類の方法で導入した。

超硬合金 (WC-Co) 基板上に作製した TiN/PSZ 二層膜の表面と断面の SEM 写真を Fig. 2 に示した。一定 (constant) 法で作製した試料では、最表面である PSZ 層は緻密になっていた。断面は二層を構成していることがわかるが、下地である TiN 層が若干粗密になっているところが見受けられた。

Table 1
Conditions for coatings by thermal plasma CVD.

Plasma gases	Ar/N ₂ /H ₂ (L min ⁻¹)	35/4.5/0 - 0.5
Plasma generation	Torch power (kW)	15
	Frequency (MHz)	4
Chamber size		0.3 m ³
Substrates		Si (100),
		WC(NbC)-Co
Deposition temperature (°C)		700
Deposition time		10 min for TiN layer;
		20 min for PSZ layer
Deposition pressure (Torr)		400
Feed rate of alkoxide solutions (mL min ⁻¹)		0.1
Feed rate of H ₂ O (mL min ⁻¹)		0.01-1.0

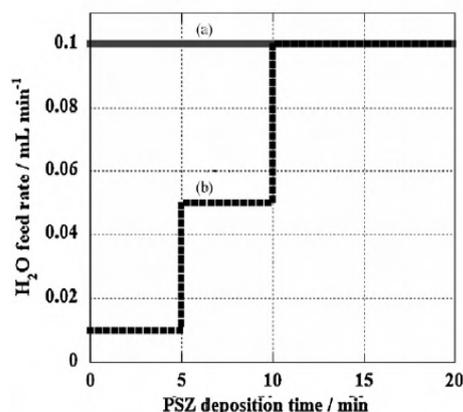


Fig. 1. Constant (a) and step-wise (b) water supply patterns.

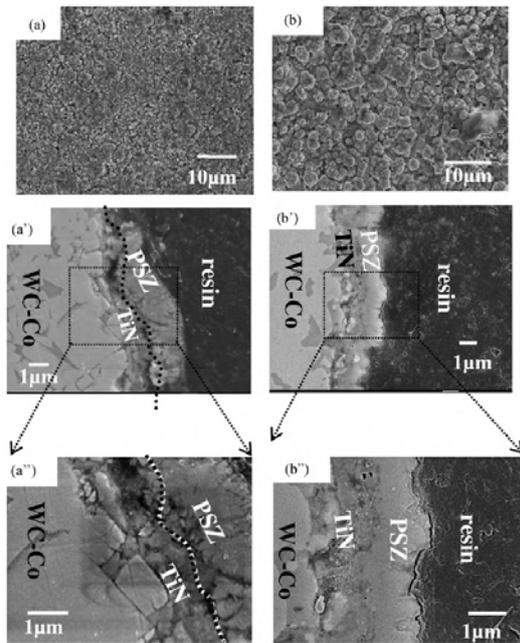


Fig. 2 SEM images of surfaces and cross-sections of double-layers TiN/PSZ on WC-Co: (a-a') constants supply, (b-B' step-wise supply. A'' and b'' are magnified cross sectional images of a' and b', respectively.

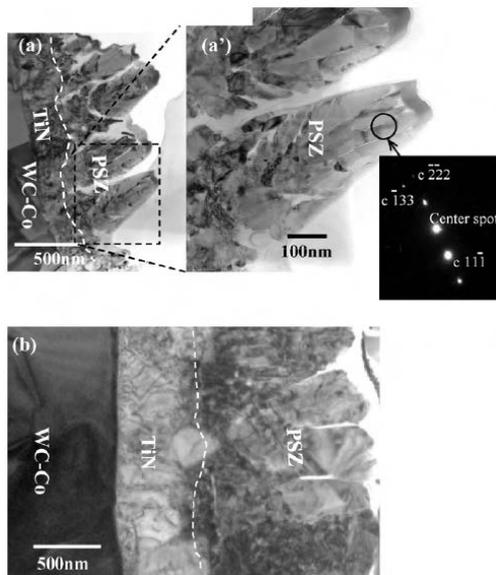


Fig. 3 Cross-sectional TEM images of double-layer TiN/PSZ films deposited on WC-Co(a and a') constant supply and; (b) step-wise supply. SADP at location shown by a circle is included in (a')

段階導入 (step-wise) 法で作製した試料では、最表面は一定法で作製した試料より荒くなっていた。断面は二層を構成しており、一定法より下地の TiN が若干緻密になっていた。Fig. 3 には Fig. 2 と同じ作製条件の試料の TEM 観察結果を示した。この観察から、

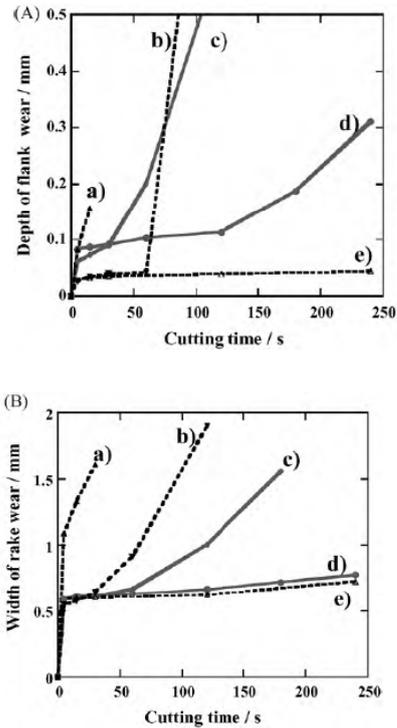


Fig. 4. Wear resistance of double layer TiN/PSZ films deposited on WC-Co: (a) flank wear (B) rake wear. (a)WC-Co(b) thermal CVD-TiN (c) TiN/PSZ formed by constant supply, (d)TiN/PSZ formed by

一定条件で作製した試料より、段階導入試料の方が、下地の TiN 膜が緻密であり TiN と PSZ の界面が明瞭かつ密着していることがわかった。

磨耗試験の結果をFig. 4 に示す。横軸は磨耗試験の時間、縦軸は磨耗された部分の幅を示す。低い位置で横に伸びるほど耐摩耗性が高いことに相当する。(a)はコートなしのWc-Co合金であり(b)はTiNのみのコート、(c) (d)は本研究で作製した試料であり(c)一定導入(d)段階導入条件である。(e)は企業にて試作されているTiN/Al₂O₃膜である。多少の前後はあるが、耐摩耗性は(a)<(b)<(c)<(d)<(e)の順であった。本研究で作製した二層膜(cおよびd)は通常のTiN単層膜より優れた耐摩耗性を示した。また(d)段階導入試料は(c)一定導入試料より耐摩耗性に優れることが明らかになった。特にクレーター磨耗においては(Fig. 4 (B))現在企業にて試作段階である、TiN/Al₂O₃膜と本研究での段階導入試料の耐摩耗性はほとんど同じ

であり、非常に優れていることが分かった。

微細構造観察から(c)一定導入試料は最表面のPSZ相は緻密だがTiN/PSZ間の界面は粗密、(d)段階導入試料は逆に最表面のPSZ相は粗密だがTiN/PSZ間の界面は緻密になり密着していた。磨耗試験結果とあわせて考えるとTiN/PSZ界面の密着性向上が耐摩耗性を向上の鍵となると考えられる。

以上の結果をまとめると、

熱プラズマCVD法によりアルコキンド溶液を原料に用い、水を酸化剤として用いることでTiN/PSZ二層膜を作製できた。

水をプラズマ中に導入する際、導入量を段階的に増やす手法により、TiN/PSZ間が密着した二層膜を作製できた。

段階的に増やす手法で作製した試料では、市販のTiN単層膜試料より優れた耐摩耗性を示し、試作段階であるTiN/Al₂O₃二層膜試料に近い耐摩耗性を示した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

1. Hajime Kiyono, Yuho Miyake, Yusuke Nihei, Tomoki Tumura and Shiro Shimada, "Fabrication of Si₃N₄-based composite containing needle-like TiN synthesized using NH₃ nitridation of TiO₂ nanofiber", Journal of the European Ceramic Society, 査読有, 32(7), 1413-1417, 2012, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.008
2. Hajime Kiyono, Tomoki Tsumura, Tateki Kiyono, Masahiro Toyoda, Shiro Shimada, "Formation of needle-like titanium oxynitride particles through nitridation of hydrated titanates", Ceramics International, 査読有, 37(6), 1813-1817, 2011, doi:10.1016/j.ceramint.2011.03.003
3. Mariko Ando, Itaru Oikawa, Yasuto Noda, Shinobu Ohki, Masataka Tansho, Tadashi Shimizu, Hajime Kiyono, Hideki Maekawa, "High field O-17 NMR study of defects in doped zirconia and ceria", Solid State Ionics, 査読有, 192(1), 576-579, 2011, doi:10.1016/j.ssi.2010.04.024
4. Itaru Oikawa, Mariko Ando, Yasuto Noda, Koji Amezawa, Hajime Kiyono, Tadashi Shimizu, Masataka Tansho and Hideki Maekawa, "Defects in scandium doped barium zirconate studied by Sc-45 NMR", Solid State Ionics, 査読有, 192(1), 83-87, 2011, doi:10.1016/j.ssi.2010.04.025
5. Takanori Sakamoto, Shiro Shimada, Hajime Kiyono, Jiro Tsujino, Isao Yamazaki, "Water vapor-controlled thermal plasma chemical vapor deposition of double-layered TiN/PSZ coatings on Si and WC-Co substrates", Materials Science and Engineering: B, 査読有, 172 (2), 201-206, 2010, doi:10.1016/j.mseb.2010.05.010
6. Hajime Kiyono, Toshiki Sakai, Mari Takahashi, Shiro Shimada, "Thermogravimetric analysis and microstructural observations on the formation of GaN from the reaction between Ga₂O₃ and NH₃", 査読有, Journal of Crystal Growth, 312(19), 2823-2827, 2010, doi:10.1016/j.jcrysgro.2010.06.021
7. T. Akashi, T. Shimura, H. Kiyono, "Liquid-phase oxidation joining of Ytria-Stabilized Zirconia via Al/Fe-Cr alloy interlayers", ECS Transaction, 査読有, 25 (25), 147, 2010, http://dx.doi.org/10.1149/1.3315804
8. Susumu Nakayama, Takamitsu Watanabe, Taro Asahi, Hajime Kiyono, Yan Lin Aung, Masatomi Sakamoto, "Influence of rare earth additives and boron component on electrical conductivity of sodium rare earth borate glasses", Ceramics International, 査読有, 36[8], 2323-2327, 2010, doi:10.1016/j.ceramint.2010.07.026
9. Takaya Akashi, Miho Kasajima, and Hajime Kiyono, "Resistance to Active Oxidation of Sol-Gel HfO₂ Coated SiC Polycrystal", ECS Transaction, 査読有, 16 (44), 185, 2009, http://dx.doi.org/10.1149/1.3224755
10. Shiro SHIMADA, Anongsack PASEUTH and Hajime KIYONO, "Coating and spark plasma sintering of nano-sized TiN on alumina particles of different size, shape and structure", Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 117, 47-51, 2009, doi:10.2109/jcersj2.117.47
11. Shiro SHIMADA, Yusuke FUJI, Hajime KIYONO, Jiro TSUJINO and Isao YAMAZAKI, "Deposition and wear resistance of composite TiBC-SiC coatings on Si wafer by thermal plasma CVD", Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, 117, 415-420, 2009, doi:10.2109/jcersj2.117.415
12. Wang, Y. T., Yamamoto, Y., Kiyono, H., Shimada, S., "Effect of Ambient Gas and Temperature on Crystallization of Boron Nitride Spheres Prepared by Vapor Phase Pyrolysis of Ammonia Borane", J. Am. Ceram. Soc., 査読有, 92(4), 787-792, 2009, DOI : 10.1111/j.1551-2916.2009.02941.x

13. Osamu Tanaike, Hajime Kiyono, Shiro Shimada, Masahiro Toyoda, and Tomoki Tsumura, "Ammonia-treated Titania as an Anode Material of Lithium-ion Battery with High-rate Capability", ECS Transaction, 査読有, 16 (29), 151, 2009, <http://dx.doi.org/10.1149/1.3115317>
14. Noritake, Y., Kiyono, H., Shimada, S., "Preparation and corrosion of mullite thin film on β -sialon ceramics", Key Engineering Materials, 査読有, 403, 135-138, 2009, 10.4028/www.scientific.net/KEM.403.135
15. Kiyono, H., Shimada, S., "In-situ synthesis and mechanical properties of TiN-Si₂N₂O-Si₃N₄ composites", Key Engineering Materials, 査読有, 403, 227-230, 2009, 10.4028/www.scientific.net/KEM.403.227

[学会発表] (計9件)

1. 清野 肇・松田 悠弥・島田 敏宏・安東 真理子・及川 格・前川 英己・後藤 敦・清水 禎・Pierre Florian・Dominique Massiot・中山 享, アパタイト型ランタンケイ酸塩における酸素-17NMR測定, 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム, 口頭, 北海道大学高等教育推進機構, 2011, 09, 09
2. 松田 悠弥・勝山陽介・清野 肇・島田 敏宏, Si₃N₄系セラミックスと電解質融液の濡れ性の評価, 日本セラミックス協会第24回秋季シンポジウム, 口頭, 北海道大学高等教育推進機構, 2011, 09, 08
3. 勝山陽介, 清野肇, 島田敏宏, 多孔質セラミックスを用いた電気化学プロセスによるCO₂濃縮の実験的検討, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 口頭, (岡山コンベンションセンター), 2011, 01, 11
4. 酒井利基, 清野肇, 島田敏宏, 嶋田志郎, 酸化ガリウムのアンモニア窒化による窒化ガリウムナノ粒子とミリサイズ単結晶の作製, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 口頭, (岡山コンベンションセンター), 2011, 01, 11
5. 三宅悠帆, 清野肇, 島田敏宏, 嶋田志郎, 針状窒化チタン-窒化ケイ素複合体の作製と窒化ケイ素相の α - β 転移, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 口頭, (岡山コンベンションセンター), 2011, 01, 11
6. 大橋利正, 清野肇, 嶋田志郎, 島田敏宏, 水素製造のためのNi系触媒を担持した中空BN球の作製, 第49回セラミックス基礎科学討論会, 口頭, (岡山コンベンションセンター), 2011, 01, 11
7. 道見雄哉, 寺澤知潮, 大伴真名歩, 清野肇, 島田敏宏, グラファイトへの水素付加およびグラファンの大量合成, 第37回炭

素材料学会年会, 口頭, 姫路市民会館, 2010, 12, 01-03

8. 宮本佐和子, 長谷川哲也, 酒井利基, 清野肇, 高橋博之, 米澤徹, 島田敏宏, 固体原料CVD法による酸化亜鉛ナノロッドと金ナノ粒子触媒効果, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会, 口頭, 長崎大学文教キャンパス, 2010, 09, 14-17
9. 清野肇, 酒井利基, 嶋田志郎, "NH₃雰囲気熱重量測定と微細構造観察による β -Ga₂O₃からGaNへの窒化における反応機構の解明", 熱測定討論会, 口頭, 東京, 2009, 9, 30

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:
〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清野 肇 (KIYONO HAJIME)

芝浦工業大学・工学部・准教授

(申請時~2010年度: 北海道大学大学院・工学研究科・助教)

研究者番号: 50281788

(2) 研究分担者

嶋田 志郎 (SHIMADA SHIRO)

北海道大学大学院・工学研究科・教授

(申請時~2009年度まで)

研究者番号: 90002310

(3) 連携研究者

()

研究者番号: