

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04720

研究課題名(和文) ナノ複相構造膜の高温劣化機構解明による超耐熱性硬質保護膜の創製

研究課題名(英文) Creation of super heat-resisting hard coatings by elucidation of mechanisms of deterioration at high temperature for nanocomposite coatings

研究代表者

野瀬 正照 (Nose, Masateru)

富山大学・都市デザイン学部・都市デザイン学部シニアアドバイザー

研究者番号：70269570

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：CrN/SiCNナノ複相構造膜の高温熱処理による劣化メカニズムを解明した。膜中に鉄が拡散すると非晶質SiCN相が分解されると共に、CrN微結晶が粗大化し、膜の硬度や耐酸化性が著しく低下する。炭化物生成自由エネルギーの観点からSiCN相の分解を抑制できる元素を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：高い硬度と優れた耐酸化性を有するナノ複相構造膜が、珪化物を形成しやすい金属元素の高温拡散により、容易に非晶質相が分解され、微結晶相の急激な粗大化が急激に進むことを見出した。非晶質相の分解と微結晶相の粗大化のメカニズムを解明するとともに化学熱力学計算により説明した。

社会的意義：金属加工で用いられる硬質薄膜では、従来の高硬度と優れた耐酸化性という指標だけでは不十分であり、被削材等を構成する金属元素との反応の抑制が重要であることを示した。得られた成果に基づき、高硬度(40GPa)・高耐酸化性(1200K×1h)に加えて化学的安定性にも優れた、より実用性に優れたナノ複相構造膜を提案した。

研究成果の概要(英文)：We have elucidated a degradation mechanism of CrN/SiCN nanocomposite coatings by annealing at high temperature: when Fe atoms diffuse into the CrN/SiCN coatings, decomposition of a-SiCN phases arise and result in remarkable grain growth of CrN nano-crystalline. By the series of these reactions, the hardness and oxidation resistance of the coatings deteriorate remarkably. From the view point of Gibbs free energy of reaction for the formation of metal carbides, an element has been found out that can retard the decomposition of a-SiCN phases.

研究分野：材料工学、薄膜材料工学

キーワード：ナノ複相構造膜 ナノコンポジット膜 硬質薄膜 耐酸化性 窒化物 炭化物 微細組織

1. 研究開始当初の背景

(1) 従来の硬質保護膜の研究対象

機械工具等に用いられる硬質薄膜の研究開発対象は、TiN や CrN, CrAlN などの 2 元系あるいは 3 元系金属窒化物膜から、現代ではより耐熱・耐酸化性に優れるナノ複相構造膜へと移行してきた。最近では MN/SiCN 系や MN/SiON 系 (M=遷移金属)などのナノ複相構造硬質膜が数多く研究されている()。

(2) ナノ複相構造膜に関する従来の研究手法

従来、硬質保護膜の研究にあたっては、成膜のまま状態での物性値や耐酸化性など、単純化したモデルに基づく評価法だけに依拠する傾向があった。ナノ複相構造膜研究においても、成膜のまま状態での機械的性質や耐酸化性については多くの研究がある。しかし、切削工具など実用時の高温状態では、酸化だけでなく、膜と接する物体を構成する元素、とくに Fe などの金属元素と膜との間の反応・拡散現象の同時並行的発生が予想される()。しかし、この金属元素の拡散との反応に対する膜の(化学的安定性を含む)耐熱性について系統的な研究はほとんどなされてこなかった。

2. 研究の目的

(1) ナノ複相構造膜の高温劣化メカニズムの解明

高い耐熱性・耐酸化性が当然とされてきたナノ複相構造膜が想定される耐熱温度よりも低い温度でなぜ酸化されどのように劣化するのかを明らかにすることを目的とする。このナノ複相構造膜の高温劣化メカニズムの解明とともに、非晶質相の結合状態および複合膜の微細組織と耐熱性・耐酸化性との関係を解き明かすことも同時に目指した。

(2) 高い化学的安定性と耐熱・耐酸化性を有する硬質保護膜の創製

これらの高温劣化メカニズムの解明により、1000 °C の高温でも膜と接する金属元素と反応し、膜組織が分解しないように非晶質炭窒化ケイ素相の結合状態と微結晶相の分散状態等を最適化し、超耐熱・耐酸化性ナノ複相構造膜を創製することが最終的な目的である。

3. 研究の方法

(1) 試料作製方法

成膜には 2 種類の成膜装置を使用した。一つは PLD (パルスレーザー堆積) 装置、他の一つは FTS (対向ターゲット式スパッタ) 装置である。前者を主に SiCN 膜の作製に、後者は主に MeN/SiCN (Me=Cr, Mo, Zr, Al など) 複相構造膜の作製に、それぞれ用いた。基板には Si ウェハおよび鏡面研磨した HSS (高速度鋼) を用いた。膜厚は 1~2.5 μm であった。得られた薄膜試料の一部は、大気中または 100Pa ~ 2 × 10⁻⁴Pa の真空中で 800K ~ 1300K の温度範囲で所定時間熱処理を施した。

(2) 評価方法

試料の機械的性質はナノインデンテーション装置により評価した。膜の組成は SEM EDS 装置もしくは XPS 装置を用いて分析した。膜の結合状態は XPS 装置を、微細組織および結晶構造については透過型電子顕微鏡 (TEM) および一部の試料については走査型透過電子顕微鏡 (TEM/STEM) をそれぞれ用いて微細組織の観察・分析を行った。

4. 研究成果

(1) CrN/SiCN 膜の高温劣化メカニズムの解明

Cr 濃度の異なる SiCN 膜および CrN/SiCN 膜を計 4 種類作製した。高速度鋼基板上に作製したそれらの膜の組成およびインデンテーション試験の結果を纏めて表 1 に示す。#1 および #2 の膜は成膜のまま状態でのインデンテーション硬さ H_{IT} が 21~22GPa と低かった。これは非晶質 SiCN 相が占める堆積割合が大きく、ナノ複相構造を有していないことが示唆される。#3 および #4 の膜では、Cr 濃度、すなわち CrN 微結晶相の割合が十分に増加し、成膜のまま状態での H_{IT} が約 30GPa となった。なお、高分解能 TEM 観察により少なくとも #4 の膜はナノ複相構造を有することを確認した。

表 1 高速度鋼基板上に成膜した各種 (CrN) /SiCN 膜の組成と機械的性質 (成膜のまま)

記号	組成(at%)					膜厚 μm	機械的性質			
	Cr	Si	C	N	O		H_{IT} /GPa	E_{IT}/GPa	H_{IT}/E_{IT}	$t_{IT}(\%)$
#1		30.6	17.7	50.7	1.0	3.02	21.1	202	0.104	67
#2	13.4	20.2	14.6	51.6	0.2	2.63	22.5	212	0.106	69
#3	30.7	12.0	8.7	47.6	1.1	3.00	28.2	316	0.089	67
#4	37.6	8.4	6.7	46.1	1.3	2.97	32.2	331	0.097	70

#1, #3 および #4 の試料について、大気中 1100K × 1 時間の熱処理を行い、熱処理後の膜の断面を TEM により観察した。その結果を図 1 に示す。SiCN 膜と HSS 基板との界面において析出物が観察され、Fe-Si 化合物であることが分かった。この Fe-Si 化合物の形成は基板海面付近にとどまっておらず、Fe の拡散が膜中にさほど進行していないことがわかる。しかし、CrN 微結晶を含む #3 膜では、基板界面から膜厚の約 3分の2 程度まで結晶粒の粗大化が進行しており、その部分には CrN の他に Cr 炭化物の存在が確認された。さらに #4 では、結晶粒の粗大化が膜全体に拡がり、Cr や Fe の酸化物も検出された。そこで、#4 を HSS 基板および

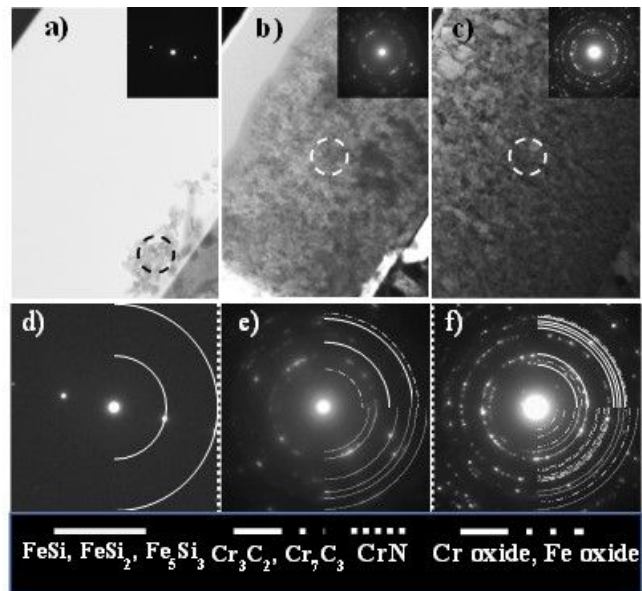


図 1 試料#1(a, d)、#3(b, e)および#4(c, f)を大気中 1100K × 1h 熱処理した後の断面 TEM 像および SEAD 図形

Si 基板上に成膜した試料について、大気中および真空中にて 1100K × 1h 熱処理した後の組成とインデンテーション硬さを調べた。それらの結果を表 2 に示す。大気中熱処理よりも真空中熱処理した膜 (#4HV) の場合、ほとんど酸化されていないにもかかわらず硬さの低下が著しい。また膜中の Fe 濃度は大気中熱処理後の膜 (#4HA) の約 2 倍であった。これらの試料を断面 TEM 観察した結果、真空中で熱処理した膜中には Fe のケイ化物および Cr の炭化物がより多く検出された。一方で Si 基板上の

膜 (#4SA) は酸化の程度も低いことから、この CrN/SiCN 膜は本質的には耐酸化性に優れる膜であるにも関わらず、Fe の膜中への拡散 / 反応の結果、耐酸化性が著しく低下したことが分かる。この結果から、同膜を切削工具用保護膜として使用した場合には、顕著な拡散摩耗が発生し、実用上の大きな障害となることが予想される。

表 2 異なる基板上に成膜した #4 CrN/SiCN 膜の成膜のまま状態、および各種雰囲気下で 1100K × 1 h 熱処理後の組成と機械的性質の比較

試料 ID	基板	熱処理雰囲気 気雰囲気	組成 (at%)						H_{IT} GPa
			Cr	Si	C	N	O	Fe	
#4H		成膜のまま	37.6	8.4	6.7	46.1	1.3	0.0	32.2±0.5
#4HA	HSS	大気中	35.7	3.8	5.3	18.3	24.6	12.4	20.5±0.3
#4HV		真空中	33.4	3.6	6.0	29.6	3.0	24.4	15.8±0.2
#4S	Si	成膜のまま	37.2	8.2	6.9	46.1	1.6	0.0	31.8±0.1
#4SA		大気中	36.3	8.1	5.2	36.5	13.9	0.0	27.9+1.0

以上の実験結果を総合し、CrN/SiCN ナノ複相構造膜中への Fe の拡散による劣化メカニズムを説明する。図 2 に、所定の濃度の CrN を含む CrN/SiCN ナノ複相構造膜の平面図を模式化して示す。成膜のまま状態では、粒径が数 nm ~ 約 10nm のナノコラム状の CrN 微結晶を厚さ 1-2nm の非晶質 SiCN 相が取り囲む構造を有しており、高温にて酸素が膜表面から拡散しても SiCN 相が CrN 相を保護する役目を果たす。しかし、膜中に Fe が拡散すると Si C N の結合が断ち切れ、Fe ケイ化物が形成される。Si との結合が切れた C と Cr が結合して Cr 炭化物ができ、SiCN 相の分解が急激に進行する。このため SiCN 相に拘束 / 保護されていた CrN 微結晶相が再結晶 / 粗大化すると考えられる。その結果、硬度および耐酸化性が著しく低下すると考えられる。

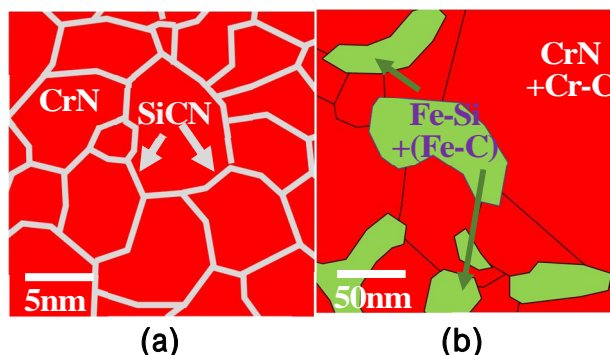


図 2 CrN/SiCN 膜の成膜のまま状態(a)および高温熱処理後(b)の微細組織の模式図

以下 (2) および (3) の内容は後日公開予定

(2) 高温劣化が少ない MeN/SiCN ナノ複相構造膜の探究

(3) 耐熱性 / 耐酸化性に優れた新規ナノ複相構造硬質保護膜の創製

< 引用文献 >

J. Musil: Surface and Coatings Technology 125, 1-3 (2000) 322-330

Jorge A. Olortegui-Yume and Park Y. Kwon: Journal of Manufacturing Process, 9 (2007) 47-60

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hatakeyama Masahiko, Tsuchiya Taiki, Lee Seung-won, Matsuda Kenji, Aoi Yoshifumi, Nose Masateru	4. 巻 63
2. 論文標題 Influence of Iron Diffusion on the Oxidation Resistance of CrSiCN Hard Coatings	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 422 ~ 429
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MA2022014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤太一、土屋大樹、李 昇原、松田健二、池野 進、野瀬正照
2. 発表標題 MeN-SiCN複合膜(Me=遷移金属)の耐熱性
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊藤太一、李 昇原、土屋大樹、松田健二、池野 進、野瀬正照
2. 発表標題 高温下におけるCrN-SiCN複合膜の劣化メカニズムについて
3. 学会等名 日本顕微鏡学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上井泰成、伊藤太一、土屋大樹、李 昇原、松田健二、青井芳史、池野 進、野瀬正照
2. 発表標題 Zr(Al)SiCN膜の耐酸化性に対するAl添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部連合講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上井泰成、伊藤太一、土屋大樹、李 昇原、松田健二、青井芳史、池野 進、野瀬正照
2. 発表標題 Zr(Al)SiCN膜の耐酸化性
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竹中 達貴、野瀬 正照、青井 芳史
2. 発表標題 パルスレーザー堆積法によるSiCN薄膜の作製と評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大庭 優輝、伊藤 公秀、野瀬 正照、青井 芳史
2. 発表標題 電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマスパッタリング法によるSiCN薄膜の作製と評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 伊藤太一、櫻井亨彦、土屋大樹、李 昇原、松田健二、池野 進、野瀬正照
2. 発表標題 高温下におけるCrN-SiCN複合膜と高速度鋼基板の反応
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤太一、土屋大樹、李 昇原、池野進、野瀬正照、松田健二
2. 発表標題 SiCNを複合化した遷移金属窒化物膜の耐熱性
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会 北陸信越支部 令和3年度 総会・連合講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河原碩仁・伊藤公秀・青井芳史・野瀬正照
2. 発表標題 パルスレーザー堆積法により作製したSiCN薄膜の構造と機械的性質
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022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	松田 健二 (Matsuda Kenji) (00209553)	富山大学・学術研究部都市デザイン学系・教授 (13201)	
研究分担者	畠山 賢彦 (Masahiko Hatakeyama) (30375109)	富山大学・学術研究部都市デザイン学系・准教授 (13201)	
研究分担者	青井 芳史 (Yoshifumi Aoi) (70298735)	龍谷大学・先端理工学部・教授 (34316)	

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
---------	---------