

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820012

研究課題名(和文) マルチスケール表面構造制御による高機能セラミックスコーティング法の開発

研究課題名(英文) Development of high-functionally ceramic coating technique by tailoring surface structure

研究代表者

中谷 正憲 (Masanori, Nakatani)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80581553

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：成膜中の基板姿勢制御により表面にスケールの異なる微細構造を付与するセラミックスコーティング技術を確立するとともに、その摩耗特性を評価した。また、セラミックスコーティングの密着性改善についても検討した。基板を面外方向に回転させながら成膜を行うことによって、サブナノメートルオーダーの島状構造およびその表面には数十ナノメートルオーダーの凹凸を有するTiN薄膜を作製することができた。その表面性状を制御することによって、平滑な薄膜に比べて摩擦・摩耗特性は大幅に向上した。また、成膜において組成傾斜層を設けることによって、密着性およびフレットング疲労特性を改善することが可能であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The deposition technique with controlling substrate posture was proposed in order to fabricate a ceramic film with multi-scale surface morphology. In an ion beam assisted deposition technique, a characteristic surface nanostructure can be formed on TiN film by the out-of-plane rotation of substrate. The surface nanostructure consisted of island-like structure with a sub-micrometer scale and fine granular structure was formed on the island-like structure. The wear behaviors of the nanostructured TiN films were investigated. The wear resistance can be improved by tailoring the surface morphology. In addition, inserting the compositionally graded layer between top film and substrate increased the film adhesive and fretting fatigue life.

研究分野：材料強度、表面改質、薄膜創製

キーワード：セラミックスコーティング 表面改質 摩擦 摩耗 密着性 フレットング疲労 表面構造

1. 研究開始当初の背景

切削加工やプレス加工においては、高効率化のための高速加工に加え、環境負荷低減のためのセミドライ加工への要求が高まっている。しかし、これらの加工法は工具や金型への機械的・熱的負荷が高く、寿命の低下や加工品質の劣化を招く恐れがあり、トライボロジー特性の向上が不可欠である。

トライボロジー特性は、接触する物体の硬さやその組み合わせにおける摩擦係数など物体の化学的・材料的な因子だけでなく、物体の表面粗さや構造など幾何学的な因子にも依存することが知られている。すでに、耐磨耗性の向上を目的としたセラミックスコーティング技術が多く実用化されているものの、コーティングの化学組成の制御のみではトライボロジー特性の改善範囲に限界がある。したがって、セミドライ加工のような過酷な条件でのトライボロジー特性を向上させるためには、セラミックスコーティングに加え、表面微細構造を付与する複合的な処理が有効となる。

微細構造形成技術として、マイクロマシニングやリソグラフィなどのトップダウンプロセスと蒸着や自己組織的手法などのボトムアッププロセスに大別される。工具や金型を対象とした場合、汎用マイクロマシニングではマイクロオーダーの加工が限界となる。一方、ボトムアッププロセスにおいてはナノレベルの表面構造の形成が可能であるが、構造体寸法に上限があり、ナノからマイクロメートルオーダーの中間的な寸法の微細構造を大面積に付与する技術は少ない。

ところで、生物の表面にはマルチスケールの微細構造が見られ、それにより生物固有の優れた特性を示すことが知られており、バイオミメティックに対する関心が高まりつつある。マルチスケールの表面微細構造を人工的に作製する場合、ボトムアッププロセスとトップダウンプロセスを組み合わせた複合的処理が必要であり、適用可能な素材やコーティングに制限がある上、時間的・経済的コストの増加も懸念される。

報告者は、成膜中の基材の姿勢制御による自己組織化を利用することによって、単一のプロセスの中で、表面に微細な幾何学的構造を有するセラミックスコーティングが可能であると考え、本研究課題の発案に至った。

2. 研究の目的

本研究課題においては、表面にナノからマイクロのマルチスケール微細構造を有する窒化チタン TiN による表面改質技術の確立を目的とし、下記内容に重点を置いて検討した。

- (1)イオンビーム支援蒸着法によるナノ・マイクロマルチスケール表面微細構造の創製とその制御方法の検討
- (2)表面微細構造コーティングの摩擦・摩耗特

性的評価とその関連の検討

(3)表面微細構造コーティングの密着性改善とその検証

3. 研究の方法

3.1 成膜

成膜にはイオンビーム支援蒸着装置(日新イオン機器株式会社製)を用いた。イオンビーム支援蒸着においては、イオンビームの衝突エネルギーにより薄膜と基板の界面に互いの成分が混合した組成混合層が形成され、従来の物理気相蒸着法に比べて密着性の向上が期待される。成膜装置の模式図を図1に示す。基板を軸回転する丸棒に取り付けるとともに、その直近にイオンビームが法線方向から照射されるように固定した基板を基板ホルダに設置した。成膜中、丸棒を軸回転させることにより、基板に対するイオンビームの照射角度を連続的に変化させた。以下、それぞれ回転材および固定材と呼ぶ。

基板ホルダに試験片を取り付けた後、チャンバー内を  $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下まで真空排気した。成膜前には、加速電圧 2 keV の窒素イオンビームにより 5 分間スパッタクリーニングを施した。純度 99.99% の純チタンを電子ビームにより蒸発させながら、窒素イオンビームを照射することにより窒化チタン TiN を成膜した。成膜条件を表1に示す。表面微細構造を変化させるために、丸棒の回転速度を 0.1 ~ 4.8 rpm の範囲で変化させた。また、膜厚は 1  $\mu$ m とした。

3.2 基材

基材には、市販の冷間工具鋼 SKD61 およびチタン合金 Ti-6Al-4V を用いた。それぞれ

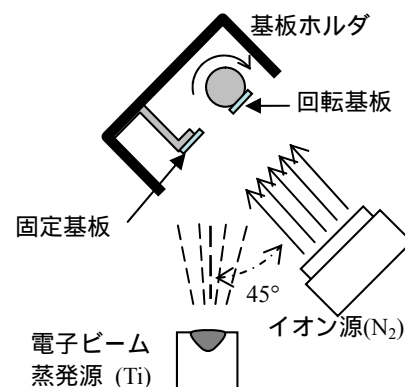


図1 イオンビーム支援蒸着装置の真空チャンバー内の模式図

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 <sup>2</sup> ]	0.37
イオンと原子の到達比	4
基板回転速度 [rpm]	0.1 to 4.8
膜厚 [ $\mu$ m]	1

機械加工で板状試験片に仕上げ，成膜対象面は鏡面に仕上げた。

### 3.3 評価方法

摩擦・摩耗特性はボールオンディスク試験により評価した。垂直荷重を 1 N，しゅう動速度を 5 mm/s，しゅう動振幅を 3 mm として，無潤滑条件下で鋼球を試料上で往復運動させ，鋼球に作用する摩擦力をロードセルにより測定した。

また，過酷な摩耗条件下での疲労を想定したフレッティング疲労試験も実施した。試験片に対して接触片を公称接触圧 25MPa で押し付けた状態で四点曲げ疲労試験を行った。繰返し速度は 20 Hz，応力振幅は 400 MPa とした。

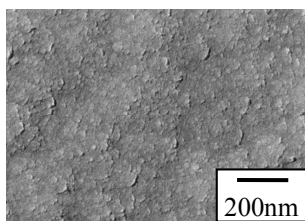
### 4. 研究成果

#### 4.1 マルチスケール表面微細構造の創製

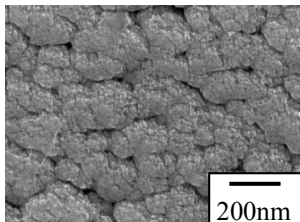
前述の方法で作製した TiN 薄膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察した一例を図 2 に示す。いずれもマクロにみると，平滑な表面性状ではあった。詳細にみると，固定材は凹凸が少なく極めて平滑な表面であるのに対して，回転材には破線で示すように 100~200 nm 程度の島状の構造が見られる。また，回転材の表面を高倍率で観察すると，島状構造の表面に数 10nm 程度の微細な結晶が観察される。

つぎに，回転速度を変化させて成膜した時の薄膜の表面性状を図 3 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る。したがって，成膜時の回転速度を制御することによって，薄膜の表面性状を制御することが可能であると言える。

面外回転を伴う基材に対して成膜した薄膜の表面構造の形成機構として自己遮蔽効果が考えられる。模式図を図 4 に示す。丸棒に固定した基板が回転している過程で，蒸発流やイオンビームの入射角は絶えず変化する。中でも，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場合には，すで



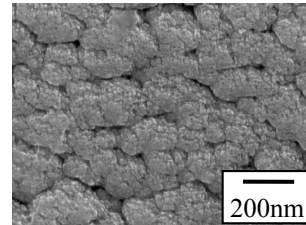
(a) 固定基板の場合



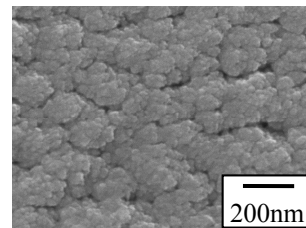
(b) 面外回転基板の場合 (0.3 rpm)

図 2 基板姿勢の違いによる TiN 薄膜の表面性状の違い。

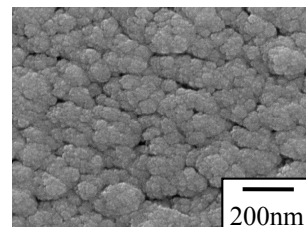
に形成された核がその後方への蒸発流の到達を阻害し，結晶の成長が抑制される。これを自己遮蔽効果と呼ぶ。回転によって，蒸発流の入射角が小さくなると均一的に結晶は成長する。このプロセスを繰り返すことにより，島状の構造が形成されたと考えられる。回転速度が速くなるほど，一回転中の核成長時間が短くなり，個々の島の合体（水平方向



(a) 0.3 rpm

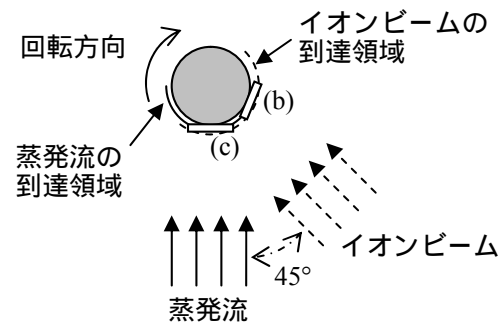


(b) 1.0 rpm

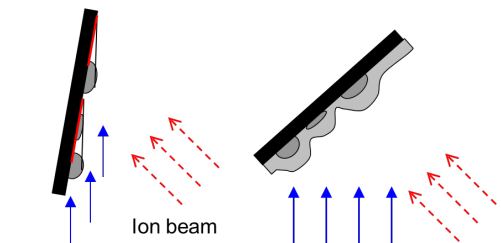


(c) 4.8 rpm

Fig. 3 基板回転速度による薄膜の表面性状の変化。



(a) 蒸発流とイオンビームの到達領域



(b) 蒸発流の入射角

(c) 蒸発流の入射角が小さい場合

図 4 結晶成長プロセス



への結晶の成長)が抑制されるため、島の寸法が小さくなる傾向を示したと考えられる。

本報告では詳細を割愛するが、TiN 薄膜のような化合物薄膜だけでなく、金属薄膜や Si 薄膜など結晶性を有する薄膜においても同様に微細な表面構造が形成されることを確認した。本手法によって、基板姿勢を制御することで、従来にない微細な表面構造を有する薄膜を得ることができることを明らかにした。

#### 4.2 表面微細構造コーティングの摩擦・摩耗特性の評価

表面微細構造はさまざまな物理特性と密接に関連することから、従来より優れた物理特性を有する薄膜を創製することが可能であると期待される。本研究においては、その中でも摩擦・摩耗特性に着目して評価を行った。

ボールオンディスク試験により得られた摩擦力をもとに算出した摩擦係数の変化を図 5 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、最終的に 0.8 程度となった。また、平坦な表面性状の固定材では、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、最終的には未コーティング材と同程度の摩擦係数となった。

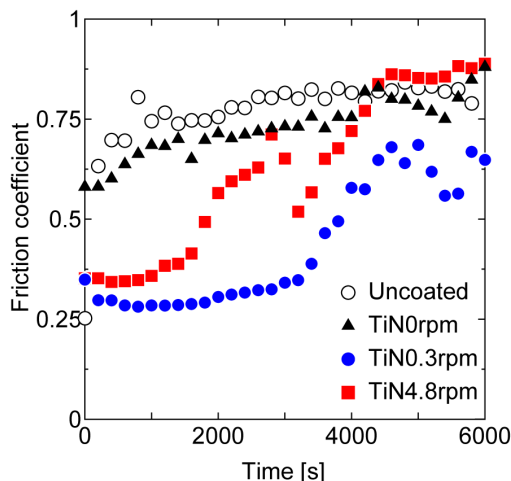


図 5 ボールオンディスク試験中の摩擦係数の変化。

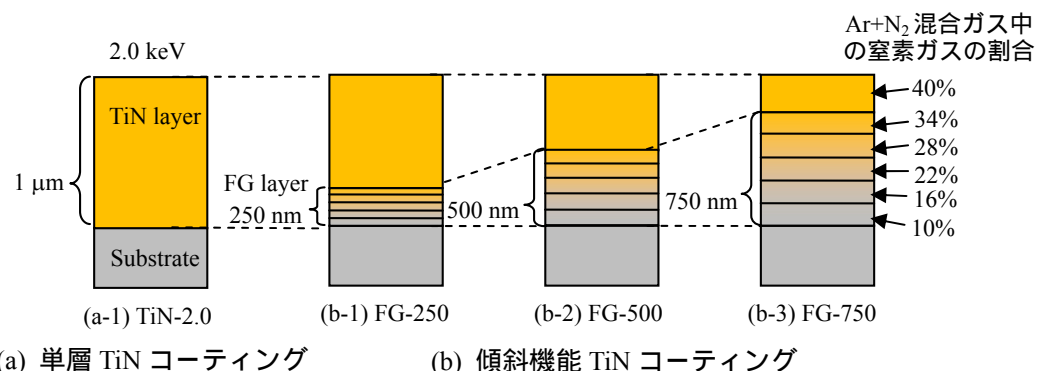
次に、島状構造を有する TiN 薄膜についてみると、開始直後は 0.25~0.3 程度で摩擦係数がほぼ一定となる期間が存在し、その後、摩擦係数が増加する傾向にある。これは初期の定常摩耗状態から、アプレシブ摩耗に移行したことを意味している。また、摩擦係数は未コーティング材および固定材と比較しても小さく、島状構造の付与によって、摩擦係数が大幅に低減されると言える。これは、薄膜表面の島状構造の凹凸によって鋼球との接触が点接触に近づくとともに、摩耗により生成する摩耗粉が島の凹部にトラップされることにより、凝着摩耗の発生を抑制したためであると考えられる。

以上の結果より、薄膜に適切な寸法の表面構造を付与することによって摩擦・摩耗特性の向上が可能であると言える。

#### 4.3 表面微細構造コーティングの密着性改善

セラミックコーティングの耐久性は、コーティングそのものの摩耗特性に加えて、基材との密着性にも依存する。金属基材とコーティングの機械的特性が異なることによって界面に特異応力場が生じることによってコーティングのはく離が誘起される。このような界面近傍における材料特性の不連続性を緩和する方法として、傾斜機能の概念が挙げられる。

そこで、密着性の改善を目的として、組成傾斜層を有するコーティングについても検討を行った。本研究においては、単層 TiN 薄膜 (以下、TiN-2.0) および傾斜機能層 (FG 層) の厚さを 250 nm, 500 nm および 750 nm に変化させた 3 種類の傾斜機能性 TiN 薄膜 (以下、FG-250, FG-500, FG-750) の計 4 種類を作製した。作製した薄膜の模式図を図 6 に示す。傾斜機能性 TiN 薄膜においては、イオン源に供給するアルゴンと窒素の混合ガス中の窒素ガス濃度を段階的に増加させることにより、Ti と N について組成傾斜させた FG 層を形成し、引き続き TiN 層を成膜した。いずれも全膜厚は 1 μm とした。予備検討の結果より、傾斜機能性 TiN 薄膜の作製には窒素ガス濃度を 10% から 40% の範囲で 6% ずつ段階的に増加させた。



(a) 単層 TiN コーティング

(b) 傾斜機能 TiN コーティング

Fig. 6 作製した傾斜機能性コーティングの模式図。段階的に薄膜の組成比率を変化させながら成膜を行った。

これらのコーティングに対して、スクラッチ試験により密着性を評価した。薄膜のはく離を生じた荷重を図7に示す。傾斜機能性TiN薄膜と単層TiN薄膜を比較すると、FG-250はTiN-2.0に比べて約2倍の密着強度を示した。この結果は、イオンビーム照射によって形成されるナノレベルの組成混合層では密着性の改善には不十分であることを示しており、サブマイクロメートルオーダーのFG層を挿入することによって、TiN層と基材の間に生じる機械的特性の不連続性が緩和され、密着性を向上させることができる。しかしながら、FG層がさらに厚くなるFG-500、FG-750の順に密着強度は低下し、FG-750では単層TiN薄膜よりも密着強度が低下する結果となった。一定の膜厚とした場合、FG層が厚くなる、すなわち硬質のTiN層が薄くなることにより、スクラッチ過程の早期段階に基材側に塑性変形を生じやすくなることで、より低い荷重ではく離に至ったものと考えられる。

図8にはフレッティング疲労試験の結果を示す。単層TiNコーティングを施すことによって、フレッティング疲労寿命は2.5倍程度向上した。前述のように、イオンビームの加速電圧の違いによって、密着性や摩耗特性に差が現れたものの、疲労寿命にはほとんど影響しなかった。傾斜機能コーティング材のフレッティング疲労寿命は、未コーティング材の約5倍、単層TiNコーティング材の約2倍に向上した。FG層が界面での機械的特性

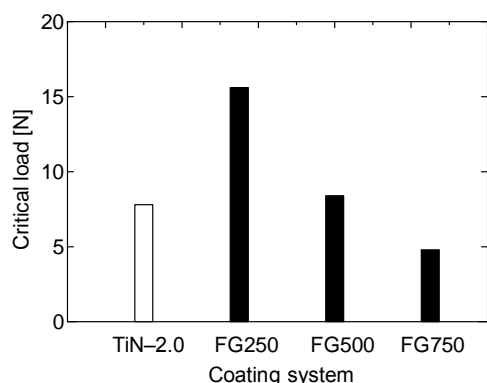


図7 各成膜条件における薄膜のはく離強度

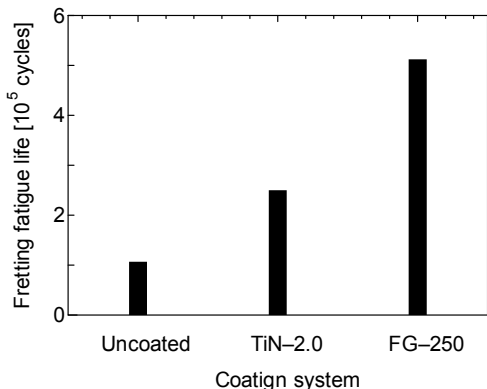


図8 各成膜条件におけるフレッティング疲労寿命

の不連続性を緩和し、密着性を改善したことによって、フレッティング疲労特性の大幅な改善につながったと言える。

これらの結果より、表面の微細構造の制御とともに、薄膜の内部構造（組成）も同時に制御することによって、コーティングとしての信頼性を大幅に向上させることが可能であることを明らかにした。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. 中谷正憲, 清水翔太, 原田泰典, 内田仁, イオンビーム援用傾斜機能性TiNコーティングを施したチタン合金の摩耗およびフレッティング疲労特性, 日本機械学会論文集, Vol. 81 (2015) No. 824 p. 14-00590, DOI: <http://doi.org/10.1299/transjsme.14-00590>, 査読有。
2. M. Nakatani, S. Shimizu, Y. Harada, H. Uchida, Fretting Fatigue Behavior of Titanium Alloy Coated with Functionally Graded Ti/TiN Film, *Advanced Materials Research*, Vols. 891-892 (2014) pp. 897-902, 査読有。

〔学会発表〕(計 9 件)

1. M. Nakatani, S. Kageyama, Y. Harada, Friction and wear behavior of tool steel coated with nanostructured TiN film, The IUMRS International Conference in Asia 2014, 2014年8月28日, 福岡大学(福岡)
2. M. Nakatani, S. Shimizu, Y. Harada, Improvement of film adhesion and fretting fatigue resistance by functionally graded TiN coating, Abstract of The IUMRS International Conference in Asia 2014, 2014年8月28日, 福岡大学(福岡)
3. 中谷正憲, 清水翔太, 原田泰典, TiN被覆チタン合金のフレッティング疲労強度に及ぼす傾斜機能層の影響, 日本材料学会第63期学術講演会, 2014年5月18日, 福岡大学(福岡)
4. M. Nakatani, S. Shimizu, Y. Harada, H. Uchida, Fretting fatigue behavior of titanium alloy coated with functionally graded Ti/TiN film, The 11th International Fatigue Congress, 2014年3月3日, メルボルン(オーストラリア)
5. 影山晋司, 中谷正憲, 原田泰典, 島状ナノ構造を有するTiN薄膜の表面機能評価, 日本機械学会関西学生会平成25年度学生員卒業研究発表講演会, 2014年3月17日, 大阪府立大学(大阪)
6. 清水翔太, 中谷正憲, 原田泰典, 内田仁, 傾斜機能性TiN被覆チタン合金のフレッティング疲労特性, 日本機械学会第21回機械材料・材料加工技術講演会, 2013

- 年 11 月 10 日，東京首都大学（東京）
7. 清水翔太，中谷正憲，原田泰典，イオンビーム支援 TiN コーティングを施した Ti-6Al-4V のフレッティング疲労特性，日本機械学会 M&M2013 材料力学カンファレンス，2013 年 10 月 13 日，岐阜大学（岐阜）
  8. 中谷正憲，花木聡，内田仁，島状ナノ構造を有する TiN 薄膜の濡れ性，日本機械学会 2013 年年次大会 2013 年 9 月 9 日，岡山大学（岡山）。
  9. 中谷正憲，花木聡，内田仁，工具鋼に成膜した島状ナノ構造を有する TiN 薄膜の摩耗特性，日本機械学会 2013 年年次大会，2013 年 9 月 9 日，岡山大学（岡山）

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

中谷 正憲（NAKATANI MASANORI）  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80581553

### (2) 連携研究者

内田 仁（UCHIDA HITOSHI）  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：30047633

原田 泰典（HARADA YASUNORI）  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：30218656

### (3)研究協力者

清水 翔太（SHIMIZU SHOHTA）  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・大学院  
生