

イオンプレーティング硬質皮膜の多層化による密着性の改善

Studies on Improvement of Adhesion by Multilayer Ion-plating Hard Coating

今岡睦明

Mutsuharu Imaoka

機械素材研究所 無機材料科

金型等に硬質皮膜をコーティングする場合に、物理的蒸着（Physical Vapor Deposition：PVD）による方法では密着不足による使用中のはく離が問題となることが多い。高硬質な炭化チタン（TiC）や炭化バナジウム（VC）を最表面に成膜する場合に、中間層に窒化チタン（TiN）、炭窒化チタン（TiCN）を適用することで皮膜の密着性改善を図ることができた。また、皮膜の残留応力を緩和するように中間層を形成することが密着力確保に有効であることが示された。

When the hard anodic oxide coating on metallic molds is applied by the physical vapor deposition (PVD) method, exfoliation in-use poses a problem in many cases because of its poor adhesion. In this paper, the improvement in adhesion by applying a thin film of titanium nitride (TiN) to the middle layer is reported, when vanadium carbide (VC) or titanium carbide (TiC) is formed as a film on the surface. To form a middle layer that can relax the remaining stress between the thin films is effective for maintaining the adhesion between the layers.

1. はじめに

工業製品の多くはバルク材料の表面に異なった物質の薄膜を形成して材料の機能を高めている。高硬質皮膜の形成技術として化学的蒸着（CVD）法、物理的蒸着（PVD）法、熱反応析出拡散（TRD）法などがあり、機械金属分野において耐摩耗性や耐疲労性の付与技術として利用されている。特に最近は寸法精度が厳しい高精度な加工に対応するため、材料の寸法変化の小さい低温処理（鉄鋼の焼戻し温度である 500℃付近以下の処理）が可能な PVD 法が採用されることが多くなっている。

PVD 法の一つであるイオンプレーティングは、イオン化した蒸発金属を基材上に堆積させて成膜する方法であり、ドリル等の工具やプレス・射出成型等金型部材への利用が進んでいる。冷間金属プレス加工を行う県内企業の中にも、高精度な加工や厚板・高強度鋼の加工に対応するため、硬質皮膜による金型表面の強化技術を採用するケースが多くなっ

た。しかし、PVD による方法では、皮膜が基材からはく離する等皮膜の密着力不足が問題となることが多く、大きな課題となっている。硬質皮膜の密着性を高める試みとして、成膜処理前に基材に窒化処理あるいは浸炭処理等を行い、基材の硬度を高め変形を抑えることではく離を抑制する方法や、膜組成を連続的に変化させるいわゆる傾斜膜、連続的ではなく段階的に複数層として傾斜的に配分する多層化によって傾斜機能を持たせる方法が提案されている^{1)~3)}。

我々は、成膜処理前の合金工具鋼や高速度工具鋼に窒化処理を施し、20 μm 以上の窒素拡散層を得ることで密着性が改善されることを明らかにしている⁴⁾。

本論文では、膜の多層化によって皮膜密着性を高める場合に、どのような層構造が有効なのか、また、中間層の膜厚がどの程度必要なのかについて残留応力の視点から検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材料

2.1.1 基材

基材にはφ25 mm×t10 mm の高速度工具鋼 SKH51 を用い、64 HRC に調質して鏡面仕上げ面を有するものを使用し、成膜直前にアセトンによる超音波洗浄を5分間行った。

2.1.2 成膜材料

皮膜合成のための材料として、ガスについては窒素（純度 99.9995 %）、アセチレン（98.0 vol%以上）を使用し、蒸発用金属についてはバナジウム（純度 99.9 %以上）、チタン（純度 99.9 %以上）を用いた。

2.1.3 成膜条件

使用した PVD 装置は中空陰極放電（HCD）方式である（株）不二越製イオンプレーティング装置 SS-2-8SP を用いた。図 1 に装置概念図を示す。この装置は、ルツボが1つであり、複数の金属種を1回のコーティング工程で成膜することができない。そのため、異なる金属種を多層に成膜する場合には、ルツボで溶解する金属を取り換えながら、基材に近い層からバッチ処理を繰り返して多層構造とした。

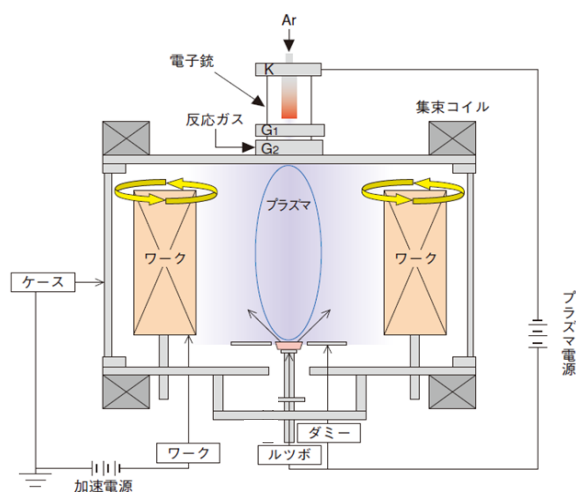


図 1 HCD 方式イオンプレーティング装置概念図

また、コーティング工程の前にアルゴンによるボンバード処理を行ったが、ボンバード工程は処理時間 25 分、基材にかかる電圧を 250 V とした。コーティング工程は、基材バイアス電圧を 150 V とした。

成膜に関する条件を表 1 に示す。

表 1 成膜条件

＜アルゴンボンバード工程＞	
ボンバード時間	25 min (2層目のときは 60 min)
基板電圧	250 V
＜コーティング工程＞	
コーティング時間	1～60 min
基板バイアス電圧	150 V
成膜時圧力	0.07～0.10 Pa
ガス流量比	C ₂ H ₂ 0～90 sccm N ₂ 0～100 sccm Ar 20 sccm

2.2 測定方法

2.2.1 膜厚測定

膜厚測定は、（株）不二越製球面穴開け装置及び（株）キーエンス製レーザ顕微鏡 VK-9500 を用いて、φ20 mm の金属球を使ってカロテスト法により顕微鏡で観察しながら研磨痕を計測し、膜厚を算出した。

2.2.2 硬さ試験

硬さの評価には（株）アカシ製マイクロビッカース硬さ試験機 AAV-4、（株）ミットヨ製ナノインデントーター MZT-500 を使用した。マイクロビッカースでは荷重を 98 mN とし測定し、ナノインデントーターでは荷重を 100 mN としマルテンス硬さを求めた。測定は室温にて行った。

2.2.3 密着性評価（スクラッチ試験）

皮膜の密着性はスクラッチ試験により評価を行った。スクラッチ試験では先端曲率半径の小さな圧子を薄膜表面に押し付け、試料表面に加える荷重を徐々に大きくしながら引っ掻いて薄膜をはがす。このとき、界面に作用するせん断応力が密着力を上回ったとき、界面はく離が生じる。はく離が生じたときの荷重を臨界荷重 (Lc) と呼び、これを密着力の指標として取り扱った。今回のスクラッチ試験では、CSM 社製スクラッチ試験機を使用し、円すい型ダイヤモンド圧子(円すい角度 120 °、先端半径 0.2 mm)

を用いて、圧子を 10 mm/min. で直線的に移動させながら 1 分間に 0→100 N の荷重をかけて Lc 値を測定した。

3. 結果と考察

3.1 結果

3.1.1 単層の皮膜

皮膜の膜厚、ビッカース硬さ、マルテンス硬さ、スクラッチ試験 Lc 値を表 2 に示す。TiC や VC は 3000 HV を超える高硬質な皮膜であるが、実績のある TiN や TiCN より Lc 値が低く、密着性の点から単層膜としての使用は難しいことがわかる。

表 2 単層膜の膜厚、硬さ、Lc 値

膜種	膜厚 [μm]	ビッカース硬さ [HV]	マルテンス硬さ [GPa]	Lc [N]
TiN	3.81	2000	11	60
TiCN	4.11	2400	13	45
VC	4.77	3100	17	26
TiC	4.07	3600	20	23

3.1.2 TiC/TiN 構造の皮膜

基材上に第 1 層 (中間層) として TiN、第 2 層 (最表面) に TiC を成膜して 2 層構造とした皮膜を図 2 のとおり用意した (このような構造を「TiC/TiN」と示す)。

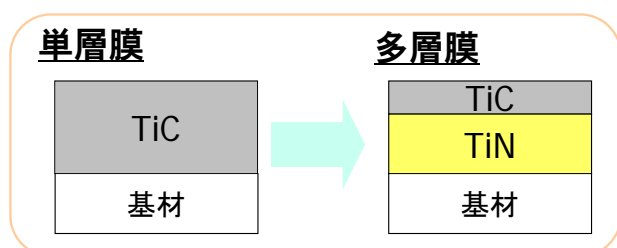


図 2 多層膜構造 模式図 (最表面 TiC、中間層 TiN の場合)

これについて、膜厚、マルテンス硬さ、スクラッチ試験 Lc 値を表 3 に示す。

用意した TiC/TiN ①～③の皮膜は、TiC と TiN の膜厚の和が 4 μm 程度となるようにコーティング

表 3 TiC/TiN 膜の膜厚、硬さ、Lc 値

膜種	膜厚 [μm]		マルテンス硬さ [GPa]	Lc [N]
	TiC	TiN		
TiC / TiN ①	3.21	0.70	20	17
TiC / TiN ②	2.63	0.96	19	33
TiC / TiN ③	0.30	3.20	19	64

時間を調整して成膜した。ナノインデントによるマルテンス硬さはいずれの皮膜も 19～20 GPa であり、最表面の TiC 膜が単層膜 TiC と同程度の硬さであることを確認した。密着性については、中間層 TiN 膜厚が厚くなるほど Lc 値が大きくなる傾向が見られた。

3.1.3 VC/TiN 構造の皮膜

基材上に第 1 層として TiN、第 2 層に VC を成膜して 2 層構造とした皮膜を用意した (このような構造を「VC/TiN」と示す)。これについて、膜厚、マルテンス硬さ、スクラッチ試験 Lc 値を表 4 に示す。

表 4 VC/TiN 膜の膜厚、硬さ、Lc 値

膜種	膜厚 [μm]		マルテンス硬さ [GPa]	Lc [N]
	VC	TiN		
VC / TiN ①	3.82	0.55	17	24
VC / TiN ②	3.38	0.96	18	33
VC / TiN ③	2.28	2.02	16	46
VC / TiN ④	0.44	3.81	16	60

用意した VC/TiN ①～④の皮膜のマルテンス硬さはいずれも約 17 GPa であり、最表面 VC 膜が単層膜 VC と同程度の硬さであることを確認した。密着性については、中間層 TiN 膜厚が厚くなるほど Lc 値が大きくなる傾向が見られた。

3.1.4 VC/TiCN 構造の皮膜

基材上に第 1 層として TiCN、第 2 層に VC を成膜した構造の膜を用意した (このような構造を

「VC/TiCN」と示す)。これについて、膜厚、マルテンス硬さ、スクラッチ試験 Lc 値を表 5 に示す。

表 5 VC/TiCN 膜の膜厚、硬さ、Lc 値

膜種	膜厚[μm]		マルテンス硬さ [GPa]	Lc [N]
	VC	TiCN		
VC / TiCN ①	2.96	1.69	19	24
VC / TiCN ②	1.55	2.76	18	43
VC / TiCN ③	1.15	3.05	18	41
VC / TiCN ④	0.44	3.62	18	45

用意した VC/TiCN ①～④の皮膜のマルテンス硬さはいずれも約 18 GPa であり、最表面 VC 膜が単層膜 VC と同程度の硬さであることを確認した。密着性についても、中間層 TiCN 膜厚が厚くなるほど Lc 値が大きくなる傾向が見られた。

3.2 考察 (密着力と残留応力の関係)

TiC 膜や VC 膜は中間層を加えることで密着性が改善する傾向が見られた。一般に密着力の影響因子として基材表面の清浄度、基材表面の粗さ、基材温度、残留応力などが挙げられる⁵⁾。このうち、清浄度、粗さ、基材温度は、用意する基材の研磨加工や洗浄、アルゴンボンバード処理等の影響を受ける。今回の検討では、基材の加工や洗浄・成膜条件は同一条件下で行ったことから、考察のポイントとして残留応力に着目し、特に熱応力の影響について密着力との関連を整理することとした。

熱応力とは、成膜時の高温状態から室温に下がる際に、皮膜と基材の熱膨張率の差によって発生する応力を指す。室温では熱膨張率の小さな皮膜は基材に押されて、皮膜には圧縮応力が働く。

熱応力は式 (1)、(2) により単位面積当たりの力として算出される⁵⁾。

$$\sigma = E_f (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \quad \dots (1)$$

σ : 熱応力

E_f : 皮膜のヤング率

α_f : 皮膜の熱膨張係数

α_s : 基材の熱膨張係数

ΔT : 温度変化

$$\sigma = S/d \quad \dots (2)$$

S : 薄膜全体に働く力 (=残留応力)

d : 膜厚

表 6 残留応力算出のためのデータ

	E_f : ヤング率 [kN/mm ²]	α_f, α_s : 熱膨張率 [K ⁻¹]	参考文献
TiC	3.8×10^2	8.0×10^{-6}	6)
VC	2.6×10^2	7.3×10^{-6}	6)
TiN	2.6×10^2	9.4×10^{-6}	6)
TiCN	3.5×10^2	8.1×10^{-6}	7)
基板		11.9×10^{-6}	8)

ここで、皮膜と基材のヤング率及び熱膨張率を表 6 に示す既存のデータを引用し、コーティング時の温度が約 370 °C であることから $\Delta T = 350$ K として、残留応力 S を試算した。試算結果を表 7、図 3 に示す。

表 7 残留応力試算結果

膜種	Lc [N]	S [N/mm]
TiN	60	0.85
TiCN	45	1.89
VC	26	2.03
TiC	23	2.11
TiC / TiN ①	17	1.82
TiC / TiN ②	33	1.58
TiC / TiN ③	64	0.87
VC / TiN ①	24	1.75
VC / TiN ②	33	1.66
VC / TiN ③	46	1.42
VC / TiN ④	60	1.04
VC / TiCN ①	24	2.04
VC / TiCN ②	43	1.93
VC / TiCN ③	41	1.89
VC / TiCN ④	45	1.85

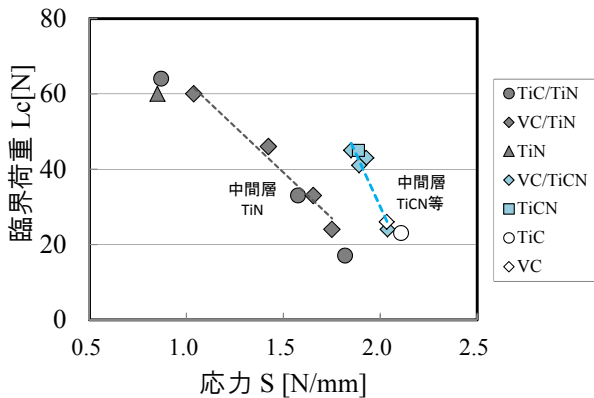


図3 残留応力と密着性の関係

図3より、残留応力 S と臨界荷重 L_c にはよい相関が認められ、 S が大きいほど L_c が小さく、 S が小さくなるにつれて L_c が大きくなる傾向が見られた。つまり、皮膜密着性を改善するには残留応力の緩和が有効であることが示された。この手法で中間層にTiCN、最表面に高硬質なVCを成膜したパンチ金型について、冷間プレス加工による寿命を実機にて評価したところ、皮膜には十分な耐久性があり、金型の長寿命化に貢献することを確認した^{9),10)}。

なお、図3では、プロットが同一直線上に並ばず、中間層をTiNとした場合とそれ以外の場合の2つのグループに分かれたが、これは熱応力算出の際に使用したヤング率や熱膨張率のデータが、実際の皮膜の物性値とずれていることが理由にあると考えており、今回の皮膜について物性値を取得してデータを補正する必要があると考えている。

4. おわりに

金型等に硬質皮膜をコーティングする場合に、PVD（物理的蒸着）による方法では薄膜の密着不足が問題となっている。最表面に高硬質のTiCあるいはVCを成膜する場合に密着性を低下させないために次のような手法が有効であることがわかった。

- ・TiC皮膜やVC皮膜の中間層としてTiN、TiCN層を入れることで、皮膜の密着性改善を図ることができた。

- ・皮膜の密着力（臨界荷重 L_c ）は残留応力と良い相関がみられた。密着力を改善するには薄膜の残留応力を緩和するように中間層を形成することが有効であった。

謝辞

本研究を行うにあたり、鳥取県金属熱処理協業組合様、株式会社寺方工作所様にご協力頂きました。深くお礼申し上げます。また、本研究の一部は、平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業（経済産業省）「表面改質技術による金型の高寿命化」により行われたものであることをここに明記します。また、本研究は、財団法人JKAから競輪等の収益の一部である自転車等機械工業振興事業の補助を受けた設備を利用して研究を行いました。

参考文献

- 1) 市村博司；複合硬化処理，表面技術，52(12)，p.851-852 (2001).
- 2) 川名淳雄；PVDによる硬質膜形成とその工業的応用，表面技術，58(8)，p.440-444 (2007).
- 3) 池永勝；高機能化のためのDLC成膜技術，日刊工業新聞社 (2007).
- 4) 今岡睦明，野嶋賢吾，菊井一樹；複合コーティング被膜による金型の耐久性向上に関する研究，12，鳥取県産業技術センター研究報告 (2009).
- 5) 吉田貞史；応用物理工学選書3 薄膜，培風館 (1990).
- 6) 沖猛雄；表面技術，41(5)，p.462-470(1990).
- 7) 池永勝，鈴木秀人；超硬質皮膜の原理と工業的応用，日刊工業新聞社，p.23 (2000).
- 8) 大同アミスター（株）HP
<http://www.amistar.co.jp/on-line/quality/p264-sk51.html>
- 9) 平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業「表面改質技術による金型の高寿命化」成果報告書平成22年3月 (2010).
- 10) 特願 2011-018547 (2010).