

(論文)

AIP[®]法により Ti-6Al-4V 基板上に形成した Cr-N 皮膜の皮膜構造および耐溶融 Al 性に与える成膜時の窒素圧の影響

佐藤俊樹*・山本兼司*・湯瀬文雄*・中山武典(工博)*・上窪文夫**

*技術開発本部・材料研究所 **技術開発本部・開発企画部

The Effect of Nitrogen Pressure on Structure and Molten Aluminium Resistance of Arc Ion Plated Cr-N Coating on Ti-6Al-4V

Toshiki Satou・Kenji Yamamoto・Fumio Yuse・Dr. Takenori Nakayama・Fumio Kamikubo

A series of Cr-N films were deposited on Ti-6Al-4V substrates by arc ion plating. At N₂ pressures below 0.27Pa, the coatings contained 20-27at%N and consisted mainly of the Cr₂N phase. Above this pressure, coatings contained more than 35at%N and mostly single-phase CrN. The dissolution rate of the Cr-N coating in molten aluminum was drastically decreased above an N content of about 35at%, which roughly corresponded to the transition point from Cr₂N to CrN.

まえがき = 近年, アルミニウムダイカスト部材の長寿命化の要求により, 金型やプランジャースリーブなどの溶融 Al と接触する部材では TiN, CrN などの硬質セラミックコーティングによる耐久性の向上が図られている^{1)~3)}。CrN は TiN に比べ, 硬度が低いことから切削工具分野では積極的な検討はなされていないが, 成膜時の膜応力が小さく厚膜化が可能であること, また耐酸化性に優れることから^{4)~6)}, アルミニウムダイカストなどの高温下で使用される部材を中心に適用が盛んに検討されている。ダイカスト部材の溶融 Al に対する耐久性向上のためには, 表面被覆層自身の Al 溶湯に対する耐久性の向上が重要である。被覆層の耐久性は皮膜特性により影響されると考えられるが, これまでの報告は金型などの実操業部材への適用に関する検討であり, 系統的に皮膜組成などを变化させて溶融 Al への耐久性に与える膜質などの影響を検討した例はみあたらない。

いっぽう, アルミニウムダイカスト分野では溶湯の保温性を向上させる目的で, SKD などの工具鋼に比べ, 熱伝導率が小さく溶湯の保温性に優れるチタン合金が高性能ダイカスト材料として注目されている。

本研究では工業的に多くもちいられており, 成膜速度が速く, かつ CVD などにくらべて比較的低温で皮膜形成が可能なアークイオンプレーティング法により, 成膜時の窒素ガス圧を 0~5.32Pa の範囲で变化させて, Ti-6Al-4V 基板上に窒素含有量を系統的に変化させた Cr-N 皮膜を形成した。そして皮膜構造に与える成膜時の窒素ガス圧の影響および耐溶融 Al 性に与える窒素量および結晶構造の影響を検討し, Cr-N 皮膜と Al 溶湯の反応機構を溶損試験後の界面の TEM 観察により調査した。

1. 実験方法

1.1 Cr-N 皮膜形成方法

Cr-N 皮膜は当社製 AIP 装置 (AIP-50) を使用し, 純度 99.99% の金属 Cr ターゲットを窒素雰囲気中でアークによる蒸発をおこなうことにより成膜をおこなった。膜厚は約 10 μm で一定とし, あらかじめ成膜速度の測定をおこなうことにより成膜時間で制御した。成膜時の

窒素ガス圧を 0~5.32Pa の範囲で变化させて, 皮膜中の窒素量の制御をおこなった。成膜用の基板には, 市販の Ti-6Al-4V をアセトン中で 10 分間超音波にて洗浄脱脂後, 成膜に供した。

1.2 耐溶融 Al 性評価

成膜した Cr-N 皮膜の溶融 Al 中における耐久性 (耐溶損性) は 99.99% の純 Al 溶湯中における浸漬試験より評価した。溶湯の保持容器にはアルミナるつぼをもちい, 大気中でるつぼごと抵抗加熱, 溶解をおこなった。試験温度は 715 および 765 の 2 水準とし, 試験時間は各試料ごとに溶解速度が異なるために 150~21 600s の範囲で变化させた。浸漬試験の溶湯の温度変化はアルミナ保護管に挿入した K 熱電対により測定をおこなった。

溶損試験後の試料を Al が付着したまま切断して樹脂埋込み後に SEM 観察をおこない, 試験前後の膜厚変化より Al 溶湯中での Cr-N 皮膜の溶解速度を測定した。

1.3 皮膜構造解析

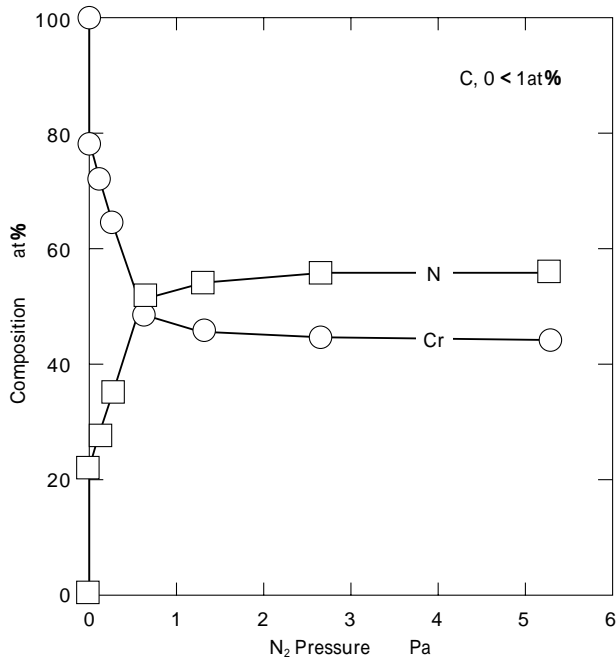
皮膜組成は EPMA (島津製作所製 EPMA8750) および AES (パーキンエルマ社製 PHI4300 走査型オージェ電子分光装置) を併用して測定をおこなった。結晶構造および配向は -2 法による X 線回折 (理学電気製 RINT 2000, ターゲット CuK_α) により調査した。皮膜硬度は微小ピッカース硬度計 (明石製作所製 MVK-G2) により荷重 25gf, 保持時間 10s として測定した。

また, Cr-N 皮膜と Al 溶湯界面の反応状況を TEM 観察により調査した。Al 溶湯に浸漬した供試材をダイシングソーにて約 100 μm まで薄片化後, CrN と付着 Al 界面部分を FIB 加工 (日立製作所製 FB-2000 収束イオンビーム加工観察装置 Ga⁺イオン, 加速電圧 30kV) にて加工し, TEM 観察に供した。TEM 観察は日立製作所製の HF-2000 電界放出型分析電子顕微鏡を使用し, 加速電圧 200kV で観察をおこなった。

2. 実験結果

2.1 皮膜組成と窒素圧の関係

第 1 図に 0~5.32Pa まで窒素圧を变化させて成膜した Cr-N 皮膜の皮膜組成と窒素圧の関係を示す。0.67Pa まで



第1図 Cr-N 皮膜の組成に与える窒素圧の影響
Fig. 1 Effect of N₂ pressures on composition of Cr-N coatings

での窒素圧では窒素量は、窒素圧の増加にともないほぼ直線的に増加する傾向を示したが、0.67Pa を越える窒素圧では増加率は緩やかになり、2.66Pa 以上で飽和する傾向を示した。皮膜中にはCr, N のほかに成膜時の残留ガスに起因すると考えられるC および微量のO が認められたが、C, O ともにすべての供試材で1at%以下の含有量であった。

2.2 結晶構造と窒素圧の関係

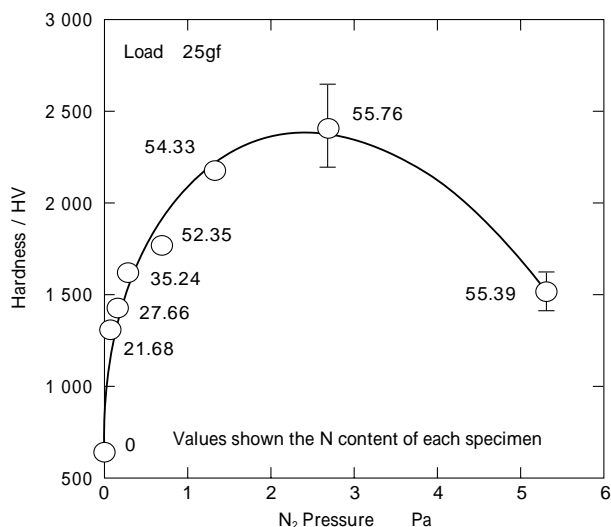
Cr-N の二元系化合物には含有窒素量に応じて、Cr₂N (六方晶:P31m) およびCrN (正方晶:Fm3m) の多形が存在することが知られている。雰囲気中に窒素ガスを投入しない状態で、形成された皮膜は立方晶Crの単相皮膜であった。雰囲気中の窒素圧力の増加にともない、0.07 PaではCrとCr₂N、0.13PaでCr₂NとCrNのそれぞれ2相が混合した皮膜がえられた。また窒素圧0.27Pa以上では皮膜はCrNの単相となり、この状態は本研究で実験をおこなった最高窒素圧の5.32Paまで変化しなかった。

2.1節で検討した皮膜の組成分析の結果と合わせると、窒素量が21~27at%ではCr₂Nを主体として、窒素量に依存してCrあるいはCrNが微量混在した皮膜となり、35at%以上ではCrN単相となることがわかった。第1表に成膜時の窒素圧と窒素量および結晶構造のまとめを示す。

第1表 各供試材の窒素濃度と結晶構造の分析結果一覧

Table 1 Summary of N content and crystal structure analysis of each specimen

N ₂ Pressure Pa	N Content at%	Phases detected	N ₂ Pressure Pa	N Content at%	Phases detected
0	0	Cr	0.67	52.35	CrN
0.07	21.68	-Cr ₂ N + Cr *	1.33	54.33	CrN
0.13	27.66	-Cr ₂ N + Cr *	2.66	55.76	CrN
0.27	35.24	CrN	5.32	55.39	CrN



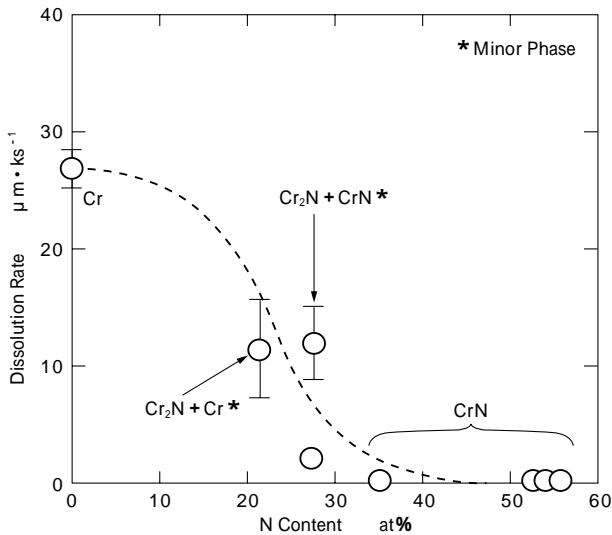
第2図 Cr-N 皮膜の硬度に与える窒素圧の影響
Fig. 2 Effect of N₂ pressure on hardness of Cr-N coatings

2.3 皮膜硬度と窒素圧の関係

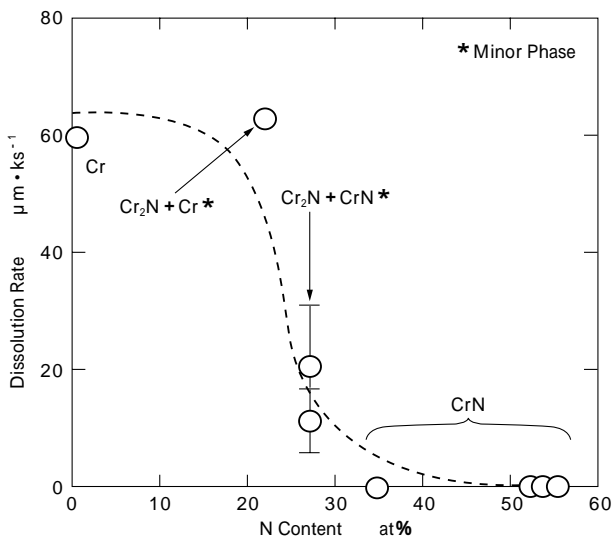
第2図に窒素圧を変えて形成したCr-N皮膜の皮膜硬度に与える窒素圧の影響を示す。図中の数字は各供試材の窒素量を表わしている。皮膜硬度は窒素を投入しない状態でもっとも低いHV600程度の値を示した。その後、1.33Paまでは窒素圧の増加にともなう窒素量の増加にほぼ比例した硬度上昇が認められ、1.33~2.66PaでHV2000以上の硬度を示した。しかし、2.66Paを越える圧力では窒素量はほとんど変化していないにもかかわらず、HV1500程度への急激な硬度低下が認められた。

2.4 耐溶融Al性評価

第3図a), b)に温度715および765の純Al溶湯中で浸漬試験をおこなったときのCr-N皮膜の溶解速度に与える窒素量の影響を示す。715および765における溶解速度は窒素量0で最大値を示し、窒素量の増加とともに減少する傾向を示している。しかし窒素量30at%付近で溶解速度は10μm/ks程度から10⁻¹μm/ksのオーダーに急激に低下しており、単に窒素量の増加だけで溶解速度の変化を説明することはできないことから、窒素量以外の因子を考慮する必要がある。2.2節のX線回折による結晶構造解析の結果と合わせて考えると、溶解速度が急激に変化する窒素量30at%付近は皮膜の主たる構成相がCr₂NからCrNに変化する点に一致しており、かつ結晶構造がCrNである皮膜は窒素量にかかわらず溶解速度はほぼ一定の小さい値を示していることがわかる。すなわち、窒素量30at%以下で10μm/ks以上の溶解速度を示す皮膜はCrあるいはCr₂Nが主たる構成相であり、窒素量30at%以上で10⁻¹μm/ks程度の小



a) At 715



b) At 765

第3図 窒素濃度の異なるCr-N膜の純Al溶湯中における溶解速度
 Fig. 3 Dissolution rate of Cr-N coatings which contain different N content in pure molten aluminum
 (Crystal structure of each specimen is also shown)

さい溶解速度を示す皮膜はCrN単相であると考えられる。

2.5 CrN皮膜/Al界面のTEM観察

界面のTEM観察にあたっては、窒素圧2.66Paで形成したCrN単相膜を約3μm被覆した供試材を温度765の純Al溶湯に14.4ks浸漬したものをもちいた。TEM観察の結果、付着AlとCrNの界面に、溶湯中でCrNとAlの反応により形成されたと考えられる厚さ50nm程度の層が観察された。形成された反応層はCrNとの密着性が不十分であり、TEM観察用試料に加工中にCrNと反応層の界面で剥離しており、大部分は溶着したAl側に付着している状況であった。したがって、ここではAl側に形成されている反応層について述べる。

写真1a), b)に溶着Al側に形成された反応相のTEM像および電子線回折パターンを示す。Al-N化合物を中心に電子線回折パターンの解析をおこなった結果、反応層はウルツ鉱型構造を有する六方晶のAlN(格子定数: a=0.351nm, c=0.498nm, c/a=1.58)であることが明ら

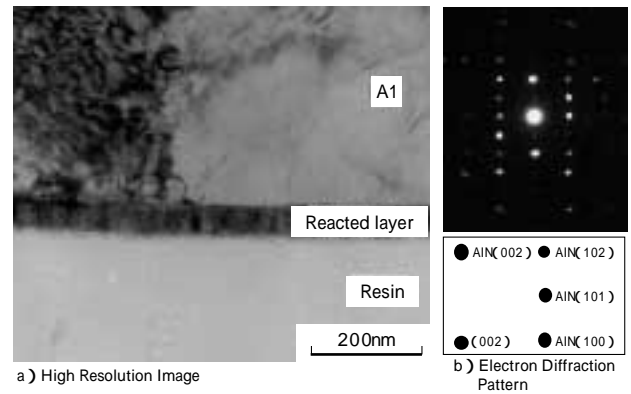


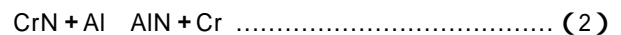
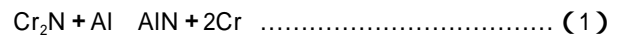
写真1 界面反応層のTEM分析結果

Photo 1 Result of TEM analysis of reactively formed layer

かになった。この層は反応面に沿って均一に形成されており、Al溶湯中においては、この反応層が保護層として作用したものと考えられる。また、形成された反応層(AlN)は基板面に対してc軸が垂直に配向しており、この状況は異なる結晶方位を有する結晶粒上においても変わらなかった。

3. 考察: 溶湯中における反応相形成のメカニズム

Al溶湯中においてCr₂NおよびCrNとAlとの界面では式(1)および式(2)の反応が生じると考えられる。



式(1), 式(2)式における反応の標準自由エネルギー変化G⁰はJANAFの熱力学表の値より計算をおこなうと、それぞれ-157.215および163.443kJ/mol(温度750)と求められる。ここで、試験温度付近におけるAl溶湯中のCrの溶解度は約1at%であるが、供試材の皮膜厚みより、皮膜のすべてがAl溶湯と反応した場合でも溶湯中のCr濃度は約10⁻⁶at%程度と微量であり、Al活量への影響はきわめて小さい。したがって、本試験条件では、熱力学的には両反応ともに進行し、Cr₂NおよびCrNはAl溶湯と反応してAlNを生成し、皮膜中のCrはAl溶湯中に溶解すると考えられる。

溶湯浸漬後の界面TEM観察の結果ではCrNと溶湯界面に六方晶のAlNの形成が観察され、熱力学的に予測された反応が生じていることがわかった。

このようなセラミックスとAl溶湯間の界面反応に関してはMouradoffら⁷⁾がCVDおよび焼結により作製したSi₃N₄に関して検討をおこない、高温側(1000以上)で本研究同様溶湯との界面にAlNが形成されることを報告しており、窒化物セラミックスがAl溶湯に対して優れた耐食性を有する理由として説明している。

またPetrovら⁸⁾はTiN上にAlを真空中で連続的に蒸着し、温度600で熱処理後にTiN/Al界面に正方晶閃亜鉛鉱型のAlNが下地となるTiNに対してエピタキシャルな関係を保って固相反応により形成されることを報告している。

本研究において確認されたAlN層は下地となるCrNの結晶方位によらず、基板面に対してc面が配向してい

る結果となった。固相および固液界面における反応様式の違いとも考えられるが、前述の真空中での蒸着および熱処理と異なり、本研究においては浸漬試験前に、大気に一度曝露していることから、表面に酸化皮膜などが形成されている可能性が考えられる。すなわち、反応の初期過程においてこの酸化皮膜を介して反応が進行したために、反応層形成時に必ずしも下地とエピタキシャルな関係を有する反応層の成長が起こらなかったものと推測される。

Cr₂N の場合には熱力学的考察からは CrN 同様、界面に AlN が生成されていると予想される。しかし、CrN にくらべて耐溶損性に劣った原因としては、結晶構造や窒素量が異なるために界面において生成される AlN の形態が異なり、必ずしも十分に保護皮膜として作用しなかったものと考えられるが、詳細なメカニズムに関しては界面の観察をおこなう必要があり今後の課題と考える。

むすび=アークイオンプレーティング法で形成時の窒素ガス圧を変化させて、窒素量の異なる Cr-N を Ti-6Al-4V 基板上に形成し、成膜速度、皮膜組成、皮膜構造および皮膜硬度を窒素圧との関連で検討した。また純 Al 溶湯中における Cr-N 皮膜の耐溶融 Al 性に関して、Al 溶湯への浸漬試験および界面の TEM 観察により調査をおこない、以下の結論をえた。

- 1) 窒素量は窒素圧の増加にともない 0.67Pa までは単調に増加したが、その後増加率は緩やかになり 2.66 Pa でほぼ飽和する傾向を示した。また、1.33Pa 以上では窒素量 50at% 以上の窒素過剰膜が形成された。窒素量の増加にともない、皮膜の結晶構造は Cr₂N CrN と変化し、窒素量が 35at% を越える場合に CrN 単相膜となった。
- 2) 皮膜硬度は 2.66Pa までは窒素量の増加にともない

上昇し、HV2 000 程度の硬度がえられた。しかし、それ以上の窒素圧では窒素量はほとんど変化しないにもかかわらず、いちじるしい硬度の低下が認められた。

- 3) Al 溶湯中における溶解速度は、窒素量約 30at% を境にそれ以上の窒素量において急激な溶解速度の減少が認められた。急激に溶解速度が変化する窒素量は皮膜の結晶構造が Cr₂N 主体より CrN に変化する点であることから、溶解速度は窒素量より結晶構造に依存していることを明らかにした。
- 4) 浸漬試験後の Cr-N と Al 界面には、溶湯中にて形成したと考えられる、厚さ約 50nm 程度のウルツ鉱型 AlN 層が認められ、当該反応層が溶湯中において Cr-N を保護する不動態皮膜的な役割を果たしているために優れた耐溶損性を示すものと推察された。また形成された AlN の配向は下地である Cr-N の配向に関係なく c 軸配向を示し、下地となる Cr-N の結晶粒配向の影響を受けていないことを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) 日原政彦ほか：精密工学会誌，Vol.56, No.5，(1990) p.130.
- 2) B. Navinsek et al. : Surface and Coatings Tech., Vol.74 - 75, No.1 - 3 (1995) p.919.
- 3) 河田一規：Al - ある，3 - 4 月合併号，(1993) p.25.
- 4) 市村博司：表面技術，Vol.45, No.11 (1994) p.1090.
- 5) 織田一彦ほか：形技術，Vol.9, No.5 (1994) p.25.
- 6) B. Navinsek et al. : Surface and Coatings Technology., Vol.74 - 75, No.1 - 3 (1995) p.155.
- 7) L. Mouradoff et al. : Key Eng. Mater., Vol.113 (1996) p.177.
- 8) I. Petrov et al. : Appl. Phys. Lett. Vol.60, No.20 (1992) p.2491.