

表面改質技術

表面改質技術の開発の現状

中田 一博*

1 はじめに

溶接技術誌で本格的に「表面改質」の用語が用いられるようになったのは、拙著「いま注目の表面改質とは何か—最近の表面改質・機能化技術について—」¹⁾からではなかろうか。今から10年前である。バブル経済がはじけて、企業が新規分野から次々と撤退して行くなかで、表

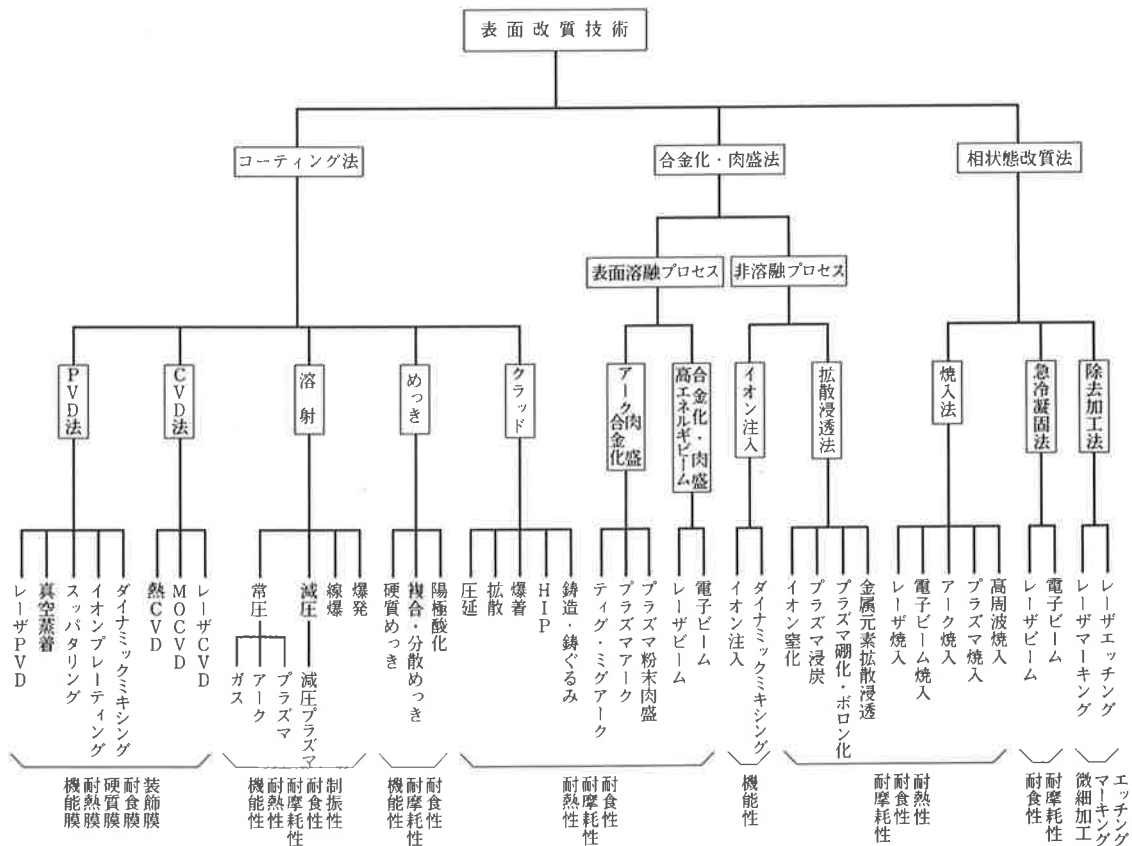
面改質の分野は以外と堅調である。これは溶接協会の表面改質技術研究委員会の会員数にあらわれており、ピーク時の70社から減少してはいるものの現在でも約50社が参加している。

表面改質技術は例えば表1に表面改質技術研究委員会がカバーしている分野一覧を示しているが、非常に範囲が広い。

表面改質層の厚さの面からは、CVD、PVDによる厚さ数μmの薄膜から肉盛などの数mm~10mm程度の厚膜まで及

*ナカタ カズヒロ/大阪大学接合科学研究所

表1 日本溶接協会表面改質技術研究委員会がカバーしている表面改質技術分野



よぶ。従来より溶接技術がカバーしてきたのは厚膜分野の溶射、肉盛などである。

また機能面で溶接技術がカバーしてきた分野は、半導体、電気・磁気特性、光学特性などを除く、機械的・化学的性質を目的とした分野であり、耐摩耗性、耐食性、耐熱性、耐高温酸化性などを主とした、いわゆる保護機能である。

本稿では表面改質技術研究委員会での研究発表資料などを参照しながら、普段は溶接技術とはなじみの薄い、薄膜コーティングや拡散浸透法について最近の話題、問題点をみとめることにする。

2 薄膜コーティング

2.1 耐摩耗硬質膜

TiNをはじめとするTi基のセラミックス膜コーティングはその高硬度を生かして切削工具（ドリル、エンドミル、スロアウェチップなど）、パンチ、金型、刃物などに応用され、これらの寿命向上に大きな役割を果たしている。図1に代表的な硬質膜の硬さを各種材料と比較して示す²⁾。適用されている膜厚は1～3μm程度である。これらの膜のコーティングは熱CVD法やPVD法であるいわゆるイオンプレーティング法（HCDホローカソード方式、DCもしくはRF励起電子ビーム溶解方式）、アーク陰極点のスパッタリング効果を利用するアークイオンプレーティング法（AIP）、スパッタリング法（マグネトロン

方式）により実用化されている。

●TiN膜

耐摩耗硬質膜の基本的な薄膜である。硬さはHV2000前後であり、耐摩耗硬質膜としてはもっとも普及しており、また耐摩耗性以外にも装飾目的で広く用いられている。

●TiCN膜

コーティング工具の切削特性の向上を目指してTiN膜の高硬度化が図られた。TiC膜はHV3000以上の高硬度を示すが、靱性に問題があり単独での実用化例はほとんどない。しかしTiNと同じ結晶構造（立方晶）を有しており、炭素（C）原子と窒素（N）原子は格子中で容易に置換できる。この特性を利用してTiNのNの一部をCに置換したTiCN膜が実用化されている。図2³⁾に示すようにC量の増加とともに膜の硬さはほぼ直線的に増加し、C/N比

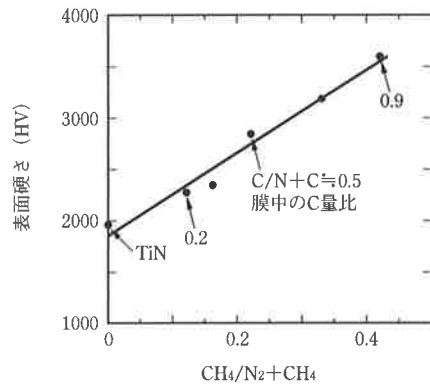


図2 TiCN膜硬さに及ぼすC量の効果

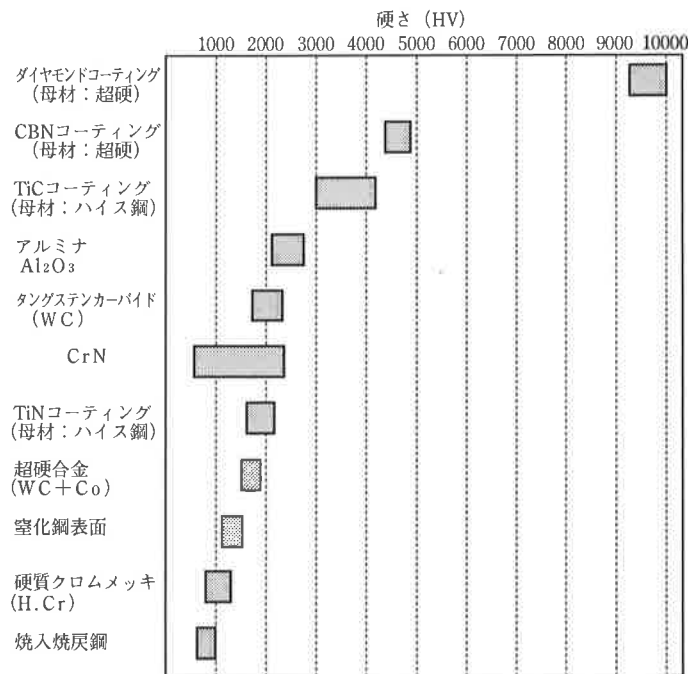


図1 代表的な硬質膜と各種材料との硬さ比較

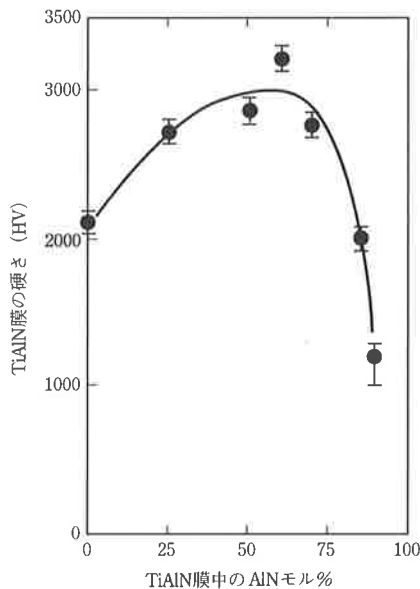


図3 TiAlN膜硬さに及ぼすAlNモル%の影響

が1でも硬さはHV3000に近い値を示す。また表面色調も黄色→紫色→灰色と変化するために装飾面での用途もある。

●TiAlN膜

切削工具では、重切削や高速切削を行うと刃先温度が高温になる。TiN膜は約550℃以上では容易に酸化しTiO₂に変化するために切削性能は著しく劣化する。工具の耐熱性(耐酸化性)を改善するために、以前よりAl₂O₃膜を最表面に薄くコーティングした多層膜(熱CVD法)が用いられてきた。最近では各種PVD法によりアルミニウム(Al)をTiN膜中に固溶する方法が用いられている。これはTiN中のTi原子の一部をAl原子と置換することであり、理論的には約65at%まで置換できる⁴⁾。これによりTiAlNの酸化開始温度は約800℃まで上昇し、かつ硬さも図3⁵⁾に示すようにHV3000まで増加し、切削特性は大幅に改善される。これは切削中に膜表面に緻密なAl₂O₃膜が保護膜として形成されるためである。なおAl過剰では結晶構造がTiNの立方晶からAlNの六方晶(ウルツ鉱型)に変化し、硬さは著しく低下する。このためAl濃度は実用的には45~55at%とされている。

●密着性

これらの硬質膜の実用化にあたっては基板/膜の密着性の強化が課題であった。基板表面の適切な機械加工上、洗浄の後に、インプロセスでのアルゴンイオンによるスパッタクリーニング(イオンボンバード)処理が一般化されている。このアルゴンイオンの代わりにTiイオンを用いると図4⁶⁾に示すように密着性(スクラッチ試験による膜剥離荷重Lc)は著しく改善されるために最近の

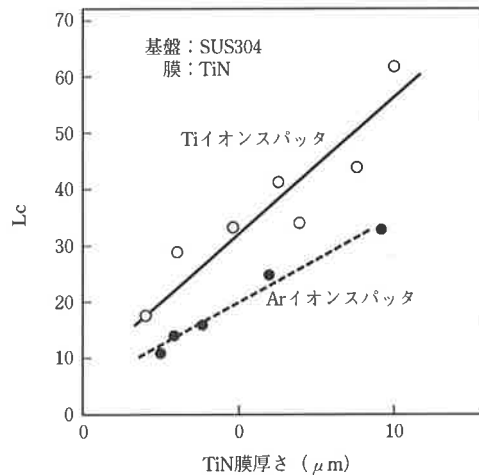


図4 膜剥離クリティカル荷重Lcに及ぼすTiイオンおよびArイオンスパッタクリーニングの効果(スクラッチ試験)

PVD装置ではインプロセスでのTiイオンスパッタクリーニング装置が装備されているものが多い。

また下地処理としてコーティング前に基板表面に窒化処理をほどこすと密着性の向上に著しい効果がある⁷⁾。

さらに処理コストを無視すれば、密着性の改善にはコーティング中に低速イオンビーム照射を同時に行うダイナミックミキシング法がもっとも効果的であり、窒素イオンのみならず最近ではTiイオンの注入効果も検討されている⁸⁾。

なお密着性の評価方法に関しては表面改質技術研究委員会がとりまとめた資料^{9)~12)}(一般に頒布)があるので、ご参照願いたい。

2.2 超硬質膜

代表的なものにダイヤモンド膜、c-BN膜、β-C₃N₄膜がある。いずれも次世代の耐摩耗硬質膜として期待されている。

●ダイヤモンド膜

現在得られるもっとも硬さの高い膜であり、各種のCVD、PVD法で成膜が可能である¹³⁾。しかし、化学的安定性に乏しく、高温ではグラファイトに変換したり、酸化しやすく、また鉄との親和性が良いために鋼や鋳物の切削加工では大きく摩耗しやすい。このためダイヤモンドコーティング工具(基材:超硬合金)はもっぱらアルミニウム合金、銅合金やグラファイト材の加工用スロアウェチップとして用いられている。

●c-BN膜(立方晶窒化硼素)

ダイヤモンドに次ぐ硬質材であり、化学的安定性に優れているために、その焼結材は優れた工具材料として用

いられている。c-BN膜も種々の気相法で成膜できる¹⁴⁾が、膜には大きな圧縮応力が発生するために膜の密着性が悪く、実用化には至っていない。ダイナミックミキシング法により基板/c-BN膜間にボロンリッチの中間層を形成して圧縮応力を低減するなどの努力が続けられている¹⁵⁾。

● β - C_3N_4 膜 (窒化炭素)

理論的にはダイヤモンドよりも高い硬さを有することが予測され¹⁶⁾、膜合成に関する多くの研究が行われてきた。最近の解説⁴⁾によれば、成膜法として、スパッタリング法、プラズマCVD法、ダイナミックミキシング法、レーザーアブレーション法などが用いられているが、得られる膜は非晶質CN膜中に β - C_3N_4 微結晶が混在したものと考えられており、まだ β - C_3N_4 単相膜は合成されていない。現状で得られているもののなかではHV6000がもっとも高硬度のCN膜のようである。

2.3 高潤滑膜

硬質膜は自身の摩耗を防ぐ保護膜としては優れているが、逆に相手材を摩耗させるためにギヤやピストンなどのしゅう動部材に対してはかならずしも適しているとはいえない。硬さもさることながらむしろ低摩擦係数を有する膜が適している。低摩擦係数材料としては MoS_2 などの固体潤滑材が良く知られている。最近ではDLC膜やCrN膜が注目されており、自身の耐摩耗性の向上のほかに、相手材への低攻撃性、優れた耐かじり性・耐焼付性があり、各種機械・自動車では騒音・振動の低減などの効果も期待されている。

●CrN膜 (窒化クロム)

硬質クロムめっき膜は適度な硬さと潤滑特性、耐食性を有し、かつ低処理コストのためにしゅう動部材に幅広く使用されている。しかし廃液処理などの環境保護対策のために、これに代わるものとして、PVD法によるCrN膜が開発されてきた^{2),17),18)}。成膜条件により膜中の窒素量を変化させることにより形成相をCr(N)固溶体 \rightarrow Cr₂N \rightarrow CrNと変え、かつこれらの形成量比を変えることにより膜の硬さをHV500~HV2000程度まで制御できる。また組織の傾斜化により数十 μ mの厚膜も可能である。いわゆるCrN膜はこれらを総称したものである。

CrN膜は単にトライボロジー特性に優れているのみならず、耐熱性および耐食性にも優れており、500~700°Cの高温の使用に耐え、耐食性(いわゆる環境しゃ断効果)は図5に示すようにTiN膜や硬質クロムめっき膜よりも良い。このため高温高圧下で、エロージョンと腐食にさらされる環境下の化学プラント部材にも適用されてい

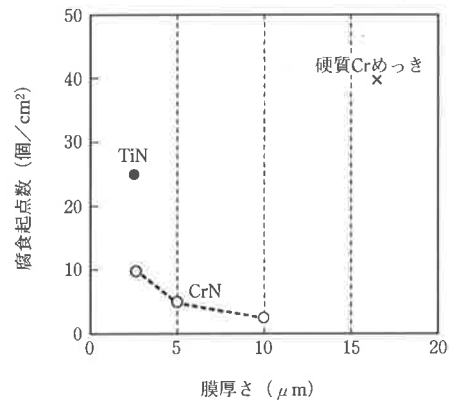


図5 TiN, CrNおよび硬質クロムめっき膜の耐食性比較 (塩水噴霧試験, 試験開始3時間の腐食起点数)

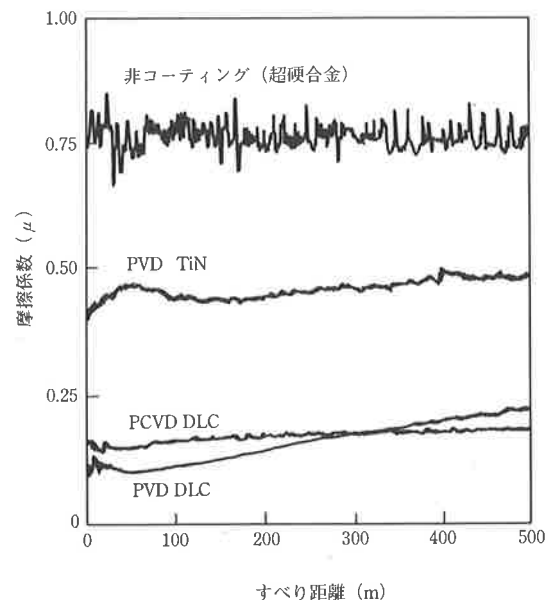


図6 基板(超硬合金)、TiN膜およびDLC膜の摩擦係数の比較 (ボールオンディスク試験, ボール: SUJ₂, 荷重: 5N, すべり速度: 100m/s)

る¹⁹⁾。

●DLC膜 (ダイヤモンドライクカーボン)

非晶質カーボン (a-C) 膜とも呼ばれており、PVDやプラズマCVDにより成膜される。膜厚は1~2 μ m程度であるが、硬さはHV2000~2800と高く、かつ摩擦係数は図6に示すように低い²⁰⁾。表2はDLC膜のしゅう動部品への適用例を示す²¹⁾。

●WC/C膜

DLC膜の発展型であり、スパッタリング法で成膜され、数十nm厚さのWCリッチ層とa-Cリッチ層が交互に積層した膜構造を示す²²⁾。硬さはHV1000と高くはないもの

表2 DLC膜のしゅう動部品への応用例

適用製品	DLC コート材	しゅう動相手材	環境
機械部品 繊維機械おさ羽 湯水混合水洗弁 工作機械ブッシュ マイクロメータヘッド 油圧ポンプベーン 転がりベアリング	鋼 アルミナ+SiC 超硬合金 工具鋼 鋼 鋼	繊維 アルミナ 鋼 金属 鋼 鋼	水または大気 水道水 大気中無潤滑 大気中無潤滑 油圧オイル グリース潤滑
自動車部品 ピストン 燃料噴射ポンプランジャー 自動車、航空機用歯車	アルミ合金 鋼 鋼	アルミ合金 鋼 鋼	ガソリン、軽油 軽油 油切れ時
電子部品 磁気テープ、ディスクヘッド VTR シリンダー VTR キャブスタン	磁性層 アルミ合金 鋼	磁気ヘッド 磁気テープ 磁気テープ	大気中無潤滑 大気中無潤滑 大気中無潤滑
光学部品 レーザーバーコードスキャナー窓 赤外線用光学部品 有機感光体ドラム	ガラス ZnSe, Ge, Si アルミ合金+有機膜	ピン、缶等 外気粉塵 ゴム	大気中無潤滑 大気中無潤滑 トナー
家電、民生部品 サングラス、保護ゴーグル 電気かみそり刃	ポリカーボネート ニッケル	外気粉塵 皮膚	大気中無潤滑 大気中無潤滑

の密着性が優れており、高面圧に耐えるために各種歯車などへの適用が図られている。

3 拡散浸透法

この分野での最近の話題はラジカル窒化法と浸硫窒化法であろう。

●ラジカル窒化

いわゆるプラズマ窒化法では、低圧（数百Pa）の窒素（ N_2 ）と水素（ H_2 ）の混合ガス中でのグロー放電によりガスをイオン化し、陰極にセットされた被処理物にイオンを衝突させることにより被処理物を加熱し、同時に窒素原子を被処理物表面より拡散浸透させ、窒化層を形成する。この場合、放電電圧が数百Vの高電圧となるために窒化層表面粗さが大きくなり、とくに精密金型などの最終製品への処理上、大きな問題となっていた。また幅の狭いスリットや穴の内部のようにグロー放電が発生しない場所は窒化されない欠点があった。これに対してラジカル窒化では、反応ガスとして窒素の代わりにアンモニアガスを用い、放電電圧を低くして弱いグロー放電により多量のNHラジカル分子を生成し、このラジカル分子により窒化を行う方法である。放電電圧が低いことにより窒化された被処理物の表面粗さはそのまま高精度に保たれる。またNHラジカルや穴内面へも到達できるために、図7に示すように十分に窒化される⁷⁾。

しかし、放電電圧が低いためにイオン衝突による加熱はできず、外部加熱装置が必要であるが、プラズマ窒化法の発展型として注目されている。

●浸硫窒化

鉄鋼材料に浸硫窒化をほどこすと、潤滑特性に優れた

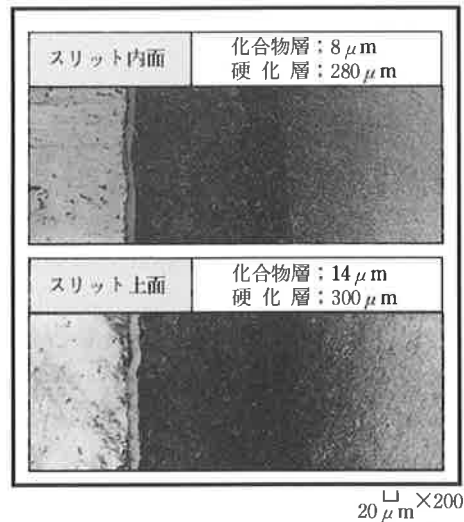


図7 ラジカル窒化処理後の断面組織写真、(スリット部幅0.6mm)、ハイス鋼SKH51

FeS（硫化鉄）層が最表面に、さらにその内部に硬化した窒化層が形成され、潤滑+耐摩耗処理が一度のプロセスで、かつ低コストで可能となる。従来は工業的には塩浴法でしか適用できなかったが、最新のガス浸硫窒化法²³⁾では、 $H_2S+N_2+NH_3 (+CO_2)$ 混合ガスが用いられており、鉄鋼材料の耐焼付性、耐カジリ性や騒音（ギヤ鳴りなど）対策に優れた効果を発揮する。例えば自動車部品のバルancingギヤへの適用により大幅なコストダウンが達成されている。またプラズマ浸硫窒化法も可能となっている²⁴⁾。

4 おわりに

本稿では、薄膜および中厚膜の表面改質技術について

最近の話題などを紹介した。厚膜の溶射，肉盛などについては本誌別記事をご参照いただきたい。

参考文献

- 1) 中田，松田：溶接技術，35 (1987)，1，67-77
 - 2) 大房：イオンプレーティング法による窒化クロム膜の生成と応用，SM-95-94.
 - 3) 河田ら：プラズマLVDによるTiCN膜の作製と摩擦摩耗特性，SM-116-95.
 - 4) 巻野：高エネルギープロセスによる材料の表面改質の現状，まてりあ，36 (1997)，8，763-766.
 - 5) 池田ら：PVD法によって作製したTi-Al-N系硬質膜の高温酸化特性と耐摩耗性，日本金属学会誌，57 (1993)，8，919-925
 - 6) ㈱神戸製鋼所資料：AIPプロセス，SM-171-97.
 - 7) 石井ら：プラズマ窒化法におけるプラズマ反応機構の推察と新しいプラズマ窒化法の開発，SM-98-94.
 - 8) 熊切ら：AIP法と金属イオン注入法の複合成膜技術，SM-171-97.
 - 9) 表面改質技術研究委員会資料：コーティング被膜密着性評価法及び評価結果に関する文献・データ集，(1991).
 - 10) 同上：コーティング被膜密着性評価法に関するアンケート調査報告書，(1992).
 - 11) 同上：コーティング被膜密着性評価法とその適用，(1993).
 - 12) 同上：表面改質における被膜密着性評価とイオン利用技術，(1995).
 - 13) たとえば表面技術，42 (1991).12，1184-1239.
 - 14) 稲川：気相法によるcBN膜作成技術，日刊工業新聞社シンポジウム，(1989)，23-32.
 - 15) 三宅：イオンビーム支援蒸着法による表面改質，まてりあ，36 (1997)，8，771-774.
 - 16) M.L.Cohen：Phys.Rev.，B32 (1985)，7988.
 - 17) 人見：スパッタリングプロセスによる硬質クロム処理技術，SM-87-93.
 - 18) ナノテック㈱資料：CrN by PVD，(1998).
 - 19) 深井：ドライコーティング皮膜の評価方法とその化学プラントへの応用，SM-177-97.
 - 20) 河田ら：DCプラズマCVD法により作製したDLC膜の特性，SM-125-95.
 - 21) ナノテック㈱資料，(1998).
 - 22) 濱田：精密部品の信頼性向上のガイド，balzers資料，SM-183-98.
 - 23) 梶澤：ガス浸硫窒化処理の原理と応用，SM-170-97.
 - 24) 日本電子工業㈱：イオン/プラズマ窒化法，168-177，(1992).
- (注：「SM-」は日本溶接協会表面改質技術研究委員会の研究報告資料)

産報出版の技術図書



新版 溶射工学

蓮井 淳 著

A5判 上製 276頁 5,607円

防錆，防食，耐摩耗，耐熱，断熱等を目的とした工業製品の表面改質法の中でも，優れた特徴を有することから，極めて重要な加工技術となっている溶射技術の，基礎から新しい応用例に至るまでの総合的な知識を，貴重な図表約300点を織り交ぜながら詳説した工学書。

●申込先

産報出版株式会社

●東京本社 / 〒101 東京都千代田区神田佐久間町1-11
TEL.03-3258-6411 FAX.03-3258-6430

●関西支社 / 〒556 大阪市浪速区元町2-8-9
TEL. 06-633-0720 FAX. 06-633-0840