

アークイオンプレーティング法により形成した CrN皮膜の耐摩耗性に及ぼす被覆条件の影響

Effect of Process Parameters on Wear Resistance of CrN Films Deposited by Arc Ion Plating

榮川 元雄* 三浦 健一* 石神 逸男**
Motoo Egawa Ken'ichi Miura Itsuo Ishigami

(2003年7月15日 受理)

Attempts have been made to elucidate a variation in wear resistance of CrN films with these process parameters: substrate temperature, substrate bias voltage and nitrogen gas pressure. The films were deposited onto substrates of SCM440 chromium molybdenum steel. Hardness measurement was performed on the films using an Akashi Corp. ultra micro-Vickers hardness tester, MVK-G3. Internal stress of the films was determined using $\sin^2\psi$ method. Line broadening of X-ray diffraction was utilized to determine grain size of the films. An increase in substrate temperature and nitrogen gas pressure as well as a decrease in substrate bias voltage induced lower film hardness caused by a decrease in compressive stress and an increase in grain size. These results may suggest that structural relaxation of the films is caused by an increase in mobility of adatoms on films in accordance with the above change in process parameters. Tribology tests were carried out under unlubricated conditions with a reciprocating type testing apparatus. Structural relaxation resulted in a decrease in wear loss.

キーワード：アークイオンプレーティング，CrN皮膜，硬さ，耐摩耗性，応力，結晶粒径，優先配向面

1. はじめに

金属材料の耐摩耗性及耐食性を向上させる方法の一つに金属表面への化合物被覆がある。化合物を被覆するには多種多様な方法があるが，その中のイオンプレーティング法は被覆温度が低く，皮膜と基材との密着性に比較的優れていることから構造用部材を対象として適用されることが多い。しかしながら，イオンプレーティング法では被覆に関わる因子が非常に多く，それら因子と皮膜特性との関連性の解明といった基礎的な研究は十分には行われていなかった。そのため，我々はHCD方式イオンプレーティング法により被覆したチタン窒化物皮膜についてプロセスパラメータと膜質との関係を明らかにし，両者の間に潜在する本質

的な支配因子を見出すとともに，それらの因子が膜質に及ぼす影響について明らかにしてきた¹⁻¹²⁾。

ところで，イオンプレーティングの適用範囲は従来の工具や装飾品から，最近では金型や機械部品へと拡がりを見せている。TiNは工具や装飾品に対して被覆されることが多いが，機械部品のしゅう動部へはTiNに比べて相手材への攻撃性が少なく，TiNよりも厚膜化できることからCrNがよく適用されている¹³⁾。自動車エンジン用ピストンリングなど，いくつかの部品ではすでに実用化されているが¹⁴⁾，CrN皮膜の特性を被覆に関わる因子と関連付けた報告はほとんど見当たらない。

そこで，チタン窒化物皮膜で得られた知見を基に，アークイオンプレーティング法により被覆したCrN皮膜について被覆条件と膜質の関係を明らかにすることを目的とし，皮膜の硬さ，結晶粒径，内部応力および耐摩耗性が被覆温度，基板バイアス電圧および窒素ガ

* 材料技術部 金属表面改質グループ

** 材料技術部

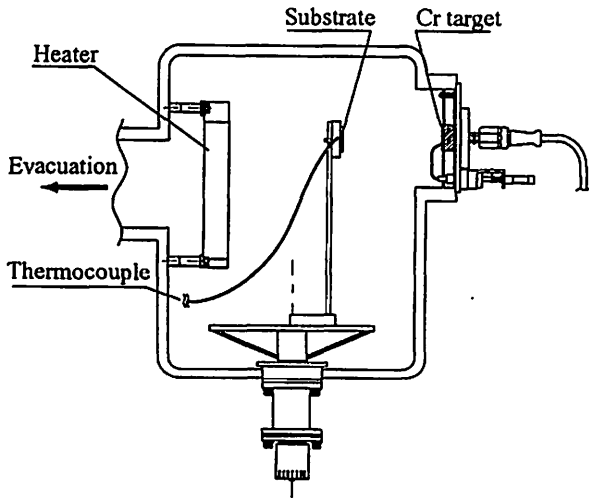


図1 アークイオンプレーティング装置概略
Schematic representation of an Arc Ion Plating unit.

ス圧力によってどのように変化するかを調べた。そのうえで耐摩耗性に対する支配因子について検討を加えた。

2. 実験方法

(1) クロム窒化物皮膜の形成

基板には焼入れ、焼もどしを施した機械構造用鋼 SCM440 を用いた。基板形状は $55 \times 26 \times 5.5 \text{mm}$ で、被覆面をダイヤモンドラッピングで $Ra \approx 8 \text{nm}$ に仕上げた。基板の硬さは測定荷重が $9.8 \times 10^{-2} \text{N}$ および $4.9 \times 10^{-2} \text{N}$ のとき、それぞれ 345HV, 367HV であった。

アークイオンプレーティング装置 (株)日新電機製 MAV-26S-3S) の概略を図1に示す。基板はアセトン、*n*-ヘキサン、アセトンの順にそれぞれ $6 \times 10^2 \text{s}$ 間の超音波洗浄によって脱脂した後、クロムターゲットの正面 283mm の位置に正対させて設置した。基板温度はホルダーに挿入した熱電対により測定した。図2は被覆プロセスパターンを模式的に示したものである。チャンバー内を $6.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$ まで排気し、ヒーターを用いて所定の温度まで加熱した後、窒素イオンボンバードを $9 \times 10^2 \text{s}$ 間、クロムイオンボンバードを $4.8 \times 10^2 \text{s}$ 間、順次行った。イオンボンバード処理により上昇した基板温度が所定の温度に下がるまで自然冷却した後、被

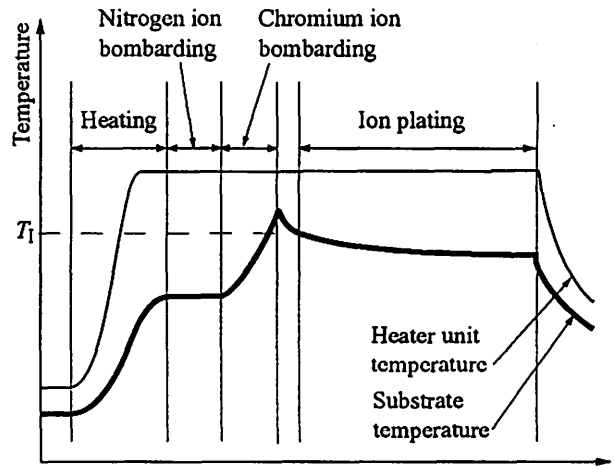


図2 被膜プロセス概略
Schematic representation of deposition process.

覆処理を開始した。被覆後にヒーターの電源を切り、基板温度が 423K 以下に達してから試料を取り出した。

被覆条件を表1に示す。変化させたプロセスパラメータは被覆開始時の基板温度 (以下、被覆温度と表す)、基板バイアス電圧、窒素ガス圧力である。ここで、ある一つのパラメータを変化させる場合、他のパラメータは表中の標準値に固定した。被覆温度を変化させるときは、イオンボンバード処理条件は一定とし、ヒーターによる加熱条件を調整することで行った。皮膜の厚さは、基板に流入する電気量の積算値で管理することにより、すべての皮膜で $5 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲に制御した^{5,6)}。

(2) 硬さ測定

超微小硬度計 (株)アカシ製 MVK-G3) を用いて、皮膜の表面から直接ピッカース硬さを測定した。その際、アークイオンプレーティング法に特有なドロップレットのために¹⁵⁾ 皮膜の表面粗さが大きく、ピッカース圧痕が不明瞭であったため、皮膜表面をダイヤモンドラッピングで研磨してから測定した。測定荷重は基板硬さの影響を受けないように $9.8 \times 10^{-2} \text{N}$ としたが、硬さが低い一部の皮膜のみ $4.9 \times 10^{-2} \text{N}$ で測定した。

(3) 結晶粒径の決定

皮膜の結晶粒径は次式に示す Scherrer の式を CrN 111 回折線に適用して決定した。

$$t = \frac{k\lambda}{B_1 \cos \theta} \quad (1)$$

ここで、 t は結晶粒径、 k は結晶粒の形状に依存する定数 (結晶粒が球状であると仮定し、0.9 とした)、 λ は X 線 ($\text{CuK}\alpha$) の波長、 B_1 は回折ピークの半幅幅、 θ は Bragg 角である。

表1 被覆条件
Condition of deposition

| プロセスパラメータ | 範囲 | 標準値 |
|------------------------|-----------|-----|
| 被覆温度, T_1 (K) | 507 ~ 723 | 673 |
| 基板バイアス電圧, V_B (V) | 0 ~ -500 | -50 |
| 窒素ガス圧力, P_{N_2} (Pa) | 1.3 ~ 8.0 | 3.4 |
| アーク電流, I_{ARC} (A) | — | 80 |

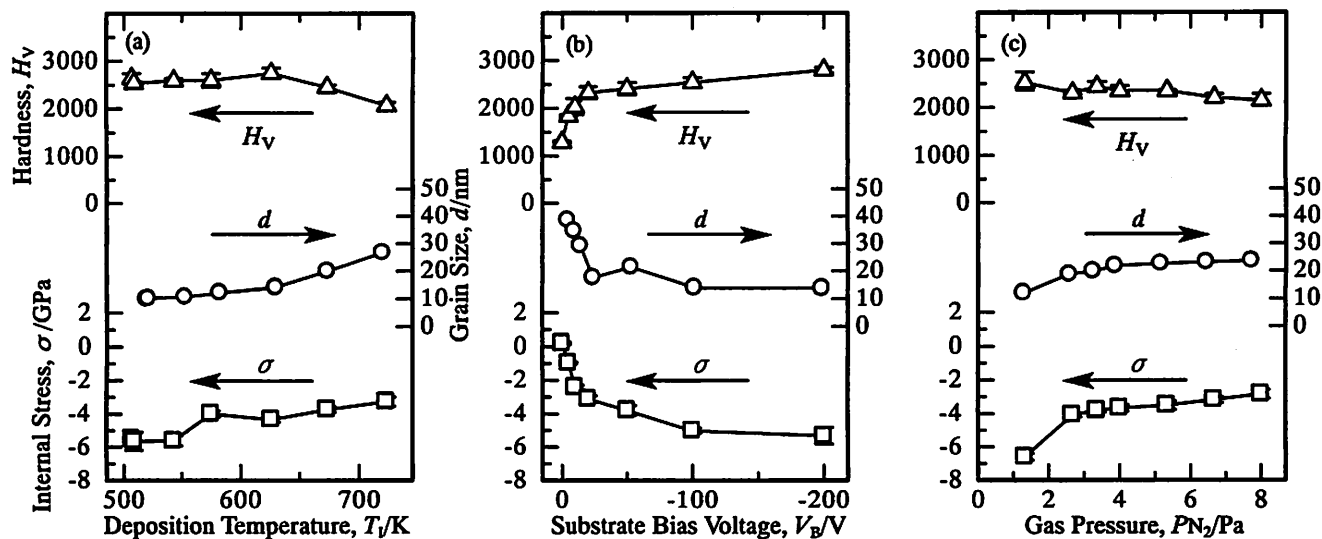


図3 各プロセスパラメータに対する硬さと結晶粒径と内部応力の変化
 Variations in hardness, grain size and internal stress with process parameters:
 (a) deposition temperature, (b) substrate bias voltage and (c) gas pressure.

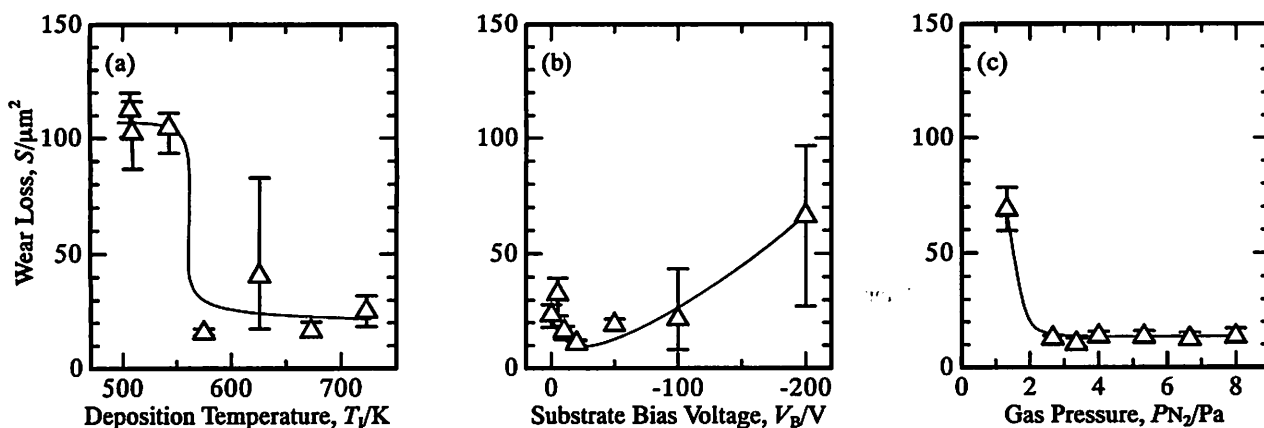


図4 各プロセスパラメータに対する摩耗量の変化
 Variations in wear loss with process parameters:
 (a) deposition temperature, (b) substrate bias voltage and (c) gas pressure.

(4) 内部応力の測定

X線応力測定法により $\sin^2\psi$ 法を用いて測定した。CuK α 線平行ビームを用い、CrN331 回折線について、並傾法により ψ 角を 0° から 45° まで 5° ごとに測定した。この方法で応力を算出するには各皮膜の X 線の弾性定数 (ヤング率 E およびポアソン比 ν) の値が必要となるが、今回は CrN バルク材の弾性定数である $E = 330$ GPa, $\nu = 0.2$ で代用した¹⁶⁾。

(5) 耐摩耗性の評価

ボール・オン・プレート方式の往復しゅう動試験機を用い¹⁷⁾、試験によって生じた摩耗痕の断面積を触針式表面粗さ計 (株式会社ミツトヨ製 サーフトテスト 701 SSV-9724・3D) で測定し、それを摩耗量とした。触針先端半径は $5\mu m$ である。その際、摩耗痕断面積の測定精度を上げるため、あらかじめ皮膜表面をダイヤモンド

ドラッピングにより表面粗さ $Ra = 25nm$ 程度の平滑な状態としてから摩耗試験を行った。試験条件は室温無潤滑で、垂直荷重 $9.8N$ 、往復しゅう動幅 $5mm$ 、しゅう動周波数 $2Hz$ で、サイクル数 10000 回とした。相手材には直径 $3/8$ インチのアルミナボールを用いた。

3. 実験結果

(1) 各プロセスパラメータによる硬さ、結晶粒径および内部応力の変化

被覆温度に対する硬さ H_v 、結晶粒径 d および内部応力 σ の変化を図 3 (a) に示す。硬さは被覆温度が $507 \sim 626K$ の範囲ではほとんど変化しなかったが、 $626K$ より高い範囲では被覆温度の上昇とともに低下した。結晶粒径は被覆温度の上昇とともに増大した。内

部応力はすべて圧縮応力で、被覆温度の上昇にともなって減少した。

図3(b)は基板バイアス電圧に対する硬さ、結晶粒径および内部応力の変化である。硬さは電圧を負側へ増加させるとともに上昇した。結晶粒径は電圧が増加するほど減少した。内部応力は0Vでは引張応力であったが、-5Vの印加で圧縮応力に転じ、以後-200Vまで電圧の増加とともに増加した。また、硬さ、結晶粒径および応力のいずれも0~-20Vの範囲で急激に変化し、-20~-200Vの範囲での変化は緩やかであった。

窒素ガス圧力に対する硬さ、結晶粒径および内部応力の変化は図3(c)のようであり、圧力が増加するほど硬さは低下し、結晶粒径は増大した。内部応力はすべて圧縮応力で、窒素ガス圧力の増加にともなって減

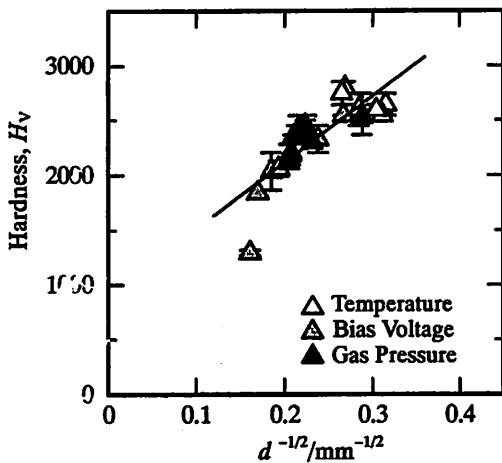


図5 結晶粒径の平方根の逆数と硬さの関係
Relationship between inverse square root of average grain size d and hardness for CrN film deposited under various conditions.

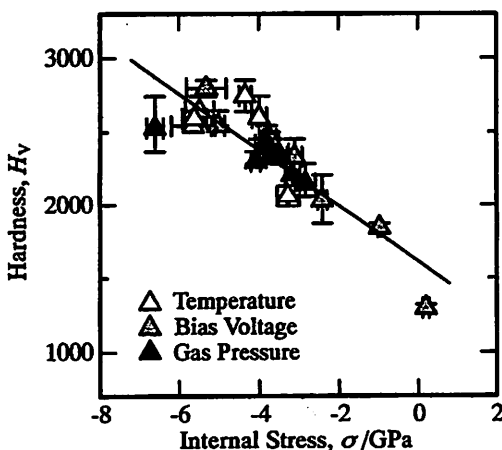


図6 内部応力と硬さの関係
Relationship between internal stress and hardness for CrN film deposited under various conditions.

少した。

以上のように、いずれのプロセスパラメータを変化させても、結晶粒径が小さく、圧縮応力が大きいほど硬さが高くなる傾向が明瞭に認められた。

(2) 各プロセスパラメータによる耐摩耗性の変化

各プロセスパラメータに対する摩耗量の変化を図4に示す。摩耗量は3回の試験結果の平均値で、図中のエラーバーは最大値と最小値の範囲を示している。

被覆温度に対する摩耗量の変化を図4(a)に示す。摩耗量は507~543Kまでは $102\sim 112\mu\text{m}^2$ とほぼ一定であったが、575Kで $16\mu\text{m}^2$ に急激に減少した後、723Kまでは再び $16\sim 41\mu\text{m}^2$ と一定の水準に落ち着いた。

基板バイアス電圧に対する変化は、図4(b)に示すように、0~-20Vの範囲では電圧の増加により摩耗量は漸減するが、逆に-20~-200Vの範囲では電圧の増加により摩耗量が増加した。

窒素ガス圧力に対する摩耗量の変化を図4(c)に示す。低圧の1.3Paでは摩耗量は $69\mu\text{m}^2$ で耐摩耗性に劣っていたが、2.6~8.0Paの範囲では $10\sim 14\mu\text{m}^2$ と優れた耐摩耗性を示した。

4. 考 察

(1) 硬さに及ぼす影響因子

前章(1)節で述べたように、変化させたプロセスパラメータの種類とは無関係に、結晶粒径が小さく、かつ圧縮応力が大きい皮膜ほど、硬さが高くなる傾向にある。すでにTiN皮膜においても同様の傾向が見られ、硬さと結晶粒径の関係はホール・ペッチの関係式と全く同様の形をした次式で与えられることを指摘した³⁾。

$$H_v = H_{v0} + k_H d^{-1/2} \quad (2)$$

ここで、 H_v および d はそれぞれ皮膜硬さおよび結晶粒径、 H_{v0} と k_H は定数である。結晶粒径の平方根の逆数に対する硬さの変化を図5に示す。プロセスパラメータの種類に関係なくほぼすべての値が同一直線上に載っており、CrN皮膜においても式(2)の関係が成立することが確認できた。一方、圧縮応力が大きいほど硬さが高くなることもTiN皮膜についてすでに報告したが⁸⁾、図6に示すように、CrNの場合も、プロセスパラメータ種に関係なく、圧縮応力が大きい皮膜ほど硬さが高くなるという関係が成立している。

以上のことから、皮膜の硬さ上昇は結晶粒の微細化と圧縮応力の増大によってもたらされたと考えられる。

ところで、プロセスパラメータ値を変化させること

によって結晶粒径と残留応力が変化することは、皮膜の堆積過程における構造緩和の程度を反映したものであると考えられる。すなわち、基板に到達した原子はそれまで有していたエネルギーを凝縮する際に放射や伝導によって放出するが、原子の体積に対する表面積の割合が大きく、その放熱速度は非常に速いために、原子は急速にエネルギーを失い、安定な位置に移動することが困難となる。その結果、皮膜の堆積過程では構造緩和が起りにくくなり、皮膜の結晶粒が微細化し、同時に凝縮過程で放出されるべきエネルギーの一部が歪エネルギーとして蓄えられて内部応力が発生したと考えられる¹⁸⁾。堆積中の構造緩和を促進するには付着原子が移動に必要なエネルギーを有していることと付着原子の移動を阻害する要因が少ないことの二つの条件が必要となる。

基板に到達した原子に移動に必要なエネルギーを与

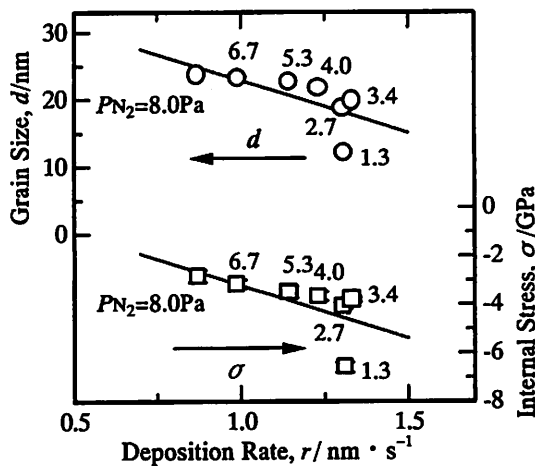


図7 堆積速度に対する結晶粒度と内部応力の変化
Changes in grain size and internal stress with deposition rate.

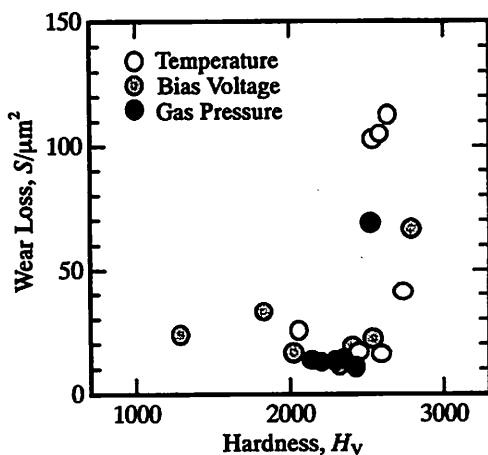


図8 硬さと摩耗量の関係

Relationship between hardness and wear loss for CrN film deposited under various conditions.

えるには基板温度を上げるのが最も容易な方法である。事実、被覆温度の上昇によって結晶粒径は大きくなり、圧縮応力が減少している(図3(a)参照)。これは温度上昇によって到達原子の移動度が大きくなって構造緩和が促進されたためであると考えられる。

また、基板への電圧印加によるエネルギー付与によって移動度が增大することもあるが¹⁹⁾、それはかなり低いエネルギーの場合であり、高エネルギーの場合はむしろ格子欠陥を発生させて結晶核の発生頻度を高めることによって微細結晶粒をもたらし、同時に内部応力が增大する^{5, 20)}。図3(b)に示した電圧増加による結晶粒径の微細化と圧縮応力の増大はそのことを示唆していると考えられる。

さらに図7には窒素ガス圧力を変化させた場合の堆積速度と結晶粒径、内部応力の関係を示すが、低圧で堆積速度が大きいほど結晶粒径が小さくなり、圧縮応力が増加している。新たな飛来原子は構造緩和に向かう途中の原子上に堆積することによって移動度を低下させ、構造緩和を抑制すると思われるが、その効果は堆積速度が大きいほど大きいはずであり、図3(c)はそのことを反映した結果であると考えられる^{8, 9)}。

(2) 耐摩耗性に関わる因子

皮膜の硬さと摩耗量との関係を図8に示す。一般的に同じ材料では硬さが高いほど耐摩耗性に優れているが²¹⁾、図8では硬さが高いほど摩耗量が多く、逆の傾向を示している。また、内部応力と摩耗量の関係を図9に示す。圧縮応力の存在は耐摩耗性を向上させる作用があるとされているにもかかわらず、図9では圧縮応力が大きい皮膜ほど摩耗量が増加している。同様な結果はHCD方式イオンプレーティング法で形成させたTiN皮膜においてすでに報告した⁶⁾。このように一般材料で見られる傾向と逆になった理由は以下

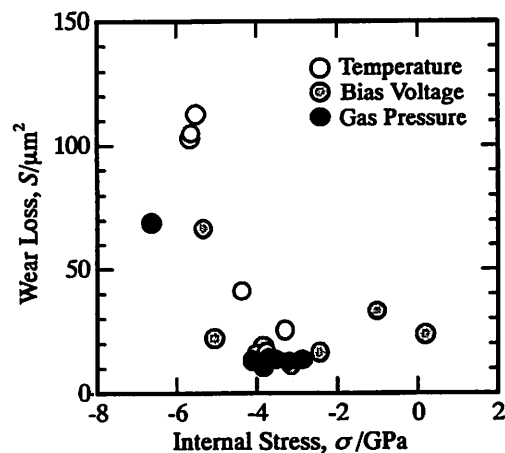


図9 内部応力と摩耗量の関係

Relationship between internal stress and wear loss.

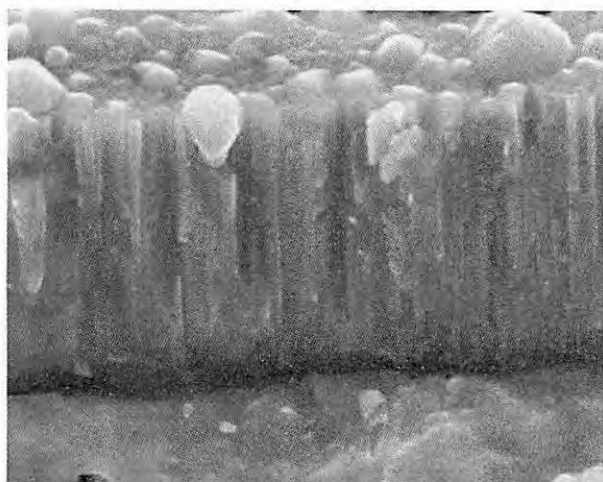


図10 皮膜断面のSEM像 ($P_{N_2}=1.3\text{Pa}$)
A typical SEM micrograph showing the morphology of CrN film deposited under an N_2 gas pressure of 1.3Pa.

のように考えられる。

圧縮応力が耐摩耗性を高めるのは繰り返し応力を受ける過程で生じた亀裂の進展を抑制するためであり、それはランダムな方位を持つ結晶粒から構成される材料の場合に言えることである。しかしながら、アーカイオンプレATING法により被覆した皮膜は図10に示すように柱状晶が基板表面に垂直に発達した繊維構造を持っている。このような皮膜に対して皮膜表面に平行な圧縮応力が働くと、皮膜表面に垂直な方向に歪が生じる。このとき、図11に示すように弾性定数の結晶異方性により種々の方位を有する柱状晶ごとに歪量が異なるため、隣接する柱状晶との界面に剪断力が作用する。一方、摩擦相手材と皮膜との接触端では皮膜表面に平行な引張り応力が働いている²²⁾。このような状況で皮膜表面に微細亀裂が生じると亀裂は皮膜内部に向かって進展する。圧縮応力の大きい皮膜は柱状晶間の剪断力が大きいため亀裂の進展が促進され、結果として耐摩耗性が劣化したと考えられる⁶⁾。

図11はX線回折における回折線のピークシフトから各方位における歪量を算出したものである¹⁰⁾。系統的誤差を差し引いて補正した後の222と111および400と200の歪量がそれぞれほぼ等しいことから、歪量の算出結果の信頼性は高いと考えられる。図から、 $P_{N_2}=1.3\text{Pa}$ で被覆した皮膜では面方位によって歪量が大きく変化することがわかる。

(3) 優先配向面の変化による耐摩耗性の変化

皮膜の摩耗機構には皮膜が柱状晶で構成されていることが大きくかかわっていることから、耐摩耗性には優先配向面も関係していることが予想される。そこで、次

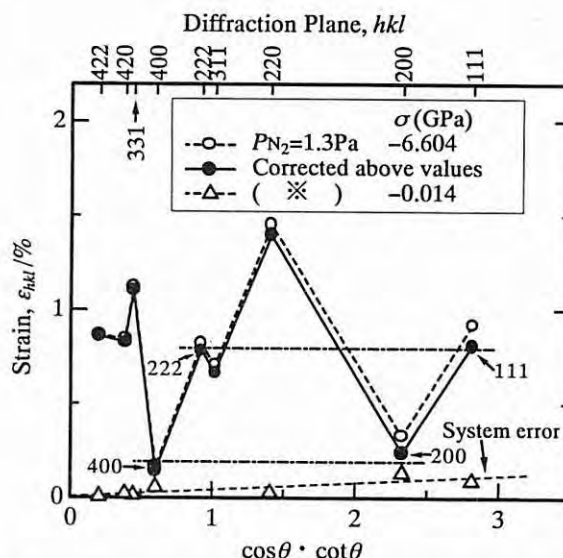


図11 内部応力による皮膜に垂直方向の歪の変化

※ $T_1=803\text{K}$, $V_B=-5\text{V}$, $P_{N_2}=8\text{Pa}$, $L=457\text{mm}$ の条件で被覆した皮膜 (L は基板とCrターゲット間の距離)

A change in strain in the direction perpendicular to surfaces of CrN films with internal stress.

※ Deposited under $T_1=803\text{K}$, $V_B=-5\text{V}$, $P_{N_2}=8\text{Pa}$ and $L=457\text{mm}$; L is the distance between a substrate and a Cr-target.

式によって定義される組織係数 T を求め、皮膜の結晶配向の程度を調べた²³⁾。

$$T_{h'k'l'} = \frac{I_{h'k'l'}/I_{h'k'l'}^0}{(1/n) \sum_0^n (I_{hkl}/I_{hkl}^0)} \quad (3)$$

ここで、分子はランダムな方位配列を持つ標準試料の $h'k'l'$ 回折線の強度 $I_{h'k'l'}^0$ に対する測定試料の回折線強度 $I_{h'k'l'}$ の比を表す。また、分母は観察された全回折線の強度比の平均値である。ある回折線の組織係数が1よりも高くなれば、対応する面に配向した結晶の割合が標準試料における割合よりも高いことを表す。各プロセスパラメータに対する $\{111\}$ 面、 $\{100\}$ 面、 $\{110\}$ 面、 $\{211\}$ 面の組織係数の変化を図12に示す。ここで図4と図12を比較照合すると、 $\{110\}$ 面の組織係数と摩耗量の間に相関性がみられた。そこで $\{110\}$ 面の組織係数と摩耗量の関係を示すと図13のようになり、 $\{110\}$ 面の組織係数が大きいほど、すなわち $\{110\}$ 面に配向した皮膜ほど摩耗量が大きい傾向がみられる。その理由は以下のように考えられる。

すでに図11に示したように、同じ圧縮応力を受けた場合でも $\{110\}$ 面に配向した結晶は歪量もっとも大きい(図中の220)。その場合、隣接する柱状晶が他の方位に配向していると、 $\{110\}$ 面に配向した柱状晶と

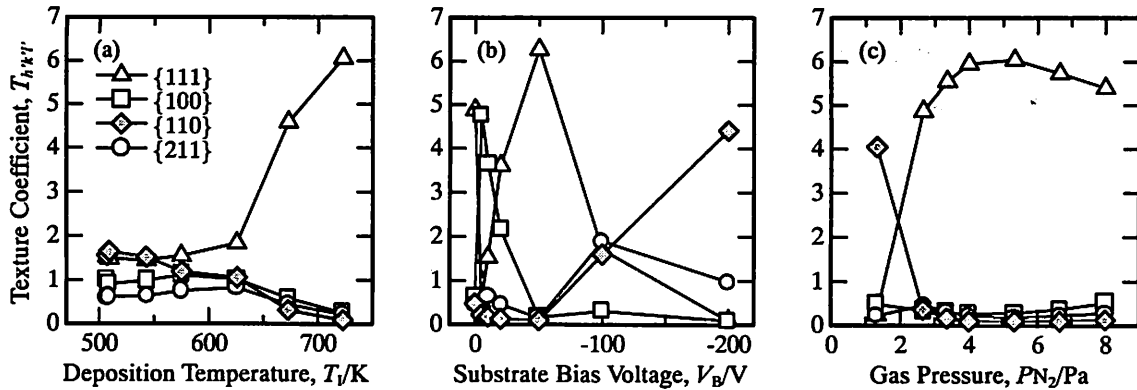


図12 各プロセスパラメータに対する組織係数の変化

Variations in texture coefficient with process parameters:
 (a) deposition temperature, (b) substrate bias voltage and (c) gas pressure.

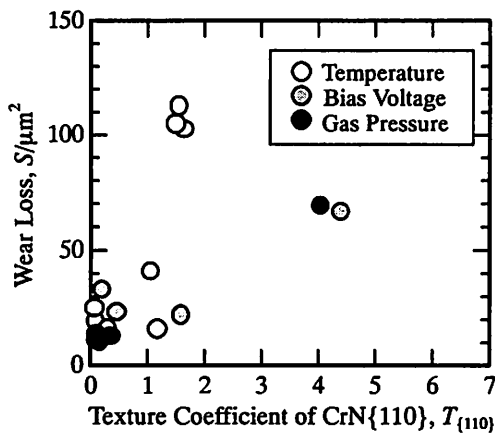


図13 CrN {110} 面の組織係数と摩耗量の関係
 Relationship between texture coefficient of CrN {110} and wear loss.

の歪量の差異は当然大きなものとなる。そのために {110} 面に配向した柱状晶の占める割合が高い皮膜では柱状晶間の剪断力が大きくなり、しゅう動試験時の亀裂進展がより促進されて耐摩耗性が劣化したと考えられる。なお今回の皮膜では {110} 面の組織係数の高い皮膜は圧縮応力も大きい傾向が見られたが、その重畳効果により耐摩耗性がいっそう劣化したと考えられる。{110} 面に配向した皮膜の圧縮応力が高い原因については今後詳細な検討を行う予定である。

5. 結言

アーケイオンプレーティング法により形成した CrN 皮膜の被覆条件による硬さ、結晶粒径、内部応力および耐摩耗性の変化について検討を行った。被覆温度が高く、基板バイアス電圧が低く、窒素ガス圧力が大きくなるほど、皮膜の構造緩和が進んで結晶粒径が大きくなり、圧縮応力が小さくなり、その結果として硬さが低

下した。また、圧縮応力が大きく、{110} 面配向の皮膜は耐摩耗性に劣る傾向がみられたが、これらの皮膜では柱状晶間に働く剪断力が大きかったため、しゅう動試験時に粒界に発生した亀裂の進展が促進され、耐摩耗性が劣化したものと考えられる。

参考文献

- 1) 三浦健一, 水越朋之, 石神逸男, 久野正人, 網沢栄二: 日本金属学会誌, **58**, 461 (1994)
- 2) 三浦健一, 石神逸男, 佐藤幸弘, 久野正人: 熱処理, **35**, 341 (1995)
- 3) 三浦健一, 石神逸男, 久野正人, 金田博之: 日本金属学会誌, **59**, 303 (1995)
- 4) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **63**, 949 (1999)
- 5) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一: 大阪府立産業技術総合研究所報告, **12**, 15 (1999)
- 6) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一: 真空, **43**, 524 (2000)
- 7) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **64**, 508 (2000)
- 8) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65**, 972 (2001)
- 9) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65**, 981 (2001)
- 10) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 浦谷文博: 真空, **44**, 390 (2001)
- 11) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66**, 935 (2002)
- 12) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66**, 944

(2002)

- 13) 佐藤俊樹, 山本兼司, 湯瀬文雄, 中山武典, 上窪文夫: 神戸製鋼技報, **50**, 62 (2000)
- 14) 大矢正規: 内燃機関, **32**, 44 (1993)
- 15) P. Sathrum and B. F. Coll: Surf. Coat. Technol., **50**, 103 (1992)
- 16) C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, K. -H. Kloos: Surf. Coat. Technol., **74-75**, 279 (1995)
- 17) 久野正人, 出水敬, 石神逸男, 三浦健一, 網沢栄二: 材料, **42**, 202 (1993)
- 18) 馬来国弼: 応用物理, **57**, 16 (1988)
- 19) 表面技術協会: PVD・CVD皮膜の基礎と応用, **35**, 槇書店 (1994)
- 20) J. -E. Sundgren: Thin Solid Films, **128**, 21 (1985)
- 21) 榎本祐嗣, 三宅正二郎: 薄膜トライボロジー, **53**, 東京大学出版会 (1994)
- 22) 榎本祐嗣, 三宅正二郎: 薄膜トライボロジー, **2**, 東京大学出版会 (1994)
- 23) G. B. Harris: Phil. Mag., **43**, 113 (1952)