

特集 CrNコーティング量産技術の開発*

Development of Technology for Mass-production of CrN Film

妹尾 剛士

Takeshi SENOO

奥村 望

Nozomu OKUMURA

森 英視

Hideshi MORI

越智 文夫

Fumio OCHI

Due to the miniaturization and high performance requirements of products, and the need to comply with exhaust gas regulations, the sliding environment is more severe than before, for example increasing the pressure of surface and sliding velocity. So it is important to develop a Surface Modification Technology for Wear Resistance and Anti-Seizure. We established a mass-production technology for the deposition of CrN-Film that has a high hardness and low friction coefficient. For automobile parts we need a high level of reliability, and even the film must be high performance. If the film peels, it can cause serious trouble, for example seizure. So adhesion is one of the most important factors. In this paper, the study of the relationship between adhesion and the coating process are shown. The result shows the adhesion of a CrN film by the arc ion plating method is controlled by a bias voltage of ion-bombardment to clean the surface of the base-metal. It is also shown that it has a chromiumion threshold value between 450 to 600V.

Key words : Arc ion plating, CrN, Adhesion, Wear resistance, Anti seizure

1. はじめに

近年、製品の小型軽量化及び排出ガス規制対応による高性能化等を背景として、ディーゼル噴射ポンプ等の製品ではそのしゅう動部材において、Fig.1のように面圧負荷増大、しゅう動速度増大等、使用環境は過酷化してきており耐摩耗・耐焼付き性向上技術のニーズが高まってきている。そこで我々は、その対応策の一つとして、部品表面に高硬度・低摩擦係数等の機能を付与することが可能なドライコーティング技術（以下コーティング技術と称す）に着目し、アークイオンプレーティング法によるCrNコーティングの量産技術を開発した。

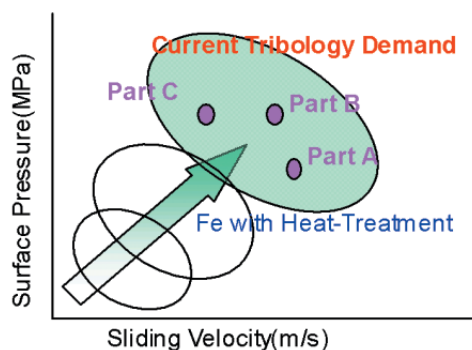


Fig.1 Sliding parts environment

コーティング技術を適用するにあたって、(1)膜種、膜物性の検討(2)工程能力を確保した信頼性の高い処理技術確立(3)評価技術の確立等が重要である。本論文では(2)の中でも特に皮膜の密着性確保

についての検討結果を中心に考察を加える。

2. CrNコーティングの手法

コーティング技術とは、基材上に金属やセラミック等の皮膜を蒸着させる手法であり、大きくCVD (Chemical Vapor Deposition) とPVD (Physical Vapor Deposition) に分けられる。CVDは化学蒸着法と呼ばれ、皮膜材料の構成元素を含む原料ガスを気相または基材表面での化学反応により皮膜を作成する方法である。またPVDは物理蒸着法と呼ばれ、真空中で金属を蒸発させ必要に応じ反応性のプロセスガスを導入して、基材表面にて皮膜を堆積させる手法で主として真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の方法がある。その中で我々は比較的低温(300~500程度)処理可能であり皮膜のつき廻り性も良いとされるアークイオンプレーティング法に着目し、部品への適用研究を進めてきた。

本研究で用いたアークイオンプレーティング法によるCrNコーティングの原理は以下のものである。Fig.2のように高真空状態のチャンバー内で蒸発源であるCrターゲット上にアーク放電を発生させ、Crを蒸発、イオン化させる。基材には負のバイアス電圧が印加されているため基材表面にCrイオンが引き寄せられ、プロセスガスとして導入された窒素ガスと反応しCrNが生成される。このようにして得られたCrNコーティングの断面写真をFig.3に示す。

* 2002年7月31日 原稿受理

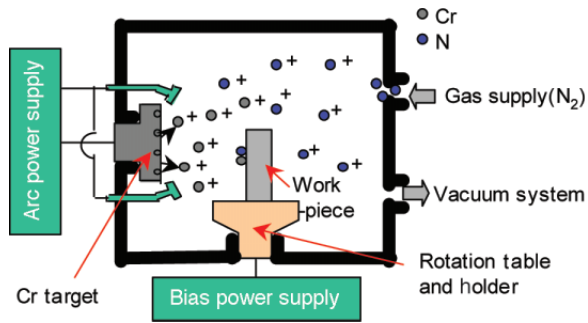


Fig.2 Schematic drawing of the deposit system

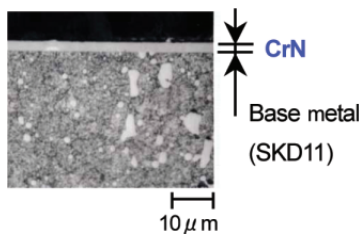


Fig.3 Sectional view of CrN film

3. CrNコーティングの特性

高面圧環境におけるしゅう動特性向上の考え方として、一般的には2物体間の摩擦力低減が必要である。そのためには2物体間の凝着摩擦力を低減すべく表面の低摩擦係数化が必要であり、またしゅう動部の変形に伴う掘り起こし摩擦力を低減すべく、表面の高硬化化が必要である。ここで、コーティング技術で得られる皮膜はFig.4に示すように従来の鉄鋼材料+熱処理やめっき等に比べ高硬度・低摩擦係数を有し、大幅な特性向上を期待できるものと思われる。

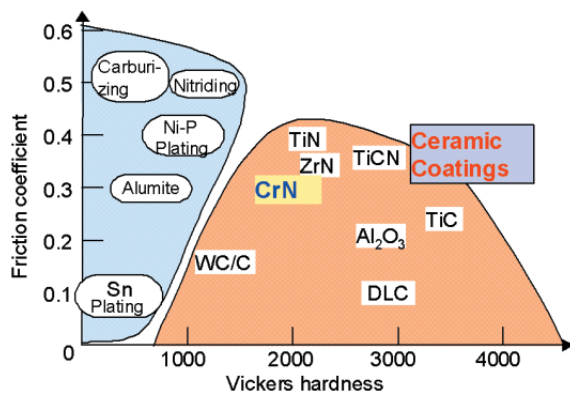


Fig.4 Characteristics of ceramic coatings

そこで、CrNコーティングの位置づけをより明確にすべく、高面圧しゅう動部品のしゅう動環境を模擬したしゅう動試験を実施した。

試験方法は、Fig.5に示すように灯油潤滑中にてバーベル/プレート試験を行った。比較材としてTiN、WC/C (WCとアモルファスカーボンの積層体)、DLC (ダイヤモンドライクカーボン)のコーティング材及び、SKD11焼入れ焼戻し材を用いた。コーティングはバーベル側に施し、相手材のプレートはSUJ2焼入れ焼戻し材とした。

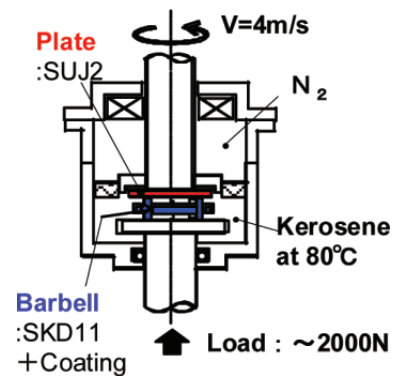


Fig.5 Schematic drawing of the barbell-plate test

結果をFig.6に示す。この条件においては、SKD11材と比較し、密着性が低いために試験初期に剥離したDLCを除き、コーティングのしゅう動特性向上効果が認められ、その効果はCrN > TiN > WC/Cの順であった。この中で、WC/Cは硬さが低いために摩耗が発生し、TiNは高温での耐酸化性が劣るためにしゅう動部近傍の温度上昇による酸化により特性が低下したものと思われる。また特に、CrNは試験荷重上限値においても焼き付きが認められず良好なしゅう動特性を有す

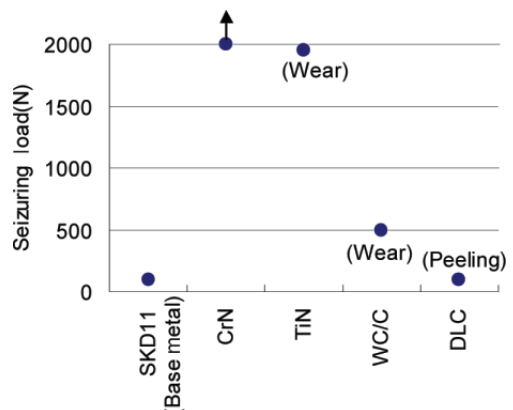


Fig.6 Result of seizure test

ることが確認された。しかしながら、しゅう動特性は潤滑環境等にも大きく左右されるため、それぞれの皮膜に適した環境にて適用することが重要である。

4. CrNコーティング量産化にあたっての課題

上記のように良好な特性を有するCrNコーティングを自動車部品において量産化するにあたっては、コスト・生産性等の他、Fig.7に示すような信頼性に関する重要技術課題がある。これらの中でもひとたび皮膜が剥離するとその特性を失い、焼付き等の問題に直結することから、密着性の確保は特に重要である。そこで本論文では、密着性に関し、コーティング各工程の影響及び影響因子について述べることにする。

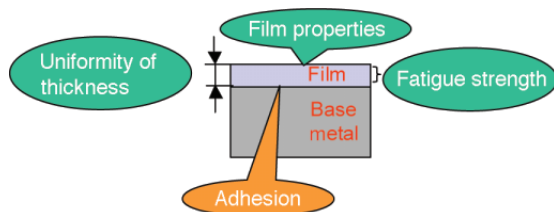


Fig.7 Important technical subjects of applying coatings

5. CrNコーティングの密着性

5.1 密着性確保の考え方

密着性の影響因子としては、基材表面の酸化膜皮膜と基材界面の反応・元素拡散 皮膜内部応力等挙げられるが、本論文では特に皮膜・基材界面に着目し、因子にかかわるコーティング工程・条件について考察していく。

Fig.8に主なコーティング工程とその役割について示すが、この中で、Crイオンスパッタによる基材表面酸化物除去を行うボンバード工程は因子に、基材上

Process	Interface	Detail
Vacuum and pre-heat	Base metal / Metal oxide	<ul style="list-style-type: none"> Exhaust the air from chamber Heat up the work-piece
Bombard	Cr ion	<ul style="list-style-type: none"> Cleaning the surface of base metal by Cr ion sputtering → Factor①
Deposition	N ion	<ul style="list-style-type: none"> Deposit CrN film by reacting Cr ion to N ion → Factor②

Fig.8 Main process of deposition of CrN film

にてCrイオンと窒素が反応し皮膜を形成していく成膜工程は因子に大きく影響すると考えられることから、以下ボンバード工程及び成膜工程の条件と密着力の関係評価、またそれらのうち影響度の大きい条件項目について詳細解析を実施する。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材

基材は鏡面加工したSKD11焼入れ焼戻し材(60HRC)を用い、CrNコーティングの作成はコーティング条件と密着力の評価サンプルについてはTable 1のようにして行い、ボンバード条件の解析に用いたサンプルについては成膜条件を一定として行った。なお、CrNコーティングの膜厚は原則約3μmとなるように作成し、皮膜・基材界面の元素分析を行うサンプルのみ約0.5μmとした。

Table 1 Test condition

Process	Item	Parameter
Bombard	Bias voltage(V)	450-1000
	Time(min)	3-10
Deposition	Arc current(A)	50-200
	Bias voltage(V)	50-200
	N ₂ Gas pressure(Pa)	0.63-4.00
	Time(min)	60-120

5.2.2 評価方法

密着力の評価には、Fig.9に示すように圧子に荷重を印加しながらワーク表面を走査するスクラッチ試験を用いた。判定は試験機にて検出する摩擦力変化点ま

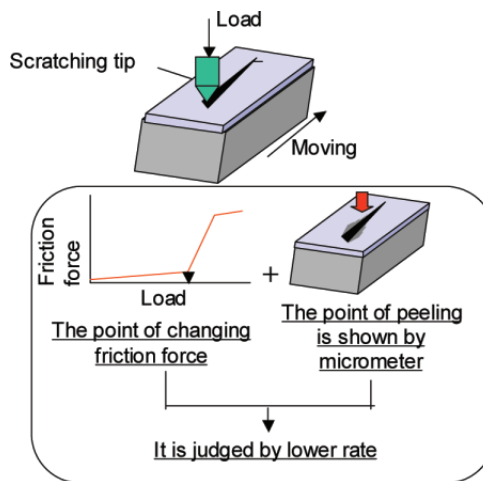


Fig.9 Schematic drawing of the scratch test and judgment

たは顕微鏡観察にて剥離が認められた点、いずれか低い方の印加荷重値にて行い、その値を密着力とした。

また皮膜・基材界面の観察は透過型電子顕微鏡(TEM)にて行い、ボンバード前後の基材表面観察は原子間力顕微鏡(AFM)にて行った。また皮膜・基材界面の元素分析はオージェ電子分光法(AES)にて皮膜表面から深さ方向に分析を行った。

5.3 結果及び考察

5.3.1 コーティング工程と密着性の関係

Table 2に主なコーティング工程(条件)と密着性の関係について示す。ボンバード工程では、Crイオンを基材に引きつけるエネルギーとなるバイアス電圧(以下ボンバード電圧と表記する)とその時間、成膜工程では、CrターゲットよりCrイオンを発生させる量に影響するアーク電流、また、Crイオンを引きつけるエネルギーとなるバイアス電圧、基材上でCrイオンと反応する窒素の量を決める窒素ガス圧及びその時間について密着性との関係性を評価した。これより、CrNコーティングの密着性には、基材の前処理としてCrイオンにより基材表面の酸化膜除去等のクリーニングを行うボンバード工程、特にそのボンバード電圧の影響が特に大きいことが明確となった。

以下そのボンバード電圧について解析していく。

Table 2 Relation between coating parameter and adhesion

Process	Item	Parameter	Fluctuation of adhesion
Bombard	Bias Voltage	450-1000V	55N
	Time	3-10min	10N
Deposition	Arc Current	50-200A	5N
	Bias Voltage	50-200V	7N
	N ₂ Gas Pressure	0.63-4Pa	3N
	Time	60-120min	3N

5.3.2 ボンバード条件と基材表面のクリーニング効果及び密着性の関係

Fig.10にボンバード電圧と密着力の関係を示す。これによるとボンバード電圧の上昇に伴い、密着力が上昇している。特に450-600Vの領域では大幅に上昇し、それ以上ではほぼ同等となった。

このことより、450-600Vの領域で基材表面の酸化膜の状態が大きく変化していることが推測される。基材表面の酸化膜は、基材構成元素であるFe及びCrの酸化物であると考えられ、この酸化物は大気中に基材新

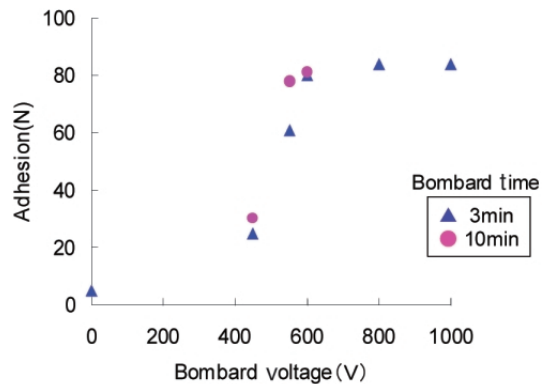


Fig.10 Relation between bombard voltage and adhesion

生面を露出すると容易に生成される。よって、ボンバード後の酸化膜の状態を解析(特に分析)するには、その後成膜工程にて膜を形成することで界面を保護した後、深さ方向に分析を実施することが得策である。そこで、ボンバード電圧と界面の酸素量についてAESによる深さ方向分析を実施した結果をFig.11に示す。界面の酸素量はボンバードを実施しないときの酸素量を100とする。界面の酸素はボンバード電圧の上昇とともに減少し、600V以上で検出されなくなった。また450-600Vの領域で大幅に酸素量の低下が見られた。この現象は前述のボンバード電圧と密着力の関係における傾向とも合致している。

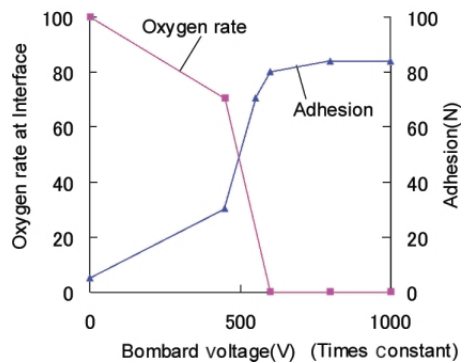


Fig.11 Relation between bombard voltage and oxygen rate

そこで、ボンバード電圧450, 600Vにおける皮膜・基材界面(主に基材表面)の変化を把握すべく、界面のTEM観察及び、ボンバード後基材表面のAFM観察を実施した。

Fig.12にTEM観察像を示す．ボンバード電圧450Vと600Vのものを比較すると，450Vのものには界面に白い層が存在しており，600Vのものにはこのような層は存在していない．またこの白い層には30at%程度の酸素が含まれていることを確認しており，この層が基材表面の酸化物である．

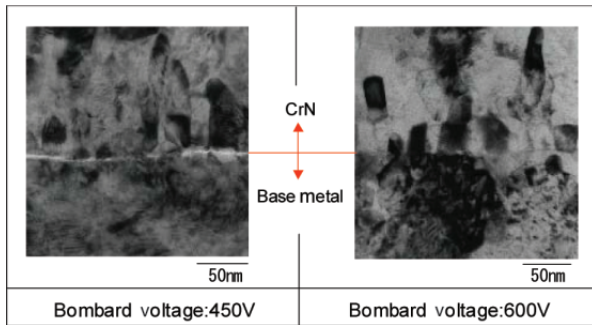


Fig.12 TEM of CrN film

Fig.13にボンバード後基材表面のAFM像を示す．ボンバード工程では，Crイオンによる基材表面スパッタを行い，物理的に酸化物を除去しているため，基材表面に微細な凹凸（除去痕）が生じると考えられる．ボンバード電圧450Vでは凹凸は非常に少なく，ボンバード前とほぼ同等である．一方ボンバード電圧600Vでは基材表面の凹凸の生成は顕著でありほぼ全体にわたっている．つまり450V-600Vの間でボンバード効果の大きな進展があることを示している．

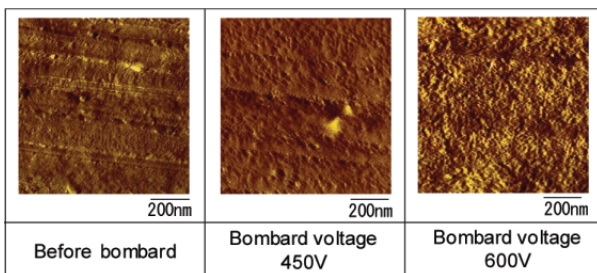


Fig.13 AFM of surface of base metal after bombard

これはFig.14のように一般的に表面のスputter率には衝突イオンのエネルギー依存性があり，あるしきい値を持つことが報告されているが¹⁾，前述のようにボンバード電圧は基材表面のスパッタを行うCrイオンのエネルギー供給源とみなすことができると考えられるため，このボンバード電圧と基材表面酸化物除去効果の関係はこのエネルギー依存性を示していると考えられる．

以上のことよりアーキオンプレーティング法におけるCrNコーティングの密着性は皮膜・基材界面の酸素量，すなわち基材表面酸化膜が大きく影響しており，これを除去するボンバード工程のボンバード電圧が支配していると考えられる．またそのボンバード電圧にはしきい値が存在し，その値は今回のアーキオンプレーティング法のCrイオンにおいては約450-600Vの間にある．

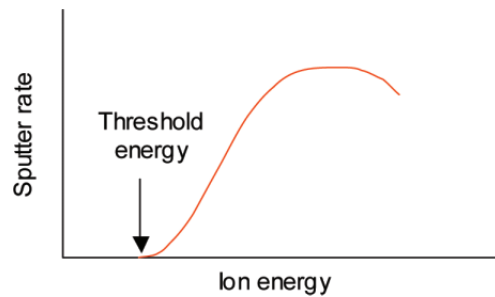


Fig.14 Relation between ion energy and sputter rate

6．皮膜剥離寿命評価

ここまで，CrNコーティングの密着性確保に関し，スクラッチ試験による初期品質としての密着力を用いて述べてきたが，ここでは皮膜の剥離寿命という観点で，スクラッチ試験による密着力をパラメータとして転がり試験による評価を実施した．

6.1 実験方法

6.1.1 供試材

基材は鏡面加工したSKD11焼入れ焼戻し材を用い，CrNコーティングはボンバード電圧を制御することで3水準の密着力（30N，50N，80N）を有するものを作成した．膜厚は約3 μ mである．試験片形状は12×30mmの中実円筒とした．

6.1.2 評価方法

試験方法はFig.15に示すように，オイル潤滑中でCrNコーティングされた円筒試験片とSUJ2の鋼球を接触させ，荷重を印加しながら転がす円筒型転がり試験

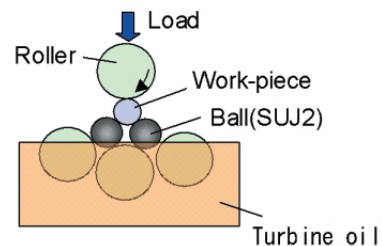


Fig.15 Schematic drawing of the peeling fatigue test

機にて試験を実施し、コーティングの剥離が生じる負荷回数を評価した。なお負荷したヘルツ面圧は3.9GPa, 4.9GPa, 5.9GPaの3水準である。

6.2 結果及び考察

Fig.16に示すように、密着力の向上に伴ってコーティングの剥離までの負荷回数、すなわち剥離寿命が向上していることが認められた。またこの傾向は、3水準いずれのヘルツ面圧においても同じであった。試験後のサンプルの状態例をFig.17に示すが、剥離部には基材表面が表れてきており、皮膜・基材界面においてコーティングの剥離が発生していることを確認した。以上のことから、スクラッチ試験により測定した初期密着力の高低は、実作動を模擬した試験においてコーティングの剥離寿命の長短の傾向と一致することがわかった。よってスクラッチ試験にて得られる密着力値の妥当性は世の中で議論されている項目でもあるが、実使用における皮膜の耐久寿命を推定する一材料となる可能性があるものと考えられる。

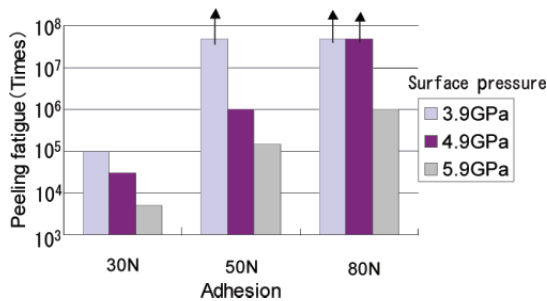


Fig.16 Result of peeling fatigue test

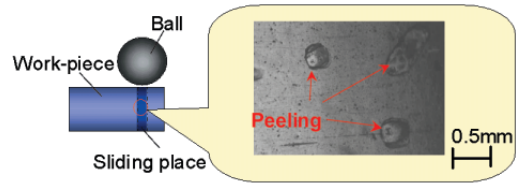


Fig.17 Surface of work-piece after the test

7. おわりに

本論文では、アークイオンプレーティング法を用いたCrNコーティング量産技術開発にあたり、その課題の一つである密着性の確保について検討を行った。その結果、

- (1) 密着性には、コーティング工程のうちボンバード工程（電圧）の影響度が大きく、低密着力品には表面酸化物の残留が認められる。
- (2) ボンバード電圧には、その効果を発揮するしきい値が存在する。今回の試験においてCrイオンボンバードにおけるその値は約450-600Vの間にある。
- (3) スクラッチ試験にて測定した初期密着力が向上すると転がり試験における皮膜剥離寿命（皮膜の耐久性）も向上する。

<参考文献>

1) 吉田貞史：薄膜，培風館(1997)，p.40。

<著者>



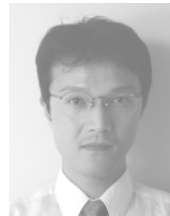
妹尾 剛
(せのお たけし)
材料技術部
ドライコーティング技術研究に従事



奥村 望
(おくむら のぞむ)
材料技術部
熱処理，ドライコーティング，めっき等の表面技術研究に従事



森 英視
(もり ひでし)
試作部
熱処理，ドライコーティング技術研究に従事。02年より試作品の接合・熱処理技術に従事



越智 文夫
(おち ふみお)
材料技術部
ドライコーティング技術研究に従事