

気相法によって作製した金属-セラミック複合皮膜

石 田 章*・武 井 厚*2

Metal-Ceramic Composite Films Formed by Dry Processing

Akira ISHIDA and Atsushi TAKEI

1. は じ め に

近年、材料にセラミックスを被覆する手法として PVD 法（物理蒸着法）や CVD 法（化学蒸着法）などの気相法に対する関心が高まっている。既に、超硬工具や高速度鋼あるいはダイス鋼などに気相法による TiC や TiN などの耐摩耗性コーティングが行われており、工具寿命の延命に役立っていることは周知のとおりである¹⁾。最近では、材料の用途を拡大する目的から、ステンレス鋼やアルミ合金などに対しても気相法によるセラミックコーティングが検討されるようになってきている。しかし、金属とセラミックスでは物理的あるいは化学的特性が大きく異なるために十分な密着性が得られない場合が多い。そこで、密着性を得るために下地の表面にイオン注入²⁾やイオン窒化³⁾などの前処理を行う方法やダイナミックミキシング法⁴⁾のようにコーティング時に金属-セラミック界面に機械的にミキシング層を導入する方法などが試みられている。一方、このように工具以外の金属材料にも気相法によるコーティングが広く適用されるようになれば、従来のバイトや金型に要求された切削性や耐摩耗性だけでなく種々の機能がコーティング膜に対しても要求されるようになるものと思われる。

筆者らは、上述のような観点から、金属材料と馴染みがよく、かつ種々の機能を付加できる可能性をもつコーティング膜として金属-セラミック複合皮膜の研究を行っている。本稿では、複合皮膜の研究の現状について述べた後、筆者らの最近の研究結果を紹介し、機能性皮膜としての可能性を考えてみたい。

2. 気相法による金属-セラミック複合皮膜の研究の現状

金属あるいはセラミックスなどの通常の皮膜のコーティングに用いられる各種のプロセスを図1に示す。金

属-セラミック複合皮膜はいずれの方法によっても作製することができる。特に、湿式法によって作製した複合皮膜は表1のように複合めっきとして広く実用化されている⁵⁾⁶⁾。しかし、気相法による複合皮膜のコーティング例はほとんど見られない。この理由として、気相法のプロセスそのものがセラミックスの合成法として関心がもたれていること、また気相法によるコーティングの応用が超硬合金（サーメット）工具に対するセラミックコーティングから始まったことなどが挙げられる。また、耐摩耗性だけで比較すれば、複合皮膜はセラミック単独皮膜に比べて劣っていることも研究例が少ない原因に

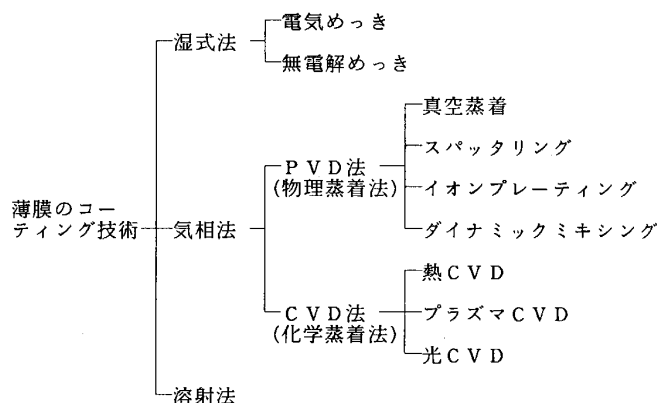


図1 各種コーティング技術

表1 機能性複合めっき

耐摩耗性皮膜 分散強化皮膜 自己潤滑性皮膜 非粘着離型性皮膜 接着性皮膜 耐食性皮膜 装飾性皮膜 電気接点材料	Ni-SiC, Ni-P-BN 等 Ni-Al ₂ O ₃ , Ni-TiO ₂ 等 Ni-MoS ₂ , Ni-PTFE 等 Ni-(CF) _n 等 Zn-有機高分子粒子等 Zn-Al 粒子等 Ni-有機蛍光顔料等 Au-WC, Au-TiC 等
--	--

平成2年11月6日受付 (Received Nov. 6, 1990) (依頼解説)

* 金属材料技術研究所主任研究官 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

*2 金属材料技術研究所サブグループ・リーダー 工博 (National Research Institute for Metals)

Key words : composite material ; coating ; wear ; PVD ; Ni-TiC ; adherence ; hardness.

なっている。このような理由から、気相法によるコーティングの研究のほとんどはセラミック皮膜に関するものである。

しかし、複合皮膜の作製方法として気相法は非常に適した方法といえる。複合皮膜を気相法によって作製する利点として、1) 金属成分とセラミック成分を比較的自由に選択することができる、2) 金属とセラミックスの配合比を 0~100% まで任意に変えることができる、3) 金属とセラミックスを微細かつ均一に分散させることができる、4) 反応性のガスを利用することによって蒸着と同時にセラミックスの合成を行うことができる、などが挙げられる。また、複合皮膜の耐摩耗性についてもセラミックスほどではないにしても下地金属に対して改善が認められ、また金属とセラミックスの長所をうまく取り入れることによってセラミックス単体では得られない密着性や靱性などの特性を与えることもできる。

MICHALSKI ら⁷⁾ は、反応性イオンプレーティング法によって作製した Ti-TiN_x 複合皮膜の耐摩耗性を調べており、高速度鋼の上に 5~6 μm の複合皮膜を被覆することにより、ドリルの寿命を 4 倍に延ばすことができることを報告している。また、複合皮膜と鋼の間の摩耗係数は鋼対鋼の 0.27 に比べて 0.15 と小さくなることを示している。反応性イオンプレーティング法では反応性ガスの供給量を制御することにより、金属とその窒化物あるいは炭化物からなる複合皮膜を容易に作製することができる。しかし、後述のように反応性の異なる 2 種類の金属を用いれば、より自由に金属成分とセラミック成分を選ぶことができる。既に、NIMMAGADDA⁸⁾ らは Ni-Ti 合金を用いて C₂H₂ ガス雰囲気中で反応性イオンプレーティングを行うことにより Ni-18 mass% TiC 複合皮膜を作製しており、得られた皮膜はヌーブ硬さで 1000 程度を示すことを報告している。また、STRIN⁹⁾ らは、同様な方法で Ti-10 mass% Ni 合金を蒸発源に用いることにより、TiC 結晶粒の中に Ni と Ti₂Ni の粒子が分散した皮膜を作製している。

複合皮膜はスパッタリング法によっても作製されている。スパッタリングの場合は、組成の制御がイオンプレーティング法に比べて容易な利点がある。高谷らは、金属とセラミックスのターゲットを同時にスパッタリングすることによって Fe-TiC¹⁰⁾ および Fe-TiN¹¹⁾ の複合皮膜を作製している。いずれの皮膜もピッカース硬さで 1200 程度の硬度を示し、複合皮膜をセラミック皮膜と下地の Fe の間に挟むことでセラミックコーティングの密着性に若干の改善が認められたことを報告している。また、菊池ら¹²⁾ は Au 合金と Ti, Zr, Cr のターゲットを用いて N₂ あるいは NH₃ 中で反応性スパッタリングを行うことにより Au 合金に Ti, Zr, Cr の窒化物が 5 mass% 程度分散した複合皮膜を作製している。これらの皮膜は、金合金の色調を保ちながらもピッカース硬さ

にして 500~700 程度の硬度を有することを報告している。BERNARD¹³⁾ らは、スパッタリングによって作製した MoS₂ 潤滑膜に 5~7 mass% の Ni を添加することによって皮膜の潤滑性を安定化させることができることを報告している。

以上のように、複合皮膜に関する報告はいくつか見られるが、複合皮膜に対する系統的な特性評価はまだ十分に行われているとはいえない。

3. 反応性イオンプレーティング法によって作製した金属-セラミック複合皮膜

上述のように、金属-セラミック複合皮膜は種々の方法で作製することができるが、筆者らは反応性イオンプレーティング法⁸⁾ によって複合皮膜を作製した。反応性イオンプレーティング法の利点としてはイオンの効果により反応の活性化、皮膜の緻密化、組織の微細化や密着性の向上が期待できることや成膜速度が大きいことなどが挙げられる。

3.1 作製方法

既に、TiC などのセラミックコーティングには反応性イオンプレーティング法が広く用いられている。図 2 に各元素の炭化物の標準生成自由エネルギー¹⁴⁾ を示す。構造材料の構成元素である Fe, Al, Ni などは炭化物を形成しがたく、一方、Ti, Zr などは炭化物を形成しやすい。このことは、容易に Fe, Al, Ni などの金属と TiC, ZrC などの炭化物の複合皮膜を作製することができ、また作製した皮膜は熱的にも安定であることを示している。

複合皮膜の作製には図 3 に示すようなイオンプレーティング装置を用いた。通常の TiC コーティング¹⁵⁾ の

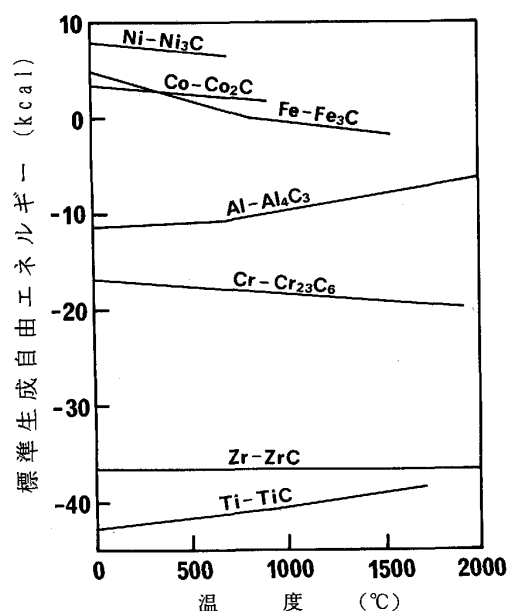


図 2 炭化物の標準生成自由エネルギー

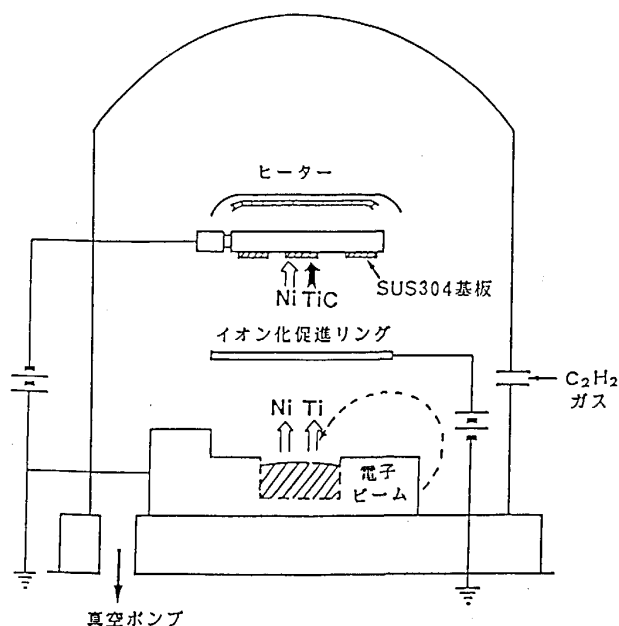


図3 イオンプレーティング装置

場合には、蒸発源として純チタンを用いるが、例えばNi-TiC複合皮膜を作製する場合には、蒸発源にNi-Ti合金を用いる。Ni-Ti合金を電子ビームで加熱・蒸発させると同時に系内に C_2H_2 ガスを導入する。これにより、炭化物を形成しやすいTiのみがTiCに変わり、Niはそのまま基板上に蒸着するために金属とセラミックスが混合した複合皮膜を得ることができる。その際、本装置ではハース直上に置かれたリング状のプロープ電極に正の電圧をかけることによって蒸発粒子の一部をイオン化することができる。イオン化により反応が活性化され、またイオン化された粒子は負のバイアス電圧を印荷した基板に向かって加速されるために皮膜組織の緻密化や微細化などが促進される。Ni-TiC複合皮膜（原子比でNi:Ti:C=48:28:24）の具体的なコーティング条件は、蒸発原料: Ni-50 at% Ti, C_2H_2 圧: 5×10^{-2} Pa, 基板温度: 400°C , コーティング速度: $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$, 膜厚: $6 \mu\text{m}$, プロープ電圧: 65 V, 基板バイアス: -2 kV である。Ni-TiC複合皮膜のほか、Al-TiC, Cu-TiC, Fe-TiC などについても同様な方法によって複合皮膜を得ることができる¹⁶⁾。また、金属と窒化物、あるいは金属と酸化物についても同様に標準生成自由エネルギーの差を利用して複合皮膜を作製することが可能と思われる。

3.2 複合皮膜の微細組織と熱的安定性

作製したNi-TiC複合皮膜（Ni:Ti:C=62:21:17）の組織を写真1aに示す。写真1bは同じ温度（ 400°C ）においてイオンプレーティング法により作製したNi皮膜の組織である。Ni単独皮膜に比べて、複合皮膜の組織は非常に微細になっている。aに示した明視

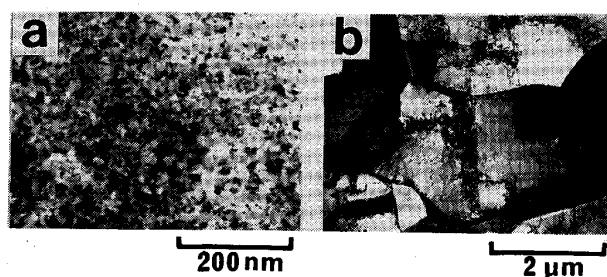
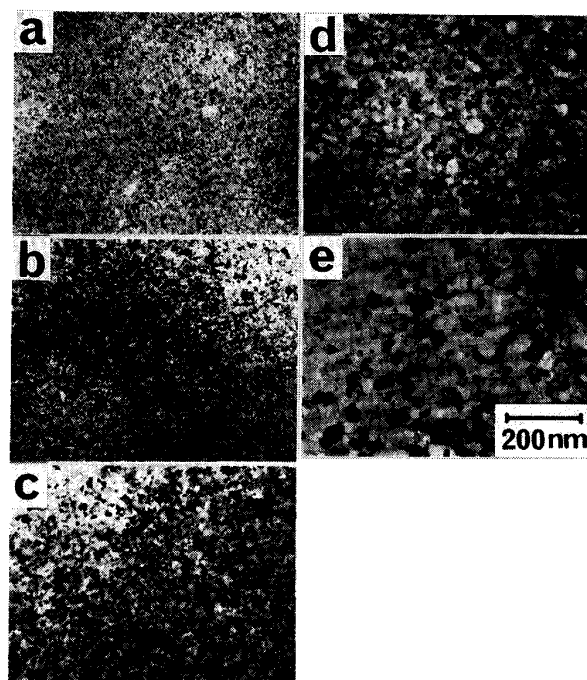


写真1 イオンプレーティング法によって作製したNi-TiC複合皮膜(a)とNi皮膜(b)の電顕組織

a: 熱処理前 b: 500°C c: 600°C d: 700°C e: 800°C 写真2 熱処理（ 1×10^{-2} Pa, 1 h）後のNi-TiC複合皮膜の電顕組織

野像では黒い個々の粒子がNiあるいはTiCの結晶粒に対応している。同じ視野について暗視野法による解析を行った結果、複合皮膜は5~10 nm程度のTiCと10~20 nm程度のNiの結晶粒が均一に混合した組織になっていることがわかった¹⁷⁾。このように複合皮膜では、一般に金属結晶粒とセラミック結晶粒がお互いに成長を抑制し合うために微細な組織が得られ、また、そのために被覆後の皮膜表面の形態も平滑になる。

以上のように複合皮膜は微細な組織をもっているために、その熱的安定性を検討しておく必要がある。そこで、複合皮膜（Ni:Ti:C=43:30:27）について真空中で1 hの熱処理を行った。写真2は熱処理後の皮膜の組織である。500°Cまで結晶粒の粗大化はまったくみられない。600°C以上で若干の粗大化が認められるが、800°Cの熱処理においても結晶粒径は30 nm程度であり、複

合皮膜の微細組織は熱的にも安定であることがわかる。

3.3 複合皮膜の機械的特性

複合皮膜の機械的特性の一つとしてビッカース硬さ¹⁷⁾を図4に示す。複合皮膜になっているBとCの皮膜はいずれも1500前後の値を示す。特にBの皮膜では25%しかTiCを含まないにもかかわらず高い値を示しており、セラミック成分の複合化に加えて組織の微細化も硬度の向上に寄与していると考えられる。

ところで、既に述べたようにコーティングと下地の間の密着性は実用上重要な特性である。そこで SUS304 基材上の TiC 皮膜と Ni-TiC 複合皮膜 (Ni:Ti:C = 62:21:17) の密着性をスクラッチ試験法によって比較した¹⁷⁾。写真3はロックウェル型ダイヤモンド圧子で皮膜の表面を引っ掻いた後の写真である。ここでは写真の左から右にいくに従って、圧子にかかる垂直荷重が増えている。TiC 皮膜の場合、既に 4 N の荷重で皮膜の

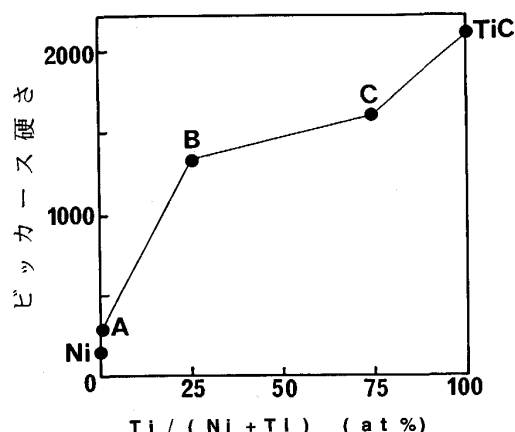


図4 Ni-TiC 複合皮膜及び Ni, TiC 皮膜の硬さ (ただしバルク材の TiC の硬さは 3200 である)

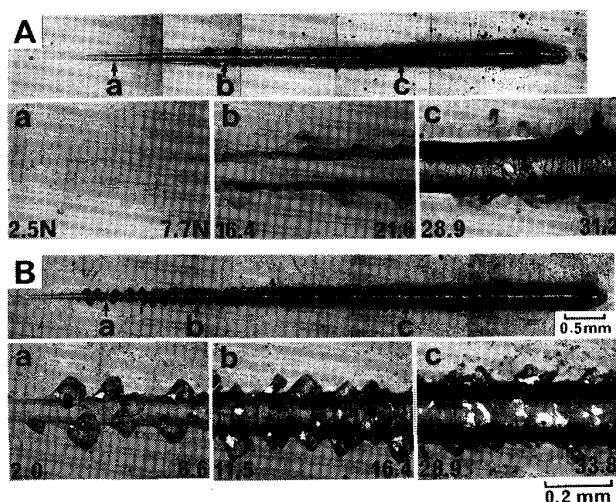


写真3 SUS304 上に被覆した Ni-TiC 複合皮膜 (A) 及び TiC 皮膜 (B) のスクラッチ試験 (数字は写真の両端の位置における圧子の垂直荷重を示す)

剝離が起きており、荷重の増加とともに剝離した部分の面積が増えている。これに対して、複合皮膜の場合には、30 N になっても皮膜に割れはみられるが剝離は全く起きておらず、密着性に優れていることがわかる。

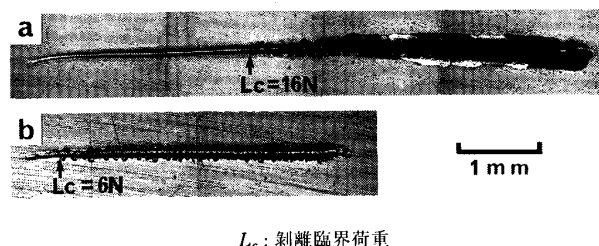
さらに写真3では密着性に加えて、皮膜の割れの形態についても両者で大きな差が認められる。すなわち、TiC 皮膜では割れが皮膜中を放射線状に伝播するため、皮膜自体が貝殻状に欠けてなくなってしまう。一方、複合皮膜の場合には、割れが少なく、その割れも途中で止まっており、TiC 皮膜にみられるような皮膜そのものの欠損は全く認められない。

複合皮膜が TiC 皮膜に比べて優れた密着性を示す理由としては、複合皮膜中の Ni 結晶粒と SUS304 の間の金属同士による結合のために基材と皮膜の密着性が向上したことに加えて、上述のように Ni-TiC 複合皮膜自体が割れにくいことも大きな原因になっている。

以上のように複合皮膜が金属基材に対して良好な密着性を示すことから、複合皮膜をバインダー層として用いることによりセラミック皮膜の密着性を向上させることも可能である。写真4は SUS304 基材に直接 5 μ m の膜厚の TiC 皮膜を被覆した場合 (b) と SUS304 基材に、まず 5 μ m の膜厚の Ni-TiC 複合皮膜 (Ni:Ti:C = 62:21:17) を被覆し、さらにその上に同じ 5 μ m の膜厚の TiC 皮膜を被覆した場合 (a) についてスクラッチ試験を行った結果である¹⁸⁾。TiC 皮膜が剝離し始める荷重は Ni-TiC 複合皮膜を中間層として挟むことにより 6 N から 16 N にまで増加しており、複合皮膜によってセラミック皮膜の密着性を改善できることがわかる。

3.4 複合皮膜の耐酸化性

使用環境によっては皮膜が高温にさらされることもあり、そのために皮膜の耐酸化性は重要な特性の一つである。そこで、Ni-TiC 複合皮膜 (Ni:Ti:C = 48:28:24) と TiC 皮膜について、300, 400 および 500°C の各温度で 5 h の酸化試験を 10 回大気中で繰り返すことにより耐酸化性を比較した。その結果、いずれの温度においても複合皮膜は TiC 皮膜に比べて優れた耐酸化性を示すことがわかった。図5には、一例として 400°C の酸化試験における重量変化曲線を示す。酸化後の皮膜の断



L_c : 剝離臨界荷重

写真4 SUS304 上に、Ni-TiC 複合皮膜を中間層に挟んで TiC 皮膜を被覆した試料 (a) と直接 TiC 皮膜を被覆した試料 (b) のスクラッチ試験

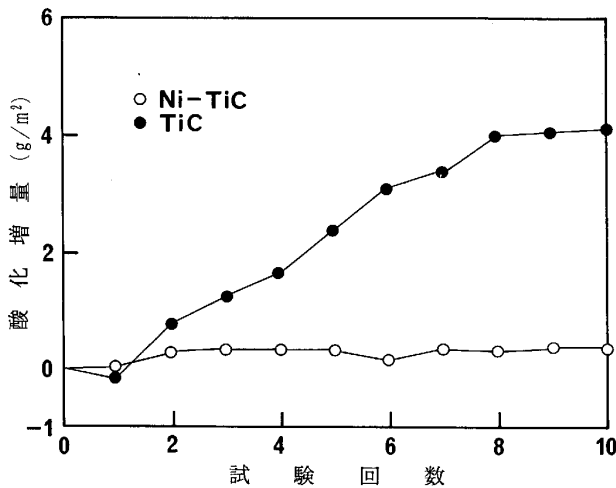


図 5 400°C 酸化試験 (5 h×10 回) における Ni-TiC 及び TiC 被覆試料の重量変化

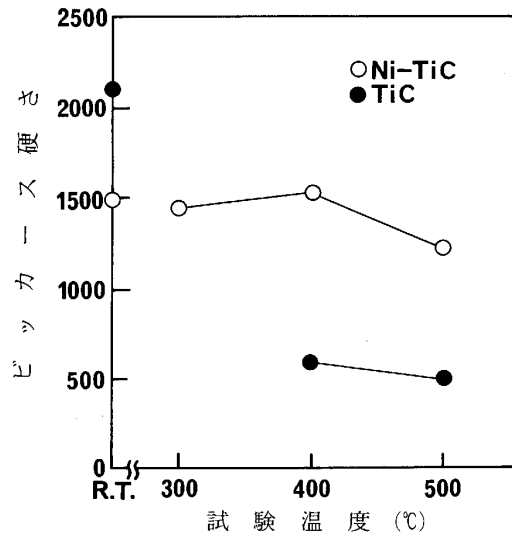


図 7 酸化試験 (5 h×10 回) 前後の Ni-TiC 複合皮膜と TiC 皮膜の硬さ

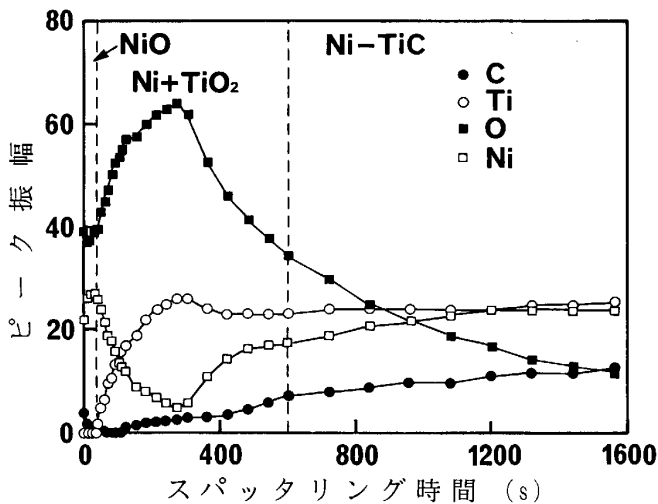


図 6 400°C 酸化試験後の Ni-TiC 複合皮膜のオージェ分析

面について EPMA 分析を行った結果、TiC 皮膜の場合は 8 μm あった皮膜がすべて酸化してしまっているのに対して、複合皮膜ではほとんど酸化されていないことがわかった。図 6 は、酸化後の複合皮膜について、オージェ電子分光により表面近傍の元素の分布状態を調べた結果である。最表面には Ti がほとんど固溶していない純粋な Ni の酸化物層が形成されている。Ni-TiC 複合皮膜では、このように Ni の酸化物が皮膜表面を完全に覆ってしまうことにより保護皮膜として働くため TiC 皮膜に比べて耐酸化性が良くなるものと考えられる。

図 7 に酸化試験後の皮膜の硬度を示す。TiC 皮膜の硬度は、酸化前の 2100 から酸化によって 500 程度にまで急激に低下している。一方、Ni-TiC 複合皮膜は、酸化前の 1500 からほとんど変化がみられず、酸化雰囲気中においても高い硬度を維持できることがわかる。

4. 機能性複合皮膜の可能性

上述の反応性イオンプレーティング法で作製した Ni-TiC 複合皮膜は、ビッカース硬さにして 1500 程度の硬さを保持しており、密着性や耐酸化性あるいは靱性などは TiC 皮膜に比べて優れた特性を示す。そのため、用途として耐エロージョン皮膜、耐フレット疲労皮膜、摺動部品の耐摩耗性皮膜やセラミック皮膜と下地金属の間のバインダー層などが考えられる。

このように複合皮膜では、金属成分とセラミック成分を適当に選ぶことによって両者の特性を併せもった多機能な皮膜を作製できる可能性がある。湿式法では、既に、種々の機能をもった複合皮膜が作製され、実用化されている。気相法を利用すれば、湿式法では困難な Ti, Al などを母材とする複合皮膜や、セラミック成分の増量あるいは微粒化によって特性の向上が期待できるものと考えられる。

また、膜厚方向でセラミックスから金属まで連続的に組成を変えた材料も、気相法によれば容易に作製することができる。このような皮膜は、最近、傾斜機能材料¹⁹⁾として注目されている。篠原ら²⁰⁾は、 C_2H_2 ガスの供給量を制御することにより、熱応力の緩和を目的とした Ti-TiC, Cr-CrN 系傾斜機能材料の作製を試みている。

そのほか、微細結晶粒の特異な特性に注目した研究²¹⁾も行われている。JACOBSON ら²²⁾は、真空蒸着法によって作製した厚さ 250 μm の Ni-0.21 vol% Al_2O_3 皮膜は試験温度 625°C、歪み速度 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 以上で超塑性的な変形挙動を示すことを報告している。

以上のように複合皮膜では材料の複合化、均質化あるいは不均質化、そして微細化により単一の材料では得ら

れない種々の機能性をもった皮膜を作製できる可能性がある。

5. お わ り に

セラミック皮膜の特性向上を目指した研究開発が進むなかで、本稿のような金属-セラミック複合皮膜が本当に有用なのかどうかについては、今後、実用的な研究も含めて詳細な検討が必要であろう。しかし、材料の用途が拡大し、コーティング材にも多様な機能性が求められるようになってきている現在、異種材料を組み合わせた複合皮膜はコーティング材の選択の範囲を広げる意味からも興味のある研究対象であるように思われる。拙稿が気相法による材料表面の高機能化に興味のある方に少しでも関心をもていただければ幸いである。

文 献

- 1) 土居 陽, 土井良彦: 日本金属学会会報, **22** (1983), p. 8
- 2) 斎藤一男, 武井 厚, 土佐正弘, 吉原一紘, 岩木正哉, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 393
- 3) 大谷三郎, 久保 紘: 日本金属学会第 107 回講演概要集 (1990), p. 628
- 4) 児島慶享, 福島正武, 有松啓治: 表面技術, **40** (1989), p. 26
- 5) 林 忠夫: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 911
- 6) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順: 複合めっき (1989) [日刊工業新聞社]
- 7) A. MICHALSKI, A. SOKOLOWSKA and S. LEGUTKO: *Thin Solid Films*, **129** (1985), p. 249
- 8) R. NIMMAGADDA and R. F. BUNSHAH: *J. Vac. Sci. Technol.*, **12** (1975), p. 815
- 9) V. K. SARIN, R. F. BUNSHAH and R. NIMMAGADDA: *Thin Solid Films*, **40** (1977), p. 183
- 10) 高谷松文, 松永正久: 金属表面技術, **37** (1986), p. 173
- 11) 高谷松文, 松永正久: 金属表面技術, **37** (1986), p. 616
- 12) 菊池則文, 大沢雄三, 新行内隆之, 細田直之, 藤家敬幸: 特開昭 59-185774
- 13) B. C. STUPP: *Thin Solid Films*, **84** (1981), p. 257
- 14) 新居和嘉: 金属材料の高温酸化と高温腐食 (腐食防食協会編) (1982), p. 25 [丸善]
- 15) 武井 厚, 石田 章: 金属表面技術, **37** (1986), p. 239
- 16) 石田 章, 土肥春夫, 武井 厚: 表面技術, **40** (1989), p. 100
- 17) A. ISHIDA, K. OGAWA, T. KIMURA and A. TAKEI: *Thin Solid Films*, **191** (1990), p. 69
- 18) 石田 章, 武井 厚: 表面技術, **41** (1990), p. 570
- 19) 小泉光恵, 浦部和順: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 887
- 20) Y. SHINOHARA, Y. IMAI, S. IKENO and I. SHIOTA: *Proc. 1st Int. Symp. FGM, Sendai Japan* (1990 年 10 月), p. 225
- 21) 平井敏雄, 後藤 孝: 日本金属学会会報, **28** (1989), p. 960
- 22) B. E. JACOBSON, J. R. SPINGARN and W. D. NIX: *Thin Solid Films*, **45** (1977), p. 517