

## 鋼板に対する $\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティングに関する研究

北 山 誠 二\*

Study on coating carbon steel sheet with  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Seiji Kitayama

In coating carbon steel sheet with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a study was made on the effect of the preparation of a coating layer by repeating definite thickness coating processes on their percent defective.

Interfaces among the coating layers and the interface between the coating and the steel substrate were examined by composition analysis in the direction of coating thickness.

As a result, it was made clear that the sample, prepared by coating steel sheet having a surface roughness ( $R_z$ ) of about  $0.07 \mu\text{m}$  by repeating coating processes several times, shows a lower value of percent defective than the sample prepared by continuous coating.

Some amounts of carbon were found in interfaces among coating layers and in the interface between the coating and the steel surface too.

### 1. 緒言

アルミナは化学的に安定であり、絶縁性も良好で耐熱性や機械的特性に優れているために、電子部品の絶縁用や金属部品の表面の耐熱性や耐磨耗性を改善するためのコーティング材料として使用されている<sup>1)</sup>。しかし、アルミナをスパッタリングによってコーティングする場合、素地によってはピンホールや割れなどの欠陥を生じやすいことが報告されている<sup>2)</sup>。特に鋼板に対して行われるコーティングは素地の鋼材とアルミナとの熱膨張係数に差があるために微細な割れや剥離を生じやすい<sup>3),4)</sup>。欠陥の少ないコーティングを行うためには、さらに素地の表面状態や素地との密着性の問題、コーティング条件などの基礎的な事項について研究が必要であると考えられる。それらの中で前報<sup>5)</sup>では、素地の線膨張係数や表面粗さのみに注目して欠陥率の低減を試みた結果、炭素量が0.8～0.9%の鋼板の表面を表面粗さ  $R_z 0.07 \mu\text{m}$  にして厚さ  $1 \mu\text{m}$  のコーティングを行った場合には欠陥率を5%近くまで低下することが可能であることや、またこれらの欠陥はスパッタリングを数回に分けて行うことにより減少すること、さらに表面粗さ  $R_z 0.8 \mu\text{m}$  の鋼板に数層のコーティング層を  $2.0 \mu\text{m}$  作製した場合にも欠陥率が減少することを報告している<sup>6)</sup>。しかし、その詳細については明確にされていない。そこで、本研究では高炭素板を使用して積層コーティングを行い、欠陥率と積層回数との関係について検討を行った。

---

\* 機械工学科

## 2. 試料および実験方法

### 2. 1 供試材

供試材には、厚さ 1mm の炭素工具鋼板 (SK5)を用いた。試料は予め 1073K に加熱後、水焼入れし 573K で焼戻し処理を施し、これを 23 × 23mm の寸法に切断した。鋼板のコーティングする面は凹凸の影響を少なくするために表面粗さを  $Rz0.07 \mu m$  に研磨し、エタノールにより超音波洗浄した。鋼板の化学組成を表 1 に示す。

表 1 供試材の化学組成(mass%)

	C	Si	Mn	P	S
SK5	0.8 ~ 0.9	<0.35	<0.50	<0.030	<0.030

### 2. 2 実験方法

$Al_2O_3$  のコーティングは RF スパッタリング法によって行った。なお、スパッタリングの装置およびコーティング欠陥の測定方法の詳細は前報<sup>5)</sup>に記載したので省略する。表 2 にコーティングの条件を示す。なお、欠陥率はコーティング面に直径1mmのカーボン電極を100個所/cm<sup>2</sup> 設け、この電極と素地間の抵抗値を測定して 20M $\Omega$  以下を欠陥個所として判定し、単位面積当たりの欠陥個所数と単位面積当たりの全電極数の比をパーセントで表したものである。

表 2 コーティング条件

RF-power density	94 kW/m <sup>2</sup>
Target-substrate spacing	30 mm
Sputtering gas	Ar(99.9995%)
Gas pressure	0.2Pa
Deposition rate	$4 \times 10^{-2}$ nm/s

## 3 実験結果および考察

### 3. 1 コーティング層の積層による効果

コーティングを積層にしたことによる効果を確かめるために、全コーティング層の厚さを 0.6  $\mu m$  として、これを数回に分けてコーティングを行い、有効なコーティングの回数と一層当たりの最小コーティング厚さを求めた。欠陥率と積層数の関係を図 1 に示した。連続してスパッタを行ったコーティング厚が 1  $\mu m$  の試料は約 5 % の欠陥率であったが、図 1 よりコーティング厚さが 0.6  $\mu m$  の試料で 1 層の場合、すなわち素地の表面粗さが  $Rz0.07$  で比較的なめらかであるが、欠陥率は約 9 % であり、コーティング厚さの影響を強く受ける。しかし、2 および 3 層の場合には一層当たりのコーティング厚さは 0.5 お

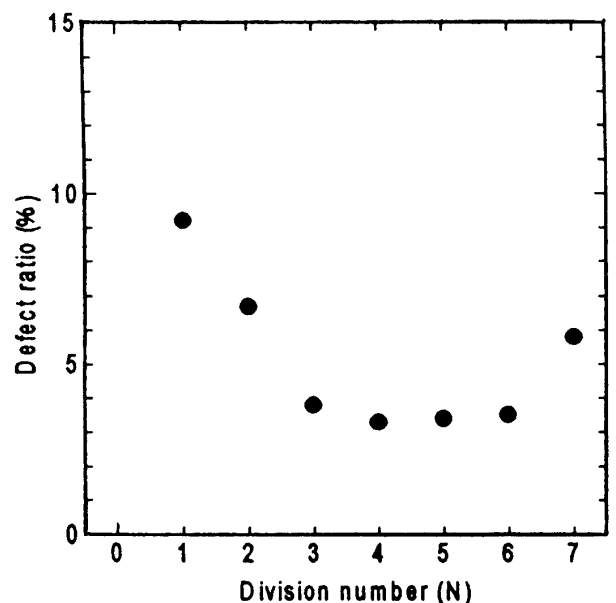


図 1 欠陥率と積層数の関係

よび  $0.3\ \mu\text{m}$  と薄くなるにもかかわらず欠陥率は 7 % および 3 % と明確に減少している。しかし 4, 5, 6 層とコーティング回数を増しても欠陥率は減少しない。さらに、層の数を 7 層とした場合には、欠陥率は 6 % に増加した。このことはコーティング層に生じた割れやピンホールなどの欠陥を覆うためには、単に層の厚さだけ厚くするよりも二回以上に分けてコーティングするほうが効果的である。また 1 層当たりのコーティング厚さが約  $0.2\ \mu\text{m}$  以下になると表面粗さによる凹凸の大きさが  $Rz0.07\ \mu\text{m}$  の約三倍の厚さのコーティング層を重ねても欠陥を減少させる効果はなく、また  $0.086\ \mu\text{m}$  では積層の効果が少なくなることが解る。これは 1 層当たりの厚さが薄い場合には膜の強度が小さく剥離が生じやすいため積層状態になりにくいためと考えられる。

次に、効果的に欠陥率が減少する二回および 3 回のコーティングを全コーティング厚さを変えて行った場合の欠陥率が変化する様子を調べて、一回だけの場合と比較した。図 2 に欠陥率と全コーティング厚さの関係を示した。コーティング厚さが  $0.2 \sim 0.4\ \mu\text{m}$  付近の欠陥率はコーティングの回数によって欠陥率は 3 ~ 10 % 付近で、欠陥は多い。全コーティング厚さの増加に伴って欠陥は減少し、全コーティング厚さが  $1\ \mu\text{m}$  付近においては一回の場合でも欠陥率は約 3 % まで減少する。しかし、厚さが  $1\ \mu\text{m}$  付近を越えると徐々に欠陥率は増加する傾向を示し、剥離が生じやすくなる。

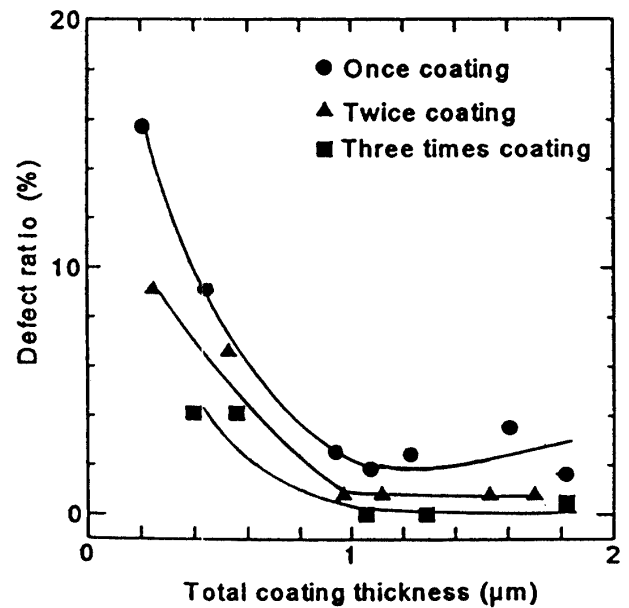


図 2 欠陥率と全コーティング厚さの関係

この付着力の低さの原因としては鋼板表面に残存する微量の水分やスパッタガス中の水分、鋼板と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング層との線膨張係数の差などが考えられている。本実験のコーティング条件ではスパッタリング前に  $10^{-4}\ \text{Pa}$  に約 15h 保持しており、鋼板上の吸着水分の影響は少ないと考えられる。またスパッタリングの Ar ガス分圧は  $0.2\ \text{Pa}$  であり、特に Ar ガスの露点調整は行っていないため水分は影響していると思われる。

一方、二回および三回に分けてスパッタした試料は共に 1 % 以下にまで減少する。特に、三層の場合には、全コーティング厚さが  $1.0 \sim 1.3\ \mu\text{m}$  においては無欠陥の試料が多数認められた。この理由は次のよう考えられる。 $1.0 \sim 1.3\ \mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング層を作製するために約 25ks 間のスパッタリングを要するが、本実験においては試料の温度制御は行っていない。このために表面はスパッタリングによって加熱されて最高で 433K 近くまで上昇する。この温度差によって試料は約  $10 \sim 12\ \mu\text{m}$  伸縮する。二回および三回に分けてスパッタを繰り返すことは加熱冷却を繰り返すことになり、表面に形成された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層に人工的なひび割れを多数作っていることになる。この割れの様子は表面からの光学顕微鏡観察ではほとんど確認されないが、微細な剥離の原因となる。しかし、この欠陥部分を適宜再コーティングすることで補修することができる条件のとき欠陥の少ないコーティングが得られると考えられる。

### 3. 2 XPSによるコーティング層の深さ方向分析

スパッタリングによって形成された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング層について、深さ方向のXPS分析を行った。分析はコーティング材料である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $\text{Al}2p$ ,  $\text{O}1s$ , 鋼板の  $\text{Fe}2p_{3/2}$  および  $\text{C}1s$  のピークについて調べた。コーティング層内は一定時間毎にスパッタエッチングを行うことにより調べた。

各元素の濃度とエッチング時間の関係を図 3(a), (b)に示す。(a)は 1.8ks のスパッタリングを行い、厚さ約 80nm の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング層、(b)は 0.9ks スパッタリングを行い  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング層を約 40nm 作製した後、再び 0.9ks 間スパッタリングを行い、コーティング層を 2 層とした場合の試料である。

(a)の場合、コーティングの表面では、Al および O の濃度が低くなっており、C の濃度が高くなっている。しかし、120s エッチングを行うことによりこの C は、ほとんど検出されなくなった。これはスパッタリング後に試料を真空容器から取り出す際に大気に曝していたために表面が汚染されたと思われる<sup>7)</sup>。コーティング層内では、Al および O の濃度はほぼ化学量論比に近く一定の値を保っている。しかし、エッチング時間が約 0.7ks 付近では Al および O の濃度は急激に減少し、また Fe の濃度は急激に上昇しその後一定の値を保った。すなわち、エッチング時間約 0.7ks 付近が鋼板と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング層の界面である。この界面付近では、若干 O の濃度が上昇し、また微量の Al および O が鋼板表面に認められ、鋼板表面の C に Al および O が引き寄せられている様に考えられる。また文献<sup>8)</sup>によると、鋼板上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティングを行うと Fe-O-Al 結合をするとされているが、これについては確認できなかった。

次に(b)の場合は(a)と同様にコーティング層の表面は C により汚染されている。コーティング層内も(a)の場合とほとんど違いは認められないが、エッチング時間 0.66ks 付近(約 50nm)において、Al および O の濃度が減少し、C の濃度が増加している。この付近が 1 層目と 2 層目の界面であ

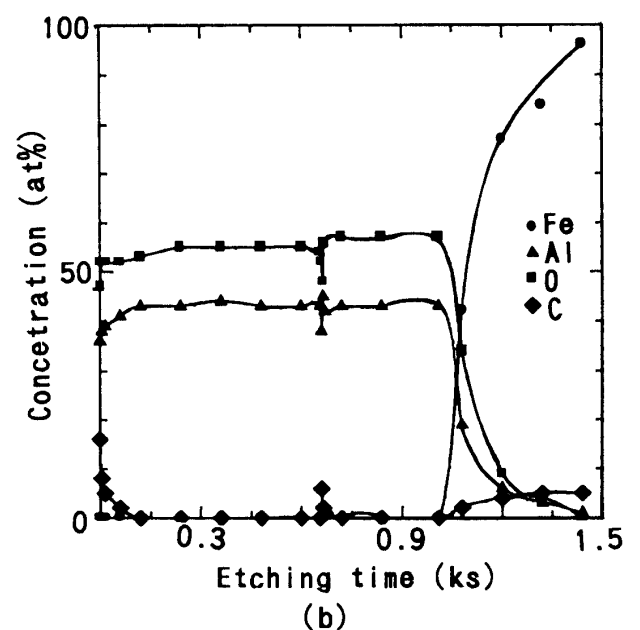
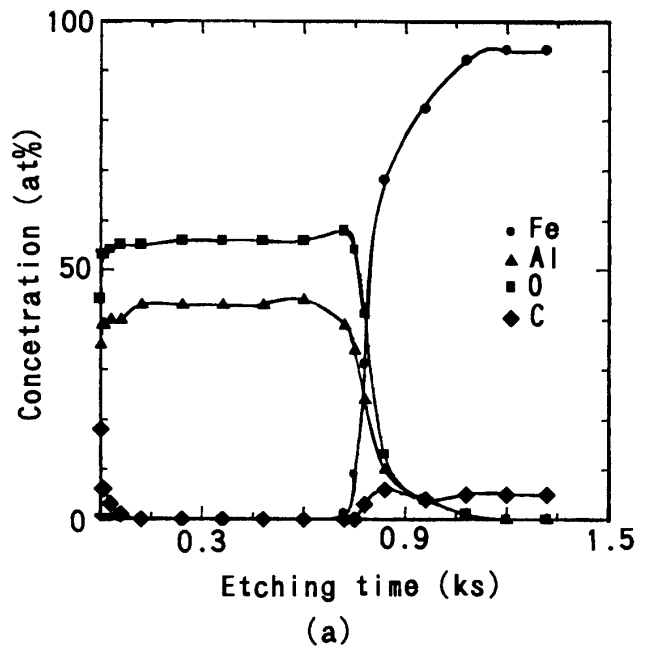


図 3 コーティング層の深さ方向の組成分布

と思われる．この C はコーティング表面に存在する C と同じで，一層目のコーティングが終わった後，大気中に一定時間保持する際に付着したものと考えられるが，この C は上下のコーティング層間のひずみを吸収し，密着させるために役だっていると思われる．エッチング時間が 5s 後には Al および O の濃度は元に戻り，C の濃度も低下している．そして，エッチング時間約 1.0ks 付近において，コーティング層と鋼板の界面であり，図 3(a)の 1 層の場合と同様に，微量の Al および O が鋼板表面に認められ，表面の C に Al および O が引き寄せられている様に考えられる．

#### 4. 結言

本研究では炭素鋼板に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  コーティング施す際の欠陥率におよぼすコーティング回数とコーティング厚さの関係について検討した．また試料に形成された各コーティング層間およびコーティング層と鋼板の界面付近の状態を深さ方向に組成分析によって調べた．

得られた結果を要約すると次の通りである．

- (1) 一定厚さのコーティングを数回に分けて積層にして作製することにより，コーティング面に生じる欠陥の欠陥率を小さくすることが可能である．表面粗さ  $\text{Rz}0.07 \mu\text{m}$  の鋼板に全コーティング厚さ  $1 \mu\text{m}$  のコーティングを 3 回に分けて作製した場合に，欠陥率は 1%以下であった．
- (2) 1 層当たりの最小のコーティング厚さは  $0.2 \mu\text{m}$  であり，これ以下の厚さで積層数を増しても欠陥率を低減する効果は少ない．
- (3) 1 層で作製したコーティング層は，深さ方向では組成に変化はなく，また鋼板との界面には微量の Al および O が認められた．
- (4) コーティングを数回に分けて積層にした場合には，各コーティング層間に数%の炭素が認められ，組成的に不均一である．構造的にも割れや多くの欠陥を含んでおり連続膜とはなっていない．しかし，不連続膜となっていることにより下層の歪みを緩和し，上の層の割れや剥離を抑える効果があると考えられる．

#### 参考文献

- 1) 森吉祐介，笹本 忠，植松敬三，伊熊泰郎：セラミックスの基礎科学，(1993)，147～157，内田老鶴圃
- 2) 一ノ瀬昇，塩崎 忠：エレクトロセラミックス，(1984)，34～65，技報堂出版株式会社
- 3) A.Matsunawa,S,Katayama , et. al.,:Surface and Coating Technology,43/44,(1990),176
- 4) 松縄，片山，ほか：溶接学会全国大会講演概要，第 48 集(1991)，116
- 5) 北山誠二，福井工業大学研究紀要，第 29 号，(1999)，137-143
- 6) 大峰匡人， 福井工業大学修士論文 ，(1995) 43
- 7) D.biggs, M.P.Seah, 表面分析研究会訳：表面分析(上)，(1990)，227～299，(株)アグネ承風社
- 8) 吉原一紘，池田雄二，土佐正弘，他：金属材料技術研究所研究報告集，11，(1990)，129～144

(平成11年12月 6 日受理)