

硬質セラミックス薄膜の膜厚、膜硬さ、および基材硬さと密着性の関係

神田一隆*、 嶋田安広**、 蓮井俊介**

The influence of film thickness, substrate hardness, and film hardness on the adhesion of hard ceramic films

Kazutaka Kanda, Yasuhiro Shimada, Syunsuke Hasui

The influence of film thickness, substrate hardness, and film hardness on the adhesion of hard ceramic films were examined by a scratch test. Hard films were coated on the various hardness of substrates by the arc-ion-plating. The effect of film thickness and substrate hardness to the adhesion was investigated by using TiN film. The influence of film hardness on the adhesion was examined with TiN, CrN, TiCN, and TiAlN films. The adhesion deteriorated linearly with the increase of film thickness. Higher adhesion was obtained for harder substrates, and it fell with the decrease of substrate hardness, but the fall was saturated in the range lower than 50 HRC. The relation between the film hardness and the adhesion was in inverse proportion, and the adhesion was decreased remarkably with the increase of film hardness.

1. はじめに

切削工具や金型の分野ではそれらの性能や寿命を改善するため古くから表面処理技術が適用されてきた。物理蒸着（PVD）法と化学蒸着（CVD）法はそれらの代表であり、これらの方法を用いて切削工具や金型の表面に硬質なセラミックス薄膜がコーティングされている。適用が始まった当初は TiN 膜や TiC 膜が中心であったが、工作機械の進歩や高速・高能率加工のニーズ、あるいは環境対応のニーズから次第に使われる薄膜の種類^{1,2)}が増えている。また、最近では切削工具や金型などの他に、自動車、家電、装飾などの様々な分野へも適用が広がり、それとともにさらに新しい特性を持つ薄膜が求められるようになっている。

これらの硬質被膜を適用するに当たっては、性能、寿命、安全などの点から膜には高い密着性が要求される。薄膜の密着性の評価には膜の種類や用途によって様々な方法が採用されているが、硬質薄膜に関してはスクラッチ試験³⁾が一般的に行われ、また製造現場では取り扱いが容易なロックウェル圧痕法が採用されている。

硬質被膜の密着性は中間層の種類、基材温度、イオンボンバードなどのコーティング条件や基材の表面状態に強い影響を受けることが知られているが、その他に膜の厚さ、膜の硬さ、膜の種類、基材の硬さにも影響を受ける。しかしながら、それらの関係に関する情報を探すと、容易に

* 機械工学科

** 機械工科学学生

系統だったデータが見つからないのが実情である。

そこで、本研究ではこれらのパラメータすなわち膜厚、膜種（膜硬さ）、および基材種類（基材硬さ）を変化させ、それが被膜の密着性にどのような影響を及ぼすかを調査した。

2. 実験方法

2. 1 試験片

本研究では前記目的のため、試験片の基材として市販材料からそれぞれ硬さの異なる、高速度工具鋼の SKH51 の熱処理材、超硬合金 WC-Co、ウデホルム社の熱処理済み冷間プレス用金型材料 RIGOR、および大同特殊鋼の熱処理済みプラスチック金型用材料 NAK80、および炭素鋼 S50C の生材を選んだ。表 1 にはこれらの基材の一覧とロックウェル硬さを示す。

これらの基材を表面が鏡面になるまでバフ研磨した後、アークイオンプレーティング法で TiN、TiCN、TiAlN、および CrN の各硬質薄膜をコーティングした。これらの薄膜のうち、TiCN 膜のみが多層構造で、他は単層膜である。

膜厚と密着性の関係の調査には、SKH51 基材に TiN の膜厚を 2.3~4.5 μ m の範囲で変化させてコーティングした試料を用いた。また、基材の硬さと密着性の関係の調査には、前記の硬さを変えた基材に TiN 膜をコーティングした試料を用いた。さらに、膜の硬さと密着性の関係を調査するため、SKH51 基材に TiN、TiCN、TiAlN、および CrN の各薄膜を成膜した。表 2 にはメーカーで測定されたそれらの硬質薄膜の硬さを示す。

表 1 基材の種類と硬さ

基材の種類		基材硬さ (HRC)
超硬合金	WC-Co	73.5
高速度工具鋼	SKH51	62.3
合金鋼	RIGOR	52.5
合金鋼	NAK80	39.9
炭素鋼	S50C	9.6

表 2 硬質薄膜の種類と硬さ

膜の種類	硬さ (HV)
CrN	1700
TiN	2000
TiAlN	2300
TiCN	2450

2. 2 スクラッチ試験

スクラッチ試験には CSM 社製の型式 RSX を用いた。このスクラッチ試験装置には先端半径が 0.2mm のダイヤモンド圧子を取り付けられており、これを荷重を直線的に増加させながら薄膜表面から押し付け、圧子が基材に接触した時点から基材を水平移動させて膜を引掻き、膜に損傷を起こして密着性を判定する。

この試験ではスクラッチ時の摩擦力と膜や基材の損傷にともなうアコースティックエミッション (AE) 信号が得られるが、密着性の判定には後者の AE 信号を用いた。密着性の値はこの AE 信号が立ち上がる時の荷重 (臨界荷重と呼ばれる) とし
て求められる。

本スクラッチ試験装置では試験後のスクラッチ痕を撮影することができるので、AE 信号から臨界荷重の決定が難しい場合には、AE 信号に変化が見られた付近のスクラッチ痕を撮影して密着性判定の参考とした。

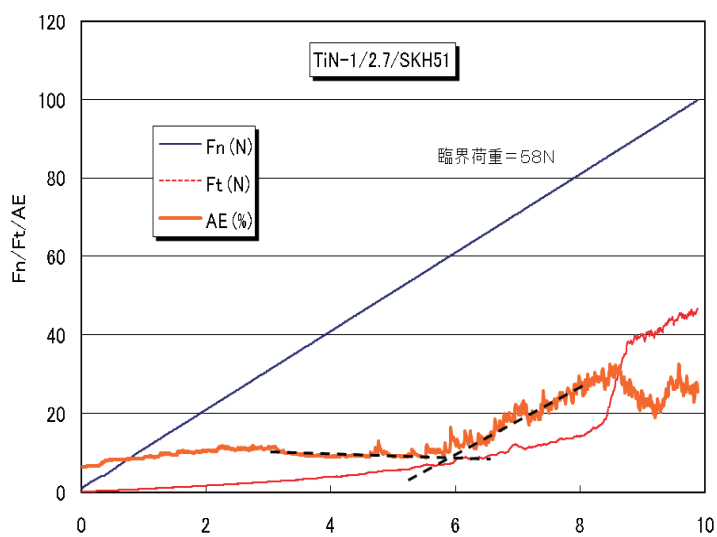
本研究のスクラッチ試験の条件を表 3 に示す。

表 3 スクラッチ試験条件

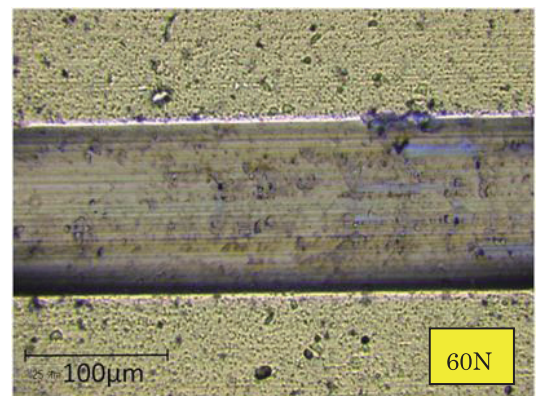
パラメータ	条 件
圧子の先端半径	0.2 mm
圧子の荷重	0~100 N
荷重の上昇速度	100 N/min
引掻き速度	10 mm/min

3. 実験結果

3. 1 図 1 (a)には TiN 膜についての代表的なスクラッチ試験データを示す。図には垂直荷重 F_n 、接線力 F_t 、および AE 信号 (100%を上限とする相対強度) が示されている。横軸には圧子の移動距離をとっている。図 1 (b)には AE 信号が上昇し始めた付近のスクラッチ痕の写真を示す。図 1 (a)に示したようなデータの場合には AE 信号が上昇する前と後の曲線を図中に点線で示したように直線で内挿して臨界荷重を決定した。しかしながら、本研究で使用した硬質被膜はアークイオンプレーティング法でコーティングされているため、その方法に特有のドロップレットが含まれ、TiAlN のような硬い膜については、図 2 (a)に示すような大きな AE 信号が不連続に現れることがある。このような場合には、図 2 (b)に示すスクラッチ痕の写真から、偶発的に膜の欠陥に出会ったことによる信号か、連続的な膜の破壊や剥離に至る段階であるかを判断した。

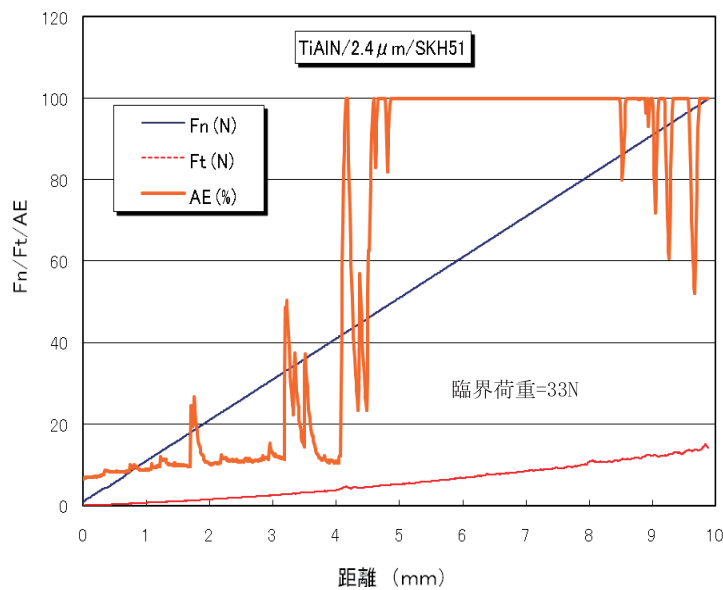


(a) スクラッチ試験のチャート

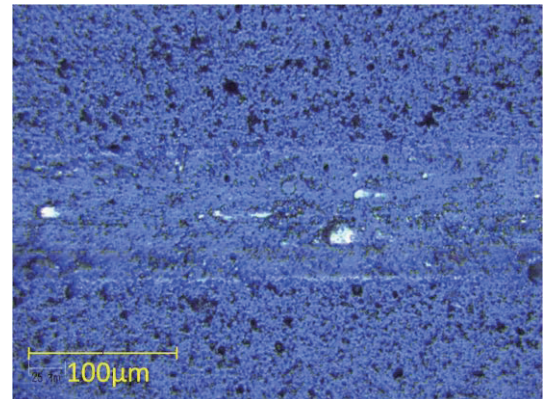


(b) 60N 付近のスクラッチ痕

図 1 スクラッチ試験で得られるデータ例 (膜:TiN、膜厚:2.7 μ m、基材:SKH51)



(a) スクラッチ試験のチャート



(b) 33N 付近のスクラッチ痕

図2 スクラッチ試験で得られるデータ例2 (TiAlN、膜厚 2.4 μm、基材 SKH51)

3. 2 膜厚と密着性の関係

表4および図3に TiN の膜厚と臨界荷重の関係を示す。なお、TiN 膜については、膜厚や基材を変えてコーティングしたので、それぞれの固体番号を示すための記号を膜名称の後に付した。TiN-3 については、コーティング処理時に温度が高くなったため、基材の硬さが低下しているため、直接比較することはできないが、参考値として同じグラフにプロットした。図中には回帰直線と Pearson の相関係数 R の2乗の値を示した。

この結果から、膜厚の増加とともに密着性が直線的に低下していき、それらの間には負の相関があることが分かる。

表4 TiN の膜厚と臨界荷重の関係

膜種	膜厚 (μm)	基材	基材硬さ (HRC)	臨界荷重 (N)
TiN-1	2.7	SKH51	62.3	58
TiN-2	3.3	SKH51	62.3	50
TiN-3	4.5	SKH51	52.3	41
TiN-4	2.5	SKH51	62.3	60

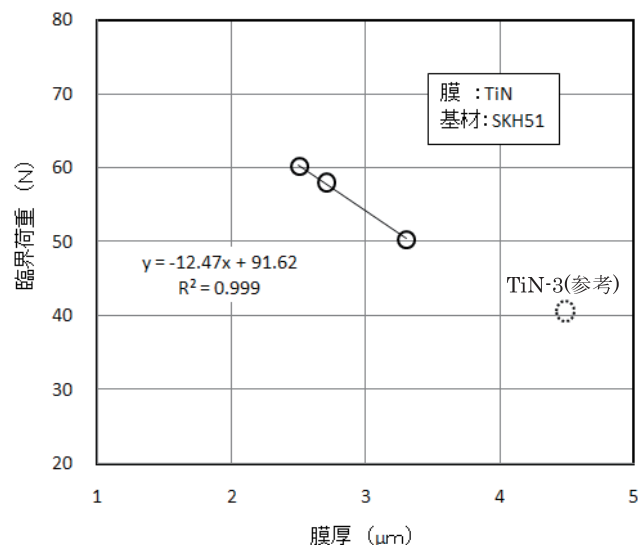


図3 TiN の膜厚と臨界荷重の関係

3. 3 基材の硬さと臨界荷重の関係

基材の種類を変えて $3.3\sim 3.4\mu\text{m}$ の厚さの TiN 膜をコーティングした試験片を用いてスクラッチ試験を行った結果を表 5 に示す。また、この関係を図 4 に示す。図中の点線は傾向を示すためにフリーハンドで記入したものである。超硬合金基材にコーティングした TiN 膜については、設定したスクラッチ試験の最大荷重の 100N を超えたので、その最大値の 100N を臨界荷重とした。

この結果から、基材が超硬合金のように硬い場合には高い密着性が得られ、基材の硬さの低下とともに密着性が低下することが分かる。しかし、本研究で使用した厚さが $3.3\sim 3.4\mu\text{m}$ の TiN 膜の場合、約 50HRC 以下では密着性の低下が 20N 付近で飽和する傾向が見られた。

表 5 基材硬さと臨界荷重の関係

膜種	膜厚 (μm)	基材	基材硬さ (HRC)	臨界荷重 (N)
TiN-2	3.3	SKH51	62.3	50
TiN-5	3.4	WC-Co	73.5	100
TiN-6	3.3	RIGOR	52.5	31
TiN-7	3.4	NAK80	39.9	22
TiN-8	3.3	S50C	9.6	25

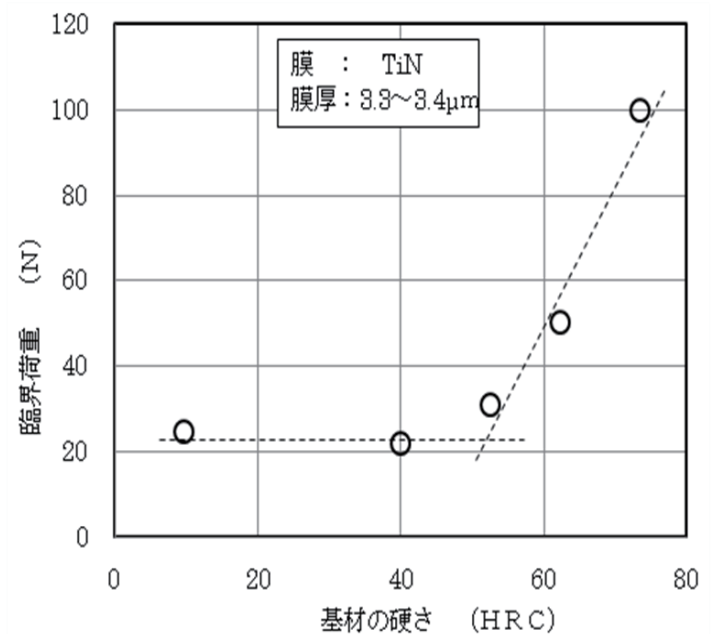


図 4 基材硬さと臨界荷重の関係

3. 3 膜硬さと臨界荷重の関係

膜の硬さと密着性の関係を調べるため、膜の種類を変えて SKH51 基材上に TiN、CrN、TiCN、および TiAlN の各硬質薄膜をコーティングしてスクラッチ試験を行った。その結果を表 6 および図 5 に示す。表中に記載した膜の硬さはメーカーの測定値で、本研究では実際に測定は行っていないが、それぞれの特徴を示しており、大きな違いはないと考えられる。また、膜厚がそれぞれの試料で $2.3\sim 2.9\mu\text{m}$ の間でばらついているが、図 1 に示した膜厚と密着性の関係からは、全体の傾向を掴むには問題ない範囲と考えられる。TiN 膜については、対応する範囲に 2 つのデータがあったので、両者とも採用した。

この結果から、通常使用される膜厚が $2\sim 3\mu\text{m}$ の範囲では、膜の硬さの上昇とともに密着性が直線的に低下することが分かる。

表6 膜の硬さと臨界荷重の関係

膜種	膜厚 (μm)	基材	膜硬さ (HV)	臨界荷重 (N)
TiN-1	2.7	SKH51	2000	58
TiN-4	2.5	SKH51	2000	60
CrN	2.3	SKH51	1700	81
TiCN	2.9	SKH51	2450	35
TiAlN	2.4	SKH51	2300	33

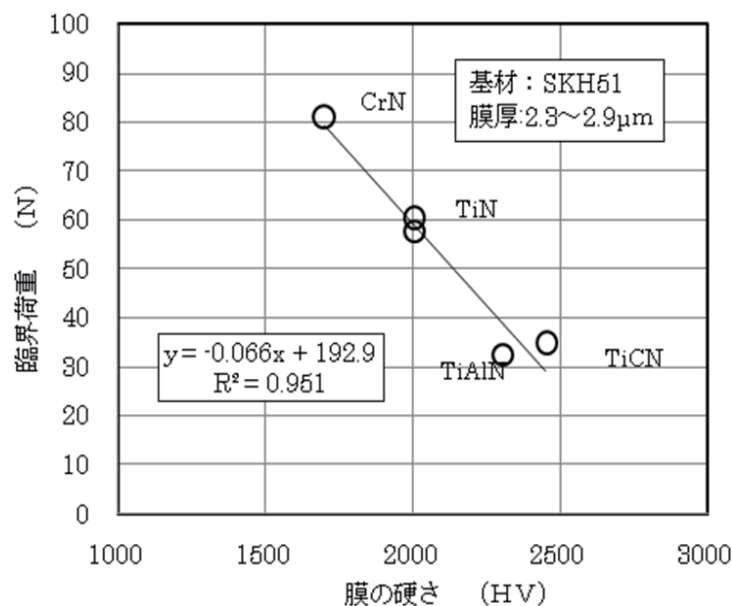


図5 膜の硬さと臨界荷重の関係

4. 考察

膜厚、基材硬さ、および膜の硬さと硬質薄膜の密着性の関係は概念的にはよく理解されているのであるが、これらの関係をより明確にするため、本研究で得られた結果と合わせてその現象について考察する。

膜の密着性は膜の剥離現象をとらえて評価される。したがって、膜と基材の付着力が弱いと弱い力を加えただけでも剥離することになり、密着性が低いと判定される。また、強い力を基材にかけても剥離しないときは密着性が高いと判断される。薄膜をコーティングした基材に外力を加えると、基材と膜がともに変形し、その変形に耐えきれないと膜の割れや剥離が生じる。硬質薄膜をコーティングした基材の場合、薄膜と基材の界面に大きな応力がかかっており、それらはコーティング方法や基材と膜の組み合わせによって引張り応力から圧縮応力まで変化する。今回調査した硬質薄膜はアークイオンプレーティング法でコーティングされているので、通常は圧縮残留応力の状態になっている。これに外力を加えると、残留応力と外力の和の力が界面に加わり、これが界面の付着力を超えると剥離に至ることになる。

本研究の結果のように、膜が厚くなると密着性が低下するのは、膜が変形を受けると厚い膜ほど膜の内外の応力差が大きくなり、膜が割れやすくなるためと解釈することができる。膜が割れると、膜と基材の界面には大きな応力が働いているため、界面を通してクラックが進行し、膜の剥離につながることになる。

基材の硬さによっても密着性が変化するが、これは外力を加えたときに基材が硬いと、基材と膜の両方の変形が小さくなるので、膜にかかる外力に由来する応力も小さくなり、したがって膜が割れにくくなるためである。また、膜が割れない場合でも、膜と基材の界面にかかる応力が付着強度の範囲内であれば剥離は起こらない。逆に、基材の硬さが低いと、外力による変形が大きくなり、膜が割れて界面を通して剥離に至ったり、界面から剥離する現象が起きたりして、密着性が低いと見なされることになる。

本研究の結果も上記の説明のように、硬い基材ほど密着性が高くなっている。しかしながら、基材の

硬さが低下し続けるとどこまでも密着性が低下する訳ではなく、本研究の例では基材の硬さが 50HRC 以下ではほぼ一定の密着性を示す結果となった。その理由は明らかではないが、図 6 に示すように、ロックウェル圧痕試験でも、膜に多くのクラックが入るが、膜の剥離には至らないという現象が確認されており、膜にクラックが多数入ることで、膜の応力が分散され、界面の剥離には至らなくなるためではないかと考えられる。

硬い基材ほど高い密着性が得られる現象は、3000HV を超えるような超硬質膜が超硬合金のような硬い基材を中心に適用されることや、金型の耐久性を上げるため材料の表面を窒化で硬化してから硬質薄膜をコーティングする方法として広く利用されている。

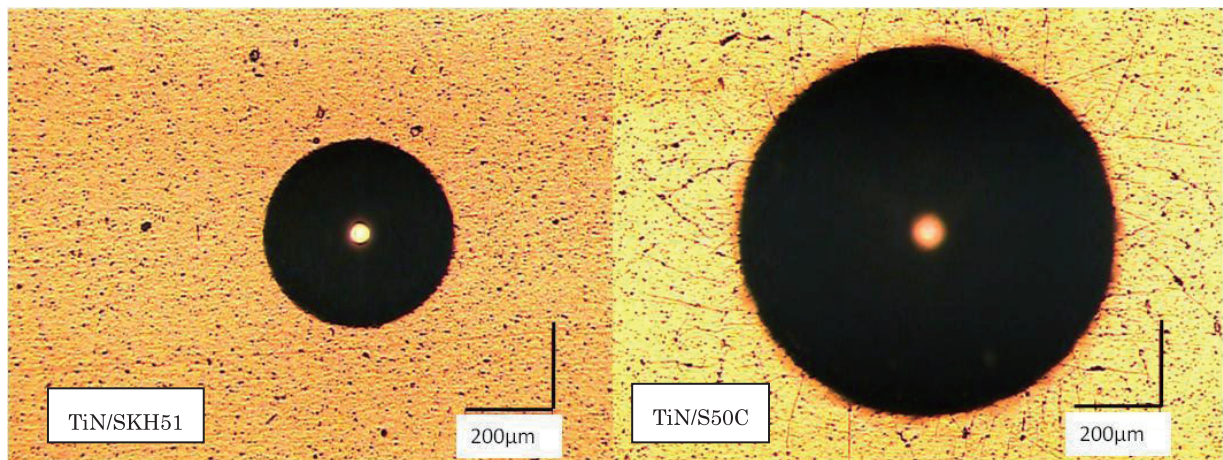


図 6 硬さ異なる基材上の TiN 膜のロックウェル圧痕

膜が硬いと密着性を確保しにくいことは従来からよく知られている。物理蒸着法で成膜される硬質薄膜には、膜の硬さと圧縮残留応力の間に強い正の相関⁴⁾があることが分かっており、したがって硬い膜ほど基材との界面に大きな圧縮応力がかかることになる。このため、硬い膜ほど外力に対するマージンが少なく、弱い力でも剥離に至ることがあり、密着性を確保しにくいということになるのである。本研究の結果もこのことを明確に示しており、硬さの低い CrN 膜や TiN 膜は高い密着性を確保しているが、これらに比べると硬さの高い TiCN 膜と TiAlN 膜は密着性が低くなっている。硬い膜は靱性が乏しく、外力を受けたときに割れやすいという特性があり、それも密着性を下げる要因になっていると解釈される。これらのことから、超硬質膜に分類されるような硬い膜をコーティングする場合には、硬い基材を選ぶとともに、界面の付着力を高めるような中間層を含む膜構成が重要である。

5. まとめ

本研究では、硬質薄膜の密着性におよぼす膜厚、基材硬さ、および膜硬さの影響をスクラッチ試験で調べた。基材には 9.6～73.5HRC の範囲の硬さの市販材料を用い、表面を鏡面研磨した後硬質薄膜をコーティングした。膜厚および基材硬さが密着性におよぼす効果の調査には TiN 膜を用いた。膜の硬さが密着性に与える影響は TiN, CrN, TiCN, TiAlN の 4 種類の膜を用いて調べた。

試験の結果、以下の結論を得た。

- 1) 膜厚の増加とともに直線的に密着性が低下する。
- 2) 基材硬さが高い方が密着性が高く、硬さの低下とともに密着性が低下する。
密着性の低下は $2\sim 3\mu\text{m}$ の TiN 膜の場合、基材の硬さが 50HRC 以下で密着性の低下が飽和する。
- 3) 薄膜の硬さと密着性は反比例の関係にあり、硬さの上昇とともに密着性は著しく低下する。

謝辞 本研究に用いた試料はフジタ技研株式会社の岡崎健一氏にご提供いただきました。また、スクラッチ試験は株式会社不二越の上田志津代氏のご協力を得て行いました。ご両人および両社に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Bau-Shun Yau, Jow-Lay Huang, Horng-Hwa Lu and Pavol Sajgalik; Investigation of nanocrystal-(Ti_{1-x}Al_x)N_y/amorphous-Si₃N₄ nanolaminate films, Surf. Coat. Technol., 194 (2005) 119-127.
- 2) Q. Luo, P. Eh. Hovsepian, D. B. Lewis, W. -D. Münz, Y. N. Kok, J. Cockrem, M. Bolton and A. Farinotti; Tribological properties of unbalanced magnetron sputtered nano-scale multilayer coatings TiAlN/VN and TiAlCrYN deposited on plasma nitride steels, Surf. Coat. Technol., 193 (2005) 39-45.
- 3) A. Rodrigo, P. Perillo and H. Ichimura; On the correlation of substrate microhardness with the critical load of scratch adherence for hard coatings, Surf. Coat. Technol., 124 (2000) 87-92.
- 4) P. H. Mayrhofer, C. Mitterer and J. Musil; Structure-property relationship in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings, Surf. Coat. Technol., 174-175 (2003) 725-731.

(平成 21 年 3 月 31 日受理)