

ゾルゲルコーティングによる Ti 系硬質膜の作製

茨木靖浩*、倉知一正*

Preparation of Ti system hard films by sol-gel method

IBARAKI Yasuhiro* and KURACHI Kazumasa*

ゾルゲル法を用いて、ガラス基板上に酸化チタン膜、アルミニウム添加酸化チタン膜をコーティングした。これらのコーティング膜と鏡面研磨を施した SKD61 基板を種々の条件で還元窒化処理を行い、それぞれの結晶構造と表面粗さを調べた。ガラス基板上の膜は還元窒化処理後においても平滑であったが、SKD61 基板は表面粗さが増加した。NH₃ と H₂ を混合したガスを用いて還元窒化処理を行うことで、SKD61 基板の表面の荒れを抑制した TiN、TiAlN 膜の生成が期待できる。

1. はじめに

アルミダイカストは寸法精度と生産性が高いことから、輸送機器部品の製造に広く利用されている。しかしながら、鋳造数の増加に伴う金型の溶損や変形によってカジリが生じると、寸法精度や離型性の悪化を招き、不良品の増加要因となる¹⁾。この課題に対して、TiN や TiAlN などの硬質膜をコーティングし、金型の耐久性を向上させることが行われている²⁾。

金型のコーティング手法としては PVD 法が広く利用されているが、膜の付き回りに課題があり、複雑形状の金型には適さない。これに対し、ゾルゲル法は装置が安価で操作が簡便、膜の付き回りが良好という長所を有している³⁾ことから、我々はゾルゲル法を用いた硬質膜の作製を検討してきた。昨年度までに、ゾルゲル法を用いて SKD61 基板上に酸化チタン膜、アルミニウム添加酸化チタン膜を形成し、還元窒化処理を行うことで TiN、TiAlN 膜が得られることを確認した⁴⁾。金型部材表面の平滑性はダイカストにおいて離型性に寄与する重要な項目であることから、本研究では、窒化処理に用いる混合ガスを変化させたときの膜単体、SKD61 基板単体の結晶構造、表面粗さについて調べることで、平滑な TiN、TiAlN 膜の作製条件を検討した。

2. 実験

2. 1 酸化チタン膜の作製

2-プロパノールとジエタノールアミンを混合後 3h 攪拌し、そこに TTIP (チタンテトライソプロポキシド) をジエタノールアミンと TTIP のモル比が 1:1 となるように加えた。TTIP のモル濃度は 0.4M とした。これを 24h 攪拌したものを酸化チタンゾルとした。また、1 回あたりのコーティング膜厚を増加させるために PVP (ポリビニルピロリドン) を Ti と PVP の比が 1:3 となるように添加した。

基板にはガラス基板 (コーニング#1737) を用いた。これは SKD61 基板を用いると、X 線回折装置による膜の結晶構造の評価において、膜と SKD61 に関係する回折ピークが重なり、解析が難しくなるためである。SKD61 基板は、窒化処理前後の表面粗さの変化を測定するために鏡面研磨を施した。

酸化チタンゾルに基板を 30 秒浸し、引き上げ速度を 6cm/min としてディップコートした。コーティング後、110°C で 10 分乾燥させ、600°C で 30 分加熱した。PVD 法で作製されている TiN 膜は約 1μm であることから、これと同程度の膜厚を得るため、コーティング、乾燥、加熱の工程を繰り返した。

得られた膜および SKD61 基板の還元窒化処理は電気炉に NH₃、CO、N₂、H₂ が所定の比の混合ガスとなるよう各々のガスを流量調整し、混合ガスの流量が 100ml/min となるように導入して 600°C で 12h 行った。

2. 2 アルミニウム添加酸化チタン膜の作製

2. 1 と同様の手順でモル濃度 0.4M の酸化チタンゾルを作製した。Al の原料としてアルミニウムブトキシドを用い、Ti:Al=2:1 となるようにゾルに外割で添加した。PVP は Ti:PVP のモル比が 2:3 となるように添加した。コーティング、乾燥、加熱、還元窒化処理の方法は 2. 1 と同様である。

2. 3 結晶構造、表面粗さの評価

得られた膜の結晶構造については X 線回折装置 (株式会社リガク製、SmartLab) で評価した。基板、膜の表面粗さ Ra の測定には表面形状・粗さ測定機 (Taylor-hobson 製、フォームタリサーフ PGI NOVUS) を用いた。

3. 結果及び考察

図 1 に、ガラス基板上にコーティングした酸化チタン膜、アルミニウム添加酸化チタン膜を種々の混合ガスで還元窒化処理した時の XRD パターンを示す。酸化チタン膜を NH₃-CO の混合ガスで処理した場合、アナターゼ型結晶とルチル型結晶の TiO₂ に起因するピークが現

* 化学部

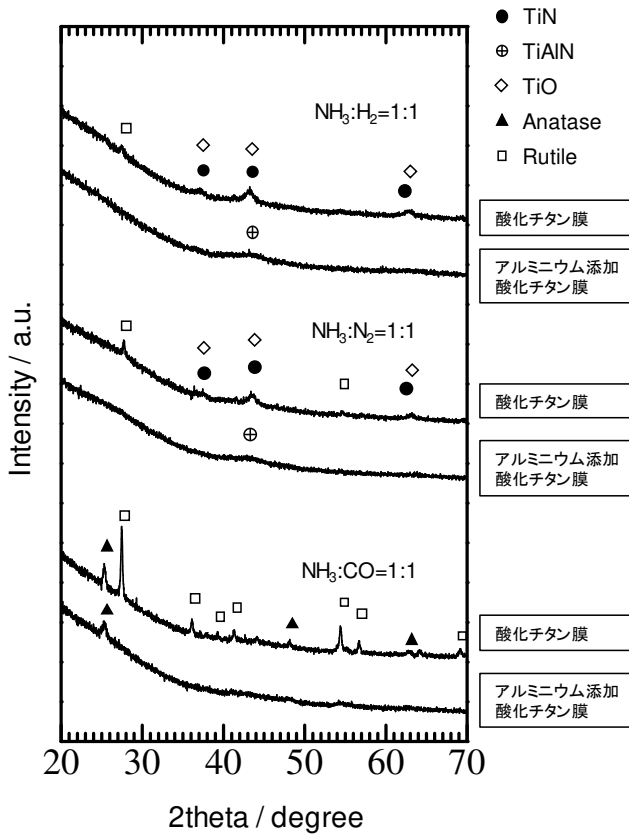


図1 還元窒化処理した膜のXRDパターン

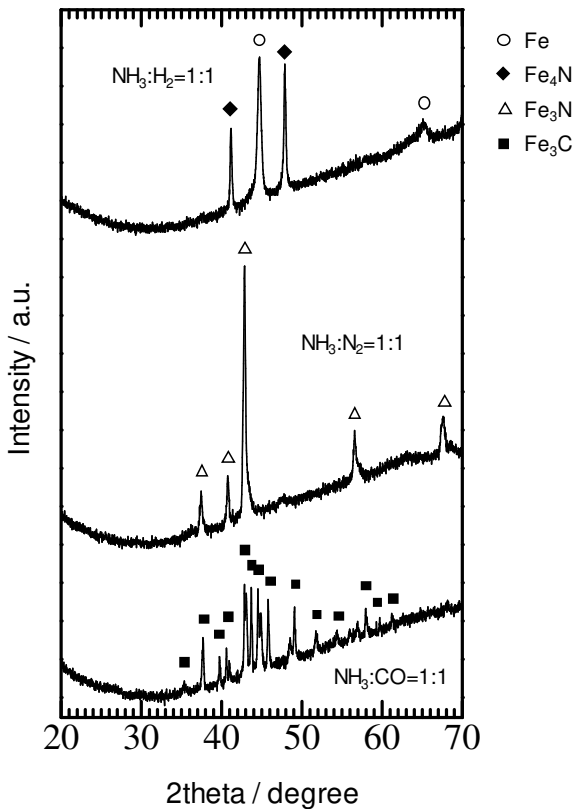


図2 各混合ガス中で加熱処理したSKD基板のXRDパターン

れた。アルミニウム添加酸化チタン膜を処理した場合はアナターゼ型結晶の弱いピークが現れた。NH₃-CO の場合は、還元性が弱く、Ti と O の結合が切れないことから、TiN、TiAlN が生成しなかったと考えられる。

NH₃-N₂、NH₃-H₂ の混合ガスで処理した結果、酸化チタン膜からは TiN、TiO、TiO₂ (ルチル型結晶構造) に、アルミニウム添加酸化チタン膜からは TiAlN に起因する弱くてブロードなピークが観測された。NH₃-H₂ の条件で作製した酸化チタン膜についてオージェ電子分光測定を行ったところ、窒素と酸素が検出されたことから、この膜は TiN、TiO、TiO₂ からなる混合物であると推察できる。単相の窒化物を得るため、今後は混合ガスの比を検討していく必要がある。NH₃-CO、NH₃-N₂、NH₃-H₂ ともに、窒化処理後の膜は光沢があり、表面粗さ Ra は 10nm 以下を示す平滑な膜であった。

図2に、鏡面研磨した SKD61 基板を各混合ガス中で加熱処理したときの XRD パターンを示す。NH₃-CO、NH₃-N₂ では、それぞれ Fe₃C、Fe₃N に起因するピークのみが観測され、侵炭と窒化による効果と考えられる。NH₃-H₂ では、Fe、Fe₄N のピークが観測された。Fe₃C、Fe₃N、Fe₄N は硬くて脆い特性を有していることから、これらの生成を抑えることが望ましい。NH₃-CO、NH₃-N₂ では、SKD61 の主成分である Fe が観測されないことから、硬くて脆い層は NH₃-H₂ の場合よりも厚いと推察できる。また、加熱処理前の SKD61 鏡面基板の表面粗さ Ra は 4.7nm であったが、NH₃-CO、NH₃-N₂、NH₃-H₂ で加熱処理した後の基板のそれはそれぞれ 222、181、139nm を示し、NH₃-H₂ の場合が最も表面の荒れが小さかった。加熱処理後の表面粗さの増加は、炭化物や窒化物の生成に伴う体積変化によるものと考えられる。

以上の結果から、酸化チタン膜、アルミニウム添加酸化チタン膜を還元窒化処理することによって TiN、TiAlN 膜を SKD61 基板上に生成させる場合、NH₃-H₂ の混合ガスを用いることで表面の荒れを抑制できると考えられる。

4. まとめ

ゾルゲル法を用いて、ガラス基板に酸化チタン膜、アルミニウム添加酸化チタン膜をコーティングした。得られたコーティング膜、SKD61 鏡面基板のみを種々の還元窒化条件で処理した。この結果、NH₃-H₂ の混合ガスを窒化処理のガスに用いることで、表面の荒れが小さい TiN 膜、TiAlN 膜が得られると期待できる。

【参考文献】

- 1) 若月健ら,電気製鋼 No.85 pp13-20 2014
- 2) 河田一喜,素形材 No.2 pp11-17 2008
- 3) 作花濟夫,ゾルゲル法の科学
- 4) 茨木靖浩ら,岐阜県セラミックス研究所研究報告、2019