

# ゾルゲルコーティングによる Ti 系硬質膜の特性

茨木 靖浩\*、藤田 和朋\*

## Characterization of Ti system hard films by sol-gel method

IBARAKI Yasuhiro and FUJITA Kazutomo

ゾルゲル法を用いて、SKD61 基板上にアルミニウム添加酸化チタン膜を形成した。ゾルゲルコーティングした基板を  $\text{NH}_3\text{-N}_2$ 、 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  の条件で還元窒化処理し、結晶構造、熔融アルミニウムに対する耐腐食性、摩擦摩耗特性を調べた。得られたコーティング基板は、熔融アルミニウムに対して良好な耐腐食性を示した。また、 $\text{NH}_3\text{-N}_2$  で作製したコーティング基板は、 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  で作製した場合よりも摩耗が抑制され、低い摩擦係数を示した。

### 1. はじめに

アルミダイカストは輸送機器部品の製造に広く利用されている方法であるが、金型表面がアルミニウム溶湯と反応すると、離型性が悪くなり、寸法精度の低下が生じる要因となる<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。

金型表面へのコーティング手法としては PVD 法が潮流となっているが、複雑な形状の金型には均質コーティングが難しい。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ことから、我々はゾルゲル法を用いたコーティングを検討してきた。昨年度、ガラス基板上にアルミニウム添加酸化チタン薄膜を形成後、 $\text{NH}_3\text{-N}_2$ 、 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  の雰囲気ガスを用いて還元窒化処理を行った結果、平滑な TiAlN 膜が得られることを確認した<sup>3)</sup>。また、 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  を用いることで、窒化処理による SKD61 自体の表面の荒れを抑制できることがわかった。今年度は、SKD61 基板上にアルミニウム添加酸化チタン薄膜を形成し、 $\text{NH}_3\text{-N}_2$ 、 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  の混合ガスを用いて還元窒化処理を行って得られたコーティング基板の結晶構造、熔融アルミニウムに対する耐腐食性、摩擦摩耗特性を調べた。

### 2. 実験

#### 2.1 アルミニウム添加酸化チタン膜の作製

酸化チタンゾルは前報と同様に作製した。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、アルミニウム添加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 2:3 となるように添加した。

作製したゾルに SKD61 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 1 $\mu\text{m}$  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 5 回繰り返した。

ゾルゲルコーティングした基板の還元窒化処理は電気炉に  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  が  $\text{NH}_3\text{:N}_2=1:1$ 、 $\text{NH}_3\text{:H}_2=1:1$  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 結晶構造、アルミニウム溶湯浸漬試験、摩擦摩耗試験

還元窒化処理して得られたコーティング基板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。コーティング基板を 680°C の熔融アルミニウム合金 (ADC12) 中に 3h 浸漬させた。取り出した基板の下から 1.5cm の部分を切断し、浸漬前後の厚み変化を測定した。浸漬後の厚みは金属光沢を示す最も薄い部分とした。コーティング基板の摩擦摩耗特性は、レスカ (株) 製のボール・オン・ディスク型摩擦摩耗試験機 (FPR-2100 型) を用いた。超硬材料に対する試験条件を参考<sup>4)</sup>とし、荷重 50g、摺動直径 5mm、摺動サイクル 120rpm とした。また、PVD 法によって TiAlN コーティングされた SKD61 基板を調達し、特性比較サンプルとした。

### 3. 結果及び考察

$\text{NH}_3\text{-N}_2$ 、 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  の混合ガスで還元窒化処理した結果、どちらの場合もコーティングした部分は TiAlN 特有の黒紫色を呈していた。図 1 に、アルミニウム添加酸化チタンを SKD61 基板上に形成し、還元窒化処理した時の XRD パターンを示す。 $\text{NH}_3\text{-N}_2$  の混合ガスで処理した場合、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{N}$  に起因するピークが現れた。43.1°付近にはショルダーピークが観測され、 $\text{Fe}_2\text{N}$  と TiAlN のピークが重なっていると推察される。 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  の混合ガスの場合、 $\text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_2\text{N}$  のピークが現れたが、TiAlN のピークは観測されなかった。 $\text{NH}_3\text{-N}_2$  に比べて窒化が進まなかったと考えられる。

\* 化学部

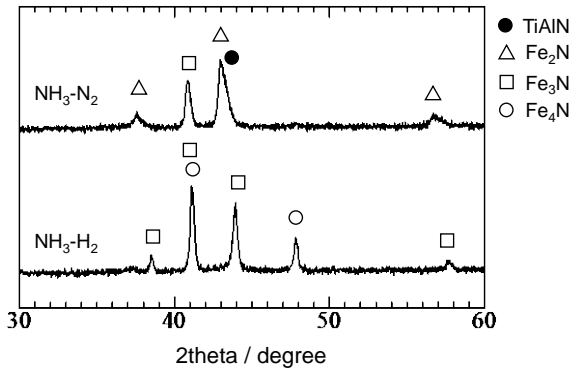


図1 NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>の混合ガスを用いて還元窒化処理した時のXRDパターン

コーティング基板、未処理の基板をアルミニウム溶湯に3h浸漬させ、表面に付着したアルミニウムをNaOHで除去した後の断面の様子を図2に示す。浸漬前の基板の厚みは1.25mmである。未処理の場合は0.73mmに減少した。これはSKD61が溶融アルミニウムに溶解したためである。これに対し、コーティング基板の厚みは変わらず、溶融アルミニウムに対して良好な耐腐食性を示した。

図3にゾルゲル法、PVD法によるコーティング基板の摩擦摩耗特性を示す。ゾルゲル法、PVD法で作製された膜厚はそれぞれ1.3μm、2.8μmである。NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>の混合ガス、PVD法でコーティングした基板は、摩擦係数に変動幅はあるが、時間の経過とともに徐々に増加する傾向であり、ほぼ同様の値を示した。NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>の混合ガ

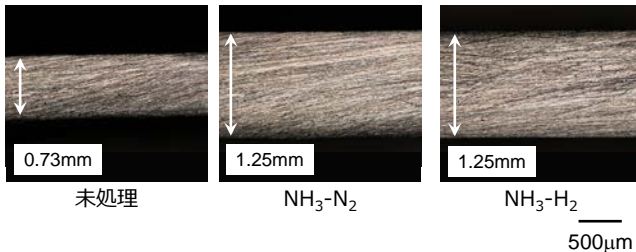


図2 アルミニウム溶湯に浸漬させた基板の断面

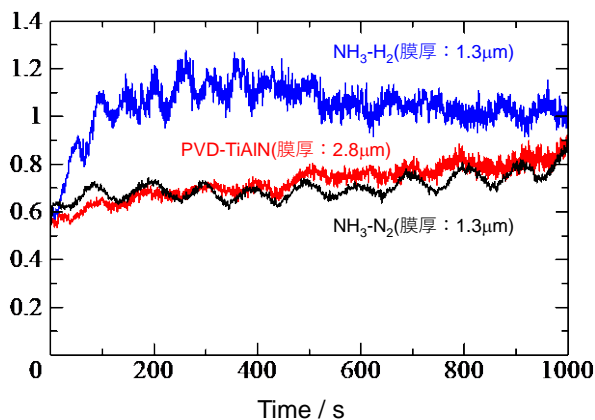


図3 各サンプルの摩擦摩耗特性

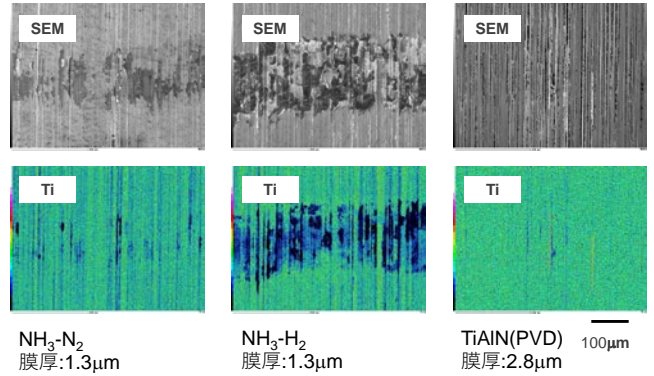


図4 ボールが通過した部分におけるTiの分布

スで作製した場合は、約250sまで摩擦係数が増加し、その後は緩やかに減少した。また、摩擦係数はNH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>の混合ガス、PVD法に比べて大きかった。

図4は摩擦摩耗特性試験に際して超硬ボールが通過した部分のSEM、EDS(分析元素:Ti)である。NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>の混合ガスで作製した場合は、ボールが通過した部分のTi濃度がところどころ減少(図中の青い部分)していることがEDS分析の結果から確認でき、コーティング膜が剥がれたと考えられる。これに対し、NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>で作製した場合はTiの濃度が減少している部分は少なかった。昨年度の研究でNH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>の混合ガスを用いた場合の方が、窒化によるSKD61基板の表面の荒れを抑制できたことから、摩耗特性の向上を期待したが、NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>の場合の方が特性は優れていた。NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>の混合ガスでの作製条件では膜の窒化が進まず、膜自体の硬度が向上しなかったこと、基板との密着性が弱かったことが特性の向上に繋がらなかったと考えられる。PVD法で作製された膜の場合、EDS分析の結果から、Tiの濃度が減少しているのは極めて僅かな部分であったが、これはゾルゲル法に比べて膜厚が大きいことに関係していると考えられる。

#### 4. まとめ

ゾルゲル法を用いて、SKD61基板にアルミニウム添加酸化チタン膜を形成し、NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>の混合ガスを用いて還元窒化処理を行った。得られたコーティング基板は溶融アルミニウムに対して良好な耐腐食性を示した。また、NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>の混合ガスを用いた場合の方が、NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>の場合よりも摩耗特性が優れており、低い摩擦係数を示した。

#### 【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) 茨木靖浩ら,岐阜県産業技術総合センター研究報告,第1号,2020
- 4) 細野幸太ら,岐阜県工業技術研究所研究報告,第4号,2015