

論文の内容の要旨

論文題目 Self-Protection/Self-Lubrication of Ceramic Coating by Light Element Ion Implantation

(軽元素イオン注入によるセラミックコーティングの自己保護・自己潤滑化に関する研究)

氏名 アカデガムロン タナナン

環境負荷低減、CO₂削減が世界的に求められる中で、生産技術においても大きな変革が生じつつある。その典型がドライ加工・ドライ塑性加工への転換であろう。高面圧下での摩擦・摩耗が想定される機械加工、塑性加工では、潤滑油なしに金型ダイス・ポンチ・工具を加工に供することはほとんど不可能であると考えられてきたが、ここでも潤滑油の大量消費・大量廃棄・洗浄は許されなくなっている。言い換えれば、革新的な耐摩耗、低摩擦を高面圧・広加工速度域で実現する表面構造化が不可欠となっている。

これまでも耐摩耗性向上、低摩擦実現のため、金型・ダイス・工具表面には種々のセラミックコーティングがなされてきた。窒化チタン TiN は塑性加工・機械プレス用金型保護皮膜などに広く利用されているが、比較的高い摩擦係数 (0.8 – 1.2)・TiO₂への容酸化性ゆえに、合金化・複合化など多くの改良がなされている。一方、DLC あるいは MoS₂ 含有コーティングなど、固体潤滑機構を利用した低摩耗・低摩擦化の試みも報告されている。

本研究では、TiN 膜に特定の要素元素を注入し、酸化雰囲気あるいはドライ摩耗環境下における表面反応を制御することで、耐酸化性、耐摩耗・低摩擦をその場で実現する技術の開発を目標とする。具体的には、ホローカソード型イオンプレーティング法にて基板上に作製した TiN 膜を標準試料とし、これに種々の条件で Al 注入することで耐酸化性の向上をめざし、他方、種々の条件で Cl 注入することで耐摩耗性向上・低摩擦実現をターゲットとした。なお、イオン注入では、フリーマン型イオンソースを用い、質量分別により所定のイオンビームを引出し、所定のエネルギーに制御している。

標準試料に Al 注入した試料 (以下 Al-TiN 材) では、低照射量での注入 Al は、TiN 構造を保持したままで、金属 Al あるいは AlN として存在しているが、 4.5×10^{17} ions/cm² では注入 Al と TiN との間に固溶体化反応が生じ、(Ti, Al)N の比率も大きくなる。耐酸化実験では、TGA を用いドライ酸素条件下で温度 873–1073K、72 ks (20 h) 保持し、酸化増量ならびに保持後の XRD 解析から酸化相の同定を行った。標準試料の場合には、873K においてすでにルチル構造の TiO₂ に完全酸化した。一方、Al-TiN 材では注入量の増加とともに、

酸化開始温度が上昇し、酸化開始が観測されるのは 1073K からとなった。また酸化速度定数の温度依存性から活性化エネルギー E_a を求めると、 E_a は Al 注入量とともに増加し、その値は 360 kJ/mol に達し、(Ti, Al)N コーティングにおけるそれに匹敵するようになった。以上より、Al 注入により大幅に耐酸化性が向上することがわかった。

Al-TiN 材およびその酸化実験後の試料を、XRD, ESCA などにより、その組織変化を詳細に検討し、耐酸化性の向上メカニズムについて考察した。Al-TiN 材では、Al 注入量の増加に伴い、TiN 中に金属 Al、準安定相 AlN ならびに (Ti, Al)N 相が生成し、酸化雰囲気下では、表面からの酸素拡散に対して、TiN と緩い結合しかもたない Al が表面へ拡散することで、 Al_2O_3 相が試料表面に生成される。実際、XRD 解析ならびに Al 濃度分布解析から、Al 注入量の増加に伴い、安定な Al_2O_3 相が積層していることがわかった。さらに、TEM - EDS により、この層は緻密な Al_2O_3 ナノ結晶で構成されており、酸化保持時間の増大により、Al-TiN 材表面は、(緻密な Al_2O_3 ナノ結晶層) - (Al 拡散・欠乏による再結晶で等軸化した微細な TiN 結晶体) の 2 層構造に変化していることもわかった。以上から、注入 Al の表面への拡散により緻密な Al_2O_3 層が酸化過程でその場生成され、表面からのさらなる酸素拡散を防止するために、耐酸化性が向上したものと考えられる。このようにインプロセスで耐酸化機構を創出する現象を自己保護化機能と位置付け、Al 注入による TiN の耐酸化性向上はその典型例であると推察される。

次に、注入核種として Cl を選択し、標準試料への Cl 注入により、インプロセスで耐摩耗性向上・低摩擦状態を創出する機構 (自己潤滑化) について検討する。注入量が 1.0×10^{16} - 1.0×10^{17} ions/cm² では、Cl-AlN 材の XRD プロファイル、TiN 格子定数にも変化は生じない。ただし、注入により転位密度も上昇することから、注入した Cl は TiN の副格子あるいはこれらの転位に捕獲されて、きわめて緩い Ti-Cl 結合状態で TiN 中に存在すると考えてよい。標準試料ならびに Cl-TiN 材と SUS304 材との摩耗・摩擦試験をボールオンディスク法にて実施した。参照のために Cl とほぼ同一の原子番号を有する Ar での注入試料 (Ar-TiN 材) も作製し、同様の試験に供した。負荷荷重 2N、すべり速度 0.01 m/s における標準試料ならびに Ar-TiN 材の摩擦係数はそれぞれ 0.8-1.2、1.0 であるのに対して、Cl-TiN 材 (1.0×10^{17} ions/cm²) ではすべり距離に関わらず 0.2 一定となった。これまでイオン注入による摩耗特性改善では物理的な効果が強調されてきたが、Ar-TiN 材と Cl-TiN 材との本質的な摩擦特性の差異より、イオン注入に伴う物理的効果ではなく、化学的な効果により摩擦特性が向上することがわかった。

標準試料ならびに Cl-TiN 材の摩耗試験前後の表面構造・組織解析、観察より、両者の摩耗プロセス中の本質的差異について検討した。標準試料の摩耗では、凝着摩耗状態となり、相手材からの元素として Fe が転写され、主たる酸化層 (約 40 nm) として Fe_2O_3 が生成

しており、Ti 起因の酸化相として微量な TiO_2 が観察されるのみである。一方、Cl-TiN 材では、残留 TiN、 TiO_2 相とともに、Ti-O 状態図上では中間酸化物に相当する Magneli 相 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 相が生成している。一方、Cl-TiN 材の摩耗試験中に採取した微細な摩耗粉（約 2 - 5 nm）の HRTEM、SAED 解析からも、相手材構成元素である Fe, Cr, Ni は全く分析されず、種々の中間酸化物相ならびにアモルファス相のみから構成されていることがわかった。さらに、摩耗粉の結晶構造には、せん断変形により導入される周期的な双晶バンド、平面欠陥が観察され、これら中間酸化物である Magneli 相が、摩耗中にせん断変形していたことが明らかとなった。以上のことから、Cl-TiN 材では、摩耗中にその場で表面に、せん断変形可能な Magneli 相が選択的に生成するため、高面圧条件でも摩擦応力は Magneli 相のせん断降伏応力以下となって低摩擦状態が創出されるとともに、せん断変形そのもので摩耗量も大きく抑制されるものと推察された。

摩耗プロセス中のせん断変形可能な酸化相のその場生成による Cl-TiN 材の自己潤滑性の有効性を検討するために、負荷面力を 1 - 7N、すべり速度を 0.15 m/s まで変化させ、摩耗・摩擦試験を系統的に行った。標準試料では激しい酸化を伴う摩耗状態も、Cl-TiN 材ではすべて緩慢な酸化状態に抑制され、磨耗体積も 1/100 程度となり、摩耗パラメータからは境界潤滑状態（固体潤滑状態よりも低摩耗）に近いトライボロジー環境が創出されることがわかった。摩擦係数も面力・すべり速度に不敏感で、ほぼ 0.2 以下となることから、自己潤滑機構が成立している限り、一定の低摩耗・低摩擦状態が達成されることも判明した。ただし、面力が過大になると、酸化膜の破壊が生じ、摩擦係数は急速に増大することから、自己潤滑機構は、一定の面圧以下で機能すると考えられる。

自己潤滑機構の中で、注入 Cl の役割を考察するために、Cl-TiN 材において摩耗試験前後の摩耗界面内部およびその近傍の局所 XPS 解析を行うとともに、Cl-TiN 材の酸化実験も行った。系統的な XPS 解析により、摩耗試験以前に Cl 注入により表面から酸素が有為に浸入しており、その浸入深さも Cl 注入量とともに増大し、 1.0×10^{17} ions/cm² では 30 nm に達することがわかった。静的な酸化速度よりもきわめて迅速に酸化が摩耗界面で進行し、きわめて低い酸素ポテンシャルでも中間酸化物が生成するのは、Cl による酸化促進効果によるものと推察される。実際、Cl-TiN 材の酸化実験では、標準材では全く酸化反応が生じない、473 - 773 K においても大気中で酸化が生じ、大きな酸化増量と放物線型酸化挙動が観察され、注入 Cl により表面あるいは界面近傍で、酸化挙動が促進されていることがわかった。

本論文では、TiN への Al ならびに Cl 注入による耐酸化性の向上、耐摩耗性向上・低摩擦環境達成を目指して、系統的な実験を行い、以下の結論を得た。

1) Al-TiN 材では、注入 Al が TiN 中で金属 Al、AlN あるいは (Ti, Al)N として存在し、酸化

雰囲気状態では、表面からの酸素拡散に対応して、TiN との結合性の低い Al 原子が迅速に表面に向けて拡散することで、Al-TiN 材表面に緻密なナノ結晶 Al_2O_3 皮膜がインプロセスで形成されるために、さらなる酸素拡散が抑制される自己保護機構が成立する。

- 2) この自己保護機能のために、酸化開始温度は Al 注入量とともに増大し、最高 200K も上昇し、耐酸化性は大幅に向上することがわかった。
- 3) Cl-TiN 材では、TiN と緩い結合をもつ注入 Cl が摩耗中に表面・深さ双方向に拡散し、表面では TiN の酸化を促進させて、低フラッシュ温度・低酸素ポテンシャル状態にある摩耗界面内で選択的に中間酸化物相・Magneli 相を創出する。これら中間酸化物相には結晶学的にせん断変形を許容するため、そのすべり変形により摩擦応力は低減し、低摩耗状態も実現する。この自己潤滑機構は、TiN 中の連続的な Cl の表面拡散が継続することで、TiN 膜の摩耗寿命期間中、成立すると考えられる。
- 4) 摩耗機構マップ上での実用性試験においても、この自己潤滑機構は高面圧・高すべり速度領域でも成立し、Magneli 相の破壊限界以下の面圧であれば、接触界面は緩やかな酸化摩耗状態となり、面圧・すべり速度にほとんど依存しない形で、低摩耗・低摩擦状態が創出される。

以上