

## 審査の結果の要旨

氏名 Akhadejdamrong Thananan

窒化チタン (TiN) に代表されるセラミックコーティングは、塑性加工用金型・切削工具など多くの分野でそれらの保護皮膜として活用されている。ダイヤモンド・ライク・カーボンなどと比較して、熱伝導性・弾性特性など保護皮膜として同等の高特性を有している特徴もあるが、耐熱性および耐摩耗性において大きく劣っている。これまでの研究では、複合化・固溶化・置換化などの手法で使用温度の高温化、摩耗特性の向上をはかってきた。本研究では、アルミニウム・塩素に代表される軽元素イオンを TiN に注入し、その耐熱性・耐摩耗性に与える影響を詳細に調査し、 $4.5 \times 10^{17} \text{Al/cm}^2$  の注入量で、Al 未注入の TiN コーティングの酸化開始温度を 200K 以上も上昇させること、 $1.0 \times 10^{17} \text{Cl/cm}^2$  の注入量で比較的広い摩擦摩耗条件において、Cl 未注入 TiN の摩擦係数を約 1/10 に、摩耗体積を 2 桁程度低減させることに成功した。さらに、機器分析手段を駆使することで、Al 注入 TiN では、注入 Al の表面拡散と表面からの酸素拡散により選択的に緻密な  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相が生成されることで耐熱性が向上することを明らかにした。Cl 注入 TiN では、注入 Cl が低温酸化を促進することで塑性変形能をもつ Magneli 相  $\text{TiO}_{2-x}$  が摩耗界面にその場生成されるために、低摩耗・低摩擦係数が実現することを示している。本論文は、8 章からなる。

第 1 章は序論であり、種々の表面処理・表面改質プロセスに関するサーベイを行い、特にイオン注入プロセスに関して、そのプロセス上の特徴をまとめている。さらに研究対象としている TiN に関しても、その基本的な構造・特性などについて検討している。

第 2, 3 章は Al 注入による TiN の自己保護化による耐熱性向上について言及している。第 2 章では、サンプル作製・Al 注入条件の記述に加え、Al 注入前後の組織構造解析を詳細に行い、Al 照射量による生成相の相違を見出している。さらに TGA、XRD により酸化実験・相分析を行い、Al 注入量に伴い耐酸化性が向上し、 $4.5 \times 10^{17} \text{Al/cm}^2$  において酸化開始温度が 200K 以上も上昇するとともに、活性化エネルギーも未注入 TiN のその 2 - 2.5 倍に増大することを報告している。第 3 章は SEM、TEM、XPS、SAED による詳細な機器分析による自己保護メカニズムの調査、検討である。Al 注入により創製した (Ti,Al) N、AlN からの分離 Al および注入金属 Al が表面に向かって粒界拡散するとともに、表面から拡散する酸素と反応して選択的に緻密な  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜を形成し、これがさらなる酸素浸入を抑制す

るために、耐熱性が大幅に向上することを明らかにしている。

第4、5、6、7章は Cl 注入による TiN の自己潤滑化による耐摩耗性向上について検討している。第4章は Cl 注入による組織構造変化ならびに摩擦摩耗試験による Cl 注入効果に関する調査である。TiN 構造ならびに TiN 表面は Cl 注入によりほとんど変化なく、注入された Cl は、照射の物理的効果により増加した転位芯に捕獲された形で TiN 内部に存在していることを確認している。Ar 注入では全く効果がないことに比して、Cl 注入では摩耗体積が 2 桁近く低下し、摩擦係数は 1.0–1.4 から 0.2 以下まで大幅に低下することを見出している。第5章では、摩耗界面ならびに摩耗粉の詳細な解析から摩耗中に進行する酸化反応について調査、考察している。未注入 TiN との比較により、Cl 注入 TiN では凝着摩耗は発生せず、Abrasive 摩耗による表面酸化反応が進行し、TiO<sub>2</sub> よりも高い収率で、その中間酸化物である Magneli 相が生成していることを見出した。Magneli 相はその特異な構造からせん断すべり変形が許容されることが推定される。実際、詳細な HRTEM 分析より双晶変形がこの相で部分的に生じていることを明らかにし、摩耗プロセス中に生成した Magneli 相が固体潤滑膜として機能する自己潤滑メカニズムを提唱している。第6章は、すべり速度・面圧を広範囲に変化させた摩耗実験により自己潤滑メカニズムの成立範囲を調査し、Cl 注入により表面粗さの抑制され、発生摩耗粉量もきわめて少ないことを確認し、従前の摩耗形態データから、自己潤滑機構は、固体潤滑あるいは境界潤滑領域に相当する低摩耗・低摩擦状態を実現できることを明らかにしている。第7章は、自己潤滑メカニズムに与える注入 Cl の影響に関する調査、考察である。低温酸化実験、詳細な XPS 分析より、注入 Cl により、摩擦界面という低酸素分圧・低温度環境においても酸化反応が進行し、Magneli 相に代表される中間酸化物が形成されることを実証している。

第8章は総括である。

要するに、本研究は、塑性加工金型・切削工具などにおいて保護皮膜として実用に供している TiN コーティング膜の耐熱性・耐摩耗性を Al・Cl 注入により大幅に向上できることを示すとともに、その自己保護・自己潤滑メカニズムに関して材料科学的な考察、検討を加え、軽元素注入による TiN の自己保護・自己潤滑プロセスを明らかにしており、材料工学ならびに材料科学上の貢献が著しい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。