

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982840号
(P4982840)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 26/00 (2006. 01) C 2 3 C 26/00 C
C 2 3 C 14/06 (2006. 01) C 2 3 C 14/06 A

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2005-217051 (P2005-217051)	(73) 特許権者	504182255
(22) 出願日	平成17年7月27日 (2005. 7. 27)		国立大学法人横浜国立大学
(65) 公開番号	特開2007-31782 (P2007-31782A)		神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号
(43) 公開日	平成19年2月8日 (2007. 2. 8)	(74) 代理人	100113022
審査請求日	平成20年7月16日 (2008. 7. 16)		弁理士 赤尾 謙一郎
		(74) 代理人	100110249
			弁理士 下田 昭
		(74) 代理人	100102130
			弁理士 小山 尚人
		(72) 発明者	小豆島 明
			神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79番1号 国立大学法人横浜国立大学内
		審査官	伊藤 寿美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 TiN系硬質被膜、及びそれを含む表面硬化材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

B, Si, Vの群から選ばれる少なくとも1種をTiに対して総量で3~5atm%含むTiN結晶からなる被膜であって、当該被膜の表面に垂直な軸を基準としたとき、前記TiN結晶における(111)面の割合が(200)面の割合の5倍以上であることを特徴とするTiN系硬質被膜。

【請求項2】

ボールオンディスク法として、直径6mmの高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)からなるボールを用い、回転半径9mm、垂直荷重5N、摺動速度0.2cm/s、摺動距離10mとした場合の無潤滑試験後の摩擦係数の上昇率が500%以下であることを特徴とする請求項1記載のTiN系硬質被膜。

【請求項3】

請求項1又は2記載のTiN系硬質被膜を表面に形成したことを特徴とする表面硬化材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば耐摩耗性を要求される機械部品等の表面被膜に好適なTiN系硬質被膜及びそれを含む表面硬化材に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、エンジンバルブのシムのような摺動部材には、耐摩耗性を付与するための硬質

皮膜がコーティングされている。このコーティング被膜として、TiN蒸着膜がよく知られている。ところで、TiN膜は硬度が高く、耐磨耗性の点からは優れているが、摩擦係数が他の硬質皮膜に比べて高く、摺動性の点で劣るという問題がある。

そこで、TiNにホウ素をドーブした技術（例えば、特許文献1参照）や、TiNにホウ素をイオン注入する技術（例えば、特許文献2参照）が開示されている。これらの被膜はTiNにホウ素を含むため、硬度が高く、摩擦係数も低いとされている。

【0003】

【特許文献1】特許第3135513号公報

【特許文献2】特開平9-209144号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記した技術においても、摺動性が充分とはいえない場合がある。例えば、潤滑油を用いない状況や長期使用後においても摩擦係数が上昇せず、摺動性が良好なTiN系被膜は未だ開発されていない。

従って、本発明の目的は、摺動性に優れたTiN系硬質被膜、及びそれを含む表面硬化材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、B、Si、Vの群から選ばれる少なくとも1種を含むTiN結晶について研究した結果、TiN結晶が(111)面を含むと摺動性が向上することが判明した。例えば、潤滑油を用いない状況や長期使用後において、本発明が有効である。

すなわち、本発明のTiN系硬質被膜は、B、Si、Vの群から選ばれる少なくとも1種をTiに対して総量で3~5atm%含むTiN結晶からなる被膜であって、当該被膜の表面に垂直な軸を基準としたとき、前記TiN結晶における(111)面の割合が(200)面の割合の5倍以上であることを特徴とする。

本発明のTiN系硬質被膜において、ボールオンディスク法として、直径6mmの高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)からなるボールを用い、回転半径9mm、垂直荷重5N、摺動速度0.2cm/s、摺動距離10mとした場合の無潤滑試験後の摩擦係数の上昇率が500%以下であることが好ましい。

本発明の表面硬化材は、前記TiN系硬質被膜を表面に形成したことを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、摺動性に優れたTiN系硬質被膜、及びそれを含む表面硬化材を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明の実施形態について説明する。

1) 第1の発明

本発明者らは、B、Si、Vの群から選ばれる少なくとも1種を含むTiN系の被膜において、TiN結晶の結晶方位が摩擦抵抗や摺動性に影響を与えることを突き止めた。

つまり、本発明の第1の発明に係るTiN系硬質被膜は、B、Si、Vの群から選ばれる少なくとも1種を含むTiN結晶からなり、当該被膜の表面に垂直な軸を基準としたとき、前記TiN結晶における(111)面の割合が(200)面の割合の5倍以上である。

【0008】

<結晶方位>

ここで、TiN結晶の結晶方位の表示はミラー指数を用い、又、基準座標系を材料軸（被膜の表面に垂直な軸）としたときの結晶方位を表示したものとする。

図1は、本発明のTiN系硬質被膜と基準座標系との関係を示す。図1において、基材2

10

20

30

40

50

の一表面に被膜4が形成されている場合、基準座標系となる材料軸は、被膜4の表面に垂直な軸Dである。

TiN結晶の(111)及び(200)結晶方位の割合は、被膜の表面X線回折による(111)及び(200)結晶方位のピーク強度の高さ若しくはピーク面積の比、又は被膜表面のEBSP(電子後方散乱回折像)による(111)及び(200)結晶方位のマッピング面積の比により、測定することができる。

【0009】

第1の発明において、TiN結晶の(111)面の割合が増えると摺動性が向上する理由は明確ではないが、TiN結晶(Bを含む場合)の摺動性が結晶方位によって異方性を有し、(111)面の摺動性が良好であるためと考えられる。なお、(200)面は、通常のTiN蒸着膜に見られる結晶方位である。

TiN結晶における(111)面の割合が(200)面の割合の5倍未満であると、被膜の摺動性が低下する。好ましくは、(111)面の割合が(200)面の割合の10倍以上である。

【0010】

<B,Si,Vの含有量>

TiN結晶は、B,Si,Vの群から選ばれる少なくとも1種を含む。TiN結晶へ含有されるB(Si,V)の量は特に制限はなく、TiNの結晶構造(格子間隔)が大きく変化しない限り、B(Si,V)の含有量を多くしてもよい。例えば、TiNに対するB,Si,Vの総量の含有割合は特に制限はないが、例えば、3~5atm%とすることができる。

又、TiN結晶に含まれるB(Si,V)の存在状態についても制限はなく、TiN結晶中にB(Si,V)が侵入した結晶構造であってもよく、TiN結晶の原子がB(Si,V)と置換した結晶構造であってもよい。又、B(Si,V)がTiと化合物を形成して結晶中に存在してもよい。

なお、摺動性を向上させる点からは、TiN結晶にBを含有させることが最も好ましい。

【0011】

<被膜の形成方法>

本発明のTiN系硬質被膜の形成方法は特に制限はなく、CVD、PVD、イオンプレーティング、イオン注入、スパッタリング等の種々の成膜方法を適用できる。例えば、TiBをターゲットとし、反応ガス(窒素雰囲気)中でイオンプレーティング法を適用することにより、基材表面に、Ti,N,Bを同時に析出させることができる。

【0012】

<結晶方位の制御>

アークイオンプレーティング法により被膜を形成する場合、TiN結晶方位の制御は、被膜を形成する基材に印加するバイアス電圧を調整して行う。アークイオンプレーティング法は、雰囲気ガス中で、ターゲットと陽極の間でアーク放電を生じさせ、蒸発したカソード物質をイオン化し、負の電位に印加された基材にイオンを加速して供給し、成膜する。ここで、バイアス電圧の絶対値が小さいほど、イオンによるスパッタ効果が小さくなると考えられる。

そして、バイアス電圧の絶対値が小さいと、TiN結晶における(200)面の割合が優勢であり、バイアス電圧の絶対値を大きくする(負電位を大きくする)と(111)面の割合が増大する。TiN結晶における(111)面の割合を(200)面の割合の5倍以上とするためには、基材に印加するバイアス電圧を、アース電位に対して150V以下(絶対値として150V以上)とする必要がある。バイアス電圧の下限(絶対値の上限)は特に規定されないが、装置の問題等から通常-200V程度である。

【0013】

2) 第2の発明

本発明の第2の発明に係るTiN系硬質被膜は、B,Si,Vの群から選ばれる少なくとも1種を含むTiN結晶からなる被膜であって、当該被膜の表面に垂直な軸を基準としたとき、前記TiN結晶は(111)面を含み、ボールオンディスク法として、直径6mmの高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)からなるボールを用い、回転半径9mm、垂直荷重5N、摺動速度0.2cm/s、摺動距離10mとした場合の無潤滑試験後の摩擦係数の上昇率が500%以下である。

【0014】

第2の発明において、TiN結晶の結晶方位、及びB,Si,Vの含有量については、第1の発明と同様であるので説明を省略する。第2の発明において、TiN結晶は(111)面を含んでいればよいが、好ましくは、(111)面の割合が(200)面の割合より多い(この比が1倍以上)。

第2の発明においては、長期使用後の摺動性を評価する指標として、所定の無潤滑試験後の摩擦係数の低下率を規定することが特徴である。上記摩擦係数と長期使用後の摺動性には相関があり、上記摩擦係数が規定値以下であれば、無潤滑状態で長期使用後の被膜の摩擦係数が大きく上昇することがなく、摺動性が低下しないことが判明している。

【0015】

無潤滑試験は、ボールオンディスク摩擦・磨耗試験機(CSEM社製)を用いたボールオンディスク法による。ボールオンディスク法は、ディスク(円盤)表面に評価対象の被膜を形成し、ディスク上に所定荷重でボールを圧下した状態でディスクを回転させ、被膜とボール間の摩擦係数を測定する方法である。ディスクの回転半径と回転速度とから、摩擦が生じた距離(摺動距離)が求められる。ボールオンディスク法の測定条件としては、直径6mmの高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)からなるボールを用い、回転半径9mm、垂直荷重5N、摺動速度0.2cm/s、摺動距離10mとし、無潤滑試験を行う(湿度45~55%)。

【0016】

第2の発明においては、上記ボールオンディスク法による無潤滑試験後の被膜の摩擦係数の上昇率が500%以下である。

図2は、無潤滑試験後の被膜の摩擦係数を示す。この図において、従来のTiN被膜の場合、試験後(摺動距離10m)の摩擦係数は、試験前の摩擦係数の約700%に上昇している。一方、本発明のTiN-V被膜及びTiN-Si被膜の場合、試験後の摩擦係数の上昇率は、試験前の摩擦係数の400%以下となっている。さらに、本発明のTiN-B被膜の場合、試験後の摩擦係数の上昇率は、試験前の摩擦係数の200%以下となっている。

【0017】

図3は、TiN-B被膜について無潤滑試験を長期間行ったときの被膜の摩擦係数の変化を表す。この図において、無潤滑試験を摺動距離100m行っても摩擦係数の上昇率は200%以下であり、長期使用に耐えることがわかる。つまり、上記した摺動距離10mにおける摩擦係数の上昇率は、長期使用(摺動距離100m)での値と大きく異なることがなく、摺動距離10mにおける摩擦係数の上昇率によって摺動性を評価することができる。摩擦係数の上昇率が500%以下であれば、摺動性も良好である。好ましくは、摩擦係数の上昇率を250%以下とする。

【0018】

図4は、従来のTiN被膜の無潤滑試験(摺動距離10m)後の表面プロファイルを示す。この被膜の場合、表面粗さ(Rz)が0.3 μ m以上となっている。

一方、図5は、TiN-B被膜の無潤滑試験(摺動距離10m)後の表面プロファイルであり、この被膜の場合、表面粗さ(Rz)が0.1 μ m以下である。

なお、摩擦痕の表面元素分析をEDXにより行い、摩擦痕がボールのFeの凝着物であることが判明している。従って、被膜の表面粗さの増大は、Feの凝着物によると考えられる。

以上のことから、本発明の被膜の場合、被膜に相手材が凝着し難く、無潤滑状態等の過酷な摺動条件であっても摩擦係数が増大せず、摺動性が良好である。

【0019】

以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0020】

直径30mm、厚さ4mm、硬度(HV)450、表面粗さ(Ra)0.02 μ mのディスク状の工具鋼(SKD11)を基材とした。基材は焼入れ焼き戻しして上記硬度に調整した。ターゲッ

10

20

30

40

50

トとして、Ti-B (95%Ti、5%B)を準備した。上記基材及びターゲットを洗浄後、市販のアーキオンプレーティング型PVD装置(株式会社神戸製鋼所製、型番AIP3012)に設置した。

この装置は、ターゲットを設置したカソードとアノード間でアーク放電してカソード物質をイオン化し、又、プロセスガス(窒素ガス)を導入し、負のバイアス電圧を印加された回転テーブル上に設置された基材表面にTi,N,Bを析出させて成膜するものである。

まず、成膜を行う前に基材を予熱し、ボンバード処理をした。ボンバード処理は、基材に印加するバイアス電圧を+400Vとし、Arを用いたプロセスガス圧2.66Pa(20mTorr)、処理時間15分とした。

そして、アーク電流150A、窒素を用いたプロセスガス圧5.32Pa(40mTorr)で、-200Vのバイアス電圧を印加し、膜厚3μmになるまで成膜した(処理時間22~28分)。

【実施例2】

【0021】

ターゲットとして、Ti-Bの代わりにTi-Si(95%Ti、5%Si)を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にして成膜した。

【実施例3】

【0022】

ターゲットとして、Ti-Bの代わりにTi-V(95%Ti、5%V)を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にして成膜した。

【0023】

<比較例1>

ターゲットとして、Ti-Bの代わりにTi(100%Ti)を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にして成膜した。

【0024】

<比較例2>

バイアス電圧を50Vとしたこと以外は、実施例1と全く同様にして成膜した。

【0025】

<被膜の結晶構造>

【0026】

得られた被膜の結晶構造を表面XRD(表面X線回折装置)で測定した。図6に実施例1の試料のX線回折スペクトルを示す。試料はTiNの結晶構造を示すことが確認された。なお、図6において、最も右側が実施例1のスペクトル、左から2つ目が比較例2のスペクトル(回折角とピーク相対強度の関係)を示し、スペクトルの下方の数字はバイアス電圧を示す。なお、その他のスペクトルは、バイアス電圧を変えた時のTiN-B被膜のX線回折スペクトルである。

次に、各試料のX線回折スペクトルから、TiN結晶の(111)面及び(200)面に由来するピークの高さ(相対値)をそれぞれ求め、(111)面/(200)面の比を計算した。

【0027】

<摺動性の評価>

1. 摺動距離10mの摩擦試験

各試料について、ボールオンディスク摩擦・磨耗試験機(CSEM社製)を用いたボールオンディスク法により、無潤滑時の摩擦係数、磨耗率を測定した。試験条件としては、直径6mmの高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)からなるボールを用い、回転半径9mm、垂直荷重5N、摺動速度0.2cm/s、摺動距離10mとした(湿度45~55%)。この試験機では、磨耗率は、式

$$K=W/Ns$$

(K:磨耗率(m²/N)、W:磨耗体積(m³)、N:垂直荷重(N)、s:摺動距離(m))

により求めた。

そして、試験前の摩擦係数に対する、摺動距離10m試験後の摩擦係数の割合を摩擦係数の上昇率で表した。

10

20

30

40

50

図2は、実施例1～3、及び比較例1の試料の試験結果を示す。

【0028】

2. 摺動距離100mの摩擦試験

実施例1の試料について、上記ボールオンディスク法と同様にして、回転半径9mm、垂直荷重2N、摺動速度2cm/s、摺動距離100mの条件で試験し、長期間試験後の摩擦係数を測定した。

図3は、長期間試験後の結果を示す。摺動距離100mでの摩擦係数は0.2以下であった。

【0029】

3. 摩擦試験後の試料の表面粗さ

摺動距離10mで摩擦試験を行った後の試料の表面粗さ(Rz)を表面粗さ計(東京精密製サーフコ590A)で測定した。図4は比較例1の表面プロファイルを示し、図5は実施例1の表面プロファイルを示す。なお、摩擦試験を行った後の試料表面元素分析をEDX(蛍光X線分析)で行った結果、摩擦痕がボールのFeに由来する凝着物であることがわかった。従って、試料表面のRzは凝着物の付着度合を示し、Rzが低い程、凝着物が付着し難いことを示すと考えられる。

5. 総合評価

以上の結果より、以下の基準で摺動性の総合評価を行った。

○：摺動距離10mの摩擦試験後の摩擦係数の上昇率が250%以下

△：摺動距離10mの摩擦試験後の摩擦係数の上昇率が500%以下

×：摺動距離10mの摩擦試験後の摩擦係数の上昇率が500%を超える

【0030】

得られた結果を表1に示す。

【0031】

10

20

【表 1】

	組成	バイアス 電圧(V)	(111)面/(200)面 (相対強度比)	評価			
				摺動性 総合評価	摩擦係数の 上昇率(%) (摺動距離10m)	摩擦係数の 上昇率(%) (摺動距離100m)	摩擦試験後の 表面粗さ (Rz: μm)
実施例1	TiN-B	-200	10以上	◎	200	200	0.1以下
実施例2	TiN-Si	-200	10以上	○	400	—	—
実施例3	TiN-V	-200	10以上	○	400	—	—
比較例1	TiN	-200	10以上	x	700	—	0.3以上
比較例2	TiN-B	-50	0.7	x	600	—	—

10

20

30

40

【0032】

表1から明らかなように、TiN結晶の(111)面の割合が(200)面の割合の5倍以上である各実施例の場合、摩擦試験後の摩擦係数の上昇率が500%以下であり、特に、摩擦係数の上昇率が250%以下である実施例1の場合、長期間の摩擦試験後の摩擦係数の上昇率も低くなった。又、実施例1の場合、試験後の表面粗さが小さかった。

一方、TiN結晶のみからなる比較例1の場合、摩擦試験後の摩擦係数の上昇率が500%を超えた。又、比較例1の場合、試験後の表面粗さが大きかった。

TiNにBを含む結晶からなるが、(111)面の割合が(200)面の割合の5倍未満である比較例2の場合も、摩擦試験後の摩擦係数の上昇率が500%を超えた。

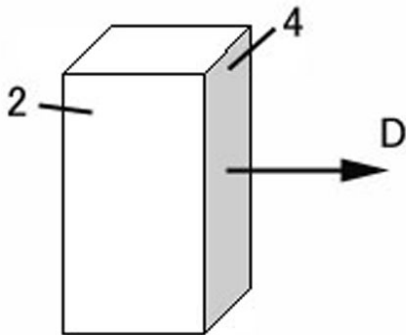
【図面の簡単な説明】

50

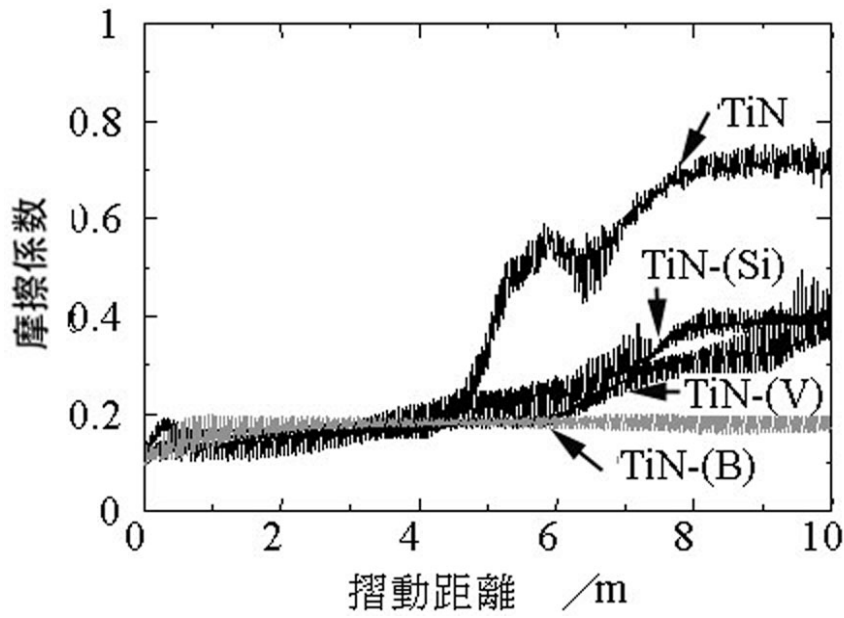
【 0 0 3 3 】

- 【図1】結晶方位を決める際の基準座標系となる材料軸を示す図である。
- 【図2】無潤滑試験（摺動距離10m）後の被膜の摩擦係数を示す図である。
- 【図3】無潤滑試験（摺動距離100m）後の被膜の摩擦係数を示す図である。
- 【図4】従来のTiN被膜の無潤滑試験後の表面プロファイルを示す図である。
- 【図5】TiN-B被膜の無潤滑試験後の表面プロファイルを示す図である。
- 【図6】TiN-B被膜のX線回折スペクトルを示す図である。

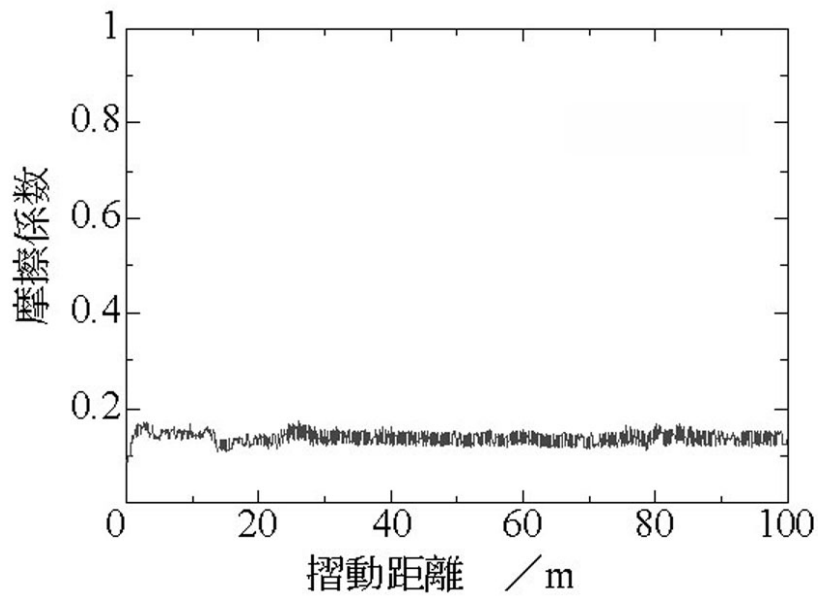
【図1】



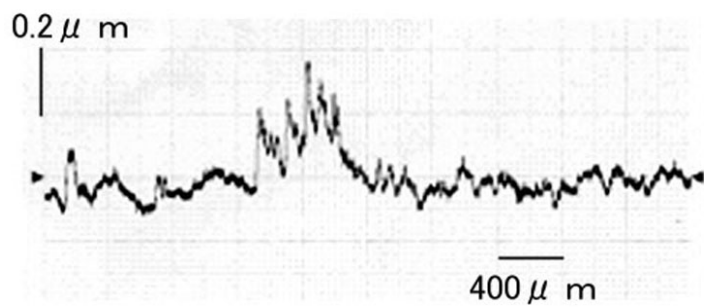
【 図 2 】



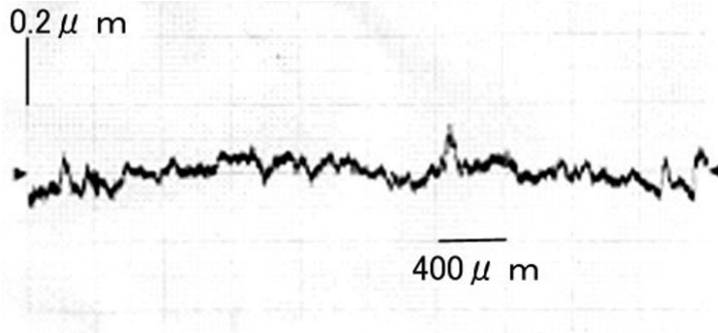
【 図 3 】



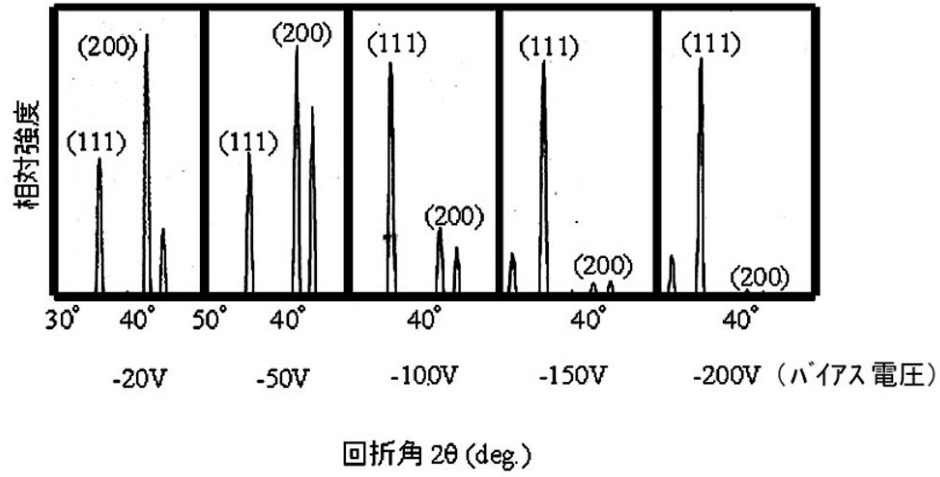
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-264212(JP,A)
特許第3135513(JP,B2)
特開2000-233320(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 14/00 - 14/58,
24/00 - 30/00
F16J 1/00 - 1/24,
7/00 - 10/04