硬質膜被覆ダイスの耐摩耗性と耐酸化性

政 誠一*・松岡 信一**・矢後 俊郎***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 54, No. 9 (2004), pp. 367-372

Resistance of wear and oxidation of hard-coated dies

Seiichi MASA*, Shin-ichi MATSUOKA** and Toshiro YAGO***

Resistance of wear and oxidation of hard-coated die for aluminum extrusion is investigated. Nitrided layer was prepared by radical nitriding method, and the 3 μm hard coat films, CrN, TiN, TiAlN and TiAlCrN, were prepared by arc ion plating. Hardness, friction coefficient, critical load and roughness (R_a) of hard-coated specimens (SKD61) were observed before and after oxidation at atmosphere, 500°C-5 h. Roughness (R_a) of coated area of die before extrusion and after removal of adhesive aluminum were compared. Surface composition of coated area after 5 extrusions were analyzed by ESCA. In the case of nitrided die, whole coated area was oxidized, scratches (depth: 2 μm , width: 20 μm) had occurred in the direction of extrusion and roughness (R_a) was increased after 5 extrusions. On the contrary, the roughness of the coated area with TiAlN films hardly changed after 5 extrusions. TiAlN coated die showed higher durability in comparison with dies coated with nitrided, because of the higher oxidation resistance of TiAlN.

(Received February 19, 2004)

Keywords: surface roughness, bearing, extrusion, arc ion plating, nitriding

1. 緒 言

近年、押出工程のみで表面粗さを低減した形材が、空圧シリンドラの摺動部やヒートシンクの発熱体接合面に用いられる。このアルミニウム押出形材の表面粗さの低減策として、ダイスベアリング部の表面粗さを低下させたうえで、ベアリング部近傍の温度を通常より高くする方法やボロンやマンガン等の潤滑剤を含むビレットを用いる方法がある^{1)~4)}。これらは、一般にダイスベアリング部のクラックの発生率が高く、ダイスの寿命は短い。したがってベアリング部のアルミニウム凝着層の性状はダイラインの形成とベアリング部の寿命にとって重要であり多くの研究^{5),6)}があるが、実用押出金型においては、ダイライン抑制と耐摩耗性を満足させる技術は、いまだに得られていない。一方、ダイキャスト金型にはヒートクラック防止・溶損防止(耐熱性)と溶着量低減(寸法精度向上)の観点から硬質膜が適用され多くの実用例がある⁷⁾。たとえば、アルミニウムダイキャストの中子ピンにはPCVDやPVDによるTiNが被覆され、さらに溶損が激しいマグネシウムダイキャストには窒化層とCrN, TiNまたはTiAlNとの複合膜が被覆される⁸⁾。これらに対して、硬質膜被覆押出ダイスの実用例は極めて少ない。本研究では窒化層およびPVDによる硬質膜について、押出加工における耐摩耗性・耐酸化性を比較評価した。

2. 実験方法

2.1 押出方法

本実験では、6061 アルミニウム合金の押出棒を $\phi 60$ に旋削仕上げた円柱ビレットを用いた。ビレットの組成をTable 1に示す。Fig. 1に示す熱間工具鋼で製作した実験用押出治具を2000 kN縦型油圧プレスに組込み、無潤滑で押出加工した。Fig. 2に本実験で用いた分割ダイスの形状および寸法を示す。ベアリング中央部の表面から深さ0.5 mmの位置に熱電対を挿入し、押出開始直前のベアリング部近傍温度およびビレット温度を一定に制御するとともに、押出加工時のベアリング部近傍温度の測定を行った。アルミニウムをベアリング部の全面に接触摺動させるため、ベアリング長さを4.0 mm、ベアリング角度を押出方向に対し -0.5° としてベアリング部形状を設計した。押出温度450°C、ラム速度0.5 mm/s、押出比47.1で押出加工し、得られた押出形材の形状は、厚さ2 mm、幅30 mmの平板である。ここでは、化粧材に対応するため、押出形材の表面粗さ(R_a)の目標値を0.1 μm 以下とした。

Table 1 Chemical composition of 6061 aluminum alloy (mass%)

Si	Fe	Mg	Mn	Cr	Cu	Zn	Ti
0.66	0.2	1.0	0.03	0.08	0.35	0.01	0.01

* 富山県立大学大学院生 (〒934-0098 富山県高岡市上牧野 126-10)。Graduate School, Toyama Prefectural University (126-10 Kamimakino, Takaoka-shi, Toyama 934-0098).

** 富山県立大学 (富山市)。Toyama Prefectural University (Toyama-shi, Toyama).

*** (株)北熱 (富山市)。Hokunetsu Co. Ltd. (Toyama-shi, Toyama).

Fig. 1 Schematic view of tool for extrusion.

Fig. 2 Shape and dimensions of die.

2.2 硬質膜被覆方法

アークイオンプレティング法 (AIP) により, 99.9% の Cr, Ti, Ti/Al (原子量比 1/1 の金属焼結体) および Ti/Al/Cr (原子量比 1/7/2 の金属焼結体) を蒸発源として CrN, TiN, TiAlN および TiAlCrN をベアリング部に被覆 (以下コーティング) した。硬質膜の膜厚は $3\mu\text{m}$ とした。また真空ラジカル窒化法 (以下 RN) により浸透深さ $60\mu\text{m}$ の窒化層を施した。

2.3 ベアリング部および押出形材の表面粗さ測定

コーティング前のベアリング面を押出方向に垂直な方向に研磨し表面粗さを調整した。硬質膜の種類により表面粗さが異なるため, コーティング後のベアリング部を再度, 押出方向と垂直な方向にダイヤモンド砥粒で研磨し表面粗さを一定に調整した。ベアリング部の表面粗さの測定位置を Fig. 3 に示す。押出形材の表面粗さの測定位置は, 押出し長さ 500, 1000, 1500, 2000 mm とし, 全測定値の平均値を押出形材の表面粗さ (Ra) とした。表面粗さ計は Mahr 社製表面形状測定機 (触針半径 $2\mu\text{m}$, 負荷荷重 100 mg, 先端角 90° , 評価長さ 4.0 mm) を用いた。

2.4 アルミニウム凝着層の観察

アルミニウム凝着層および凝着層除去後のベアリング部 (コーティング部) をレーザ顕微鏡 (Cahl Zeiss 社製) により観察した。アルミニウム凝着層は, 10% NaOH 水溶液中に 20°C で 2 時間浸漬後, 純水中で超音波洗浄して除去した。

2.5 摩擦係数と摩耗深さの測定

摩擦摩耗試験機 (CSEM 社製, Ball-on-disk) を用い, 膜厚 $3\mu\text{m}$ のコーティング試験片 (SKD61: HRC49 $\pm$ 1) の摩擦係

Fig. 3 Measuring points on the bearing area of die.

数を測定した。ボール径 6.0 mm (6061-T6), 負荷荷重 10 N, 摩擦回転半径 3.0 mm, 周速度 100 mm/s, 摺動距離 50 m で試験を行った。また摩擦摩耗試験後の摩耗深さをレーザ顕微鏡 (Keyence 社製) を用いて測定した。ここでは 10% NaOH 水溶液中に 20°C で 2 時間浸漬後, 純水中で超音波洗浄して移着したアルミニウムを除去した。なお摩耗跡の 0° , 90° , 180° , 270° の点の深さの平均値を摩耗深さとした。

2.6 臨界荷重測定

硬質膜と母材の付着強度を比較するために, スクラッチ試験機 (CSEM 社製) を用い, コーティング試験片 (SKD61: HRC49 $\pm$ 1) の臨界荷重を測定した。テーブル移動速度は 10 mm/min, 荷重増加速度は 10 N/mm, ロックウェル圧子で測定した。

2.7 硬さ試験と内部応力測定

微小硬度計 (Fischer 製) を用い, コーティング試験片 (SKD61: HRC49 $\pm$ 1) の表面硬さを測定した。荷重増減速度 20 mN/20 s, クリープ時間 1 秒, 押込み深さ $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$, ベルコビッチ圧子で塑性変形硬さ⁹⁾ を測定した後, ビッカース硬さに換算した。また SUS304 の試験片 (長さ 40 mm, 幅 5 mm, 厚さ 0.5 mm) に膜厚 $3\mu\text{m}$ の硬質膜をコーティングし, 片持梁法により内部応力を測定した。

2.8 EDS 面分析および ESCA 表面分析

走査型電子顕微鏡 (日立製作所製 S4100) を用いて, ベアリング部 (コーティング部) の Si について面分析した。また ESCA3400 (島津製作所製) を用いてベアリング部 (コーティング部) の表面分析を行った。

2.9 色調測定

硬質膜の加熱前後の色差から酸化の程度を観察するため, コーティング試験片の色調 (L^* , a^* , b^* 表色系) を色彩色差計 (ミノルタ製 CR300, 0° 照明-拡散受光) により測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 硬質膜の機械的性質と酸化^{10)~15)}

SKD61 の試験片に RN, CrN, TiN, TiAlN および TiAlCrN をコーティングした場合とコーティングなし (母材: Non) の表面粗さ (Ra), 摩擦係数, ビッカース硬さおよび臨界荷重を Table 2 に示す。TiN の場合は, 母材と同等の平滑な表面が得られたが, CrN, TiAlN および TiAlCrN の Ra は母材に比べ大きくなった。CrN, TiAlN および TiAlCrN の場合, アークによる溶融粒子が発生しやすく, 試験片表面に高さおよび直径が $1\mu\text{m}$ 程度のドロップレットが形成したためと考える。ビッカース硬さは $\text{TiAlCrN} > \text{TiAlN} > \text{TiN} > \text{CrN} > \text{RN}$ の順に高く, 臨界荷重は $\text{CrN} > \text{TiN} = \text{TiAlN} > \text{TiAlCrN}$ の順に高くなった。摩擦摩耗試験では, 摩擦係数は $\text{RN} > \text{CrN} > \text{TiN} > \text{TiAlCrN} > \text{TiAlN}$ の順に高く, いずれのコーティングにもアル

Table 2 Mechanical properties of various coated films

Properties	Non	RN	CrN	TiN	TiAlN	TiAlCrN
Roughness (μm)	0.03	0.03	0.10	0.03	0.09	0.21
Hardness (HV)	540	914	1297	1425	1786	1880
Critical load (N)	—	—	49.5	32.2	31.2	27.1
Friction coefficient	0.529	0.587	0.519	0.497	0.452	0.478
Internal stress (GPa)	—	—	-1.3	-3.61	-3.88	-3.93

Table 3 Chromatic system (L^* , a^* , b^*) of various coated films

		Non	RN	CrN	TiN	TiAlN	TiAlCrN
(i)	L^*	61.9	58.7	56.6	64.5	40.5	47.3
	a^*	2.5	2.3	2.3	1.3	4.6	0.7
	b^*	1.1	2.0	-1.1	37.3	-3.1	-1.9
(ii)	L^*	43.2	31.8	49.6	55.7	33.7	46.5
	a^*	5.8	1.7	2.0	-2.3	2.9	0.5
	b^*	-2.0	2.7	4.7	7.4	-8.5	-1.8

(i) Before oxidation, (ii) After oxidation

Table 4 Mechanical properties of various coated films after oxidation

Properties	Non	RN	CrN	TiN	TiAlN	TiAlCrN
Roughness (μm)	0.03	0.06	0.11	0.05	0.12	0.22
Hardness (HV)	450	745	1159	1267	1837	1851
Critical load (N)	—	—	43.3	24.4	32.2	20.5
Friction coefficient	0.521	0.561	0.540	0.478	0.468	0.481

ミニウムが移着した。前述の試験片を大気中で、 500°C -5時間加熱した場合の、加熱前後の色調 (L^* , a^* , b^* 表色系) を **Table 3** に示す。コーティングなし (Non) は淡い赤褐色の干渉膜が生成し、RN は濃茶褐色に変色し厚い酸化膜の生成が推測された。また TiN は黄色味が消失し ($\Delta b^*: 30$)、CrN と TiAlN は明度が低下した ($\Delta L^*: 7$)。いずれも表層の Cr, Ti および Al が酸化したものと推測された。一方 TiAlCrN は色調の変化が認められなかった。**Table 4** に加熱後の機械的性質を示す。試験片の表面硬さは未加熱の場合 (Table 2) に比べて、Non と RN が 17%、CrN と TiN が 10% それぞれ低下した。これに対し TiAlN と TiAlCrN には変化が認められなかった。以上の結果からコーティングの耐酸化性は $\text{TiAlCrN} = \text{TiAlN} > \text{CrN} > \text{TiN} > \text{RN}$ の順となり、酸化開始温度の順序、TiAlN: 800°C^{15} 、CrN: 700°C^{14} 、TiN: 600°C^{15} とほぼ合致することがわかった。

3.2 硬質膜の酸化と摩擦摩耗試験

R_a を $0.05\mu\text{m}$, $0.1\mu\text{m}$ および $0.2\mu\text{m}$ 近傍に調整したコーティング試験片の摩擦摩耗試験を行った。**Fig. 4** に R_a : $0.1\mu\text{m}$ の試験片の移着アルミニウム除去後の概観を示す。Non と RN は摩耗跡の境界が明確になり、CrN と TiN は膜が剥離した。一方、TiAlN と TiAlCrN は摩耗跡の境界が認められなかった。**Fig. 5** にコーティング試験片の R_a と摩耗深さを示す。CrN と TiN は、それぞれの硬度が 1297HV と

Fig. 4 Appearance of wear tracks on coated films with roughness of $0.1\mu\text{m}$ (Removed Al). **Fig. 5** Depth of wear tracks on coated film.

1425HV であるにもかかわらず摩耗深さは $1.5\mu\text{m}$ に達し、硬度の低い Non と RN より耐摩耗性が劣り、凝着摩耗の発生が推測された。一方、TiAlN と TiAlCrN の摩耗深さは、いずれも $0.1\mu\text{m}$ 以下で耐摩耗性に優れることが確認できた。次に、 R_a を $0.05\mu\text{m}$, $0.1\mu\text{m}$ および $0.2\mu\text{m}$ 近傍に調整した試験片を大気中で、 500°C -5時間加熱後、摩擦摩耗試験を行った。結果を **Fig. 6** に示す。同図は R_a : $0.1\mu\text{m}$ の試験片の移着アルミニウム除去後の概観を示す。RN の摩耗跡は、加熱で生成した濃茶褐色の酸化膜が消失し、金属光沢の母材があらわれた。CrN と TiN は未加熱の場合と類似の剥離跡が認められ、TiAlN と TiAlCrN は未加熱の場合に比べて摩耗跡の境界が明確になった。**Fig. 7** に加熱後のコーティング試験片の R_a と摩耗深さを示す。RN は酸化膜の摩耗が促進されて、摩耗深さは $1.5\mu\text{m}$ に達した。CrN と TiN の摩耗深さは未加熱の場合と類似の $1.5\mu\text{m}$ で、加熱・酸化による摩耗の促進は認められなかった。TiAlN と TiAlCrN の摩耗深さは未加熱の場合に比べて若干増加し $0.25\mu\text{m}$ となり、他の硬質膜に比べ優れた耐摩耗性・耐酸化性を示した。

3.3 押出加工における硬質膜の耐摩耗性

Fig. 8 に押出し前のベアリング部の R_a とアルミニウム凝着層除去後のベアリング部の R_a' の関係を示す。押出加工前の R_a が $0.05\mu\text{m}$ の場合、CrN と TiN は膜が剥離し、凝着層除去後の R_a' が増加するが、TiAlN の R_a' に変化は認められなかった。また RN のベアリング部は酸化により濃茶褐色に

Fig. 6 Appearance of wear tracks on coated films after oxidation with roughness of $0.1 \mu\text{m}$ (Removed Al).

Fig. 7 Depth of wear tracks on coated film after oxidation.

変色し凝着層除去後の Ra' も $0.1 \mu\text{m}$ に増加した。押出加工前の Ra が $0.1 \mu\text{m}$ の場合、CrN および TiN は膜の剥離は認められないが、凝着層除去後の Ra' は $0.15 \mu\text{m}$ に増加した。一方、TiAlN と TiAlCrN は凝着層除去後の Ra' に変化は認められず、すぐれた耐摩耗性を示した。押出加工前の Ra が $0.2 \mu\text{m}$ の場合、すべての硬質膜の凝着層除去後の Ra' は一定値に収束する傾向を示す。押出加工前の Ra が増加し $0.2 \mu\text{m}$ 近傍に達するとベアリング部（コーティング部）の微細な凹凸にアルミニウムが凝着するため、ベアリング部（コーティング部）とアルミニウムの実質的な摺動面積が減少し、硬質膜の表面性状の影響が及ばないためと考えられる。なお、このとき得られた押出型材の表面粗さ（ Ra ）を Fig. 9 に示す。TiAlN をコーティングしたベアリング部の Ra を $0.1 \mu\text{m}$ にすると、押出型材の表面粗さ（ Ra ）は最小値： $0.06 \mu\text{m}$ となった（目標値 $0.1 \mu\text{m}$ ）。

3.4 押出加工における硬質膜の劣化

硬質膜の寿命を評価するため押出加工を繰返し、凝着層除去後の表面粗さ（ Ra ）を調査した。ここで押出加工の繰返しとは、ピレット 1 本を押出すごとに凝着層を除去し、ベアリング部（コーティング部）の清浄面とアルミニウムとの摺動を繰返すことである。ここでは、初期のベアリング部（コーティング部）の Ra を $0.1 \mu\text{m}$ とした Non, RN および TiAlN について押出加工を 5 回繰返した。押出加工回数と凝着層除去後の Ra の関係を Fig. 10 に示す。Non と RN の Ra は、押出

Fig. 8 Relationship between Ra before extrusion and Ra' after removal of adhesive layer.

Fig. 9 Relationship between Ra of coated area and Ra of extruded sheets.

Fig. 10 Changes in roughness of coated area with extrusion times.

加工を繰返すことにより漸増し $0.25 \mu\text{m}$ 付近に収束する。一方、TiAlN の Ra は、押出加工の繰返しにかかわらず $0.1 \mu\text{m}$ を維持し寿命が長いと判断される。Fig. 11 に 5 回繰返し終了後のベアリング部（コーティング部）の SEM 像とレーザ顕微鏡写真を示す。RN の SEM 像は押出方向に沿った摩耗痕（幅 $20 \mu\text{m}$ 程度）が観察されるが、TiAlN の SEM 像では押出方向に垂直な方向の研磨痕（押出加工前の初期設定）のみが観察され、押出方向の摩耗痕は観察されなかった。レーザ顕微鏡による三次元の画像解析においても同様の結果が観察され、RN の摩耗痕の深さは $2 \mu\text{m}$ 程度と確認された。RN のベアリング部の EDS による Si の分布を Fig. 12 に示す。摩

Fig. 11 Micrographs of coated area after 5 extrusions. (a) and (b) are SEM images of RN and TiAlN. (c) and (d) are laser beam micrographs of RN and TiAlN.

Fig. 12 Elementary analysis mapping of RN coated area.

耗痕の谷の部分に Si 化合物が堆積し、ベアリング部の摩耗を引き起こしたものと推測される。押出加工を 5 回繰返した RN と TiAlN のベアリング部について ESCA による表面分析を行った。**Fig. 13** に RN のエッチング時間による光電子強度の変化を示す。酸素 (O) の強度は、エッチング時間の増加に伴い漸増し、400 秒付近で減少に転じた。これに対し、鉄 (Fe) の強度は 400 秒以降に増加している。このことから RN の酸化物層の厚さは、表面から 400 nm (エッチング時間 400 秒に相当) 以上の深さまで達するものと推測される。RN の場合は、ダイスの加熱により生成した厚い酸化物層が、押出加工の接触摺動により摩耗し、前述 Fig. 12 に示した摩耗痕が生じるものと考えられる。**Fig. 14** に TiAlN のエッチング時間による光電子強度の変化を示す。Ti の氧化物 (Ti-O) と酸素 (O) の強度は、エッチング開始直後 (表層) が最も高く、その後減衰して 60 秒後には検出誤差程度となった。このことから TiAlN の酸化物層の厚さは、表面から深さ 60 nm (エッチング時間 60 秒に相当) 以下と推測される。以上のことから TiAlN は、加熱による酸化を受けにくく、押出加工の接触摺動に対する耐摩耗が優れるものと考えられる。なお ESCA の Si に対するエッチング速度は 1 nm/s である。またエッチング時間 600 秒後の TiAlN の膜厚の減少量を電子顕微鏡で確認したところ 850 nm 程度であった。

Fig. 13 Changes in intensity of X-ray photoelectron with etching time. Binding energy of Fe, Fe-O and O are 707.0 eV, 710.9 eV and 530 eV.

Fig. 14 Changes in intensity of X-ray photoelectron with etching time. Binding energy of Ti, Ti-O, Al, O and Nitride are 454.1 eV, 458.8 eV, 397 eV, 531 eV and 397 eV.

4. 結 言

アルミニウム合金押出型材のダイラインを抑制し、寿命の長い硬質膜を選択するため、硬質膜の物性と凝着層除去後のベアリング部の表面粗さ (R_a) との関係、およびベアリング部の表面分析を行い以下の知見を得た。

(1) TiAlN および TiAlCrN は、大気中における 500°C の加熱後の硬さや摩耗深さ (摩擦摩耗試験) に変化が少なく耐摩耗性・耐酸化性に優れる。

(2) CrN および TiN は、大気中における 500°C の加熱後に硬さが 10% 低下し、耐酸化性は劣る。また未加熱の摩耗深さも 1.5 μm に達し、耐摩耗性も劣る。

(3) ラジカル窒化層は、大気中における 500°C の加熱後に硬さが 17% 低下するとともに摩耗深さ (摩擦摩耗試験) が 1.5 μm 増加し、耐摩耗性・耐酸化性は劣る。

(4) ベアリング部に被覆した TiAlN は、押出加工の繰返しにおいて、表面の酸化を受けにくく、酸化物層が薄いため耐摩耗性に優れる。

(5) ベアリング部に被覆したラジカル窒化層は、押出加工の繰返しにおいて、表面に厚い酸化物層が生成するため耐摩耗性が劣り、押出方向に沿った摩耗痕が生じる。

謝辞

最後に研究遂行にご協力いただいた国立高岡短期大学の野瀬正照教授ならびに富山県工業技術センターの石黒智明氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 橋本清春, 吉岡茂喜, 杉森真一, 村井 勉: 軽金属学会第 98 回春期大会講演概要, (2000), 185.
- 2) 谷口兼一, 手塚裕康, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属学会第 96 回春期大会講演概要, (1999), 23.
- 3) 楠井 潤: 公開特許公報, 特開平 7-224304.
- 4) 伊原木幹成: 公開特許公報, 特開 2001-98354.
- 5) M. Tokizawa and N. Takatiji: Transactions of the Japan Institute of Metals, **29** (1988), 69.
- 6) 時沢 貢, 堂田邦明, 室谷和雄: 精密機械, **41** (1975), 67.
- 7) 大井美希, 政 誠一, 野瀬正照, 湯上佳和: 表面技術協会第 109 回講演大会講演要旨集, (2004), 278.
- 8) 政 誠一, 野瀬正照, 矢後俊郎, 湯上佳和: 表面技術協会第 109 回講演大会講演要旨集, (2004), 283.
- 9) 中上光明, 川上信之: R&D 神戸製鋼技報, **52** (2002), 74.
- 10) 政 誠一, 松岡信一, 矢後俊郎: 軽金属学会第 104 回春期大会講演概要, (2003), 141.
- 11) 政 誠一, 松岡信一, 矢後俊郎: 日本機械学会 2003 年度年次大会講演論文集, 1 (2003), 399.
- 12) 政 誠一, 松岡信一, 矢後俊郎: 第 54 回塑性加工連合講演会講演論文集, (2003), 359.
- 13) 政 誠一, 松岡信一, 矢後俊郎: 軽金属学会第 105 回秋期大会講演概要, (2003), 141.
- 14) P. H. Mayrhofer, H. Willmann and C. Mitterer: Surface and Coating Technology, 146-147 (2001), 222.
- 15) T. Ikeda and H. Satoh: Thin Solid Films, 195 (1991), 99.