AE を用いた TiN 薄膜の付着力評価方法の検討*

尾 田 雅 文^{*1}, 原 利 昭^{*2}

Adhesion Evaluation of TiN Film by Acoustic Emission Technique

Masafumi ODA and Toshiaki HARA

An acoustic emission (AE) technique was developed to study the adhesional characteristics of TiN thin film deposited on SKD and SKH steel using Plasma CVD technique. Pin on disk type wear testing machine with acoustic emission sensor was used to measure the relationship between the AE count rates monitored through the pin and the wear rate of the steel materials deposited by the thin film and to investigate the adhesional strength of the film. In addition, the applicability of the Root Mean Square (RMS) value derived from the AE signal to the evaluation of the wear and frictional properties of the steel was discussed. The experimental results showed that the relationship between the wear rate and the RMS value was significantly dependent upon the mechanical properties of the pin with a deposition of the film. The frictional coefficient derived from the interface between the pin and the disk increased slightly with an increase in the amount of indentational load applied to the pin. It may also mentioned that the present results demonstrate sufficient promise of the ability of the AE technique to be applied to the evaluation of the thin film deposited on metallic materials.

Key Words: Acoustic Emission, Material Testing, Life Prediction, Tribology, Wear, Ceramics, Delamination, Surface Treatment, Friction, TiN, Contact Pressure, CVD

1. 緒 言

近年, 産業機械の要素部材や金型等にセラミクス薄膜を利用する場合が少なくない。このような薄膜利用部材は機械や構造物の摺動部にもしばしば利用され, その利用価値が注目されているが, 合理的かつ安全な設計を行うためにも, 薄膜の密着性や機械的特性をいかにして評価するかが重要であり, これらに関する種々の研究⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾が行われている。たとえば, 栗津ら^(1,2)はTiCとTiNを被覆したSKD鋼の摩擦摩耗試験を行い, 薄膜の寿命について詳細に調べ, 高荷重下における薄膜の摩耗は, 摩擦方向に対して直角方向に生ずるうろこ状のき裂によって薄膜が剥離され, このプロセスが繰り返されることに起因すると指摘している。

一方, 薄膜の付着力を評価するために, ASTM C633-79等では接着剤を用いて薄膜を母材からはがすのに要する力を利用する方法^{(6),(7)}やスクラッチ試験法等が提案されている。特に, 薄膜の付着力が接着剤の接着強度よりも大きい場合に前者の適用は困難であるた

め, セラミクス薄膜の付着力を測定する場合には主としてスクラッチ試験法が利用されている。しかしながら, 母材上では一様な薄膜付着力を得るのはかなり難しく, 微小領域での付着力測定値にはかなりばらつきを生じやすいと思われる。また, 実際に薄膜を摺動面に適用した場合, 付着力の弱い部分から剥離を生じ, 剥離部分の周辺に応力が集中することにより, さらに剥離が進行する傾向が見られることから, 実際の摺動面での測定結果は必ずしもスクラッチ試験のそれに対応しないことも考えられる。これらに対して, アコースティックエミッション(AE)を利用して, 摺動面の寿命予知等の研究例⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾も見られる。例えば和田等⁽¹³⁾は, 摩耗試験時の潤滑膜の状態は摩擦係数を利用する手法よりもAEを測定することによって, より感度良く評価し得ることを明らかにしている。また, 米山等⁽¹⁴⁾は摺動面の焼き付きに至る過程で, 周波数成分に特徴を有するAEが発生することを明らかにした。さらに, 久門等^{(13),(14)}はセラミクスと金属材料が摺動する場合に発生するAEを計測し, AE計数率と摩耗率の関係を定量的に示すとともに, 表面損傷と潤滑状態の変化を評価するにあたってAE法が有効であることを示している。しかしながら, セラミクス薄膜の付着強度を十分な精度で評価する手法を明示した研究例

* 原稿受付 1995年6月28日。

*¹ 正員, 新潟職業能力開発短期大学校 (〒954 新発田市新富町1-7-21)。*² 正員, 新潟大学工学部 (〒950 21 新潟市五十嵐2の町8050)。

は著者等の知る限り見当たらないようである。

そこで、本研究ではセラミクス薄膜のトライボロジ-特性の評価方法を検討するための基礎的研究⁽²⁰⁾⁽²¹⁾の一環として、セラミクス薄膜と母材の付着力の評価に関する実験を行った。セラミクス薄膜と母材の付着力を簡便に評価可能な方法を検討・提案するとともにその有効性を検討するために、プラズマCVD法でSKD11とSKH51に蒸着したTiN薄膜の付着力と、成膜条件の関係を明らかにした。実験では、ピン-オン-ディスク型摩耗試験機を用いてピン押付け荷重を一定とした場合、および一定の割合で増加した場合における摩耗量とAE発生特性を測定した。これらの結果を比較してスクラッチ試験等に対する本法の特徴を明らかにした。

2. 実験方法

2-1 試験片 図1はピン-オン-ディスク型摩耗試験機を用いて摩耗試験した際に使用したピンおよびディスクそれぞれの試験片の形状を示す。ディスクとして表1の特性を有するアルミナセラミクスを用いた。接触表面を研削およびラップ加工し、中心線平均粗さRaで $0.7\mu\text{m}$ の均一な表面粗さを得た。ピンは機械加工によって製作し、図2に示す熱処理を行った。接触表面をエメリー紙(#1500)およびバフで研磨し、中心線平均粗さRaで $0.03\mu\text{m}$ の鏡面状態を得た。さらに、アセトンによる5分間の超音波洗浄を3回行い、十分に脱脂した後にプラズマCVD装置を用いて表2に示すTiN薄膜を生成した。ここではピンをプラズマCVD装置のチャンバーに入れた後、 10^{-4} Torr程度まで排気し、アルゴンガスポンバート処理を行って表面を洗浄した。この後、再びチャンバー内を 3×10^{-4} Torrまで排気した。水素ガスでバブリングした塩化チタン($11.3\text{cm}^3/\text{mi}$

n)および窒素($100\text{cm}^3/\text{min}$)を予め混合し、反応ガスをチャンバー内に供給した。反応時のピンの温度を 500°C とし、バイアス効果を得るためにチャンバーとピンの間にサブRFパワーを、また電極とチャンバーの間に 13.56MHz のメインRFパワーをそれぞれ印加した。本研究ではサブRFパワーを 200V に固定し、 $0.5\sim 3\text{KW}$ の範囲でメインRFパワーの設定値を変えることによりそれぞれ特性の異なる厚さ $5\mu\text{m}$ の薄膜を生成した。この時、チャンバー内の反応は以下の通りである。

なお、簡単のために以後においては、メインRFパワ

Fig.2 Treading temperature

Table.1 Mechanical properties of Al_2O_3

Al_2O_3 content rate	99.5
Density(g/cm^3)	3.90
Suction rate(%)	< 0.01
Bending strength(MPa)	343
Compressive strength(MPa)	3430
Young's modules(MPa)	35280
Hardness [Hv]	1600

Table.2 Mechanical properties of TiN

Density(g/cm^3)	5.44
Melting point ($^\circ\text{C}$)	2900~3220
Resistance($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	22~130
Young's modules(MPa)	249900

Fig.1 Geometry of disk and pin

一を高周波電力、SKD11とSKH51にTiNを蒸着した試験片をTiN/SKD11とTiN/SKH51によってそれぞれ表示する。

図3にピンの成膜条件および表面硬度を示す。表面硬度は押付け荷重0.29Nを20秒間保持して作成した圧痕をマイクロビッカース硬度計により測定した。0.5KWの高周波電力ではTiN/SKD11でHv1209、TiN/SKH51でHv1485と低い値を示すが、高周波電力が増加するとともに硬度は増加し、2.5KW以上では両者共にHv1800程度の表面硬度を得た。

図4にスクラッチ試験の結果を示す。試験は先端半径0.2mmのダイヤモンド圧子を使用し、100N/minで荷重を増加しながら10mm/minの速度で圧子を移動した。その後、スクラッチ痕をノマルスキー顕微鏡で観察し、完全にTiN薄膜が剥離した荷重を臨界荷重と定め、これにより薄膜の特性を評価した。図中の縦軸にTiN薄膜の剥離時の臨界荷重、横軸に成膜時の高周波電力値をそれぞれ示しており、TiN/SKH51の臨界荷重はほぼ高周波電力に依存することなく一定値となる。これに対してTiN/SKD11は、高周波電力が1KWよりも小さい領域で、増加する傾向が見られる。

2.2 実験方法 本研究で用いたピン-オン-ディスク型摩耗試験機の概略を図5に示す。ピンの押付け力を変化させるためにエアシリンダー内の空気圧力を圧力調整弁で制御する方法を採用しており、任意荷重の保持や連続的な荷重増減が可能である。ディスクを固定したターンテーブルは、ACサーボモータにより任意速度で回転可能である。さらに、公称共振周波数1MHzのAEセンサーをピンホルダーに取り付け、検出信号をアンプにより70dB増幅した後にFFTアナライザーを用いてスペクトルを求めた。また、バンドパスフィルターにより信号周波数を限定した後、パーソナルコンピュータに入力して、Root Mean Square値(RMS)の算出等を行った。摩耗試験においてピン押付け荷重が一定および一定の割合で増加する二通りの場合を設定した。前者においては、接触圧力11.7MPa、摺動速度1.57m/s、摩耗時間120分(摺動距離11500m)の条件を考慮し、ピン摩耗量、摩擦係数およびAEを測定した。ここでピン摩耗量は差動トランス(分解能1 μ m)の出力よりピン長さの減少量を求めるとともに、試験終了後にピンの摩耗重量を計測した。なお、ピン表面に付着した油脂および摩耗粉等を取り除くためにアセトン中で超音波洗浄を行い、充分乾燥した後に重量を計測した。得られた測定結果をもとにして、各条件で成膜したTiN薄膜の摩耗特性を評価するとともに、摩耗量とAE発生特性の相関を明らかにした。

Fig.3 Hardness of TiN films

Fig.4 Scratch test result

Fig.5 Experimental setup

一方、ピンの押付け荷重を一定の割合で増加させる場合は、摺動速度および接触圧力増加率をそれぞれ1.57m/s, 3.9×10^{-2} MPa/mとして、摩擦係数およびAE発生量を測定した。ここでは、薄膜の特性評価基準として摩擦係数およびAE発生特性がそれぞれ変化し始めるときの接触圧力値を考慮した。また、いずれのピン押付け条件においても、摺動面に60℃のタービン油(#32)を200cc/minで滴下した。

3. 結果と考察

ピン押付け荷重を一定とした場合の摩耗試験の結果

Fig.6 Relationship between wear and main RF power

(a) Main RF power : 0.5KW

(b) Main RF power : 3KW

Fig.7 SEM photographs of TiN/SKH51

を図6に示す。縦軸に実験後におけるピンの摩耗重量を、横軸に成膜時の高周波電力をそれぞれ示す。TiN薄膜を高周波電力1~2.5KWの条件で成膜した場合、TiN/SKD11とTiN/SKH51の摩耗重量は共に小さく、実験後の薄膜はアブレッシブ摩耗痕を認めるが、全摺動面で薄膜消失部分は見られなかった。一方、0.5KWで成膜した場合、TiN/SKD11において薄膜は完全に剥離し、TiN/SKH51では接触面積の50%で剥離が見られ、摩耗重量も増加した。また、3KWで成膜した場合も摩耗重量は多く、TiN/SKD11ではほぼ完全に薄膜剥離が認められたのに対し、TiN/SKH51では見掛けの接触面積の約25%で剥離が認められた。図7は代表例として高周波電力が0.5KWと3KW時の試験終了後のTiN/SKH51摺動面のSEM像を示す。高周波電力が増加するに従い、薄膜欠損部の形状が鋭利になる傾向が見られた。このことより、薄膜の硬度のみならず靱性も薄膜の摩耗特性に影響を及ぼすと思われる。

図8に摩耗試験時に検出されるAEの周波数特性を示した。50KHz以下と300KHz付近においてピークがそれぞれ見られる。前者は摺動音、後者は摩耗による試験片の破壊音およびき裂進展に起因するAEと考えられることから、本研究では300KHzのAEが測定可能なバンドパスフィルターを利用した。

図9および図10に、ピン押付け荷重を一定とし、高周波電力をそれぞれ2KWと0.5KWで成膜したTiN/SKD11のAE検出例を示す。両図の横軸には摺動距離を、縦軸には摩耗量、AEおよび摩擦係数をそれぞれ示す。図9より初期摩耗時において最もAE発生量が多く、定常摩耗に移行するとともに徐々に減少する。また、摩擦係数は試験初期において増加傾向を示すが、定常摩耗状態に移行するとともに、0.03に近い一定値となった。他方、図10より高周波電力が0.5KWの条件下であっても2KWの場合と同様に初期摩耗時においてAE発生量が最大となった。また、摺動距離2KmでAE発生量が増加するが、TiN薄膜が剥離するとともに摩耗量

Fig.8 AE power spectrum

が一時的で急激に増加することに起因すると考えられる。なお、TiN薄膜の剥離前後で、摩擦係数の変化はほとんど見られなかったことから、摩耗試験でのTiN薄膜の剥離過程を評価する上で、AE測定はきわめて有効であると考えられる。

図11はSKD11とSKH51に成膜したTiN薄膜および調質鋼における摩耗率とAE発生量の関係を示した図である。AEのRMS値と摩耗率の関係は、材質およびTiN薄膜の有無に依存した特性を示し、上に凸の曲線とえられる。以上の結果よりAE発生特性と摩耗率の関係を示す実験式を以下に示す。ここで、 AR はAEのRMS値(V)を、 W は摩耗率(mm/min)を示しており、成膜条件による特性曲線の差異はきわめて小さい。

$$\left. \begin{array}{l} \text{TiN/SKD11} : AR = 0.918W^{0.699} \\ \text{TiN/SKH51} : AR = 0.101W^{0.523} \\ \text{SKD11} : AR = 0.066W^{0.639} \\ \text{SKH51} : AR = 0.008W^{0.410} \end{array} \right\} \dots (1)$$

Fig.9 Experimental result(Main RF power : 2KW)

Fig.10 Experimental result (Main RF power:0.5KW)

図12はピン押付け力を一定の割合で増加した場合のAEの検出例であり、代表例として、高周波電力が1.5KWおよび3KWの場合について示した。試験条件は接触圧力の増加率を 3.9×10^{-2} MPa/m、摺動速度を1.57m/sに設定し、潤滑油としてタービン油(#32)を使用した。横軸に摺動距離、縦軸に接触圧力、摩擦係数およびAEのRMS値をそれぞれ示した。細線および太線はそれぞれ1.5KWおよび3KWの高周波電力で成膜したTiN/SKD11の測定結果を示している。両者の試験初期のAE発生量は接触圧力とともに増加した。また、前者においては摩耗量が単調に増加するにも関わらず、300m摺動時以降では増加傾向が鈍化し、600m摺動時以降では減少する。図13に600m摺動時における前者の試験片摺動部の超音波顕微鏡(SAM)による観察結果を示す。なお、焦点は摺動表面から $5 \mu\text{m}$ 内部にある。右下がりの多数の線状痕はアブレッシブ摩耗によるものであり、左上部では薄膜の剥離が見受けられる。また、写真中央の縦縞模様は薄膜と母材の境界部に生じたき裂

Fig.11 Relationship between wear rate and AE signal

Fig.12 Experimental result (TiN/SKD11)

Fig.13 SAM photograph of TiN/SKD11 (600m)

と考えられる。よって、600m摺動時におけるAE発生量の減少は、TiN薄膜の一部が欠落してAE発生量の比較的小さいSKD11が接触表面に現れたことに起因するものと考えられる。一方、3KWで成膜したTiN/SKD11のAE発生量は、図12からも明らかな様に、摺動距離100mまでは1.5KWで成膜した場合よりも多く、摺動距離200mで最大値を示した後、減少傾向を示した。これは、3KWで成膜した薄膜は小さい接触圧力で剥離したと思われる。なお、摩擦係数はいずれの高周波電力の場合においてもTiN薄膜が完全に脱落する摺動距離で急激に増加する。

上述の結果より、摩擦係数が急激に増加する時およびAEのRMS値が減少し始める時の臨界接触圧力値をそれぞれ P_m および P_{AE} と定義し、成膜時の高周波電力とこれらの臨界接触圧力の関係を図14および図15にそれぞれ示す。両図の縦軸は P_m と P_{AE} を示し、横軸は共に成膜時の高周波電力を示している。TiN/SKH51では高周波電力の増加に伴い P_m も増加し、3KWの場合には30.7MPa程度の値を示す。これに対し、TiN/SKD11においても高周波電力の増加に伴い P_m は増加するが、1.5KWで最大値を示し、これ以上の高周波電力では逆に減少した。

一方、図15に高周波電力と P_{AE} の関係を示す。 P_{AE} は図14の P_m に比べて小さな値である。また、TiN/SKD11とTiN/SKH51の P_{AE} は高周波電力値が1.5KWの場合に最大となり、以後高周波電力値の増加にともない減少する。 P_m は母材からTiN薄膜が完全に剥離したときの接触圧力に、 P_{AE} はTiN薄膜が剥離して、摺動面の一部に母材が現れたときの接触圧力にそれぞれ対応すると考えられることから、後者を利用すれば薄膜の付着力を感度良く評価し得ると思われる。また、 P_{AE} については、スクラッチ試験と摩耗試験の結果に差異が認め

Fig.14 Relationship between Main RF power and P_m Fig.15 Relationship between Main RF power and P_{AE}

られ、両者のTiN薄膜の剥離機構の違いに起因すると思われる。すなわち、スクラッチ試験では圧子半径が0.2mmと小さく、また試験時に薄膜および母材が変形することから、薄膜にはスクラッチ方向のせん断応力のみならず曲げ応力も作用し、そのため結果に差異を生じたものと考えられる。以上のことから、本研究で成膜したTiN薄膜の付着力は、TiN/SKD11、TiN/SKH51共に高周波電力を1.5KWとした場合に良好であることがわかる。

4. 結 言

本研究では、セラミクス薄膜のトライボロジー特性の評価方法を検討する基礎的研究の一環として、薄膜と母材の付着力を評価する手法について検討し、AE法を用いた簡便な方法が有効であることを示した。すなわち、プラズマCVD法によって成膜したSKD11材とSKH51材におけるTiN薄膜に対して、成膜条件と付着

力の関係を示すとともに、以下に示す知見を得た。

- (1) 摩耗率とAE発生特性は相関性を有する。その相関性は摺動部材のTiN薄膜の有無および母材となるピンの材質により異なる。
- (2) 摩耗試験時のピン押付け荷重を一定割合で増加した場合、TiN薄膜の一部が剥離しても摩擦係数の変化は極めて小さく、ほぼ一定値であった。なお、この時AE発生量の少ない母材が摺動表面に現れるため、AE発生量の減少傾向が見られた。
- (3) 押付け力を一定割合で増加する摩耗試験を行い、発生AEのRMS値の増加傾向が鈍化あるいは減少傾向を示し始める時の接触圧力を測定すれば成膜条件をも考慮したTiN薄膜付着力の評価が十分に可能であることを明示した。
- (4) 本研究で成膜したTiN薄膜はTiN/SKD11, TiN/SKH51とともに高周波電力を1.5KWにした場合の付着力がもっとも良好であり、かつ摩耗特性も優れている。

参 考 文 献

- (1) 佐々木直哉, 他3名, 機論, 60-575, A(1994), 1682-1689.
- (2) 鈴木賢治, 他2名, 機論, 58-555, A(1992), 2172-2178.
- (3) 栗津薫, 中川多津夫, 機論, 57-535, C(1991), 960-964.
- (4) 香川博之, 他2名, 機論, 58-546, A(1992), 223-229.
- (5) 香川博之, 他3名, 機論, 58-546, A(1992), 230-236.
- (6) 金原繁, 潤滑, 32-9, (1986), 638-641.
- (7) 柳沢雅広, トライボロジスト, (1990), 819-822.
- (8) 相田収平, 他2名, 機論, 52-481, C(1986), 2563-2569.
- (9) 和田正毅, トライボロジスト, 135-4, (1990), 228-235.
- (10) 米山隆雄, 他4名, トライボロジスト, 35-10, (1990), 718-725.
- (11) 松岡薫, 他2名, 機論, 60-576, C(1994), 2615-2620.
- (12) Hatano Hajime, J. Appl. Phys., 48-10(1979), 4397-4399.
- (13) 久門輝正, 他2名, トライボロジー会議予稿集 (東京1990-5), 63-66.
- (14) 久門輝正, 池田哲也, 機論, 60-579, C(1994), 3934-3939.
- (15) 高津戸光雄, 他2名, 機論, 59-560, C(1993), 1268-1273.
- (16) 萱場英樹, 稲崎一郎, 機論, 60-580, C(1994), 4374-4379.
- (17) Au-Yang M.K., J. Trans. ASME, J. Pressure Vessel Technol., 115, (1993), 415-419.
- (18) Eliiah Kannatey-Asibu, Jr., David A. Dornfeld, J. Trans. ASME, J. Engineering for Industry, 103, (1981), 330-340.
- (19) D. Dornfeld, He Gao Cai, J. Trans. ASME, J. Eng. Industry, 106, (1984), 28-33.
- (20) 尾田雅文, 他4名, トライボロジー会議予稿集 (東京1991-5), (1991), 241-244.
- (21) 尾田雅文, 他4名, トライボロジー会議予稿集 (東京1992-5), (1992), 185-188.