イオンビーム援用傾斜機能性 TiN コーティングを施した
チタン合金の摩耗およびフレット疲労特性中谷 正憲^{*1}, 清水 翔太^{*2}, 原田 泰典^{*1}, 内田 仁^{*3}Wear and fretting fatigue behavior of titanium alloy coated with functionally graded TiN film
by ion beam assisted depositionMasanori NAKATANI^{*1}, Shota SHIMIZU^{*2} Yasunori HARADA^{*1} and Hitoshi UCHIDA^{*3}^{*1}Department of Mechanical Engineering, University of Hyogo
2167 Shosha, Himeji-Shi, Hyogo 671-2280, Japan^{*2}Graduate school of Engineering, University of Hyogo
2167 Shosha, Himeji-Shi, Hyogo 671-2280, Japan^{*3}University of Hyogo
2167 Shosha, Himeji-Shi, Hyogo 671-2280, Japan

Received 3 November 2014

Abstract

The effect of functionally graded TiN coating on the wear and fretting fatigue behavior of titanium alloy was investigated. The two kinds of monolayer TiN coatings and three kinds of functionally graded TiN coatings were deposited on Ti-6Al-4V alloy substrate using an ion beam assisted deposition technique. Monolayer TiN coating was fabricated by an electron beam evaporation of titanium and simultaneous nitrogen ion bombardment at the acceleration voltage of 0.2 or 2.0 keV. The later consisted of top TiN layer and functionally graded layer. During the fabrication of functionally graded layer, the mixing ratio of nitrogen and argon gas that were used for the generation of ion beam increased stepwisely. The mixed layer formed by ion beam bombardment became thicker by an increase in acceleration voltage. The adhesion and wear resistance improved with an increase in the acceleration voltage. Moreover, inserting the functionally graded layer with a layer thickness of 250 nm improved them significantly. However, further increase in graded layer thickness deteriorated the adhesion and wear resistance. The fretting fatigue life was evaluated by a four-point bending fatigues test. The fretting fatigue life of specimen coated with monolayer TiN film was longer than that of uncoated specimen. The TiN coating with functionally graded layer was the most effective to improve the fretting fatigue life. It was concluded that the insert of functionally graded layer with appropriate layer thickness is effective way for improvement of wear and fretting fatigue behavior.

Key words : Fretting fatigue, Wear, Adhesion, Titanium nitride, Functionally graded coating, Ion beam assisted deposition, Titanium alloy

1. 緒 言

チタン合金は、金属の中でも比較的軽量でありながら、非常に高い強度を有し、優れた耐食性を有することから、航空機などの構造材料や日用品、スポーツ用品だけでなく、人工関節やインプラントなどの生体材料にも多く利用されている。しかしながら、チタン合金は耐摩耗性や耐焼付性などのトライボロジー特性に劣るため、摺動やフレット疲労を伴うボルトやサスペンションへの適用においては摩耗損傷を考慮した設計が必要となる。とりわけ、フレット疲労などによる摩耗損傷を伴う状況で、繰返し荷重を受ける場合には、摩耗部を起点とした疲労破壊を生じ、通常の疲労強度に比べて著しく低下する (Waterhouse, 1992, 武藤, 1997)。したがって、チタン合金を利用する機械・機器の信頼性の向上のためには、摩耗特性およびフレット疲労特性の改善が不

No.14-00590 [DOI:10.1299/transjsme.14-00590], J-STAGE Advance Publication date : 23 March, 2015

^{*1} 正員, 兵庫県立大学 工学部 (〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167)^{*2} 兵庫県立大学大学院工学研究科 (現 新明和工業(株))^{*3} 正員, 兵庫県立大学名誉教授

E-mail of corresponding author: nakatani@eng.u-hyogo.ac.jp

可欠である。

チタン合金における摩耗特性やフレッティング疲労特性の改善方法として、プラズマ処理 (Yilbaş, et.al., 1996, Kim, et.al., 2003, Hosseini and Ahmadi, 2013) やショットピーニング (Fridrici, et.al., 2001), 硬質セラミックスコーティング (Wilson, et.al., 1993, Vadiraj and Kamaraj, 2006) などの表面改質が適用され、さらにはそれらを複合した方法 (Liu, et.al., 1999, Tsuji, et.al., 2009) も提案されている。いずれも表面に硬化層や硬質膜を形成することで摩耗特性の改善を図る手法である。中でも、窒化チタン (TiN) やダイヤモンドカーボンなどのセラミックスコーティングは他の表面処理よりも高硬度、低摩擦係数、高耐食性の表面が得られることから、摩耗特性の改善には非常に有効である。しかしながら、セラミックスコーティングが基材に対して十分に密着している場合には効果を発揮するものの、密着強度が弱い場合には外的な負荷や残留応力によって早期にはく離し、摩耗特性やフレッティング疲労特性を悪化させる。したがって、セラミックスコーティングにおいては密着性の改善が不可欠となる。

セラミックスコーティングの密着性を改善する方法として、アークイオンプレーティングやイオンビーム支援蒸着などイオンを利用した成膜方法が注目されている。これらの方法では、真空蒸着などと比べて、イオンの運動エネルギーが数 100eV～数 10keV と遥かに大きく、衝突時のエネルギーにより薄膜と基材の界面近傍のナノメートルオーダーの領域で互いの組成が混合した組成混合層が形成され (Perez, et.al., 1992), 密着性が向上すると報告されている (Ensinger, et.al., 1993, Cottle and Hirvonen, 1996)。しかしながら、軟質な基材の場合には依然としてコーティングのはく離の問題は解消されていない。軟質な基材と硬質なコーティングの組み合わせにおいては機械的特性の差が大きいため、両者の弾性および塑性特性が界面で不連続となる。こうした条件で外力が負荷されると、界面近傍では特異応力場を生じることとなり、それがはく離の原因となる。

このような界面近傍における材料特性の不連続性を緩和する方法として、傾斜機能 (Koizumi and Niino, 1995) の概念が挙げられる。組成傾斜などを利用した傾斜機能性は、物性の大きく異なる材料の界面に生じる特異場を緩和する材料設計概念であり、熱応力の緩和を目的として高温機器や切削工具をはじめとして、生体材料や半導体材料などへも応用されている。近年では、セラミックスコーティングに対しても傾斜機能の概念が導入され、マイクロメートルオーダーで組成や材料を段階的に変化させることによって、密着性および耐摩耗性が改善されると報告されている (Choy and Felix, 2000, Dahan, et.al., 2001)。したがって、これらのスケールの異なる傾斜機能を複合させることによって、さらなる密着性の向上が期待できる。また、多くの報告は比較的硬度の高い工具鋼や超硬合金などを対象として研究されたものであり、チタン合金など鉄鋼に比べて軟質な基材上のセラミックスコーティングにおける傾斜機能コーティングの効果やフレッティング疲労特性との関連については十分に明らかになっていない。

本研究においては、イオンビームを援用した傾斜機能性セラミックスコーティングによるチタン合金のフレッティング疲労特性の改善効果を明らかにすることを目的とする。イオンビーム支援蒸着法を用いて単層 TiN または組成傾斜層を有する TiN コーティングを作製し、イオンビーム照射により形成されるナノ傾斜層および成膜条件制御によるサブマイクロ傾斜層が密着性や耐摩耗性に及ぼす影響について調べた。また、フレッティング疲労に及ぼす傾斜機能層の影響についても検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材

供試材には、ASTM F 136-08 に準拠する市販のチタン合金 Ti-6Al-4V ELI 材を用いた。化学成分および機械的性質をそれぞれ表 1, 2 に示す。素材から機械加工により図 1 に示す形状の板状試験片および接触片を採取した。また、試験片の両面および接触片の接触部は鏡面仕上げを施した。本実験では曲げ疲労試験を採用しており、試験片の曲げ変形に対して接触片を追従させるために、チタン合金製の接触片を用いた。

Table 1 Chemical compositions of Ti-6Al-4V alloy (mass%).

Al	V	Fe	H	N	O	C	Ti
6.25	4.07	0.15	0.002	0.003	0.122	0.024	Bal.

2・2 成膜

成膜にはイオンビーム支援蒸着装置（日新イオン機器株式会社製）を用いた。イオンビーム支援蒸着（Hirovonen, 1991）においては、イオンビームの衝突エネルギーにより薄膜と基板の界面に互いの成分が混合した組成混合層が形成され、従来の物理気相蒸着法に比べて密着性の向上が期待される。成膜装置の模式図を図2に示す。基板ホルダに試験片を取り付けた後、チャンバー内を 1×10^{-4} Pa 以下まで真空排気した。成膜前には、加速電圧 2 keV の窒素イオンビームにより 5 分間スパッタクリーニングを施した。純度 99.99% の純チタンを電子ビームにより蒸発させながら、窒素イオンビームを照射することにより TiN を成膜した。成膜条件を表3に示す。

本研究においては、イオンビームの加速電圧を 0.2 keV または 2 keV として成膜した 2 種類の単層 TiN 薄膜（以下、TiN-0.2, TiN-2.0）および傾斜機能層（FG 層）の厚さを 250 nm, 500 nm および 750 nm に変化させた 3 種類の傾斜機能性 TiN 薄膜（以下、FG-250, FG-500, FG-750）の計 5 種類を作製した。作製した薄膜の模式図を図3に示す。いずれも全膜厚は 1 μm とした。傾斜機能性 TiN 薄膜においては、イオン源に供給するアルゴンと窒素の混合ガス中の窒素ガス濃度を段階的に増加させることにより、Ti と N について組成傾斜させた FG 層を形成し、引き続き TiN 層を成膜した。なお、成膜時のイオンビームの加速電圧は 2 keV とした。予備検討として、窒素ガス濃度を変化させて TiN 薄膜を作製し、そのビッカース硬さを評価した。図4に測定結果を示す。窒素ガス濃度が増加するにつれて薄膜の硬さは増加し、40%以上になると飽和した。また、窒素ガス濃度が 0% の場合、すなわち Ti 薄膜は基材よりも硬度が低くなったことから、傾斜機能性 TiN 薄膜の作製には窒素ガス濃度を 10% から 40% の範囲で 6% ずつ段階的に増加させた。

Table 2 Mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy.

0.2% proof stress [MPa]	Tensile strength [MPa]	Elongation [%]
857	943	13.0

Fig. 1 Specimen configuration (unit: mm). The specimen surface and contact area were mirror-polished.

Fig. 2 Schematic illustration of ion beam assisted deposition system. TiN Film was fabricated by electron beam evaporation of titanium and simultaneous ion beam bombardment of nitrogen and argon.

Table 3 Deposition conditions.

Acceleration voltage [keV]	0.2, 2.0
Evaporation rate [nm/s]	0.5
Acceleration current [mA]	30
(N ₂ +Ar) gas flow rate [sccm]	4
Rotational rate [rpm]	6
Monitored film thickness [μm]	1

2・3 薄膜の評価

作製した薄膜の組成を X 線光電子分光分析 (ULVAC-PHI 製, PHI-5000) により分析した. 直径 $100\ \mu\text{m}$ の単色 X 線 ($\text{Al K}\alpha$, 光電子エネルギー $1486.6\ \text{eV}$) により, Ti, N および O の各元素について分析を行った. アルゴンイオンビームによるエッチング (加速電圧: $3\ \text{keV}$, 照射時間: $30\ \text{s}$) と分析を交互に繰り返して, 膜厚方向の組成を調べた.

薄膜の硬さをマイクロビッカース硬さ試験機 ((株)アカシ製, HM-124) を用いて測定した. 試験荷重を $19.6\ \text{mN}$, 保持時間を $5\ \text{s}$ とした. 10 点ずつ測定を行い, 平均をとった. なお, 押し込み深さは $0.35\ \mu\text{m}$ 程度であった.

密着性の評価には自作のスクラッチ試験機を用いた. ロックウェル C スケールダイヤモンド圧子 (先端半径 $0.2\ \text{mm}$, 先端角 120°) を用い, 引っかかり速度 $0.03\ \text{mm/s}$, 押し込み速度 $0.01\ \text{mm/s}$ の下で実施した. ロードセルにより試験中の摩擦力を測定したが, 明瞭な変化が認められなかったため, 試験後のスクラッチ痕を光学顕微鏡で観察し, 垂直荷重の測定結果と対応させることによって, 最初のはく離を生じた位置での垂直荷重を求め, それを密着強度とした.

摩耗特性の評価には自作の往復式ボールオンディスク試験機を用いた. 摩耗特性と密着性の関連を調べるため, 基材よりも高剛性で, 比較的硬い炭素鋼球 ($\text{HV}660$) を接触材として使用した. これによって, 薄膜および基材により大きな変形を与え, かつ薄膜の摩耗が促進される条件での試験が可能となる. 鋼球の直径は $6\ \text{mm}$ である. 垂直荷重を $1\ \text{N}$, しゅう動速度を $5\ \text{mm/s}$, しゅう動振幅を $3\ \text{mm}$ として, 無潤滑条件下で鋼球を試料上で往復運動させ, 鋼球に作用する摩擦力をロードセルにより測定した.

フレットング疲労試験の概要を図 5 に示す. 疲労試験には自作の四点曲げ疲労試験機を使用した. パソコンからの正弦波信号を電磁式加振器に送り, 支点となる治具を上下に振動させ, 曲げの繰返し負荷を試験片に与えた. ロードセルにより荷重を測定し, フィードバック制御を行った. フレットングを模擬するために, 図 5(b) に示すように, 試験片を 2 個の接触片で挟んだ状態で, 板ばねを介して 2 本のボルトで締付けた. 板ばねの変形

Fig. 3 Schematic illustration of coating systems. Functionally graded layer was fabricated by a stepwise increase in ratio of N_2 gas in process gas consisted of Ar and N_2 .

Fig. 4 Relationship between Vickers hardness and ratio of N_2 in process gas. The dash line indicates the hardness of substrate. The hardness increased with an increase in ratio of N_2 in process gas.

Fig. 5 Schematic illustration of fretting fatigue testing system.

Fig. 6 FESEM images of surface morphology of monolayer TiN and functionally graded TiN films. Crystal growth was affected by acceleration voltage of ion beam and thickness of functionally graded layer.

量をひずみゲージにより測定し、公称接触面圧が 25 MPa となるように接触荷重を調整した。この状態で、四点曲げ疲労試験を行うことにより、フレット疲労負荷を与えた。支点間距離は内側を 25 mm、外側を 80 mm とした。繰返し速度は 20 Hz、応力振幅は 400 MPa とした。曲げの支点に治具を取り付けることにより、応力比 $R=-1$ の状態で繰返し負荷を与えた。各試験片に対して 4 本または 5 本の試験を実施した。

3. 実験結果および考察

3・1 表面性状

作製した薄膜の表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。SEM 像を図 6 に示す。単層 TiN 薄膜の結晶粒の形状を比較すると、TiN-0.2 では粒状であるのに対して、TiN-2.0 では角状となっており、イオンビームの加速電圧により結晶の形状が異なった。イオンビーム支援蒸着法においては、イオンビームの加速電圧やイオンと原子の到達比によって膜の結晶配向性が変化すると報告 (内田他, 2002) されており、本実験においても同様の影響が現れたと考えられる。

傾斜機能性 TiN 薄膜では、FG-250, FG-500, FG-750 の順に、すなわち、薄膜に対する FG 層の割合が増加するにしたがって、表面が粗くなる傾向が見られた。別途成膜した Ti 膜では、図 7 に示すように結晶粒が比較的大きく成長し、表面は粗くなることから、TiN 層が薄くなるにつれて、TiN 層の結晶成長が Ti リッチである傾斜機能層の結晶性状の影響を受けやすくなる。

3・2 組成

図 8 に組成プロファイルを示す。横軸はエッチング時間であり、表面からのエッチング深さに対応する。便宜上、窒素含有量が 0% から 30% までの範囲をイオンビームによる組成混合層と定義し、図中に示した。なお、膜厚に対して組成混合層が 1 割程度を占めるように見えるが、実際には数 nm 程度であると考えられる (Perez, et.al., 1992)。単層 TiN 薄膜でみると、加速電圧が増加すると、混合層も厚くなった。これは、加速電圧の増加に伴って、イオンビームの衝突エネルギーが増加したことによって、基材へのイオンの侵入深さが深くなり、原子の攪拌が促進されたためである。また、若干の酸素の混入が確認でき、膜には酸化チタン TiO_2 を含んでいる可能性がある。傾斜機能 TiN 薄膜について見ると、Ti と N の含有率が一定となる TiN が存在し、さらに Ti と N の組成比が変化し、スパッタ時間の増加とともに Ti 含有量が増加する領域が見られ、これが組成傾斜層に対応する。また、

Fig. 7 FESEM image of surface of titanium film.

Fig. 8 Depth profiles of chemical composition obtained by XPS. The mixed layer was formed between TiN layer and substrate by ion beam bombardment and the thickness was dependent of acceleration voltage of ion beam. In functionally graded layer (FG layer), the ratio of Ti and N changed gradually.

成膜条件に応じて組成傾斜層の厚さが変化していることがわかる。さらに、成膜時にはイオンビームに用いるプロセスガスの混合比を段階的に変化させたが、組成は滑らかに変化している。これもイオンビームの衝突による原子攪拌の効果が現れたためであると考えられ、傾斜機能性 TiN 薄膜には成膜時の条件変更による層状の界面はほとんどないものと考えられる。

3・3 硬さおよび密着性

各薄膜のビッカース硬さを図 9 に示す。なお、ここで示す硬さは薄膜全体の平均的な硬さを意味する。単層 TiN 薄膜では、TiN-0.2 よりも TiN-2.0 の方が硬くなった。図 6 に示したように、TiN-0.2 よりも TiN-2.0 のほうが結晶は小さいことから、結晶微細化が硬さに影響した可能性、あるいはイオンビームの衝突エネルギーの違いによる原子レベルのピーニング効果が硬度に影響した可能性が考えられる。また、一般的な TiN 薄膜よりも硬さが低い原因として、本実験で作製した薄膜が Ti リッチであること、薄膜に含まれる酸素が軟質な酸化物を形成したことなどが考えられる。傾斜機能コーティングの硬さは単層 TiN コーティングのそれよりも低くなり、FG 層の割合が大きくなるにつれて、硬さは低下した。これは FG 層が Ti リッチであり TiN 層に比べて軟質であるためである。

スクラッチ試験により評価した密着強度を図 10 に示す。単層 TiN 薄膜では、TiN-2.0 の方が TiN-0.2 よりも密着強度がわずかに高くなっている。一般に、基材と薄膜の硬さの差が大きくなると密着強度は低下する。図 9 に示したように、TiN-2.0 のほうが TiN-0.2 よりも硬いにもかかわらず、密着強度は TiN-2.0 のほうが高くなったことから、イオンビーム照射により形成された組成混合層の厚さの違いが密着性に影響を及ぼしたと考えられる。また、傾斜機能性 TiN 薄膜と単層 TiN 薄膜を比較すると、FG-250 は TiN-2.0 に比べて約 2 倍の密着強度を示した。この結果は、イオンビーム照射によって形成されるナノレベルの組成混合層では密着性の改善には不十分であることを示しており、サブマイクロメートルオーダーの FG 層を挿入することによって、TiN 層と基材の間に生じる

Fig. 9 Vickers hardness in various films. TiN-2.0 was the hardest in these coating systems. The hardness decreased with an increase in thickness of functionally graded layer.

Fig. 10 Critical load for delamination in various films. The critical load of FG250 was twice higher than those of monolayer TiN films. This suggests that functionally graded layer is effective for improvement of adhesion. However, too thick functionally graded layer decreased the adhesion.

機械的特性の不連続性が緩和され、密着性を向上させることができる。しかしながら、FG 層がさらに厚くなる FG-500, FG-750 の順に密着強度は低下し、FG-750 では単層 TiN 薄膜よりも密着強度が低下する結果となった。一定の膜厚とした場合、FG 層が厚くなる、すなわち硬質の TiN 層が薄くなることにより、スクラッチ過程の早期段階に基材側に塑性変形を生じやすくなることで、より低い荷重ではく離に至ったものと考えられる。

3・4 摩耗特性

往復式ボールオンディスク試験で測定した摩擦係数の変化を図 11 に示す。単層 TiN 薄膜においては、試験開始直後は比較的低い摩擦係数を保っていたが、ある時間から徐々に摩擦係数が増加し、やがて未コーティング材と同程度の摩擦係数となった。単層 TiN 薄膜に比べて密着性が向上した FG-250 では試験開始から約 0.25 で一定となり、およそ 500 s 経過後から摩擦係数はゆるやかに上昇した。一方、FG-500 や FG-750 においては試験開始直後から摩擦係数が急速に増加し、単層 TiN 薄膜よりも耐摩耗性に劣る結果となった。

試験後の摩耗痕を光学顕微鏡により観察した画像を図 12 に示す。TiN-2.0 では摩耗痕に沿って薄膜が剥離している様子が観察されたのに対して、FG-250 でははく離はほとんど見られなかった。単層 TiN 薄膜は、ボールの往復運動によって、薄膜がはく離・脱落することで摩擦抵抗となり、そこから摩耗損傷が拡大したことで摩擦係数が急激に上昇したと考えられる。一方、FG-250 では薄膜のはく離よりも摩耗が支配的であったために TiN-0.2 よりも緩やかに摩擦係数が上昇したと考えられる。しかしながら、FG-500 および FG-750 では摩耗痕におけるはく離面積が他のものよりも大きくなっている。これは、薄膜の密着性が劣ることに加えて、表面が粗いために摩擦抵抗が大きくなったことで、はく離の発生が加速され、摩擦係数の上昇につながったと考えられる。

以上の結果より、薄膜の密着性と摩耗特性には相関関係があり、適切な厚さの傾斜機能層を挿入することによって密着性および耐摩耗性の改善を図ることが可能であると言える。

3・5 フレッシング疲労挙動

応力振幅 400 MPa でのフレッシング疲労寿命（平均値）を図 13 に示す。なお、傾斜機能コーティング材に

Fig. 11 Friction coefficient in ball-on-disk wear tests. The friction coefficient of monolayer TiN coating increased drastically though the value was low at the initial period. The friction coefficient of FG-250 coating increased gradually. FG-500 and FG-750 was inferior to monolayer TiN coating in wear resistance.

Fig. 12 Optical microscopic images of wear tracks. The regions between red dashed lines correspond to wear track. In FG-250 coating, the delamination of film was not almost observed.

については、摩耗特性の改善が見られた FG-250 のみフレットング疲労試験に供した。単層 TiN コーティングを施すことによって、フレットング疲労寿命は 2.5 倍程度向上した。前述のように、イオンビームの加速電圧の違いによって、密着性や摩耗特性に差が現れたものの、疲労寿命にはほとんど影響しなかった。傾斜機能コーティング材のフレットング疲労寿命は、未コーティング材の約 5 倍、単層 TiN コーティング材の約 2 倍に向上した。FG 層が界面での機械的特性の不連続性を緩和し、密着性を改善したことによって、フレットング疲労特性の大幅な改善につながったと言える。

フレットング疲労により破壊した試験片の破断部表面を走査型電子顕微鏡により観察した。図 14 に観察結果の一例を示す。試験片はいずれも接触部の外側端部で破壊した。未コーティング材においては、破断部の表面全体に摩耗損傷が観察され、さらに図 14(b)に示すように多数の微小き裂が発生しており、これらが成長・合体することによって破壊に至った。また、コーティング材は未コーティング材と異なった破壊様相を示した。単層 TiN コーティング材では、図中の点線で示すように、破面近傍の表面が荒れており、摩耗粉の凝着が見られた。図 14(c)

Fig. 13 Fretting fatigue life. The stress amplitude was 400 MPa. Fretting fatigue life of FG-250 was twice higher than those of TiN-0.2 and TiN-2.0. Inserting functionally grade layer to TiN coating is effective to improve the fretting fatigue life.

Fig. 14 FESEM images of fretted surface of failed specimen. The dashed lines indicate the fracture surface. The dotted circles indicate wear debris. In FG-250, wear debris was not almost observed though chipping-like wear damage existed. The alphabets "A", "B" and "C" in Fig. (c) indicate the points analyzed by EDX. The results are shown in Fig. 15.

Fig. 15 EDX profiles of the region near delamination initiated by fretting fatigue. The analyzed points correspond to the alphabets shown in Fig. 14(c). In points B and C, Al contained in substrate was detected, suggesting that there was no TiN film under the wear debris.

の点 A, B および C についてエネルギー分散 X 線分光により得たスペクトルを図 15 に示す. 表面損傷がほとんど見られない点 A では基材に含まれる Al がほとんど検出されず, コーティングが残存していることを示唆する. それに対して, 摩耗粉の凝着が見られる点 B, C では基材に含まれる Al が強く検出されたことから, コーティングはすでに剥離していると考えられる. 一方, 傾斜機能 TiN コーティング材においては, 図 14(e)および(f)に示すように, 直径 $10\mu\text{m}$ 以下の小さなチッピング状の摩耗損傷が多数観察された.

以上のように, 単層 TiN コーティング材と傾斜機能 TiN コーティング材ではフレット疲労寿命やその損傷モードに差異があることがわかる. 一般に, コーティング材のフレット疲労において, コーティングのはく離はき裂の発生・成長を加速させる. 単層 TiN コーティング材において, スクラッチ試験により評価した密着性やボールオンディスク試験により評価した摩耗特性にはイオンビームの照射エネルギーの影響が見られた. しかしながら, フレット疲労過程ではそれらよりも厳しい力学条件となるため, 本実験に用いた加速電圧で形成される組成混合層がほとんど特異応力場を緩和することができず, 初期のうちにはく離が発生することで, 基材露出部で摩耗が加速し, フレット疲労寿命に差が現れなかったものと考えられる. 一方, 傾斜機能 TiN コーティングでは, 適切な厚さの傾斜機能層を挿入することによって密着性が向上し, それに伴って, フレット疲労過程における薄膜のはく離が抑制された. 傾斜機能 TiN コーティング材では, 薄膜の摩耗の進行に伴って, 摩耗部が応力集中部となることによってき裂が発生し, 破壊に至ったと考えられる. 以上から, 傾斜機能層の存在によって, コーティングの密着性が向上したことで, フレット疲労過程中的コーティングの損傷モードがはく離から摩耗へと変化し, フレット疲労寿命の向上につながったと考えられる.

4. 結 論

本研究においては, イオンビーム支援蒸着により形成される組成混合層および組成変化による傾斜機能層がチタン合金上の TiN コーティングの密着性, 耐摩耗性およびフレット疲労特性に及ぼす影響について調べた. 得られた知見は以下の通りである.

- (1) イオンビーム支援蒸着法において, イオンビームを生成するためのプロセスガス中の窒素とアルゴンの比率を段階的に変化させることで, 窒素含有率が滑らかに変化する傾斜機能層を作製することができる.
- (2) イオンビーム照射エネルギーに対応する加速電圧を増加させると, 組成混合層が厚くなり, それによって密着性が若干増加した. また, ボールオンディスク試験においては, いずれもコーティングのはく離による損傷領域の急激な拡大によって, 摩擦係数は急増した.
- (3) 傾斜機能層を挿入することによって, 密着強度は単層 TiN コーティングに比べて 2 倍に増加した. しかしながら, 傾斜機能層の厚さをさらに増加させると逆に密着性は悪化した. また, 密着性の改善が見られたコーティング条件では耐摩耗性も改善し, コーティングの摩耗が支配的な損傷であった.
- (4) 単層コーティングによりチタン合金のフレット疲労寿命は約 2 倍に向上したが, イオンビームの加速電圧の影響は見られなかった. 破壊起点近傍にはコーティングのはく離が見られ, はく離の発生がフレット疲労寿命に影響したと考えられた. 一方, 密着性が向上した傾斜機能 TiN コーティング材では,

未コーティング材の約 5 倍, 単層 TiN コーティング材の約 2.5 倍にフレッティング疲労寿命が向上した。傾斜機能コーティングそのものの摩耗による応力集中が破壊の原因であると考えられた。

- (5) 軟質なチタン合金と硬質な TiN コーティングの間に適切な厚さの傾斜機能層を挿入することで, コーティングと基材の界面で生じる特異場が緩和され, コーティングの密着性が向上し, その結果, 耐摩耗性やフレッティング疲労寿命の改善につながった。

謝 辞

本研究の一部は財団法人天田金属加工機械技術振興財団（現 一般社団法人天田財団）および JSPS 科研費 25820012 の助成を受けて実施した。記して謝意を表する。

文 献

- Choy, K.-L. and Felix, E., Functionally graded diamond-like carbon coating on metallic substrates, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 278 (2000), pp. 162-169.
- Dahan, I., Admon, U., Frage, N., Sariel, J., Dariel, M. P. and Moore, J. J., The development of a functionally graded TiC-Ti multilayer hard coating, *Surface and Coating Technology*, Vol. 137 (2001), pp. 111-115.
- Ensinger, W., Schröer, A. and Wolf, G. X., A comparison of IBAD films for wear and corrosion protection with other PVD coatings, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vols. 80/81 (1993), pp. 445-454.
- Fridrici, V., Fouvry, S. and Kapsa, P., Effect of shot peening on the fretting wear of Ti-6Al-4V, *Wear*, Vols.250/251 (2001), pp. 642-649.
- Hirovonen, J. K., Ion beam assisted thin film deposition, *Materials Science Reports*, Vol. 6 (1991) pp. 215-274.
- Hosseini, S. R. and Ahmadi, A., Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterization of Ti 6Al 4V alloy, *Vacuum*, Vol. 87 (2013), pp. 30-39.
- Kim, T. S., Park, Y. G. and Wey, Y. G., Characterization of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing process, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 361 (2003), pp. 275-280.
- Koizumi, M. and Niino, M., Overview of FGM Research in Japan, *MRS Bulletin*, Vol. 20 (1995), pp. 19-21.
- Liu, D.-X., Tang, B., Zhu, X.-D., Chen, H., He, J.-W. and Celis, J. P., Improvement of the fretting fatigue and fretting wear of Ti6Al4V by duplex surface modification, *Surface and Coatings Technology*, Vols. 116-119 (1999), pp. 234-238.
- 武藤睦治, フレッティング疲労の破壊機構, *材料*, Vol. 46, No. 11 (1997), pp. 1233-1241.
- Perez, A., Abonneau, E., Fuchs, G., Treilleux, M., McHargue, C.J. and Joslin, D. L., Ion beam mixing of metal-ceramic interfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 65 (1992), pp. 129-138.
- Randhawa, H. and Johnson, P. C., Technical note: A review of cathodic arc plasma deposition processes and their applications, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 31 (1987), pp. 303-318.
- Tsuji, N., Tanaka, S. and Takasugi, T., Effects of combined plasma-carburizing and shot-peening on fatigue and wear properties of Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203 (2009), pp. 1400-1405.
- 内田仁, 山下正人, 花本聡, 香川博行, イオンミキシング蒸着法によって作製した TiN 薄膜の結晶配向性とピンホール欠陥, *材料*, Vol. 51 (2002), pp. 1223-1228.
- Vadraj, A. and Kamaraj, M., Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200 (2006), pp. 4538-4542.
- Waterhouse, R. B., Fretting fatigue, *International Materials Reviews*, Vol. 37 (1992), pp. 77-97.
- Wilson, A., Matthews, A., Housden, J., Turner, R. and Garside, B., A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti-6Al-4V, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 62 (1993), pp. 600-607.
- Yilbaş, B. S., Şahin, A. Z., Al-Garni A. Z., Said, S. A. M., Ahmed, Z., Abdulaleem, B. J. and Sami M., Plasma nitriding of Ti-6Al-4V alloy to improve some tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 80 (1996), pp. 287-292.

References

- Choy, K.-L. and Felix, E., Functionally graded diamond-like carbon coating on metallic substrates, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 278 (2000), pp. 162-169.
- Dahan, I., Admon, U., Frage, N., Sariel, J., Dariel, M. P. and Moore, J. J., The development of a functionally graded TiC-Ti

- multilayer hard coating, *Surface and Coating Technology*, Vol. 137 (2001), pp. 111-115.
- Ensinger, W., Schröer, A. and Wolf, G. X., A comparison of IBAD films for wear and corrosion protection with other PVD coatings, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vols. 80/81 (1993), pp. 445-454.
- Fridrici, V., Fouvry, S. and Kapsa, P., Effect of shot peening on the fretting wear of Ti-6Al-4V, *Wear*, Vols.250/251 (2001), pp. 642-649.
- Hirovonen, J. K., Ion beam assisted thin film deposition, *Materials Science Reports*, Vol. 6 (1991) pp. 215-274.
- Hosseini, S. R. and Ahmadi, A., Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterization of Ti 6Al 4V alloy, *Vacuum*, Vol. 87 (2013), pp. 30-39.
- Kim, T. S., Park, Y. G. and Wey, Y. G., Characterization of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing process, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 361 (2003), pp. 275-280.
- Koizumi, M. and Niino, M., Overview of FGM Research in Japan, *MRS Bulletin*, Vol. 20 (1995), pp. 19-21.
- Liu, D.-X., Tang, B., Zhu, X.-D., Chen, H., He, J.-W. and Celis, J. P., Improvement of the fretting fatigue and fretting wear of Ti6Al4V by duplex surface modification, *Surface and Coatings Technology*, Vols. 116-119 (1999), pp. 234-238.
- Muto, Y., Fracture mechanism of fretting fatigue, *Journal of Society of Materials Science, Japan*, Vol. 46, No. 11 (1997), pp. 1233-1241 (in Japanese).
- Perez, A., Abonneau, E., Fuchs, G., Treilleux, M., McHargue, C.J. and Joslin, D. L., Ion beam mixing of metal-ceramic interfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 65 (1992), pp. 129-138.
- Randhawa, H. and Johnson, P. C., Technical note: A review of cathodic arc plasma deposition processes and their applications, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 31 (1987), pp. 303-318.
- Tsuji, N., Tanaka, S. and Takasugi, T., Effects of combined plasma-carburizing and shot-peening on fatigue and wear properties of Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203 (2009), pp. 1400-1405.
- Uchida, H., Yamashita, M., Hanaki, S. and Kagawa, H., Correlation between preferred orientation and pinhole defect of TiN films by ion mixing and vapor deposition technique, *Journal of Society of Materials Science, Japan*, Vol. 51 (2002), pp. 1223-1228 (in Japanese).
- Vadiraj, A. and Kamaraj, M., Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200 (2006), pp. 4538-4542.
- Waterhouse, R. B., Fretting fatigue, *International Materials Reviews*, Vol. 37 (1992), pp. 77-97.
- Wilson, A., Matthews, A., Housden, J., Turner, R. and Garside, B., A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti-6Al-4V, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 62 (1993), pp. 600-607.
- Yılbaş, B. S., Şahin, A. Z., Al-Garni A. Z., Said, S. A. M., Ahmed, Z., Abdulaleem, B. J. and Sami M., Plasma nitriding of Ti-6Al-4V alloy to improve some tribological properties, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 80 (1996), pp. 287-292.