

(解説)

AIP法による切削工具用硬質皮膜の設計技術

Development of AIP Deposited Hard Coatings for Cutting Tools



山本兼司*(工博)
Dr. Kenji YAMAMOTO



久次米進**
Susumu KUJIME

A new coating system of (Ti, Cr, Al, X) N was developed for high speed dry machining applications. Band parameter method was employed for maximizing the Al content in the (Ti, Cr, Al) N coating while maintaining a preferable cubic crystal structure. A drastic increase in oxidation resistance was achieved by adding Si and Y. A nano-multilayer coating system was developed using an AIP + UBMS hybrid coating process. Crystalline layers formed by AIP and amorphous layers formed by UBMS were stacked alternately to refine the grain size of the coating in the direction of its growth.

まえがき = 金属材料の加工は、物質の除去を伴う加工（切削加工）と除去を伴わない加工（塑性加工）に大別できるが、加工に使用される治工具類は金属材料との激しい接触しゅう動環境下で使用され、高度な耐摩耗性が要求される。とくに切削工具は、図1に示すように時代と共に硬い材料を高速で、かつ少ない潤滑油で切削するいわゆる高速ドライ加工が主流となっている。加工面での接触温度は場合によっては1,000以上になるとされ、過酷な環境下において耐摩耗性を発揮することが必要である。切削加工中の工具摩耗は最表面から内部に向けて進行することから、最表面のみ耐摩耗性に優れた物質に置換する方法（いわゆるコーティング）が検討されるようになり、1950年代にドイツのMetal Gesellschaft社により初めてCVD（Chemical Vapor Deposition）法でTiN、TiCをコーティングした工具が実用化された¹⁾。その後、T(C, N)複合膜が開発され²⁾、成膜手法はCVD

からより低温処理が可能で基材を選ばないPVDに主流が移行する。切削工具向け硬質膜における最も重要なブレークスルーの一つは1980年代に登場した(Ti, Al)N膜である^{3), 4)}。(Ti, Al)N膜はそれまでの皮膜に比べて硬さや耐酸化性が極めて高く、優れた切削性能を示したことから、切削工具用皮膜の開発は以降(Ti, Al)Nを中心に進み、TiをCrやNbに置換したもの、Tiに加えてSi, YあるいはCrを添加した皮膜などさまざまな多成分系の皮膜が提案されている。

現代の切削工具は、低硬度の低炭素鋼からHRC70にも達する焼入れ高速度工具鋼までの広範な硬度領域の鉄鋼材料やTi合金のように熱伝導率が低く、切削部での温度上昇が著しい材料など多種多様な被削材や切削環境（ウエット，MQL，ドライ）に対応する必要があり、切削工具用の皮膜材料への要求特性も多様化している。しかし、工具が損傷する主要因としては、被削材とのしゅ

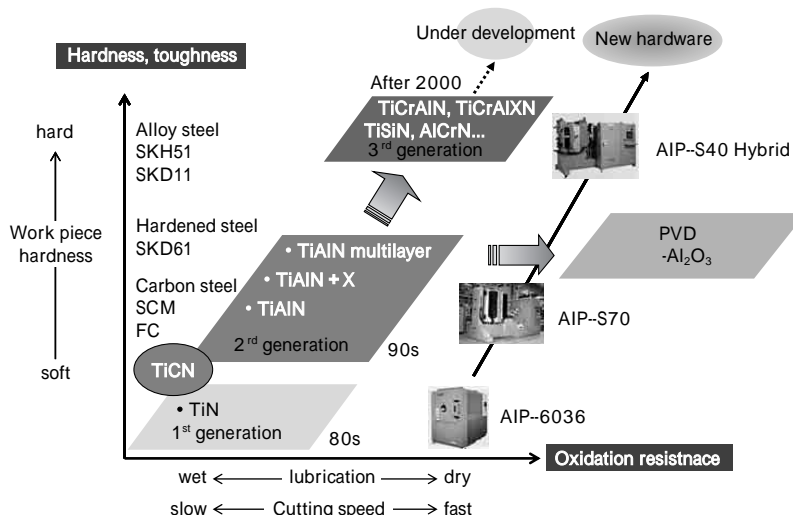


図1 切削工具用硬質膜開発の変遷
Fig. 1 History of development of hard coatings for cutting tools

* 開発本部 材料研究所 ** 機械エンジニアリングカンパニー 産業機械事業部 高機能商品部

う動摩擦と発熱による温度上昇が挙げられる。そこで本稿ではまず、これら二つの要因に大きく影響をおよぼす膜特性として硬さと耐酸化性を取上げ、窒化物皮膜の硬さと耐酸化性を制御するための皮膜組成ならびに構造設計技術に関して解説する。

当社では1986年に最初のAIP成膜装置を上市して以来、20年以上に渡ってAIP装置の開発・製造販売をしており、国内の切削工具の分野ではNo.1の市場シェアを有している。本稿で紹介するAIP法による切削工具用の開発皮膜はその設計思想が他に類を見ないものであり、その性能も市場で高く評価されている。またAIP+UBMS複合プロセスを利用したナノ積層皮膜は、ハード構成およびそれを利用した独自の皮膜設計がユニークであり、他に類を見ないオンリーワン技術であると考えている。本稿では切削工具に使用される代表的な硬質皮膜として、代表的な気相コーティング方法であるAIP(Arc Ion Plating)法で合成した(Ti,Al)N膜、および当社で開発した多成分系の窒化物皮膜である(Ti,Cr,Al,X)N(X:Si,Y),ならびにAIP+UBMS(Unbalanced Magnetron Sputtering)複合成膜で形成したナノ積層皮膜を開発例として取上げ、その特性を解説する。

1. 硬質窒化薄膜の成膜方法(AIP, AIP+UBMS複合成膜法)

AIP法は低電圧、大電流を特徴とする真空アーク放電を利用したPVD法(物理的気相成膜法:Physical Vapor Deposition)の一つであり、数十~数百Aの大電流アーク放電による高速成膜と蒸発元素の高いイオン化率により緻密な硬質皮膜を形成することができる⁵⁾。真空中におけるアーク放電の電子放出点はカソードスポットと呼ばれ、カソード(ターゲット)上をランダムに移動しながら放出点近傍のターゲット原子をジュール加熱によって溶解・蒸発させる。AIP法はその成膜速度の速さと高品質な膜が形成できることから、切削工具を中心にピストンリングなどの自動車部品への耐摩擦コーティングに多用されている。一方でアーク法では、カソードスポット周囲の溶解領域中心部において原子蒸発に伴う体積変化が生じる。その時の圧力によって飛散した熔融液滴(マクロパーティクルと呼ばれている。以下,MPsという)が基板に付着し、基板の面性状を劣化させるという問題点がある。アーク放電の実体はカソードからアノードに向かう電子流であることから、外部からの電磁的な作用によってカソードスポットの動きに影響を与えることが可能である。当社ではターゲットの放電面に対して、垂直磁場を印加することでカソードスポットの移動を高速化するとともに、スポットを複数個に分裂させることが可能であることを見だし、MPsの放出を著しく低減したアーク蒸発源を上市している⁵⁾。

マグネトロンスパッタリング法の一つであるUBMS法は、プレーナマグネトロンの磁場強度を意図的に非平衡(アンバランス)に制御したものであり、基板近傍でのプラズマ密度を高めることで膜成長時のイオンアシスト効果を増大したものである。当社が上市している

UBMS装置は、主に機械部品などのしゅう動部品に用いられる代表的な低摩擦係数膜であるDLC(Diamond Like Carbon)膜の形成に使用されている。UBMSを含むマグネトロンスパッタリング法はAIPとは対照的な高電圧、低電流の面放電であり、AIPでは放電が困難なW, Taなどの高融点材料やB₄C, TiB₂などのセラミック材料を成膜することができる。当社では相補的な関係にあるAIPとUBMS蒸発源を組合せることで新たな硬質皮膜を開発できることに着目し、AIP+UBMS複合成膜装置を上市した⁶⁾。AIP+UBMS複合成膜装置は特性が異なる蒸発源の同時放電により、AIP法により高速で硬質窒化膜を形成しながらAIP法では蒸発困難な元素をUBMS蒸発源で同時に成膜することが可能であり、特徴的な構造を有するナノ積層膜を形成することができる。

2. 切削工具用皮膜に要求される特性

2.1 耐摩擦性

切削工具の摩擦は複雑な現象であり、切削条件によって機械的摩擦(アプレシブ、疲労)や化学的摩擦(酸化、凝着、拡散など)が複合した形で進行する。機械的摩擦の代表的な例であるアプレシブ摩擦は、表面の突起同士の間による突起の脱落、あるいは界面に存在する硬質粒子の掘起し作用によるものであり、その摩擦量Vは一般的に、Archardらによる次式(1)に従うことが知られている⁷⁾。

$$V = K \cdot w \cdot s / H \dots\dots\dots(1)$$

ここで、Kは比例定数、w,s,Hはそれぞれ垂直荷重、滑り距離および硬さである。式(1)より、アプレシブ摩擦を抑制するには表面硬さ(=皮膜硬さ)を増加させることが有効であることが分る。切削工具に使用される硬質窒化膜は、TiNの場合ではバルクの状態で20GPa程度の硬さ⁸⁾を示す高硬度の物質が用いられる。最近の切削工具用の皮膜はベースとなる材料に異なる化合物を複合的に添加し、固溶硬化、析出硬化あるいは結晶粒の微細化による硬化などの異なる機構を組合せることにより、高い耐アプレシブ摩擦性を有する多成分系の新たな複合皮膜を合成することに成功している。

2.2 耐酸化性・熱安定性

化学的摩擦は、切削工具などのように高速でしゅう動摩擦が起こる場合、摩擦発熱による温度上昇で生じる酸化現象と強く関連している。表面に生成した酸化物は、前述のアプレシブ摩擦により脱落し、新生面の露出と新たな酸化のサイクルを繰り返す。このように、酸化とアプレシブ摩擦との組合せによって摩擦が加速される現象を酸化摩擦と呼ぶ。

ただし、いったん酸化物が生成された場合においても、その後の摩擦の進行は、酸化物の表面への密着性、下地との熱膨張率差、融点、機械的特性などの種々の因子に影響される。このため、条件によってはしゅう動時の摩擦発熱により保護性の高い酸化物が生成され、逆に摩擦を抑制する場合があることも報告されている。しかし、基本的には酸化開始温度が高い物質の方が酸化摩擦を抑制できることは言うまでもなく、切削工具などの耐

摩耗用途においては硬さと同時に耐酸化性を向上させることが有効な耐摩耗性向上の方法である。

また、耐酸化性だけではなく、高温における結晶構造の変化など熱安定性を向上させることも必要である。耐熱性や耐酸化性を向上させる試みは既に航空機用耐熱合金で盛んに検討されている。Fe-Co-Ni 基超合金に Cr, Al, Si, Y を添加することによって耐酸化性が著しく改善されることが報告されている⁹⁾ ほか、硬質窒化物皮膜においても同様の手法が検討されている。

3. AIP 法で形成した (Ti, Al)N および高 Al 含有 (Ti, Cr, Al, X)N (X: Si, Y) 膜の特性

図 2 に Al 量の異なる (Ti_{1-x}Al_x)N 膜における Al 量 x と皮膜の硬さの関係を示す¹⁰⁾。(Ti_{1-x}Al_x)N 膜においては Al 量が約 60mol% 以下の領域では、皮膜の硬さは Al 量にほぼ比例して高くなり、Al を添加していない TiN の約 20GPa に対して、x = 50 ~ 60mol% の領域では 30GPa にも達する硬さが得られている。(Ti, Al)N の基本骨格は TiN に代表される立方晶岩塩型構造 (B1) であり、(Ti_{1-x}Al_x)N 中においては Ti の位置を Al がランダムに置換した構造、すなわち TiN と立方晶 AlN の混合物といえる。元来、AlN は標準状態では六方晶ウルツ型構造 (B4) が安定相であり、立方晶構造は高圧下でのみ報告され、準安定状態とされている^{11), 12)}。このため、(Ti, Al)N 皮膜では準安定な立方晶 AlN を TiN の立方晶格子中に固溶させることで実現している。TiN の格子定数は標準状態で 0.424nm であるが、立方晶の AlN は 0.412nm である。両者には 10% 程度の不整合があり、この格子定数の不整合による固溶硬化が (Ti, Al)N 系において高い硬さが得られる理由の一つと考えられている。このような格子定数の異なる化合物の組合せを利用して複合硬質化合物を形成する例は、(Ti, Zr)N¹³⁾ や (Ti, V)N 系¹⁴⁾ でも報告されている。(Ti, Al)N 膜の場合には Al 量が 60mol% を超えると硬さの急激な低下が認められる。これは、Al 量が低い状態では TiN の格子中に準安定な状態で固溶している立方晶 AlN が本来の安定相である軟質な六方晶として析出するためである^{15), 16)}。このように、準安定相を含む複合窒化物では結晶構造の転移により機械的特性が

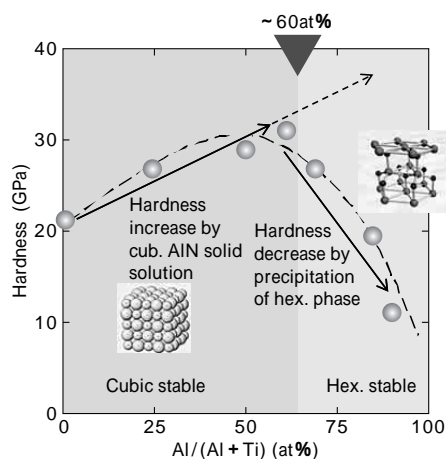


図 2 (Ti_{1-x}Al_x)N 膜における Al 量 x と皮膜の硬さの関係

Fig. 2 Relationship between Al content x and hardness of (Ti_{1-x}Al_x)N coating

大きく変化することから、転移が生じない臨界組成を予測することが重要である。巻野らは、先述の B1 構造を有する主な遷移金属窒化物に関して B1 構造 AlN の固溶度をバンドパラメータによる理論計算から導出している(表 1¹⁷⁾)。

バンドパラメータ法による予測によれば (Ti, Al)N 膜における B1 型 AlN の最大固溶量は 65mol% 程度であるが、CrN では 77mol% と最も高い固溶限界を有しており (Ti, Al)N 膜の Ti の一部を Cr に置換した (Ti, Cr, Al)N 皮膜では立方晶 B1 型構造がより高い AlN 固溶量で実現できる可能性が示唆されている。

そこで本研究では、従来の (Ti, Al)N 膜よりも高い AlN 固溶領域で B1 型構造を有する硬質窒化物膜を形成することを目的に、AIP 法で Al 含有量の異なる (Ti, Cr, Al)N の成膜を実施した¹⁸⁾。

図 3 に Al 量を 73mol% までの範囲で数種変化させて AIP 法で合成した (Ti, Cr, Al)N および (Ti, Al)N 膜の X 線回折パターンを示す。(Ti, Al)N の場合には、基板 (超硬合金) からの回折線のほかには立方晶 B1 型構造の (111) 及び (200) 面からの回折線のみが観察される。(Ti, Cr, Al)N の場合にも Al 量が 73mol% までの組成において立方晶 B1 型構造以外の回折線は観察されない。(Ti, Al)N の場合には Al 量 60mol% 近傍で立方晶 六方晶の相転移が生じるのに対して、(Ti, Cr, Al)N では Cr の添加によって立方晶 AlN を固溶できる領域が拡大したことが確認できる。

図 4 は (Ti, Cr, Al)N の 3 元系窒化物の状態図をバンドパラメータ法による立方晶 / 六方晶の境界とともに示

表 1 B1(NaCl)型遷移金属窒化物に対する B1 構造 AlN の固溶度 (mol%) (参考文献 17 より抜粋)

| 溶質窒化物 | TiN | VN | CrN | ZrN | NbN | HfN | WN |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| AlN | 65.3 | 72.4 | 77.2 | 33.4 | 52.9 | 21.2 | 53.9 |

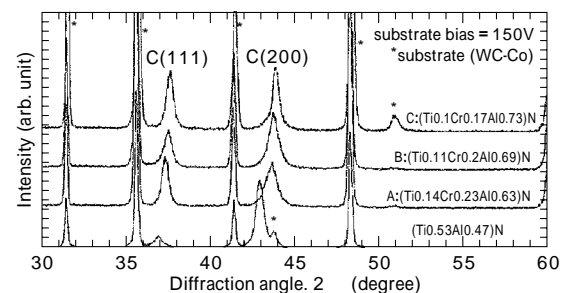


図 3 Al 量の異なる (Ti, Cr, Al)N および (Ti, Al)N 膜の X 線回折パターン

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of (Ti, Al)N coating and (Ti, Cr, Al)N coating with different Al content

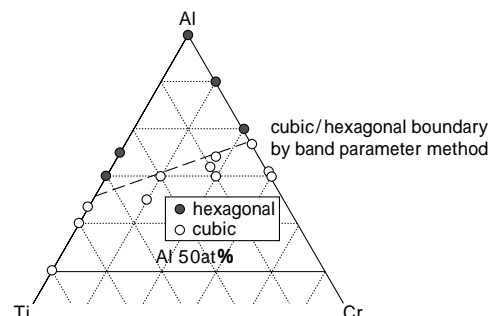


図 4 (Ti, Cr, Al)N の 3 元系窒化物の状態図

Fig. 4 Ternary phase diagram of (Ti, Cr, Al)N

したもので、図中の点は筆者による実験および文献のデータを六方晶/立方晶の結晶構造別に表示したものである。バンドパラメータ法による理論予測と実験結果による立方晶/六方晶の転移境界はよく一致していることがわかり、バンドパラメータ法はこのような結晶構造の転移挙動を予測するのに有効な手法といえる。

本組成設計により得られた(Ti, Cr, Al)N膜では約35GPaの硬さが得られており、Al量を増加しながらも立方晶の結晶構造を保持することで図2に示した(Ti, Al)Nより高い硬さが得られる。このように、組成によって結晶構造が変化する化合物である(Ti, Al)Nの場合には、相転移境界近傍の組成であるAl量55mol%における結晶粒径は10~20nmと極めて微細になっており、この結晶粒の微細化が高い機械的強度が得られる要因と報告されている¹⁶⁾。また、相転移直前の組成(Al量0.55)では皮膜中に微細な六方晶AlNの析出が認められ、六方晶AlNの析出による結晶粒微細化が生じていることが示唆される。Musilらは、このような組織はヤング率や硬度の異なる物質を組合せたナノコンポジット膜であると提唱し、立方晶の(Ti, Al)Nマトリックス中に微細六方晶AlN結晶が析出した時に最も高い機械的強度が得られるとしている¹⁹⁾。

(Ti, Cr, Al)N膜の場合にも、最高硬さが得られるのは立方晶-六方晶の相転移境界近傍である。図5には(Ti_{0.1}Cr_{0.2}Al_{0.7})N膜の断面高分解能TEM像および電子線回折図形を示す。(Ti_{0.1}Cr_{0.2}Al_{0.7})N膜は直径が数十nm程度の微細な柱状の結晶からなるモフォロジーを示している。電子線回折パターンからは、主たる結晶相が立方晶B1構造であることが分かるが、非常に微弱な六方晶B4型に起因する回折線が観察され、結晶粒の微細化には微量に析出した六方晶が寄与していることが示唆される。

図6は筆者らの実験結果で、炭素鋼を(Ti, Al)Nコート工具でドライ切削後に、刃先の摩耗面に観察された酸化皮膜の断面TEM像を示している²⁰⁾。最表面には80nm程度のほとんど純粋なAl酸化皮膜が形成されていることが分かる。(Ti, Al)N膜のAl添加による耐酸化性改善の機構は、Alの酸化物は形成の自由エネルギーが負の大きな値を取ることから、高温酸化雰囲気において優先的に酸化されて、皮膜最表面に緻密な保護性の高い酸化皮膜を形成することで説明されている²¹⁾。注目すべきはAl酸化膜がコランダム構造の結晶質(アルミナ)となっ

ている点であり、アルミナの生成条件を考えると切削中の皮膜最表面の温度は1,000℃付近であると推定される。このような切削時の高温による皮膜の劣化を抑制するために求められる重要な特性が耐酸化性である。図7にTiNおよびAl量の異なる(Ti, Al)N膜の大気中における酸化重量曲線を示す。(Ti, Al)N膜の場合にはAl量の増加とともに耐酸化性の指標である酸化開始温度が増加する一方、前述のようにAl量を立方晶-六方晶の相境界を越えて添加することは機械的特性(硬さ)の著しい低下につながることから、(Ti, Al)N 2元系皮膜の場合にはこれ以上の耐酸化性の改善が困難である。これに対して(Ti, Cr, Al)N膜の場合には、Crの添加により立方晶構造を保ちつつAl量の増加を可能にしていること、Tiの一部をより耐酸化性を向上させる効果の高いCrで置換していることでより高い耐酸化性を実現している。図8に1,000℃×1時間大気酸化後の(Ti, Al)Nおよび(Ti, Cr, Al)N膜の表面のSEM写真およびオージェ分光(AES)で測定した表面近傍の酸素プロファイルを示す。(Ti, Al)Nの場合には最表面での酸化が進行し、粒状の粗大な酸化物が認められるのに対し、(Ti, Cr, Al)N

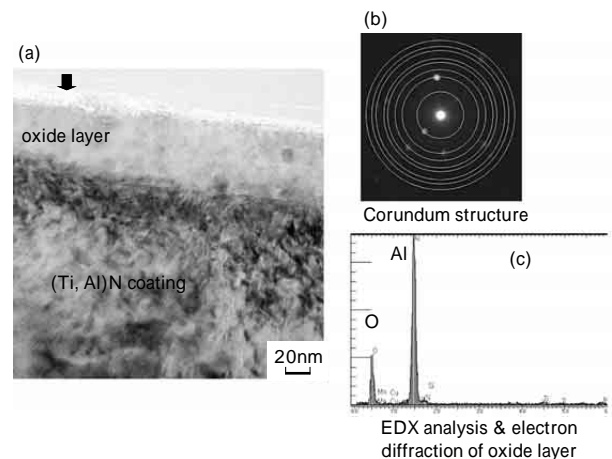


図6 (Ti, Al)Nコート工具のドライ切削後、刃先の摩耗面に観察された酸化皮膜の(a)断面TEM像(b)電子線回折パターンおよび(c)EDXによる組成分析結果
Fig. 6 (a) TEM image, (b) electron diffraction pattern and (c) EDX element analysis of a oxide layer formed on worn surface of a (Ti, Al)N coated endmill after the dry machining

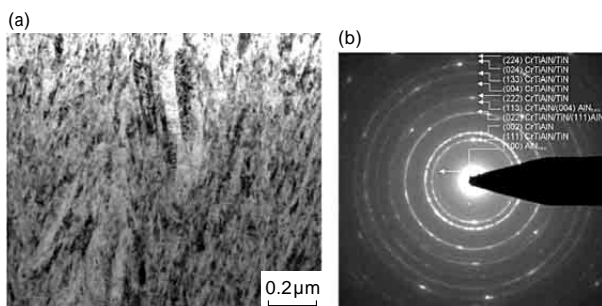


図5 (Ti_{0.1}Cr_{0.2}Al_{0.7})N膜の(a)断面TEM像および(b)電子線回折図形
Fig. 5 (a) Cross-sectional TEM micrograph and (b) electron diffraction patterns of (Ti_{0.1}Cr_{0.2}Al_{0.7})N

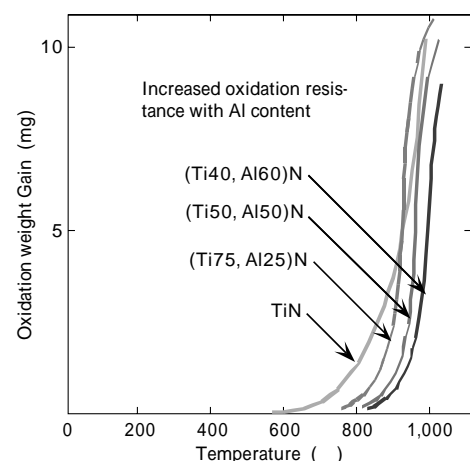


図7 TiNおよびAl量の異なる(Ti, Al)N膜の大気中における酸化重量曲線
Fig. 7 Oxidation weight gain curves of TiN and (Ti, Al)N coating with different Al content

では微細な針状酸化物が認められるのみであり, AES で測定した O のデプスプロファイルよりも (Ti, Cr, Al)N 膜表面に形成された酸化層の厚みは (Ti, Al)N のその約 1 / 2 である。添加元素によって (Ti, Cr, Al)N 膜のさらなる耐酸化性の改善を検討したのが Si および Y 添加膜である。Si, Y などの酸化物は, Al の酸化物に比べて形成自由エネルギーが負のより大きな値を取ることから, 耐酸化性の改善が期待できる。図 9 に (Ti, Al)N, (Ti, Cr, Al)N 膜および (Ti, Cr, Al, Si, Y)N 膜の 1,200 までの乾燥空気中における酸化重量増加曲線を示す。

(Ti, Al)N, (Ti, Cr, Al)N 膜では温度 900, 1,000 で酸化重量の急激な増加が認められるが, Si + Y 添加品では 1,200 までの温度域において顕著な酸化挙動が観察されない。Si + Y の添加による耐酸化性の改善メカニズムを酸化膜表面の TEM 観察により実施した結果, 最表面およびその下の酸化層と酸化されていない皮膜との界面には Si が濃化しており, この Si 濃化層が前述の拡散防止層として作用していることが判明した。しかし, TEM

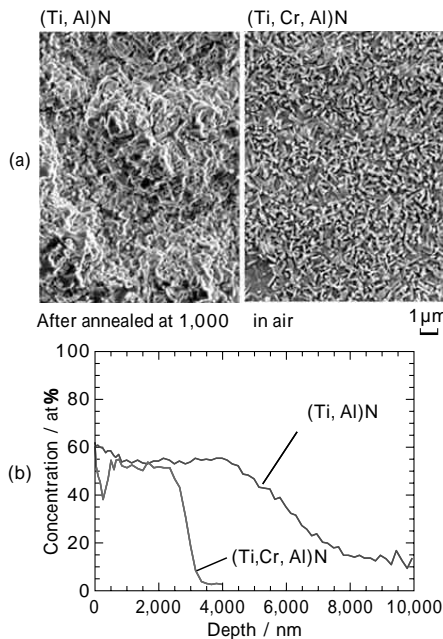


図 8 1,000 × 1時間大気酸化後の (Ti, Al)N および (Ti, Cr, Al)N 膜の (a) 表面 SEM 像および (b) オージェ分光 (AES) で測定した表面近傍の酸素プロファイル

Fig. 8 (a) Surface SEM image and (b) depth profile of (Ti, Al)N and (Ti, Cr, Al)N coating after annealed in air for 1 hour

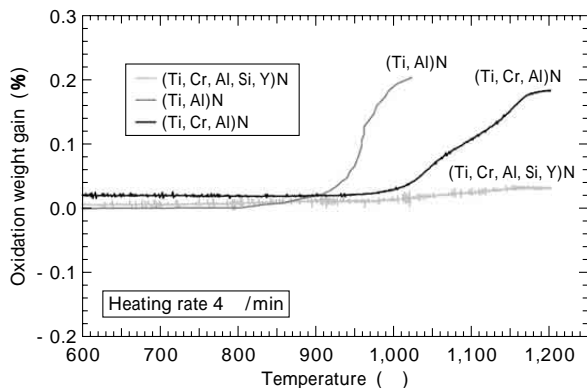


図 9 (Ti, Al)N (Ti, Cr, Al)N 膜および (Ti, Cr, Al, Si, Y)N 膜の 1,200 までの乾燥空気中における酸化重量増加曲線

Fig. 9 Oxidation weight gain curves of (Ti, Al)N, (Ti, Cr, Al)N and (Ti, Cr, Al, Si, Y)N up to 1,200

観察の結果からは酸化皮膜中に Y の濃化した部分は認められない。Y は膜中において酸素や皮膜構成元素の拡散経路である柱状晶の粒界に析出・濃化して拡散を抑制するとの報告⁹⁾もあり, Y による耐酸化性向上のメカニズムに関しては今後のさらに詳細な調査を必要とする。また Si や Y に関しては添加により (Ti, Cr, Al)N の結晶粒が微細化することも分かっており²²⁾, 耐酸化性ととも機械的特性にも影響を与えることを明らかにしている。

4. AIP + UBMS 複合プロセスで形成したナノ積層膜の特性

AIP + UBMS 複合プロセスによるナノ積層膜は, アークとスパッタ蒸発源の同時放電と基板の回転を利用して形成される⁶⁾。本研究では, アーク蒸発源に Ti-Al ターゲットを取付け, UBMS 蒸発源に Si, B₄C あるいは W を取付けて Ar-N₂ 雰囲気中で放電させることで (Ti, Al)N 膜と SiN あるいは WN とのナノ積層皮膜を形成し, 膜特性を調査した例を紹介する。図 10 にこれらのナノ積層皮膜の断面 TEM 像を示す。(Ti, Al)N/SiN ナノ積層膜の場合には, UBMS 蒸発源により形成される層は非晶質の Si-N 層である。図 11 には (Ti, Al)N/SiN ナノ積層膜の高分解能 TEM 像を示す。非晶質の Si-N 層により (Ti, Al)N 膜の結晶粒が成長方向に分断されていることが分る。すなわち, 成長方向の結晶粒の大きさを積層周期と同じ大きさに制御可能であることが分る。これに対して, W の場合には WN 膜は (Ti, Al)N と同じく立方晶岩塩型の結晶構造を取り得ることから, ナノ積層皮膜を形成しても結晶は垂直方向に連続的にエピタキシャルで成長する。(Ti, Al)N/SiN および (Ti, Al)N/WN ナノ積層膜を形成する際, UBMS 蒸発源に投入する電力を変化させて UBMS 層の厚みを変化させたときの X 線回折で測定した

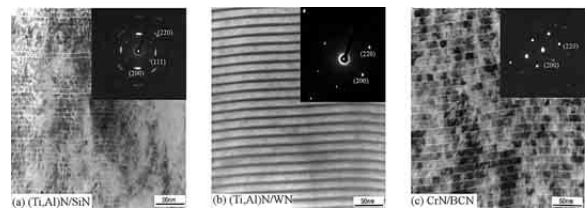


図 10 AIP + UBMS 複合プロセスで形成した各種ナノ積層皮膜の断面 TEM 写真

Fig. 10 Cross-sectional TEM micrographs of nano-multilayer coatings deposited by AIP + UBMS combined deposition process

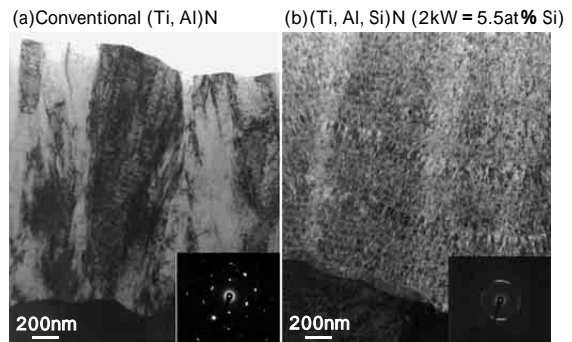


図 11 (a) (Ti, Al)N 単層膜および (b) (Ti, Al)N/SiN ナノ積層膜の断面 TEM 像

Fig. 11 Cross-sectional TEM image of (a) (Ti, Al)N monolayer and (b) (Ti, Al)N/SiN nano-multilayer coating

(Ti,Al)N 結晶粒径の変化, およびそれに伴う硬さの変化を図12に示す。(Ti,Al)N/SiN の場合であっても UBMS 層の厚みが薄い状態では結晶粒の分断効果は確認できず, (Ti,Al)N 層は連続的に成長していると推定される。UBMS 層の厚みが約 1nm 以上の状態では結晶粒径は 30nm から 10nm に減少し, それとともに著しい硬さの増加が認められる。このように, 意図的に多層膜の周期を制御することで結晶粒サイズの制御が可能であることを示している。これに対して(Ti,Al)N/WN の場合には, UBMS 層の変化に対する(Ti,Al)N 結晶粒径の変化はほとんど認められず, 結晶粒の微細化効果は生じていないことが分る。ナノ積層膜のメリットは結晶粒の微細化による機械的特性の改善だけではなく, UBMS で形成する物質を選択することで, 選択的に皮膜に機能を付与することができる点にある。前述の(Ti,Al)N/SiN 例では Si を添加することで皮膜の耐酸化性を著しく増加させることができる。図13に(Ti,Al)N 膜および(Ti,Al)N/SiN の乾燥空気中における酸化重量曲線を示す。Si を含有しているナノ積層皮膜では酸化開始温度が

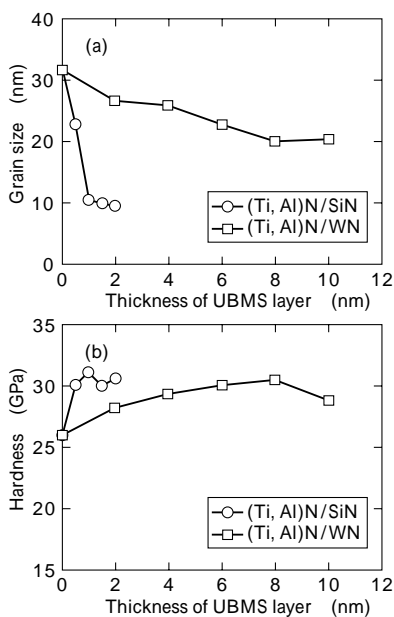


図12 (Ti,Al)N/SiN および(Ti,Al)N/WN ナノ積層膜のUBMS層厚みと結晶粒径の関係

Fig.12 Relationship between UBMS deposited layer thickness and (a) grain size or (b) hardness of (Ti,Al)N/SiN and (Ti,Al)N/WN nano-multilayer coatings

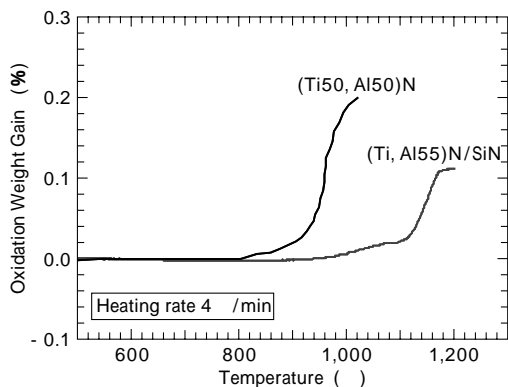


図13 (Ti,Al)N 膜および(Ti,Al)N/SiN の乾燥空気中における酸化重量曲線

Fig.13 Oxidation weight gain curves of (Ti,Al)N monolayer and (Ti,Al)N/SiN nano-multilayer coating in dry air

200 近く上昇しており, 耐酸化性の著しい改善が見られる。このほかにもナノ積層膜では UBMS 層として固体潤滑性を有する BCN 層を形成することで, ドライ環境下における低フリクションなどの機能性付与が可能である²³⁾。

5. 切削工具への適用

3章で紹介した AIP 法で形成した(Ti,Cr,Al,X)N を, 高硬度金型材の高硬度ドライ切削, およびナノ積層膜の自動車部品用鋼やチタン, インコネルなどの航空機用難削材の切削に応用した例を紹介する。

熱間工具鋼である SKD61(HRC57) による切削試験を行った。試験では(Ti,Cr,Al)N および(Ti,Cr,Al,Si,Y)N コートボールエンドミル(超合金製, 2 枚刃)を用い, 切削速度を 600m/分まで変化させた。そのときの境界部フランク摩耗と切削距離の関係を図14に示す。この条件下においては(Ti,Al)N は 200m/分を超える切削速度での試験は不可能であり, 切削初期からのフランク摩耗量の急激な増加が認められた。(Ti,Cr,Al)N の場合には 300m/分までの切削速度での試験は可能であったが, 切削長 50m 近傍で急激なフランク摩耗の増加が観察され, 工具寿命と判断された。これに対し(Ti,Cr,Al,Si,Y)N では 400m/分および 500m/分までの切削速度では切削長 100m にわたって安定摩耗領域が認められ, より高速の切削条件において工具の長寿命化が確認できた。(Ti,Cr,Al)N と同程度の工具寿命となったのが, 切削速度を倍に上げた 600m/分である。3章で述べたように Si + Y による耐酸化性の著しい増加に加えて, 結晶粒の微細化効果による機械的特性の改善が寄与していると考えられる。

つぎに, 航空機の高性能化に伴って近年その使用量が増加してきているチタン合金, および高性能ジェットエンジンの燃焼室内タービン材料に使用される Waspalloy などのいわゆる耐熱合金を被削材とし, ナノ積層皮膜を適用した工具による切削試験を行った。チタン合金のウエット旋削の場合には, 切削速度 200m/分では比較材

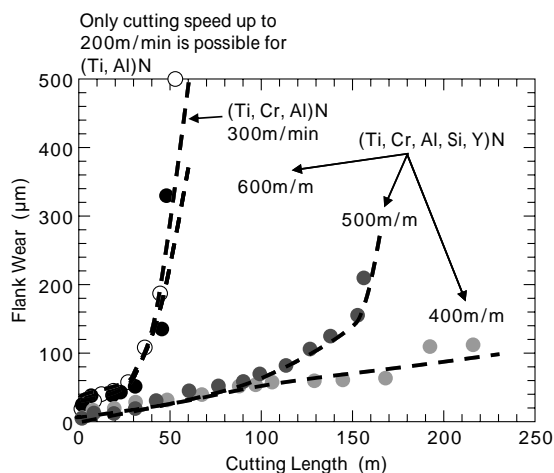


図14 (Ti,Al)N (Ti,Cr,Al)N および(Ti,Cr,Al,Si,Y)N コートエンドミルによる焼入れ SKD61 鋼のドライ切削試験結果

Fig.14 Test result of high speed dry cutting of hardened H13 die steel using (Ti,Al)N (Ti,Cr,Al)N and (Ti,Cr,Al,Si,Y)N coated square endmills

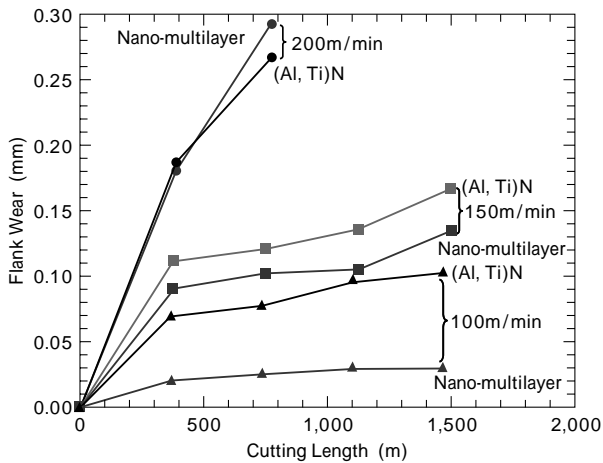


図15 AIP + UBMS 法で形成したナノ積層膜コートインサートによるチタン合金のウエットの切削試験結果

Fig.15 Test result of wet turning of Ti alloy using various nano-multilayer coatings

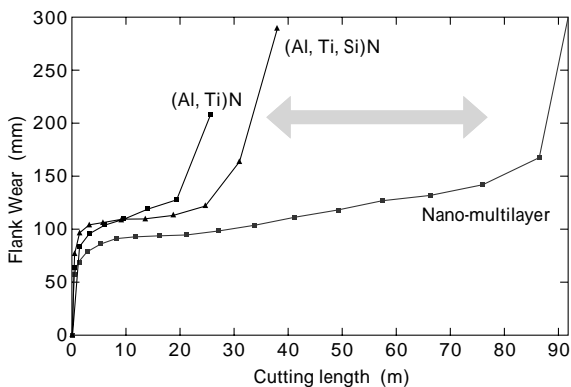


図16 AIP + UBMS 法で形成したナノ積層膜コートインサートによる Waspalloy のウエットの切削試験結果

Fig.16 Test result of wet turning of Waspalloy using various nano-multilayer coatings

として使用した (Ti, Al)N 膜と差異はほとんど認められないが, 150m / 分では摩耗量は 80% 程度に減少し, 実用切削速度である 100m / 分では摩耗量は約 1 / 3 程度まで著しい減少が認められる(図15)。また Waspalloy の場合にも比較材である (Al, Ti)N や (Al, Ti, Si)N と比べても摩耗量が急激に増加する切削長で 2 倍以上となっており(図16), ナノ積層化による耐酸化性, 潤滑性の向上による切削寿命の向上が達成されたと考える。

むすび = 本稿では, 特徴ある当社製品の PVD 成膜装置 (AIP, UBMS) で形成した多元系硬質窒化膜, ならびにナノ積層皮膜を例にとり, 近年の切削工具に必要とされる特性 (硬さ, 耐酸化性) を向上させるための膜設計手法に関して, 皮膜の組成および構造制御の観点から紹介した。

(Ti, Cr, Al, X)N 多元系窒化物皮膜についてはバンドパラメータ法に基づく Al 含有量を増加させ, 耐酸化性を

向上させつつ立方晶構造を保持して硬さを最大化する設計技術に関して述べた。また, 耐酸化性を改善させるために酸化物の形成自由エネルギーが負の大きな値を取る元素を添加し, 酸化皮膜中に拡散バリア層を形成し, 酸化速度を減少させる手法について述べた。

ナノ積層膜については結晶性皮膜と非晶質皮膜の人工積層周期を形成することで成長方向の結晶粒径を制御し, 機械特性を向上させる方法, および UBMS 蒸発源から成膜される層を選択することで特定の機能 (耐酸化性, しゅう動特性) を向上させることが可能であることを示した。

これらの設計手法により創出された皮膜は PVD 装置とともに当社の特徴ある製品 (オンリーワン製品) であり, すでに国内外の当社 PVD 装置ユーザー複数社と技術ライセンス契約の締結にいたっている。今後も PVD ユーザーの期待にこたえる新たな設計指針とより高性能・高機能な製品を開発する所存である。

本研究において断面透過電子顕微鏡像の撮影を実施いただいたカナダ・McMaster 大学 G. F.-Ravinovich 博士, ならびにスイス連邦素材研究所 (EMPA) の M. Aguirre 博士に謝意を表します。

参考文献

- 1) A. Z. Munster : Angewandte Chemie, Vol.69 (1957) p.281.
- 2) W. Schedler : Hartmetall fuer den Praktiker VDI-Verlag, Doesserdorf, (1988) p.205.
- 3) O. Knotek, W. Bosch, T. Leyendecker Surface Eng. Conf. Paper 44, Vol.III (1985) p.198.
- 4) W.D.Munz : J. Vac. Sci. Technol., A4(6) (1986) p.2717.
- 5) 高原一樹ほか : R&D 神戸製鋼技報, 50 (2) (2000) p.53.
- 6) 山本兼司ほか, R&D 神戸製鋼技報, 55 (1) (2005) p.2.
- 7) J. F. Archard : Contact and rubbing of flat surfaces, J. Appl. Phys., 24 (1953) pp.981-988.
- 8) H. Holleck : J. Vac. Sci. Technol., A4 (6) (1986) p.2661.
- 9) B. A. Pint : Oxid. Met., 45 (1996) p.1.
- 10) T. Ikeda et al. : Thin Solid Films, 195 (1991) p.99.
- 11) P. E. Van Camop et al. : J. T. Devrese Phys. Rev.B, 44(1991) p.9056.
- 12) M. Ueno et al. : Phys. Rev.B, 44 (1992) p.10123.
- 13) H. Randhana et al. : J. Vac. Sci. Technol. A6(3) (1988) p.2136.
- 14) O. Knotek et al. : Materials Science Forum, 246 (1997) p.29.
- 15) A. Kimura et al. : Surf. Coat. Technol., 120-121 (1999) 438.
- 16) 南波直美ほか : 表面技術協会 93 回講演大会予稿集, 21A-1, p.44.
- 17) 巻野勇喜雄 : までりあ, 第 36 巻 (1997) p.996.
- 18) K. Yamamoto et al. : Surf. Coat. Technol., 174/175 (2003) p.620.
- 19) J. Musil et al. : Thin Solid Films, 365 (2000) p.104.
- 20) K. Yamamoto et al. : presented at Plasma Surface Engineering, Garmisch Parten-Kirchen, 2008-09-15/19, EFDS.
- 21) W. D.Munz : J. Vac. Sci. Technol., A4 (6) (1986) p.2717.
- 22) K. Yamamoto et al. : Surf. Coat. Technol., 200 (2005) p.1383.
- 23) K. Yamamoto et al. : Sur. Coat. Technol., 201 (2007) p.5244.