



Title	切削工具用被膜材料の高性能化に関する研究
Author(s)	福井, 治世
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27564
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

平成 16.3.9.5

博士学位論文

切削工具用被膜材料の高性能化に関する研究

福 井 治 世

2013年1月

大阪大学大学院工学研究科

博士学位論文

切削工具用被膜材料の高性能化に関する研究

福 井 治 世

2013年1月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第1章 緒論	1
1-1 本研究の背景.....	1
1-2 従来コーティング技術.....	3
1-3 本研究の目的.....	9
1-4 本論文の構成.....	10
1-5 参考文献.....	11
第2章 TiAIN 膜の基板バイアス電圧による微細構造と圧縮残留応力制御	12
2-1 緒言.....	12
2-2 実験方法.....	13
2-2-1 成膜方法.....	13
2-2-2 機械的物性評価.....	14
2-2-3 結晶配向性および微細組織評価.....	15
2-2-4 残留応力の深さ方向分布評価.....	15
2-2-5 切削性能評価.....	16
2-3 実験結果.....	17
2-3-1 機械的物性評価結果.....	17
2-3-2 結晶配向性および微細組織評価結果.....	19
2-3-3 残留応力の深さ方向分布評価結果.....	22
2-3-4 切削性能評価結果.....	25
2-4 考察.....	26
2-5 結言.....	31
2-7 参考文献.....	32
第3章 AlCrN 膜の切削工具への適用	34
3-1 緒言.....	34
3-2 実験方法.....	36
3-2-1 成膜方法と物性評価.....	36
3-2-2 切削性能評価.....	38

3-3 実験結果.....	38
3-3-1 物性評価結果.....	38
3-3-2 切削性能評価結果.....	39
3-4 考察.....	42
3-5 結言.....	44
3-6 参考文献.....	44
 第4章 AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の切削工具への適用	47
4-1 緒言.....	47
4-2 実験方法.....	49
4-2-1 成膜方法と物性評価.....	49
4-2-2 圧縮残留応力と微細構造評価.....	50
4-2-3 切削性能評価.....	51
4-3 実験結果.....	52
4-3-1 物性評価結果.....	52
4-3-2 圧縮残留応力と微細構造評価結果.....	54
4-3-3 切削性能評価結果.....	59
4-4 考察.....	60
4-5 結言.....	65
4-6 謝 辞.....	66
4-7 参考文献.....	66
 第5章 DLC 膜のアルミニウム合金ドライ切削工具への適用.....	67
5-1 緒言.....	67
5-2 実験方法.....	69
5-2-1 成膜方法と物性評価.....	69
5-2-2 ピン・オン・ディスクしゅう動評価.....	71
5-2-3 切削性能評価.....	72
5-3 実験結果.....	73
5-3-1 物性評価結果.....	73
5-3-2 ピン・オン・ディスクしゅう動評価結果.....	77

5-3-3 切削性能評価結果.....	77
5-4 考察.....	88
5-5 結言.....	92
5-6 参考文献.....	93
第6章 総括.....	94
参考文献	99
謝辞.....	100
本研究に関する発表論文.....	101
本研究に関する関連論文, 著書および技術紹介	102
本研究に関する学会口頭発表.....	103
本研究に関する受賞.....	105

第1章 緒論

1-1 本研究の背景

切削加工は機械加工の1つであり、工具と被削材の間に相対運動を与えて切れ刃先端近傍で不要部分を切りくずとして除去して新生面を創成し所要の寸法、形状を創り出す過程である。他の機械加工に比べて高精度と高能率を兼ね備えフレキシビリティが高いことが特長である。Fig. 1-1に示すように、切削工具と被削材が接触する加工点近傍の微小な領域に集中して多くの機械的エネルギーが消費されるため、その領域での応力やひずみ、温度などは非常に高い値となる。これらは切削工具や切りくずにとっての内部ないしは外部環境と言えるが、上田ら¹⁾はこのような加工点近傍の力学的・熱的環境の特徴として、①大変形（ひずみ1～）、②高速変形（ひずみ速度 $10^5/\text{sec}$ ～）、③高圧（1～2 GPa）、④高温（～1000 °C）の4点を挙げており、これらが切削加工の重要な特殊性と指摘している。さらに、切削過程、ツーリングあるいは工作機械が原因となる振動も生じやすく、切削工具は非常に極端な環境下で使用されていると言える。

こうした過酷な使用環境に加えて、切削加工にも利便さや経済利益の追求のみではなく「グリーンマニュファクチャリング」というキーワードで示される、環境調和型循環社会実現に向けトータルライフサイクルコスト低減が要請されている²⁾。これを切削加工に当てはめるとCO₂排出量の削減、すなわち消費電力の削減が課題となっている。消費電力の削減については、高速・高能率加工による加

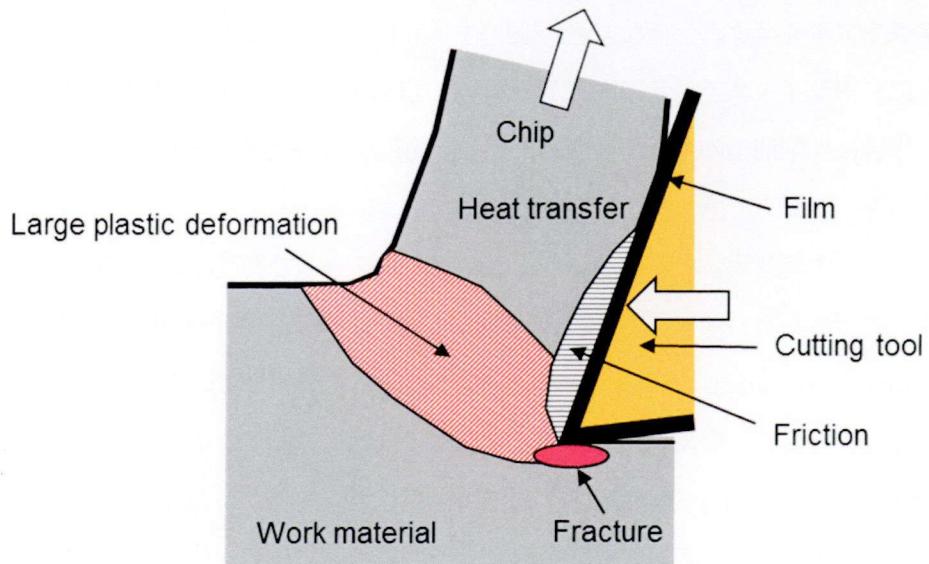


Fig. 1-1 Schematic illustration of plastic deformation on machining.

工時間短縮、工作機のダウンサイ징や生産工程の集約化・フレキシブル化などが重要であるが、切削加工で最も電力を消費すると言われているのは切削油剤の供給工程であり³⁻⁴⁾、これが不要となれば大きく地球温暖化防止に貢献できることに加えてオイルミスト飛散などによる作業環境悪化も抑制することができ、人体への負荷低減にも役立つ。

しかしながら、切削加工で用いられる切削油剤には、①切削工具と被削材との間の潤滑作用、②加工によって発生する熱を奪う冷却作用、③切りくずを加工点から洗い出す排出作用、④工作物および機械の防錆作用などがあり、切削点での現象のメカニズムから考えると、現在要請されているドライ加工やニアドライ加工実現に対する障壁は高く、切削工具にとって非常に不利な加工システムである。

切削油技術研究会が2000年に行ったアンケート調査結果(機械加工を行う日本の主要メーカー89社149名からの回答結果をまとめたもの)では⁵⁾、現状のドライ・ニアドライ加工比率は加工法別でフライス加工が35%，エンドミル加工が28%，旋削加工が22%，被削材別では鋳鉄加工が23%と比較的高いことがわかる。一方、鋳鉄以外の歯切り、ブローチ、研削ではドライ・ニアドライ加工がほとんど採用されていない。これは、フライスやエンドミル加工のような断続切削においては切削油剤を用いると熱衝撃のため熱亀裂が発生して工具寿命が短くなる場合があり、また他の加工方法に比べ主に連続加工である旋削加工ではすくい面の3次元形状を有するチップブレーカによって切りくず処理が比較的容易なことから、ドライ加工が採用されているものと考える。

しかし、Fig. 1-2に示すように鋼加工を例に1993年からの切削油剤の使用比率の変化⁵⁾を見ると、1993年も2000年も87%を超えて切削油剤が使用され、切削油剤は必要不可欠でありドライ化が進展しているとは言い難い。むしろ不水溶性切削油剤が減少し、水溶性油剤に移行していると言える。この傾向は鋳鉄やアルミニウム合金など他の被削材の加工でも同様に見られる。

このように、ドライ・ニアドライ加工が要望されてはいるが、切削加工における高能率や低コストを追求する場合に切削油剤の果たす役割は大きく、的確な油剤の選定と適切な使用量の決定が消費電力削減と環境保全の観点で重要となってきている。

また「サステイナビリティ: Sustainability」というキーワードで表現される、環境規制と資源の有効利用に関する課題もある。例えば、電気・電子機器に使われる有害物質の使用規制(EUにおけるRoHS指令: Restriction of Hazardous Substances)で、鉛(Pb)の使用を規制している。切削加工では直接この規制には当たらないものの、今後、使用材料、油剤などが規制対象となりうる可能性は十分ある。鉄鋼材料や銅合金に含まれる鉛は切削加工において快削性を付与するが、近年、上述の事情により脱Pb鋼材が使われ始め工具寿命が著しく低下するという問題が各方面で出てきている。

加えて資源拘束の点では切削工具母材として使われる超硬合金の主原料であるタングステンの有効利用に関する課題もある。超硬合金は一般的に炭化タングステン(WC)と金属コバルト(Co)の焼結体

であるが、この超硬合金を作るための W の産地の約 66 %が中国に局在しており、2011 年時点で価格上昇が続いている。このため、使用済み工具を回収しリサイクルする試みや超硬母材に替わるセラミックス母材への転換なども検討されてはいるが、革新的なコーティング材料開発により工具の耐摩耗性を向上させ工具の長寿命化を図ることが現状では取り組むべき最たる課題である。

上述の資源・環境拘束にも関連するが、化石燃料自動車の電気自動車化を考えると現在の切削工具の自動車部品産業依存型から燃料電池、航空機や医療分野など新しい産業への転換、すなわち産業構造の「パラダイムシフト」への対応も必要である。具体的には Space Age Materials と呼ばれるチタン合金や耐熱超合金などの難削材と FRP (Fiber Reinforced Plastics), FRM (Fiber Reinforced Materials), セラミックス、アモルファス合金や高融点金属などの新素材切削への広範囲同時対応が今後ますます重要となってくる。

このように切削工具材料は高温・高圧など過酷な環境下での使用に加えて、ドライ・ニアドライ切削、高速切削や新素材切削などへの対応が求められ、とりわけ切削過程で被加工物や切りくずと接する工具最表面の被膜材料の高性能化は最も重要な課題である。まず次節において本研究で対象とする切削工具用被膜のコーティング技術に関してこれまでの研究を振り返り、近年の被膜材料の研究動向を見ていく。

1-2 従来コーティング技術

Fig. 1-3 に刃先交換型チップの工具材質別生産割合(国内)と出荷個数を示す。このデータから、コーティング超硬工具は超硬、サーメットやセラミックスに比べると幅広い加工用途に適用され、この 20

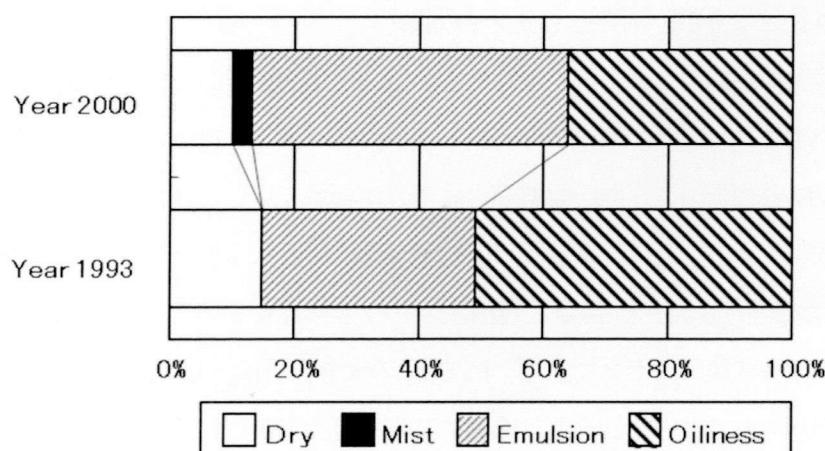


Fig. 1-2 Percentage of using cutting oil in steel machining.

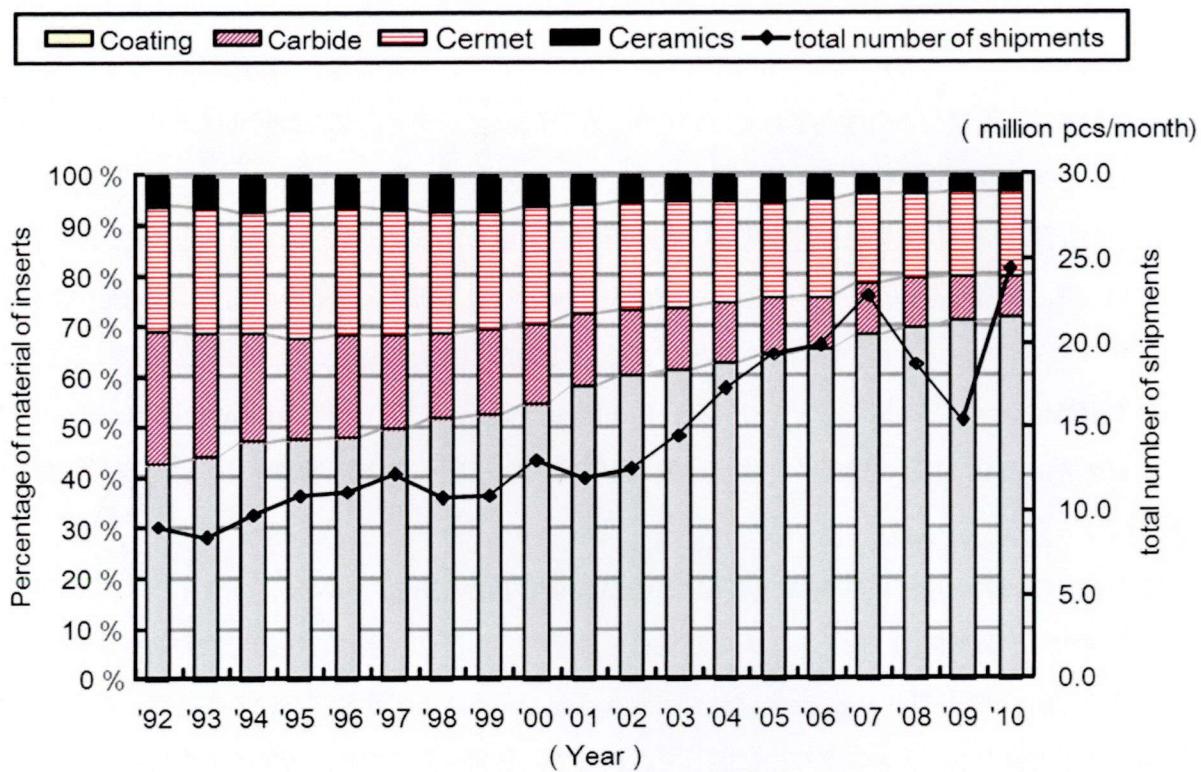


Fig. 1-3 Percentage of material of inserts and total number of shipments.

年間でその比率が 40 % から 70 % まで急増し、最も重要な工具材質となったことが理解できる。これは上述の切削工具の過酷な使用環境から考えると至極当然の結果とも言える。切削工具用コーティング被膜としては、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法と PVD (Physical Vapor Deposition) 法で成膜されるものがありそれぞれの特徴を Table 1-1 に示す。

CVD 法は PVD 法とならび、両者ともドライ成膜プロセスの一種であり、メッキなどウェットプロセスに対して環境負荷が低いことが大きな特徴である。化学的蒸着法と称される CVD 法にはプラズマ CVD 法、光 CVD 法など色々な方式があるが、超硬工具用に用いられる製法は 1000 °C 近い温度で成膜される熱 CVD 法であり、①均一な被覆と密着性が優れていること、②高純度で結晶性が高く多種多様な薄膜が成膜できること、③多層膜、厚膜が容易に得られることなどが特長である。

一方、 PVD 法は物理的蒸着法と呼ばれ、金属材料のプラズマを用いるイオンプレーティング法とスパッタリング法が主要成膜プロセスである。 PVD 法の大きな特徴として、① 600 °C 以下の低温で密着性の良い薄膜が得られること、②非常に多種の基板材質や薄膜材料が選択できること、③合金や非平衡系の化合物薄膜の成膜が可能などなどが挙げられる。

まず、セラミックス薄膜による切削工具用のコーティングは、1969 年に当時の西ドイツ Krupp 社に

Table 1-1 Comparison between CVD and PVD method.

	CVD (Chemical vapor deposition)	Physical vapor deposition)
Principle	With reactive gas at a high Temperature (thermal CVD)	Ionization of the vaporized metal atoms (Arc, Sputter, Ion beam etc.)
Coverage	Excellent	Failure
Film materials	TiC, TiN, TiCN, Al ₂ O ₃ (equilibrium)	TiN, TiCN, TiAlN, TiSiN, CrN (non-equilibrium)
Coating temperature	800 ~ 1000 °C	400 ~ 600 °C
Adhesion	Excellent	good
Stress	Tensile (~ 1 GPa)	Compressive (-2 ~ -5 GPa)
Transverse test (fracturing property)	Failure	good
Typical film thickness	~ 20 μm	~ 5 μm
Applications	Turning insert (continuous cutting, insulation efficiency), Milling insert	Milling insert, Endmill, (interrupted cutting, sharp edge), Drill

より熱 CVD 法による TiC 膜を被覆した超硬合金製切削工具で開始され、その後、国内外の超硬工具メーカーが凌ぎを削ることとなった。1970 年代に入ると TiN, TiCN 膜など Ti 系化合物膜が実用化された後、1980 年頃には κ 型の Al₂O₃ 膜が登場し、Ti 系化合物膜と Al₂O₃ 膜の積層構造が市場に浸透し今日の基本となっている。

しかしながら、Fig. 1-4 に示すように Ti 系化合物膜は 1000 °C 程度の温度で超硬合金基材上に被覆されるため、母材成分である W, C, Co などがコーティング被膜中に拡散する結果、基材/コーティング膜界面に脆化層(η 層: Co₃W₃C)が生成され、工具の耐欠損性に問題を起こす場合があった。そこで、コーティング温度を 100 °C 以上低下させた MT (Moderate Temperature) - CVD 法による TiCN 膜や α 型の Al₂O₃ 膜などが 1990 年代に開発され、脆化層の生成が大幅に低減することができ、高速・高能率加工にも対応できるようになった。現在でもなお、被膜の結晶配向性、微細構造、および TiCN 膜と Al₂O₃ 膜の各膜厚の最適化などにより切削特性向上が図られてはいるが、熱 CVD 法による新規な被膜材料は長らく登場してこなかった。しかしながら、後述の PVD コーティングでは汎用的な TiAlN 膜の研究⁶⁾が始められており今後の展開が期待される。

一方、この 1000 °C 近い高温で成膜される CVD コーティングと比較して、 PVD コーティングは 600 °C 程度でコーティングされる。そのため、一般的に被膜の基材に対する密着力が CVD コーティ

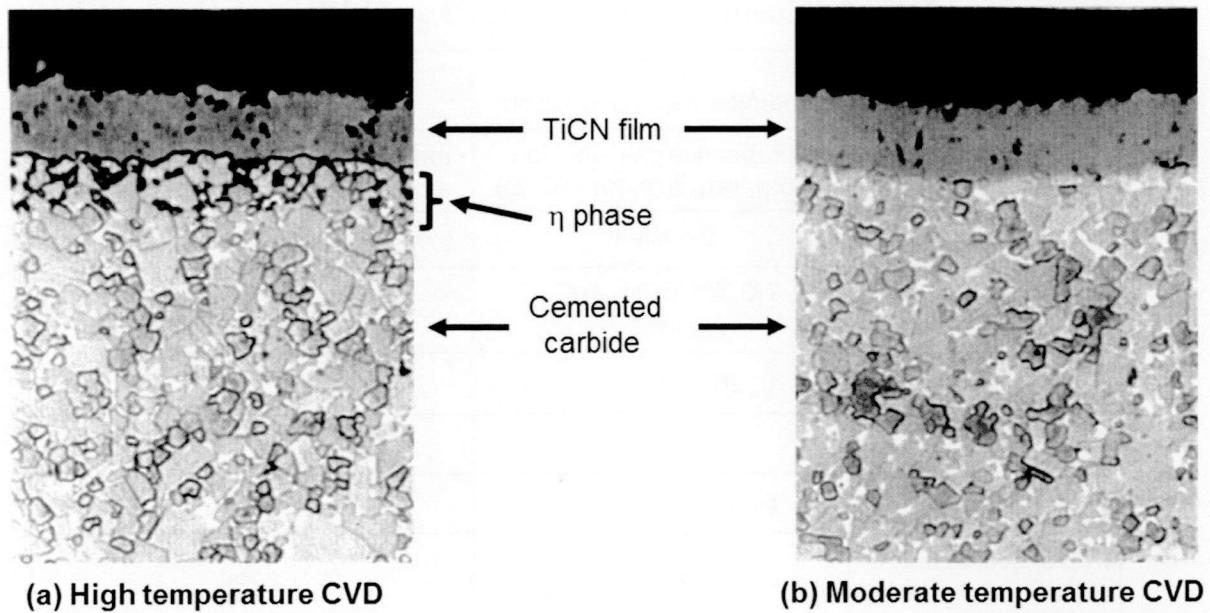


Fig. 1-4 Comparison of cross sectional SEM image with different type of CVD method.

ングに比べて低いと言われるが、圧縮残留応力が付与でき耐欠損性に優れることが最大の利点である。

この PVD コーティングは 1980 年頃に TiN 膜が開発され、CVD 法と同じように TiCN 膜を経た後、1990 年前後に新しい成膜プロセスの登場とともに、3 元系の TiAlN 膜が主流となった。 PVD コーティング材料は、成膜プロセスの進歩とともに発展を遂げており⁷⁾、TiN 膜、TiCN 膜の時代には電子ビーム式あるいはホロカソード式など、るつぼ内で原料を融解、蒸発させるタイプのイオンプレーティング法が中心であった。1990 年頃以降、カソードアーク式イオンプレーティング法⁸⁾が登場して以来、このプロセスで形成される TiAlN 膜が主流となっている⁹⁻¹⁰⁾。

その理由は 3 元系の TiAlN 膜を成膜する場合、るつぼ内で原料を融解、蒸発させるタイプの成膜法では金属元素の飽和蒸気圧が異なることにより、Ti と Al の 2 つのるつぼの使用が必要なことに加えて、その組成制御が非常に困難であるという問題があったためである。さらに、カソードアーク式イオンプレーティング法では金属イオンポンバードメントで基材表面をクリーニングした後にコーティングできることから、従来法に比べ密着力が格段に向上した点でも切削工具用コーティングプロセスとして優位性があった。またこのカソードアーク式イオンプレーティング法では、導電性さえあればどの様な組成の合金でも原料として用いることができ、加えてターゲット組成に近い値で被膜組成が得られるという特長を有することから材料選択の広いプロセスであるという点も大きな強みである。

また、3 元系の TiAlN 膜とほぼ同じ時期にカソードアーク式イオンプレーティング法で成膜された Fig. 1-5 に示す TiN/AlN 多結晶膜において、歪み整合により Fig. 1-6 に示されるように積層周期

$\lambda = 2.5 \text{ nm}$ で硬度異常が発現するとの報告があつた¹¹⁾。これは部分的に TiN 膜と AlN 膜が歪み整合し常温常圧でウルツ鉱型結晶構造の AlN 膜が積層周期 $\lambda = 2.5 \text{ nm}$ において高圧相である NaCl 構造をとることが高硬度化のメカニズムと考えられている。この報告のように必ずしもエピタキシャル膜でなくとも nm オーダーの積層構造を取ることで多結晶膜でもナノ効果は期待できることから、色々な材料系でヘテロ構造のナノ超多層膜が検討された。

次に、高硬度材料とその構造ならびに高硬度化が得られた年代を Fig. 1-7 に示す¹²⁾。上述の nm オーダーのヘテロ構造多層膜(multilayer)が得られて以降の 1995 年から硬度が 50 GPa を超えるナノ結晶と非晶質コンポジット膜構造(ナノコンポジット構造)をもつ nc-M_nN/Si₃N_x (M_n: Ti, W, V) 膜などがプラズマ CVD 法でまず研究され、nc-TiN/Si₃N_x 膜の硬度がダイヤモンドと同程度の 105 GPa に達するという報告でスパッタ法やカソードアーク式イオンプレーティング法でも広く研究され高硬度材料開発分野において大きな期待が持たれた。Fig. 1-8 に基板バイアス電圧 -50 V で成膜された Ti₅₀Al₅₀N 膜と Ti₈₀Si₂₀N 膜の膜断面 TEM (Transmission Electron Microscopy: 透過型電子顕微鏡) 観察結果を示す。Ti₅₀Al₅₀N 膜は約 200 nm の柱状組織であるのに対し、上述のナノコンポジット構造をとる Ti₈₀Si₂₀N 膜

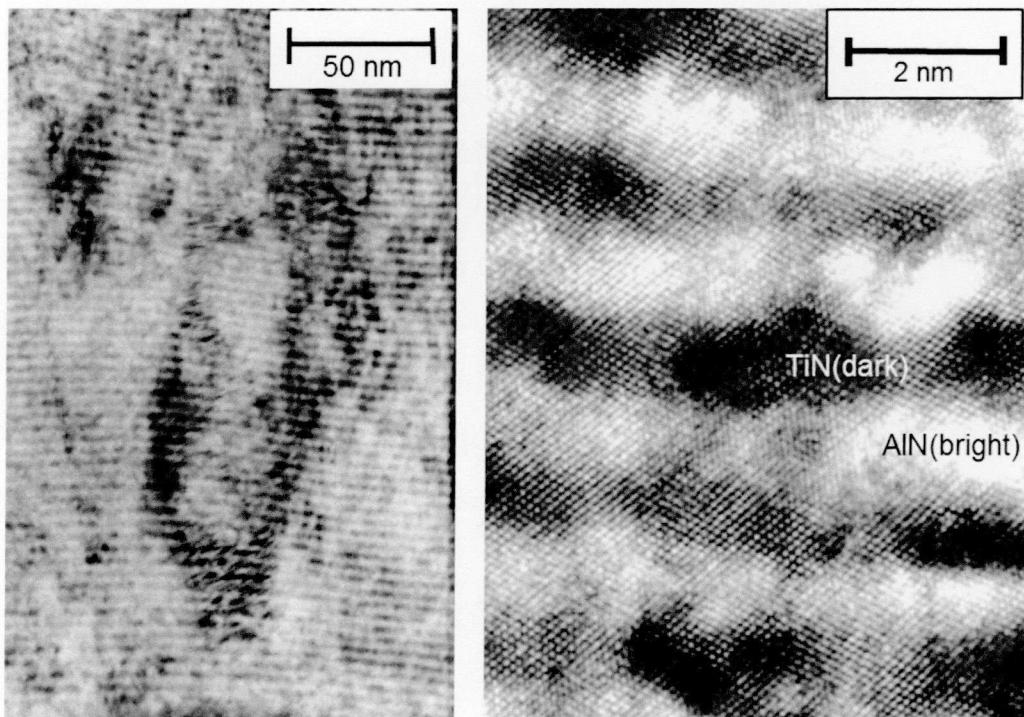


Fig. 1-5 Cross sectional TEM image of TiN/AlN nanomultilayer film.
Bright layer = AlN, dark layer = TiN.

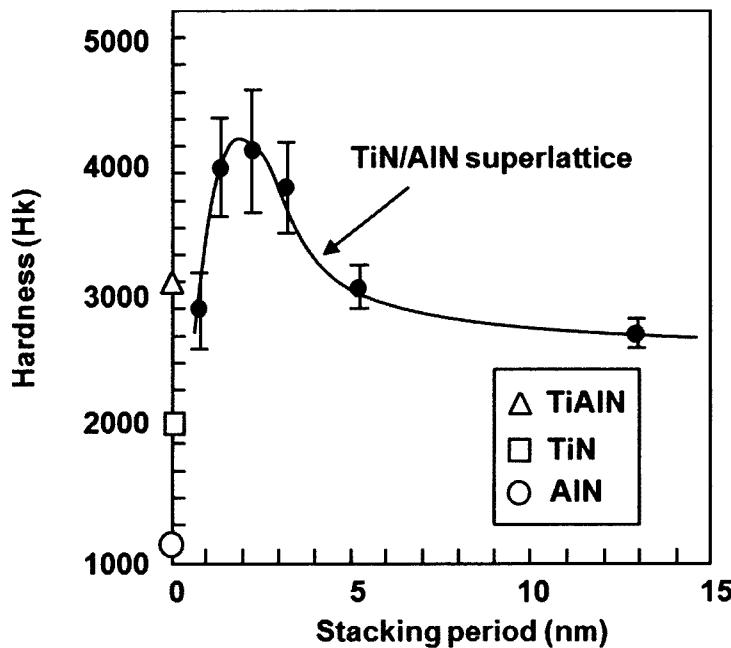


Fig. 1-6 Comparison of Hardness as a function of TiN/AlN stacking period.

は約 10 nm の針状組織であり、この非常に微細な膜組織もまた高硬度化に関連していると考えている。

PVD コーティング方法としては、上述のカソードアーク式イオンプレーティング法をとほぼ同時期にマグネットロンスパッタ法による成膜も試みられたが、この手法はカソードアーク式イオンプレーティング法と同じく材料選択の自由度が高く、加えて高周波電源あるいはパルス電源を用いれば酸化物など非導電性被膜も形成できる¹³⁻¹⁵⁾長所がある一方、イオン化率が低く膜の密着性が低いこと、成膜レートが低く生産性が低いなどの短所もあり切削工具市場への浸透は限られた。

上述のいずれの成膜法においても目的とする特性の被膜を得るには材料選択に加えて被膜の形成過程、すなわちプロセスに対する十分な理解が必要である。なぜなら形成された被膜の性質や形態は成膜条件に大きく依存しているためである。

一般に被膜の物理的(電気的、熱的、磁気的、光学的)、化学的、機械的特性はその物質の固有物性によって決まるが、同じ物質の被膜でも成膜条件によってその特性が大きく変わる。それは、その被膜の特性が結晶配向性、微細構造、組織や表面モルフォロジの影響を受けるからである。したがって、被膜の特性を制御するためには成膜プロセスは勿論のこと、その成膜条件と被膜の配向性、構造、組織や表面モルフォロジとの関係を十分に把握し、その形成の要因を解明する必要がある。

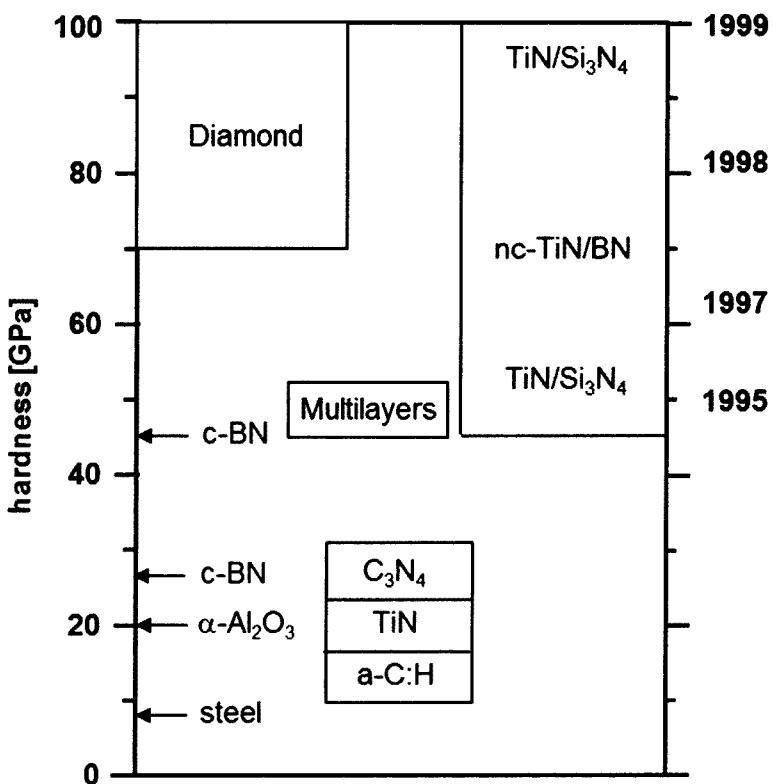


Fig. 1-7 Vickers hardness of selected materials in comparison with that of heterostructures and nanocrystalline composites (the numbers on the right hand side indicate the year when the hardness given was achieved).
Ref) S. Veprek: J. Vac. Sci. Technol. A 17(5), Sep/Oct (1999) 2402.

1-3 本研究の目的

上述のように次世代の切削工具材料創成分野では、切削油剤を削減あるいは不要とするドライ・ニアドライ切削、高速切削や新素材切削などへの対応が求められ、切削工具材料の耐摩耗性、耐欠損性、および高温での安定性向上が技術課題であり、とりわけ切削過程で被加工物および切りくずと接する工具最表面の被膜材料の高性能化は最も重要となってきてている。しかしながら、学問としての切削加工はこれまで機械工学の1分野として取り上げられ、切削理論と数値解析、切削方式、切削条件、工具形状や振動等に対象が限定されていた。特に工具材料は工具メーカーでのみ検討され、工具材料や被膜材料を創成するための研究に適用可能な一般論がなく、また切削現象を支配する要因は多数ありこれらが相互に関連性を持ちながら複合的に作用しているにもかかわらず切削加工技術は経験的依存度が非常に高く、これまで合理的な解釈が困難で体系的な発展を阻害してきた。

本研究の目的は、ドライ・ニアドライ切削や高速切削への本格的移行に際し、高性能化された切削

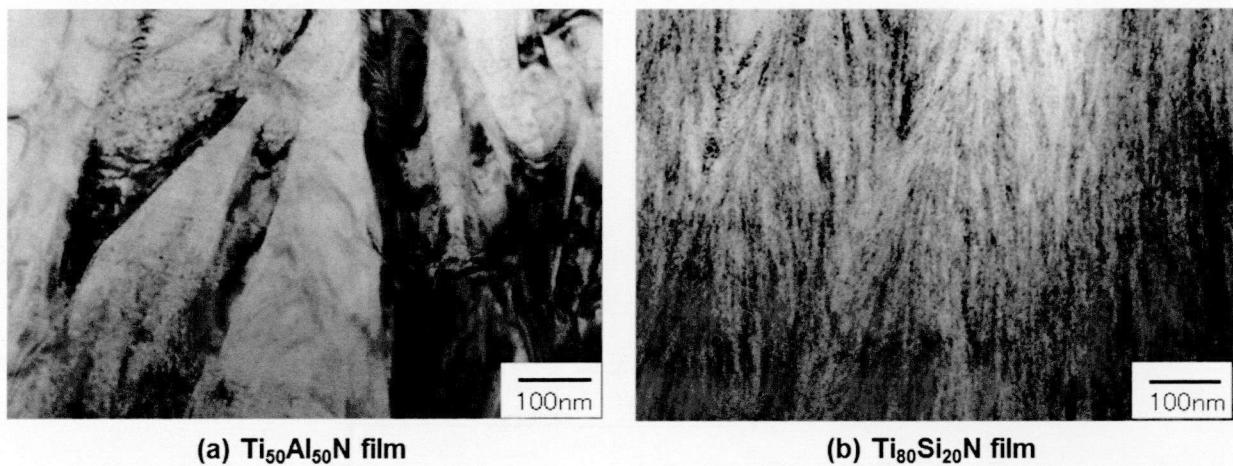


Fig. 1-8 Cross sectional TEM image of films.

工具被膜材料を創成することであり、その過程で得られた現象を科学的、定量的に捉えて成膜プロセスの制御も含め工業的に応用展開が可能な一般化された材料研究の指針を得ることである。

1-4 本論文の構成

本論文は以上述べた工学的背景のもと、次世代の切削工具被膜材料研究における課題を解決するための方策に関して、全6章の構成でまとめたものである。

各章の構成は、まず、第1章において本研究の背景と研究目的について述べている。

第2章において、耐欠損性と耐剥離性(または耐摩耗性)を両立すべく TiAlN コーティング被膜中の圧縮残留応力を制御することを目的とし、コーティング中の基板バイアス電圧を勾配変化させる方策を提案し、その効果を残留応力の深さ方向分布測定、結晶配向性と微細組織構造評価で検証している。

第3章では、ドライ・ニアドライ加工、高速加工への移行に向け TiAlN 膜の代替被膜として検討されている AlCrN 膜に注目し、その高温における膜特性ならびに切削性能を評価し切削工具への適用性に関して検討を行っている。

第4章において、AlCrN 膜は高速加工で耐逃げ面摩耗性は良好であるがノッチ摩耗が進行する課題に対して切削初期に膜が剥離した可能性が高いと考え、膜の密着性を向上させる目的で耐酸化特性は AlCrN 膜に比べて低いが密着性と韌性に優れる TiAlN 膜とナノ積層膜を形成させる方策を提案し、その効果を残留応力、結晶配向性ならびに微細組織構造評価により検証している。

第5章において、刃先への凝着が問題でアルミニウム合金のドライ加工は事実上不可能であったが、超硬合金工具表面にカソードアーク式イオンプレーティング法で低 μ 材料である DLC 膜をコーティ

ングする方策を提案し、DLC 膜のアルミニウム合金ドライ加工工具としての適用性を検討し DLC コーティング工具と被削材間の摩擦係数が切りくず生成過程に与える影響に関して検証している。

第6章では、以上の研究で得られた知見をまとめ、次世代切削工具用の被膜材料研究における指針に関して総括している。

1-5 参考文献

- 1) 杉田忠彰, 上田完次, 稲村豊四郎: “基礎切削加工学”, 共立出版, 1 (1984) 23.
- 2) 帯川利之: “切削加工技術の環境対応への取り組み”, 研究会誌, 54, 7 (2010) 405.
- 3) F. Klocke and G. Eisenblätter: “Dry Cutting”, *Annals of CIRP*, 46, 2 (1997) 519.
- 4) 井川正治, 岩坪正隆, 宮崎国利: “環境のためのドライ加工への取り組み”, 機械技術, 47, 5 (1999) 18.
- 5) 切削油技術研究会: “「ドライ・ミスト・ウェット加工の実態を探る」ドライ加工はどこまで可能か”, 第62回切削油技術研究会総会資料, (2000).
- 6) I. Endler, M. Höhn, M. Herrmann, R. Pitonak, S. Ruppi, M. Schneider, H. van den Berg and H. Westphal: “Novel aluminum-rich $Ti_{1-x}Al_xN$ coating by LPCVD”, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2008) 1.
- 7) W.D. Sproul: “Physical vapor deposition tool coatings”, *Surf. Coat. Technol.*, 81 (1996) 530.
- 8) P.J. Martin: “A1.4: Cathodic Arc Deposition”: *Handbook of Thin Film Process Technology*, IOP Publishing Ltd., (1995) 1.
- 9) 池田孜, 佐藤廣士: “PVD 法によって作製した Ti-Al-N 系硬質膜の高温酸化特性と耐摩耗性”, 日本金属学会誌 57, 8 (1993) 919.
- 10) 山田保之, 池田孜: “コーティッド工具ードリル・エンドミル”, 精密工学会誌, 61, 6 (1995) 778.
- 11) M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa and T. Nomura: “Formation of cubic-AlN in $TiAlN/AlN$ superlattice”, *Surf. Coat. Technol.*, 86-87 (1996) 225.
- 12) S. Veprek: “The search for novel, superhard materials”, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 17(5), Sep/Oct (1999) 2401.
- 13) A. Schütze and D.T. Quinto: “Pulsed plasma-assisted PVD sputter-deposited alumina thin films”, *Surf. Coat. Technol.*, 162 (2003) 174.
- 14) T. Kohara, H. Tamagaki, Y. Ikari and H. Fujii: “Deposition of α - Al_2O_3 hard coatings by reactive magnetron sputtering”, *Surf. Coat. Technol.*, 185 (2004) 166.
- 15) M. Åstrand, T.I. Selinder, F. Fierzke and H. Klostermann: “PVD- Al_2O_3 -coated cemented carbide tools”, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189 (2004) 186.

第2章 TiAlN膜の基板バイアス電圧による微細構造と圧縮残留応力制御

2-1 緒言

カソードアーク式イオンプレーティング法とTiAlN膜の組み合わせは、市場への登場から20年以上経過した現在でも切削工具用途では主流のプロセスと膜材料であり、膜硬度、耐酸化性、耐摩耗性のバランスがよく、今なお切削工具用 PVD コーティングとして汎用的に用いられている。これまで、このTiAlNコーティングの性能向上のためコーティング中のAl添加量の最適化に関する研究が数多くなされてきた¹⁾。加えて、さらなる高硬度化、高耐熱性を目的として、SiC⁸⁾、Cr⁹⁾やNb¹⁰⁾およびS¹⁰⁾を添加する試みも提案してきた。また、M. Ahlgren ら¹¹⁾は、高い圧縮残留応力が高硬度化や切削性能向上に寄与するものの膜の密着性が低下するため、切削工具としての圧縮残留応力臨界値は5 GPa程度であると指摘している。このように、現実的には切削性能向上の観点から、膜の微細構造と成膜条件パラメータの関係(特に基板バイアス電圧)¹²⁾が現在もなお広く検討され、使用用途に見合ったコーティング条件の最適化が応用技術として定着しているものと考える。

そこで本章では特にTiAlNコーティングの圧縮残留応力を制御することを目的とし、コーティング中の基板バイアス電圧を勾配変化させ、この時の残留応力深さ方向分布が切削工具として使用した際の刃先の欠損性に及ぼす影響に関して微細組織構造評価も含めた検討を行った。しかしながら、現在用いられている管球型のX線源を用いた標準的な $\sin^2 \Psi$ 法によるX線応力測定法¹¹⁻¹²⁾では膜厚が数μmの被膜に対して膜全体の平均残留応力は測定できるものの、残留応力の深さ方向分布を非破壊で把握することは困難であった。このような背景から、本研究では大型放射光施設 SPring-8 (Super Photon ring 8 GeV, Japan)においてX線源としてシンクロトロン放射光を使った測定を試みた¹³⁾。

Table 2-1 Deposition conditions of TiAlN films.

Ar gas plasma bombardment		Ti-Al-N deposition	
Ar gas pressure	7.8 Pa	Target	Ti ₅₀ Al ₅₀
Bias voltage	-1000 V	N2 gas pressure	2.6 Pa
Temperature	873 K	Arc current	100 A
Time	30 min	Bias voltage (a) 0 V～-400 V constant (b) -50 V～-150 V	
		Temperature	873 K
		Time	100 min

2-2 実験方法

2-2-1 成膜方法

本研究のTiAlN膜は溶解法で作製されたTi₅₀Al₅₀合金を蒸発源(ターゲット)としたFig. 2-1に示すカソードアーカー式イオンプレーティング法で成膜した。カソードアーカー式イオンプレーティング法は、低電圧、大電流を特徴とする真空アーカー放電を利用したものであり、高いイオン化率と高い成膜レートが特徴である。まず、真空アーカー放電ではカソード(ターゲット)表面の電界放出しやすい、例えば突起部などでアーカー放電が生じる(電流密度10⁶~10⁸ A/cm²、温度4~10×10³ K)。これをアーチスポット(大きさ数10 μm)と呼ぶが、このアーチスポットがランダムに移動を繰り返しながらジュール加熱によって瞬時に近傍のターゲット原子を溶解、蒸発、イオン化させる。この時、基板に負の基板バイ

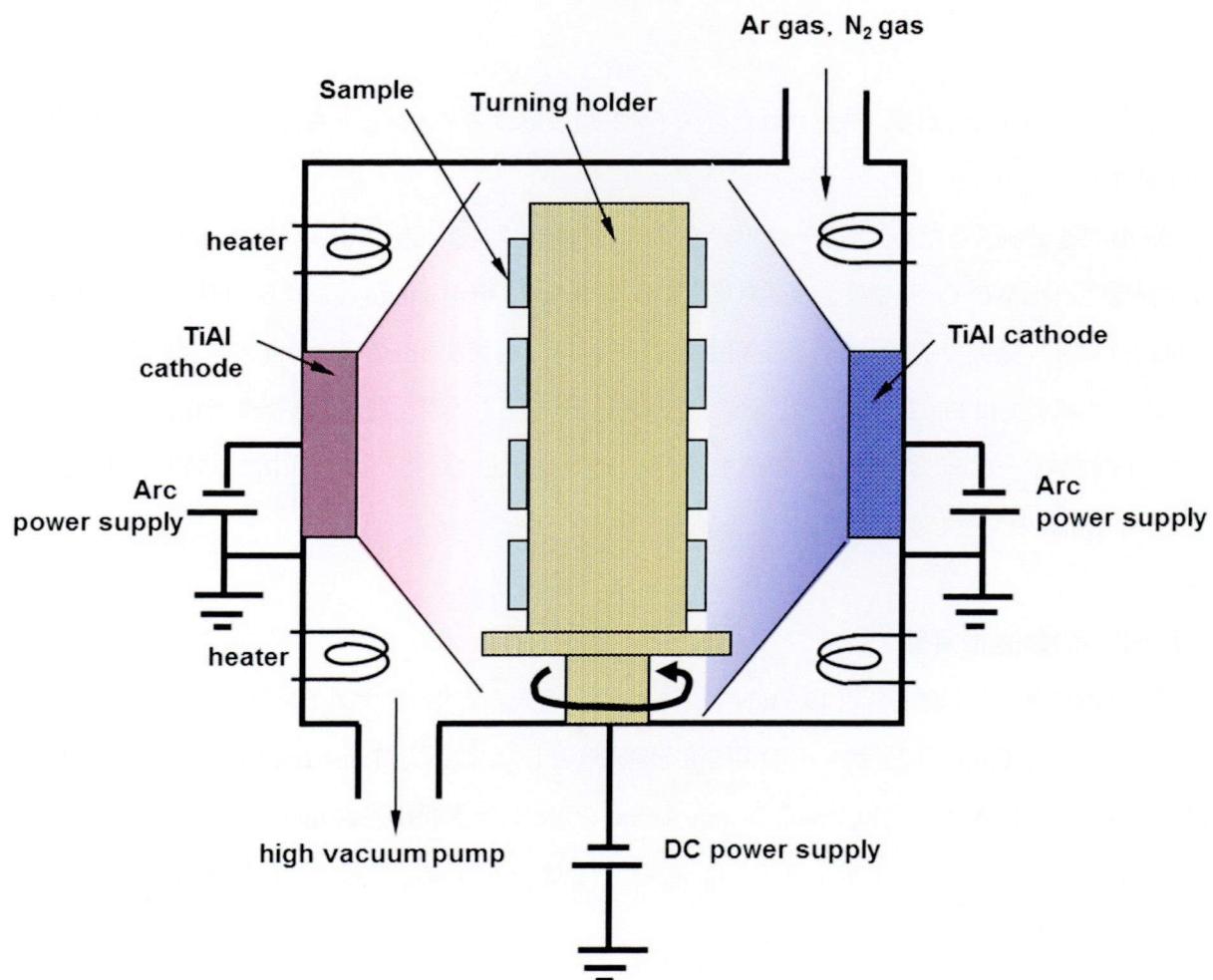


Fig. 2-1 Schematic diagram of deposition apparatus for TiAlN film.

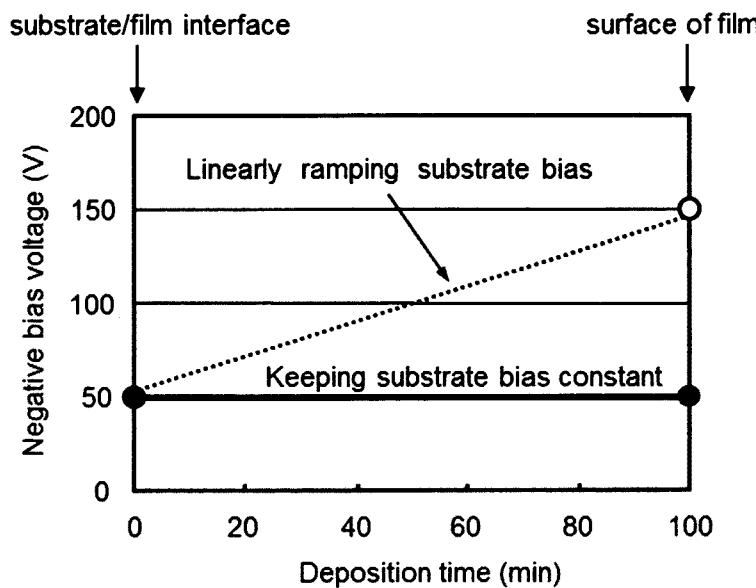


Fig. 2-2 Diagram illustration of negative bias voltages control method.

アス電圧が印加されており、放出された金属イオンは反応ガスイオンとともに基板表面で堆積し被膜を形成する。

膜の物性を評価するため、ミラー・ポリッシュにより算術平均表面粗さ(R_a)が $0.01 \mu\text{m}$ 以下となるよう調整された WC-Co 系超硬合金基材(JIS K10, $13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$)、および切削工具(JIS P20)に Table 2-1 に示す条件で基板ーカソード間距離を 150 mm として $3 \mu\text{m}$ の単層の TiAlN 膜を成膜した。

なお、本研究では Fig. 2-2 に示すように基板バイアス電圧を成膜初期から最後まで $0 \text{ V} \sim -400 \text{ V}$ の間のいずれかで一定とした条件(ここでは -50 V 一定を図示している)と、成膜中に -50 V から -150 V まで $-1 \text{ V}/\text{min}$ の勾配で変化させたものを準備した。

2-2-2 機械的物性評価

膜硬度は膜表面から測定荷重 19.6 mN でベルコビッチ圧子を用いたナノインデンテーション法により求めた。なお、測定は 5 回行い、その平均値を膜硬度とした。抗折力(Transverse Rupture Strength: TRS)は試験片として超硬合金(K20, $8 \text{ mm} \times 24 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$)を用い、支点間距離 20 mm の中央に荷重をかけて破断総荷重から求めた(CIS-026 に準ずる)。なお、支点および荷重点の丸みは半径 5 mm とし、5 回測定の平均値として求めた。

マイクロビックカース試験機を用いて、破壊靱性値すなわち亀裂の進展に対する抵抗値を評価するた

め, 押し込み荷重 490.3 N でダイヤモンド圧子を被膜表面から圧入し, その時に膜表面に発生した亀裂の長さを測定した。

2-2-3 結晶配向性および微細組織評価

結晶配向性は X 線源として Cu-K α ($\lambda = 0.1541$ nm) を用いた XRD (X-Ray Diffraction) 測定で評価した。すなわち, 3 軸ゴニオメータを用いて $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図を作成し, その傾きから応力を求めた。なお, 超硬合金基材との回折ピークの重なりを考慮して TiAlN の (220) 面の回折ピークを用いた測定を行った。

微細組織観察は, 断面の SIM (Scanning Ion Microscopy: 走査型イオン顕微鏡法) 像および EBSP (Electron BackScattering Pattern: 電子後方散乱回折像法) 解析¹⁴⁾を行った。SIM 像は集束イオンビームで試料を走査したとき放出される二次電子を信号として可視化した像であり, 組成コントラスト, 結晶方位コントラストが SEM 像に比べて強く現れる特徴を持つ。

EBSP は TEM (Transmission Electron Microscopy: 透過型電子顕微鏡法) 観察と同じ原理に基づき, より広範な領域を評価できる手法であり, 試料表面上に照射された電子線の弾性散乱によってできたパターンを読み取ることで結晶の方位などの情報が得られる特徴を持っている。TEM 観察では, 個々の解析精度が高いという利点があるものの 1 試料あたりの観察視野が小さいことから, 多くの結晶粒について測定, 解析を行うとなると膨大な時間を要することになる。他方, EBSP 法では全自動化された測定により, 数百個以上の結晶粒に対して方位解析を数時間以内に行うことが可能である。特に, 高分解能を有する FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) では, 電子線照射面積が直径約 10 nm と微小なことから 1 μm 以下の微細結晶粒の結晶方位も精度よく測定することが可能である。

2-2-4 残留応力の深さ方向分布評価

残留応力は, 機械的加工(切削, 研削, ショットブラスト, ピーニング, 引き抜き, 押し出し, 圧延, 矯正)や熱履歴(溶接, 焼き入れなどの熱処理, 浸炭, 窒化などの表面処理)など材料の外的要因により付与された応力が外力を除去した後も材料内部に残留したものを指す。このような応力はある時には有用に, またある時は有害となるため, もろ刃の剣と言える。例えば, 構造材料等に圧縮残留応力を付与することでクラックの進展が抑えられて強度が増すことはよく知られており, このためのショットピーニング処理等が広く行なわれている。一方で残留応力がある部材の温度が上昇しアニールされて歪が開放される際に部材が反るなど不具合を生じることもある。

上記のように, 機械的特性に対し残留応力は重要な材料特性となるものである。この他にも残留応力(歪)により格子振動(フォノン)や電子状態が変わることで, 材料の電気的, 磁気的特性が変化することがある。このように残留応力を制御することは材料や部品にとって極めて重要であり, 制御のた

めの残留応力の計測法も重要となっている。

残留応力(歪)の測定法については、超音波の伝播速度を用いる手法、ラマン散乱法を用いる手法など種々の方法があるが、この中でX線回折を用いた手法は対象が結晶性材料に限られるものの、材料内の歪を直接測定できる手法として多くの材料に用いられている。

従来から管球型のX線源を用いた残留応力の深さ測定は金属材料において実施されてきたが、この場合、深さ精度は逐次行われるエッチングの精度で決まるため数 μm が限界であった。よって数 μm 厚さのセラミックス薄膜の残留応力を評価することは不可能であった。

そこで本研究の残留応力の深さ分布測定は、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL16XU で行った。X線源となるシンクロトロン放射光は第三世代の光源として高輝度、高平行性などの特長をもち、薄膜の最表面などの応力評価への期待が高い光源である。高精度の4軸ゴニオメータが設置されており、X線のエネルギーは 10 keV ($\lambda = 0.124 \text{ nm}$)、試料に照射するX線は幅 1 mm、高さ 0.2 mm とした。回折線の検出には、NaI シンチレーションカウンタを用いた。

本研究では、秋庭ら¹⁵⁾によって提案された側傾法と並傾法を重畠させることによってX線侵入深さが一定となる条件、すなわち侵入深さ一定法により TiAlN の (220) 面の回折ピークを測定した。得られた回折曲線はバックグラウンド成分を除去した後、1つのプロファイルとしてガウス関数のフィッティングにより決定し、そのピーク位置を回折角(2θ)とした。次に、 $2\theta - \sin^2\psi$ 線図を作成し、その傾きを求めてヤング率とポアソン比に TiN の値(429 GPa, 0.19)を代入して応力値計算を行った。ここで、 ψ は試料表面の法線と回折面法線のなす角である。なお、測定深さ T における応力値は、表面から測定深さ T までの積分応力値である。

2-2-5 切削性能評価

切削評価用のサンプルについては、被膜との密着性向上を目的に Table 2-1 に示す TiAlN 膜の成膜前に一方のカソードを Ti とし、 N_2 ガス圧 2.6 Pa、アーク電流 100 A、基板バイアス電圧 -50 V の条件で TiN 膜を中間層として 0.3 μm 成膜した。なお、切削評価は立型マシニングセンタで行った。

切れ刃の信頼性評価を目的とした切削条件は、被削材を S50C(HB200)、カッタ径 160 mm、切削速度 $vc = 180 \text{ m/min}$ 、送り速度 $fz = 0.35 \text{ mm/t}$ 、軸方向切込み $ap = 2 \text{ mm}$ 、センタカットによるドライ加工とした。なお、被削材形状は幅 155 mm、長さ 300 mm のブロックで繰り返し負荷が刃先にかかるように、 $\phi 10 \text{ mm}$ の穴が 12 mm ピッチで 304 個あけられており、工具寿命は切れ刃に欠損が発生した時点の切削長とし、4 回テストした結果の平均切削長で求めた。

被削材の溶着剥離現象を含む耐摩耗性評価の切削条件は、被削材を SUS304(HB200)、カッタ径 160 mm、切削速度 $vc = 216 \text{ m/min}$ 、送り速度 $fz = 0.22 \text{ mm/t}$ 、軸方向切込み $ap = 3 \text{ mm}$ 、センタカットによ

るドライ加工とした。なお、被削材形状は幅 150 mm、長さ 300 mm のブロックで、切削時間 75 min での損傷状態を比較した。

2-3 実験結果

2-3-1 機械的物性評価結果

基板バイアス電圧とナノインデンテーション硬度の関係を Fig. 2-3 に示す。基板バイアス電圧の増加にともない膜が高硬度化し、基板バイアス電圧 -100 V から -300 V では約 42.5 GPa でほぼ一定値となった後、基板バイアス電圧 -400 V で最大硬度 46 GPa が得られた。

Fig. 2-4 に基板バイアス電圧と抗折力の関係を示す。この結果から抗折力は、基板バイアス電圧の増加にともなって -300 V 付近まで増加が見られ、最大抗折力は 3.75 GPa であった。その後、抗折力は基板バイアス電圧 -300 V 以上で減少することがわかる。

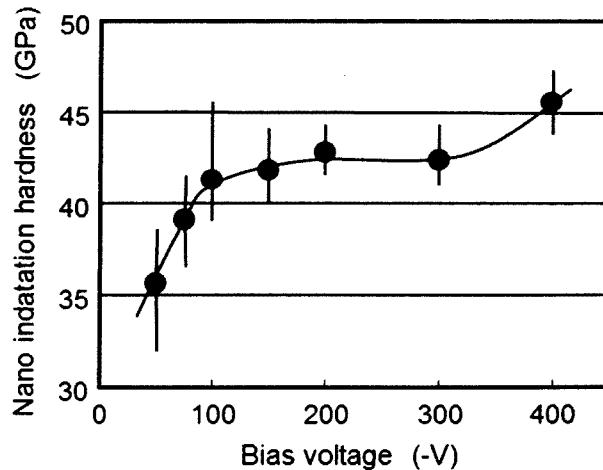


Fig. 2-3 Nano-indentation hardness of Ti-Al-N films with different bias voltage.

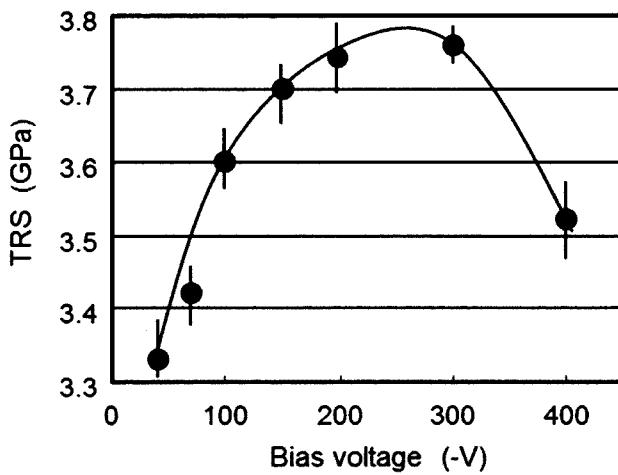


Fig. 2-4 TRS of Ti-Al-N films with different bias voltage.

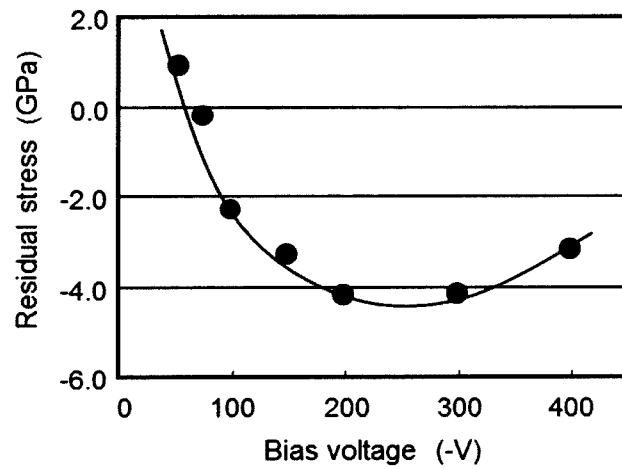


Fig. 2-5 Residual stress of Ti-Al-N films with different bias voltage.

Fig. 2-5 に基板バイアス電圧と圧縮残留応力の関係を示す。ここで、マイナス側を圧縮残留応力と定義し絶対値表記とする。この結果から圧縮残留応力は、Fig. 2-4 に示す抗折力の変化と同様に基板バイアス電圧の増加に対し単調増加し -200 V 付近で最大圧縮応力 4.1 GPa をとり、その後、応力値は減少、すなわち緩和の傾向が見られた。

Fig. 2-6 にマイクロビックカース圧子を被膜表面から圧入し除荷後に発生した亀裂の長さを測定した。ここで Fig. 2-6 (a) は基板バイアス電圧を成膜初期から最後まで -50 V で一定とした場合の結果であり、Fig. 2-6 (b) は基板バイアス電圧を成膜中に -50 V から -150 V まで -1 V/min の勾配で変化させた

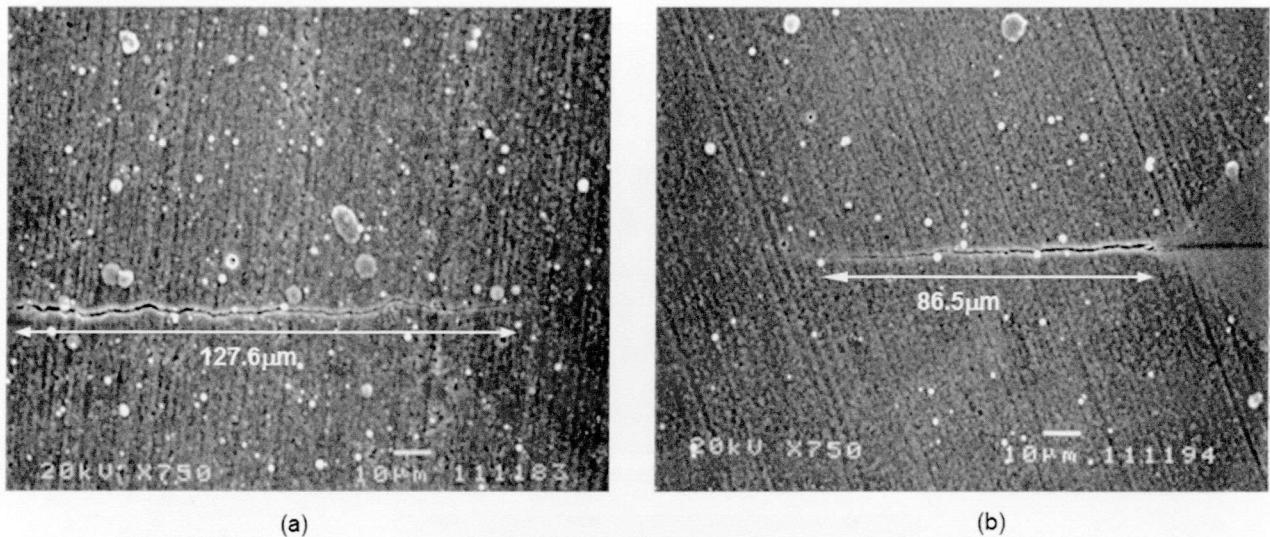


Fig. 2-6 SEM micrographs of crack length after indentation test : (a) at keeping the substrate bias constant at -50 V, and (b) at linearly ramping substrate bias from -50 V to -150 V, respectively.

場合の結果である。この評価の結果、Fig. 2-6 (a) の基板バイアス電圧を -50 V で一定とした場合の亀裂長さは 127.6 μm であり、Fig. 2-6 (b) の基板バイアス電圧を -50 V から -150 V まで勾配変化させた場合は 86.5 μm であった。

2-3-2 結晶配向性および微細組織評価結果

切削チップ(住友電工ハードメタル(株)製、型番 : DCGT11T301R-FX)先端の SEM (Scanning Electron Microscopy: 走査型電子顕微鏡法) 観察結果を Fig. 2-7 に示す。Fig. 2-7 (a) からわかるように、基板バイアス電圧 -50 V で 0.2 GPa の応力値では刃先の膜剥離は発生していない。一方、Fig. 2-7 (b) において基板バイアス電圧 -150 V で 2 GPa を超える圧縮残留応力値となると、刃先稜線の膜がその応力に耐えきれずに基板との界面で剥離した。

次に、基板バイアス電圧と結晶配向性比 $I(200)/I(111)$ の関係を Fig. 2-8 に示す。ここで、 $I(200)$ と

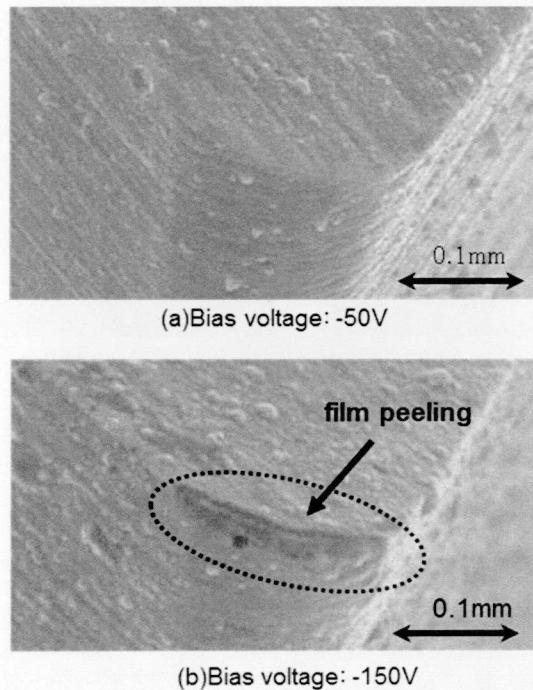


Fig. 2-7 SEM micrographs of the cutting edge of Ti-Al-N films with different bias voltage.

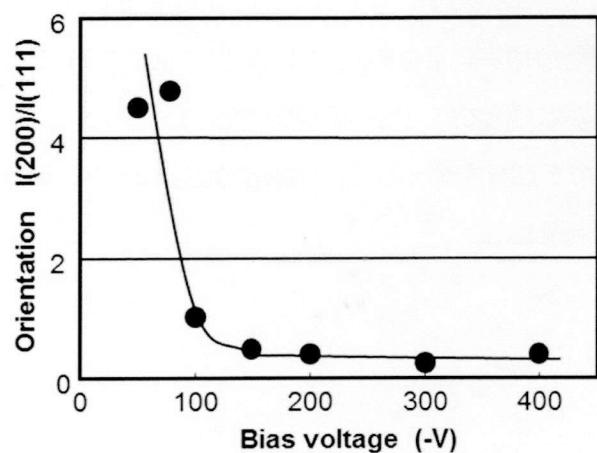


Fig. 2-8 Orientation $I(200)/I(111)$ of Ti-Al-N films with different bias voltage.

I(111) はそれぞれ (200) 面および (111) 面のピーク強度値である。この結果からわかるように、圧縮残留応力値が 2 GPa 以下、すなわち基板バイアス電圧が -100 V 以下の場合 (200) 配向となるが、-150 V 以上の場合 (111) 配向となることがわかる。

各基板バイアス電圧における膜断面の SIM 像を Fig. 2-9 に示す。この結果から、基板バイアス電圧が 0 V の場合、柱状組織幅が最小で 50 nm ~ 200 nm であるが、それ以上に基板バイアス電圧が高くなると柱状組織の組織幅は粗大化し、-100 V 以上では 500 nm 以上となった。

他方、基板バイアス電圧を成膜中に -50 V から -150 V まで -1 V/min の勾配で変化させた場合の膜

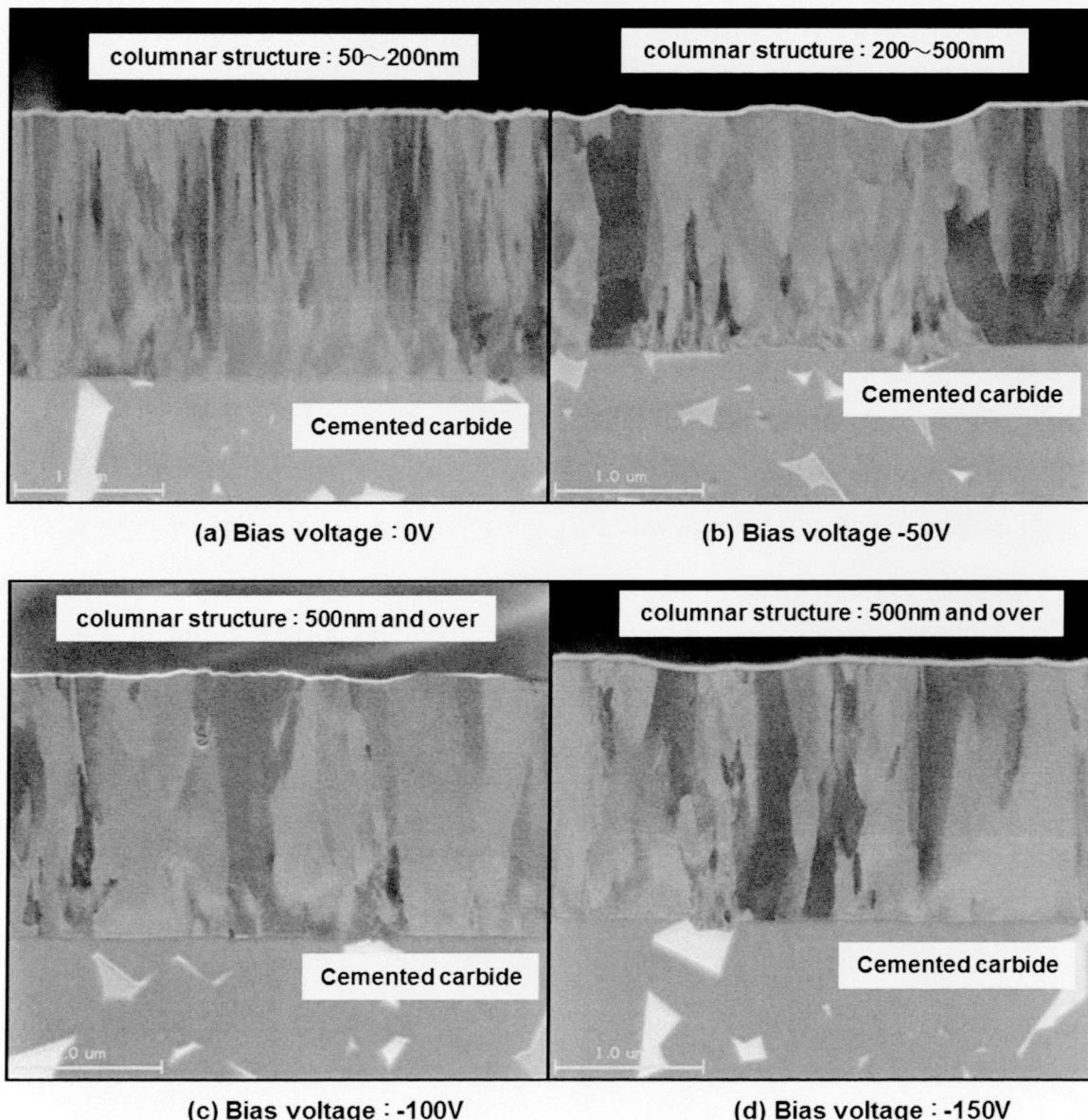


Fig. 2-9 Cross-sectional SIM image of Ti-Al-N films with different bias voltage over the whole coating thickness.

断面の観察結果を Fig. 2-10 に示す。Fig. 2-9 と比較して、基板バイアス電圧を勾配変化させた TiAlN 膜は膜の途中から組織の微細化が起こっていることがわかる。さらにこの変化を詳細に調べるために、断面の EBSP 解析を行った。結果を Fig. 2-11 に示す。EBSP の結晶配向マッピング解析から膜の中央付近、すなわち基板バイアス電圧が -100 V 付近で配向性が (200) から (111) へ変化するとともに、粒径が 500 nm 程度から 200 nm 以下へと微細化していることがわかった。

2-3-3 残留応力の深さ方向分布評価結果

SPring-8 のシンクロトロン放射光を使い、一例として測定深さ 0.5 μm における TiAlN (220) 面の回折ピークを測定した結果を Fig. 2-12 に示す。ここで Fig. 2-12 (a) は基板バイアス電圧を成膜初期から最後まで -50 V 一定とした場合の結果であり、Fig. 2-12 (b) は基板バイアス電圧を成膜中に -50 V から -150 V まで -1 V/min の勾配で変化させた場合の結果である。

Fig. 2-12 (a) と (b) の結果から、 $\sin^2\psi$ の増加にともない回折角 2θ は高角度側にピーク位置がシフトしていることがわかる。次に、Fig. 2-12 で得られた回折角を用い $2\theta-\sin^2\psi$ 線図を作成した。結果を Fig. 2-13 (a) および (b) に示す。これらの結果から両基板バイアス電圧条件とも $2\theta-\sin^2\psi$ 線図はほぼ直線で近似可能であることがわかり、侵入深さ一定法の有効性が認められた。

Fig. 2-13 の $2\theta-\sin^2\psi$ 線図の勾配から応力値を計算し、同じようにして求めた応力値とともに各測定深さの位置にプロットした。その結果を Fig. 2-14 に示すが、以後マイナス側を圧縮残留応力と定義し絶対値で説明する。Fig. 2-14 からわかるように (a) 基板バイアス電圧を成膜初期から最後まで -50 V 一定とした場合には、測定深さ 0.3 μm から 4 μm まで残留応力値はほぼ 0.5 GPa で一定であった。

一方、Fig. 2-14 (b) に示す基板バイアス電圧を成膜中に -50 V から -150 V まで -1 V/min の勾配で変化させた場合には基板と膜の界面位置で圧縮応力値が 3 GPa であるが、膜の成長にともない徐々に圧縮応力値が大きくなり表面から 0.3 μm の位置で最大圧縮応力値 5.5 GPa を示した。

また、基板バイアス電圧条件の異なる Fig. 2-14 の (a), (b)ともに最表面の圧縮残留応力値は低下する傾向にあることがわかった。特に、基板バイアス電圧一定条件である Fig. 2-14 (a) の場合には、最表面の残留応力は引っ張り応力であることがわかった。

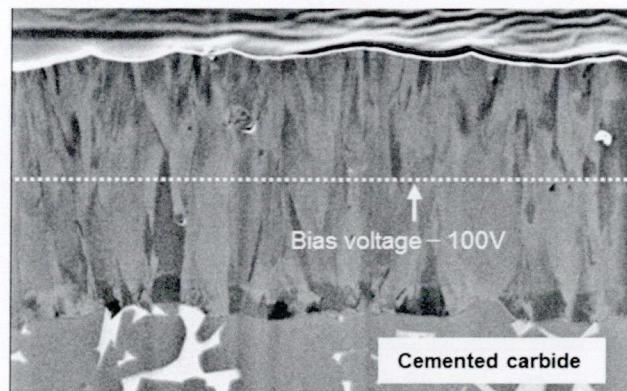


Fig. 2-10 Cross-sectional SIM image of Ti-Al-N films at linearly ramping substrate bias from -50 V to -150 V.

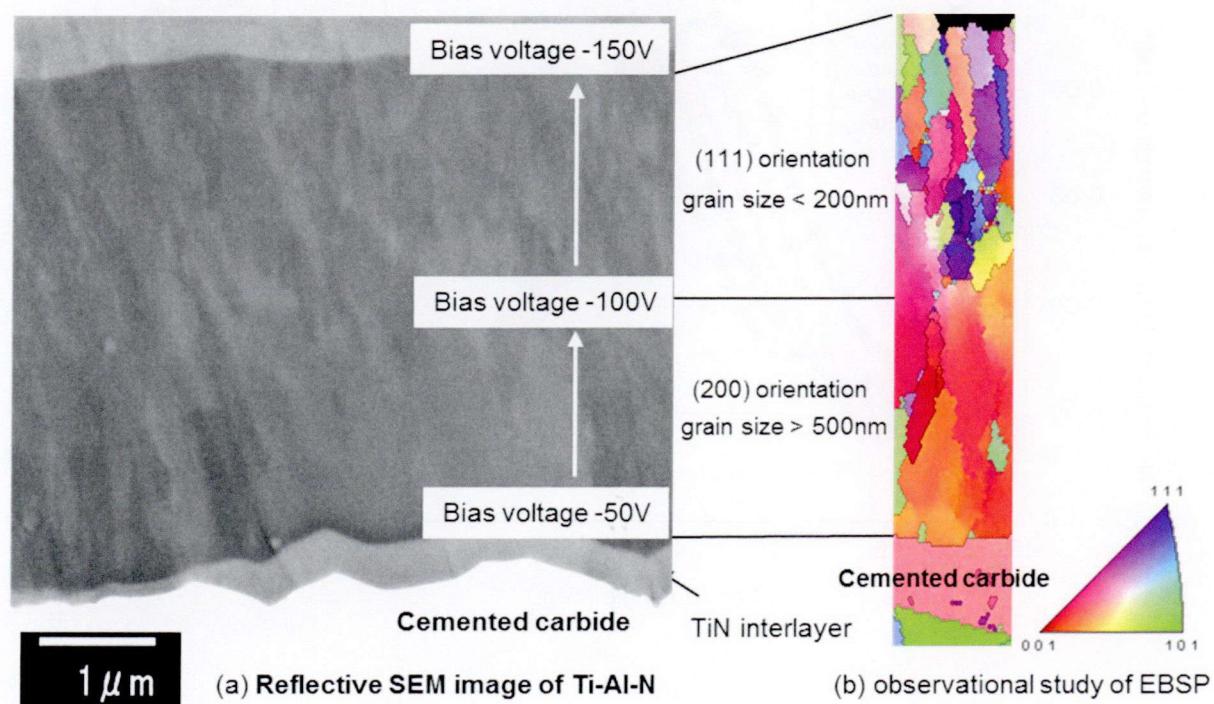
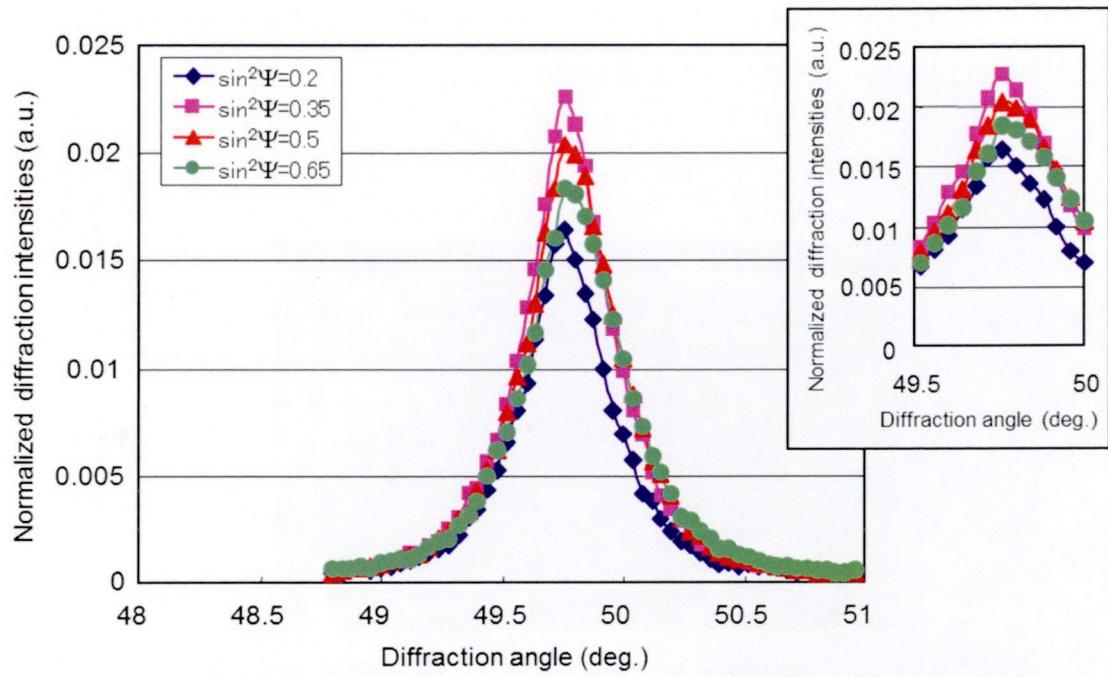
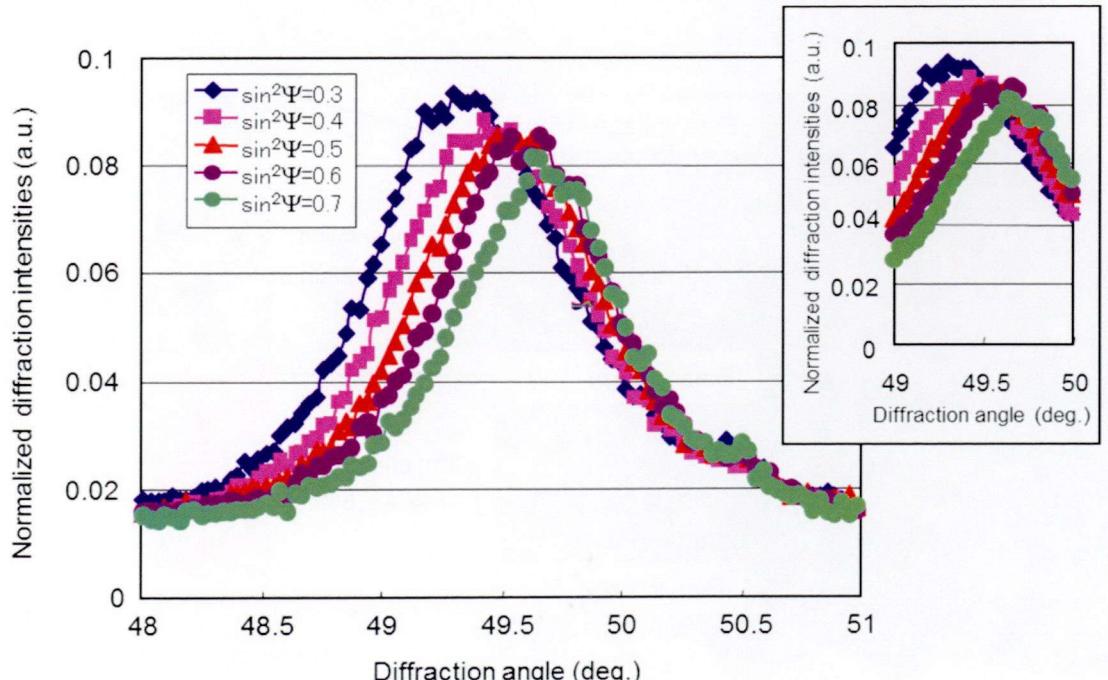


Fig. 2-11 Cross-sectional reflective SEM image of Ti-Al-N films at linearly ramping substrate bias from -50 V to -150 V and observational study of EBSP.



(a)



(b)

Fig. 2-12 Ti-Al-N (220) diffraction peaks for the probing depth of $0.5\mu\text{m}$: (a) at keeping the substrate bias constant at -50 V , and (b) at linearly ramping substrate bias from -50 V to -150 V , respectively.

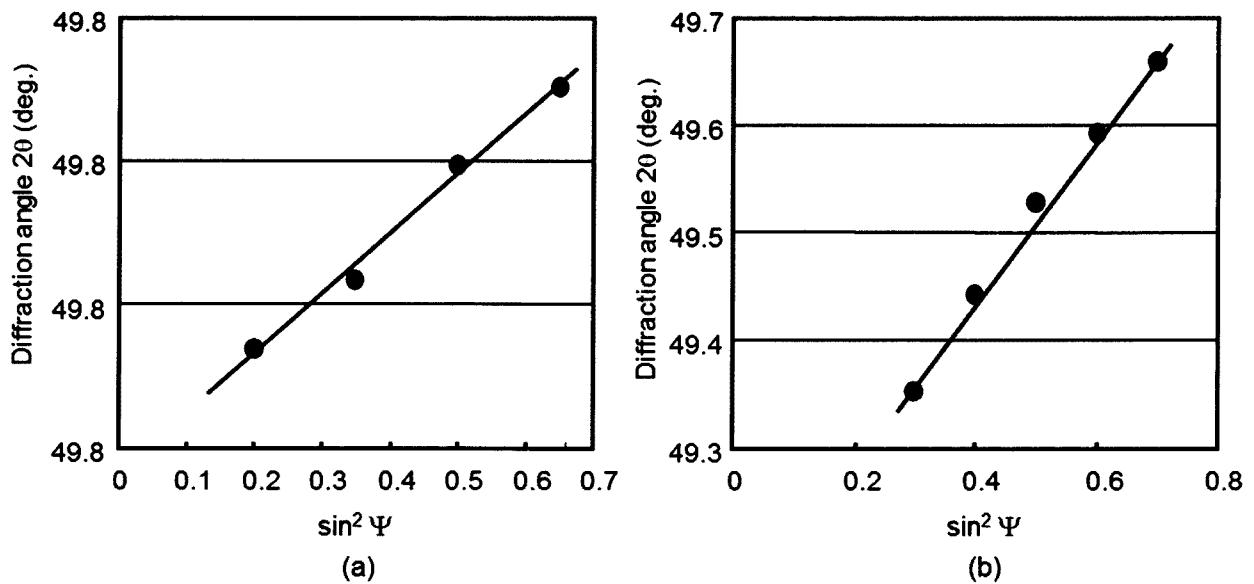


Fig. 2-13 Diagram of 2θ and $\sin^2 \psi$ for the probing depth of $0.5 \mu\text{m}$: (a) at keeping the substrate bias constant at -50 V , and (b) at linearly ramping substrate bias from -50 V to -150 V , respectively.

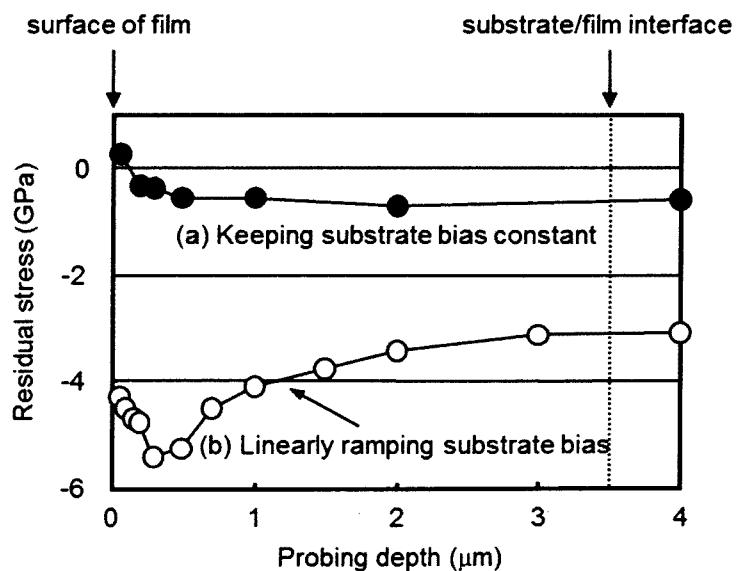


Fig. 2-14 Residual stress of Ti-Al-N films as a function of probing depth.

2-3-4 切削性能評価結果

被削材を S50C とした断続切削による切れ刃の信頼性評価結果を Fig. 2-15 に示す。この結果からわかるように、基板バイアス電圧を初期から最後まで -50 V とした場合の平均切削長は 552 mm , -150 V

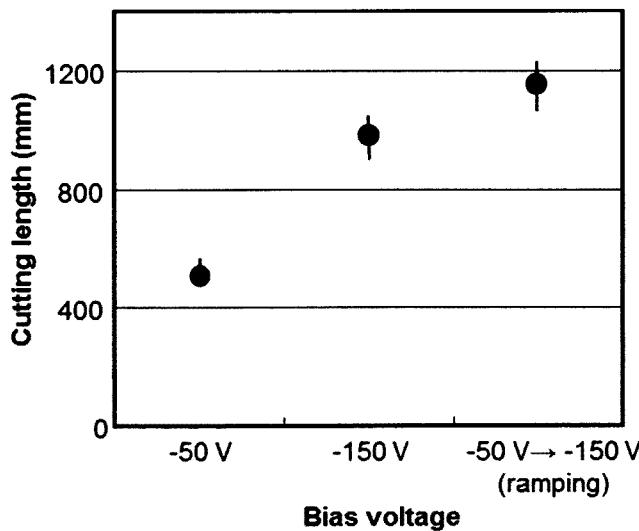


Fig. 2-15 Comparison of cutting performance with different types of substrate bias (Work material: AISI 1049, cutting speed $v_c=180$ m/min, cutting feed

一定の場合は 993 mm であったが、成膜中に -50 V から -150 V まで -1 V/min の勾配で変化させた場合の平均切削長は 1167 mm で耐欠損性が最も高い結果であった。

次に SUS304 を被削材とした正面フライス試験の結果を Fig. 2-16 に示す。この結果から、基板バイアス電圧が -150 V の場合に大きく逃げ面摩耗が進展しているのに対し、 -50 V および勾配変化させた場合の耐摩耗性は良好であることがわかった。

2-4 考察

PVD コーティングプロセスでは高いイオン化率と負の基板バイアス電圧印加による高エネルギーイオンの衝撃により、異種原子や空孔・空隙などの格子欠陥、結晶粒界の存在や異種材料間の格子のミスフィットなどの導入により膜の成長過程で圧縮の内部応力が残留する。この圧縮残留応力は、膜硬度や弾性的性質、韌性、さらには密着性などに影響を及ぼすとともに、切削工具寿命の観点では切れ刃の耐欠損性、耐摩耗性に対して重要な因子であると考えられる。

Fig. 2-3 のナノインデンテーション硬度測定結果と Fig. 2-5 の圧縮残留応力値の測定結果を比較すると、定性的には基板バイアス電圧の増加にともない高硬度化と高压縮残留応力化の傾向があるが、基板バイアス電圧 -400 V で硬度の低下は見られないが圧縮残留応力は低下した。この応力値の低下は熱的な緩和現象と考えるが、高硬度化に圧縮残留応力は一定の寄与はしているものと考える。

一方, Fig. 2-8 の結晶配向性評価の結果から (111) 配向の場合, 高硬度化しているとも考えられる。基板バイアス電圧一定の場合, Fig. 2-8 から基板バイアス電圧が -100 V 以上で (111) 配向となる。これは高エネルギーイオンの入射により膜の最表面で原子移動が容易となるような高温状態となっており fcc 構造の最稠密面である (111) 面に配向したものと考えられ, Fig. 2-3 に示されるように膜は高硬度化し基板バイアス電圧が -300 V を超えて圧縮残留応力の低下, すなわち圧縮応力の緩和が起こり

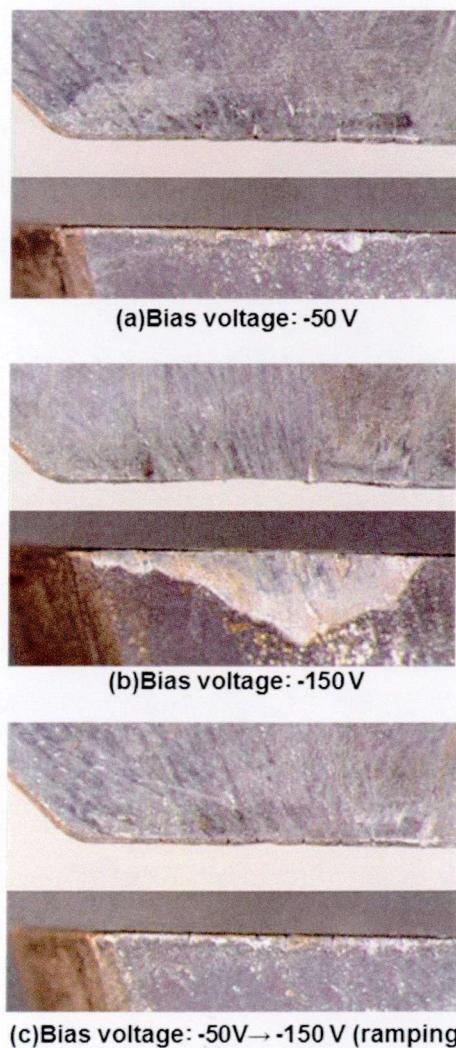


Fig. 2-16 Comparison of cutting performance with different types of substrate bias (Work material: SUS304, cutting speed $v_c=216\text{ m/min}$, cutting feed $f_z=0.22\text{ mm/tooth}$, axial depth of cut $a_p=3\text{ mm}$, radial depth of cut $a_e=150\text{ mm}$, and lubrication: dry, cutting time 75 min).

始めても硬度の低下は生じていない。

Fig. 2-4 の抗折力測定結果と Fig. 2-5 の圧縮残留応力値の測定結果を対比すると、両者の基板バイアス電圧に対する変化の傾向は等しく、基板バイアス電圧 -200 V から -300 V の間で極大値をとることがわかる。この結果は基板バイアス電圧が高くなることでイオン衝撃が増し膜中に歪みが残ることで内部応力は大きくなるが、-300 V を超えてさらにイオン衝撃が大きくなるとその熱エネルギーで結晶内原子の再配置が促進され、応力の緩和が生じることから内部応力値が減少に転じたものと考える。したがって、圧縮残留応力が高いとコーティングされた超硬合金片の抗折力が高くなり切削工具の強度低下抑制の可能性が示唆される。

しかしながら、基板バイアス電圧が印加されることで、膜の機械的特性が向上できることは確認したが、鋭利な切れ刃を有する切削工具に対して膜の付着力を超えて高硬度で高圧縮残留応力を有する膜をコーティングした場合、Fig. 2-7 (b) に示す通り切削加工する以前に刃先で膜が剥離する。したがって、Fig. 2-7 (a) のように刃先での剥離を発生させずに膜特性を向上させることが本研究の課題の1つである。

そこで本研究ではFig. 2-17 に示すように TiAlN コーティング中の基板バイアス電圧を勾配変化させ成膜初期の圧縮応力値は低くし膜の最表面で圧縮残留応力値が高くなる手法、すなわち基材界面で密着性が高く膜の表面で強度が高くなるような手法を提案した。実験では基板バイアス電圧を成膜中に -50 V から -150 V まで -1 V/min の勾配で変化させたところ、Fig. 2-14 に示すように基板と膜の界面位置で圧縮応力値は 3 GPa であり、膜の成長にともない徐々に応力値が増大、表面から 0.3 μm の位置で最大圧縮応力値 5.5 GPa を示すことを確認した¹³⁾。

しかし、このように高い応力値であっても Fig. 2-7 (b) に示す基板バイアス電圧 -150 V の場合のような刃先稜線部の膜剥離は認められなかった。なお、このサンプルのナノインデンテーション硬度は 40 GPa、抗折力は 3.57 GPa、配向性比 $I(200)/I(111) = 0.77$ の結果であり、この値は基板バイアス電圧を成膜中に -50 V から -150 V へ変化させた場合の平均値である -100 V のそれぞれの値とほぼ同等の値であった。

本研究で Fig. 2-10、Fig. 2-11 に示すように被膜の成長中の基板バイアス電圧が -100 V 付近、すなわち Fig. 2-8 に示す TiAlN 膜において (200) 配向から (111) 配向へ変化する基板バイアス電圧で柱状組織の組織幅は 500 nm 程度から 200 nm 以下へと微細化した。これは Fig. 2-9 に示す基板バイアス電圧一定で成膜した場合の柱状組織とは大きく異なる。加えて、気相合成で成膜された薄膜の組織は膜の成長にともなって柱状組織が粗大化することが知られており¹⁶⁾、この点においても従来の研究結果とは異なる。

この微細化のメカニズムは以下のように考える。すなわち、基板バイアス電圧を勾配変化させた場

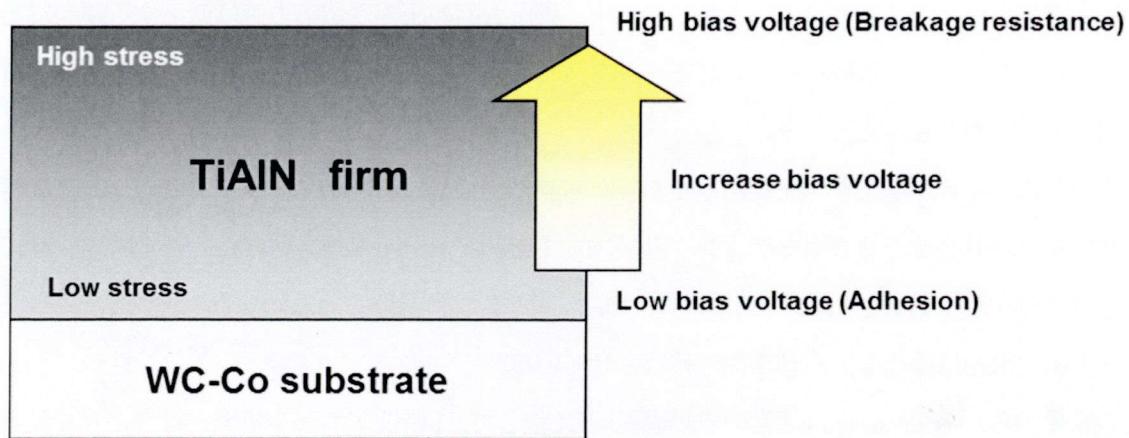


Fig. 2-17 Cross-sectional image of Ti-Al-N films.

合には、成膜初期の -50 V 付近では Fig. 2-8 に示されるように (200) 配向で膜成長するが、除々に基板バイアス電圧が高くなつて -100 V を超える値となると (111) 配向が支配的となるため、これまで成長してきた (200) 配向の成長を阻害する形で新たに (111) 配向の結晶成長が初期の (200) 配向の成長と同時に進行するため、柱状組織の微細化が起つたものと考える。

さらに、(111) 面に配向し高硬度で高圧縮残留応力である基板バイアス電圧が -150 V の場合 (Fig. 2-9 を参照) においても柱状組織が微細化することではなく、むしろ柱状組織は膜成長にともない粗大化していることがわかる。したがつて、膜の微細化には基板バイアス電圧が高いことが重要なのではなく、膜の成長過程で結晶配向性を変化させることが重要であると考える。

Fig. 2-14 から、基板バイアス電圧を成膜初期から最後まで -50 V 一定とした場合には、測定深さ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ から $4\text{ }\mu\text{m}$ まで残留応力値はほぼ 0.5 GPa と一定であった(ここで膜中の平均圧縮残留応力は 0.5 GPa である)。他方、基板バイアス電圧を成膜中に -50 V から -150 V まで -1 V/min の勾配で変化させた場合には、基板と膜の界面位置で応力値が 3 GPa (ここで膜中の平均圧縮残留応力は 3 GPa である)であるが、膜の成長にともない徐々に応力値が大きくなり、表面から $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の位置で最大圧縮応力値 5.5 GPa を示した。しかし、このように高い応力値であつても刃先稜線部も含め膜の剥離は認められなかつた。

これらの結果から判断すると、仮定した通りコーティング中の基板バイアス電圧を勾配変化させる手法で膜剥離を発生させずに圧縮残留応力値を制御することが可能と考える。また、その圧縮残留応力の深さ方向分布測定も大型放射光施設 SPring-8 のシンクロトロン放射光を用いた侵入深さ一定法の手法を用いて測定可能なことが確かめられた。

しかしながら Fig. 2-14 に示す通り、基板バイアス電圧条件の異なる (a), (b)ともに、成膜中に基板

バイアス電圧を低下させていないにもかかわらず、膜最表面の圧縮残留応力値は低下する傾向にあることがわかった。特に、基板バイアス電圧一定条件である Fig. 2-14 (a) の場合には、最表面の残留応力は引っ張り応力となった。

そこで基板バイアス電圧を勾配変化させる条件 Fig. 2-14 (b) において、成膜完了後のヒータ温度設定を 873 K に維持させたままコーティング装置内で 1 時間アニール処理を行った。この時の残留応力の深さ方向分布測定結果を Fig. 2-18 に示す。なお、通常の成膜過程では、コーティング終了直後にヒータへの電力供給は停止し、冷却工程に移行させている。

この結果から、As-deposited (通常の成膜過程) と比較して、1 時間アニール処理を行うことで最表面の圧縮応力値は約 2 GPa 低下し、最大応力値も 0.8 GPa 低下することがわかった。この応力値低下の要因として、成膜終了後の冷却過程において特に膜の最表面でヒータの放射熱による熱的緩和現象が生じている可能性が示唆される。しかしながら、基板バイアス電圧一定条件である Fig. 2-14 (a) の場合には最表面の残留応力値は引っ張り応力であり、熱的緩和のみで圧縮から引っ張り応力へ変化することは考えにくく、熱的緩和以外の要因の可能性も継続検討する余地がある。

この微細構造が切削性能に与える影響に関しては Fig. 2-15 の S50C 断続切削評価結果からわかるように基板バイアス電圧を勾配で変化させた場合には -50 V とした場合に比べて欠損率は約 1/2 となり、

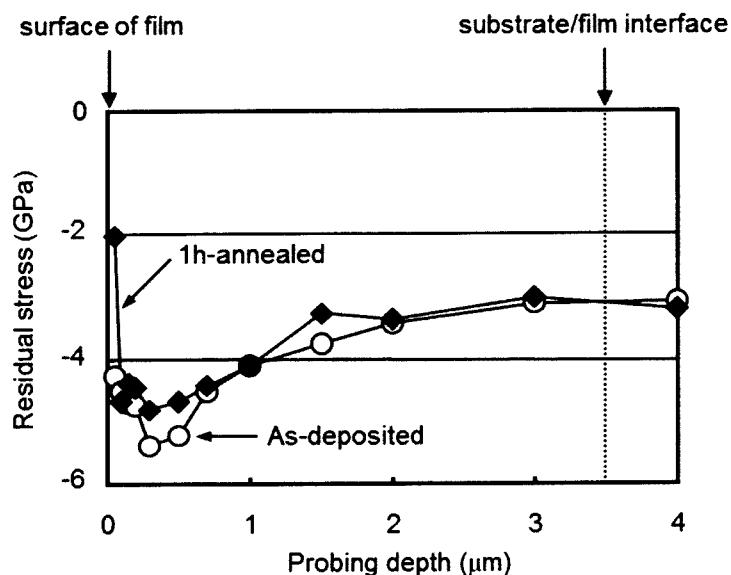


Fig. 2-18 Residual stress of Ti-Al-N films as a function of probing depth compared as-deposited to after heat-treatment at 873 K for 1h.

工具寿命は2倍以上になることがわかった。これは上述のように、膜表面層が5.5 GPaの高圧縮残留応力で抗折力も7.2%高く、かつ膜組織が表面側で微細化することで断続切削時の繰り返し負荷によるクラックの進展が抑制できたためと考える。

加えて、Fig. 2-16に示すSUS304正面フライス切削評価の場合、溶着物が離脱する際に膜が剥離して耐摩耗性を低下させるいわゆる溶着剥離損傷が支配的となるため、Fig. 2-16の欠損性評価で良好であった基板バイアス電圧-150 Vのような高応力で刃先の密着性が低い膜の工具寿命は短い。他方、低応力で高密着性の基板バイアス電圧-50 V条件および基板バイアス電圧を勾配変化させた条件では優れた耐摩耗性が得られた。これらの切削評価結果から、膜表面層が微細化したTiAlN膜は切れ刃の信頼性と被膜の密着性すなわち耐摩耗性向上が両立できることがわかった。

2-5 結言

本研究ではTiAlN膜の圧縮残留応力の深さ分布測定を大型放射光施設SPring-8で測定した。合わせて断面組織をEBSPにより解析し、基板バイアス電圧が膜の残留応力および微細組織に与える影響に関する切削性能の観点で検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 大型放射光施設SPring-8のシンクロトロン放射光を用いた侵入深さ一定法の手法を用いることで、非破壊でTiAlN膜の圧縮残留応力深さ方向分布の測定が可能であることを確かめた。
- (2) 圧縮残留応力の深さ方向分布と基板バイアス制御には相関があり、成膜過程での基板バイアス電圧の調整は応力深さ方向分布の制御に有効である。
- (3) 基板バイアス電圧を成膜中に-50 Vから-150 Vまで-1 V/minの勾配で変化させた場合、膜成長の過程で(200)配向から(111)配向へ変化する基板バイアス電圧-100 V近傍で結晶粒径が500 nm程度から200 nm以下へと微細化することがわかった。膜の微細化には膜の成長過程で結晶配向性を変化させることが重要である。
- (4) 基板バイアス電圧を勾配変化させた条件が耐欠損性に関して優位な結果が得られた要因として、膜の密着性を維持させながら、①成膜初期の基材/膜界面では低応力膜により高密着性が維持され平均の圧縮残留応力値が0.5 GPaから3 GPaへ約2.5 GPa大きくでき、②基板/膜界面から膜最表面に向かって応力が高くなる分布を得、かつ最大応力値を5.5 GPaまで高めることができた、③結晶粒径が微細化された膜表面ではクラックの進展が抑制できたことによるところと考える。その結果、基板バイアス電圧一定の成膜条件に比べてフライス加工時の欠損率は約1/2で工具寿命は2倍以上になることがわかった。

2-6 謝辞

本研究の残留応力深さ分布測定については、大型放射光施設(SPring-8)の BL16XU を用いて、(財)高輝度光科学研究センター共同利用研究で実施されたものであり(課題番号 C03B16XU-3002-P)，ここに記して感謝の意を表します。

2-7 参考文献

- 1) W.-D. Münz: "Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(6) (1986) 2717.
- 2) T. Ikeda and H. Satoh: "Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method", *Thin Solid Films*, **195** (1991) 99.
- 3) Y. Tanaka, T. M. Gür, M. Kelly, S. B. Hagstrom, T. Ikeda, K. Wakihira and H. Satoh: "Properties of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ coatings for cutting tools prepared by cathodic arc ion plating method", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 4 (1992) 1749.
- 4) K. Tönshoff, A. Mohlfeld, T. Leyendecker, H. G. Fuß, G. Erkens, R. Wenke, T. Csell and M. Schwenck: "Wear mechanisms of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ coatings in dry drilling", *Surf. Coat. Technol.*, **94-95** (1997) 603.
- 5) K.-D. Bouzakis, N. Vidakis, N. Michailidis, T. Leyendecker, G. Erkens and G. Fuss: "Quantification of properties modification and cutting performance of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ coatings at elevated temperatures", *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999) 34.
- 6) G. Erkens, R. Cremer, T. Hamoudi, K.-D. Bouzakis, I. Mirisidis, S. Hadjyiannis, G. Skordaris, A. Asimakopoulos, S. Kombogiannis, J. Anastopoulos and K. Efthathiou: "Properties and performance of high aluminum containing $(\text{Ti}, \text{Al})\text{N}$ based supernitride coatings in innovative cutting applications Mechanical properties and machining performance of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -coated cutting tools", *Surf. Coat. Technol.*, **177-178** (2004) 727.
- 7) A. Hörling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjölén and L. Karlsson: "Mechanical properties and machining performance of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ -coated cutting tools", *Surf. Coat. Technol.*, **191** (2005) 384.
- 8) 新谷一博, 伊藤正朝, 杉田博昭, 西島豊: "球状黒鉛鋳鉄加工における $(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Si})\text{CN}$ 系コーティング工具の切削特性", *砥粒加工学会誌*, **46**, 2 (2002) 98.
- 9) K. Yamamoto, S. Kujime and K. Takahara: "Structural and mechanical property of Si incorporated $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Al})\text{N}$ coatings deposited by arc ion plating process", *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 1383.
- 10) 久保田和幸: "超高能率切削加工用コーティング被膜「JX コーティングの開発」", *特殊鋼*, **56**, 5 (2007) 19.

- 11) M. Ahlgren and H. Biomqvist: "Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 157.
- 12) K. Sato, N. Ichimiya, A. Kondo and Y. Tanaka: "Microstructure and mechanical properties of cathodic arc ion-plated (Ti, Al)N coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **163-164** (2003) 135.
- 13) 福井治世, 今村晋也, 山口浩司, 飯原順次: "TiAlN 膜の残留応力深さ分布が切削性能に及ぼす影響", *砥粒加工学会誌*, **50**, 12 (2006) 36.
- 14) 米山夏樹, 久布白圭司, 吉澤廣喜: "EBSP を用いた材料評価手法の構築", *IHI 技報*, **47**, 4 (2007-12) 157.
- 15) 秋庭義明, 田中啓介, 鈴木賢治, 柳瀬悦也, 西尾光司, 楠見之博, 尾角英毅, 新井和夫: *日本材料学会 第38回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集*, (2002) 47.
- 16) R. Messier and J. E. Yehoda: "Geometry of thin-film morphology", *J. Appl. Phys.*, **58**, 10 (1985) 3739.

第3章 AlCrN 膜の切削工具への適用

3-1 緒言

2章でまとめたカソードアーク式イオンプレーティング法による TiAlN 被膜は切削工具用途として現時点でも主流の被膜材料であるが、ここ数年、次世代を形成すると考えられる新規な膜材料が開発され実際の切削工具への適用が開始されている。最近注目される代表的各種セラミックスコーティング膜の膜硬度と酸化温度を Table 3-1 にまとめた。TiN 膜や TiAlN 膜に比べて、最近注目されているコーティング材料である TiSiN 膜や AlCrN 膜は膜硬度および酸化温度が高い材料であることがわかる。すなわち、これら TiSiN 膜や AlCrN 膜は耐熱性が求められる高速加工、ドライ加工、難削材加工に適した膜材料であると言え、現在精力的に研究されている。

まず、TiAlN 膜に続く被膜として Si を膜中に含有した (Al,Ti,Si)N 膜¹⁾ コーティング工具が提案された²⁾。従来の TiAlN 膜に Si を含有させることで被膜の柱状組織が微細化し高硬度化と耐酸化性(大気中で 1100 °Cまで結晶構造が安定)が向上、結果として高速でのミリング加工で耐摩耗性を向上させることができた。さらに、Cr³⁻⁵⁾, Hf⁶⁾, B⁶⁾, Nb⁶⁾ および S⁷⁾ を添加したさまざまな多成分系の被膜も提案された。

次に、全く Al を膜中に含有しない TiSiN 系ナノコンポジットコーティング⁸⁻¹¹⁾ 工具が開発された¹²⁻¹³⁾。TiSiN 系ナノコンポジットコーティングとは、数ナノメートルからなる超微細 TiN 結晶粒が Si_xN_x 非晶質マトリックス内に介在された組織のものを指す。従来の TiAlN 膜は、850 °C以上の高温環境下では酸素の内向拡散によってポーラスな Ti 酸化物が被膜内部に形成され、切削過程で容易に脱落する。したがって、TiAlN 膜では連続的に酸化が膜表面から内部に向かって進行するため、耐摩耗性が劣化し

Table 3-1 Knoop hardness and Oxidation temperature of each films.

Film Material	Knoop hardness (GPa)	Oxidation temperature (K)
TiN	20	1000
TiAlN	28	1200
TiSiN	36	1400
AlCrN	32	1400

ていた。しかし、この TiSiN 系ナノコンポジット膜では表面に Ti リッチな酸化物、その内部に微細かつ緻密で Si リッチな酸化物が形成され、この Si リッチな酸化物は下地層との密着性に優れて剥離し難く切削中における酸化抑制バリアとして機能するため、高硬度鋼のドライ切削加工で威力を発揮する。

このように Si 添加されたコーティングは高温での硬度および被膜の耐酸化特性の安定性に主眼をおいて開発されたものであり、加工熱の影響による切削工具の短寿命化対策に貢献した。この Si 添加系の被膜は今後も応用展開していくものと思われる。しかしながら、この Si 添加されたコーティングは非常に高硬度であるが被膜自身が脆い一面もあり、報告されている焼き入れ鋼のエンドミル加工で特に径方向の切り込みが小さく送り速度が小さい場合に適用されており、現状、用途展開が一部に限られている。

また、1991 年に Knotek らによって報告された AlCrN 膜¹⁴⁾が、2000 年以降に切削工具用被膜として検討された¹⁵⁻¹⁸⁾。この AlCrN 膜は Ti を構成元素に含まないことが最大の特徴である。構成元素である Cr および Al の窒化物がいずれも耐酸化特性の高い窒化物であること、NaCl 型構造の TiN に Al を固溶させた TiAlN 膜が Al 固溶量の高い組成で高硬度化することから、同じ NaCl 構造の CrN に Al を固溶させた AlCrN 膜¹⁹⁾は、高い硬度²⁰⁻²¹⁾と耐酸化性²²⁾、高温における摺動特性²³⁻²⁴⁾を有することが期待された。

TiN と CrN の格子定数はそれぞれ 0.424, 0.414 nm であり、標準状態では準安定である。報告されている AlN の格子定数は 0.412 nm であり、CrN が TiN に比べてより立方晶 AlN の格子定数に近似していることから AlCrN 膜は TiAlN 膜に比べて高い Al 比率まで立方晶構造を維持できることが、卷野によるバンドパラメータ理論で説明されている²⁵⁻²⁶⁾。

この AlCrN 膜に対して、Reiter ら²⁷⁾の研究によると $Al/(Cr+Al) = 0.46, 0.71$ において、ともに高い硬度と耐酸化性が得られているが、興味深いことは硬度と耐酸化特性がほぼ同じであるにもかかわらずこれらを適用したハイスクロードリルの工具寿命が大きく異なっていた。すなわち、 $Al/(Cr+Al) = 0.71$ の膜がコーティングされたドリルの寿命は 0.46 のものに比べて約 2 倍と大きな差があった。

$Al/(Cr+Al) = 0.71$ は、NaCl 型構造が保たれる最大の Al 組成である。彼らの報告によれば、Ar 霧囲気での熱処理による硬度低下は $Al/(Cr+Al) = 0.46$ の膜では 1173 K から始まるのに対して、 $Al/(Cr+Al) = 0.71$ の膜は約 100 K 高い温度まで起こらないことがわかった。これまで耐熱性は酸化開始温度で論じられることが多かったが、酸化開始温度が非常に高くなる今後の膜材料においては、酸化が始まるまでの温度域での膜特性変化などがより重要になってくると考えられる。

さらに、AlCrN 膜の NaCl 型構造を安定化させるために、W, Mo, Nb, Y, V, Si, B などを添加したさまざまな多成分系の被膜²⁸⁻³⁰⁾も提案されてきている。

そこで本章では TiAlN 膜の代替被膜として検討されている新規被膜のうち AlCrN 膜に注目し、その膜物性ならびに切削特性を評価し切削工具への適用性に関して検討を行った。

3-2 実験方法

3-2-1 成膜方法と物性評価

本研究の AlCrN 膜と TiAlN 膜はカソードアーク式イオンプレーティング法を用い、両側の蒸発源のうち一方を Al₇₀Cr₃₀ 合金、または Ti₅₀Al₅₀ 合金として Fig. 3-1 に示す成膜装置でコーティングを行った。

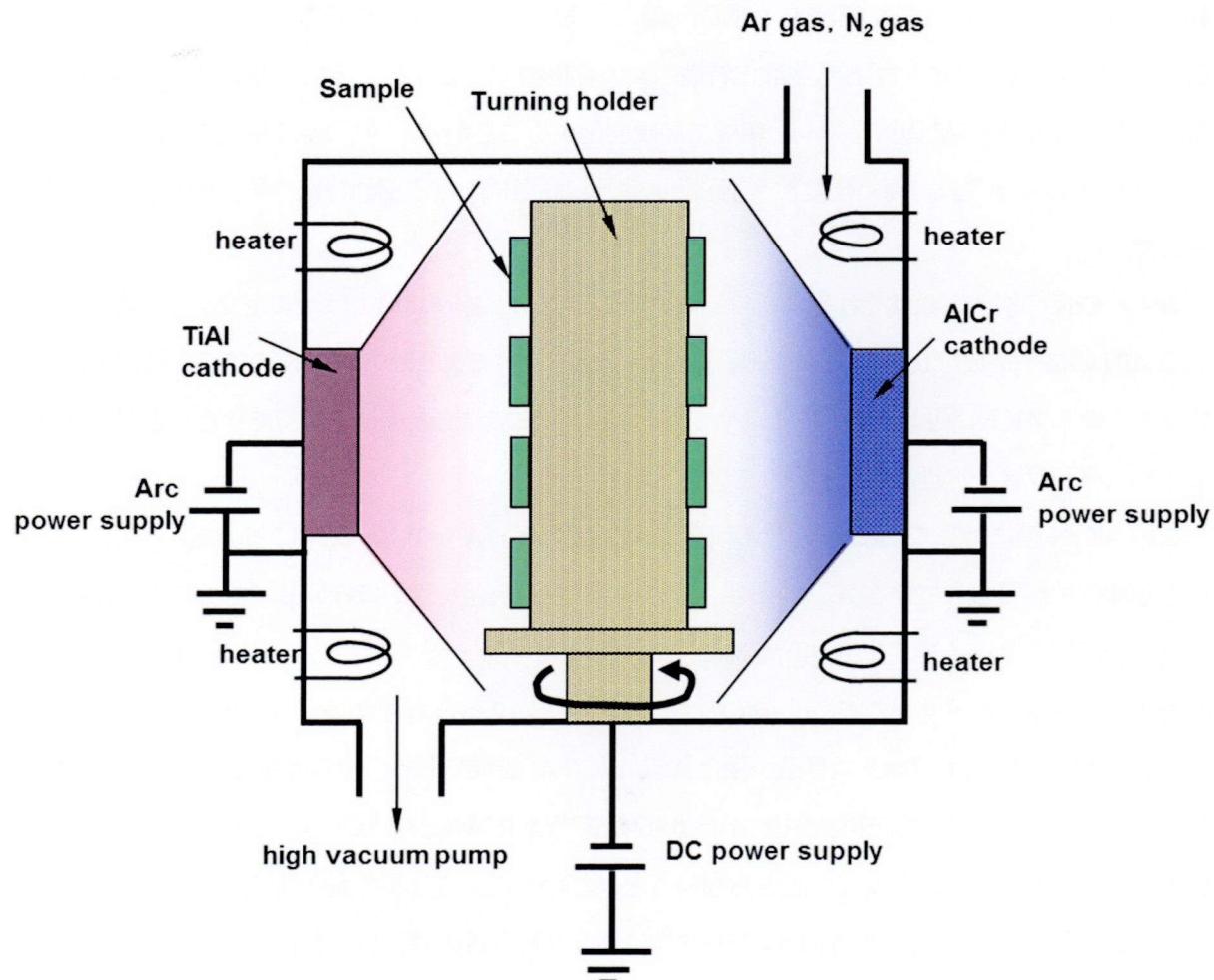


Fig. 3-1 Schematic diagram of deposition apparatus for TiAlN and AlCrN film.

Table 3-2 Deposition conditions of films.

Ar gas plasma bombardment		AlCrN, TiAlN deposition	
Ar gas pressure	7.8 Pa	Target	Al ₇₀ Cr ₃₀
Bias voltage	-1000 V		Ti ₅₀ Al ₅₀
Temperature	873 K	N2 gas pressure	2.6 Pa
Time	30 min	Arc current	100 A
		Bias voltage	-50 V
		Temperature	873 K
		Time	200 min

膜の物性を評価するため、ミラー・ポリッシュにより算術平均表面粗さ(R_a)が 0.01 μm 以下となるように調整された WC-Co 系超硬合金基材(JIS K10, 13 mm×13 mm×3 mm), および切削工具(JIS P20)に Table 3-2 に示す条件で基板-カソード間距離を 150 mm として 3 μm の単層の AlCrN 膜および TiAlN 膜を成膜した。なお、本研究では基板バイアス電圧は成膜中を通して -50 V 一定とした。

本研究では被膜の耐熱性評価の目的で、コーティング後にこれらの試料を真空雰囲気中で熱処理を行った後、熱処理なし(as-deposited), 973 K, 1173 K 热処理試料について、それぞれヌープ硬度測定および X 線回折測定を行った。なお、熱処理法は真空加熱炉で一旦 0.1 Pa まで真空引きした後に 973 K あるいは 1173 K まで昇温、その温度で 1 時間保持したのち自然冷却とした。

膜の硬度測定には微小硬度計にヌープ圧子を取り付け、荷重 0.245 N で微小ヌープ硬度を測定した。X 線回折測定は Cu-K α ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$) を用い、 θ -2 θ 測定を行って全体の回折パターン、特に (111) 面および (200) 面の回折ピークの変化について評価した。

膜硬度は測定荷重 0.245 N のヌープ硬度測定を 5 回実施した平均値である。残留応力は両面鏡面仕上げされた超硬平板(K10, 10 mm×20 mm×1 mm)の片面にコーティングし、その平板のコーティング前後におけるそり量の変化から圧縮残留応力を評価した。なお、残留応力 σ を評価するのに用いた式は、

$$\sigma = \frac{E_s d_s^2 \delta}{3(1-v_s)r^2 d_F} \quad (3-1)$$

であり、 E_s はヤング率(WC: 568.4), v_s はポアソン比(WC: 0.2), δ はそり変位量, r は測定長(15 mm), d_s は基板厚み(1 mm), d_F は膜厚である。耐酸化性は、まずサンプルを大気中 1100 °C で 20 min 間熱処理した後、室温まで自然冷却し膜断面観察を行い膜表面からの酸化層の厚みで評価した。

3-2-2 切削性能評価

耐摩耗性評価の切削評価は立型マシニングセンタで行い、切削条件を Table 3-3 に示す。被削材を SCM435 (HB230) とし、カッタ径 160 mm, 切削速度 $v_c = 300 \text{ m/min}$ および 400 m/min , 送り速度 $f_z = 0.2 \text{ mm/t}$, 軸方向切込み $ap = 2 \text{ mm}$, センタカットによるドライ加工とした。なお、被削材形状は、幅 150 mm, 長さ 300 mm のブロック体で、1 平面を加工した状態を 1 Pass と定義した。

Table 3-3 Cutting parameters of milling test.

Tool	Cutter: FPG4160R($\varphi 160 \text{ mm}$) Insert: SDEX42MT
Work material	SCM435
Cutting speed	300 m/min, 400 m/min
Feed rate	0.20 mm/t
Axial depth of cut	2 mm
Radial depth of cut	150 mm
Lubrication	Dry

3-3 実験結果

3-3-1 物性評価結果

熱処理前の $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜および $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜の硬度は、それぞれ 30.4 GPa および 30.3 GPa でほぼ同じであった。さらに、973 K および 1173 K で熱処理した各試料の硬度の変化を Fig. 3-2 に示す。Fig. 3-2 からわかるように、 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜を熱処理したものは処理温度とともに硬度が 14%, 20% と大きく低下しているのに対して、 $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜の硬度低下は 4%, 6% とわずかしか見られないことがわかった。

成膜後 973 K および 1173 K で熱処理した各試料の X 線回折パターンを Fig. 3-3 に示す。図中に矢印で示された回折ピークが膜に起因するピークである。なお、それ以外は基材の超硬合金(WC-Co)のピークである。膜の回折ピークは、いずれも NaCl 型構造の回折パターンであり、 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜は (200) 面に、 $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜は (111) 面に強く配向している。 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜、 $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜とともに、熱処理の有無、温度上昇による回折パターンの大きな変化はない。

各試料のメインピークである (111) 面および (200) 面の回折線に注目してその変化を Fig. 3-4 に示す。各試料のメインピークの回折角から面間隔を算出し、本来の面間隔に対する熱処理なし、および熱処理後の各試料の面間隔の歪みの変化を示したものである。本来の面間隔である歪み 0% の値には、

TiN (200) 面 = 0.21207 (JCPDS 38-1420), c-AlN (200) 面 = 0.23790, c-AlN (111) 面 = 0.20600 (JCPDS 25-1495), CrN (111) 面 = 0.23940 (JCPDS 11-0065) の値を用い, Vegard 則に従うものとして $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜の (200) 面および $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜の (111) 面の面間隔を算出し各々 0.2090 nm および 0.2382 nm とした。

Fig. 3-4 によると, 热処理なしとした各々の膜の面間隔の歪みは約 0.6 % と大きい。热処理すると, $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜の歪みは 973 K の热処理で約 0.2 % まで大きく減少しているのに対して, $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜は約 0.5 % とほとんど変化していない。1173 K においてはいずれも 0.1 % 以下となっており, $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜, $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜ともに本来の面間隔に近くなっていることがわかった。

3-3-2 切削性能評価結果

Fig. 3-5 に被削材を SCM435 とした切削速度 $v_c = 300$ m/min における正面フライス試験結果を示す。なお, ここではカソードに AlCr 合金組成の異なるものを使用し, Table 3-2 に示す条件で $Al_{60}Cr_{40}N$ 膜, $Al_{65}Cr_{35}N$ 膜も作製して同時に評価を行った。

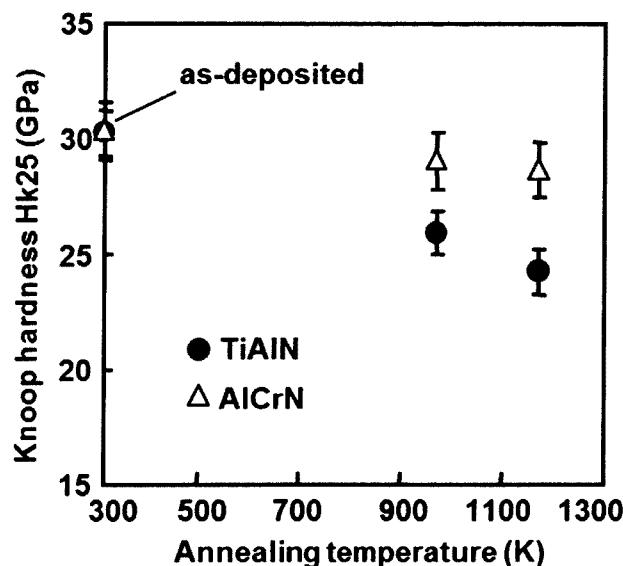
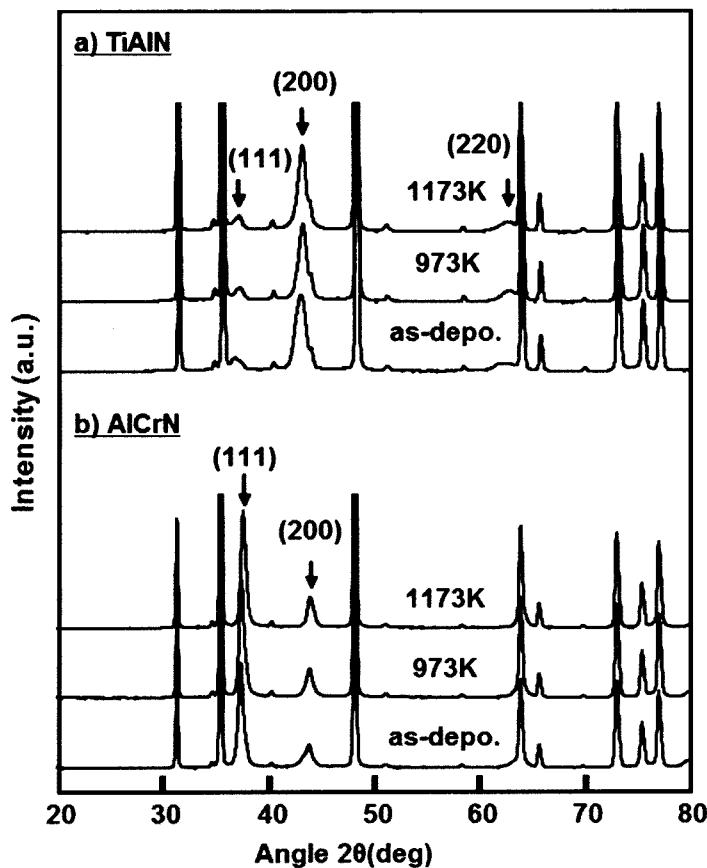


Fig. 3-2 Knoop hardness of films annealed at 973K and 1173K.
 ●: TiAlN, △: AlCrN



**Fig. 3-3 X-ray diffraction patterns of films annealed at 973K and 1173K.
a) TiAlN b) AlCrN .**

Fig. 3-5 は切削長(Pass)に対する逃げ面摩耗量 V_b の評価であるが Al 添加量の少ない方が摩耗進行が早く, $Al_{60}Cr_{40}N$ 膜, $Al_{65}Cr_{35}N$ 膜は 8 Pass 時点で境界損傷が現れた。一方, $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜はこの時点で境界損傷も見られず, $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜とほぼ同等の 20 Pass まで加工できた。

さらに切削速度を $v_c = 400$ m/min とし, 正面フライス試験した結果を Fig. 3-6 に示す。この結果からわかるように, 11 Pass 時点の逃げ面摩耗量 V_b は $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜が $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜に比べて 1/5 程度と非常に小さく耐摩耗性に優れるものの, さらえ刃と主切れ刃のつなぎ目部分においてノッチ摩耗が大きい結果となった。よって, $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜は 11 Pass で逃げ面摩耗は 0.12 mm 程度と軽微であったがノッチ摩耗が大きいと判断して同じく 11 Pass で評価を終了した。

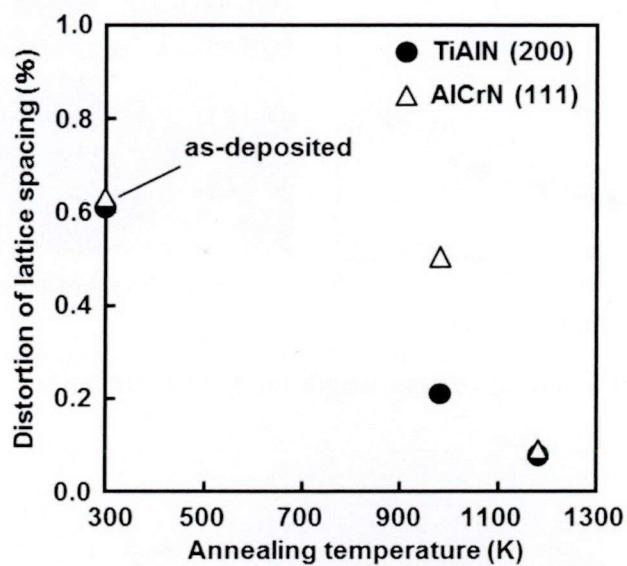


Fig. 3-4 Distortion of lattice spacing of films annealed at 973K and 1173K. ●: TiAlN(200), △: AlCrN(111)

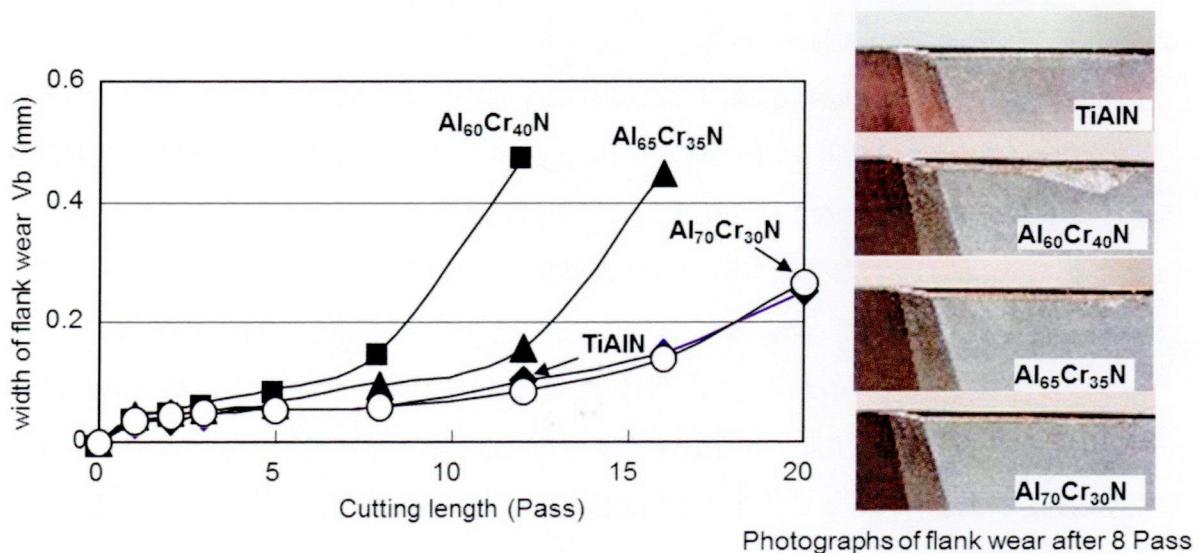


Fig. 3-5 Flank wear as a function of cutting length for four kinds of films ($v_c=300$ m/min).

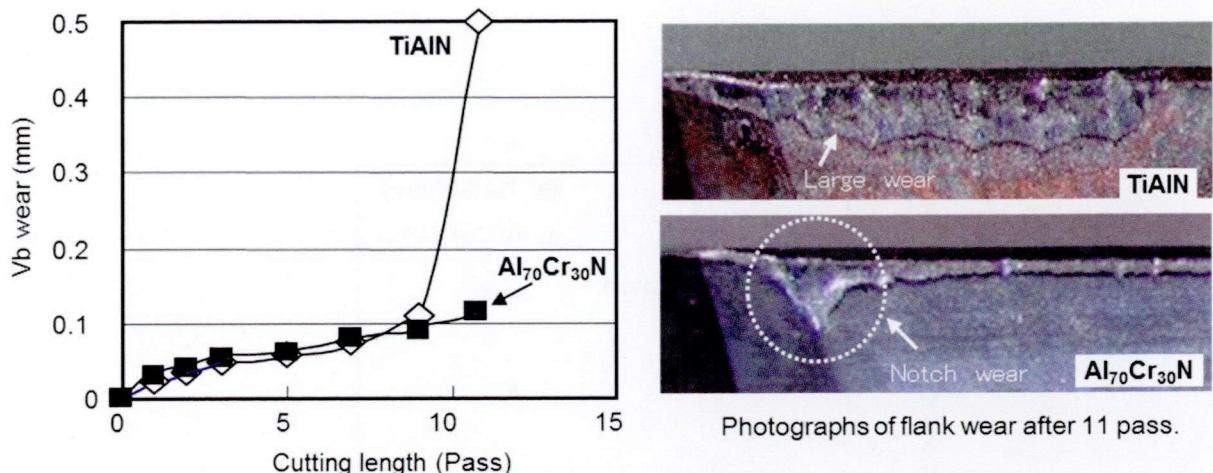


Fig. 3-6 Flank wear as a function of cutting length for TiAlN and AlCrN films ($v_c=400$ m/min).

3-4 考察

次世代切削工具の技術トレンドとして、①環境負荷低減のためのドライ加工、②生産効率向上および電力消費低減のための高速・高能率加工、③航空・宇宙材料に代表されるチタン合金や耐熱合金など難削材加工が挙げられる。これらの加工に対して切削工具の切れ刃、特に被削材と直接接触する最表面のコーティング被膜は最も重要である。この時、切削工具の切れ刃は著しい高温・高圧状態にさらされることから、被膜材料としては特に高温硬度特性、耐摩耗性、高温化学安定性が重要となる。本章では TiAlN 膜に替わる工具用コーティング被膜として AlCrN 膜に注目し、その高温での物理特性ならびに切削性能に関して検討を行った。

まず、Al₇₀Cr₃₀N 膜の Ti₅₀Al₅₀N 膜に対する高温時の安定性を評価する目的で、熱処理後の物性評価を行った。Fig. 3-2 からわかるように熱処理前の Ti₅₀Al₅₀N 膜および Al₇₀Cr₃₀N 膜の硬度は、約 30 GPa とほぼ同じ値であった。しかしながら、973 K および 1173 K で熱処理した場合、両者に違いが認められた。すなわち、Ti₅₀Al₅₀N 膜は熱処理することで処理温度とともに硬度が 14 %, 20 % と大きく低下し、一方 Al₇₀Cr₃₀N 膜の硬度低下は 4 %, 6 % とわずかであり、明らかに耐熱性向上が認められる。

Fig. 3-3 の X 線回折パターンから、それぞれの膜の回折ピークは、いずれも NaCl 型構造の回折パターンで Ti₅₀Al₅₀N 膜は (200) 面に、Al₇₀Cr₃₀N 膜は (111) 面に強く配向していることがわかる。また、熱処理温度による回折パターンの大きな変化は Ti₅₀Al₅₀N 膜、Al₇₀Cr₃₀N 膜ともになく、この温度範囲では結晶構造や膜組織などの大きな変化はないことがわかった。

各試料のメインピークである (111) 面および (200) 面の回折線に注目し、その熱処理温度による変化を Fig. 3-4 に示す。この結果から熱処理なしの場合、それぞれの被膜の面間隔の歪みは約 0.6 % と大きい。しかし、熱処理すると Ti₅₀Al₅₀N 膜の歪みは 973 K の熱処理で約 0.2 % まで大きく減少している

のに対して、 $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜は約 0.5 % とほとんど変化していなかった。更に高温の 1173 K ではいずれも 0.1 % 以下となっており $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜、 $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜ともに本来の面間隔に近くなっていることがわかる。

PVD 法で成膜された被膜には膜内に圧縮応力が残留することから、格子定数は伸びて大きくなる。したがって、この熱処理による面間隔の変化(縮み)は膜中の圧縮残留応力が熱処理によって除去され本来の面間隔に近くなった結果と考えられる。また、膜の微小硬度は圧縮残留応力が存在すると見かけ上、高く評価される。これらのことから前述の $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜の膜硬度が熱処理とともに低下する現象は、圧縮残留応力が緩和された結果と考えられる。

一方、 $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜は 973 K においては面間隔、膜硬度とともにわずかに低下した程度でありほとんど変化がなく、 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜に比べて耐熱性が高いことがわかる。1173 K においては $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜と同程度に面間隔は変化しているが、被膜の硬度低下は非常に小さい。このような $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜の特性は、刃先温度の上昇が推測される高速加工やドライ加工に適している可能性が高いことがわかった。

そこで、実際に切削加工を行い TiAlN 膜に対する優位性を確認した。Fig. 3-5 に被削材を SCM435 とした切削速度 $v_c = 300 \text{ m/min}$ における正面フライス試験結果を示す。なお、ここでは、 AlCr 合金組成の異なる $\text{Al}_{60}\text{Cr}_{40}\text{N}$ 膜、 $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{35}\text{N}$ 膜も同時に評価した。Fig. 3-5 は切削長(Pass)に対する逃げ面摩耗量 V_b の評価である。

膜の硬度および圧縮残留応力はほぼ同等であったが Al の添加量が少ない方の摩耗進行が早く、 $\text{Al}_{60}\text{Cr}_{40}\text{N}$ 膜および $\text{Al}_{65}\text{Cr}_{35}\text{N}$ 膜は 8 Pass 時点で切り込み境界部に損傷が現れた。一方、これまで多くの研究で性能が報告されている $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜は境界損傷も見られず、 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜とほぼ同等の 20 Pass まで加工できた。しかし、この切削速度 $v_c = 300 \text{ m/min}$ の条件では TiAlN 膜に対して優位性が見られない結果となった。

さらに切削速度をあげて $v_c = 400 \text{ m/min}$ とし、正面フライス試験した結果を Fig. 3-6 に示す。この結果からわかるように、11 Pass 時点の逃げ面摩耗量は $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜が $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ 膜に比べて非常に小さく耐摩耗性に優ることがわかった。しかしながら、 $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜はさらえ刃と主切れ刃のつなぎ目部分でのノッチ摩耗が大きい結果となった。

上述の 2 つのフライス試験の結果から、 $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜は刃先温度の上昇する高速加工で $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}\text{N}$ に比べて耐摩耗性の点で優位性が発揮できるといえる。しかしながら、Fig. 3-6 からわかるように $\text{Al}_{70}\text{Cr}_{30}\text{N}$ 膜は切れ刃のエッジ部分でノッチ摩耗が進行する結果となった。

これは切削初期に膜が剥離した可能性が高く、被膜の硬度が高く靭性が低いため膜が自己破壊した、または被膜の密着性が低いことがその要因と考えられる。従って、被膜硬度を調整し膜の靭性を向上させる、または膜の付着力を向上させる必要があると考える。

3-5 結言

本章では TiAlN 膜の代替被膜として検討されている被膜のうち AlCrN 膜に注目し、その膜特性ならびに切削性能を評価し切削工具への適用性に関して検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 973 K および 1173 K で熱処理した場合、 $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜は熱処理することで処理温度とともに硬度が 14 %, 20 % と大きく低下し、一方 $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜の硬度低下は 4 %, 6 % とわずかであり、耐熱性向上が認められた。
- (2) 各々 $NaCl$ 型構造の回折パターンで $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜は (200) 面に、 $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜は (111) 面に強配向しており、熱処理温度 (973 K および 1173 K) による回折パターンの大きな変化は $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜、 $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜ともなく、この温度範囲では結晶構造や膜組織などの大きな変化はない。
- (3) As-deposited の状態では $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜および $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜の面間隔から推定される歪みは約 0.6 % と大きい。しかし、熱処理すると $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜の歪みは 973 K の熱処理で約 0.2 % まで大きく減少しているのに対して、 $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜は約 0.5 % とほとんど変化していない。1173 K ではいずれも 0.1 % 以下となっており膜中の圧縮残留応力が熱処理によって除去された結果と考えられる。
- (4) 正面フライス試験の結果、AlCrN 膜中の Al の添加量が少ない方の摩耗進行が早く、これまで多くの研究で性能が報告されている $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜の耐摩耗性が優位であることを確かめた。特に、刃先が高温となる切削速度が $vc = 400$ m/min という高速度加工において $Ti_{50}Al_{50}N$ に比べて耐逃げ面摩耗性が向上できた。
- (5) 刀先温度が高くなる高速加工において、 $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜は耐逃げ面摩耗性が良好ではあるがノッチ摩耗が進行する結果となった。これは切削初期に膜が剥離した可能性が高く、被膜の硬度が高く韌性が低いため膜が自己破壊した、または膜の密着性が低いことがその要因と考えられる。したがって、膜硬度を調整し膜の韌性を向上させる、または膜の付着力を向上させる必要があると考える。

3-6 参考文献

- 1) F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M.F. da Silva and J.C. Soares: "Oxidation resistance of (Ti,Al,Si)N coatings in air", *Surf. Coat. Technol.*, **98** (1998) 912.
- 2) Y. Tanaka, N. Ichimiya, Y. Onishi and Y. Yamada: "Structure and properties of Al-Ti-Si-N coatings prepared by the cathodic arc ion plating method for high speed cutting applications", *Surf. Coat. Technol.*, **146-147** (2001) 215.
- 3) K. Yamamoto, S. Kujime and K. Takahara: "Structural and mechanical property of Si incorporated (Ti, Cr, Al)N

- coatings deposited by arc ion plating process”, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 1383.
- 4) G. S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, S.C. Veldhuis, A.I. Kovalev and G.K. Dosbaeva: “Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions”, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 1804.
- 5) 山本兼司: “高 Al 含有(Ti,Cr,Al)N 膜の合成と切削工具への応用”, *表面*, **46**, 7 (2008) 28.
- 6) K. Kutschej, N. Fateh, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik and C. Mittere: “Comparative study of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings alloyed with Hf, Nb, and B”, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 113.
- 7) 伊坂正和, 久保田和幸: “超潤滑コーティング皮膜「JX コーティング」”, *2007 年度精密工学会広島地方学術講演会シンポジウム資料*, (2007) 15.
- 8) S. Veprek: “Conventional and approaches towards the design of novel superhard materials”, *Surf. Coat. Technol.*, **97** (1997) 15.
- 9) F. Vaz, L. Rebouta, S. Ramos, M.F. da Silva and J.C. Soares: “Physical, structural, mechanical characterization of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films”, *Surf. Coat. Technol.*, **108-109** (1998) 236.
- 10) S. Veprek, P. Nesládek, A. Niederhofer, F. Glatz, M. Jílek and M. Šíma: “Recent progress in the superhard nanocrystalline composites: towards their industrialization and understanding of the origin of the superhardness”, *Surf. Coat. Technol.*, **108-109** (1998) 138.
- 11) A. Niederhofer, P. Nesládek, H.-D. Männling, K. Moto, S. Veprek and M. Jílek: “Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN /a-Si₃N₄, and (Ti_{1-y}Al_ySi_x)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond”, *Surf. Coat. Technol.*, **120-121** (1999) 173.
- 12) 石川剛史, 井上謙一: “切削工具用超高硬度 TiSiN 系コーティング材料の開発”, *日立金属技術報*, **21** (2005) 59.
- 13) S. Veprek and M.G.J. Veprek-Heijman: “Industrial application of superhard nanocomposite coatings”, *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008) 5063.
- 14) O. Knotek, F. Löffler and H.-J. Scholl: “Properties of arc-evaporated CrN and (Cr,Al)N coatings”, *Surf. Coat. Technol.*, **45** (1991) 53.
- 15) W. Kalss, A. Reiter, V. Derflinger, D. Gey and J.L. Endrino: “Modern coatings in high performance cutting applications”, *16th International Plansee seminar*, **3** (2005) 136.
- 16) H. Scheerer, H. Hoche, E. Broszeit, S. Schramm, E. Abele and C. Berger: “Effect of the chromium to aluminum content on the tribology in dry machining using (Cr,Al)N coated tools”, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 203.
- 17) G.S. Fox-Rabinovich, B.D. Beake, J.L. Endrino, S.C. Veldhuis, R. Parkinson, L.S. Shuster and M.S.

- Migranov: "Effect of mechanical properties measured at room and elevated temperatures on the wear resistance of cutting tools with TiAlN and AlCrN coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006) 5738.
- 18) X.-Z. Ding, X.T. Zeng, Y.C. Liu, F.Z. Fang and G.C. Lim: "Cr_{1-x}Al_xN coatings deposited by lateral rotating arc for high speed machining applications", *Thin Solid Films*, **516** (2008) 1710.
- 19) A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa and T. Suzuki: "Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN", *Surf. Coat. Technol.*, **169-170** (2003) 367.
- 20) J. Romero, M.A. Gómez, J. Esteve, F. Montalà, L. Carreras, M. Grifol and A. Lousa: "CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias", *Thin Solid Films*, **515** (2006) 113.
- 21) G.S. Kim and S.Y. Lee: "Microstructure and mechanical properties of AlCrN films deposited by CFUBMS", *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006) 4361.
- 22) M. Kawate, A. Kimura and T. Suzuki: "Oxidation resistance of Cr_{1-x}Al_xN and Ti_{1-x}Al_xN films", *Surf. Coat. Technol.*, **165** (2003) 163.
- 23) R. Franz, B. Sartory, R. Kaindl, R. Tessadri, A. Reiter, V.H. Derflinger, P. Polcik and C. Mitterer: "High-temperature tribological studies of arc-evaporated Al_xCr_{1-x}N coatings", *16th International Plansee seminar*, **2** (2005) 932.
- 24) J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore and W.D. Sproul: "Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr_{1-x}Al_xN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS)", *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006) 4329.
- 25) 巻野勇喜雄: "簡易電子論による体積弾性率の評価と硬質材料の構造制御", *高温学会誌*, **27**, 2 (2001) 55.
- 26) Y. Makino and S. Miyake: "Designing of hard materials by the empirical approach based on a simplified electron theory", *Proc. of Intl. Conf. on Designing of Interfacial Structure in Advanced Materials and their Joints, Osaka, Japan*, Nov., (2002) 62.
- 27) A.E. Reiter, V.H. Derflinger, B. Hanselmann, T. Bachmann and B. Sartory: "Investigation of the properties of Al_{1-x}Cr_xN coatings prepared by cathodic arc evaporation", *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 2114.
- 28) J.L. Endrino and V. Derflinger: "The influence of alloying elements on the phase stability and mechanical properties of AlCrN coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 988.
- 29) J.L. Endrino, G.S. Fox-Rabinovich, A. Reiter, S.V. Veldhuis, R. E. Galindo, J.M. Albella and J.F. Marco: "Oxidation tuning in AlCrN coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 4505.
- 30) R. Franz, J. Neidhardt, B. Sartory, R. Tessadri and C. Mitterer: "Micro- and bonding structure of arc-evaporated AlCrVN hard coatings", *Thin Solid Films*, **516** (2008) 6151.

第4章 AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の切削工具への適用

4-1 緒言

1974年に谷口紀男氏が提唱した「ナノテクノロジー」という用語¹⁾は、近年よく使われるようになり、ナノ構造をもつ材料の創成、応用・用途展開には社会的に大きな関心が寄せられている。素材をナノスケールにまで小さくすると、量子効果と呼ばれる特殊な現象が発現しバルクの状態とは異なる特異な材料物性を示すことが様々な分野で研究、報告されている。特に半導体分野では量子井戸レーザーが実用化され、金属超格子では光磁気メモリ材料として優れた特性を示す Pt/Co 多層膜や巨大磁気抵抗効果(GMR: Giant Magneto Resistive effect)を示す Co/Cu 多層膜などが開発されている。

一方、セラミックス薄膜の力学的物性に関する先駆的な研究としては、1987年に U. Helmersson らが MgO 基板上に TiN/VN 超格子膜をスパッタリング法で成膜し積層周期 λ とビッカース硬度の関係を報告した例がある²⁾。この報告では、TiN/VN 超格子膜硬度は積層周期に依存し $\lambda = 5.2 \text{ nm}$ において最大ビッカース硬度約 5500 が得られるとされ、この値は積層膜の構成材料である TiN および VN の単層膜硬度の 2 倍以上となるものである。

上述の人工的な超格子は、通常、単結晶基板表面上に分子線エピタキシー法(MBE: Molecular Beam Epitaxy)や有機金属化学気相エピタキシー法(MOVPE: Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)などの手法を使って、一原子層毎に複数の種類の原子を積層させるエピタキシャル膜が一般的である。しかし、本研究で対象とする切削工具へのコーティングを考えた場合、生産性・コストの面でこれらの製法を検討することは現実的ではない。

Table 4-1 Physical structure of TiN and AlN films.

		Structure	Distance (nm)	Bulk module (GPa)	Hardness (HV)
TiN	normal phase	cubic	$a=0.424$	288	2000
AlN	normal phase	hexagonal	$a=0.308$ $c=0.493$	~ 200	1200
	high pressure phase	(cubic)	$a=0.412^*$ (3.0%)	~ 329*	?

* estimated

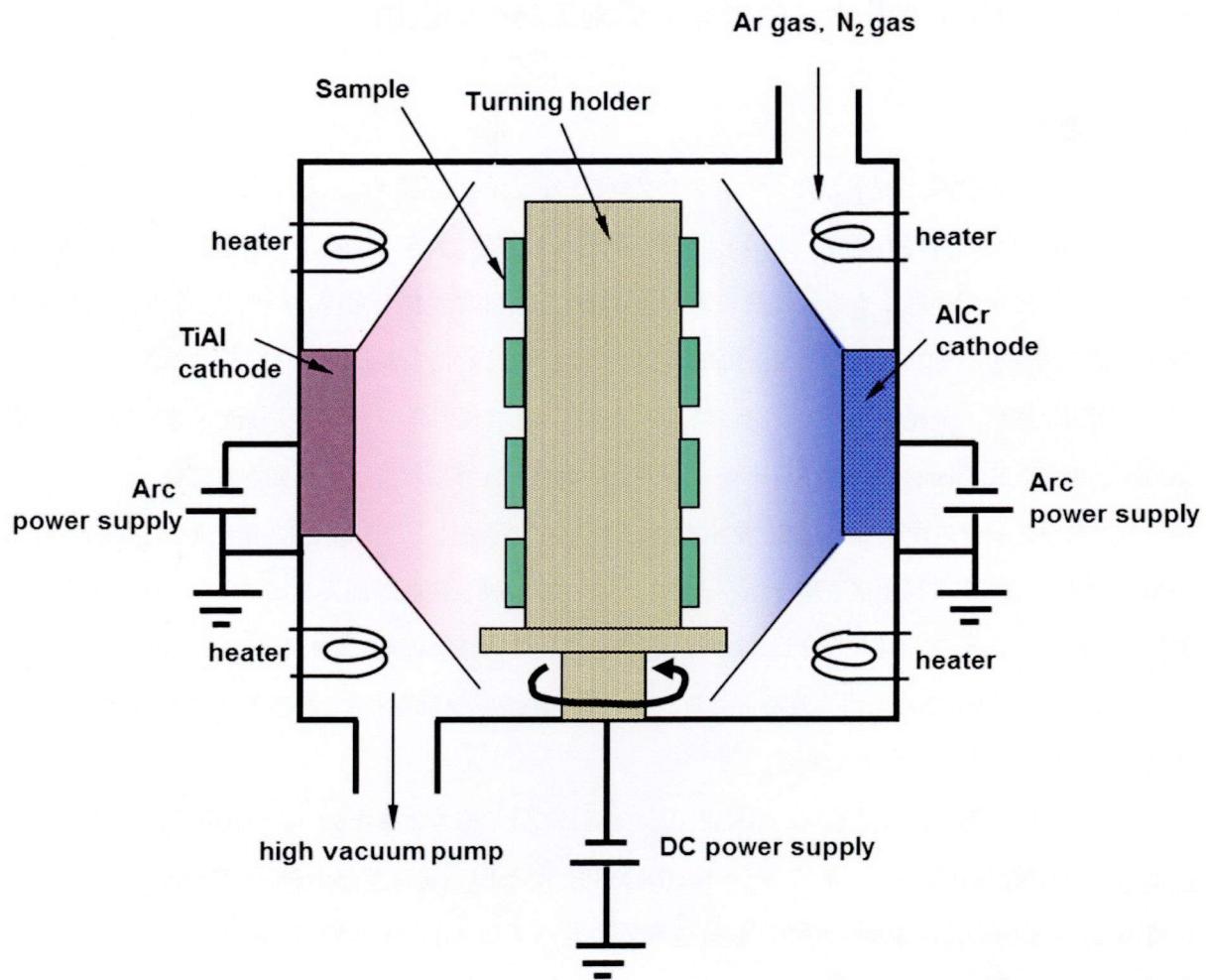


Fig. 4-1 Schematic diagram of deposition apparatus for superlattice.

一方、本研究で用いているカソードアーク式イオンプレーティング法で成膜された TiN/AlN 多結晶膜においても歪み整合により積層周期 $\lambda = 2.5 \text{ nm}$ で硬度異常が発現するとの報告がある³⁻⁶⁾。この高硬度化のメカニズムとして、Table 4-1 に示されるように常温常圧で TiN 膜は NaCl 型結晶構造、AlN 膜がウルツ鉱型結晶構造をとるが、異常硬度を示す積層周期 $\lambda = 2.5 \text{ nm}$ において AlN 膜は高圧相である NaCl 構造をとっており、各格子定数から予想されるミスフィットは約 3 % であるが部分的に TiN と AlN が歪み整合する点を挙げている。この報告のように必ずしもエピタキシャル膜でなくとも nm オーダーの構造を取ることで多結晶膜でもナノ効果は期待でき TiAlN/VN⁷⁾, CrN/WN⁸⁾, a-Si₃N₄/nc-TiN⁹⁾, CrN/AlN¹⁰⁾, TiAlN/SiN_x¹¹⁾など色々な材料系でナノ超多層膜が検討されている。

そこで本章では前章で明らかとなった高速加工において AlCrN 膜は耐逃げ面摩耗性が良好ではあるがノッチ摩耗が進行する課題に対して、切削初期に膜が剥離した可能性が高いと考えた。これは、被

膜の硬度が高く靭性が低いため膜が自己破壊した、または膜の密着性が低いことが原因と考えられる。そこで、膜硬度を調整し膜の靭性を向上させる、または膜の付着力を向上させることを目的とし、耐酸化特性は AlCrN 膜に比べて低いが密着性と靭性に優れる TiAlN 膜と組み合わせたナノ積層膜をカソードアーク式イオンプレーティング法で形成し、その特性および切削工具への適用性に関して検討を行った。ナノ積層膜とは 1 層の厚さを数 nm とし、数 100 から数 1000 層繰り返し積層した構造を有する膜のことである。

4-2 実験方法

4-2-1 成膜方法と物性評価

本研究の AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の作製は Fig. 4-1 に示す蒸発源として Al₇₀Cr₃₀ 合金および Ti₅₀Al₅₀ 合金を用い、N₂ガスを用いた反応性のカソードアーク式イオンプレーティング法で行った。成膜条件を Table 4-2 に示す。基板を設置した回転テーブルを 4 rpm で回転させることにより、基板が TiAl 合金の蒸発源に向いた時には TiAlN 膜が、AlCr 合金の蒸発源に向いた時には AlCrN 膜が形成され、結果、交互に TiAlN 膜と AlCrN 膜が基板上に積層される。しかしながら、その中間の位置では両組成が混合した状態となり明確な膜界面は得られない。また、蒸発速度(アーク電流)とテーブル回転速度の調整により一層の膜厚を制御した。

膜の物性を評価するため、ミラー・ポリッシュにより算術平均表面粗さ(R_a)が 0.01 μm 以下となるように調整された WC-Co 系超硬合金基材(JIS K10, 13 mm×13 mm×3 mm)、および切削工具(JIS P20)に基板-カソード間距離を 150 mm として 3 μm の被膜を成膜した。

膜の硬度はベルコビッチ圧子を用いたナノインデンテーション法により、基材硬度の影響を考慮して膜の斜め断面の上部において測定荷重 19.6 mN で評価した。なお、測定は 7 回行いその平均値を膜硬度とした。測定サンプルの概略を Fig. 4-2 に示す。

Table 4-2 Deposition conditions of AlCrN/TiAlN films.

Ar gas plasma bombardment		AlCrN/TiAlN deposition	
Ar gas pressure	7.8 Pa	Target	Al ₇₀ Cr ₃₀
Bias voltage	-1000 V		Ti ₅₀ Al ₅₀
Temperature	873 K	N ₂ gas pressure	2.6 Pa
Time	30 min	Arc current	100 A
		Bias voltage	-50 V → -150 V
		Temperature	873 K
		Time	100 min

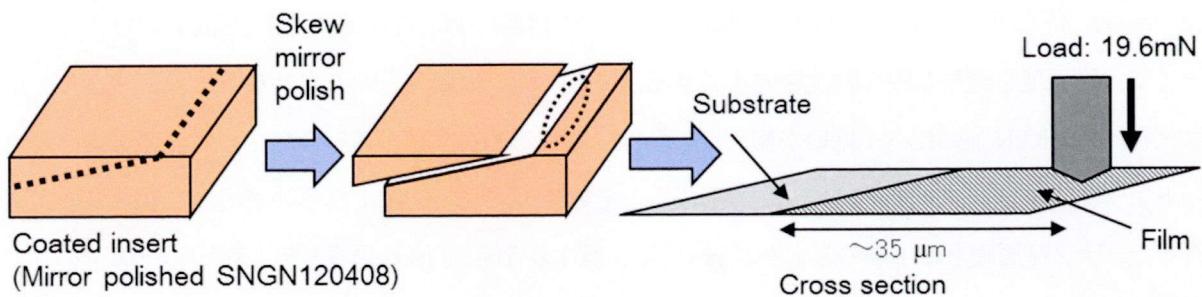


Fig. 4-2 Preparation of indentation hardness test piece.

膜の酸化特性評価はサンプルとして Pt 基板上に 3 μm のコーティングを施したものを用い、大気中での昇温過程の重量変化を TG-DTA (Thermal Gravity-Differential Thermal Analysis: 热重量測定-示差熱分析法) により測定した。測定範囲は室温から 1500 $^{\circ}\text{C}$ までとし、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度とした。

また、大気炉で 950 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱後 30 min 保持した後、室温に取り出し徐冷したサンプルの表面観察を行った。加えて、光加熱式サーモリフレクタンス法による熱浸透率測定を行った。

熱浸透率 b [$\text{J} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^{-1}$] は、

$$b = \sqrt{k\rho C} \quad (4-1)$$

k : 热伝導率 [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], ρ : 密度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$], C : 比熱容量 [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

であり、熱伝導率と密度と比熱の積の平方根で表わされる指数である。この式(4-1)から一般に熱浸透率の小さい材料は熱伝導率が小さいと言えるので、耐熱遮断性の観点で用いた。

膜の密着性は AE (アコースティックエミッション) 付きスクラッチテストによる剥離臨界荷重で評価を行った。測定には先端半径 200 μm のダイヤモンド圧子を用い、荷重レート 100 N/min、スキャンスピード 10 mm/min の条件で行った。なお、臨界荷重は測定した AE 信号に加えて実際にスクラッチ痕を顕微鏡観察し膜が剥離した点を臨界荷重値とした。

4-2-2 圧縮残留応力と微細構造評価

2 章の方法と同じく圧縮残留応力は、侵入深さが一定となるように調整された $\sin^2 \psi$ 法による評価を大型放射光施設 (SPring-8) の BL16XU を用いて実施した (課題番号 2005B5030)。

膜の微細構造評価は、膜断面の TEM (Transmission Electron Microscopy: 透過型電子顕微鏡法) と

TED (Transmission Electron Diffraction: 透過電子線回折法) による微小領域の結晶構造評価, EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy: エネルギー分散型 X 線分光法) による組成分析を行った。また、合わせて断面の SIM (Scanning Ion Microscope image: 走査イオン顕微鏡像) 観察および EBSP 解析 (Electron BackScattering Pattern: 電子後方散乱回折像法) も行った。

4-2-3 切削性能評価

本研究の切削評価は立型マシニングセンタで行った。切削条件を Table 4-3 示す。被削材を SCM435 (HB230), カッタ径 160mm, 切削速度 $v_c = 350 \text{ m/min}$, 送り速度 $f_z = 0.2 \text{ mm/t}$, 軸方向切込み $ap = 2 \text{ mm}$, センタカットによるドライ加工とした。なお、被削材形状は、幅 150 mm, 長さ 300 mm のブロックで、1 平面を加工した状態を 1 Pass と定義した。

加えて、Table 4-4 に示す条件で、切削速度 v_c のみを 230 m/min, 300 m/min, 350 m/min, 400 m/min と変化させて切削評価を行い、工具の逃げ面摩耗が 0.2 mm に達した時点の切削距離を工具寿命と定義して V-T 線図 (切削速度と工具寿命の関係) を作成した。

また、切れ刃の信頼性評価を目的とした切削条件を Table 4-5 に示す。被削材を S50C (HB200), カッタ径 160mm, 切削速度 $v_c = 180 \text{ m/min}$, 送り速度 $f_z = 0.45 \text{ mm/t}$, 軸方向切込み $ap = 2 \text{ mm}$, センタカットによるドライ加工とした。なお、被削材形状は幅 155 mm, 長さ 300 mm のブロックで繰り返し負荷が刃先にかかるように $\phi 10 \text{ mm}$ の穴が 12 mm ピッチで 304 個あけられており、欠損が生じた刃先の割合を破損率として評価した。なお、この方法は刃先の強度を反映した工具の信頼性評価法であると考えている。

Table 4-3 Cutting parameters of milling test.

Tool	Cutter: FPG4160R($\phi 160 \text{ mm}$) Insert: SDEX42MT
Work material	SCM435
Cutting speed	350 m/min
Feed rate	0.20 mm/t
Axial depth of cut	2 mm
Radial depth of cut	100 mm
Lubrication	Dry

Table 4-4 Cutting parameters of V-T curves.

Tool	Cutter: WGC4160R(φ160 mm) Insert: SEET13T3AGSN-G
Work material	SCM435
Feed rate	0.3 mm/t
Axial depth of cut	2 mm
Radial depth of cut	150 mm
Lubrication	Dry

Table 4-5 Cutting parameters of milling test.

Tool	Cutter: WGC4160R(φ160 mm) Insert: SEET13T3AGSN-G
Work material	S50C
Cutting speed	180 m/min
Feed rate	0.45 mm/t
Axial depth of cut	2 mm
Radial depth of cut	150 mm
Lubrication	Dry

4-3 実験結果

4-3-1 物性評価結果

膜の物性評価結果を Table 4-6 にまとめた。膜硬度は、Fig. 4-3 に示すように TiAlN 膜の 40 GPa から AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は 56 GPa となり、40 % 高硬度化していること確認した。

TG-DTA による膜の酸化特性評価では、Fig. 4-4 からわかるように、膜の酸化開始温度は TiAlN 膜の場合 1098 K で AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は 1233 K であり 135 K 向上した。また、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の方が重量変化の傾きが緩やかであり、酸化の進行が遅いことがわかる。この結果、完全酸化時の温度は TiAlN 膜が 1223 K、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜が 1423 K であり 200 K の向上が見られた。

合わせて、大気炉で 1223 K, 30 min 保持した後、室温に取り出し徐冷したサンプルの表面観察結果を Fig. 4-5 に示す。この結果から、この温度で TiAlN 膜は完全に酸化しており超硬母材も著しく酸化が生じているのに対して、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の外観はテスト前の状態を維持できており断面観察の結果、酸化は膜の最表面で止まっていた。

熱浸透率測定結果を Fig. 4-6 に示す。熱浸透率とは熱伝導率との相関が強い特性であり、一般に熱浸透率の小さい材料は熱伝導率が小さいと考えられる。この結果からわかるように、AlCrN/TiAlN ナ

Table 4-6 Characteristics of AlCrN/TiAlN coating.

Coating	Hardness	Oxidation temperature	Residual stress	Adhesion
TiAlN	40GPa	1223K	-0.7GPa	73.8N
AlCrN	49GPa	1400K	(-4.6Pa)	62.3N
AlCrN/TiAlN	56GPa	1423K	-1.9GPa	76.7N

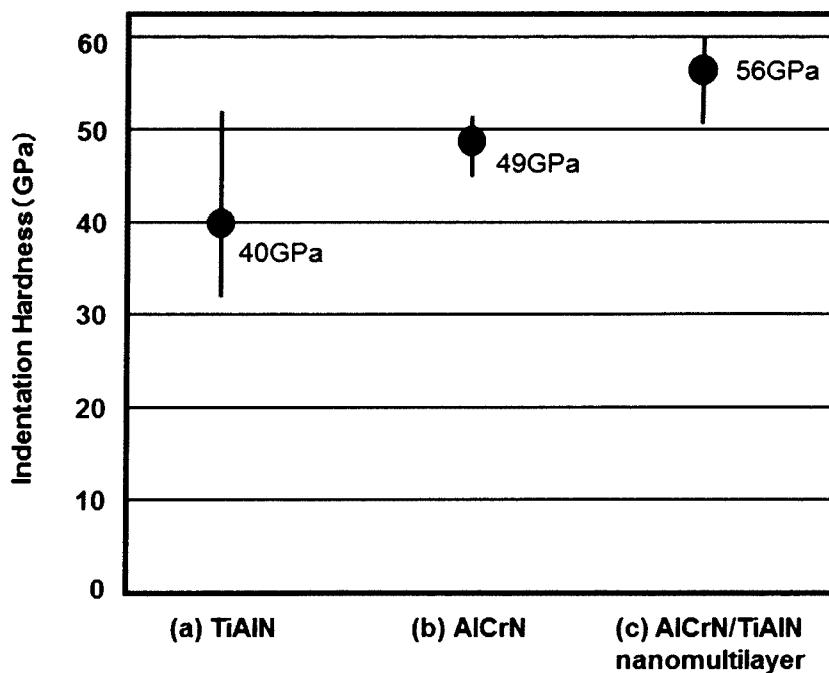


Fig. 4-3 Comparison of nano-indentation hardness of films.

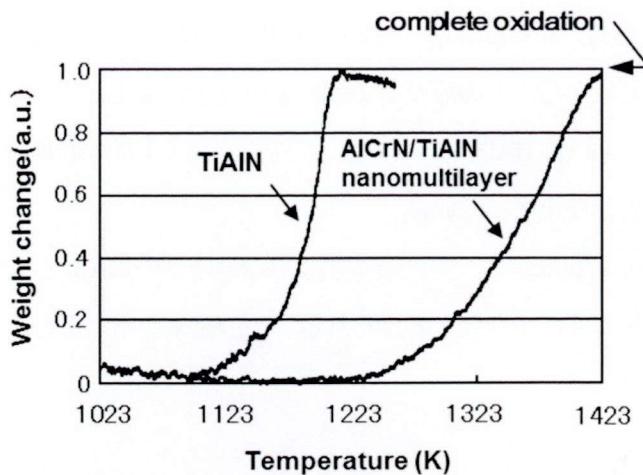


Fig. 4-4 The result of thermogravimetric analysis.

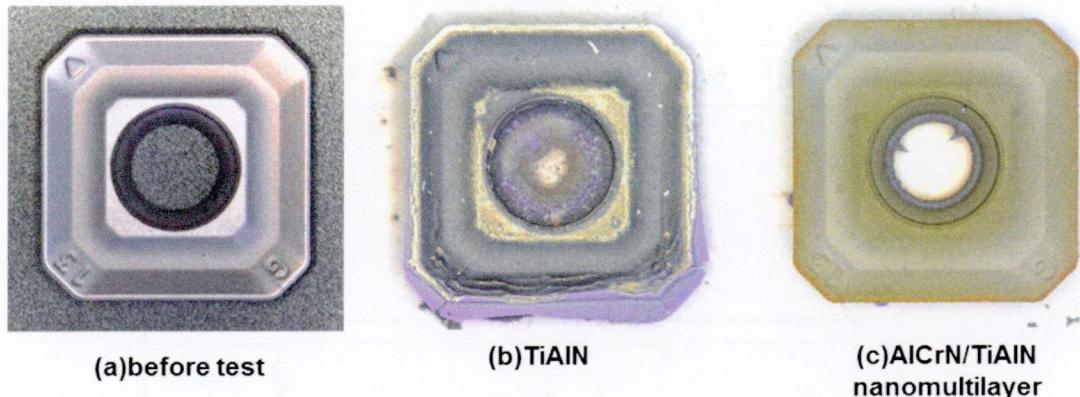


Fig. 4-5 Microphotographs of insert after oxidation test (1223 K, 30 min).

ノ積層膜は TiAIN 膜に比べて熱浸透率が 36 % 小さいことがわかった。

AE スクラッチテストによる剥離臨界荷重で密着性評価を行った結果を Table 4-6 に示す。剥離臨界荷重は TiAIN 膜で 73.8 N, AlCrN 膜で 62.3 N, AlCrN/TiAIN ナノ積層膜で 76.7 N であった。

4-3-2 圧縮残留応力と微細構造評価結果

TiAIN 膜および AlCrN/TiAIN ナノ積層膜の圧縮残留応力の深さ分布測定結果を Fig. 4-7 に示す。ここで残留応力値のマイナス側を圧縮残留応力と定義し絶対値で説明する。この結果からわかるように、両被膜とも膜中の応力は基材から表面に向かって応力値が傾斜的に大きくなっている。TiAIN 膜は表面から 0.8 μm で極大値 1.7 GPa をとり、一方 AlCrN/TiAIN ナノ積層膜は表面から 1.8 μm で極大値 2.8

GPa であった。このように応力が深さ方向に変化しているのは、2章でまとめたようにコーティング中に基板バイアス電圧を-50 V から -150 V に勾配変化させた結果と考える。その結果、膜中の平均圧縮残量応力も AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は 1.9 GPa で単層の TiAlN 膜に比べて 1.2 GPa 大きくなつた。

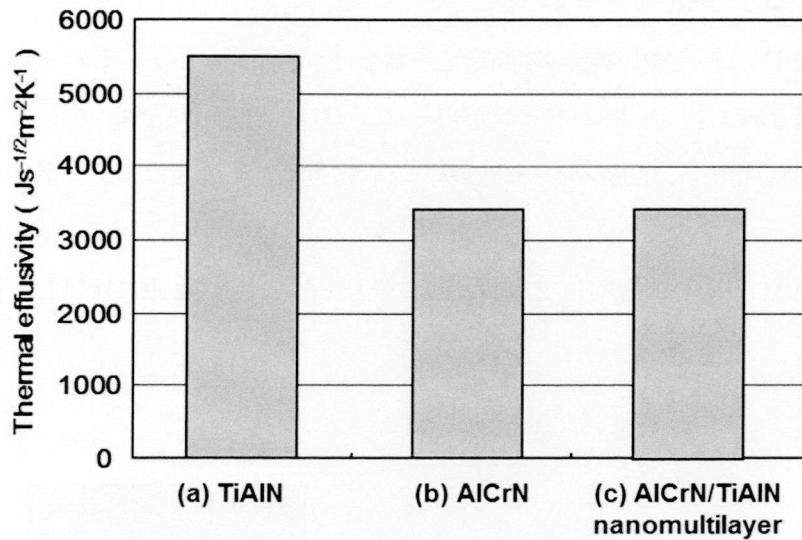


Fig. 4-6 The results of thermal effusivity analysis.

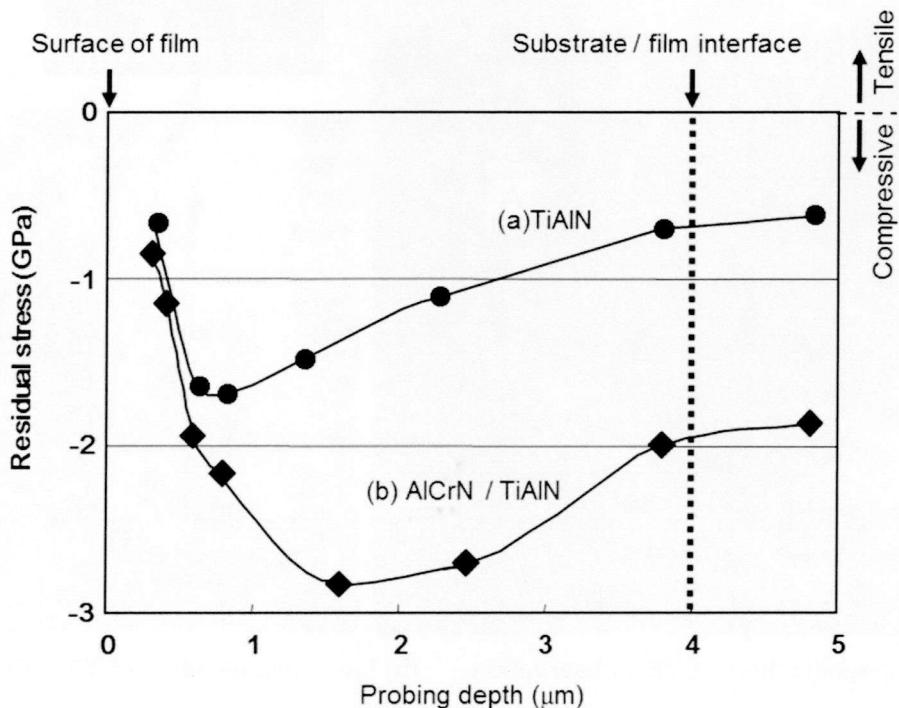


Fig. 4-7 Residual stress of TiAlN and AlCrN/TiAlN films as a function of probing depth.

また両被膜とも膜表面から $1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲では応力が減少していることがわかる。

Fig. 4-8 (a) に低倍率の断面 TEM 観察結果を示すが、この写真から AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は直径 $50\sim100\text{ nm}$ の針状の粒子によって構成される多結晶膜であることがわかる。次に Fig. 4-8 (b) 示す高倍率の TEM 像から AlCrN 膜と TiAlN 膜が明暗の層状のコントラストとして現れており、約 5 nm の多層構造(積層周期 λ は約 10 nm)になっていることがわかる。

Fig. 4-8 (c) に TED による微小領域の結晶構造評価を行った結果を示す。この AlCrN/TiAlN ナノ積層膜内では B1 構造(NaCl 型)の回折パターンが得られ、(111) 面の配向を保ったまま膜成長していることがわかる。しかしながら、回折パターンはリング状に近く、結晶粒は微細で多結晶化しているものと考えられる。

Fig. 4-9 (a) に HAADF-STEM 観察し Z コントラスト像(原子番号 Z の 2 乗に比例して得られるコント

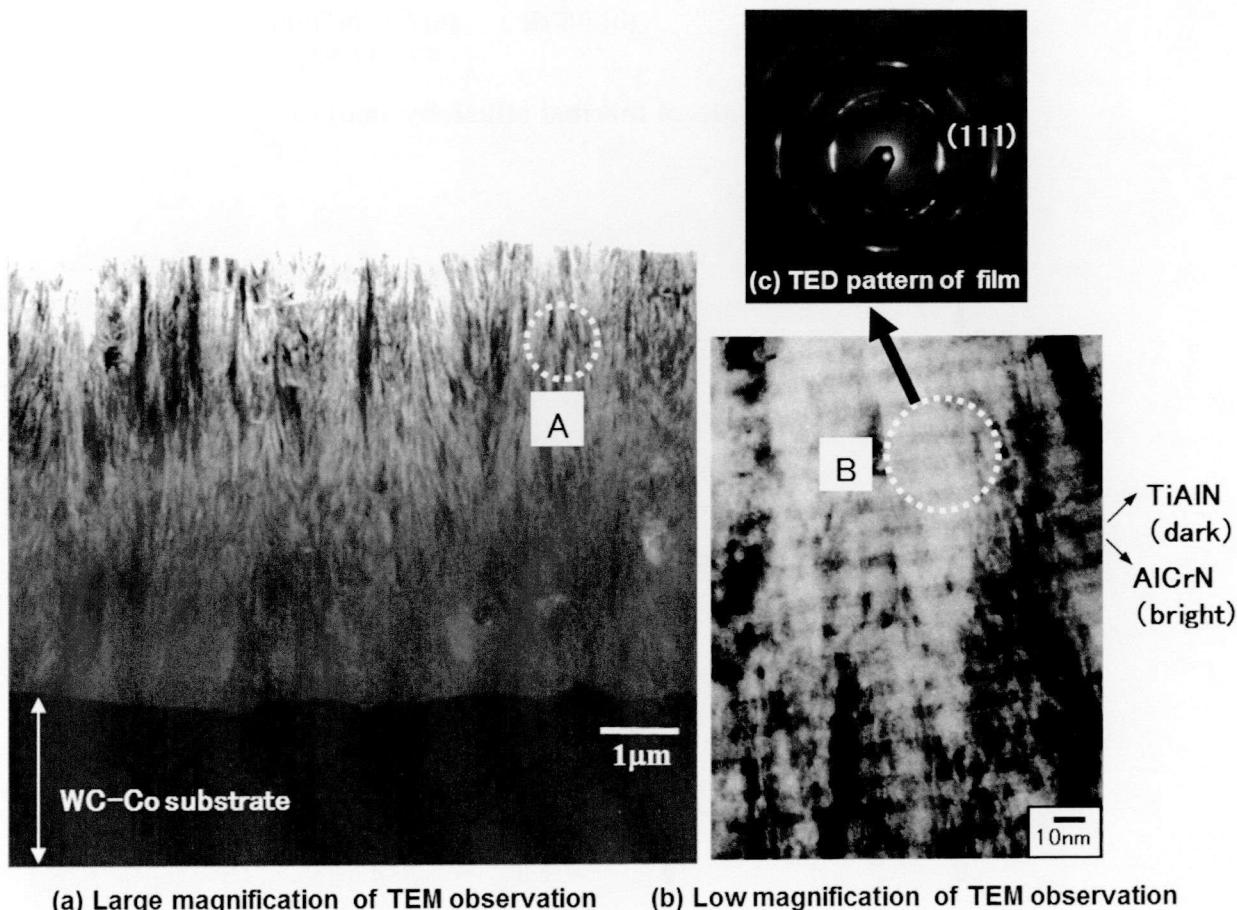


Fig. 4-8 Cross sectional TEM image of AlCrN/TiAlN nanomultilayer film with a period 10nm.
Bright layer = AlCrN, dark layer = TiAlN.

ラスト)を, Fig. 4-9 (a) 中の青線で示す TiAlN 膜と AlCrN 膜を横切る方向での EDS ライン分析測定した結果を Fig. 4-9 (b) に示す。この結果から, 膜を構成する金属元素 Ti, Al, Cr のそれぞれが比較的緩やかな組成変調構造になっていること, および Al と Cr の変調周期が同一であることから TiAlN 膜と AlCrN 膜が数 nm の厚みで界面での組成変調層を含みながら交互に積層していることが確かめられた。

次に, AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の膜断面の SEM 観察結果を Fig. 4-10 (a) に, EBSP 解析結果を Fig. 4-10 (b) に示す。EBSP の結晶配向マッピング解析から膜の成長にしたがって粒径が変化していることがわかる。膜の下層約 1/3 付近, すなわち基板バイアス電圧が $-80 \sim -100$ V 付近までは (200) 配向で粒径は 200~500 nm 程度で粗粒である。膜の中央付近, すなわち基板バイアス電圧が $-100 \sim -120$ V 付近で配向性が (200) から (111) へ変化するとともに粒径が微細化している。さらに基板バイアス電圧が -120 V 以上となる膜の上層 1/3 の所では粒径が約 50 nm 程度に微細化し (111) 配向となることがわかった。

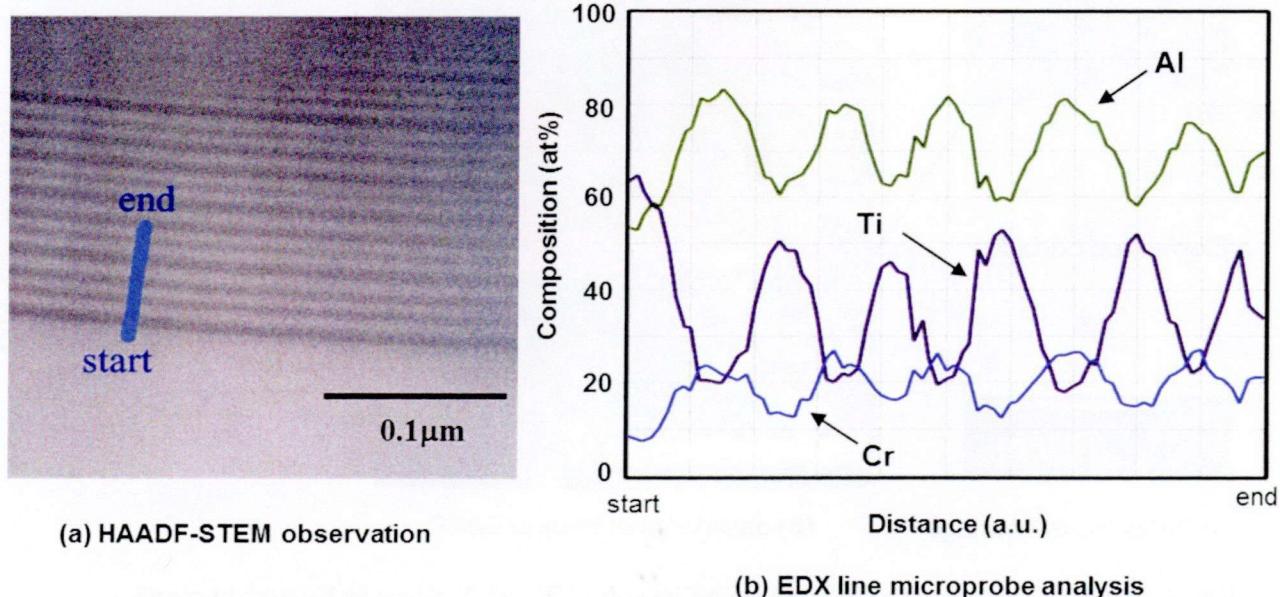


Fig. 4-9 Cross-sectional HAADF-STEM image of AlCrN/TiAlN nanomultilayer films and it's EDX line microprobe analysis.

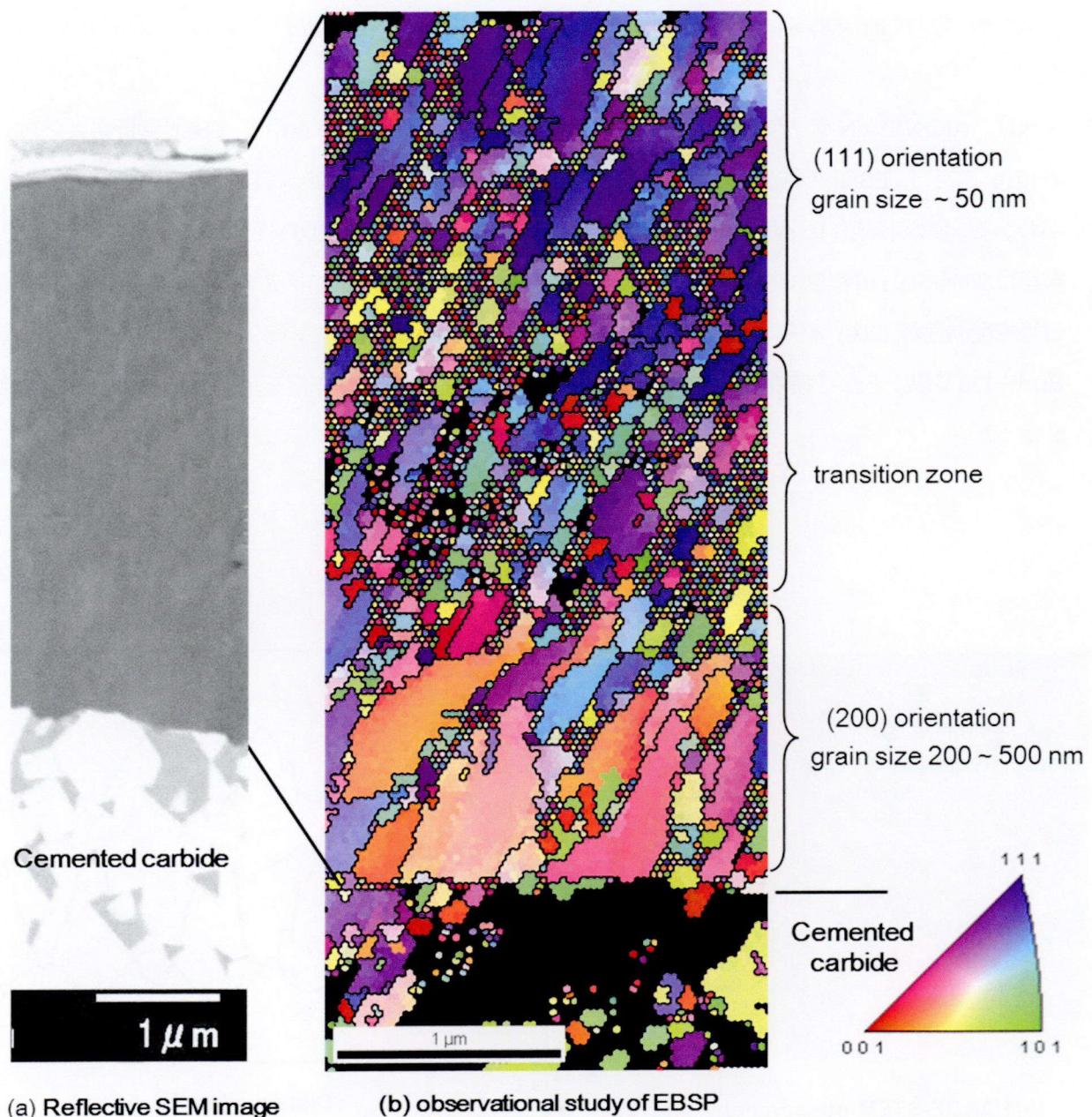


Fig. 4-10 Cross-sectional reflective SEM image of Ti-Al-N films at linearly ramping substrate bias from -50 V to -150 V and observational study of EBSP.

4-3-3 切削性能評価結果

被削材を SCM435 とした切削速度 $v_c = 350 \text{ m/min}$ の正面フライス試験結果を Fig. 4-11 に示す。この結果からわかるように 9 Pass 時点の逃げ面摩耗量は AlCrN 膜が TiAlN 膜に比べてやや小さく耐摩耗性に優れるものの、さらえ刃と主切れ刃間でのノッチ摩耗が大きい結果となった。よって、AlCrN 膜は 12 Pass 時点で逃げ面摩耗は 0.11 mm 程度であったが大きなノッチ摩耗が発生していると判断しこれで評価を終了した。一方、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜はノッチ摩耗もなく、逃げ面摩耗も 18 Pass 時点で 0.12 mm 程度の正常摩耗であり熱亀裂も少なくさらに切削延長可能な状態であった。

Fig. 4-12 に被削材を SCM435 とし、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜と TiAlN 膜をコーティングした工具の V-T 線図を示す。この結果から $v_c = 230 \text{ m/min}$ の汎用的な切削速度においても AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は TiAlN 膜に対して長寿命である。さらに高速加工条件となるとその優位性は増し、 $v_c = 300 \text{ m/min}$ では約 2 倍の寿命差、 $v_c = 400 \text{ m/min}$ ではその差は約 4 倍となる。

Fig. 4-13 に切れ刃の信頼性評価を目的に、刃先に繰り返し負荷のかかるように多数の穴のあいた被削材 S50C のフライス試験結果を示す。この結果から、TiAlN 膜に比較して AlCrN/TiAlN ナノ積層膜をコーティングした工具の破損率は約 1/4 に減少しており、刃先強度の向上が確認できた。

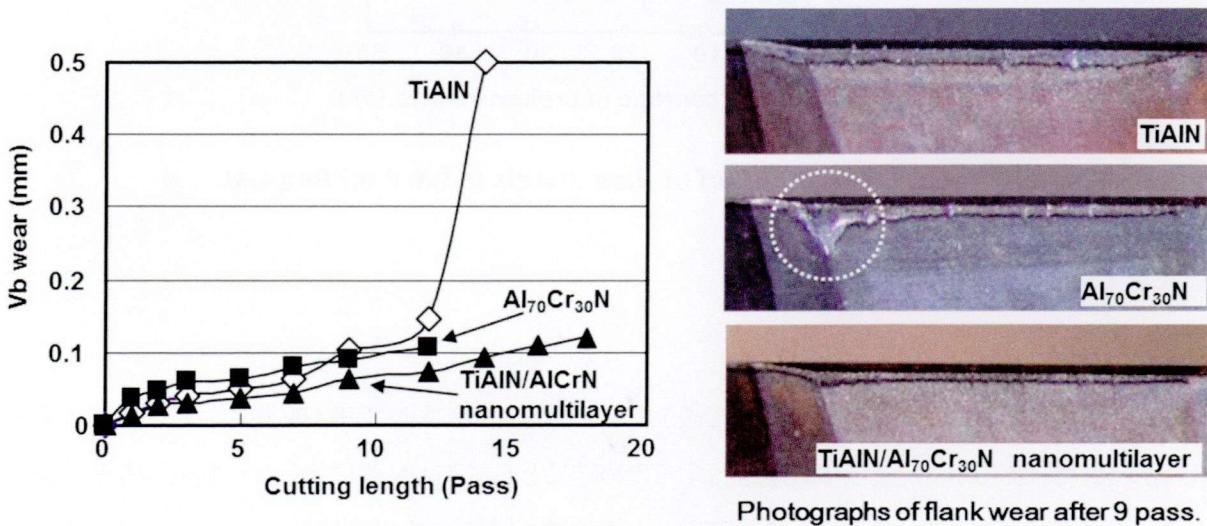


Fig. 4-11 Flank wear as a function of cutting length for three kinds of films ($v_c=350 \text{ m/min}$).

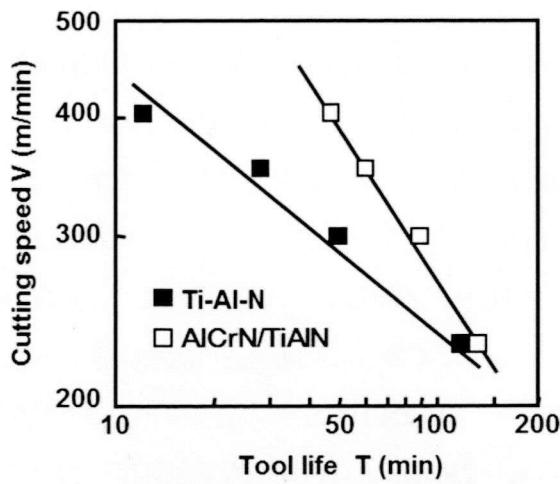


Fig. 4-12 V-T curves of TiAlN/CrAlN nanomultilayer and TiAlN coated inserts.

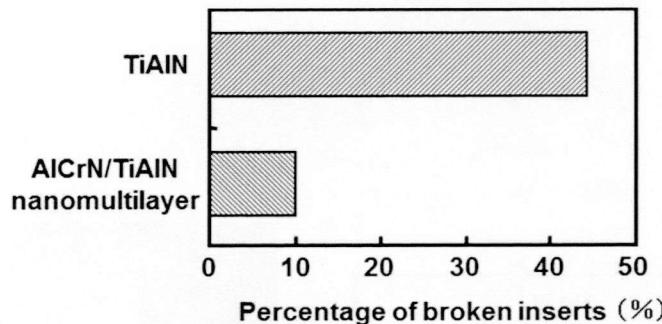


Fig. 4-13 Percentage of broken inserts in hard milling test.

4-4 考察

AlCrN 膜は耐熱特性が TiAlN 膜に対して優位で特に高速加工において TiAlN 膜に対して耐逃げ面摩耗性が良好ではあるが、ノッチ摩耗が進行するため結果として TiAlN 膜に対して切削工具寿命延長できないという課題が前章であった。この原因として被膜の硬度が高く靭性が低いため膜が自己破壊した、または膜の密着性が低いため切削初期に膜が剥離した可能性が高いと推定した。

そこで、膜硬度を調整し膜の靭性を向上させる、または膜の付着力を向上させることを目的とし耐酸化特性は AlCrN 膜に比べて低いが密着性と靭性に優れる TiAlN 膜と組み合わせてナノ積層膜を形成し、その特性および切削工具への適用性に関して本章で検討を行った。

Fig. 4-11 に示す SCM435 を被削材とし切削速度 $v_c = 350 \text{ m/min}$ で正面フライス試験した結果からわかるように, AlCrN 膜は 9 Pass 時点すでにさらえ刃と主切れ刃間でのノッチ摩耗が大きい結果となつた。しかし、狙い通り AlCrN/TiAlN ナノ積層膜はノッチ摩耗が抑制され、逃げ面摩耗も 18 Pass 時点で正常摩耗な状態で 0.12 mm 程度であり、 TiAlN 膜に対しても耐摩耗性と耐熱亀裂性の点で優位な結果が得られた。

合わせて Fig. 4-12 の V-T 線図から、 $v_c = 230 \text{ m/min} \sim 400 \text{ m/min}$ の間で常に AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は TiAlN 膜に対して長寿命を示すことがわかつた。切削工具の摩耗に関して実際の切れ刃部分は高温、高压状態であり、その場観察が困難なことから詳細な現象は完全に理解されていないが、大きくはアブレシブ摩耗に代表される機械的摩耗と酸化、拡散や凝着に代表される化学的摩耗に分けられる。

$v_c = 230 \text{ m/min}$ という今日では汎用的な切削速度において刃先温度は 1173 K 前後と推定され、この速度域では AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の TiAlN 膜に対する優位性は低いものの、Fig. 4-3 に示されるように AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の硬度は 56 GPa で TiAlN 膜に対して 40 % 高硬度化していることからアブレシブ摩耗を抑制できたことが要因と考える。

さらに高速加工条件となると AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の優位性は増し $v_c = 300 \text{ m/min}$ では約 2 倍の寿命差、 $v_c = 400 \text{ m/min}$ ではその差は約 4 倍となる。これはこの速度域において刃先の温度は 1223 K を上回り 1273 K 以上になっていると推定され Fig. 4-4 や Fig. 4-5 の結果から TiAlN 膜は完全酸化の状態となっており、切削加工中に膜表面に生成した酸化物がアブレシブ摩耗により脱落することで膜の摩耗が進行し耐摩耗性が急激に低下したものと考える。

Fig. 4-6 の熱浸透率測定結果から、 AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は TiAlN 膜に比べて熱浸透率が 36 % 小さく、すなわち熱伝導率が小さいと考えられる。したがって、熱遮断性能に優れるコーティングであると言え、この点も刃先温度が 1223 K を超える、すなわち $v_c = 300 \text{ m/min}$ を超える高速加工で TiAlN 膜に対して優位な結果が得られた一因と考える。これら AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の耐熱特性の結果は AlCrN 膜の特性の効果によるところが大きいと判断しているが、被膜全体では TiAlN 膜が約 1/2 含まれることによる特性の低下が少ないことは nm サイズの超薄膜の積層による膜界面の増加と針状微細組織による効果が寄与しているものと考える。

AE スクラッチテストによる剥離臨界荷重評価の結果を Table 4-6 に示す。剥離臨界荷重は TiAlN 膜で 73.8 N、 AlCrN 膜で 62.3 N、 AlCrN/TiAlN ナノ積層膜で 76.7 N であり、この結果から判断すると AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は膜硬度と残留圧縮応力が高いものの密着性については TiAlN 膜とほぼ同等であり AlCrN 膜に比べて 23 % 向上できている。しかし AlCrN 膜で発生したノッチ摩耗に対して、 AlCrN/TiAlN ナノ積層膜による摩耗抑制はこの密着性の要因のみではないと考える。

そこで AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の構造および物性面から AlCrN 膜で発生したノッチ摩耗の抑制およ

び Fig. 4-13 に示した刃先の耐欠損性向上に関して考察を行った。まず、これらの特性向上は AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の韌性(または強度)向上によるものと考えた。膜の韌性を向上させるためには Fig. 4-14 (b) に図示したように膜の表面から入るクラックの発生と伝搬を抑制して膜中で起こる破壊を抑える必要がある。その抑制法として、Fig. 4-14 (a) に示す大きな圧縮応力の導入、Fig. 4-14 (c) に示す超多層構造の適用が有効と考えている。

まず、Fig. 4-7 に示す圧縮残留応力の深さ分布測定結果からわかるように、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜中の応力は基材から表面に向かって応力値が傾斜的に大きくなっている。表面から 1.8 μm で最大圧縮応力 2.8 GPa であった。一方、TiAlN 膜も同じように応力が変化しているが最大応力は 1.7 GPa でその位置は表面から 0.8 μm 深さであった。このように膜の表面に向かって残留応力が大きくなるのは、コートィング時の基板バイアス電圧を被膜の成長に合わせて -50 V から -150 V に勾配変化させた結果と考える。また、膜中の平均圧縮残留応力も AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は 1.9 GPa で単層の TiAlN 膜に比べて 1.2 GPa 大きくなっている。これが被膜の韌性向上に至った 1 つの要因と考える。

次に、Fig. 4-8 (a) に示す断面 TEM 写真から AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は、直径 50~100 nm の針状の粒子によって構成される多結晶膜であることがわかる。特に下層から上層に向けて微細化している。A 部の拡大である Fig. 4-8 (b) に示す高倍率の TEM 像から、AlCrN 膜(明層)と TiAlN 膜(暗層)が明暗の層状のコントラストとして現れており、約 5 nm の超多層構造(積層周期 λ は約 10 nm)になっていることがわかる。それは Fig. 4-9 (a) に示す HAADF-STEM 観察の Z コントラスト像からも AlCrN/TiAlN ナノ積層の超多層構造が確認できる。TiAlN 膜と AlCrN 膜を横切る方向での EDS ライン分析測定した結果 Fig. 4-9 (b) から、膜を構成する金属元素 Ti, Al, Cr のそれぞれが比較的緩やかな組成変調構造になっていること、Al と Cr の変調周期が同一であることから TiAlN 膜と AlCrN 膜が数 nm の厚みで、

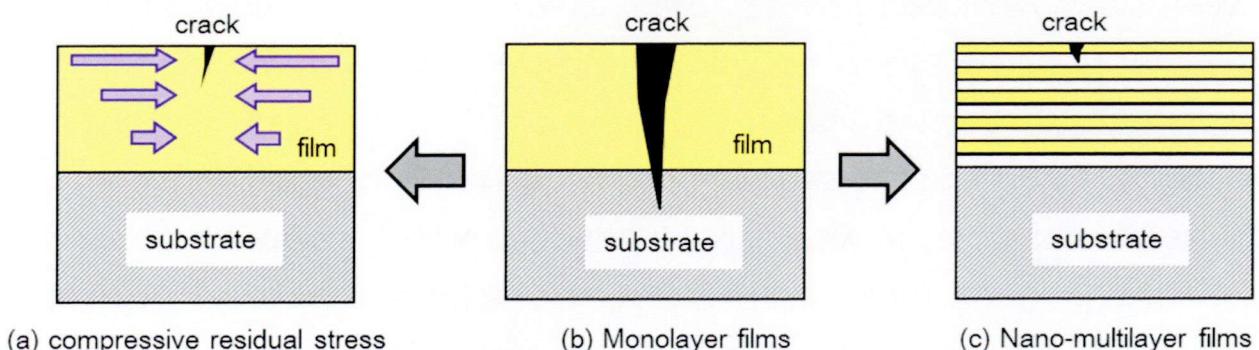


Fig. 4-14 Schematic diagram of technique for preventing a crack.

界面で組成変調層を含みながら交互に積層していることが確かめられた。

Fig. 4-8 (c) に示す TED による微小領域の結晶構造評価結果から、この AlCrN/TiAlN ナノ積層膜内では B1 構造(NaCl 型)の回折パターンが得られ、(111) 面の配向を保ったまま膜成長していることがわかる。しかしながら、回折パターンはリング状に近く結晶粒は微細で多結晶化しているものと考えられる。

さらに、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の膜断面 EBSP 解析を行った。結果を Fig. 4-10 (b) に示す。EBSP の結晶配向マッピング解析から膜の成長にしたがって粒径が変化していることがわかる。膜の下層約 1/3 付近、すなわち基板バイアス電圧が -80～-100 V 付近までは (200) 配向で粒径は 200～500 nm 程度で粗粒である。続いて膜の中央付近、すなわち基板バイアス電圧が -100～-120 V 付近で配向性が (200) から (111) へ変化するとともに粒径が微細化している。この領域は配向性の遷移領域と考えられ、結晶性が悪いまたは結晶に歪みが多く導入されているなど詳細はわからないが特定の方位に配向した結晶粒が少ない。

基板バイアス電圧が -120 V 以上となる被膜の上層 1/3 の所では粒径が約 50 nm 程度に微細化し (111) 配向となることがわかった。基板バイアス電圧を変化させることで膜の成長中に組織が微細化することは第 2 章において TiAlN 膜で示したが、nm オーダーの AlCrN/TiAlN ナノ積層膜では更に粒径が微細し被膜の表面近くでは TiAlN 膜粒径の約 1/4 となる 50 nm 程度になることがわかった。

このように nm オーダーの超多層構造であることが被膜の靭性向上につながったものと考える。その結果、Fig. 4-13 に示す切れ刃の信頼性評価で TiAlN 膜と比較して AlCrN/TiAlN ナノ積層膜をコーティングした工具の破損率は約 1/4 に減少したものと考える。

Table 4-5 の切削評価において、刃先欠損に至る直前の刃先断面を SEM 観察した結果を Fig. 4-15 に示す。この結果から TiAlN 膜では膜の表面(すくい面)には被削材の溶着があり、被膜に亀裂が発生していることを確認した。このように欠損の前駆現象としてまず被膜に亀裂が発生し、続いて被削材の溶着と膜の破壊、脱落が起こっているものと考える。一方、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜では溶着および亀裂の発生は確認できなかった。

さらに Table 4-5 の切削評価における切削長と AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の積層周期 λ の関係を調べた結果を Fig. 4-16 に示す。この結果から、積層周期 λ が 10 nm 以下の時、TiAlN 膜に対して AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の刃先強度が向上するが、積層周期 λ が 16 nm 以上となると優位性が認められない結果となった。以上のことから、完全には分離できないが高圧縮残留応力および膜粒径の nm オーダーの微細化と nm オーダーの層厚による超多層構造が AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の被膜靭性の向上に大きく寄与したものと考える。

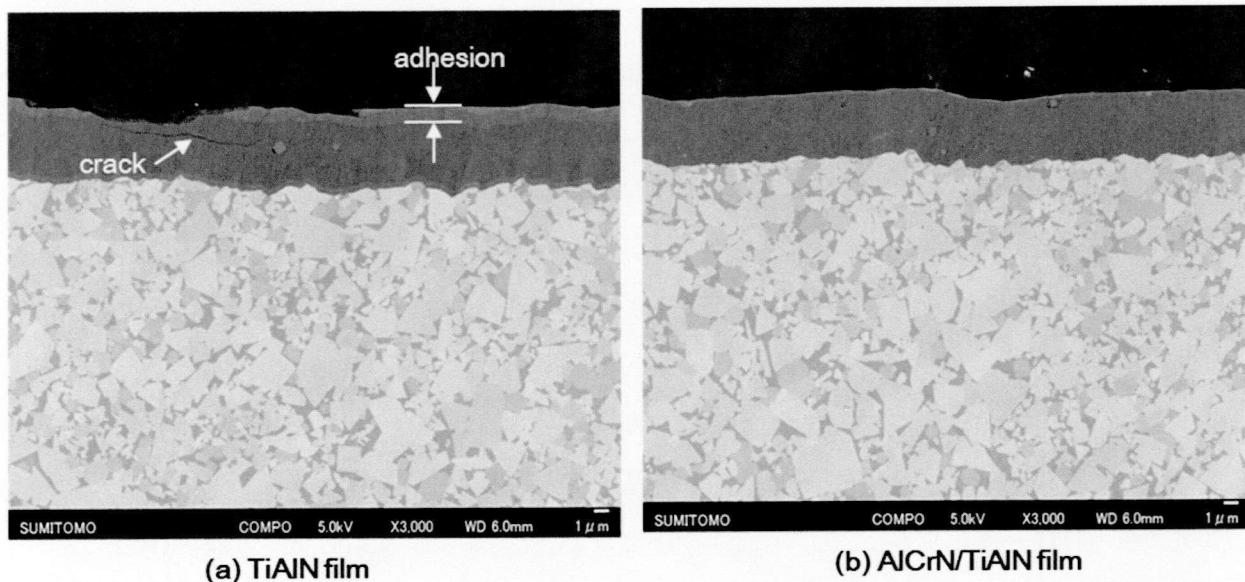


Fig. 4-15 Cross-sectional SEM photographs of TiAlN and AlCrN/TiAlN films after milling test.
(cutting condition : material ; S50C, vc=180 m/min, f=0.4 mm/t, ap=2 mm, DRY)

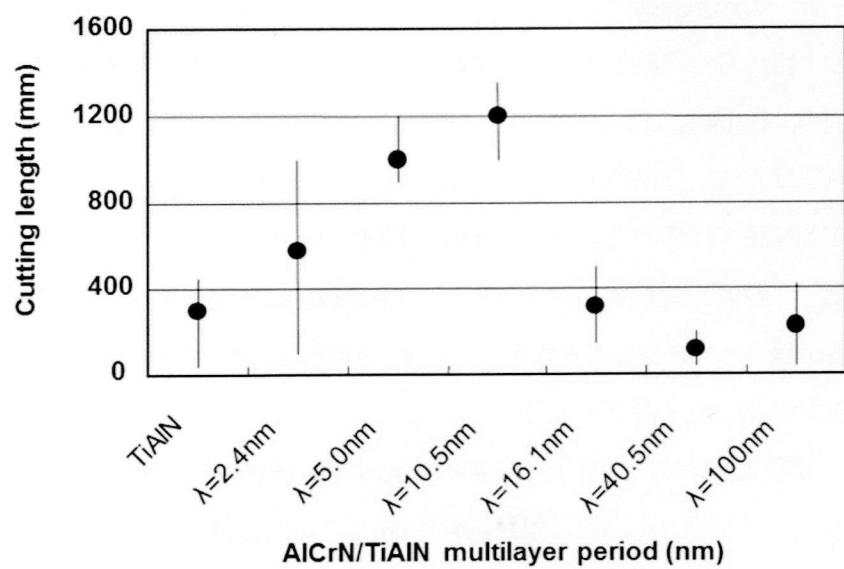


Fig.4-16 Comparison of cutting length as a function of AlCrN/TiAlN multilayer period.
(cutting condition : material ; S50C, vc=180 m/min, f=0.4 mm/t, ap=2 mm, DRY)

4-5 結言

本章では前章で課題となった AlCrN 膜の膜硬度を調整し膜の韌性を向上させる、または膜の付着力を向上させることを目的とし、カソードアーク式イオンプレーティング法で耐酸化特性は AlCrN 膜に比べて低いが密着性と韌性に優れる TiAlN 膜と AlCrN 膜とを組み合わせたナノ積層膜を形成し、その特性および切削工具への適用性に関して検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の硬度は 56 GPa で TiAlN 膜に対して 40 % 高硬度化していることを確かめた。
- (2) 膜の酸化開始温度は TiAlN 膜の場合 1098 K, AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は 1233 K であり 135 K 高くなつた。さらに酸化の進行が遅く、完全酸化時の温度は TiAlN 膜が 1223 K, AlCrN/TiAlN ナノ積層膜が 1423 K であり、200 K の向上を確認した。加えて、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の熱浸透率は TiAlN 膜に比較して 36 % 小さく熱遮断性能に優れると考えられる。この高温での被膜特性の向上が高速加工での耐摩耗性向上に寄与したものと考える。
- (3) AlCrN/TiAlN ナノ積層膜中の応力は基材から表面に向かって応力値が傾斜的に大きくなつており、表面から 1.8 μm で最大圧縮応力 2.8 GPa であった。また、膜中の平均圧縮残留応力も AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は 1.9 GPa で単層の TiAlN 膜に比べて 1.2 GPa 大きくなつていていること確かめた。
- (4) AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は膜硬度と残留圧縮応力が高いものの、密着性については剥離臨界荷重が TiAlN 膜とほぼ同等の 76.7 N であり、AlCrN 膜に比べて 23 % 向上できた。
- (5) AlCrN/TiAlN ナノ積層膜は直径 50~100 nm の針状の粒子によって構成される多結晶膜であり、AlCrN 膜と TiAlN 膜が約 5 nm の厚みで(積層周期 λ は 10 nm), 界面で組成変調層を含みながら交互に積層していることを確かめた。
- (6) EBSP の結晶配向マッピング解析から、被膜の成長にしたがつて粒径が変化しており、膜の下層約 1/3 付近、すなわち基板バイアス電圧が -80~ -100 V 付近までは (200) 配向で粒径は 200~500 nm 程度で粗粒である。膜の中央付近、すなわち基板バイアス電圧が -100~ -120 V 付近で配向性が (200) から (111) へ変化するとともに、粒径が微細化する。さらに基板バイアス電圧が -120 V 以上となる膜の上層 1/3 の所では、粒径が約 50 nm 程度に微細化し、(111) 配向となることがわかつた。
- (7) AlCrN 膜で課題となったノッチ摩耗ならびに被膜の低韌性に対しては、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の高い圧縮残留応力付与、50 nm 程度の膜粒径の微細化および 1 層の層厚が 5 nm で異種界面が増加したことによる複合的な効果で改善できたものと考える。

4-6 謝 辞

本研究の残留応力深さ分布測定については、大型放射光施設(SPring-8)の BL16XU を用いて、(財)高輝度光科学研究センター共同利用研究で実施されたものであり(課題番号 2005B5030)，ここに記して感謝の意を表します。

4-7 参考文献

- 1) N. Taniguchi: "On the Basic Concept of 'Nano-Technology' ", *Proc. Intl. Conf. Prod. London, Part II*, British Society of Precision Engineering, (1974).
- 2) U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett and J.-E. Sundgren: "Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness", *J. Appl. Phys.*, **62**, 2 (1987) 481.
- 3) 中山明, 濑戸山誠, 吉岡剛: "アークイオンプレーティング法による TiN/AlN 超格子薄膜の作製と評価", *真空*, **37**, 11 (1994) 55.
- 4) M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa and T. Nomura: "Formation of cubic-AlN in TiAlN/AlN superlattice", *Surf. Coat. Technol.*, **86-87** (1996) 225.
- 5) 濑戸山誠, 中山明, 吉岡剛, 野村俊雄, 柴田彰彦, 中堂益男, 有本浩: "TiN/AlN 超格子膜の開発と切削工具への応用", *住友電気*, **146**, 3 (1995) 92.
- 6) M. Setoyama, M. Irie, H. Ohara, M. Tsujioka, Y. Takeda, T. Nomura and N. Kitagawa: "Thermal stability of TiN/AlN superlattices", *Thin Solid Films*, **341** (1999) 126.
- 7) Q. Luo, G. Robinson, M. Pittman, M. Howarth, W.-M. Sim, M.R. Stalley, H. Leitner, R. Ebner, D. Caliskanoglu and P.Eh. Hovsepian: "Performance of nano-structured multilayer PVD coating TiAlN/VN in dry high speed milling of aerospace aluminium 7010-T7651", *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 123.
- 8) Y.-Z. Tsai and J.-G. Duh: "Tribological behavior of CrN/WN multilayer coatings grown by ion-beam assisted deposition", *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006) 4266.
- 9) L. Yu, S. Dong, J. Xu and I. Kojima: "Microstructure and hardening mechanisms in a-Si₃N₄/nc-TiN nanostructured multilayers", *Surf. Coat. Technol.*, **516** (2008) 1864.
- 10) B.S. Kim, G.S. Kim, S.Y. Lee and B.Y. Lee: "Effects of Al target power on the mechanical and oxidation resistance of the CrN/AlN multilayer coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2008) 5526.
- 11) K. Yamamoto and S. Kujime: "Development of AlP deposited hard coatings for cutting tools", *R&D KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS*, **59**, 1 (2009) 18.

第5章 DLC膜のアルミニウム合金ドライ切削工具への適用

5-1 緒言

近年、航空機部材、自動車関連部品、IT産業や電器製品関連部品での軽量化のためアルミニウム合金の使用が大幅に増えており、前章などで検討した鉄系材料に加えてアルミニウム合金のドライ加工に対するニーズも高まっている。しかし、アルミニウム合金のように軟らかいが非常に凝着しやすく構成刃先が生成されやすい材料に対しては特に工具刃先への被削材の溶着が課題となるため、高温での耐摩耗性や被膜の安定性向上ではなく被削材との非親和性という観点が最も重要であり、被膜材料としてダイヤモンドライクカーボン(Diamond-Like Carbon 以後 DLCと呼ぶ)膜が注目されている。

DLC膜は炭素を主成分とするアモルファス(非晶質)薄膜の総称であり、Fig. 5-1に構造と成膜法を示すが同じく炭素から合成されるダイヤモンドやグラファイトと比較される場合が多い。DLC膜はアモルファスゆえ平面平滑で低摩擦係数を有するなどその優れたトライボロジー特性^①から、特にしゅう動部品を中心に産業への応用が数多く進められている材料である^②。

DLC膜は上述の低摩擦係数だけではなく、ダイヤモンドほどではないが他のセラミックス薄膜に比

	Diamond	DLC (Diamond-Like Carbon)	Graphite
Structure			
Method	Plasma CVD (non-equilibrium process)	Plasma CVD, Arc ion Plating (non-equilibrium process)	Thermal CVD (equilibrium process)
Precursor	Hydrocarbon gas and Hydrogen gas	Hydrocarbon gas or carbon vapor	Hydrocarbon gas
Temperature	700 °C ≤	RT~200 °C	1500 °C ≤

Fig. 5-1 Comparison of structure and deposition method of DLC.

べて高硬度で耐凝着性能にも優れることから、近年、切削工具に対しての研究も行われているが、DLC 膜の効果が認められたとする報告³⁻⁵⁾がある一方で効果が認められないとする報告⁶⁾もあり、実用化の例は非常に少ない。その理由は、それぞれの研究において被削材や切削条件が異なることに加えて、実際に評価している DLC 膜の構成元素や構造が後述の点で大きく互いに異なることに起因する。

まず、Fig. 5-2 に日本国内で入手可能な DLC 膜の比較を示す。これからわかるように DLC 膜の特性は構成元素(水素含有の有無や金属添加など)、その製法(CVD 法/PVD 法)や作製条件に強く依存し、現在、多種多様な DLC 膜が存在することが知られている⁷⁻⁸⁾。Fig. 5-3 に DLC 膜の成膜法をまとめると、これまでのアルミニウム合金切削用 DLC 膜を見ると次の 3 つに分類することができる。

(1) 水素を含有する硬度 25~35 GPa の水素化アモルファス DLC (a-C:H)

メタン、アセチレン、ベンゼンなど炭化水素ガスを原料とするイオン化蒸着法やプラズマ CVD 法で成膜されており、膜厚 1~2 μm 程度のコーティング。

(2) 水素を含有しない硬度 50~80 GPa の水素フリーのアモルファス DLC (ta-C)

グラファイトターゲットを用いたカソードアーク式イオンプレーティングイオンプレーティング法で成膜される膜厚 0.1~1 μm 程度のコーティング。

Maker		A	B	C	D	E	F	G
Method		Plasma enhanced CVD			Sputter		Arc ion plating	
Structure	Cross sectional structure							
	Thickness [μm]	~1	(1)~3	~1	~3	~1	~1	~1.5
Component of DLC	C, H	C, H, Si	C, H	C, W, H	C, H	C	C	
Hardness (H _k)	low (1500)	low (1600)	medium (2100)	low (1000)	medium (2100)	low / high (1500/4500)	high (3700)	
Smoothness (R _a [μm])	good (0.01)	good (< 0.01)	good (< 0.01)	fair (0.015)	good (< 0.01)	failure (0.1)	failure (0.1)	
Adhesion	good	good	good	excellent	excellent	excellent	fair	
Friction coefficient	0.09	0.03	0.14	0.10	0.08	0.09	0.14	
Wear resistant	good	good	good	fair	good	fair	fair	
Wear mating material	small	small	small	small	small	large	large	

Fig. 5-2 Comparison of DLC Films.

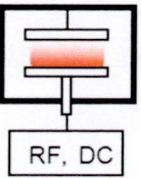
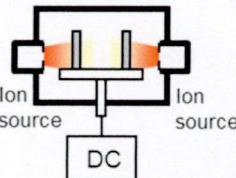
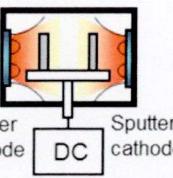
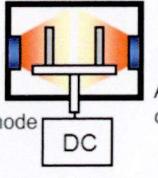
Process	Plasma CVD	Ion deposition	Sputtering	Cathodic arc ionplating
Apparatus				
Carbon source	Hydrocarbon gas	Hydrocarbon gas	Solid carbon	Solid carbon
Film	a-C:H Metal-containing a-C:H	a-C:H	a-C Metal-containing a-C:H	a-C
Remarks	Smooth surface Applicable to insulator	Smooth surface	Easy to dope with another materials	High hardness Rough surface

Fig. 5-3 Typical deposition processes of DLC film.

(3) 金属を含有する硬度 8~20 GPa の金属含有 DLC (Me-C:H/Me-a-C:H)

金属元素ターゲット (W, Ti, Cr, Si など) を用いた炭化水素ガス中のスパッタリング法やスパッタリング法と炭化水素ガスを用いたイオン化蒸着法(またはプラズマ CVD 法)を複合させたプロセスで成膜される膜厚 1~4 μm の傾斜構造または積層コーティング。この DLC 膜の場合, TiC, TiCN や TiAlN などの硬質被膜上に積層成膜されることが多い。

そこで本章では, カソードアーク式イオンプレーティング法による最も高硬度な DLC 膜を超硬合金工具に成膜しアルミニウム合金に対する切削評価を実施した。さらに工具損傷と被削材の面品位を調べて, DLC 膜のアルミニウム合金切削工具への適用性を検討した。また, DLC 膜のトライボロジー特性に着目し工具と被削材間の摩擦係数が切りくず生成過程に与える影響を定量的に把握するため, 有限要素法を用いたシミュレーションも合わせて試みた。

5-2 実験方法

5-2-1 成膜方法と物性評価

本研究ではFig. 5-4に示すカソードをグラファイト(東洋炭素製:IG-510U)とし、カソードアーク式イオンプレーティング法を用いた。DLC膜の機械特性、しゅう動特性を評価するため、ミラー・ポリッシュにより算術平均表面粗さ(R_a)が $0.01 \mu\text{m}$ 以下となるように調整された WC-Co 系超硬合金基材(JIS K10, 13 mm×13 mm×3 mm)および切削工具にTable 5-1に示す条件で DLC 膜を成膜した。なお、

Table 5-1 Deposition conditions of DLC films.

Bombardment		Deposition	
Cathode	Cr	Cathode	Graphite
Arc current	40 A	Arc current	80 A
Bias voltage	-1000 V	Bias voltage	-50 V
Time	2 min	Time	20 min

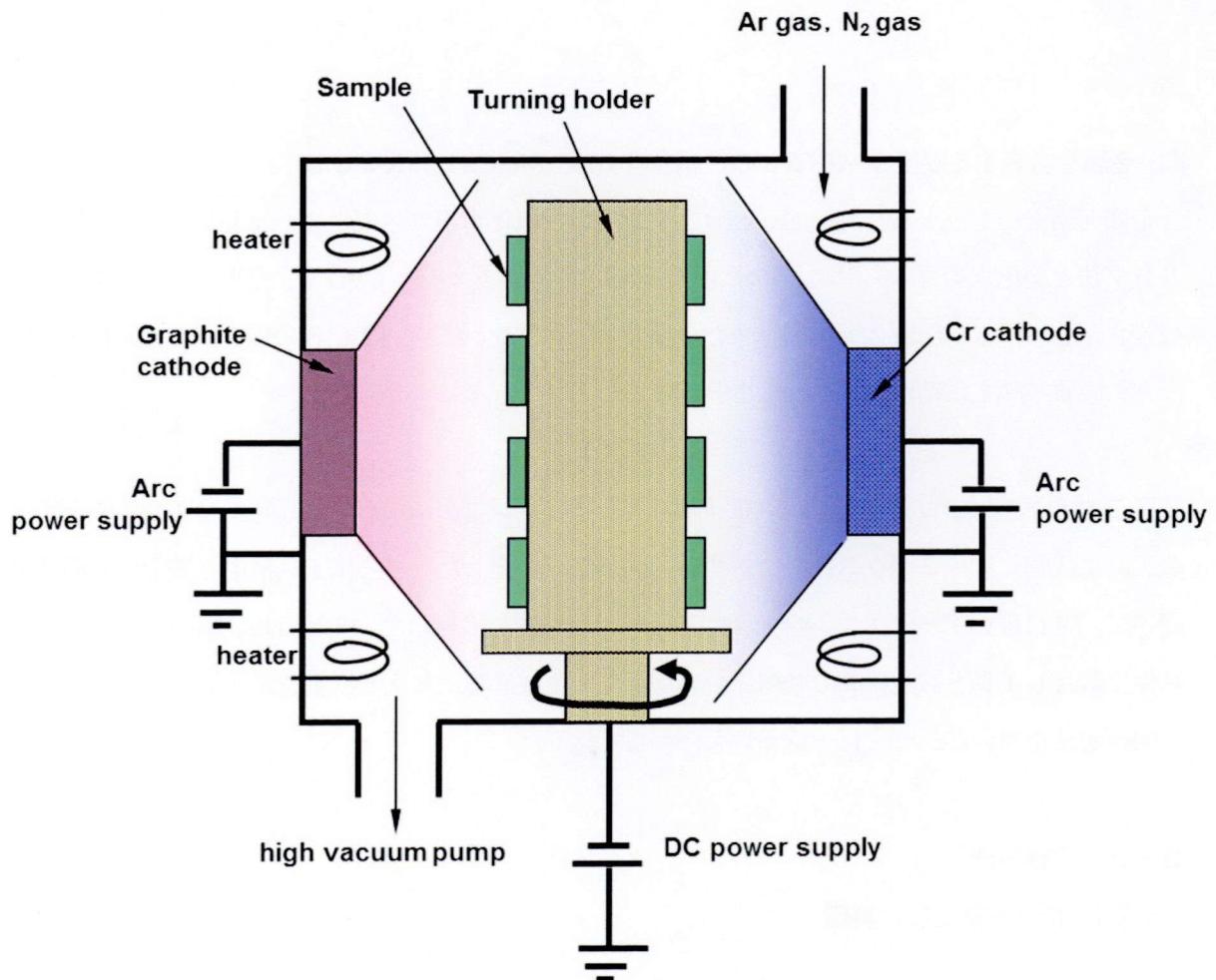


Fig. 5-4 Schematic diagram of deposition apparatus for DLC film.

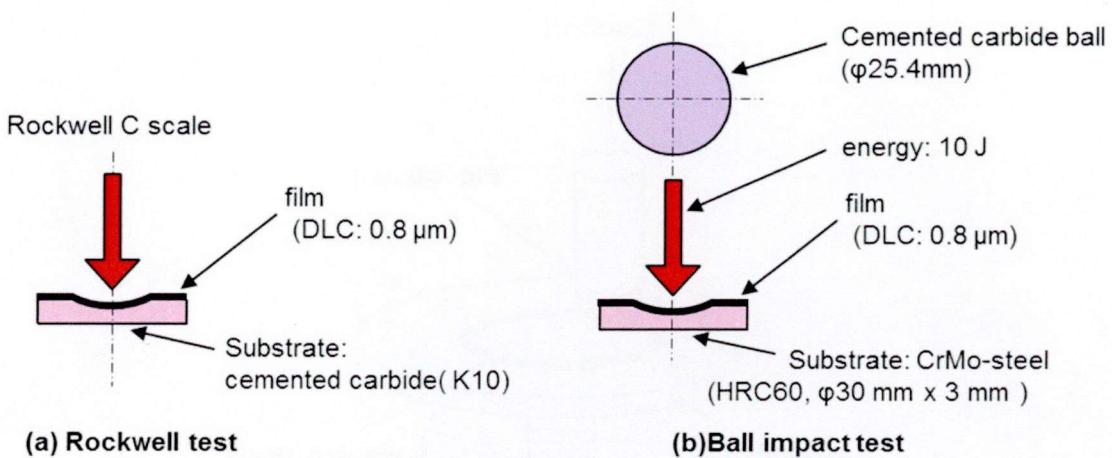


Fig. 5-5 Schematic illustrations of the peeling test.

カソードと基板間の距離は 150 mm とした。

DLC 膜の密着性は膜厚 1 μm に対し, Fig. 5-5 (a) に示すように C スケールのロックウェル硬度試験を行い, その圧痕周りの膜剥離の状況から判断した。また, 繰り返し負荷をかけ疲労破壊的な損傷を評価するため, Fig. 5-5 (b) に示す超硬合金製のボールを押し当てるボールインパクト試験も行った。

ナノインデンテーション法による硬度とヤング率の測定は膜厚 0.3 μm の DLC 膜に対して, 測定荷重 50 mgf で連続剛性測定法(Continuous Stiffness Measurement Method)により求めた。DLC 膜の含有水素量に関しては, ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis : 反跳原子検出法) により分析した。また, 電界放出型電子顕微鏡(HRTEM)の EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) により, 膜/基板界面の元素分析を行った。

5-2-2 ピン・オン・ディスクしゅう動評価

Fig. 5-6 に示すピン・オン・ディスク試験機を用い, 被削材として取り上げたアルミニウム合金に対する DLC 膜のトライボロジー特性を評価した。すなわち DLC 膜をコーティングした超硬合金ディスク表面上で, アルミニウム合金ピン(JIS A5052, 直径 6 mm の球面)を相手材としてピン・オン・ディスクしゅう動試験を常温, 大気中で行った(20 °C, 相対湿度 RH 65 %)。なお, 比較として DLC コーティングされていないアルミニウム合金, 超硬合金, 各種セラミックスなどのディスクを用意した。しゅう動試験は, しゅう動半径 1 mm, 荷重 1 N, しゅう動速度 52 mm/s(500 rpm), しゅう動回数 10000 回(しゅう動時間 20 分)の条件で行った。なお, 本試験における摩擦係数は試験終了直前の値であり, 凝着量はしゅう動痕部分を表面粗さ計で横断測定し, その時の最大高さで代用した。

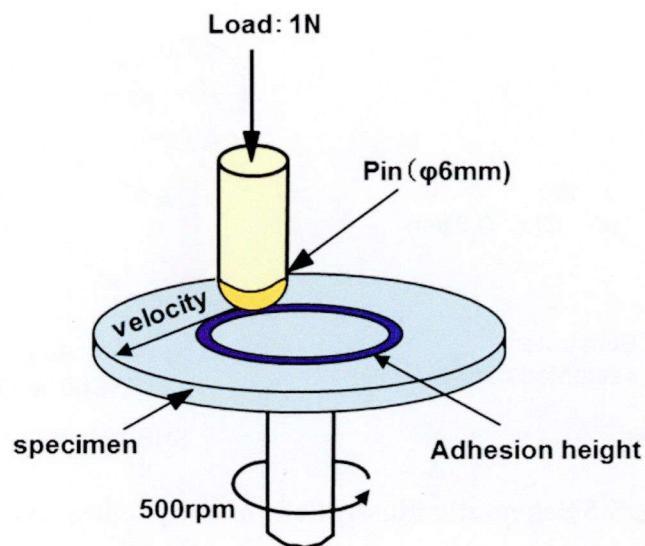


Fig.5-6 Schematic illustrations of the pin-on-disk test.

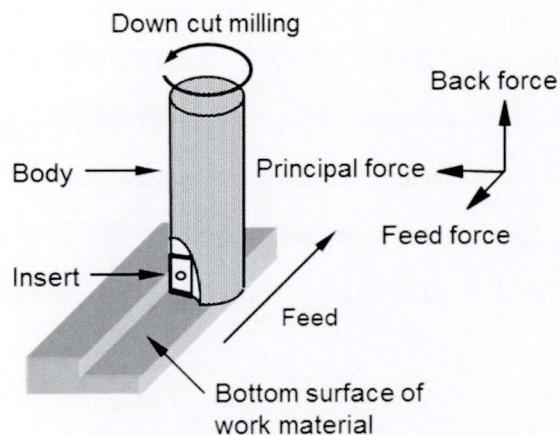


Fig.5-7 Schematic sketch of the body geometry and the cutting forces for the milling test.

5-2-3 切削性能評価

2種類の工具を用い、Table 5-2, Table 5-3 に示す条件で Fig. 5-7 に示す工具配置で切削評価を行った。ここで、Table 5-2 の試験ではカッタにチップ 1 個を装着して 1 枚刃で切削評価を行った。なお、膜厚依存の測定を除き、本切削評価に用いた DLC コーティングの膜厚は 0.1 μm とした。

Table 5-2 Cutting parameters of milling test.

Tool	holder: WEM3032E (φ32 mm) Insert: APET160508PDFR-S (K10)
Work material	A5052, ADC12
Cutting speed	300 m/min
Feed rate	0.15 mm/t
Axial depth of cut	5 mm
Radial depth of cut	5 mm
Lubrication	Dry and Wet (5 % emulsion)

Table 5-3 Cutting parameters of milling test.

Tool	End-mills: ASM4100DL (K10)
Work material	A5052
Cutting speed	200 m/min
Feed rate	0.05 mm/t
Axial depth of cut	10 mm
Radial depth of cut	1 mm
Lubrication	Dry

被削材は工業的に広く用いられるアルミニウム鋳造合金 ADC12 (Si=12 at%), および展伸材である A5052 (Al-Mg 系) とした。切削評価は立型マシニングセンタを用い、切削抵抗測定には圧電型切削動力計を用いた。

5-3 実験結果

5-3-1 物性評価結果

DLC 膜のナノインデンテーション硬さは 59 GPa で、ヤング率は 532 GPa であった。水素量は膜中で 4 at% 以下であり、先の研究結果⁷⁻⁸から判断すると、水素フリー-DLC 膜 (ta-C) と判断できる。Fig. 5-8 に膜断面の STEM 像と EDX ライン分析結果を示す。この結果から膜/基板界面に 10 nm 程度の Cr 層が確認できた。これはコーティング前の基材表面のクリーニング処理である Cr イオンボンバードによって形成されたものと考えられる。

Fig. 5-9 にロックウェル C 圧痕試験後の表面写真を示す。従来、最も一般的な製法であるメタンを原料とした高周波プラズマ CVD 法による膜厚 1 μm の DLC 膜(0.1 μm の Si 中間層あり)は圧痕周り

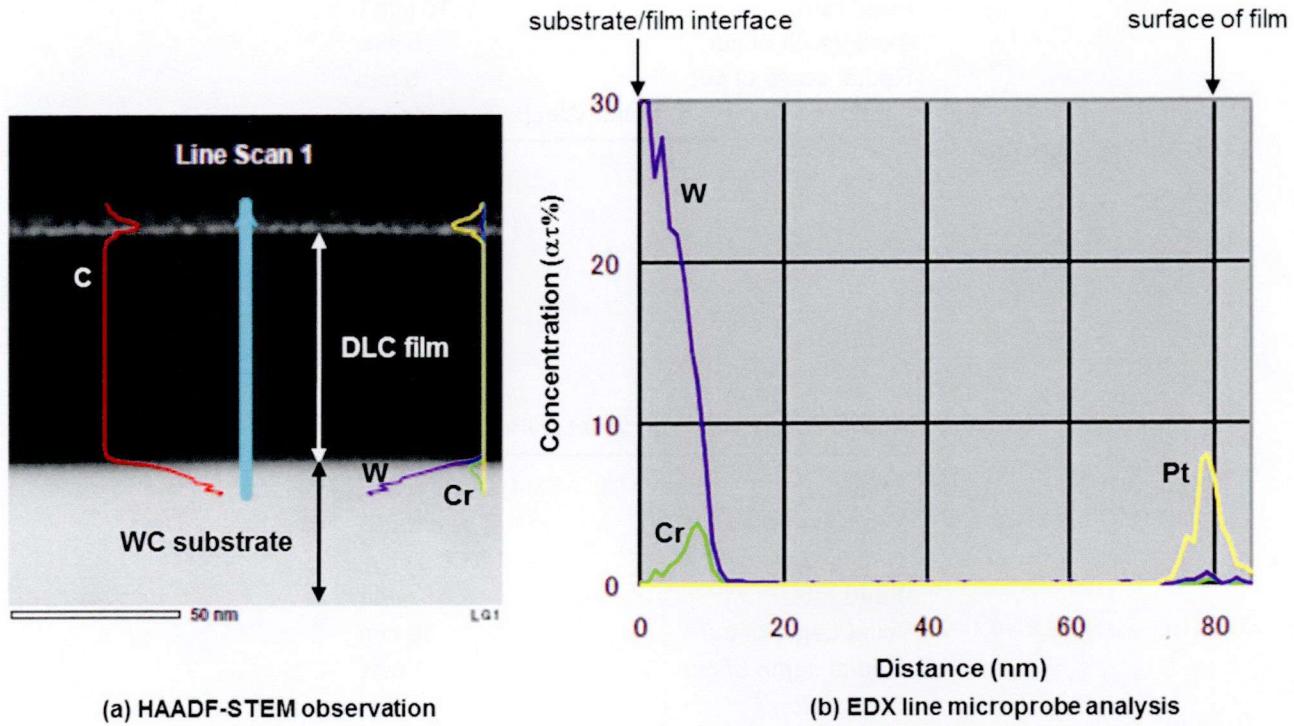


Fig. 5-8 Cross-sectional HAADF-STEM image of DLC films and it's EDX line microprobe analysis.

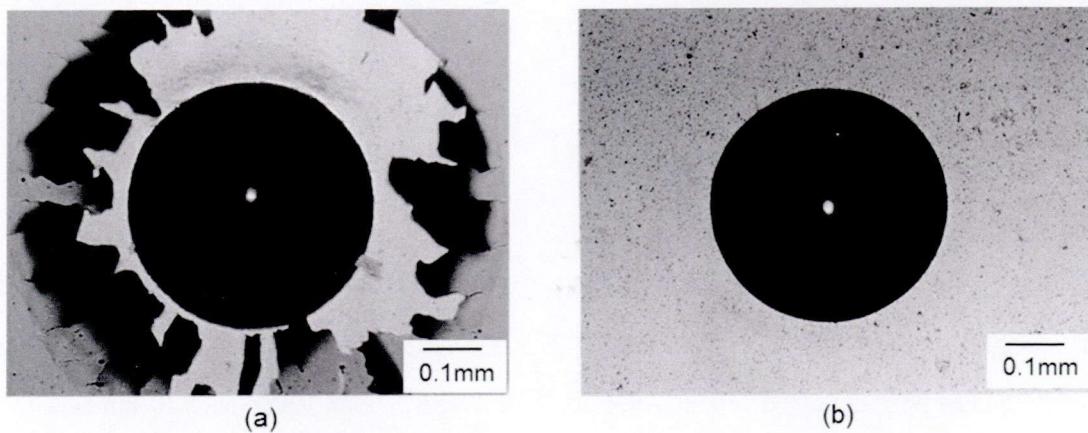


Fig. 5-9 The peeling test of DLC with Rockwell.

(a) conventional Plasma CVD

(b) cathodic arc discharge

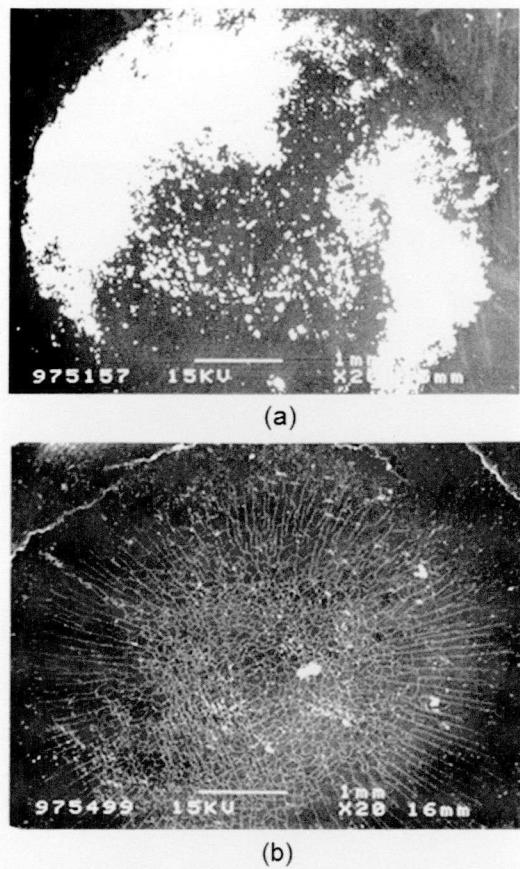


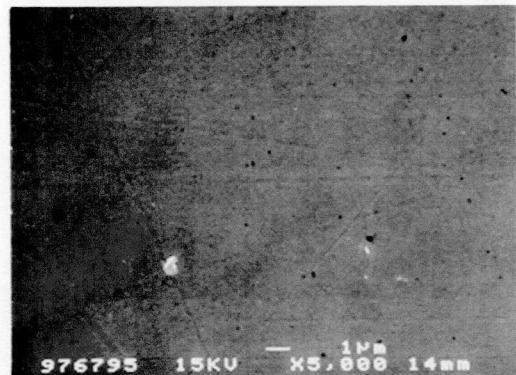
Fig. 5-10 The peeling test of DLC with ball impact testing.

- (a) conventional Plasma CVD (after 200 cycle)
- (b) cathodic arc discharge (after 400 cycle)

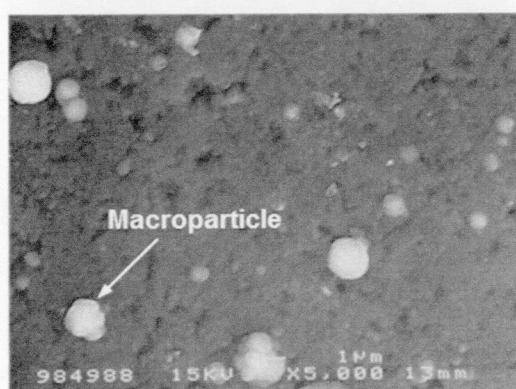
で大きく剥離しているのに対して、本研究のカソードアーク式イオンプレーティング法による DLC 膜は全く剥離が発生していないことから、密着力が大幅に改善できていることがわかる。Fig. 5-10 にボールインパクト試験後の表面写真を示す。こちらの試験でも高周波プラズマ CVD 法による DLC 膜は 200 回の衝撃回数で膜が剥離しているのに対して、本研究の DLC 膜は 2 倍の 400 回の衝撃回数でも亀裂はあるものの膜の剥離は認められなかった。

DLC 膜の表面形態を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。結果を Fig. 5-11 に示す。膜厚 1.2 μm の DLC 膜では、カソードアーク式イオンプレーティング法に特有のマクロパーティクル⁹⁾が多数観察される。その大きさは 0.1 ~ 2 μm 程度であり、表面粗度は算術平均表面粗さ $R_a = 0.11 \mu\text{m}$ で最大粗さ $R_y = 1.55 \mu\text{m}$ であった。一方、膜厚 0.1 μm の DLC 膜は非常に平滑であり、表面粗度はコーティング前の基材と全く変らず $R_a = 0.01 \mu\text{m}$, $R_y = 0.27 \mu\text{m}$ であった。

DLC 膜の表面粗度と膜厚の関係を Fig. 5-12 に示す。Fig. 5-12 からわかるように、膜厚が増加するに



(a)



(b)

Fig. 5-11 Surface morphology of (a) 0.1 μm thickness and (b) 1.2 μm thickness of DLC coating on cemented carbide substrate.

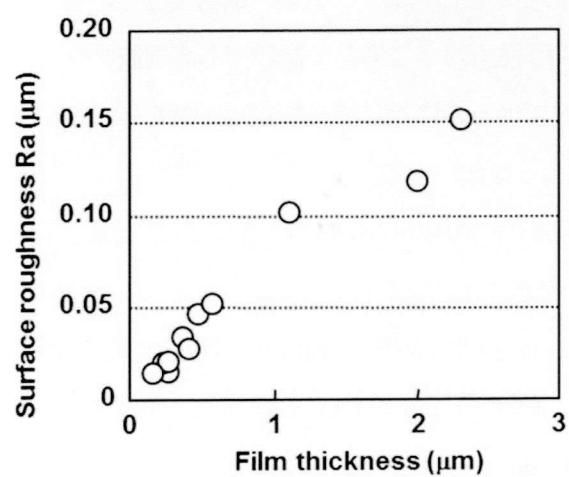


Fig. 5-12 Surface roughness as a function of DLC film thickness.

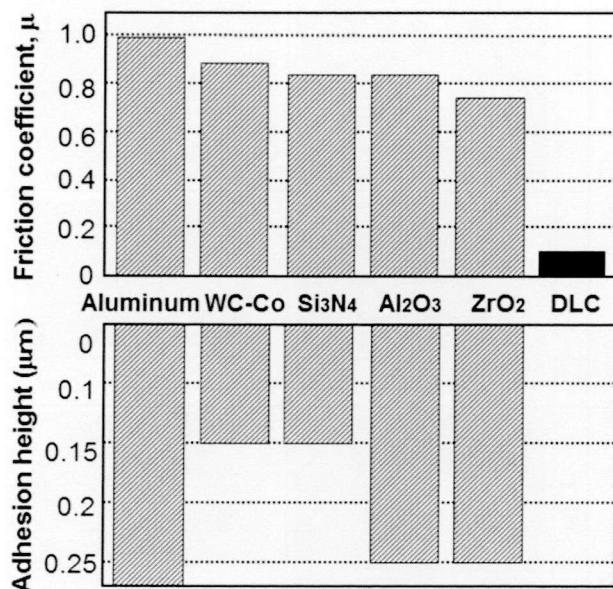


Fig. 5-13 The pin-on-disk test results for an aluminum alloy pin sliding against various substrates.

したがい、膜の表面粗度は劣化することがわかる。これは、Fig. 5-11 (b) に示されるマクロパーティクルの発生、その後の膜成長によるものと考えられる。

5-3-2 ピン・オン・ディスクしゅう動評価結果

今回の試験における摩擦係数およびディスク側に凝着するアルミニウム量の測定結果を Fig. 5-13 に示す。この結果からわかるように、DLC コーティング以外のディスクではピン材質であるアルミニウム合金の凝着が発生し摩擦係数が 0.7 以上になるのに対して、DLC コーティングディスクでは摩擦係数が 0.1 と低く DLC 膜表面にアルミニウム合金の凝着は全く認められなかった。特に、アルミニウム合金ディスクの場合には、試験開始から凝着による焼付きが発生したので試験を中断した。このように、DLC 膜はアルミニウム合金に対して摩擦係数が非常に低く、耐凝着性に優れる特性を有することが確認できた。

5-3-3 切削性能評価結果

Table 5-2 の条件による切削評価後のチップすくい面の光学顕微鏡観察結果を Fig. 5-14 に示す。この結果からわかるように両被削材に対して、いずれのサンプルともウェット条件ではアルミニウム合

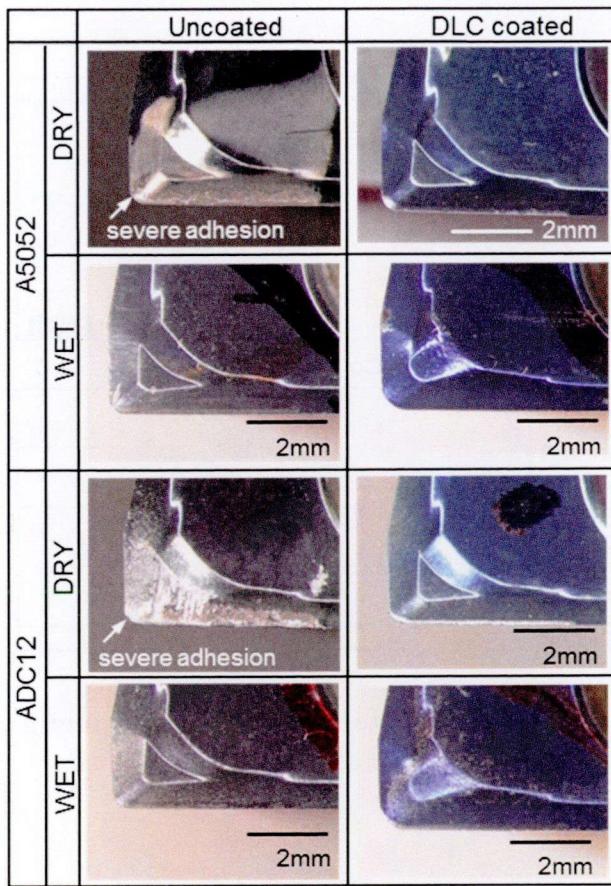


Fig. 5-14 Optical micrograph of the rake face after the milling test for aluminum alloys.

金の著しい凝着は発生していない。しかし、ドライ条件となると、DLC 膜と比較して未処理ではこの時点でアルミニウム合金が強固に凝着し、構成刃先を形成していることがわかる。一方、DLC 膜では切れ刃部分においても凝着は発生していない。また、未処理の結果からわかるように、ADC12 に比べて延性が大きく、凝着しやすいと予想された A5052 方が刃先の凝着が少なかった。

特に被削材が ADC12 の場合のドライ条件における凝着性を比較するため、SEM 観察および EDS 分析を行った。結果を Fig. 5-15 と Fig. 5-16 に示す。この結果から未処理ではくい面と逃げ面に凝着が見られ、加えて刃先稜線部には構成刃先が認められるとともに刃先でチッピングが発生していることがわかる。

Fig. 5-17 に切削抵抗測定結果を示す。ドライ、ウェット条件とも Fig. 5-7 で図示した主分力(Principal force), 送り分力(feed force), 垂直分力(Back force)とも DLC 膜は未処理に対して減少し、特に主分力は約 1/2 に低下した。また、ウェット条件の未処理に比べドライ条件の DLC 膜の方が低い切削抵抗値を示した。

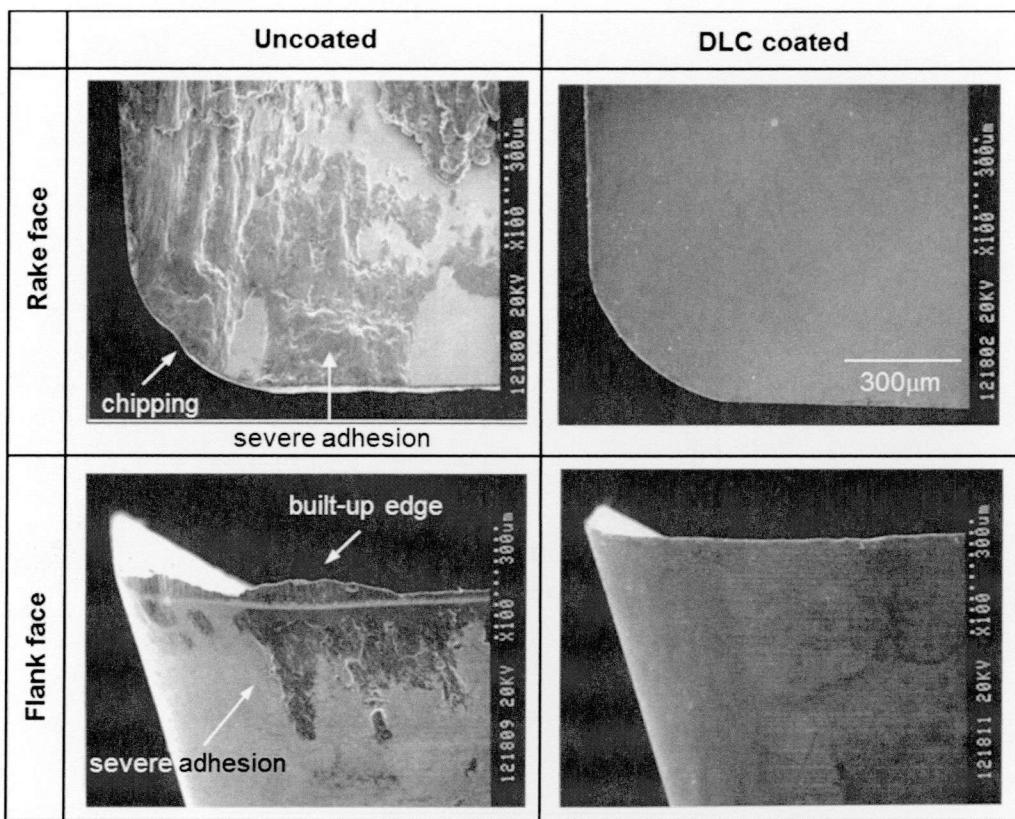


Fig. 5-15 SEM micrographs of rake and flank face after the dry milling test for AlCu2.5Si18 alloy (cutting length 36m).

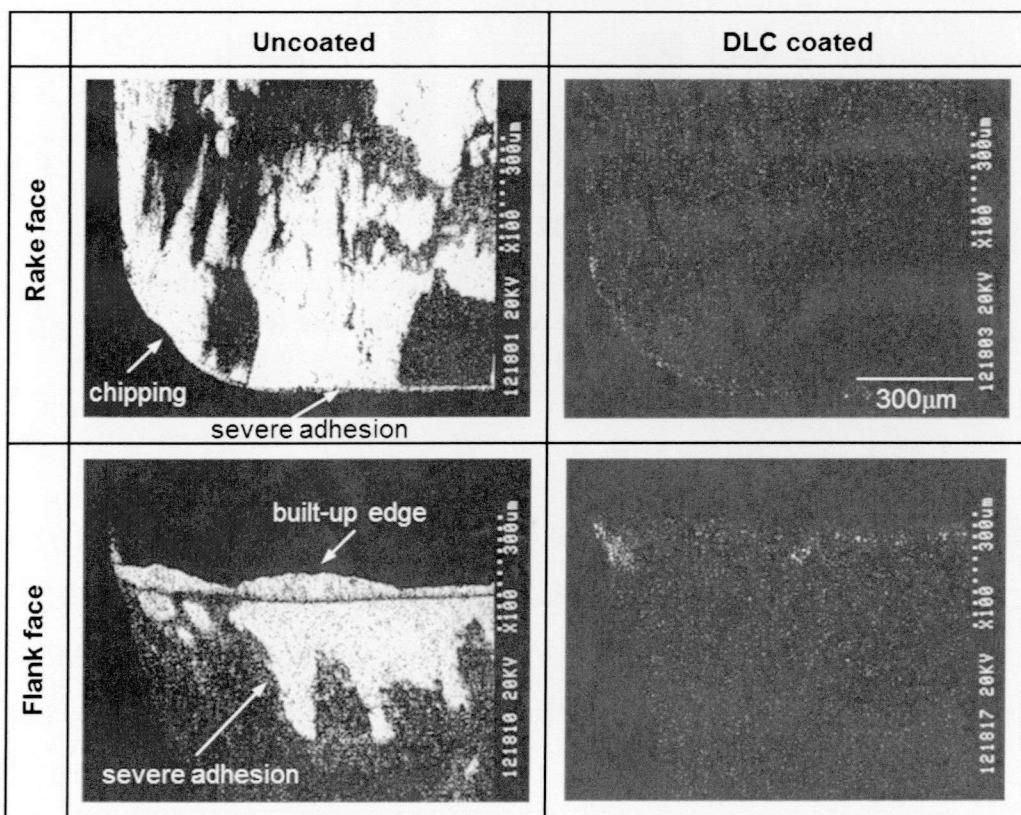


Fig. 5-16 EDS elemental (Al K α) dot mappings of rake and flank face after the dry milling test for AlCu2.5Si18 alloy (cutting length 36 m).

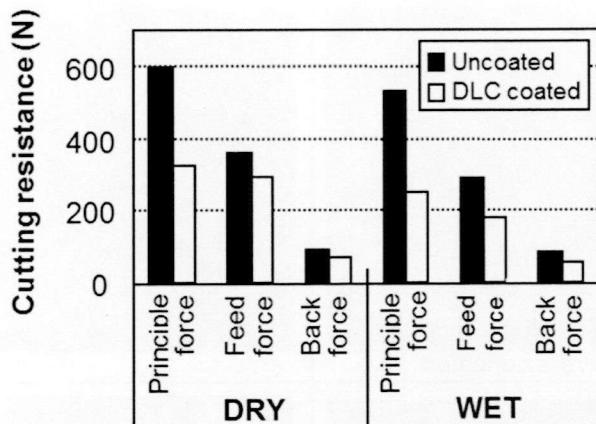


Fig. 5-17 Measurement of cutting forces during one pass (workpiece: A5052).

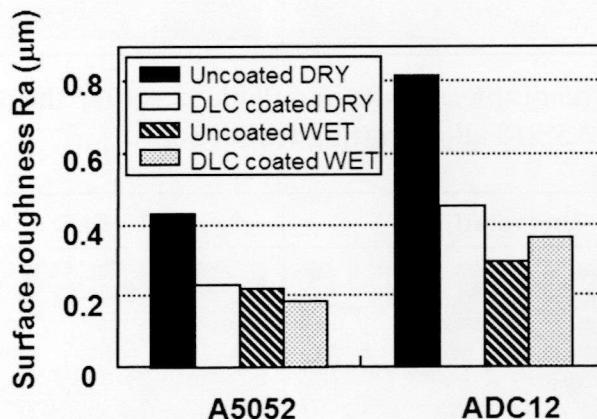


Fig. 5-18 Measurement of machined surface roughness of the workpiece after the milling test for aluminum alloys.

被削材底面における仕上げ面粗さ測定の結果を Fig. 5-18 に示す。この結果が示すように両被削材に対して、ウェット条件での比較では DLC 膜の顕著な効果は認められないが、ドライ条件では DLC 膜の表面粗さ R_a は約 1/2 になっており、加工面のむしれや擦れきずなどが減少し表面光沢が著しく向上した。特に、現状の加工法であるウェット条件の未処理と同等の面品位がドライ条件の DLC 膜で得られた。さらに、Si 硬質粒子を多く含みアブレシブ摩耗やむしれが起こりやすい ADC12 の結果に比べると被削材が A5052 の場合には約 1/2 以下の表面粗さ R_a になっていることがわかる。

Fig. 5-19 に DLC 膜厚を変化させた場合の仕上げ面粗さの評価結果を示す。なお、この評価での被

削材は A5052 とした。この結果からわかるように、DLC 膜の膜厚が増えるにしたがい、仕上げ面粗さが劣化していることがわかる。次に、被削材を ADC12 とし切削長と被削材の仕上げ面粗さの関係を調べた。測定結果を Fig. 5-20 示す。この結果から、両サンプルとも仕上げ面粗さは切削長の延長とともに劣化するが、未処理の 9 m 時点の面粗さと DLC 膜の 72 m の面粗さがほぼ等しい結果となった。また、9 m 切削時点で未処理では刃先、特にすくい面にアルミニウム合金が強固に凝着していた。

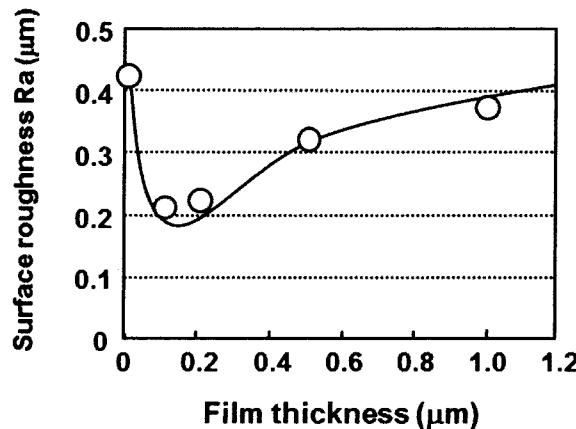


Fig. 5-19 Machined surface roughness as a function of DLC film thickness (workpiece: A5052).

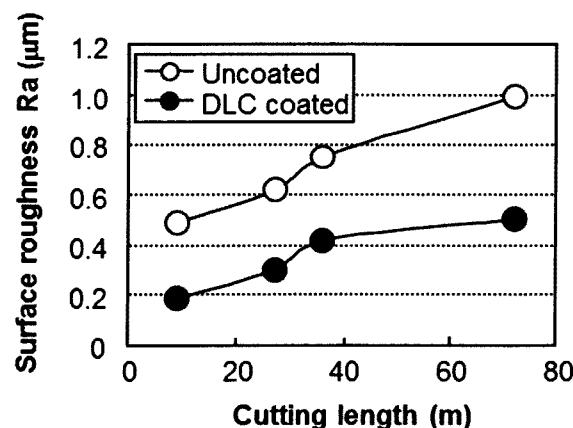


Fig. 5-20 Changes of machined surface roughness of work material (ADC12) as a function of cutting length with uncoated and DLC coated inserts under dry machining.

切削評価で生成された切りくずの形状を Fig. 5-21 に示す。この結果からわかるように、摩擦係数の低い DLC 膜で切削した場合の切りくずは金属光沢があって小さく渦巻き状にカールしているのに対し、摩擦係数の高い未処理の切りくずは白濁してカール径が大きくなっていた。また、未処理の場合、ウェット条件の方がカール径は小さくなっていたが、ドライ条件の DLC 膜よりカール径は大きかった。特に、未処理チップで切削した ADC12 の切りくずは金属光沢のない灰色を呈して外周で鋸刃状になっており、途中で分断されるものなどもあり形状が一定していないことがわかる。

さらに、A5052 をドライ条件で切削した際の切りくずの SEM 観察結果を Fig. 5-22 に示す。切りくず側面の観察で、DLC 膜が渦巻き状にカールしていることがよくわかる。未処理の切りくずの表面は刃先凝着物と擦られ、むしれたように凹凸が生じているが、DLC コーティングの場合は擦過痕もなく非常に平面平滑である。DLC コーティングの場合、切りくず厚みが薄く、切りくずの長さは未処理時

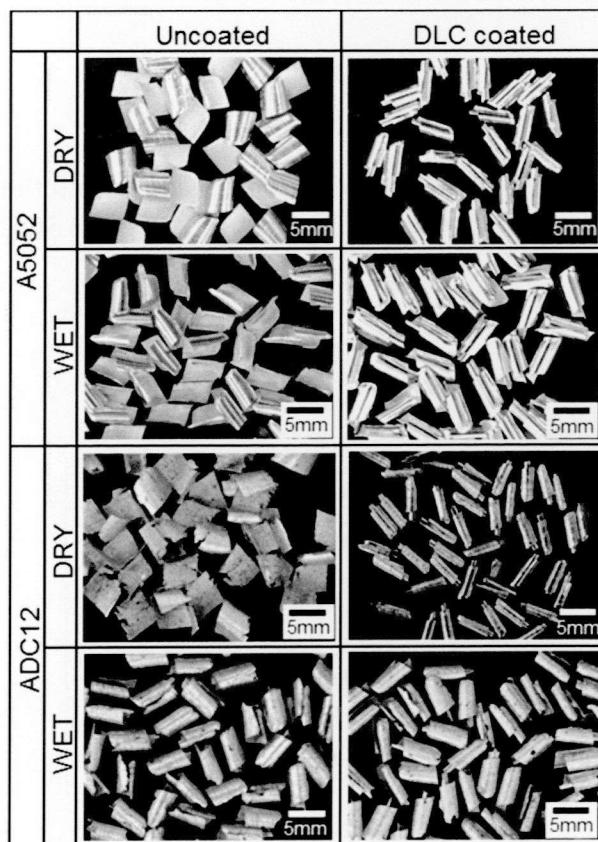


Fig. 5-21 The type of chip after milling test.

の約 1.6 倍となっていた。

次に、DLC コーティングの効果を見極めるため、(a) 刃先全体を DLC コーティング、(b) すくい面のみ DLC コーティング、(c) 逃げ面のみ DLC コーティング、(d) 未処理の 4 種類の工具を準備して、Table 5-3 に示す条件で切削性能を評価した。切削抵抗評価を行った結果を Fig. 5-23 に示す。Fig. 5-23 からわかるように、(a) 全体および (b) すくい面 DLC コーティングは、(d) 未処理および (c) 逃げ

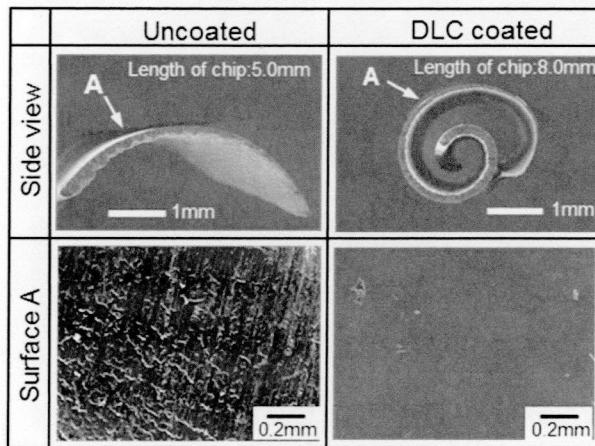


Fig. 5-22 The comparison of chips after milling test (workpiece: A5052).

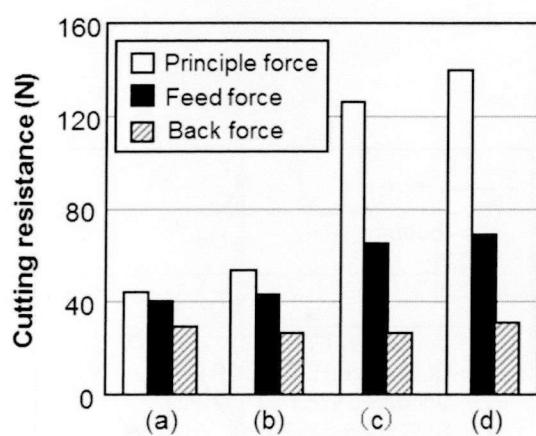


Fig. 5-23 Measurement of cutting forces during one pass, (a) DLC on rake and flank faces, (b) DLC on rake face, (c) DLC on flank face, (d) uncoated (workpiece: A5052).

面 DLC コーティングに対して主分力、送り分力ともに減少し、特に主分力は約 1/3 程度に低下した。この切削評価時の切りくずを Fig. 5-24 に示す。切削抵抗の小さかった (a) 全体および (b) すくい面 DLC コーティングは切りくずには光沢があり、ねじれ形状をしていた。一方、切削抵抗の高い (d) 未処理および (c) 逃げ面 DLC コーティングでは白濁してねじれは生じていなかった。

Table 5-3 に示す条件で切削した時の加工面倒れ(工具が被削材側面から押されて、工具先端が側面

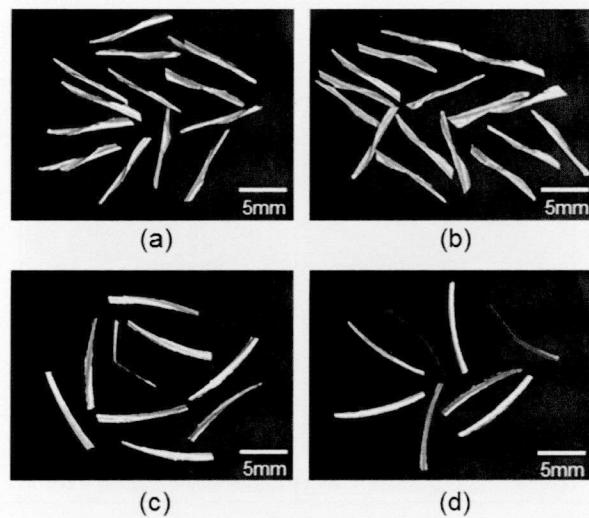


Fig.5-24 Type of chip after milling test, (a) DLC on rake and flank faces, (b) DLC on rake face, (c) DLC on flank face, (d) uncoated (workpiece: A5052).

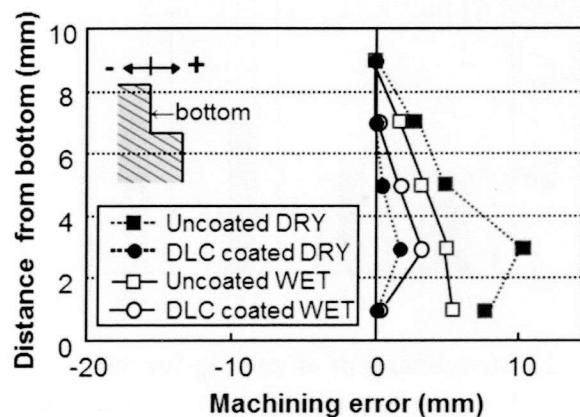


Fig. 5-25 Comparison of machining error (workpiece: A5052).

から逃げる現象)の測定結果を Fig. 5-25 に示す。この結果からわかるように、ドライ切削時の面倒れは DLC コーティングの場合、未処理対比で 1/5 以下となった。また、ドライ切削時の DLC 膜の面倒れ量は未処理のウェット切削時に比べ小さくなつた。

Table 5-4 に示す条件でアルミニウム合金 A7075 (Al-Zn-Mg-Cu 系) を肩削り加工した時の側面の面粗さと送り速度の関係を Fig. 5-26 に示す。未処理では送り速度が高くなるにしたがいひびりが発生し

Table 5-4 Cutting parameters of shoulder milling test.

Tool	End-mills: ASM4100DI (K10)
Work material	A7075
Cutting speed	346 m/min
Axial depth of cut	15 mm
Radial depth of cut	1 mm
Lubrication	Dry

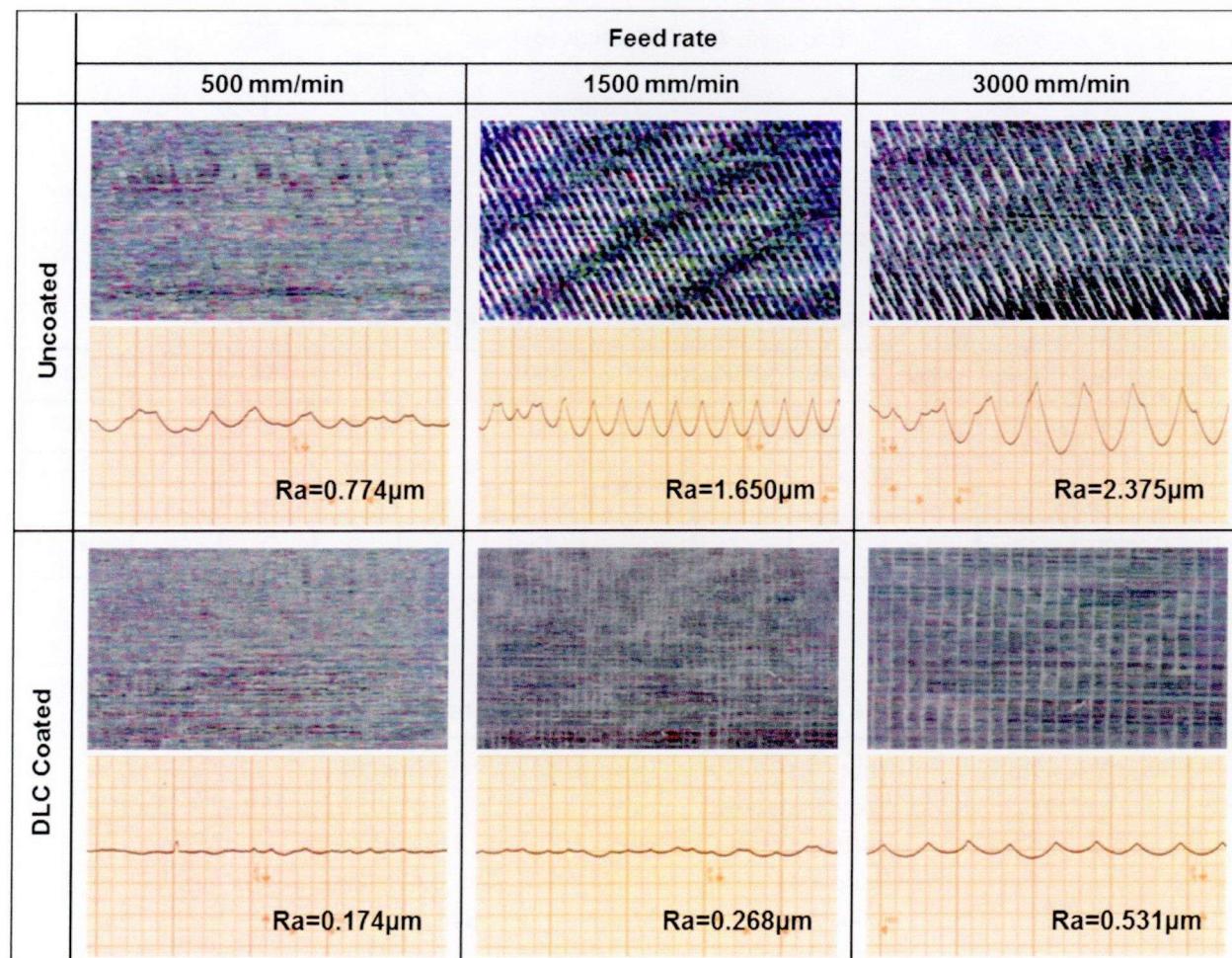
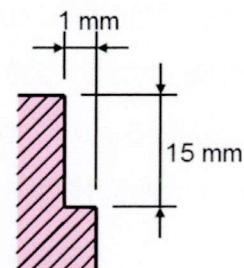


Fig. 5-26 Relationship between feed rate and machined surface of shoulder milling test.

て面粗度が悪化するのに対して DLC コーティングの場合はびびり振動抑制効果が働き、 $F=3000$ mm/min でも良好な面粗度が得られることがわかる。

Table 5-5 に示す条件でアルミニウム合金 A7075 の溝加工を行った時の限界送り速度評価の結果を Table 5-6 に示す。この結果から未処理に対して DLC コーティングは約 2 倍の送り速度であっても安定加工できることがわかった。

Table 5-7 の切削条件でアルミニウム合金 A5052 に対して、幅 10 mm, 深さ 5 mm (0.5 D) の溝を 2 枚刃エンドミルでドライ切削加工した結果を Fig. 5-27 に示す。エンドミルの溝加工時には切りくず排出性が特に問題となるが DLC コーティングは低い摩擦係数により優れた切りくず排出性能が得られ、この切削条件では全く問題なく溝加工できた。一方、未処理の超硬合金製エンドミルの場合には、Fig. 5-27 からわかるように、切削初期に切りくず詰まりと凝着が生じ、その後に切削抵抗が上昇、折損が発生したため切削加工の継続が不可能となった。

Table 5-5 Cutting parameters of slotting milling test.

Tool	End-mills: ASM2050DL(K10)
Work material	A7075
Cutting speed	220 m/min
Axial depth of cut	5 mm
Radial depth of cut	5 mm
Lubrication	Dry

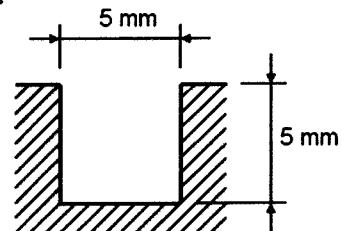


Table 5-6 Comparison of critical feed rate of slotting milling test.

F [mm/min]	1000	1200	1400	1600	1800	1900	...	2700	2800	2900	3000
f_z [mm/tooth]	0.036	0.043	0.050	0.057	0.064	0.068		0.096	0.100	0.104	0.107
Uncoated	○	○	○	○	breakage						
DLC Coated	○	○	○	○	○	○		○	○	○	breakage

Table 5-7 Cutting parameters of milling test.

Tool	End-mills: ASM2100D(K10)
Work material	A5052
Cutting speed	314 m/min
Feed rate	0.1 mm/t
Axial depth of cut	5 mm(0.5 D)
Lubrication	Dry

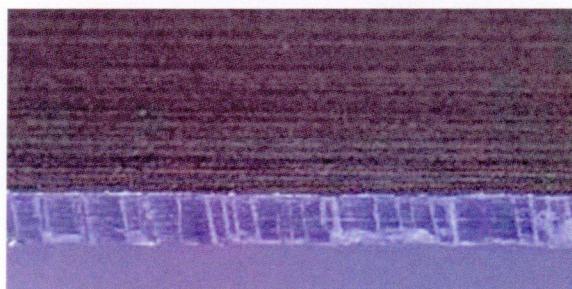
Fig. 5-28 は Table 5-8 に示す加工条件で厚み 2 mm のアルミサッシ(材質: JIS A4706)を溝加工し、その側面を観察した結果である。未処理の超硬合金製工具では 3000 個加工時点でバリの発生に加えて、加工面品位が規格値を越えたが、DLC コーティングでは 8000 個加工点においてもびびりもなく、切削音も低い状態で加工面品位も良好な結果が得られ、約 3 倍の工具寿命延長が図れた。



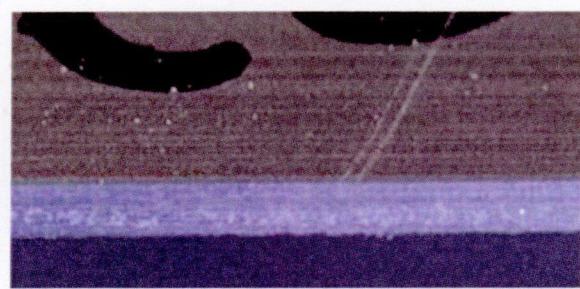
Fig. 5-27 Comparison of state of slotting machining.

Table 5-8 Cutting parameters of milling test.

Tool	End-mills: Special-ASM1060 (K10)
Work material	A4706
Cutting speed	565 m/min
Feed rate	4500 mm/min
Axial depth of cut	1.5 mm
Radial depth of cut	2 mm
Lubrication	Dry



(a) Uncoated (machined after 3000pcs)



(b) DLC coated (machined after 8000pcs)

Fig. 5-28 Comparison of state of surface after machining.

5-4 考察

これまで、剛完全塑性体に対するすべり線場解として知られる LEE-SHAFFER の式(5-1)¹⁰⁾から、工具表面の摩擦係数(β)が低いものほど、また工具すくい角(α)が大きいほど、せん断角(φ)が大きくなり切削抵抗は低下すると定性的に理解されてきた。

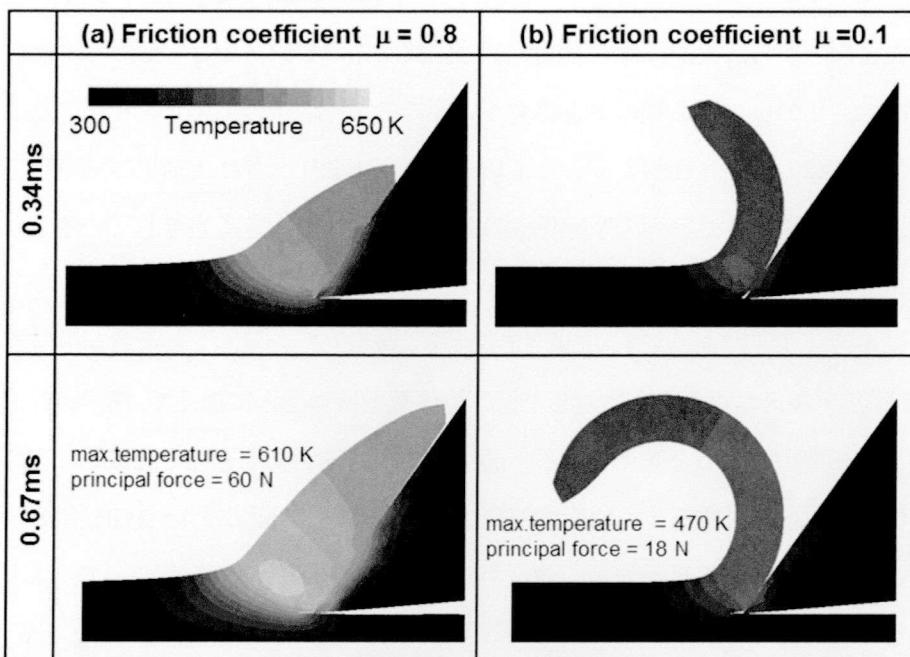
$$\varphi = \frac{\pi}{4} - \beta + \alpha \quad (5-1)$$

ここでは、工具と被削材間の摩擦係数が切りくず生成過程に及ぼす影響に関してシミュレーションを実施し、今回の切削評価結果と対比して DLC コーティングの有用性を考察した。

今回、切削現象を簡単化させるため二次元切削過程を対象として動的陽解法弾塑性有限要素法によるシミュレーションを行った。解析方法の詳細については沖田らの研究報告¹¹⁾に譲るが、工具を固定し被削材を直線的に移動させて工具先端に近づいた被削材節点を分離させることで切りくずが生成するモデルを考えた。計算は弾塑性解析と熱伝導解析に分かれると、被削材は A5052 を想定した物性値を用いた。一方、工具については弾塑性解析では剛体と考え、熱伝導解析では超硬合金(JIS K10)の熱伝導特性を用いて被削材からの熱伝導も考慮した計算を行った。なお、ここでの切削条件の詳細を Table 5-9 に示す。

Table 5-9 Cutting parameters of simulation.

Tool	Cemented Carbide (K10)
Work material	A5052
Cutting speed	300 m/min
Feed rate	0.15 mm/rev
Depth of cut	1 mm
Tool rake angle	35 degrees
Tool relief angle	5 degrees
Lubrication	Dry



**Fig.5-29 The simulation results of type of chips and the contours of temperature
(a) friction coefficient 0.8 and (b) friction coefficient 0.1 for cutting test**

Fig. 5-29 (a) に超硬合金に対応するすくい面摩擦係数 $\mu = 0.8$, および Fig. 5-29 (b) に DLC 膜に相当する $\mu = 0.1$ に対して, 上記条件での切削を 0.34 ms および 0.67 ms 行った後の切りくず形状および温度分布のシミュレーション結果を示す。この結果からわかるように, 摩擦係数が大きい場合には切りくずカールが生じにくくなっているが, DLC コーティングを行ってすくい面での摩擦係数が低い場合にはすくい面での切りくず流出速度が増大するのでせん断角が大きくなり切りくず厚みが薄くなるとともにカール径も小さくなっていることがわかる。

$\mu = 0.8$ の場合, 切削時の最高温度は工具と切りくずの接触部で 610 K に達している。一方, $\mu = 0.1$ の場合は 470 K であり, 摩擦係数が小さくなるとともに摩擦熱も小さく最高温度は 140 K も低下し擦過距離(切りくず接触長さ)も減少することがわかる。

計算により求められた主分力は $\mu = 0.8$ の場合では 60 N, $\mu = 0.1$ の場合には 18 N であり, 摩擦係数 μ が 0.8 から 0.1 に下がることで, 切削抵抗は約 1/3 となった。今回のシミュレーションは二次元の切削過程を取り扱っており, また切り取り厚みなど実際の切削評価とは異なるものの, 前述した Fig. 5-17 の切削抵抗評価結果や Fig. 5-21, Fig. 5-22 の切りくず評価結果と対比すると定性的にはよく一致することがわかる。

実際の切削加工中の工具と被加工物との間は非常に高温、高圧になること、および常に新生面での接触となることなどから、実際には両者間の摩擦係数は先のピン・オン・ディスク試験での値と一致する訳ではない。しかし、DLC 膜のようにすくい面での摩擦係数の低い工具を用いることで切削抵抗が下がることが実際の切削評価およびシミュレーションにより示された。特に本研究の結果、Fig. 5-23 に示されたように、工具すくい面の摩擦係数の低減が被削性に大きく寄与していることが明らかとなつた。

このようにドライ加工であっても切削抵抗が大きく減少したのは、しゅう動試験結果から示されるように DLC 膜がアルミニウム合金に対して低摩擦係数を持つことに加えて、構成刃先の形成が抑制されたことが一番の要因であると考えられる。通常、切削油剤が切削過程で直接的に寄与する部分は、切削工具と切りくずが接触するすくい面の部分であるが、すくい面には 1~2 GPa におよぶ大きな垂直応力が働くことから実際に工具刃先まで油剤が浸入することは期待できないので、切りくずがすくい面から離れるところでのみ潤滑に寄与していると考えられる。しかしながら、Fig. 5-21 の切りくず形状から判断すると、DLC 膜はすくい面を含め刃先全体にコーティングされているので、切削油剤の働きに匹敵する以上の潤滑作用が得られ、従来未処理では困難と考えられていたアルミニウム合金のドライ加工への有用性が示された。

ここで DLC 膜が低摩擦係数を有しているのは、大気中で個体潤滑剤としても使われるグラファイト構造の sp^2 結合と高硬度のダイヤモンド構造に相当する sp^3 結合を両方有していること、表面が非常に平滑であること、化学的に不活性であることなどに起因すると考える。加えて、しゅう動とともにしゅう動面に結合状態の異なる物質が新たに形成されることで摩擦係数を下げるのではないかと推定している¹²⁾。

本研究では、Fig. 5-19 に示す DLC 膜厚と加工面粗さの関係から、加工面粗さが最小であった膜厚 0.1 μm を基準に検討を行ってきたが、加工面粗さに問題の出ない範囲での厚膜化を試みた。DLC 膜厚を 0.4 μm とし、Table 5-10 に示す切削条件で A5052 を被削材として肩削り加工した結果を Fig. 5-30 に示す。この結果から、切削長 360 m 時点で膜厚 0.1 μm のものはすくい面の凝着が多くみられ、切りくずのカール径も大きくなつた。一方、膜厚 0.4 μm のものは凝着もなく、切りくずのカール径も切削初期と同様で更なる加工延長が可能な状態であり、寿命延長に対して厚膜化の効果を確認した。

Table 5-10 Cutting parameters of milling test.

Tool	holder: WEM3032E (ϕ 32mm) Insert: APET160508PDFR-S (K10)
Work material	A5052
Cutting speed	500 m/min
Feed rate	0.20 mm/t
Axial depth of cut	5 mm
Radial depth of cut	4 mm
Lubrication	Dry

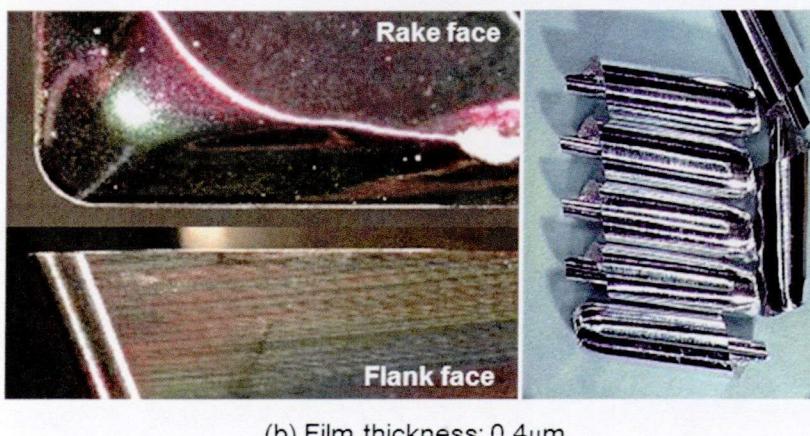
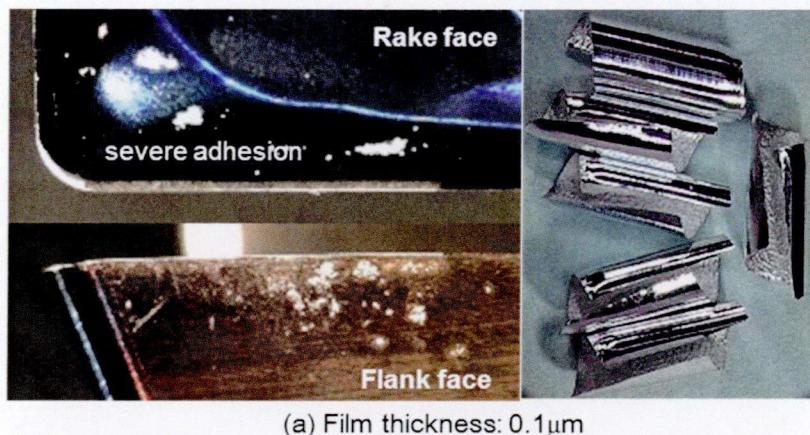


Fig.5-30 The comparison of cutting edge and type of chips after the dry milling test for A5052 (cutting length 360m).

しかしながら、本研究で用いたカソードアーク式イオンプレーティング法による DLC 膜では、Fig. 5-11 に示すように、成膜中に発生するマクロパーティクルが原因で膜厚に比例して被膜の面粗度が劣

化する。これは加工面粗さの悪化に直結するため、現プロセスでは更なる厚膜化は困難である。この対策として、磁場によるフィルタリングでマクロパーティクルを除去する研究¹³⁻¹⁴⁾も試みられているが、この場合には成膜率が極端に低下するという課題もあり、今後の研究開発が切削加工分野を含め機械加工分野全体において期待されている。

また、これとは別にセグメント構造¹⁵⁾ないしはナノーマイクロ溝構造¹⁶⁾の DLC 膜も提案されている。基材表面に DLC 膜をいかに均一に被覆させるかに注力してきたこれまでの取り組みとは異なり、部分的に DLC 膜がない構造で耐剥離性向上による厚膜化や潤滑油保持機能など興味深い結果が得られており今後の展開に期待したい。

以上、本研究において従来未処理(コーティングしていない超硬工具など)では事実上不可能と考えられていたアルミニウム合金のドライ加工への有用性がミリング加工で示されたが、これまでの検討の結果、DLC 膜を用いたとしても $L/D = 3$ を超える深穴ドリル加工やタップ加工において現状ドライ化は難しく、切りくずの排出を含めて今後更なる検討が必要であると考える。

5-5 結言

グラファイトを用いたカソードアーク式イオンプレーティング法による DLC コーティング超硬合金工具を用いてアルミニウム合金のドライ切削加工の有効性を検討した結果、本章で以下の結論を得た。

- (1) 膜厚を $0.1 \mu\text{m}$ とし、 $R_a = 0.01 \mu\text{m}$ という非常に平滑でかつ $\mu = 0.1$ という低摩擦係数で耐凝着性能に優れた DLC コーティングで構成刃先の形成が抑制された。この結果、切れ刃の銳利性が保たれ切れ味が維持できたので被削材の加工面品位が著しく向上し、ドライ加工であってもウエット加工と同等の面品位が得られた。更に、耐摩耗性向上を狙い DLC 膜の厚膜化を検討した結果、膜厚が $0.4 \mu\text{m}$ でも仕上げ面粗さが劣化せず工具寿命延長できることを確認した。
- (2) ドライ切削であっても切削抵抗が減少し、特に主分力は未処理対比で約 $1/3 \sim 1/2$ となった。これは、しゅう動試験で示されるように DLC 膜がアルミニウム合金に対して不活性で低摩擦係数を持つことに起因し、特にすくい面の摩擦係数の低減が重要であった。
- (3) DLC コーティングを模擬したすくい面での摩擦係数が小さい工具を用いると切削抵抗および切削温度が減少する結果が、有限要素法を用いた切削シミュレーションによっても得られ、実際の切削結果と定性的に一致することを確認した。

5-6 参考文献

- 1) A. Grill: "Tribology of Diamondlike Carbon and Related Materials: An Updated Review", *Surf. Coat. Technol.*, **94-95** (1997) 507.
- 2) A. Matthews and S. S. Eskildsen: "Engineering Applications for Diamond-Like Carbon", *Diam. Relat. Mater.*, **3** (1994) 902.
- 3) M. Lahres, P. Müller-Hummel and O. Doerfel: "Applicability of Different Hard Coatings in Dry Milling Aluminium Alloys", *Surf. Coat. Technol.*, **91** (1997) 116.
- 4) K. Enke: "Dry Machining and Increase of Endurance of Machine Parts with Improved Doped DLC Coatings on Steel, Ceramics and Aluminium", *Surf. Coat. Technol.*, **116-119** (1999) 488.
- 5) M. Dai, K. Zhou, Z. Yuan, Q. Ding and Z. Fu: "The Cutting Performance of Diamond and DLC-Coated Cutting Tools", *Diam. Relat. Mater.*, **9** (2000) 1753.
- 6) T. C. S. Vandevelde, K. Vandierendonck, M. V. Stappen, W. Du Mong and P. Perremans: "Cutting Applications of DLC, Hard Carbon and Diamond Films", *Surf. Coat. Technol.*, **113** (1999) 80.
- 7) A. Grill: "Diamond-Like Carbon: State of the Art", *Diam. Relat. Mater.*, **8** (1999) 428.
- 8) A. C. Ferrari and J. Robertson: "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon", *Phys. Rev.*, **B 61** (2000) 14095.
- 9) B. F. Coll, P. Sathrum, R. Aharonov and M. A. Tamor: "Diamond-like Carbon Films Synthesized by Cathodic Arc Evaporation", *Thin Solid Films*, **209** (1992) 165.
- 10) E. H. Lee and B. W. Shaffer: "The Theory of Plasticity Applied to a Problem of Machining", *J. App. Mech.*, **73** (1951) 405.
- 11) 沖田淳也, 真鍋圭司, 上田完次: "動的陽解法弾塑性 FEM による三次元切削過程のシミュレーション", *精密工学会誌*, **66**, 3 (2000) 429.
- 12) H. Fukui, M. Irie, Y. Utsumi, K. Oda and H. Ohara: "An investigation of the wear track on DLC (a-C:H) film by time-of-flight secondary ion mass spectroscopy", *Surf. Coat. Technol.*, **146-147** (2001) 378.
- 13) 滝真, 長谷川祐史, 石川剛史, 滝川浩史, 安井治之: "硬質 DLC 被覆工具の開発", *表面技術*, **58**, 10 (2007) 589.
- 14) 滝川浩史: "フィルタードアーク蒸着によるスーパーダイヤモンドライクカーボン膜合成", *j. Vac. Soc. Jpn.*, **51**, 1 (2008) 20.
- 15) 大竹尚登: "DLCの応用技術 -セグメント構造DLC膜を中心として-", *機械と工具*, **5** (2008) 53.
- 16) 榎本俊之, 杉原達哉: "ナノマイクロ構造を表面に有する切削工具の開発(切りくず耐溶着性の向上)", *日本機械学会論文集(C編)*, **74**, 745 (2008) 2315.

第6章 総括

本研究の目的は、環境対応、省エネルギー対策技術としてのドライ・ニアドライ切削や高速切削への本格的移行に際し、これら産業ニーズに応えつつトータル加工コスト低減にも効果があり経済的にも成り立つ高性能化された切削工具用被膜材料の創成である。加えて、その研究過程で得られた現象を科学的、定量的に捉えて成膜プロセス制御も含め工業的に応用展開可能な一般化された材料研究の指針を得ることである。

具体的には、工具寿命の観点から耐摩耗性の向上すなわち高硬度と耐欠損性に必要とされる高強度、ならびに高温での化学的安定性すなわち耐酸化性をバランスさせた被膜材料、加えて環境保全の観点から切削油剤を不要とするドライ・ニアドライ化のための極低摩擦被膜材料を創成するための研究である。本章では、材料選択の自由度が高い成膜プロセスとしてカソードアーク式イオンプレーティング法を選択し研究した結果を総括する。

本研究の課題は、例えばドライ切削や高速切削を可能にするコーティング材料の創成であるが、そのためには被膜材料固有の物性を向上させることはもちろんのこと、切削工具とりわけ鋭利な刃先に剥離することなく被覆する技術、すなわちコーティングプロセス制御技術も重要である。従来の材料研究において大学など教育機関や公的研究機関においては、例えば平板などの試験片に対する被膜硬度や耐酸化性など被膜の物性評価や微細構造評価など基礎評価は十分なされていたが、本研究の最終目的である切削工具刃先に対するコーティングならびにその切削性能や寿命評価など応用評価には限界があった。一方、工具メーカーなどによる研究では応用としての切削性能評価に重きが置かれ、被膜材料に関しては被削材と工具損傷形態、各被膜特性と成膜パラメータの関係などとして一部論じられることははあるものの多分に経験的要素が高く、得られた成果を広く適用、実践することは困難であった。

まず、現在もなお汎用的切削工具用被膜である TiAlN コーティング被膜中の圧縮残留応力を制御し耐剥離性と欠損性を両立させることを目的とし、コーティング中の基板バイアス電圧を勾配変化させる方策を提案し、その効果を検証した。その結果、設定する基板バイアス電圧の変化に対応して内部応力値が変化することを見出した。この μm オーダーの薄膜中の残留応力の深さ分布を評価することができたのは、大型放射光施設 SPring-8 のシンクロトロン放射光を使った評価を試みたことによる。

今回の研究では、基板バイアス電圧をコーティング中に一定値とした場合とコーティングの経過とともに一定の時間勾配で制御した場合を比較検討したが、内部応力を制御したい場合、基板バイアス電圧を適宜コントロールすることが非常に重要であり、例えばコーティング初期に基板バイアス電圧を低く設定することで超硬母材との界面において低応力値で高密着性が得られるようにし、膜厚の厚

み方向で応力が高くなるように制御して膜の耐チッピング性を向上させ、結果として切れ刃の欠損性を向上させることができることを示した。このことは、それぞれ目的性能にあった内部応力の調整手法として基板バイアス電圧を時間変化させる方法が様々な被膜に対して広く活用されることを可能にした。

また、本研究において基板バイアス電圧の制御による内部応力制御が初期の目的であったが、被膜の微細構造評価を通して組織の微細化には被膜の成長過程で結晶配向性を変化させることが重要であるという知見を得た。SPring-8 のシンクロトロン放射光を使った評価に比べて結晶配向性の評価は比較的容易に評価できること、その制御も本研究によれば基板バイアス電圧の調整、設定で可能であることから、例えば、TiAlN 膜の場合、配向性が異なる基板バイアス電圧すなわち -50 V と -100 V を一定の時間間隔で交互に繰り返し制御することで微細化した組織が得られることも期待できる。

さらに、この組織の微細化に関しては、本研究の成果である AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の知見から、組成の異なる、すなわち格子定数の異なる被膜を nm オーダーの厚みで繰り返し積層することでさらに結晶粒径が微細化することを明らかにした。また、nm オーダーの層厚で異種の膜を繰り返し積層すると、各々単層の場合の物性(例えば硬度)に比べて特性が向上できること、また異種界面の増加でクラック伝搬性を抑制できることを見出した。本研究の成果から AlCrN/TiAlN ナノ積層膜¹⁾「スーパー ZX コート[®]」として上市した²⁾。本研究では AlCrN 膜と TiAlN 膜との積層構造の研究を行ったが、今後、様々な既存組成ならびに新規組成の被膜に対して nm オーダーの積層構造が積極的に適用されることを可能にした。

刃先への凝着が問題で従来技術ではアルミニウム合金のドライ加工化は事実上困難と言われていた。そこで本研究では、極低摩擦材料である DLC 膜をコーティングした切削工具を提案した。DLC 膜は密着性が低く膜が剥離しやすいという課題があったが、成膜プロセスとして炭化水素ガスを原料とした従来主流のプラズマ CVD 法ではなくグラファイトを原料としたカソードアーク式イオンプレーティング法を提案し、切削工具としても使用可能なことを実証した。この研究成果から、水素フリーの DLC 膜を「オーロラコート[®]」として上市した³⁾。

この研究を通して、工具すくい面の摩擦低減が切削温度ならびに切削抵抗低減に大きな効果があることを切削評価ならびに有限要素法を用いた切削シミュレーションで検証し、アルミニウム合金に加えて、銅合金や PCB (Printed Circuit Board) のドライ加工にも効果があることを確認したので、今後さらなる用途展開が可能である。また、この成果はこれまで切削工具用被膜材料研究の方向性として重要なとされた、高硬度(=耐摩耗性)、耐熱性(=耐酸化性)と高韌性(=耐欠損性)という 3 軸に、低摩擦(=潤滑性)という新たな 1 軸の重要性を付加したという点で意義が大きいと考える。

しかしながら、この DLC 膜は炭素が主成分の被膜であり、耐熱性が 873 K 以下と切削工具用として

はまだ低いことから現状では刃先温度が 873 K を超えない用途、すなわちアルミニウム合金や銅合金といった非鉄材料切削への適用に限定される。さらに金属成分の添加などにより、酸化開始温度が TiAlN 膜程度に 1123 K と高くなれば多種多様な被削材に対してドライ化の適用はさらに容易となることから、今後その研究が期待される。

以下に本研究で得られた主な研究成果をまとめると。

まず、第 1 章において本研究の背景と研究目的について述べた。

第 2 章において、耐欠損性と耐剥離性(または耐摩耗性)を両立すべく TiAlN コーティング被膜中の圧縮残留応力を制御することを目的とし、コーティング中の基板バイアス電圧を勾配変化させる方策を提案した。従来技術では膜厚が数 μm の場合に残留応力の深さ方向分布を評価することはできなかったが、大型放射光施設 SPring-8 のシンクロトロン放射光を用いた侵入深さ一定法の手法を用いることで、非破壊で TiAlN 膜の圧縮残留応力深さ方向分布の測定が可能であることを実証した。

その結果、圧縮残留応力の深さ方向分布と基板バイアス電圧制御には相関があり、成膜過程での基板バイアス電圧の調整は応力深さ方向分布の制御に有効であることを示した。加えて、基板バイアス電圧を成膜中に -50 V から -150 V まで -1 V/min の勾配で変化させた場合、膜成長の過程で (200) 配向から (111) 配向へ変化する -100 V 近傍で、結晶粒径が 500 nm 程度から 200 nm 以下へと微細化しており、膜の微細化には膜の成長過程で結晶配向性を変化させることが重要であることを見出した。

この基板バイアス電圧を勾配変化させた条件は、基板バイアス電圧一定の成膜条件に比べてフライス加工時の欠損率は約 $1/2$ で工具寿命は 2 倍以上になることを検証した。この要因として、第一に膜の密着性を維持させながら、成膜初期の基材／膜界面では低応力膜により高密着性が維持され、平均の圧縮残留応力値が 0.5 GPa から 3 GPa へ約 2.5 GPa 大きくできたこと、第二に基板/膜界面から膜最表面に向かって応力が高くなる分布を得、かつ最大応力値を 5.5 GPa まで高めることができたこと、第三に結晶粒径が微細化された被膜表面ではクラックの進展が抑制できたことによると考える。

第 3 章ではドライ加工、高速加工などへの移行に向け TiAlN 膜の代替被膜として検討されている AlCrN 膜に注目し、その高温における膜特性ならびに切削性能を評価して切削工具への適用性に関して検討した。973 K および 1173 K で熱処理した場合、汎用被膜である Ti₅₀Al₅₀N 膜は処理温度とともに硬度が 14 %, 20 % と大きく低下したが、Al₇₀Cr₃₀N 膜の硬度低下は 4 %, 6 % とわずかであり耐熱性向上を確かめた。

Ti₅₀Al₅₀N 膜と Al₇₀Cr₃₀N 膜はともに NaCl 型構造の回折パターンを示し Ti₅₀Al₅₀N 膜は (200) 面に、Al₇₀Cr₃₀N 膜は (111) 面に強配向していた。しかし、熱処理温度(973 K および 1173 K)による回折パターンの大きな変化は Ti₅₀Al₅₀N 膜、Al₇₀Cr₃₀N 膜ともになく、この温度範囲では結晶構造や膜組織などの

大きな変化は見られなかった。また、As-deposited の状態では $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜および $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜の面間隔から推定される歪みは約 0.6 % と大きいが、熱処理すると $Ti_{50}Al_{50}N$ 膜の歪みは 973 K の熱処理で約 0.2 % まで大きく減少しているのに対して $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜は約 0.5 % とほとんど変化していない。1173 K ではいずれも 0.1 % 以下となっており膜中の圧縮残留応力が熱処理によって除去された結果と考える。

上述のように $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜は $Ti_{50}Al_{50}N$ に比べて 1223 K を超える高温での被膜安定性が高いことから、高速加工での適用性に関して検討した。特に刃先が高温となる $v_c = 400 \text{ m/min}$ という高速度正面フライス加工において $Ti_{50}Al_{50}N$ に比べて耐摩耗性が向上できることを検証した。しかしながら、このように刃先温度が高くなる高速加工において、 $Al_{70}Cr_{30}N$ 膜は耐逃げ面摩耗性が良好であるもののノッチ摩耗が進行する結果となった。これは切削初期に膜が母材である超硬合金から剥離した可能性が高い。その要因として被膜の硬度が高く靭性が低いため膜が自己破壊した、または膜の密着性が低いことが考えられる。そこで膜硬度を調整し膜の靭性を向上させる、または膜の付着力を向上させる必要があることを提起した。

第4章において、高速加工では $AlCrN$ 膜は $TiAlN$ 膜に対して耐逃げ面摩耗性は良好であるがノッチ摩耗が極端に進行する課題に対して切削初期に膜が剥離した可能性が高いと推定し、耐酸化特性は $AlCrN$ 膜に比べて低いが密着性と靭性に優れる $TiAlN$ 膜とナノ積層膜を形成する方策を提案し、その検証を行った。まず、 $AlCrN/TiAlN$ ナノ積層膜の硬度は 56 GPa で $TiAlN$ 膜に対して 40 % 高硬度化することを確かめた。

次に高温での被膜の安定性を評価した結果、膜の酸化開始温度は $TiAlN$ 膜の場合 1098 K、 $AlCrN/TiAlN$ ナノ積層膜は 1233 K であり 135 K 高くなっていることがわかった。さらに酸化の進行が遅く完全酸化時の温度は $TiAlN$ 膜が 1223 K、 $AlCrN/TiAlN$ ナノ積層膜が 1423 K であり、200K 向上することを確認した。加えて、 $AlCrN/TiAlN$ ナノ積層膜の熱浸透率は $TiAlN$ 膜に比較して 36 % 小さく熱遮断性能に優れることも確認した。この高温での被膜特性の向上が高速加工での耐摩耗性向上に寄与するものと考える。

$AlCrN/TiAlN$ ナノ積層膜中の応力は基材から表面に向かって応力値が傾斜的に大きくなっている、表面から $1.8 \mu\text{m}$ で最大圧縮応力 2.8 GPa となり、膜中の平均圧縮残留応力も $AlCrN/TiAlN$ ナノ積層膜は 1.9 GPa で単層の $TiAlN$ 膜に比べて 1.2 GPa 大きくなっていること確かめた。また、 $AlCrN/TiAlN$ ナノ積層膜は膜硬度と残留圧縮応力は高いものの、密着性については剥離臨界荷重が $TiAlN$ 膜とほぼ同等の 76.7 N であり、 $AlCrN$ 膜に比べて 23 % 向上できていることを確かめた。

被膜の微細構造評価では、 $AlCrN/TiAlN$ ナノ積層膜は直径 50~100 nm の針状の粒子によって構成される多結晶膜であること、 $AlCrN$ 膜と $TiAlN$ 膜が約 5 nm の厚みで(積層周期 λ は約 10 nm)、両層の界面で組成変調層を含みながら交互に積層していることを確かめた。また、EBSP の結晶配向マッピ

ング解析から、粒径は被膜の成長にしたがって変化しており、膜の下層約 1/3 付近、すなわち基板バイアス電圧が -80～-100 V 付近までは (200) 配向で粒径は 200～500 nm 程度で粗粒であるものの、膜の中央付近、すなわち基板バイアス電圧が -100～-120 V 付近で配向性が (200) から (111) へ変化するとともに粒径が微細化し、さらに基板バイアス電圧が -120 V 以上となる膜の上層 1/3 の所では、粒径が約 50 nm 程度に微細化するとともに (111) 配向となることを見出した。

高速切削による検証の結果、前章で課題となった AlCrN 膜のノッチ摩耗ならびに被膜の低韌性の改善に対しては、AlCrN/TiAlN ナノ積層膜の高い圧縮残留応力付与、50 nm 程度の膜粒径の微細化および 1 層の層厚が 5 nm で異種界面が増加したことによる複合的な効果で改善できたものと考える。

第 5 章において、刃先への凝着が問題でアルミニウム合金のドライ加工は事実上不可能であったが、トライボロジー視点に立って低 μ 材料である DLC 膜をコーティングする方策を提案し、DLC 膜のアルミニウム合金ドライ加工工具としての適用性を検証した。従来、DLC 膜は高硬度で低 μ という優れた特性を持ちながら、圧縮残留応力が高く膜の密着性が低い(=剥離しやすい)ことから産業用途への展開は限られていた。しかしながら、本研究ではグラファイトを用いたカソードアーク式イオンプレーティング法という成膜プロセスと Cr イオンボンバードによる基材表面クリーニングによる Cr 層(または CrC_x 層)の形成(密着層)で耐剥離性を大きく向上させることに成功した。

さらに、DLC 膜の膜厚を 0.1 μm とし、 $R_a = 0.01 \mu\text{m}$ という非常に平滑でかつ $\mu = 0.1$ という低摩擦係数で耐凝着性能に優れた DLC コーティングを採用したことにより構成刃先の形成が抑制された結果、切れ刃の鋭利性が保たれ、切れ味が維持できたので被削材の加工面品位が著しく向上し、ドライ加工であってもウエット加工と同等の面品位が得られることを実証した。更に、耐摩耗性向上を狙い DLC 膜の厚膜化を検討、膜厚が 0.4 μm においても仕上げ面粗さが劣化せず工具寿命延長できることを確認した。

また、従来困難と言われたドライ切削であっても切削抵抗が減少し、特に主分力はノンコート対比で約 1/3～1/2 となった。これはしゅう動試験で示されたように、DLC 膜がアルミニウム合金に対して不活性で低摩擦係数を持つこと、特にすくい面の摩擦係数の低減が効果的であったと考える。DLC コーティングを模擬したすくい面での摩擦係数が小さい工具を用いると切削抵抗および切削温度が減少する結果が有限要素法を用いた切削シミュレーションによっても得られ、実際の切削結果と定性的に一致することも検証した。

以上、第 6 章では、上記の各章の結果と考察についてまとめ、次世代切削工具被膜材料創成に関する研究指針に関して総括した。

参考文献

- 1) M. Okada, A. Hosokawa, R. Tanaka and T. Ueda: "Cutting Characteristics of Coated Carbide Tool in Hardmilling", *Proceeding of the 4th International Conference on LEM21* [No.07-205](2007) 281.
- 2) 福井治世, 今村晋也, 大森直也, 木村則秀, 高梨智裕, 山崎勲, 沖田淳也, 山口浩司: "TiAlN/AlCrN 超多層膜「スーパーZX コートTM」の開発と切削工具への応用", *SEI テクニカルレビュー*, **169**, 7 (2006) 60.
- 3) 鍵谷夕, 津田圭一, 福井治世, 井寄秀人, 山縣一夫: "DLC コーティング膜(オーロラコート[®])の開発と工具への適用", *SEI テクニカルレビュー*, **161**, 9 (2002) 107.

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり終始懇切丁寧で有益なご指導、ご助言、ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 教授 安田秀幸先生に心より感謝の意を表します。本論文につき、ご教示、ご指導、ご助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科 工学研究科付属原子分子イオン制御理工学センター 教授 荒木秀樹先生、大阪大学大学院工学研究科 知能・機能創成工学専攻 准教授 吉矢真人先生、同 助教 柳楽知也先生に深く感謝いたします。

本研究の計画ならびに遂行にあたり、ご理解、ご指導およびご激励をいただいた住友電気工業株式会社専務取締役 倉阪克秀氏(現 常任顧問)、執行役員(材料技術研究開発本部 副本部長)湊嘉洋氏、開発部歴代上司である、北川信行氏(現 アライドマテリアル株式会社 代表取締役社長)、中堂益男氏(現 北海道住電精密株式会社 代表取締役社長)、住友電工ハードメタル株式会社 合金開発部 部長 山縣一夫氏に深甚なる感謝をいたします。

最後に本研究に直接ご協力頂いた、住友電気工業株式会社 解析技術研究センター 山口浩司博士、飯原順次博士、アドバンストマテリアル研究所 内海慶春氏、住友電工ハードメタル株式会社 沖田淳也博士、今村晋也氏、柴田彰彦氏(現 Sumitomo Electric Carbide, Inc.)、田林大二氏、瀬戸山誠氏、および研究統轄部 伊丹業務グループ 小山研一氏、田畠敏広氏はじめ多くの技術職の方々、解析技術研究センターの方々に、その献身的なご協力に対し心より感謝いたします。

本研究に関する発表論文

- 1) H. Fukui, M. Irie, Y. Utsumi, K. Oda and H. Ohara: "An investigation of the wear track on DLC (a-C:H) film by time-of-flight secondary ion mass spectroscopy", *Surf. Coat. Technol.*, **146-147** (2001) 378.
- 2) H. Fukui, J. Okida, N. Omori, H. Moriguchi and K. Tsuda: "Cutting performance of DLC coated tools in dry machining aluminum alloys", *Surf. Coat. Technol.*, **187** (2004) 70.
- 3) 福井治世, 沖田淳也, 森口秀樹, 井寄秀人: “真空アーク法で成膜した DLC コーティング工具のアルミニウム合金の切削性能”, *トライボロジスト*, **49**, 6 (2004) 509.
- 4) 福井治世, 今村晋也, 山口浩司, 飯原順次: “TiAlN 膜の残留応力深さ分布が切削性能に及ぼす影響”, *砥粒加工学会誌*, **50**, 12 (2006) 36.
- 5) S. Iimamura, H. Fukui, A. Shibata, N. Omori and M. Setoyama: "Properties and cutting performance of AlTiCrN/TiSiCN bilayer coatings deposited by cathodic-arc ion plating", *Surf. Coat. Technol.*, **202** (2007) 820.
- 6) 福井治世, 今村晋也, 田林大二, 安田秀幸: “勾配変化させた基板バイアス電圧が TiAlN 膜微細組織と切削性能に与える影響”, *砥粒加工学会誌*, **53**, 10 (2009) 633.

本研究に関する関連論文、著書および技術紹介

- 1) 福井治世: “DLC 被膜の摺動特性と応用製品例”, ニューダイヤモンドフォーラム平成11年度 第2回研究会, (2000) 35.
- 2) 福井治世: “DLC コーティング切削チップ”, *NEW DIAMOND*, **65** (2002) 30.
- 3) 津田圭一, 福井治世, 森良克: “アルミ切削用工具の開発”, *砥粒加工学会誌*, **46**, 5 (2002) 218.
- 4) 鍵谷夕, 津田圭一, 福井治世, 井寄秀人, 山縣一夫: “DLC コーティング膜 (オーロラコート[®]) の開発と工具への適用”, *SEI テクニカルレビュー*, **161**, 9 (2002) 107.
- 5) Y. Kagiya, K. Tsuda, H. Fukui, H. Iyori and K. Yamagata: “Development of DLC Coating Film (AURORA-COAT[®]) and its Application to Tools”, *SEI TECHNICAL REVIEW*, **55**, 1 (2003) 89.
- 6) 福井治世: “DLC などのコーティングの適用とドライ・セミドライ加工の技術動向”, *月刊トライボロジー*, **2** (2004) 28.
- 7) 福井治世: “DLC コーティング工具のトライボロジーと切削性能”, 第6回「トライボコーティングの現状と将来」シンポジウム予稿集, (2004) 35.
- 8) 福井治世, 今村晋也, 大森直也, 木村則秀, 高梨智裕, 山崎勲, 沖田淳也, 山口浩司: “TiAlN/AlCrN 超多層膜「スーパーZX コートTM」の開発と切削工具への応用”, *SEI テクニカルレビュー*, **169**, 7 (2006) 60.
- 9) 福井治世: “3-1-1 アルミニウム合金切削工具”, 斎藤秀俊監修「DLC 膜ハンドブック」, NST, (2006) 188-193.
- 10) 福井治世, 岡田吉生: “高速・高能率加工を実現する新 CVD コーティング「スーパーFF コート」新 PVD コーティング「スーパーZX コート」”, *機械と工具*, **3** (2007) 64.
- 11) 濑戸山誠, 福井治世, 森口秀樹: “最近の切削工具用 PVD コーティング膜”, *高温学会誌*, **33**, 2 (2007) 90.
- 12) 福井治世: “DLC コーティング「オーロラコート」切削工具の展開”, *機械技術*, **56**, 5 (2008) 32.
- 13) 柴田彰彦, 福井治世, 津田圭一: “難削材加工用新材種「エースコート[®]AC510U/AC520U」の開発”, *SEI テクニカルレビュー*, **173**, 1 (2008) 39.
- 14) A. Shibata, H. Fukui and K. Tsuda: “Development of “ACE-COAT AC510U/AC520U” for Machining of Exotic Materials”, *SEI TECHNICAL REVIEW*, **67**, 10 (2008) 7.
- 15) 福井治世: “耐熱合金切削に適した旋削工具-超硬コーティング材種「AC510U/AC520U」と cBN 焼結体材種”, *機械と工具*, **3** (2009) 60.
- 16) 福井治世: “切削工具材料における最近の PVD 技術動向”, *P-SCD359 歯車の高機能化と加工技術に関する調査研究分科会 研究成果報告書*, 日本機械学会, (2010年3月) 50.

本研究に関する学会口頭発表

- 1) 中山明, 福井治世: “TiN 膜に対するイオン注入効果 : 摩擦摩耗特性”, 応用物理学会学術講演会 講演予稿集, **56**, 2 (1995) 474.
- 2) 古庄勝, 松村栄子, 織田一彦, 福井治世, 大内孝司, 山口章, 鍛治幹雄: “分子軌道法を用いた DLC クラスター モデルによる構造解析”, 応用物理学会学術講演会 講演予稿集, **57**, 2 (1996) 422.
- 3) 福井治世, 織田一彦: “TOF-SIMS による DLC 膜上摺動痕の分析”, 応用物理学会学術講演会 講演予稿集, **58**, 2 (1997) 497.
- 4) 福井治世, 今井修, 織田一彦, 辻岡正憲: “イオン注入による超硬合金上 DLC 膜の付着力改善”, 応用物理学会学術講演会 講演予稿集, **59**, 2 (1998) 491.
- 5) 福井治世, 今井修, 辻岡正憲, 織田一彦: “DLC 膜のトライボロジー特性”, (社)日本トライボロジ一学会 トライボロジー会議98 春論文集, (東京 1998-05) 90.
- 6) H. Fukui, M. Irie, Y. Utsumi, K. Oda and H. Ohara: “An investigation of the wear track on DLC (a-C:H) film by time-of-flight secondary ion mass spectroscopy”, *28th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, May 3, 2001 (San Diego, USA).
- 7) 福井治世, 沖田淳也, 森口秀樹, 鍵谷夕, 井寄秀人: “DLC 膜の切削性能とトライボロジー”, (社)粉体粉末冶金協会 平成 14 年度秋季大会概要集, (2002) 115.
- 8) 福井治世, 沖田淳也, 池ヶ谷明彦, 山縣一夫, 森口秀樹, 鍵谷夕, 津田圭一: “DLC 膜の切削工具への適用”, (社)日本機械学会 2002 年次大会講演論文集, **5** (2002) 321.
- 9) 福井治世, 沖田淳也, 井寄秀人, 大森直也, 池ヶ谷明彦: “アルミニウム合金のドライ加工における DLC コーティングの有効性”, 2003 年度砥粒加工学会学術講演会(大田区産業プラザPiO) 論文集, (2003) 241.
- 10) H. Fukui, J. Okida, N. Omori, H. Moriguchi and K. Tsuda: “Cutting performance of DLC coated tools in dry machining aluminum alloys”, *30th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, Apr 28, 2003 (San Diego, USA).
- 11) 福井治世, 沖田淳也, 井寄秀人, 津田圭一, 大森直也: “DLC のトライボロジーと切削工具への適用”, (社)日本トライボロジ一学会 トライボロジー会議03 秋論文集, (新潟 2003-11) 73.
- 12) H. Fukui, S. Imamura, K. Yamaguchi and J. Iihara: “Effect of Depth Profile of Residual Stress on Milling Performance of TiAlN Coated Inserts”, *33rd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, May 2, 2006 (San Diego, USA).
- 13) 福井治世, 今村晋也, 山口浩司, 飯原順次: “TiAlN 膜の残留応力深さ分布が切削性能に及ぼす影響”, 2006 年度砥粒加工学会学術講演会(防衛大学)論文集, (2006) 247.

- 14) S. Imamura, H. Fukui, A. Shibata, N. Omori and M. Setoyama: "Properties and Cutting Performance of AlTiCrN/TiSiCN Bilayer Coatings Deposited by Cathodic Arc Ion Plating", *34th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, Apr 23, 2007 (San Diego, USA).
- 15) 福井治世, 今村晋也, 田林大二, 安田秀幸: "バイアス電圧が TiAlN 膜微細組織に与える影響" , 2008 年度砥粒加工学会学術講演会(滋賀県立大学)論文集 ,(2008) 251.
- 16) 福井治世, 柴田彰彦: "TiAlN/AlCrN 超多層膜の難削材切削工具への適用" , 日本機械学会 [No.08-19] 第7回生産加工・工学機械部門講演会「生産と加工に関する学術講演会 2008」論文集 ,(2008) 223.
- 17) S. Imamura, A. Shibata, H. Fukui and K. Tanaka: "Effect of Internal Stress on Cutting Performance of Coated Carbide Tools", *38th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, May 2, 2011(San Diego, USA).

本研究に関する受賞

- 1) 鍵谷夕, 津田圭一, 福井治世: H14 年度超硬工具協会技術功績賞 「オーロラコートの開発」
- 2) 福井治世: ベストプレゼンテーション賞 「DLC のトライボロジーと切削工具への適用」 トライボロジー会議 2003 秋(新潟)
- 3) 福井治世, 今村晋也, 沖田淳也: H19 年度超硬工具協会技術功績賞 「PVD コーティング “スーパーゾX コート” の開発」

