

アーカイオンプレーティング法により成膜した
TiSiN膜の機械的特性の解明と
切削性能に関する研究

2009年12月

石川剛史

目 次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 硬質膜被覆工具の適用領域と基本構造	1
1.1.2 超硬合金工具の製造方法	2
1.1.3 PVD による成膜方法と成膜装置の概要	3
1.1.4 PVD による被覆工具	4
1.1.5 TiSiN 膜	5
1.2 本論文の概要	7
第 2 章 TiSiN 膜の機械的特性に及ぼす Si 含有量の影響	10
2.1 はじめに	10
2.2 実験方法	10
2.2.1 供試試料および成膜条件	10
2.2.2 機械的特性の評価方法	12
2.3 実験結果および考察	14
2.3.1 組成分析	14
2.3.2 X 線回折	14
2.3.3 硬度と弾性係数	17
2.3.4 残留応力	20
2.3.5 耐酸化性	20
2.4 まとめ	26
第 3 章 TiSiN 膜の硬化メカニズムの解明	28

3.1	はじめに	28
3.2	実験方法	28
3.2.1	供試試料および成膜条件	28
3.2.2	評価方法	29
3.3	実験結果および考察	30
3.3.1	TiSiN 膜の断面 SEM 組織解析	30
3.3.2	TiSiN 膜の断面 TEM 構造解析	30
3.4	まとめ	40
第 4 章 高硬度材の高速切削における TiSiN 被覆超硬エンドミルの工具寿命		41
4.1	はじめに	41
4.2	実験方法	41
4.2.1	供試試料および成膜条件	41
4.2.2	切削試験方法	42
4.3	実験結果および考察	44
4.3.1	工具寿命に及ぼす Si 含有量の影響	44
4.3.2	工具寿命に及ぼす切削速度の影響	45
4.4	まとめ	46
第 5 章 高硬度材の高速切削における TiSiN 被覆切削工具の摩耗損傷メカニズム		48
5.1	はじめに	48
5.2	実験方法	49
5.2.1	供試試料	49
5.2.2	評価方法	50

5.3 実験結果および考察	51
5.3.1 境界摩耗領域	54
5.3.2 中央摩耗領域	55
5.3.3 先端摩耗領域	56
5.4 まとめ	60
第6章 結論	63
6.1 まとめ	63
6.2 今後の課題と展望	65
謝辞	67
発表論文	68

第1章 序論

低コスト・高品質・省エネルギー化が進むにつれて、高硬度鋼を高速・高効率・高精度に切削加工する方向に進んでいる。このような切削条件では、工具刃先が 800 °C¹⁾から 1000 °C²⁾に達し、高温下で被削材との機械的接触による摩耗や衝撃により、工具材料の酸化や軟化が進行する。そこで、硬質で耐熱性に優れた工具材料の開発が重要視されている。工具に耐摩耗性や耐熱性を付与する手段には、工具表面に CVD（化学蒸着法：Chemical Vapor Deposition）や PVD（物理蒸着法：Physical Vapor Deposition）により、セラミックス膜を被覆することが一般的である。特に、低温被覆するため基材の変形が少なく、しかも成分系の選択肢が広い PVD の普及が著しく、そのなかでも、成膜時のイオン化率が高く、緻密で密着強度の高い膜が得られる AIP（アークイオンプレーティング法：Arc ion plating method）が工具へ適用されている。切削工具用の PVD 膜には TiN や TiCN があり、さらに硬度と耐酸化性を改善するために Al を添加した TiAlN がある。近年は、さらに硬度と耐酸化性を改善した Si 含有膜が使用され、切削加工の高能率化、低コスト化に貢献している。現在実用されている Si 含有膜には TiSiN³⁾、CrSiN⁴⁾、TiAlSiN⁵⁾、AlCrSiN⁶⁾ 等があり、これら Si 含有膜は優れた機械的・熱的特性を示すことが確認されている^{7~9)}。特に TiSiN 膜は、その他の皮膜に対して、極めて高硬度である。

本研究の目的は、AIP による TiSiN 膜の硬化現象を組織、構造両面の観点から明らかにするとともに、工具寿命に及ぼす Si 含有量の影響および TiSiN 膜の工具への最適な被覆形態を解明して、高硬度鋼の高速切削性能を向上させることである。

1.1 研究の背景

1.1.1 硬質膜被覆工具の適用領域と基本構造

切削加工は、工作機械に取り付けられた切削工具と、被削材の相対運動によりおこなわ

れる。この切削運動の形態により切削工具は転削工具、直動工具、旋削工具の三種類に分類される。転削工具は、加工物を固定して回転させて使用する工具で、フライスやエンドミル、ドリル、リーマなどがある。直動工具は、工具または加工物を直線運動させて使用する工具で、平削り盤、形削り盤、ブローチ盤などがある。旋削工具は、加工部の大略の形状が円筒である場合に用いられ、被削材を回転させながら、切削工具を送りと切り込み方向に移動させることにより被削材を切削加工するものである。さらにこれらの工具はその構造から、刃先交換式であるインサート工具や刃先が工具本体に直接形成されるソリッド工具および刃先が工具本体にろう付けされている、ろう付け工具に大別される。

本研究では、一般的なエンドミルよりも、刃数が多く、強ねじれ角と高刃先強度で構成され、高硬度鋼の切削加工でも振動が少なく、耐欠損性が高くなるように設計された超硬合金製ソリッドエンドミルを使用する。このエンドミルの刃先表面に高硬度で耐酸化性に優れた TiSiN 膜を被覆し、高硬度鋼の切削加工で工具寿命を向上させる。

1.1.2 超硬合金工具の製造方法¹⁰⁾

超硬合金とは、元素周期表の 4a, 5a, 6a 族元素の炭化物、窒化物または炭窒化物などの硬質粒子を鉄族金属で結合した複合金である。実用的には、WC を硬質粒子の主成分にもち、これを Co や Ni 等の鉄族金属により結合した合金である。超硬合金の一般的な製造方法は次のようである。まず、WC, Co, TiC, TaN, Cr₃C₂ 等の各種の原料粉末を希望の特性を得る組成に配合し、これをパラフィン等の結合補助剤とともに溶剤に混ぜスラリー状にして、アトライターやボールミルにより湿式で粉砕、混合する。なお、アトライターは原料粉末等からなるスラリーに対し、粉砕用ボールとを特殊構造の羽根で回転させることにより、ボールミルに比べて短時間で原料粉末を粉砕混合できる。つぎに粉砕混合を終えたスラリーは、スプレードライヤーで乾燥と造粒が同時に行われる。作成された造粒粉は、製作される工具形状に合わせて金型プレス法、冷間静水圧プレス法、押し出し法等により

成形される。なお、本研究の対象であるエンドミル工具のように円筒形状をもつ工具は、押し出し法により成形されるのが一般的である。通常の超合金の Co 含有量 (5~15 mass%) の組成では、昇温とともに Co 粉末同士の固相焼結が進む。約 1300°C に達すると Co と炭化物の共晶融液を生じ、いわゆる液晶焼結による緻密化が起こる。一般に、焼結温度は液晶出現温度より高い 1350~1500°C、保持温度は約 1 時間で行われる。

本研究の対象である高硬度材の高速切削に使用されるエンドミルは、Co 含有量が 10mass% 以下、WC 平均粒度が 0.8 μm 以下、さらに高密度を要されることから熱間静水圧プレス (HIP) を施した超合金材料が供される。焼結された超合金に研削加工等が施された後、さらに、1.1.3 で詳述する物理蒸着法 (PVD)、および化学蒸着法 (CVD) によるコーティング処理され超合金工具が製作される。

1.1.3 PVD による成膜方法と成膜装置の概要

物理蒸着法 (PVD : Physical Vapor Deposition) とは、真空中もしくは所定のガス雰囲気中で、膜形成材料を蒸発させ成膜を行う気相法の総称であり、蒸発方式、プラズマの発生方式の違いから、真空蒸着、スパッタ蒸着、イオンプレーティングの三つの基本法に分類される。これら三つの基本法をもとに、各用途に最適な手法、目的にかなう成膜条件を選定する方法が用いられる。一般的に切削工具に実用されているコーティング方式は、皮膜と工具母材との密着性を確保するために、イオンプレーティングにより数ミクロン厚の薄膜を被覆する。その中でも、目的とする皮膜の金属成分で構成されるターゲットを用い、アーク放電により瞬時に溶解、イオン化し、反応ガス雰囲気中で成膜を行うアーク式イオンプレーティング法 (AIP : Arc ion plating method) ¹¹⁾ が比較的容易に多種合金膜を得られるという理由から、現在、主に使用されている。

AIP のプロセスは、

- 1) 被処理物を任意の温度まで加熱

- 2) 不活性ガスイオンもしくは金属イオンにより，被処理物表面を物理的に洗浄する
- 3) ターゲットより放出された金属イオンと反応ガス粒子を被処理物表面に付着させる
- 4) 成膜した物質が酸化しない温度まで冷却する

以上の4工程に大きく分けられ，各工程の条件設定により，皮膜の特性は大きく異なる。

図 1.1 は，AIP 成膜装置の基本構成図を示す。減圧下の反応ガス雰囲気中で，カソードである金属ターゲット (Ti, TiAl 合金等) と，その付近に設けたアノードとの間でアーク放電を発生させると，ターゲット表面でランダムに周回する微小なアークスポット (数 μm ~ 十数 μm) が形成される。このアークスポットに集中する電流密度は， $10^6 \sim 10^8 \text{ A/cm}^2$ に達するため，ジュール加熱によってターゲット材は瞬時に溶解，蒸発し，同時に多数の金属イオンが発生する。このとき，ターゲットに対向して設置された被処理物には，任意に設定可能である負の電圧 (バイアス電圧) が印加されているため，放出された金属イオンは，被処理物の近傍で加速し，反応ガスイオンとともに被処理物表面に堆積する。金属イオンが被処理物に衝突するエネルギーの大小によって，比較的容易に皮膜の特性を制御することができる。AIP では，イオン化率の高い条件下で成膜が行なわれるため¹²⁾，マグネトロンスパッタリング等の手法に比べ，緻密かつ密着力の大きい皮膜が得られる。

1.1.4 PVD による被覆工具

1970 年代に，インサート工具の耐摩耗性を改善するために PVD による TiN ¹³⁾ 膜が実用化された。 TiN 膜は高い硬度と靱性が要求される切削工具に最適であり，現在でも汎用表面処理として切削工具に適用されている。しかしながら 500°C ¹⁴⁾ を超える使用環境で酸化するため，高速切削には限界があった。そこで， TiAlN ¹⁵⁾， CrAlN ^{16~18)} の準安定 3 元系化合物膜，さらには 4 元系化合物膜 TiAlSiN ^{19),20)} 等が考案された。 TiAlN 膜は，高い耐酸化温度，熱安定性，硬度 (残留圧縮応力，歪硬化性) を有し，これらの優れた特性は，切削加工の高速化を可能にし，AIP の実用化と重なった 1990 年代初期から切削工具の耐摩耗

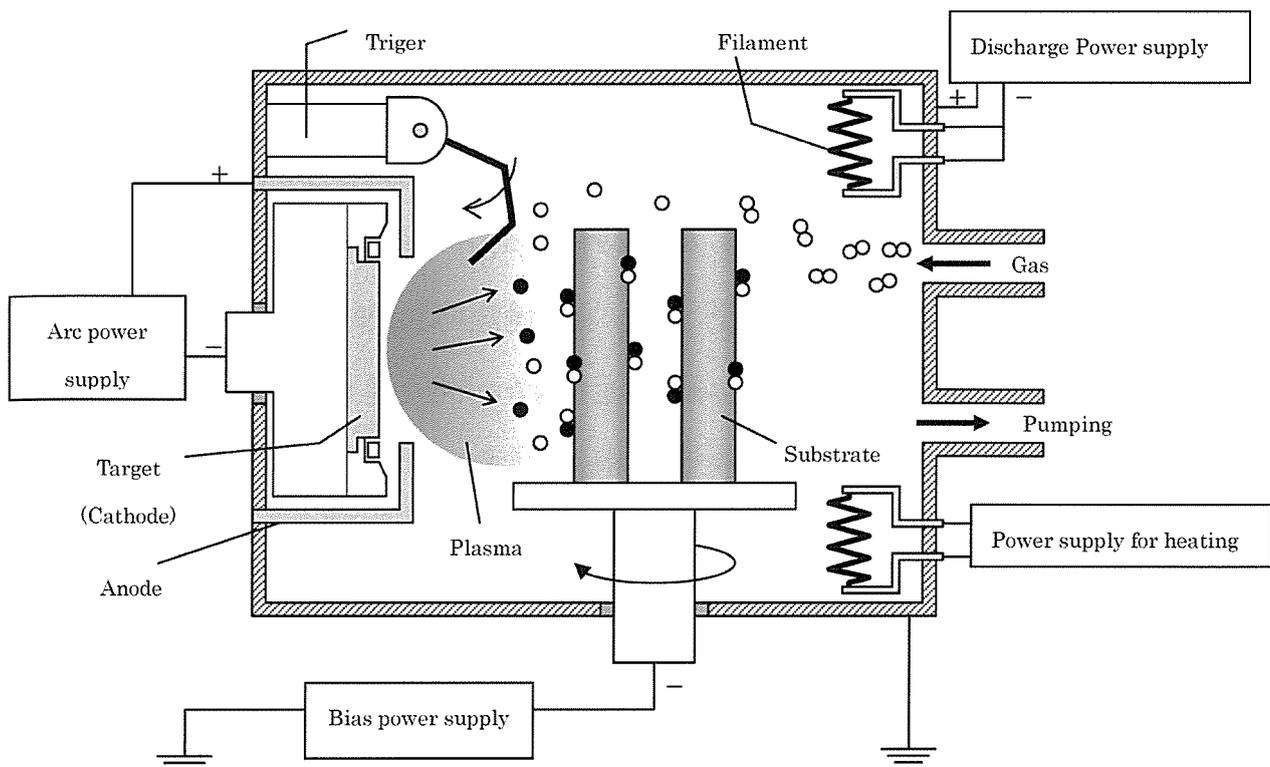


図 1.1 PVD 装置の基本構成図

表面処理として広く普及した。さらに今日では切削加工で要求される実用温度は 800～1200 °Cに達しており、TiAlN 膜よりも優れた特性を示す皮膜の研究開発が進められ、2001 年に TiAlN 膜よりも高硬度 (45 GPa 以上²¹⁾ : ナノインデンテーションによる硬度) で耐酸化性に優れた TiSiN 系多層膜³⁾ が実用化され、高硬度材の高速切削加工が実現された。

1.1.5 TiSiN 膜

TiSiN 膜は窒化チタンと窒化珪素の準安定固溶体²²⁾である。図 1.2 は、Ti-Si-N の 1000 °C における三元状態図²³⁾を示す。窒化珪素は Si₃N₄ のみが安定化合物である。窒化チタンは広域に化学量論組成の化合物を形成する。ただし、これらは三元化合物を形成しない。TiN 膜は NaCl 型の格子構造で 4 つの Ti と 4 つの N の計 8 個で構成され、格子定数は 0.424 nm, 20²⁴⁾ ~26 GPa²⁵⁾ の硬度を有する。一方、SiN 膜はエレクトロニクス分野で使用される薄

膜であり、 α 型と β 型の六方晶と非晶質²⁶⁾の構造があり、いずれも軟質である。高温、高圧で立方晶²⁷⁾の結晶構造となるが、薄膜ではそうとはならない。

TiSiN膜は高硬度を示すことが様々な成膜方法（プラズマCVD²⁸⁾、DCスパッタリング法²⁹⁾、電子ビーム蒸着法³⁰⁾、RFスパッタリング法³¹⁾、AIP²²⁾）で確認されている。その硬化メカニズムは、例えばVeprekらは、XRD、HR-TEM、XPS等から、非晶質 Si_3N_4 マトリックスにナノサイズのTiN結晶粒子が分散した複合膜であるとし、Si含有量に依存するものの、それぞれ単一相の場合に比べ、45 GPa以上²¹⁾と著しく高硬度を示すと報告している。このようにTiSiN膜は、従来の固溶強化による硬化メカニズムと異なることが高硬度化達成の要因であると考えられているが、非晶質 Si_3N_4 と微結晶TiNの存在を明らかにした報告はまだない。

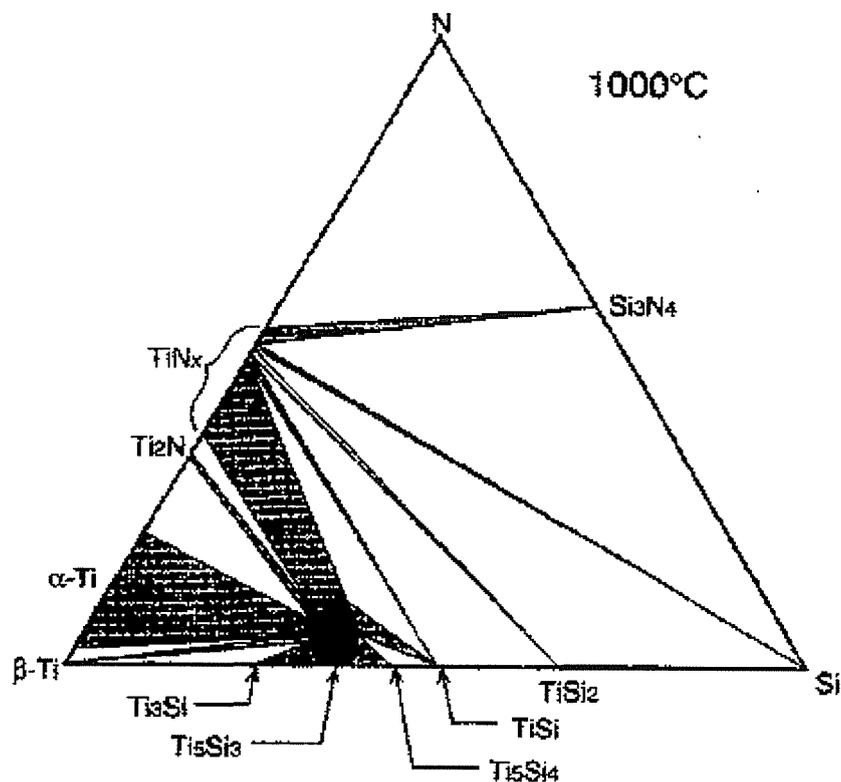


図 1.2 Ti-Si-N の 3 元系状態図 (1000 °C)²³⁾

1.2 本論文の概要

本論文は以下の6章から成る。各章の概要は以下のようなものである。

第1章では、本研究の目的と切削工具に要求される特性と特徴、切削工具用硬質膜の特徴、TiSiN膜の特徴および研究背景を説明した後、概要を述べている。

第2章では、AIPによりTiSi合金ターゲットを用いて、Si含有量が異なるTiSiN膜を成膜し、得られたTiSiN膜の組成、結晶構造、硬度、弾性係数、残留応力、耐酸化性に代表される機械的特性に及ぼすSi含有量の影響を明らかにしている。

第3章では、TiSiN膜が従来のTiN膜やTiAlN膜等の硬質膜に比べて、著しく硬化する現象とSi含有量が多くなり過ぎると、逆に軟化する現象を明確にするために、TiSiN膜の組織と結晶構造に及ぼすSi含有量の影響についてTEM（透過型電子顕微鏡）による構造解析を行った。

第4章では、TiSiN膜を切削工具へ適用するために、Si含有量が異なるTiSiN膜を超硬エンドミルの刃先表面に被覆し、工具寿命を高硬度材の高速切削条件で従来のTiAlN膜と比較し、TiSiN膜の工具寿命に及ぼすSi含有量の影響、またTiSiN膜が優れた特性を發揮するための膜構造についても明らかにしている。

第5章では、第4章で明らかにしたTiAlNコーティング層上にTiSiNコーティング層を積層被覆した超硬エンドミルが高硬度鋼の高速切削で優れた耐摩耗性を示す理由を明らかにするため、切削後のコーティング層断面を摩耗境界領域、摩耗中央領域、摩耗先端領域の三つに分けて透過電子顕微鏡により観察し、TiAlNコーティング層上にTiSiNコーティング層を積層被覆した超硬エンドミルの摩耗メカニズムを明らかにしている。

第6章では、本研究で得られた諸結果を総括し結論としてまとめ、今後の課題と展望について述べた。

<参考文献>

- 1) 升田雅博, 野上輝夫, 溝渕啓, 長濱司: 精密工学会誌, 66, 11(2000)1745.
- 2) 岡田康孝: 砥粒加工学会誌, 47, 11(2003)581.
- 3) K.Inoue:J.P. Pat., 3248897(2001).
- 4) T.Ishikawa:J.P. Pat.,3388267(2003).
- 5) Y.Tanaka, Y.Yamada, T.Ohnishi:J.P. Pat.,2793773(1998).
- 6) T.Ishikawa, N.Shima:U.S. Pat.,6586122(2003).
- 7) S.Veprek, S.Reiprich : Thin Solid Films, 268 (1995)64.
- 8) F.Vaz, L.Rebouta, B.Almecida : Surface and Coating Technology, 120-121 (1999) 166.
- 9) A.Flink, T.Larsson, L.Sjolen, : Surface and Coating Technology, 200 (2005) 1535-1542.
- 10) 超硬合金ハンドブック編集委員会 : “超硬工具ハンドブック”, 超硬工具境界, 19-32(1998)
- 11) R. L. Boxman, D. M. Sanders, P. J. Martion, J. M. Lafery, Handbook of Vacuum Arc Science, Fundamental and Application, Noyes Publications, New Jersey, 1995.
- 12) A. Anders, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 319.
- 13) P. O. Snell, Jernkontorets Anm. 155 (1970) 413.
- 14) H. Ichimura, A. Kawana, J. Mat. Res. 8 5 (1993) 1093.
- 15) K. Sato, N. Ichimiya, A. Kondo, Y. Tanaka, Surf. Coat. Technol. 163-164 (2003) 135-143.
- 16) O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjines, F. Levy, Surf. Coat. Technol. 163-164 (2003) 57.
- 17) O. Knotek, F. Löffler, H.-J. Scholl, Surf. Coat. Technol. 45 (1991) 53.
- 18) A. Sugashima, H. Kajioka, Y. Makino, Surf. Coat. Technol. 97(1997) 590.

- 19) P. Holubar, M. Jilek, M. Sima, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 184.
- 20) S. Veprek, H.-D. Mannling, M. Jilek, P. Houbar, Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process. 366 (2004) 202.
- 21) L. Shizhi, Sulong, P. Hongrui, Plasma Chem. Plasma Process. 12 (1992) 287.
- 22) A. Flink, T. Larsson, J. Sjolen, L. Karlsson, L. Hultman, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1535-1542.
- 23) S. Sambasivan, W,T, Petuskey, J. Mater. Res. 9 (1994) 2362.
- 24) H. Ljungcrantz, M. Oden, L. Hultman, J. E. Greene, J. E. Greene, J. -E. Sundgren, J. Appl. Phys. 80 (1996) 6725.
- 25) H. Ljungcrantz, C, Engstrom, M. Olsson, X. Chu, M. S. Wong, W. D. Sproul, L. Hultman, J.Vac. Sci. Tecnol. A16 (1998) 3104.
- 26) I. Tomaszkiwicz, J. Therma. Anal. Cal. 65 (2001) 425.
- 27) A. Zerr, G. Mieche, G.Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler, Nature 400 (1999) 340.
- 28) Li. Shizhi, Shi, Yulong, P. Hongrui, Plasma Chem. Plasma Proces., 12 (1992) 287.
- 29) S. H. Kim, J. K. Kim, K. H. Kim, Thin Solid Films, 420-421 (2002) 360.
- 30) H. Watanabe, Y. Sato, C.Nie, A. Ando, S. Ohtani, N. Iwamoto, Surf. Coat. Technol. 169-170 (2003) 452.
- 31) F. Vaz, L. Rebouta, S. Ramos, A. Cavaleiro, M. F. da Silva, J. C. Soares, Surf. Coat. Technol. 100-101 (1998) 110.

第2章 TiSiN 膜の機械的特性に及ぼす Si 含有量の影響

2.1 はじめに

高硬度の被削材を高速で切削加工するために、工具表面に耐摩耗性、耐熱性に優れた硬質膜を被覆する。従来の工具用硬質膜には TiN 膜、TiAlN 膜がある。近年では、これらよりも、機械的・熱的特性に優れた TiSiN 膜が注目され、切削工具へ適用されている。TiSiN 膜は各種成膜方法により、著しい硬化が報告されている。例えば、プラズマ CVD による TiSiN 膜では Si 含有量が 10~15 at.% のとき最大硬度が 62 GPa¹⁾、DC スパッタリングによる TiSiN 膜では Si 含有量が 11 at.% のとき最大硬度が 38 GPa²⁾、電子ビーム蒸着法による TiSiN 膜では Si 含有量が $\text{Si}/(\text{Ti}+\text{Si})=0.4$ のとき最大硬度が 44 GPa³⁾、RF スパッタリングによる TiSiN 膜では Si 含有量が $\text{Si}/(\text{Ti}+\text{Si})=0.05\sim 0.3$ のとき最大硬度が 36 GPa⁴⁾、AIP による TiSiN 膜では Si 含有量が $\text{Si}/(\text{Ti}+\text{Si})=0.14$ のとき硬度が 45 GPa⁵⁾ などである。このように、各種成膜方法により最大硬度を示す硬度と Si 含有量が異なる。本章では、成膜時のイオン化率が高く密着性に優れ、しかも緻密な膜が得られる AIP により TiSi 合金ターゲットを用いて、Si 含有量が異なる TiSiN 膜を成膜し、得られた TiSiN 膜の組成、結晶構造、硬度、弾性係数、残留応力、耐酸化性に代表される機械的特性に及ぼす Si 含有量の影響を明らかにする。

2.2 実験方法

2.2.1 供試試料および成膜条件

実験には、市販の AIP 装置（(株)神戸製鋼所製 AIP-SS002）を用い、表 2.1 に示す AIP による一般的な成膜条件で、基材上に略 4 μm の膜厚の各組成を有する皮膜を成膜した。皮膜の特性を決定する重要な成膜パラメーターとして、被覆基材に印加するバイアス電圧が挙げられるが、本実験では、コーティング時のバイアス電圧を -20V と -50V にした。被覆基

材は、JIS SNMN120408 形状の表 2.2 に示す超微粒子超硬合金（JIS Z20 相当）を鏡面加工し、脱脂洗浄を十分に行った後、AIP 装置内の冶具に固定した。皮膜はこの基材を毎分 3 回転で自公転させながら成膜した。ターゲット材は、表 2.3 に示す Si 含有量が異なる 9 種類の TiSi 合金ターゲットを用い、基材に Si 含有量の異なる TiSi 合金の窒化物膜を成膜した。

表 2.1 成膜条件

Heating	Heater temperature	600 °C
	Time	1.8 ks
Etching	Heater temperature	575°C
	Bias voltage	-300 V
	Ar pressure	2 Pa
	Time	3.6 ks
Coating	Heater temperature	525 °C
	Bias voltage	-20, -50 V
	Nitrogen pressure	5 Pa
	Time	2.4 ks
	Arc current	100 A

表 2.2 被覆基材の組成と機械的性質

	Composition wt. %				Average WC grain size μm	Mechanical property	
	WC	Co	TaC	TiC		Hardness HRA	TRS MPa
Z20	bal.	13.5	0.5	—	0.6	91.5~92.5 (Hv:1600~1800)	≥ 2840

TRS: Transverse rupture strength

表 2.3 供試ターゲット成分

Target	Si at. %	Fe ppm	C ppm	N ppm	O ppm
Ti100	-	-	-	-	-
Ti95-Si5	4.80	280	80	49	2510
Ti90-Si10	9.89	270	83	78	2660
Ti85-Si15	14.80	310	80	110	2660
Ti80-Si20	19.82	260	77	110	3010
Ti75-Si25	24.92	330	79	160	3150
Ti70-Si30	29.82	100	85	266	3527
Ti60-Si40	39.87	230	74	250	3512

2.2.2 機械的特性の評価方法

成膜後の各サンプルに関し、皮膜組成、結晶構造、硬度、弾性係数、残留応力、耐酸化性に代表される皮膜の構造と機械的・熱的特性の評価を行った。

皮膜の組成は、まず試料を膜表面に対し斜め5度に鏡面研磨し、研磨面内の膜厚3 μmの位置で3点測定した。測定には、電界放射型エネルギープローブマイクロアナライザー (FE-EPMA: 日本電子(株)製 JXA-8500F) を用い、加速電圧を10 kV、電子線径を1 μm以下とした。このときのTiSiN膜の分析深さは、装置付属のシミュレーション解析よりTi-Nが0.6 μmとSi-Nが1.0 μmであることから1 μm以内と察せられ、測定結果は膜内部のみの情報であると考えられる。EPMAでは、NのK α線がTiのL 1線と重なるためNの定量精度が低下する。そこで、N含有量はTi, Si, C, O (C, Oは不可避不純物)の定量分析を行い、全体からTi, Si, C, Oを差し引いたものをN含有量とした。

表面に被覆された皮膜を同定するために、皮膜のX線回折パターンを測定した。X線回折装置には、理学電気(株)製のRU-300R、X線源にCu K α 1線(λ=0.15418 nm)を用い、2θ: 30~70°、ステップ: 0.02°、管電圧: 120 kV、管電流: 40 μA、入射スリット: 0.4 mm、入射角: 5°の条件とした。また得られた回折ピークのうち、(200)面の半価幅から、式(1)に示すシェラーの式で結晶粒径*d*を算出した。ここで、*B*は(200)面の半価幅、*θ*は(200)面の2θから算出した。

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \dots \dots \dots (1)$$

硬度および弾性係数の測定には、先述の斜め5度に鏡面研磨した試料を用い、研磨面内の膜厚3 μmの位置で10点測定した。測定には、ナノインデンター((株)エリオニクス製 ENT1100)を用い、荷重49 mN、荷重負荷速度4.9 mN/s、最大荷重保持時間を1 sとし、得られた荷重変位曲線から、硬度および弾性係数を算出した⁶⁾。すべての測定試料で最大押

込み深さが 0.2 μm 以下であったことから、測定した皮膜硬度に及ぼす基材の影響は極めて小さいと考えられる。

残留応力の測定には、4×8×厚さ 0.7~0.9 mm の超硬合金製試験片 (JIS Z20 相当) を AIP 装置内のターゲットと平行にセットし、コーティング前後に生じる試験片のたわみ量から、式(2)より算出した。

$$\sigma = \frac{E_s D^2 \delta}{3l^2 (1 - \nu_s) d} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 E_s は被覆基材のヤング率 (517.54 GPa)、 ν_s は被覆基材のポアソン比(0.238)、 l は最大たわみ量までの試験片の長さ、 d は皮膜の厚み、 D は被覆基材の厚み、 δ は試験片のたわみ量である。

耐酸化性の評価には、電気炉を用い大気中で処理温度を 800 °C、900 °C、1000 °C の 3 条件、保持時間を 1 hr とし、酸化後の破断面組織を電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察し、表層に形成された酸化層の厚さを測定した。なお、1000 °C では処理後に X 線回折を行い、酸化物を同定した。X 線回折装置には理学電気 (株) 製の RU-300R、X 線源に銅の $K\alpha 1$ 線 ($\lambda = 0.15405$ nm) を用い、 $2\theta : 30 \sim 70^\circ$ 、ステップ : 0.02° 、管電圧 : 120 kV、管電流 : 40 μA、入射スリット : 0.4 mm、入射角 : 5° の条件とした。比較として、TiAlN 膜の耐酸化性の評価も行った。酸化物の断面構造と組成を決定するために、大気中 1000 °C で酸化させた TiSiN 膜 (Ti75-Si25 ターゲット) の断面を TEM (透過電子顕微鏡)、STEM (走査型透過電子顕微鏡) により観察した。さらに、微小部の膜組成を決定するために TEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) により組成分析を実施した。観察に用いた試料の調整は以下のとおりである。まず、試料の膜断面方向に切断し、ダミー基材をエポキシ樹脂により接着し、切断、Mo 製補強リング接着、研磨、ディンプリング、および Ar ミーリングを用いて観察領域が数原子層厚になるよう断面 TEM 試料を作成した。

表 2.4 TiSiN 膜の組成分析結果 (FE-EPMA) (at.%)

Target	Ti	Si	O	C	N	Ti/(Ti+Si)	Si/(Ti+Si)
Ti100	49.01	0.00	0.87	0.34	43.93	99.99	0.00
Ti95-Si5	46.01	1.48	0.84	0.31	50.89	96.92	3.07
Ti90-Si10	43.93	3.09	0.82	0.32	51.96	93.43	6.57
Ti85-Si15	40.52	4.81	0.87	0.23	53.64	89.38	10.61
Ti80-Si20	38.44	6.52	0.99	0.23	53.89	85.50	14.50
Ti75-Si25	35.87	8.20	0.82	0.11	55.01	81.38	18.61
Ti70-Si30	33.01	10.21	1.02	0.08	55.69	76.36	23.63
Ti60-Si40	27.69	14.20	1.27	0.41	56.53	66.10	33.89

TEM は日本電子製 JEM-2010F 型を用い、加速電圧を 200 kV で観察した。EDS はノーラン製の UTW 型 Si (Li) 半導体検出器を用い、約 1 nm の領域を分析した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 組成分析

表 2.4 は、成膜した試料の組成分析結果を示す。ターゲット材の Si 含有量の増加に伴い、膜内の Si 含有量が増加した。その比率は、ターゲット材の Si 含有量に対し、膜内で 62～85 %であった。この傾向はコーティング時のバイアス電圧が高いほど顕著に認められ、成膜過程の優先スパッタによって比重の軽い Si 元素がはじき出されたといえる。また、Si 含有量の増加によって窒素含有量は増加した。さらに、0.8～1.3 %程度の酸素を含有していることが確認され、その傾向はターゲットに含有した酸素含有量の傾向と一致しており、ターゲットから混入した可能性が考えられる。TiSiN 膜内の酸素は、硬度を低下させる要因である⁷⁾とされ、Si 含有量と硬度の関係とあわせて 2.3.3 で考察する。

2.3.2 X 線回折

図 2.1 は、成膜した試料の X 線回折パターンを示す。図 2.1 よりいずれの皮膜も(111)、(200)、(220)面に回折ピークが認められ、TiN と同じ NaCl 型の格子構造である。図 2.2

は Si 含有量と格子定数の関係を、図 2.3 は Si 含有量と結晶粒径の関係をそれぞれ示す。図 2.1~2.3 から、Si 含有量増加に伴い (200) 面の回折強度が増加し、結晶粒径は著しく減少したが、格子定数に大きな変化はない。

AIP による TiAlN 膜は立方晶 NaCl 型の結晶構造を示し、Ti に対する原子・イオン半径が小さい Al が TiN 格子に置換型で固溶、つまり Al 含有量増加に伴い、格子定数が減少する。しかしながら、TiSiN 膜では Si 含有量増加に伴い、格子定数に大きな変化が認められない。Ti, Al, Si の原子・イオン半径の関係は、 $Ti > Al > Si$ ⁸⁾ であることから、TiN 格子に Si が置換型で固溶した場合、さらに格子定数が減少することが予想されるが、本結果は Si が TiN 格子に固溶していない可能性を示唆する。Veprek ら⁹⁾ は、PCVD (プラズマ化学蒸着法) により被覆した TiSiN 膜が TiN と Si₃N₄、または TiN と Si₃N₄ と TiSi₂ の複合材料となり、Si₃N₄ が非晶質、同時に TiN 結晶粒子が微細化 (ナノ粒子) するとしている。そうだとすれば、Si 含有量増加に伴う格子定数の変化と先述の Si 含有量増加に伴う N 含有量増加が説明できる。

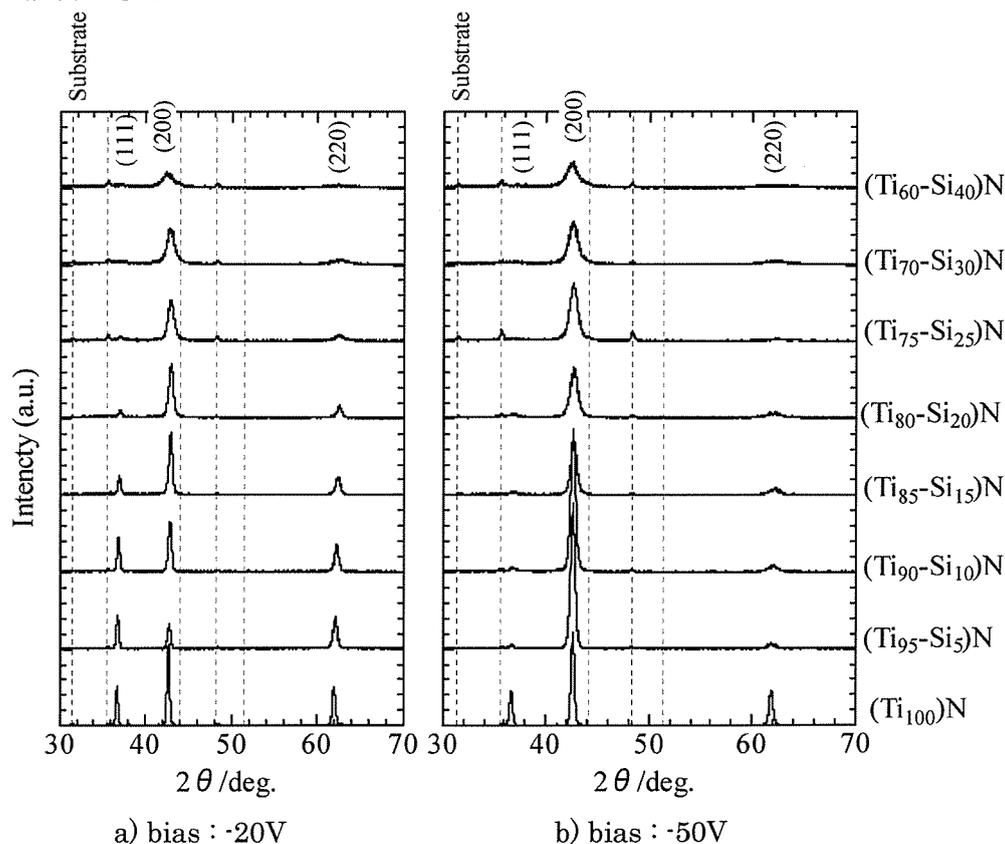


図 2.1 TiSiN 膜の X 線回折

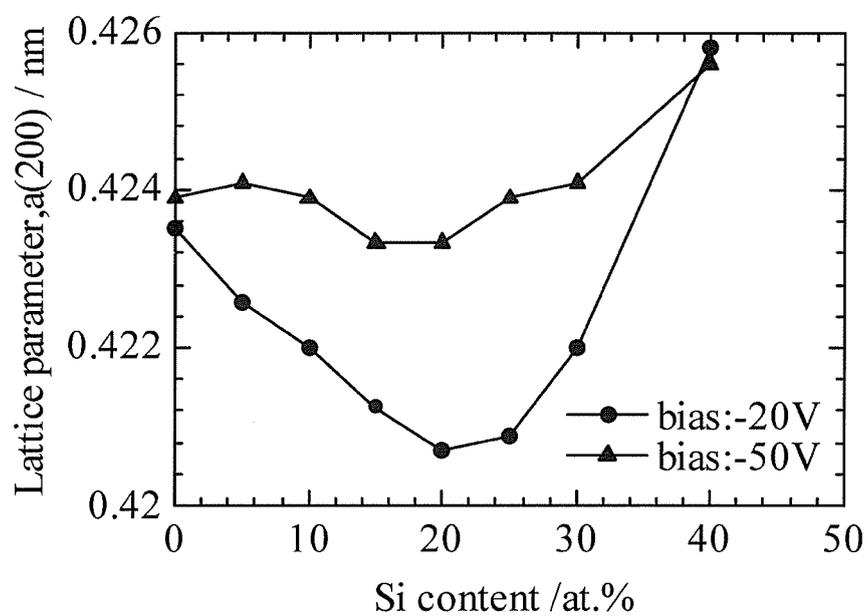


図 2.2 Si 含有量と (200) 面格子定数

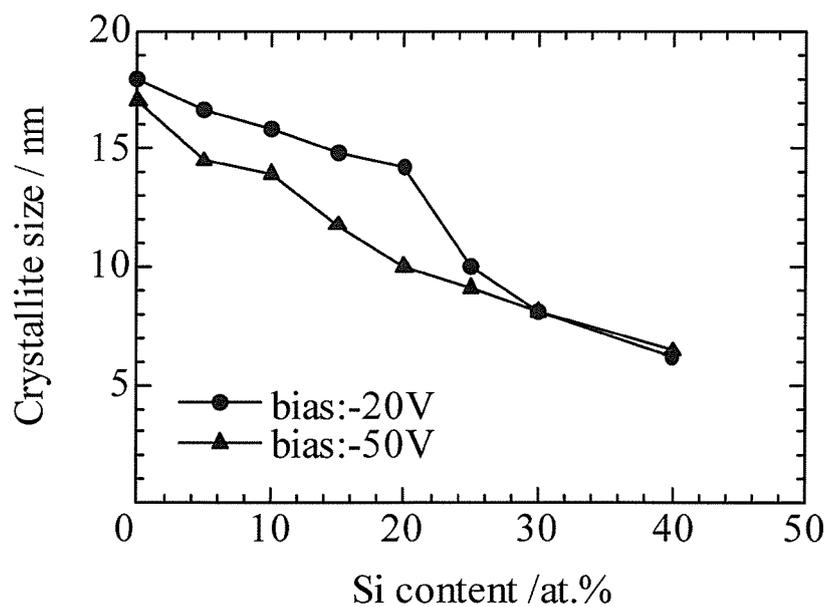


図 2.3 Si 含有量と結晶粒径

2.3.3 硬度と弾性係数

図 2.4 は、成膜した試料の硬度測定結果を示す。Si 含有量増加に伴い、著しい硬化が確認され、Si 含有量 20 at.% (Ti80-Si20 ターゲット) で最大値 56 GPa を示し、その後減少した。AIP による TiSiN 膜も他の被覆方法同様、硬度は Si 含有量に依存するものの、45 GPa 以上の高い硬度を示した。

図 2.5 は、結晶粒径と硬度の関係を示す。一般的に金属材料の結晶粒径 d の $1/2$ 乗は強度(硬度)に比例、いわゆる Hall-Petch の関係を満たす。本研究でも $d^{-1/2}$ が 0.3 以下では結晶粒径と硬度に比較的良い相関が認められ、結晶粒微細化によって硬化したことがわかる。一方、 $d^{-1/2}$ が 0.3 を超えると硬度は減少し、結晶粒径以外に軟化の要因があると考えられる。Si 含有量 25 at.% (Ti75-Si25 ターゲット) 以上の硬度低下は酸素含有による軟化であることを否定はできないが、硬度と酸素含有量に相関性が認められないことから、それを軟化の主要因の説明として適切でない。

図 2.6 は、成膜した試料の弾性係数測定結果を示す。皮膜硬度の場合とは異なり、弾性係数は、Si 含有量が 10 at.% (Ti90-Si10 ターゲット) で最大となり、それを越える場合は Si 含有量増加に伴い減少した。このことは、10 at.%未満の TiSiN 膜と 10 at.%以上の TiSiN 膜の強化(硬化)機構が異なることを示唆するものである。

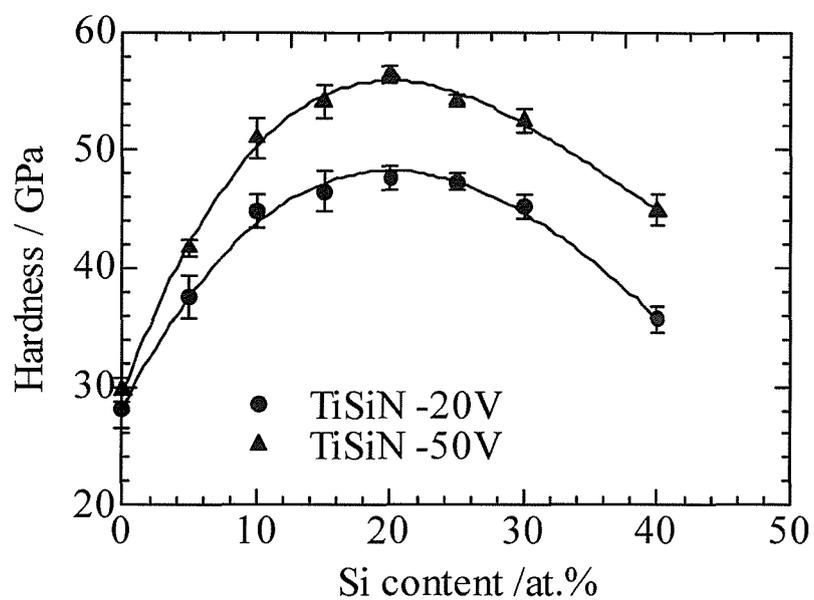


図 2.4 TiSiN 膜の Si 含有量と硬度の関係

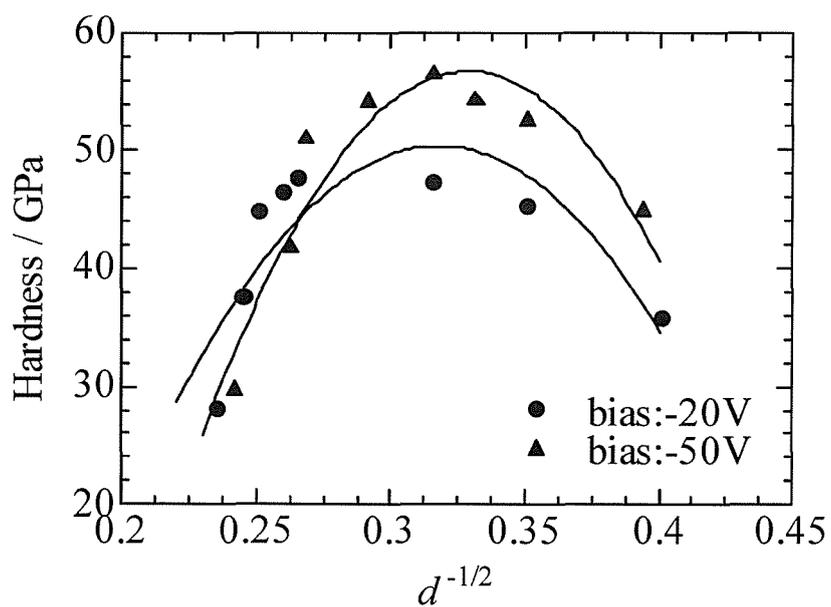


図 2.5 TiSiN 膜の結晶粒径と硬度の関係

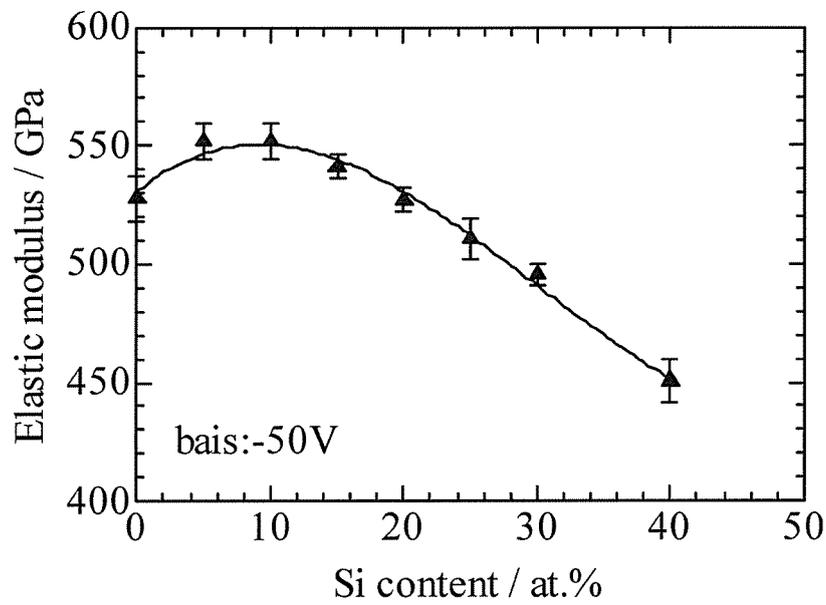


図 2.6 TiSiN 膜の Si 含有量と弾性係数の関係

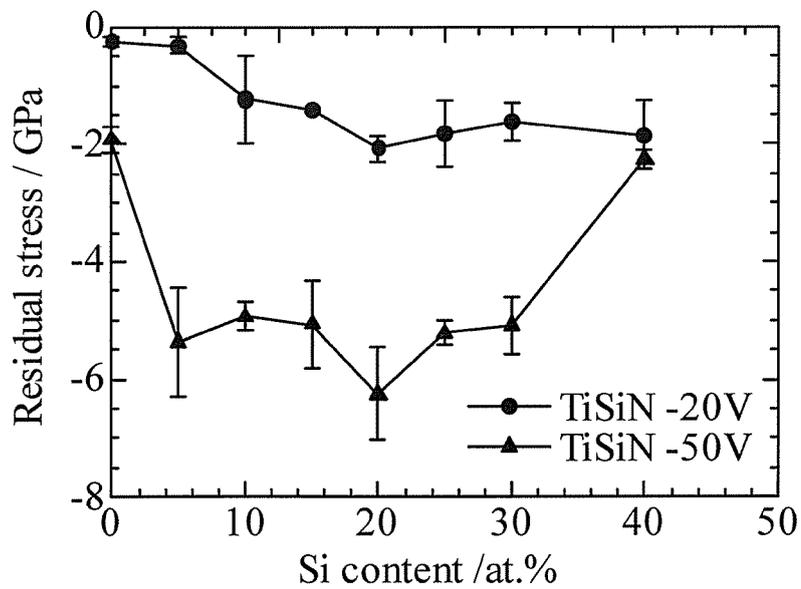


図 2.7 TiSiN 膜の Si 含有量と残留応力

2.3.4 残留応力

図 2.7 は、成膜した試料の残留応力測定結果を示す。残留圧縮応力は Si 含有量の増加に伴い増大し、Si 含有量が 20 at.% (Ti80-Si20 ターゲット) で最大となった。この傾向は、図 2.4 に示した Si 含有量と硬度の関係とほぼ一致しており、皮膜内部に発生する残留圧縮応力が、TiSiN 膜の高硬度化に大きく影響を及ぼしていると考えられる。バイアス電圧が -50 V の場合、少量の Si の添加で、残留圧縮応力は著しく増加した。バイアス電圧は被覆基材表面に加速、衝突するエネルギーであることから、バイアス電圧による硬化は TiSiN 膜内の歪（欠陥）のよる硬化そのものである。また、TiSiN 膜の残留圧縮応力の特徴は、他の PVD 膜に比べ著しく高いことである。

2.3.5 耐酸化性

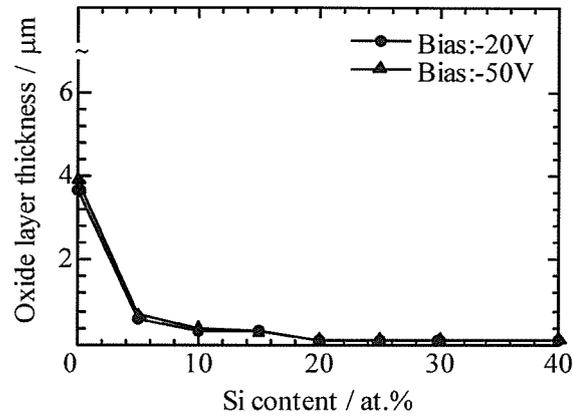
図 2.8 は、各酸化温度における TiSiN 膜の酸化層の厚さと Si 含有量の間係を示す。Si 含有量の増加によって、酸化層の厚さは薄くなり、耐酸化性が改善された。このように、TiSiN 膜の耐酸化性は Si 含有量に大きく依存する。

図 2.9 は、1000 °C、1 hr 大気中保持後の X 線回折結果を示す。TiN 膜では、TiO₂ ならびに酸化した基材と推察される複数のピークが認められる。同様に TiAlN 膜でも、TiO₂ ならびに Al₂O₃ のピークに加えて、酸化した基材のピークが認められる。TiSiN 膜では、いずれも TiO₂ 相が検出されるが、Si 含有量が増加するほど、そのピーク強度は弱くなった。また、SiO₂ 相からの回折ピークは認められないことから、SiO₂ 相は非晶質相として、存在している可能性が高い。

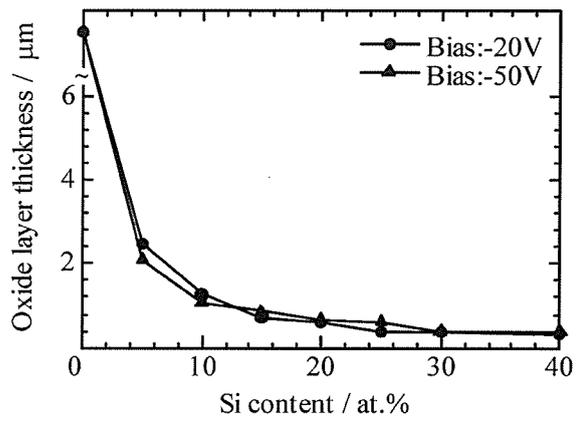
図 2.10 は、酸化後の TiSiN 膜表面の断面 TEM 像を示す。最表層には、100nm 程度の比較的大きい酸化物粒子が形成され、膜内部ほどその粒子径が減少した。図 2.11 に、図 2.10 に対応した STEM 像、表 2.5 に図中の番号に対応した組成分析結果をそれぞれ示す。EDS 測定結果から、酸化層は皮膜表層側に Ti-O が形成され、その直下に Si 含有酸化層が存在し、その Si 含有酸化層には、Si が高濃度で検出される層が存在した。これら観察結果から、TiSiN 膜の酸化層で

は, Ti が外向拡散し優先的に酸化され, 内部に Si が濃化した酸化物が形成されることが明らかとなった. このことは, 酸化物の標準生成自由エネルギー¹⁰⁾ の関係から説明できる. 例えば, TiAlN 膜の場合, 酸化物標準生成自由エネルギーの関係から, Al が優先的に酸化されて外向拡散することで, 最表層には緻密な Al₂O₃ が形成し, またその直下に低強度なルチル型 TiO₂ がそれぞれ形成される¹⁶⁾. 同様に, TiSiN 膜の場合, 1000 °Cにおける TiO₂の標準生成自由エネルギーが, SiO₂の標準生成自由エネルギーよりも低いため, より安定な TiO₂を優先的に形成するものと考えられる.

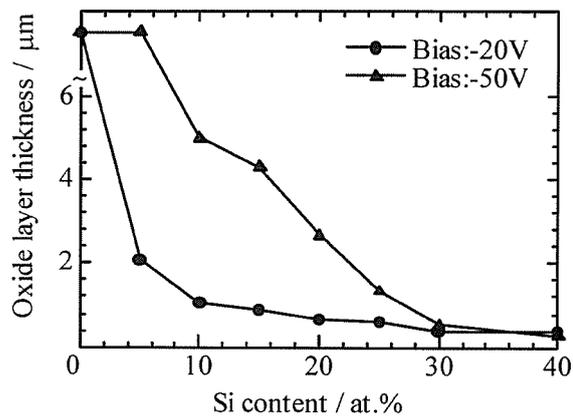
TiAlN 膜と TiSiN 膜の酸化メカニズムを比較すると, 優先的に形成される酸化物, つまり表層に形成される酸化物が, TiAlN 膜の場合は Al₂O₃ であるのに対し, TiSiN 膜の場合は TiO₂ である点で相違する. TiAlN 膜の場合, 緻密で安定な Al₂O₃ の直下に, 粗大で低強度な TiO₂ が形成される. TiO₂ が粒成長すると酸化膜が膨張し, 表層の Al₂O₃ が剥離し易くなり, 酸化を助長する. それに対して TiSiN 膜の場合, TiO₂ 酸化物が表層に形成され, 緻密な SiO₂ の保護機能によって酸素の内向拡散が抑制され, その結果 TiAlN 膜より耐酸化性が優れた.



a) 800°C, 3.6ks



b) 900°C, 3.6ks



c) 1000°C, 3.6ks

図 2.8 各酸化温度における TiSiN 膜の Si 含有量と酸化層の厚さ

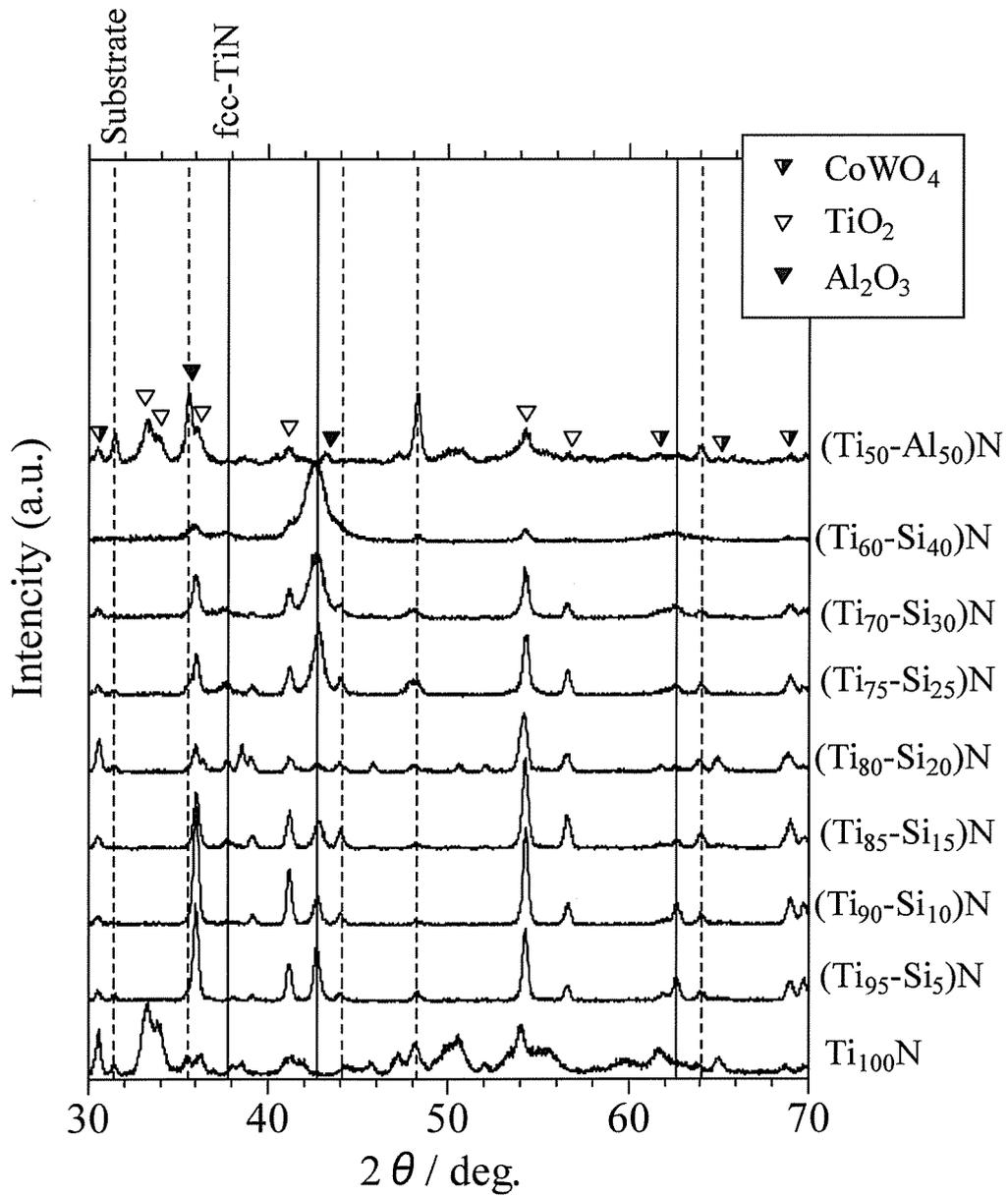


図 2.9 TiSiN 膜の 1000°C 酸化後の X 線回折プロファイル (Bias:-50V)

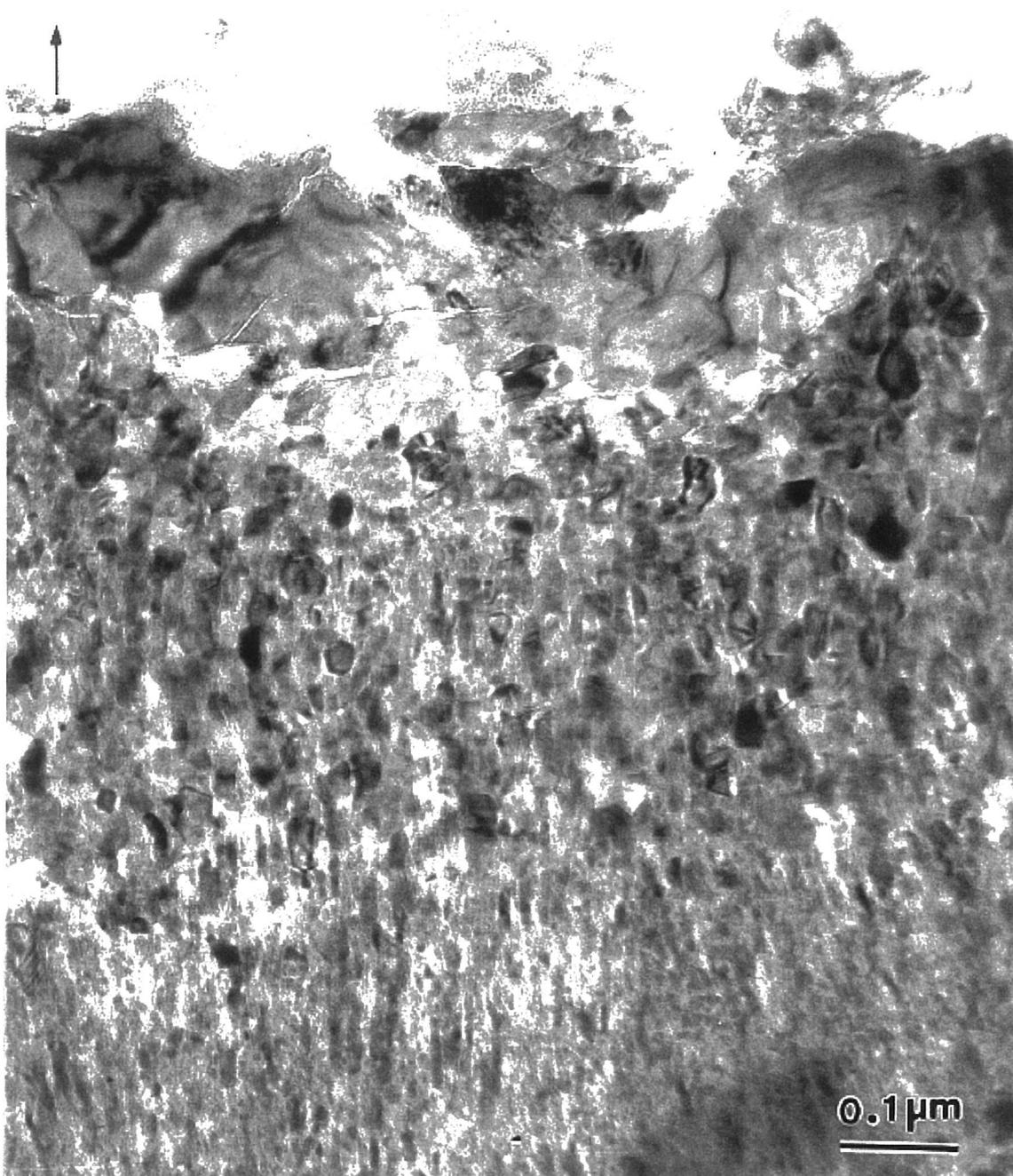
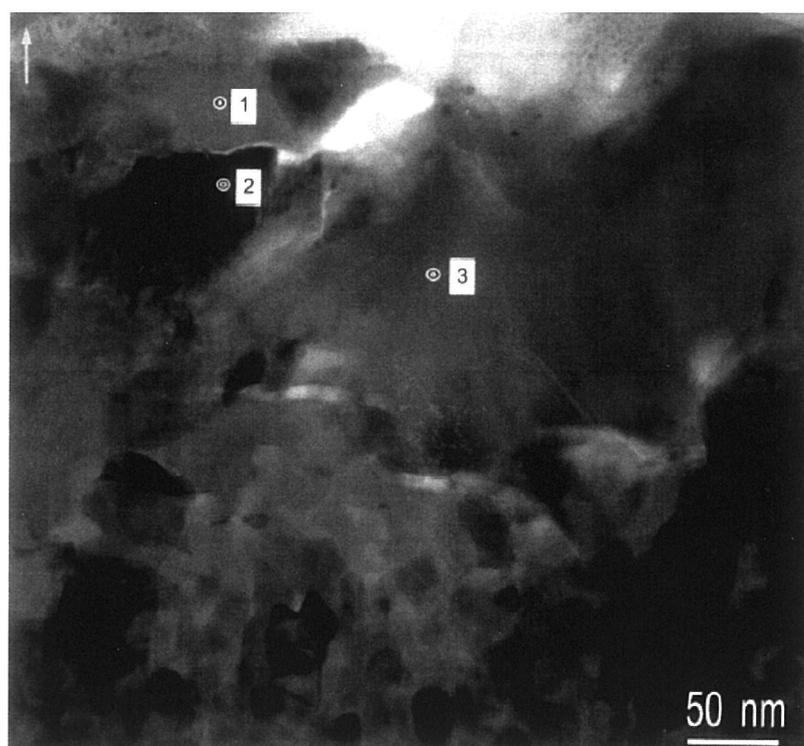
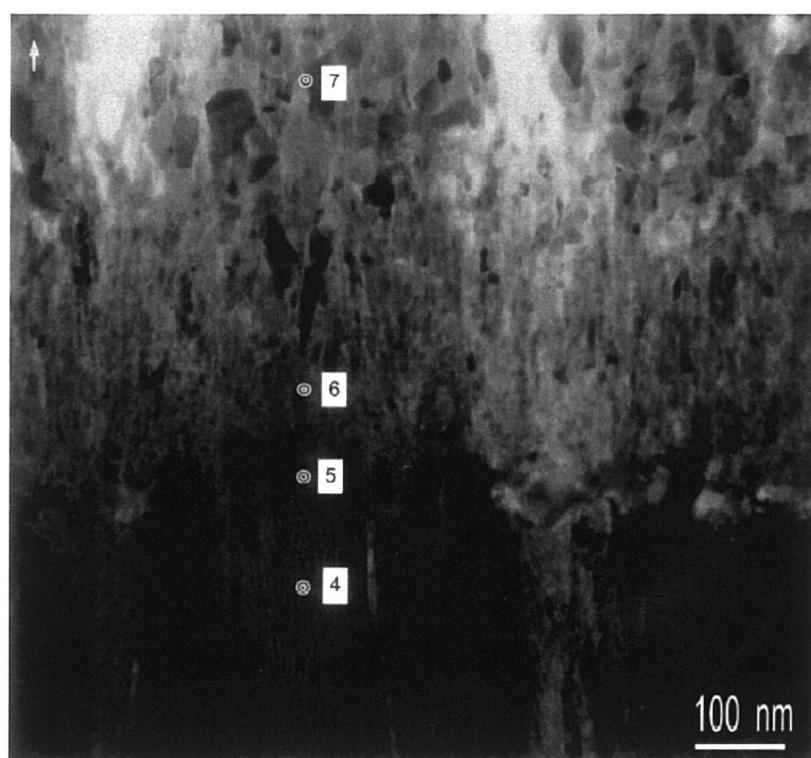


図 2.10 酸化後の(Ti75-Si25)N 膜表面の断面 TEM 像(1000°C)



(a) 0~200nm



(b) 200~800nm

図 2.11 酸化後の(Ti75-Si25)N 膜表面層断面 STEM 像(1000°C)

表 2.5 TiSiN 膜の組成分析結果 (TEM-EDS)

Distance from surface nm	Spots	Ti at. %	Si at. %
36	1	98.5	1.5
83	2	98.5	1.5
125	3	98.3	1.7
200	7	77.1	22.9
550	6	48.5	51.5
650	5	97.6	2.4
785	4	99.5	0.5

2.4 まとめ

成膜時のイオン化率が高く、緻密な膜が得られる AIP により、TiSi 合金ターゲットを用いて Si 含有量が異なる TiSiN 膜を成膜し、得られた TiSiN 膜の組成、結晶構造、硬度、弾性係数、残留応力、耐酸化性に代表される機械的特性に及ぼす Si 含有量の影響について検討した結果、以下のことが明らかにされた。

- (1) Si 含有量が 20 at.% (Ti80-Si20 ターゲット) で最大硬度約 56 GPa を示し、それ以上の Si 含有量では硬度は減少した。
- (2) Si 含有量増加によって結晶粒径の微細化が確認されたものの、結晶粒径と硬度に明確な相関性はなかった。
- (3) Si 含有量増加に伴い、格子定数に大きな変化が見られないことから、TiSiN 膜の硬化は固溶強化ではない可能性が高い。また、Si 含有量の増加によって N 含有量が増加することから、TiSiN 膜内には Si が化合物(Si_3N_4)として存在する可能性が示唆された。
- (4) 硬度と残留圧縮応力には強い相関性があることから、TiSiN 膜の硬化は歪 (欠陥導入) によるものであった。
- (5) TiSiN 膜の耐酸化性は Si 含有量が増加するほど向上した。

- (6) TiSiN 膜の酸化層では、Ti が外向拡散し優先的に酸化され、内部に Si が濃化した微細な酸化物が形成された。

<参考文献>

- 1) Li. Shizhi, Shi, Yulong, P. Hongrui, Plasma Chem. Plasma Proces., 12 (1992) 287.
- 2) S. H. Kim, J. K. Kim, K. H. Kim, Thin Solid Films, 420-421 (2002) 360.
- 3) H. Watanabe, Y. Sato, C. Nie, A. Ando, S. Ohtani, N. Iwamoto, Surf. Coat. Technol. 169-170 (2003) 452.
- 4) F. Vaz, L. Rebouta, S. Ramos, A. Cavaleiro, M. F. da Silva, J. C. Soares, Surf. Coat. Technol. 100-101 (1998) 110.
- 5) A. Flink, T. Larsson, J. Sjolen, L. Karlsson, L. Hultman, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1535-1542.
- 6) W.C. Oliver, J. Mater. Res., Vol.7, No.6, (1992) 1564.
- 7) S. Veprek, P. Karvankova, M. G. J. Veprek-Heijman, J. Vac. Sci. Technol., B23 L17 (2005).
- 8) 社団法人日本金属学会：“改訂 3 版 金属データブック”，丸善株式会社，8-9 (1993).
- 9) S. Veprek, A. S. Argon, R. F. Zhang, Philosophical Magazine Letter, 87 (2007) 955.
- 10) 社団法人日本金属学会：“改訂 3 版 金属データブック”，丸善株式会社，96 (1993).

第3章 TiSiN膜の硬化メカニズム

3.1 はじめに

第2章で明らかにしたように、AIPによるTiSiN膜のSi含有量と機械的特性の評価結果より、TiN膜はSiの添加によって著しく硬化し、それは皮膜内に発生する残留圧縮応力との相関が強かった。また、最大硬度を示すSi含有量は約20 at.% (Ti80-Si20ターゲット)であり、それを越えるSi含有量では逆に軟化する傾向が確認された。本章では、TiSiN膜が従来のTiN膜やTiAlN膜と比較して、著しく硬化する現象とSi含有量が約25 at.% (Ti75-Si25ターゲット)以上で軟化する現象を明確にするために、TiSiN膜の組織と結晶構造に及ぼすSi含有量の影響を検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 供試試料および成膜条件

成膜には、市販のAIP装置((株)神戸製鋼所製AIP-SS002)を用い、表3.1に示す条件で、基材上に各組成を有する膜厚4 μmの皮膜を成膜した。

被覆基材は、2.2.1の表2.2で示したJIS SNMN120408形状の超微粒子超硬合金(JIS Z20相当)を鏡面加工し、脱脂洗浄を十分に行った後、AIP装置内の冶具に固定し、毎分3回転で自公転させながら、試験片の鏡面部に成膜した。

ターゲット材には、表3.2に示すSi含有量が異なる4種類のTiSi合金ターゲットを用いて、AIP装置内のカソード蒸発源に固定し、Si含有量の異なるTiSi合金の窒化物膜を成膜した。得られたTiSiN膜の組成を表3.3に示す。なお、組成の定量は2.2.2に示したFE-EPMAによる定量分析によった。

表 3.1 成膜条件

Heating	Heater temperature	600 °C
	Time	1.8 ks
Etching	Heater temperature	575 °C
	Bias voltage	-300 V
	Ar pressure	2 Pa
	Time	3.6 ks
Coating	Heater temperature	525 °C
	Bias voltage	-50 V
	Nitrogen pressure	5 Pa
	Time	2.4 ks
	Arc current	100 A

表 3.2 供試ターゲット成分

Target	Si at. %	Fe ppm	C ppm	N ppm	O ppm
Ti90-Si10	9.89	270	83	78	2660
Ti80-Si20	19.82	260	77	110	3010
Ti70-Si30	29.82	100	85	266	3527
Ti60-Si40	39.87	230	74	250	3512

表 3.3 TiSiN 膜の組成分析結果 (FE-EPMA)

Target	Ti	Si	O	C	N
Ti90-Si10	43.93	3.09	0.82	0.32	51.96
Ti80-Si20	38.44	6.52	0.99	0.23	53.89
Ti70-Si30	33.01	10.21	1.02	0.08	55.69
Ti60-Si40	27.69	14.20	1.27	0.41	56.53

(at.%)

3.2.2 評価方法

TiSiN 膜の破断面組織の観察は、膜断面を強制破断し、膜断面を電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM : S4200) を用い、加速電圧 5 kV、試料電流 10 μ A で実施した。

TiSiN 膜の構造を調べるため、Ti80-Si20 の窒化物膜と Ti60-Si40 の窒化物膜の各断面を TEM (電界放射型透過電子顕微鏡)、STEM (走査電界放射型透過電子顕微鏡) により観察し、結晶構造を同定するために制限視野回折像 (SAD) と極微電子線回折像 (NBD) を撮影した。さらに、微小部の膜組成を決定するために TEM 付属のエネルギー分散型 X 線分

光 (EDS) により組成分析を実施した。観察に用いた試料の調整は以下のとおりである。まず、試料の膜断面方向に切断し、ダミー基材をエポキシ樹脂により接着し、切断、Mo 製補強リング接着、研磨、ディンプリング、および Ar ミーリングを用いて観察領域が数原子層厚になるよう断面 TEM 試料を作成した。TEM は日本電子製 JEM-2010F 型を用い、加速電圧を 200 kV で観察した。SAD はカメラ長を 50 cm、制限視野領域を 1.4 μm で撮影した。NBD はカメラ長を 50 cm、ビーム径を 1 nm の条件で撮影した。EDS はノーラン製の UTW 型 Si (Li) 半導体検出器を用い、約 1 nm の領域を分析した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 TiSiN 膜の断面 SEM 組織観察

図 3.1 は、Si 含有量の異なる TiSiN 皮膜の破断面 FE-SEM 写真を示す。Si 含有量の増大によって、粒子が微細化した。Si 含有量の増加に伴い、図 3.1(a)に示すよう基材と垂直方向の粒子から、図 3.1(b)に示す粒子の成長幅が狭くなり、さらには図 3.1(c), (d)に示すよう基材に対して平行方向で破断されるようになり、組織が不鮮明となった。

3.3.2 TiSiN 膜の断面 TEM 構造解析

図 3.2 は、(Ti80-Si20) N 膜と (Ti60-Si40) N 膜の皮膜中央付近の直径 1.4 μm の制限視野回折像を示す。(Ti80-Si20) N 膜と (Ti60-Si40) N 膜のいずれも立方晶 TiN と同一構造であり、(200)面に比較的強く配向した微結晶体である。また、(Ti60-Si40) N 膜の方が、結晶粒径がより微細である。図 3.3, 図 3.4 は、(Ti80-Si20) N 膜と (Ti60-Si40) N 膜の断面 TEM 写真を示す。(Ti80-Si20) N 膜では幅が 50nm 未満、(Ti60-Si40) N 膜では幅が 20nm 未満程度の領域で結晶方位がほぼ揃っている。

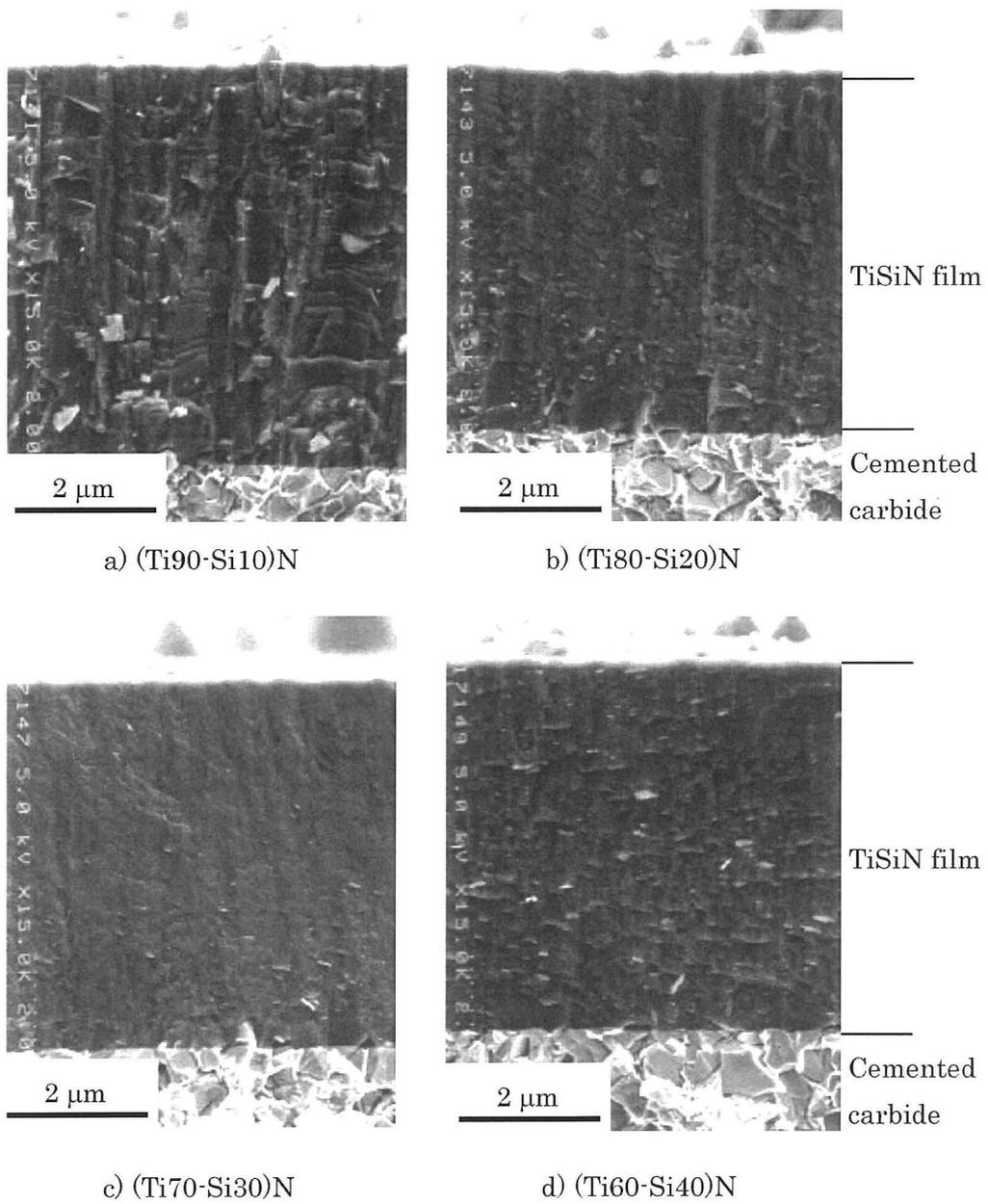
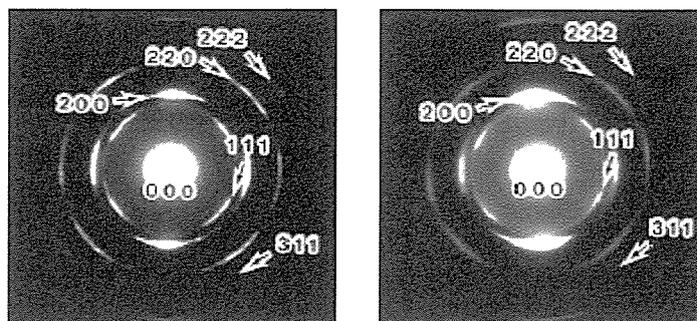


図 3.1 TiSiN 膜の FE-SEM 破断面組織 (bias:-50V)



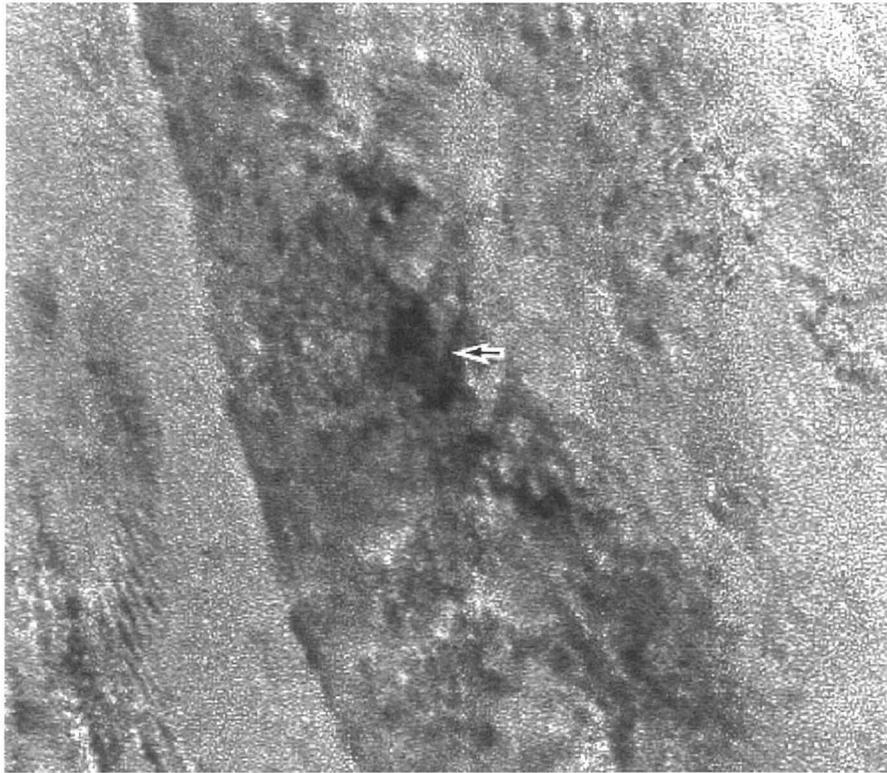
(a) (Ti80-Si20) N

(b) (Ti60-Si40) N

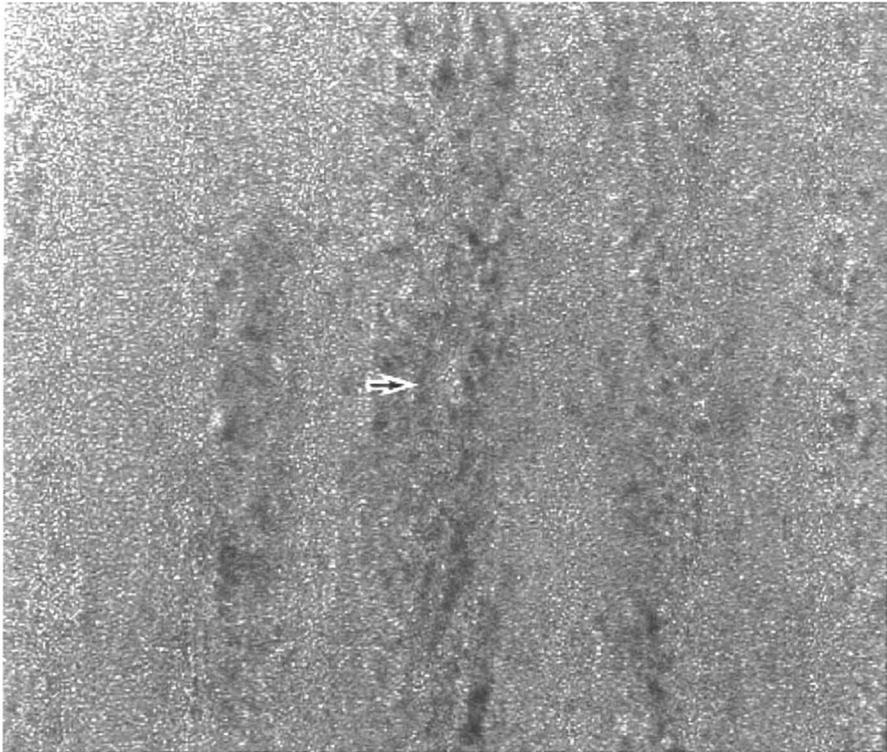
図 3.2 TiSiN 膜の SAD 回折パターン (制限視野領域 : $1.4\mu\text{m}$ ϕ , Beam // [100] or [110])

図 3.5 は, 図 3.4 の (Ti80-Si20) N 膜の TEM 像に対応した暗視野 STEM 写真, 明視野 STEM 写真を示す. 結晶方位が揃った幅 50 nm 未満の領域中において, 幅 5~10 nm 程度の濃淡が観察され, これらは粒子に相当する. 図 3.6 は, (Ti80-Si20) N 膜の図 3.5(b)中に示す番号付近の NBD 写真を示す. 番号 1 と 3 は粒子内部, 番号 2 と 4 は粒子界面である. 粒子の界面は隣接する粒子双方の情報を含むと考えられるが, 番号 1~4 はいずれも立方晶 TiN と同一構造である. 表 3.1 は, 番号 1~4 の EDS 分析結果を示す. EDS 分析結果より, 粒子内部 (スポット 1, 3) に比較して粒子界面 (スポット 2, 4) で Si リッチな傾向が認められた.

図 3.7 は, 図 3.4 の (Ti60-Si40) N 膜の TEM 像に対応した (Ti60-Si40) N 膜の暗視野 STEM 写真, 明視野 STEM 写真を示す. 結晶方位が揃った幅 20 nm 未満の領域中に, 粒子とみられる幅 2~4 nm 程度の濃淡がある. 図 3.8 は, (Ti60-Si40) N 膜の図 3.7(b)中に示す番号付近の NBD 写真を示す. 番号 1 と 3 は粒子内部, 番号 2 と 4 は粒子界面である. 粒子の界面は隣接する粒子双方の情報を含むと考えられるが, 番号 1~4 はいずれも立方晶 TiN と同一構造である. 表 3.2 は, 番号 1~4 の EDS 分析結果を示す. (Ti60-Si40) N 膜は, (Ti80-Si20) N 膜と比較して粒子径が小さく試料厚み方向の重なりの影響がより大きい. 結晶粒子とその界面の結晶構造と組成を特定することは極めて困難である.

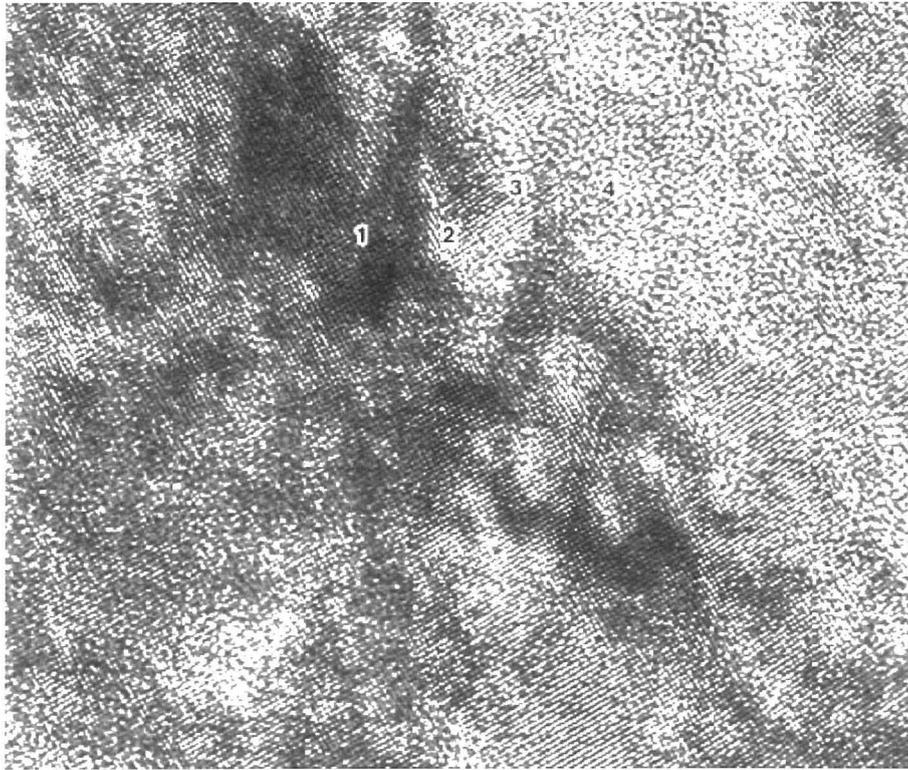


(a) (Ti80-Si20) N 膜

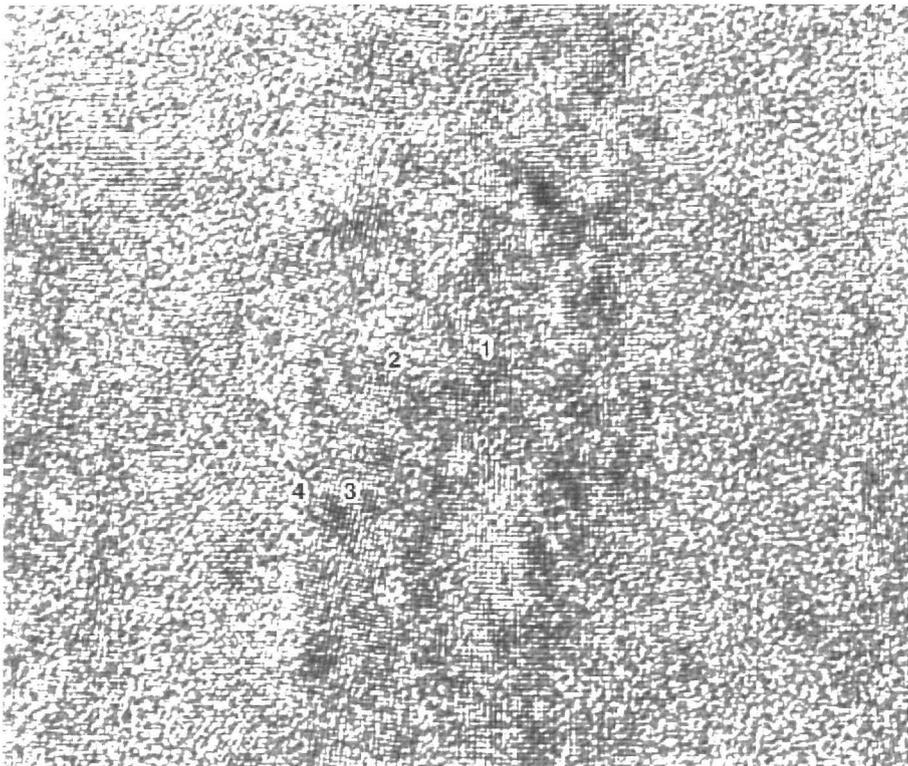


(b) (Ti60-Si40) N 膜

図 3.3 TiSiN 膜の断面 TEM 像

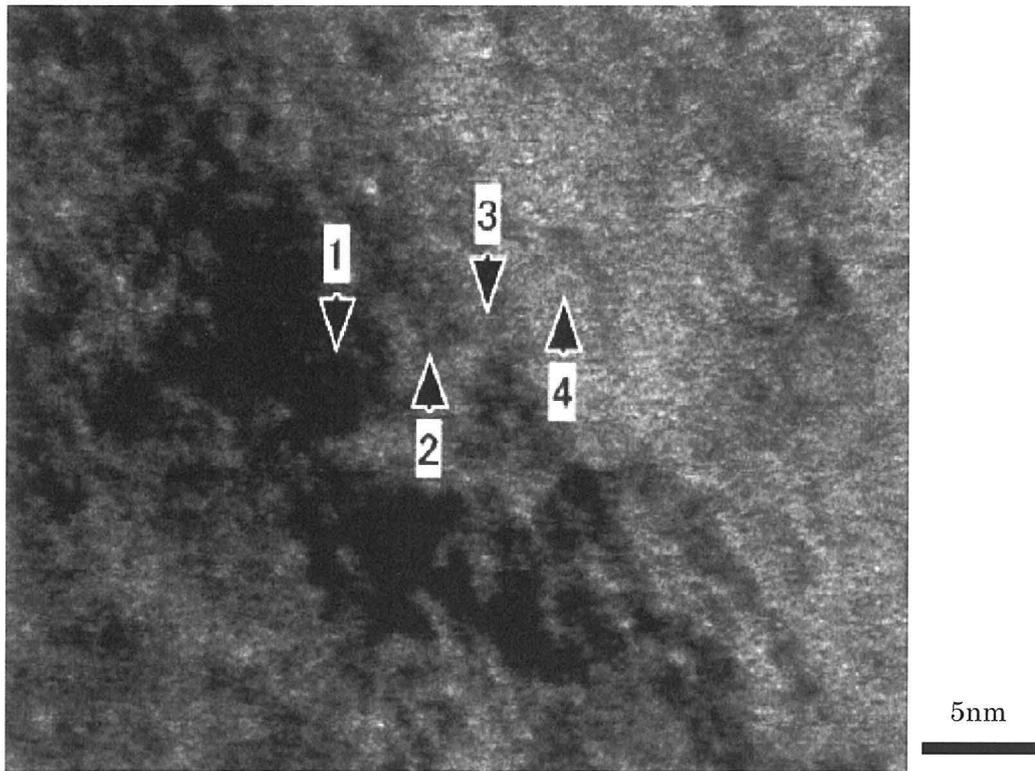


(a) (Ti80-Si20) N 膜

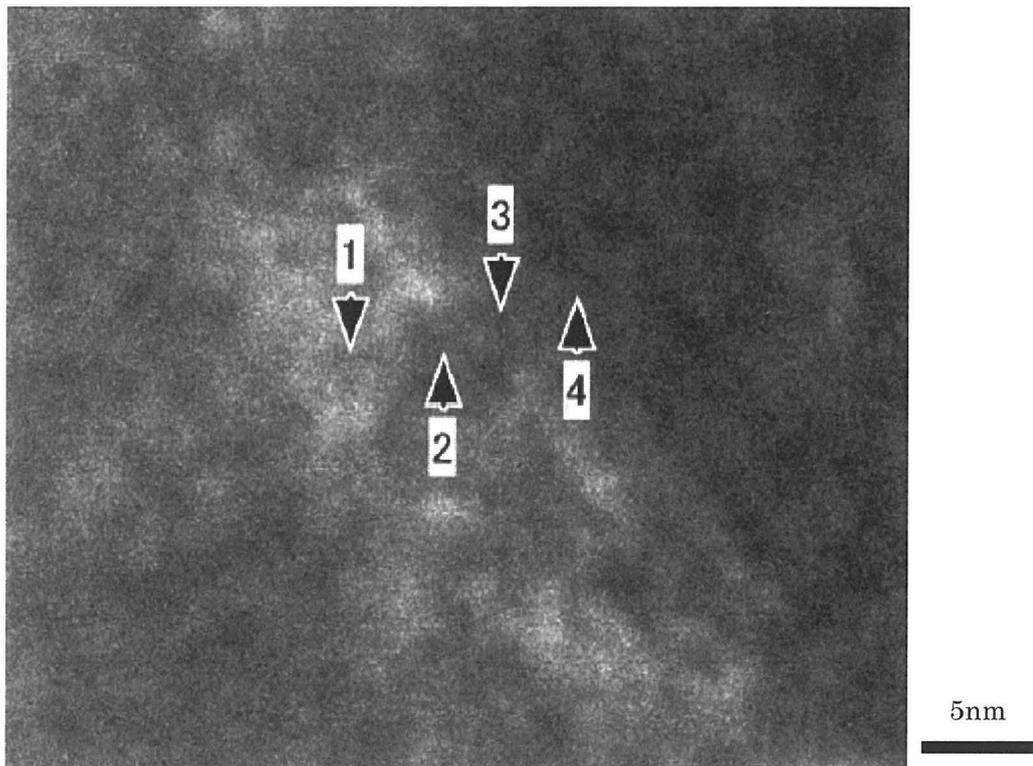


(b) (Ti60-Si40) N 膜

図 3.4 TiSiN 膜の断面 TEM 像



(a) 明視野 SETM 像

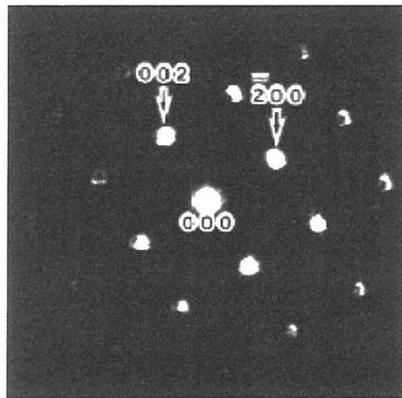


(b) 暗視野 SETM 像

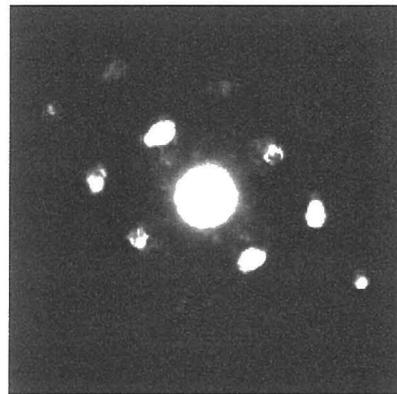
図 3.5 (Ti80-Si20) N 膜の断面 STEM 像

表 3.1 (Ti80-Si20) N膜のナノ領域 EDS 分析結果

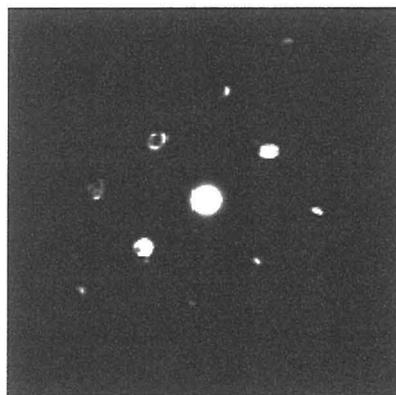
Spot No.	Ti-k α Net Counts	Si-k α Net Counts	Ti/(Ti+Si) at.%	Si/(Ti+Si) at.%
1	1515	256	78	22
2	1052	225	73	27
3	1291	177	81	19
4	730	194	69	31



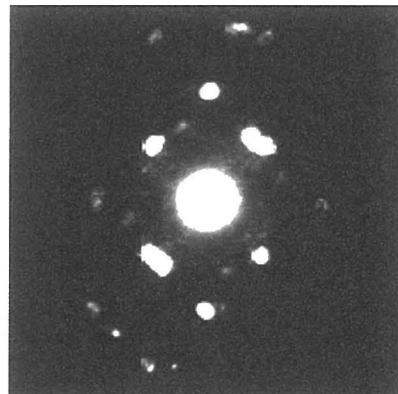
(a) Spot No. 1



(b) Spot No. 2

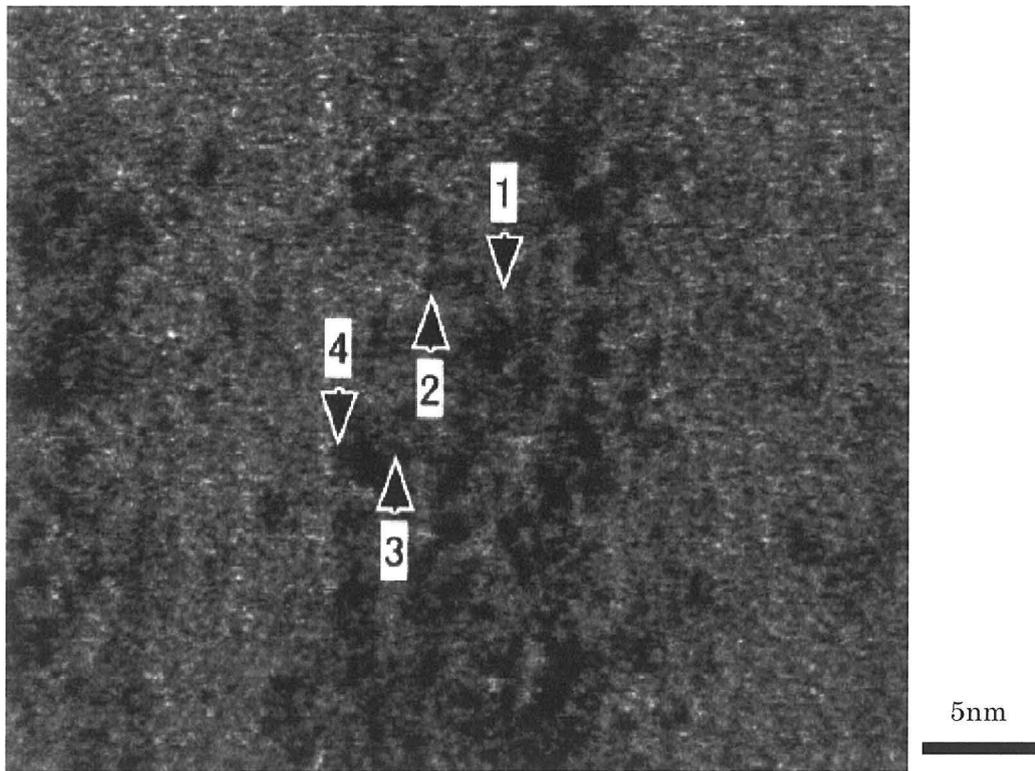


(c) Spot No. 3

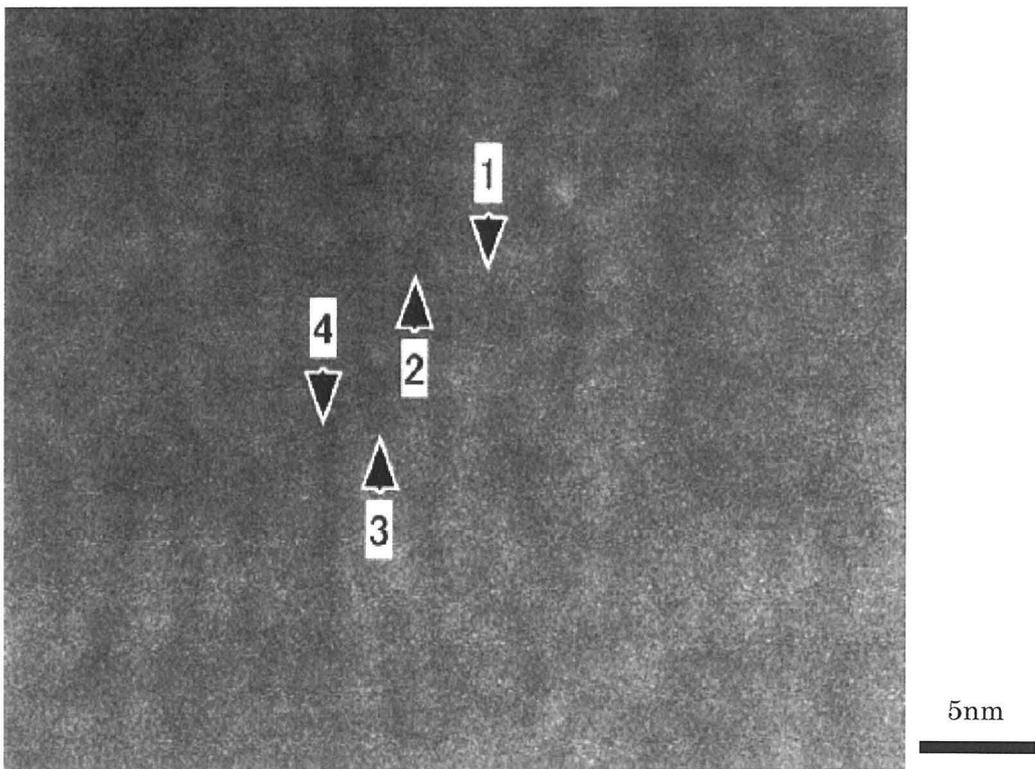


(d) Spot No. 4

図 3.6 (Ti80-Si20) N膜の NBD 像 (Beam//[001])



(a) 明視野 SETM 像

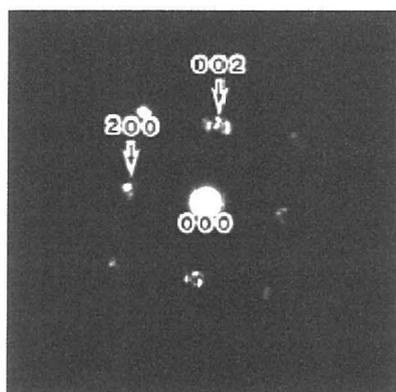


(b) 暗視野 SETM 像

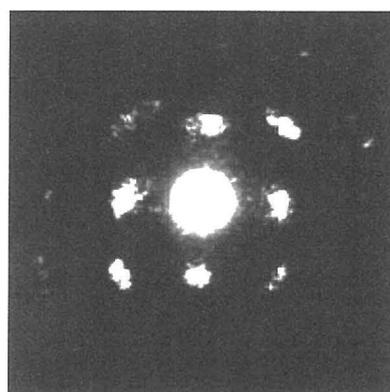
図 3.7 (Ti60-Si40) N 膜の断面 STEM 像

表 3.2 (Ti60-Si40) N 膜のナノ領域 EDS 分析結果

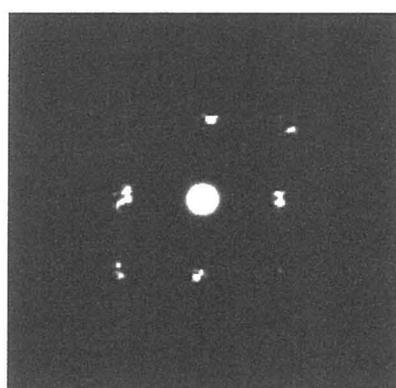
Spot No.	Ti-k α Net Counts	Si-k α Net Counts	Ti/(Ti+Si) at.%	Si/(Ti+Si) at.%
1	912	285	65	35
2	810	267	64	36
3	966	293	66	34
4	552	203	61	39



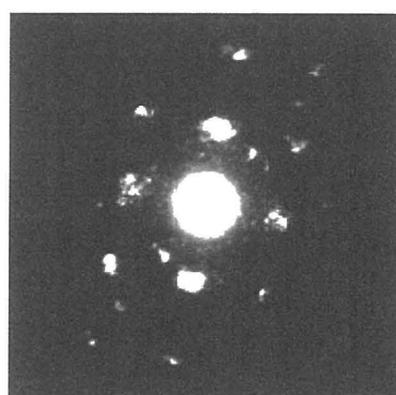
(a) Spot No. 1



(b) Spot No. 2



(c) Spot No. 3



(d) Spot No. 4

図 3.8 (Ti60-Si40) N 膜の NBD 像 (Beam//[001])

以上の結果から、(Ti80-Si20) N膜には5~10 nm程度のTiSiN結晶粒子と、結晶粒子内部のSi含有量に比べSiが多く存在する。また、Si含有量が多い粒子界面は非晶質相である可能性が高い。結晶粒子界面でSi含有量が多くなる現象は、立方晶TiSiN格子内の固溶限を越えたSiが、TiSiN結晶粒子を取り囲むように粒界に濃化したと説明できる。これによって、立方晶TiSiN粒子の成長が抑制されたと推測する。

AIPによるTiSiN膜の組織構造は、プラズマCVD(化学蒸着法)やスパッタリング法による構造解析結果と異なり、Siを固溶したTiSiN微結晶粒子と、その界面にSiリッチTiSiN界面相が存在する。SiリッチTiSiN界面相は軟質であり、TiSiN結晶粒子の成長を抑制すると同時に、その面積率が増加すると変形を促進する。すなわち、TiSiN膜の硬化は組織構造により決定され、SiリッチTiSiN界面相がすべりを起こさないサイズ(幅)で存在し、かつ結晶粒子径と硬度の関係(Hall-Petch)を満足する組織構造で最高硬度を示すと考えられる。

Veprekら¹⁾は、プラズマCVDによるTiSiN膜において、各種Si含有量の異なるTiSiN膜のTEM像から、Si含有量の増加にともなって、a-Si₃N₄マトリックスのサイズ(幅)が増加するとし、このa-Si₃N₄のサイズが臨界値を越えると結晶粒界すべりが発生するとして“Reverse Hall-Petch”を説明している。S. H. Kimら²⁾も、スパッタリングによるTiSiN膜において、“Reverse Hall-Petch”現象は、free-Siの出現とa-Si₃N₄のサイズ、特に後者の影響が大きいとしている。組成と構造は異なるものの、本研究のTiSiN膜でも、Si含有量増加によってTiSiN結晶粒子径が減少し、界面のSiリッチ相の厚さが増加し軟化することから、TiSiN膜の硬化と軟化は、結晶粒子径と界面相の厚さが関与していると推測される。なお、非晶質粒界は転移進行を阻害し粒界を強化し、その結果硬度が向上するという研究³⁾もあるが、本研究では認められなかった。

3.4 まとめ

TiSiN 膜が従来の TiN 膜や TiAlN 膜等の硬質膜に対し、著しく硬化する現象と Si 含有量が約 25at.%以上で軟化する現象を明確にするために、TiSiN 膜の組織と結晶構造に及ぼす Si 含有量の影響を検討した結果、以下のことが明らかにされた。

- (1) TiSiN 膜の硬化と軟化は、結晶粒径と界面相の厚さが関与している。
- (2) AIP により成膜した TiSiN 膜には、ナノメートルサイズの TiSiN 結晶粒子と結晶粒子内部の Si 含有量に比べ Si が多く存在する TiSiN 界面相が存在した。
- (3) 立方晶 TiSiN 格子内の固溶限を越えた Si が TiSiN 結晶粒子を取り囲むように粒界に濃化し、結晶粒子界面で Si 含有量が多くなった。結果、結晶粒子の成長が抑制された。
- (4) TiSiN 界面相は、TiSiN 結晶粒子の成長を抑制し、このことが TiSiN 膜を硬化させた。しかし、TiSiN 界面相のサイズ(厚さ)が増加すると TiSiN 膜の変形を促進させ硬度が低下した。
- (5) Si 含有量が多い界面相は、非晶質相である可能性が高い。

<参考文献>

- 1) S. Veprek, P. Nesladek, A. Niederhofer, F. Glatz, M. Jiek, M. Sima, Surf. Coat. Technol., 108-109(1998) 138.
- 2) S. H. Kim, J. K. Kim, K. H. Kim, Thin Solid Films, 420-421 (2002) 360.
- 3) S. Veprek, Material Res. Society Symp. Process., (1996) 261.

第4章 高硬度材の高速切削における TiSiN 膜被覆超硬エンドミルの工具寿命

4.1 はじめに

低コスト・高品質・省エネルギー化が進むにつれて、高硬度鋼を高速・高効率・高精度に切削加工する方向に進んでいる。それに伴って、このような環境でも安定して切削加工が行えるように、切削工具表面に高硬度で耐熱性に優れた表面処理を施すことが望まれている。工具に耐摩耗性や耐熱性を付与するために、工具表面に PVD (物理蒸着法) により、硬質で耐熱性に優れたセラミックス膜を被覆することが一般的である。従来の切削工具用の硬質膜には TiN や TiCN があり、さらに硬度と耐酸化性を改善するために Al を添加した TiAlN がある。近年は、特に高硬度を示す TiSiN 膜が研究され、切削工具への適用が期待されている。本章では、AIP により Si 含有量が異なる TiSiN 膜を超硬エンドミル表面に被覆し、高硬度鋼の高速切削における工具寿命を従来の TiAlN 膜と比較する。また、TiSiN 膜の優れた特性を発揮するための膜構造を明らかにする。

4.2 実験方法

4.2.1 供試試料および成膜条件

成膜には、市販の AIP 装置 ((株) 神戸製鋼所製 AIP-SS002) を用い、表 4.1 に示す成膜条件、2.2.1 の表 2.3 と同一のターゲットにより、TiSiN 単一膜の場合と TiAlN 膜 (Ti/Al=50/50 at.% ターゲット) の上層に TiSiN 膜を積層した場合の切削寿命を評価した。TiAlN 膜との積層構造も検討した理由は、TiSiN 膜は結晶粒径が微細でしかも残留圧縮応力が高く、超硬合金基材との密着性が悪いためである。TiAlN 膜を下層に適用することにより、残留圧縮応力が緩和され、基材との密着性が向上し切削中に TiSiN 膜が剥離し難くなる。

切削工具は、表 4.2 に示す超微粒子超硬合金 (日立ツール株式会社製, NM08) を母材とした外径 8 mm の市販の 6 枚刃ソリッドエンドミル (日立ツール株式会社製, 型番 CEPH6080, すくい角 -

表 4.1 成膜条件

Heating	Heater temperature		600°C
	Time		1.8 ks
Etching	Heater temperature		575°C
	Bias voltage		-300 V
	Ar pressure		2 Pa
	Time		3.6 ks
Coating	Heater temperature		525°C
	Bias voltage		-50 V
	Nitrogen pressure		5 Pa
	Time	TiAlN	2.1 ks (3.0μm)
		TiSiN	0.5 ks (0.5μm)
Arc current		100 A	

表 4.2 被覆基材の組成と機械的性質

	Composition wt. %				Average WC grain size μm	Mechanical property	
	WC	Co	TaC	Cr		Hardness HRA	TRS MPa
NM08	bal.	8.2	0.2	0.3	0.6	93.0~93.8	≥3000

TRS: Transverse rupture strength

6°，逃げ角 8°，ねじれ角 52°)を用い，脱脂洗浄を十分に行った後成膜に供した。

4.2.2 切削試験方法

工具寿命に及ぼす Si 含有量の影響を明らかにするために，切削試験 1 では，表 4.3 に示した切削条件で熱処理後の冷間ダイス鋼 (JIS:SKD11:58HRC) の高速側面切削加工を行った。58 HRC の冷間ダイス鋼を表 4.3 に示した切削速度 200 m/min で切削加工すると，刃先の摩耗と切削熱によって切り屑は赤熱しており，1000°C以上の高温に達していると推察される。このような切削環境において，一般的な工具寿命判定方法である切削距離に対する摩耗推移とした場合，摩耗測定時に一度上昇した工具温度が室温まで冷却され，その後摩耗した工具で切削加工を再開することとなり，急激に刃先が高温に達するため，工具寿命にバラツキが生じる。そこで，本実験では工具寿命を正確，かつ定量的に捉えるために，切削工具の寿命判定に放射温度計を用い，工具表面温度を連続的に測定し，工具表面温度が 500°Cに達する切削長を工具

表 4.3 切削試験 1 の切削条件

Work material	SKD11(58HRC)
Cutting speed V_C	200 m/min
Spindle speed n	8000 min ⁻¹
Feed speed V_f	2000 mm/min
Feed rate per revolution f_z	0.04 mm/tooth
Axial depth of cut a_p	8 mm
Radial depth of cut a_e	0.1 mm
Conditions	Dry, Air blowing, down cut
Machining center	BT40, 11kW

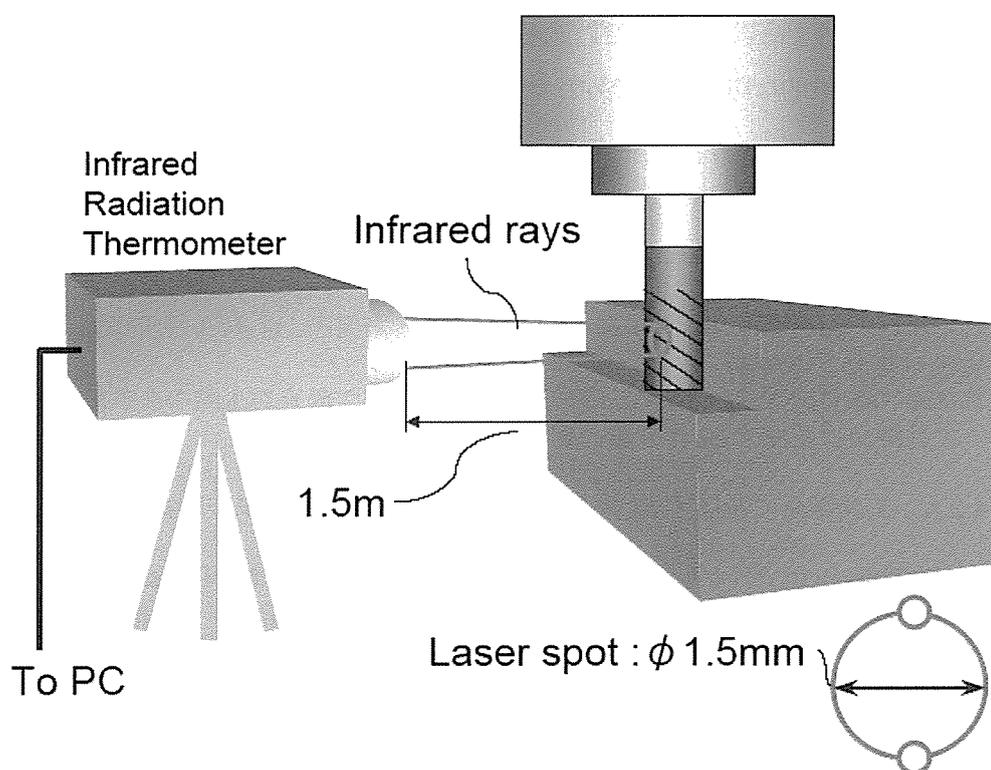


図 4.1 放射温度計による工具寿命測定の概略図

表 4.4 切削試験 2 の切削条件

Work material	SKD11(58HRC)
Cutting speed V_c	50, 75, 100, 150 m/min
Feed rate per revolution f_z	0.04 mm/tooth
Axial depth of cut a_p	8 mm
Radial depth of cut a_e	0.1 mm
Conditions	Dry, Air blowing, down cut
Machining center	BT40, 11kW

寿命とした。図 4.1 に本実験で使用した切削試験の概略図を示す。

つぎに、工具寿命に及ぼす切削速度の影響を調べるため、表 4.4 の切削条件で切削試験 2 を実施した。切削試験 2 では、先の切削試験 1 で最も工具寿命に優れた Si 含有量 25 at.% (Ti75-Si25 ターゲット) の TiSiN 膜を表層、下層に TiAlN 膜を被覆したエンドミルを用いた。また、切削試験 2 は一般的な切削条件であり、比較的安定した工具寿命が得られるため、工具寿命の評価は一般的な切削工具の寿命判定基準である、逃げ面摩耗幅が 0.1 mm に達した時点の切削長とした。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 工具寿命に及ぼす Si 含有量の影響

図 4.2 は、工具寿命に及ぼす Si 含有量の影響を示す。TiSiN 単一膜被覆工具は、Si 含有量が 10 at.% (Ti90-Si10 ターゲット) で最大寿命を示し、Si 含有量が 5~10 at.% の TiSiN 単一膜と TiAlN 単一膜被覆工具はほぼ同程度の工具寿命であった。Si 含有量が 15 at.% 以上で切削寿命が低下した理由は、切削後に TiSiN 膜が剥離していたことから密着強度が十分ではなかったといえる。そうすると、基材との密着強度を TiAlN 膜程度まで改善することができれば、TiAlN 膜よりも優れた切削寿命が得られることが期待されるが、現状の成膜技術では困難である。一方、TiAlN 膜と TiSiN 膜の積層皮膜の場合、Si 含有量が 25at.% (Ti75-Si25 ターゲット) で最大工具寿命と

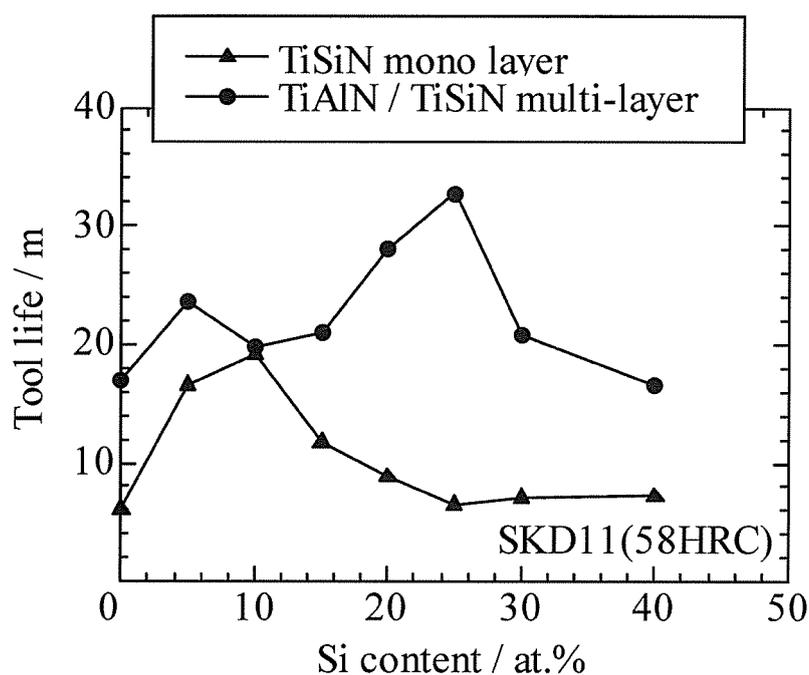


図 4.2 TiSiN 膜の Si 含有量と工具寿命 (TiAlN:工具寿命 21.06 m)

なった。これは、TiAlN 単一膜の場合と比較して、約 1.6 倍である。工具寿命に及ぼす Si 含有量の関係は、2.3.3 で述べた Si 含有量と硬度の関係ならびに 2.3.5 で述べた Si 含有量と耐酸化性の関係から、耐酸化性よりもむしろ硬度との相関が強く、高硬度鋼の高速切削加工では、膜の高硬度化が、工具寿命の向上に有効であることを示している。したがって、TiSiN 膜の優れた特性を有効に活用するためには、母材との密着強度を向上させる必要がある。

4.3.2 工具寿命に及ぼす切削速度の影響

図 4.3 は、切削速度と工具寿命の関係を示す。TiAlN 膜を下層とし、上層に Si 含有量 25 at.% (Ti75-Si25 ターゲット) からなる TiSiN 膜を被覆した TiSiN 積層膜被覆工具は、現在多用されている TiAlN 膜被覆工具と比較して、切削速度が 75 m/min で 1.5 倍、切削速度が 100 で 1.8 倍、切削速度が 150 m/min で 3.0 倍、切削速度が 50 m/min でほぼ同等であった。また、高硬度材切削の汎用切削条件が 60 m/min であることから¹⁾、切削速度を約 3 倍向上させ

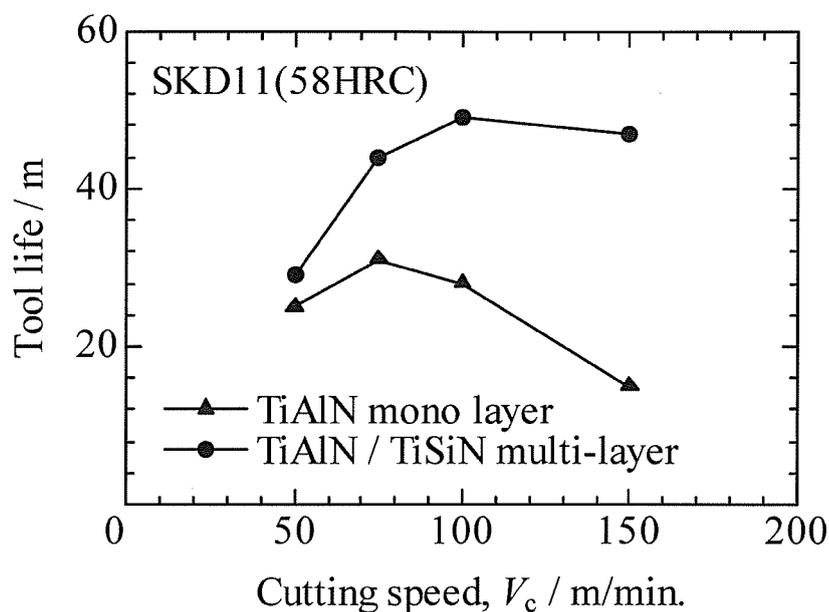


図 4.3 TiSiN 膜の切削速度と工具寿命

ても、工具寿命は 1.6 倍であり、切削加工の高能率化が可能であるといえる。切削速度 50 m/min で使用した場合、TiAlN 膜に対して切削寿命がほとんど向上しなかった理由は、切削速度が低速ほど被削材との接触時間が長くなるため、基材である超硬合金の耐熱性が工具寿命に影響を及ぼしたと推察する。

4.4 まとめ

AIP により Si 含有量が異なる TiSiN 膜を超硬エンドミル表面に被覆し、高硬度鋼の高速切削における工具寿命を従来の TiAlN 膜と比較した。また、TiSiN 膜の優れた特性を発揮するための膜構造についても検討した結果、以下のことが明らかにされた。

- (1) 硬度ならびに耐酸化性に優れた TiSiN 膜は密着性に優れた TiAlN 膜を下層とし積層することによって、SKD11 (58 HRC) を切削速度 200 m/min で切削した場合、夫々単一膜の場合に比較して、最大で 1.6 倍工具寿命が向上した。
- (2) SKD11 (58 HRC) のエンドミル切削加工において、TiAlN 膜は切削速度 75 m/min

で最大寿命 36 m であったことに対し、TiAlN 膜を下層にした TiSiN 膜積層被覆工具は切削速度 100 m/min で最大寿命 49 m であり、切削速度を 1.3 倍にしても工具寿命が約 1.3 倍に向上しており、切削加工の高速化が可能であった。このことは、今後の金型加工方法の改善に貢献できる。

- (3) 高硬度鋼の高速切削では、工具表面に被覆する硬質膜の特性、特に膜硬度が高いことが工具の長寿命化に最も重要である。
- (4) 高硬度鋼の高速切削では、工具表面に被覆する硬質膜の硬度が工具寿命に及ぼす影響が極めて大きい結果は、切削工具に被覆する表面処理の開発指針を示すものである。

参考文献

- (1) 日立ツール商品カタログ 2009～2010, (2009)B72.

第5章 高硬度材の高速切削加工における TiSiN 被覆切削工具の摩耗損傷

メカニズム

5.1 はじめに

モノ作りのコストを低減するためには、加工時間を短縮することが有効な手段である¹⁾。加工時間を短縮するための具体的解決策には、高速・高送り加工による切削時間の短縮、焼入れ鋼の直彫り加工による熱処理レスや、放電加工レスによる工程の削減、廃液を出さないドライ切削等が挙げられる。しかし、これらは切削温度を上昇させるため、工具摩耗の増加という問題を発生させる。具体的には、このような切削環境下では、切削温度が約 800°C²⁾から 1000°C³⁾に達し、工具材料の酸化や軟化が進行する。そこで、硬質で耐熱性に優れた工具材料の開発が重要視されている。

工具に耐摩耗性や耐熱性を付与する手段として、工具表面に PVD (物理蒸着法) により、硬質で耐熱性に優れたコーティング材料を被覆することが一般的である。従来、皮膜の硬度や耐酸化性を改善する切削工具用コーティング材料には TiN や TiCN に Al を添加した TiAlN がある。近年は、結晶粒をナノレベルまで微細化することで、高硬度化と同時に耐酸化性を改善した Si 含有コーティング材料が使用され、切削加工の高能率化、低コスト化に貢献している。

現在実用されている Si 含有コーティング材料には、TiSiN⁴⁾、CrSiN⁵⁾、TiAlSiN⁶⁾、AlCrSiN⁷⁾等が挙げられる。一般的に、Si 含有コーティング材料は高硬度で密着性に乏しいため、工具上に直接被覆されることは少なく、韌性や耐摩耗性、耐酸化性のバランスよい TiAlN コーティング材料を下層 (中間層) とし、その上層に Si 含有コーティング材料を被覆する⁸⁾。

Si 含有コーティング材料は、優れた機械的・熱的特性を示すことが確認されている^{9)~11)}。しかし、従来の研究は静的環境下での機械的特性に関するものであり、Si 含有コーティング

材料が従来のコーティング材料と比較して優れた特性を示す要因を、工具刃先の摩耗現象から究明した研究はない。

本章は、TiAlN コーティング層上に TiSiN コーティング層を積層被覆した切削工具が、高硬度金型鋼の高速切削で優れた耐摩耗性を示すメカニズムを、切削後のコーティング層断面の透過電子顕微鏡による観察結果に基づいて検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 供試試料

切削工具は、すくい角 -6° 、逃げ角 8° 、ねじれ角 52° の 6 枚刃超硬エンドミル (CEPR6080 : 日立ツール株式会社製) を用いた。本工具は、母材の Co 含有量 8 wt%, その他 Cr, TaC を含有する, WC 平均粒度 $0.6 \mu\text{m}$ の WC-Co 系超微粒超硬合金 (NM08 : 日立ツール株式会社製) である。試料として、適切な前処理を施した後に母材表面にアーク放電式イオンプレーティング法により以下の 2 種類のコーティング層を被覆したエンドミルを用意した。一つは、下層に $(\text{Ti}_{0.48}\text{Al}_{0.52})\text{N}$ を $3.4 \mu\text{m}$ 、上層に $(\text{Ti}_{0.80}\text{Si}_{0.20})\text{N}$ を $0.6 \mu\text{m}$ 積層被覆したエンドミル、もう一つは、比較のために $(\text{Ti}_{0.48}\text{Al}_{0.52})\text{N}$ を $4.0 \mu\text{m}$ 被覆したエンドミルである。

表 5.1 は、コーティング材料として用いた TiAlN と TiSiN の機械的特性を示す。表 5.1 中に示すように、TiSiN は、TiAlN と比較して、結晶粒径が微細かつ硬質であり、しかも大気中 900°C 放置後の酸化層厚さが 20% 程度と薄いことから耐酸化性にも優れている。しかし、TiSiN は残留圧縮応力が高いため、残留圧縮応力の低い TiAlN のコーティング層を介して被覆した。

表 5.1 TiAlN 膜と TiSiN 膜の機械的特性の比較

	TiAlN Al/TiAl=0.52	TiSiN Si/TiSi=0.20
Hardness GPa (Nano indentation: $P=49$ mN)	41	56
Oxide layer thickness μm (900°C, 1hr in air)	2.4	0.5
Friction coefficient (Disk: coated cemented carbide; Ball:SKD61)	0.7	0.9
Grain size nm (FE-TEM)	50-100	5-10
Residual stress GPa (Bending method)	-2.1	-5.3

5.2.2 評価方法

被削材は SKD11(60 HRC)を用いた。表 5.2 はその切削条件であり、一般的な高硬度鋼の切削条件としては過酷である。20 m 切削後、切れ刃摩耗部を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。また、日本電子製 JEM-2010F 型透過電子顕微鏡(TEM)および付属の走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用い、加速電圧 200 kV の観察条件で切れ刃摩耗部の軸直角断面の TEM 像と STEM 像を撮影した。さらに、切削後のコーティング層の結晶構造を同定するため、コーティング層内の直径 280~1250 nm 領域の制限視野回折(SAD)パターンをカメラ長 50 cm の条件で撮影した。また、コーティング層内の微小領域の組成を決定するため、1~25 nm 四方の領域を TEM 付属のエネルギー分散型分光分析(EDS)により定量分析した。

表 5.2 切削条件

Work material	SKD11 (60HRC)
Cutting speed V_c	200 m/min
Spindle speed n	8000 min ⁻¹
Feed speed V_f	2000 mm/min
Feed rate per revolution f_z	0.04 mm/tooth
Axial depth of cut a_p	8 mm
Radial depth of cut a_e	0.1 mm
Cutting length L	20 m
Conditions	Dry, Air blowing, down cut
Machining center	BT40, 11kW

5.3 実験結果および考察

図 5.1 は、20 m 切削後の供試エンドミルの刃先部光学顕微鏡写真を示す。図 5.1(b)は、図 5.1(a)中の四角で囲んだ部分の拡大写真を示す。図 5.2 は、図 5.1(b) の四角で囲んだ切れ刃摩耗部の SEM 写真で、図 5.2(a)は TiAlN 膜被覆エンドミル、図 5.2(b)は TiSiN 膜積層被覆エンドミルの場合である。図 5.2 のように、TiAlN 膜被覆エンドミルと比較して、TiSiN 膜積層被覆エンドミルでは、すくい面側のコーティング層が剥離して超硬合金母材が露出したことによる超硬合金母材の摩耗幅(W_s)とコーティング層の摩耗幅(W_c)が小さい。このことは、表層の TiSiN 膜が工具摩耗を抑制したことを意味する。図 5.3 は、供試 TiSiN 膜積層被覆エンドミルの図 5.2(b)中の a-a 破断面における SEM 写真を示す。図 5.4 は、供試 TiSiN 膜積層被覆エンドミルの図 5.2(b)中の a-a 断面における TEM 写真を示す。図 5.4 中の Y 軸より右側が未摩耗領域、左側が摩耗領域、X 軸が切削前のコーティング表面、X' 軸が切削前の超硬合金母材表面である。図 5.5 は、図 5.3 の SEM 写真と図 5.4 の TEM 写真をもとに作成した切れ刃摩耗状態の模式図を示す。図 5.3~5.5 に示すように、切れ刃エッジは切削によって、超硬合金母材表面が約 5 μm 工具軸方向に変形した。さらに超硬合金母材の変形に追従するようにコーティング層も変形しており、このことは、工具の損傷が

コーティング層と超合金母材の摩耗のみならず，変形が関与したことを示す．以下，図 5.4 中の境界摩耗領域 A，中央摩耗領域 B，先端摩耗領域 C の三つの領域に分けて，供試 TiSiN 膜積層被覆エンドミルにおけるコーティング層の損傷状態を検討する．

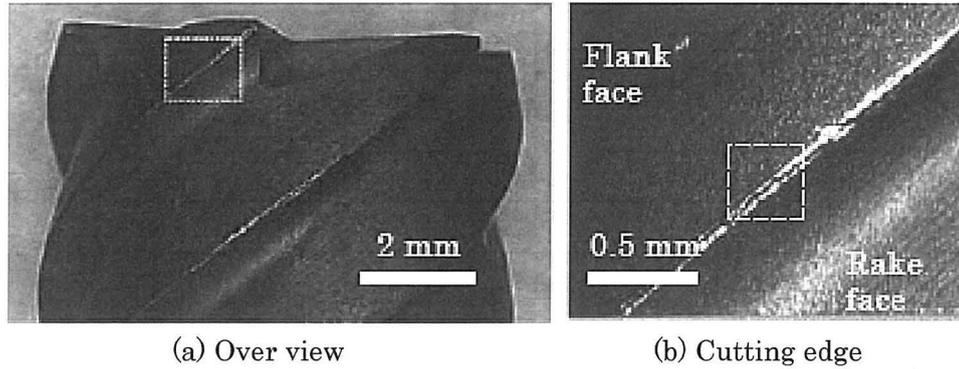


図 5.1 20m 切削後の刃先の光学顕微鏡写真

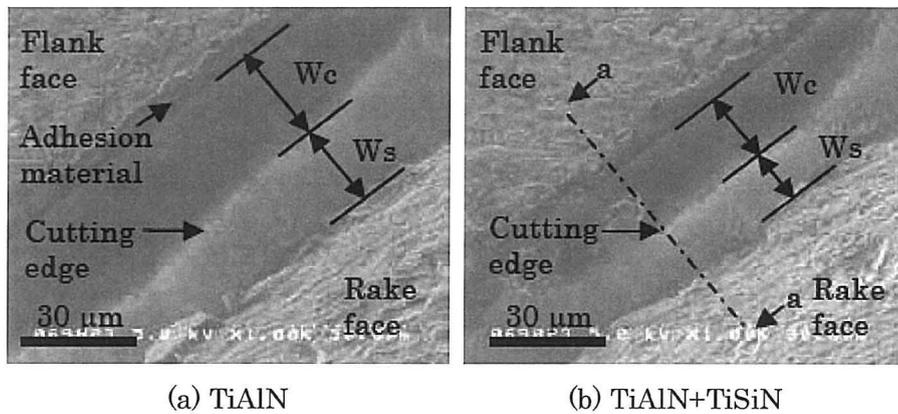


図 5.2 刃先摩耗部の SEM 写真

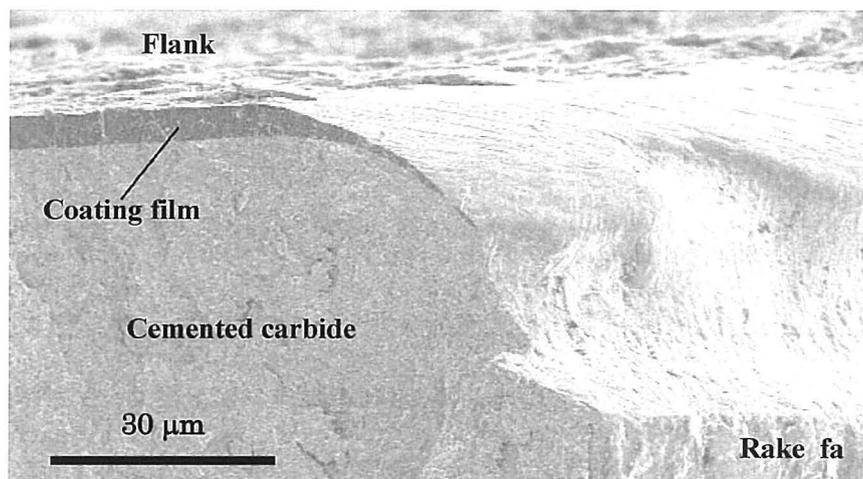


図 5.3 刃先摩耗部 a-a 断面の破断面 SEM 像

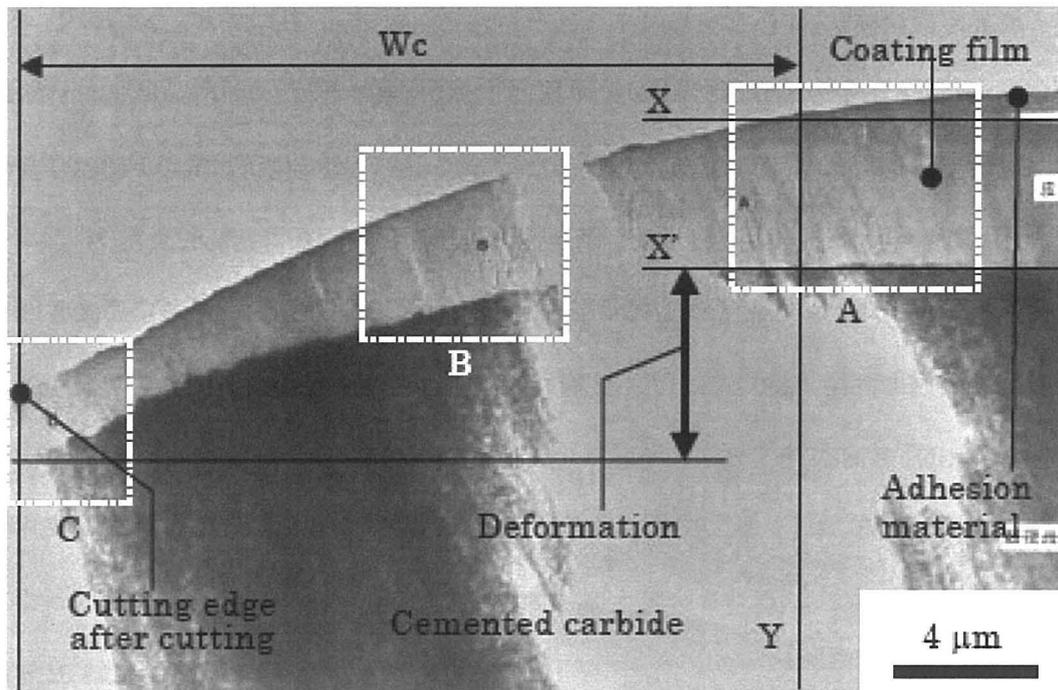


図 5.4 刃先摩耗部 a-a 断面の TEM 像

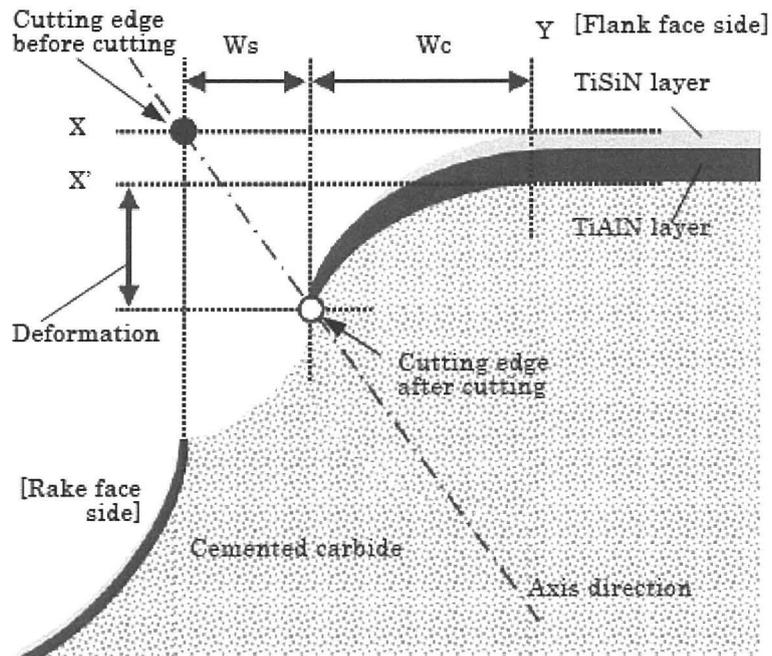


図 5.5 刃先摩耗部の断面模式図

5.3.1 境界摩耗領域

図 5.6 は、図 5.4 中の境界摩耗領域 A の拡大 TEM 写真を示す。図 5.6 中の TiAlN 層内には、超硬合金母材との界面に垂直に成長した幅 500 nm 程度の柱状組織と、超硬合金母材との界面に対して垂直方向に進展したクラック（矢印部）が一部で認められた。

図 5.7 は、コーティング層内の SAD パターンを示し、図 5.7(a)、図 5.7(b)の領域はそれぞれ TiAlN 層内の直径 1250 nm、TiSiN 層内の直径 280 nm である。図 5.7 のように、結晶構造は TiAlN、TiSiN ともに fcc であり TiAlN は [220] が比較的強かった。

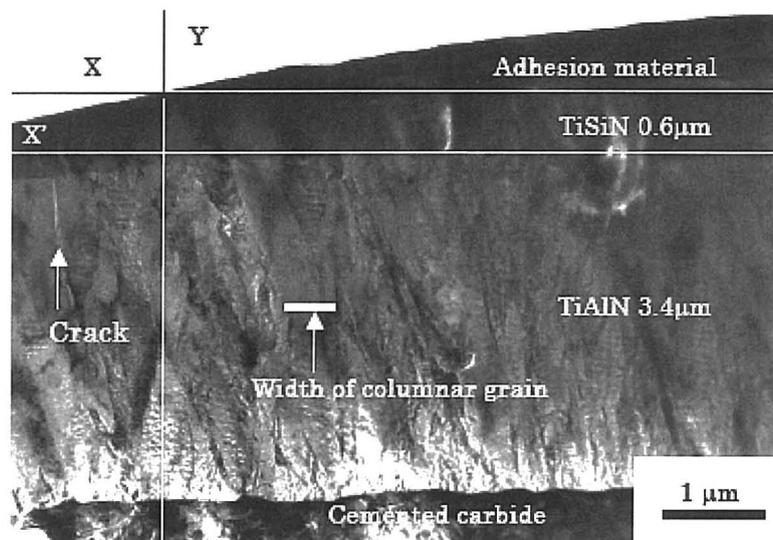
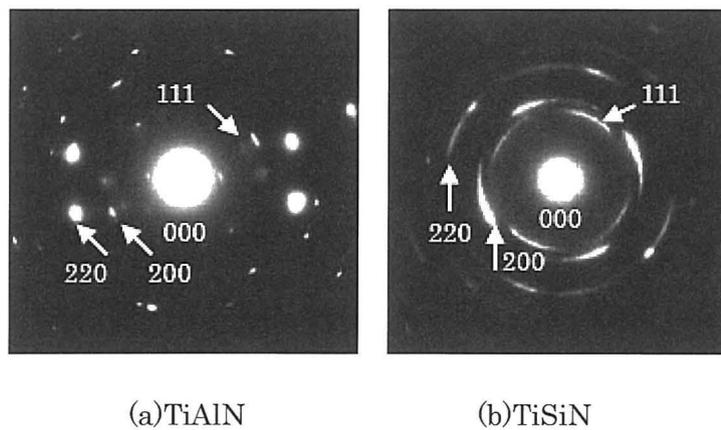


図 5.6 図 5.4 中の境界摩耗領域の断面 TEM 像



(a)TiAlN

(b)TiSiN

図 5.7 図 5.4 中の境界摩耗領域の SAD 回折像

5.3.2 中央摩耗領域

図 5.8 は、図 5.4 中の中央摩耗領域 B の拡大 TEM 写真を示す。上層の TiSiN 層は摩耗が進行し、膜厚は初期の $0.6\ \mu\text{m}$ から $0.3\ \mu\text{m}$ に減少した。また、上層に TiSiN 層が存在していたにもかかわらず、TiAlN 層の厚さが初期の $3.4\ \mu\text{m}$ から $2\sim 3\ \mu\text{m}$ に減少した。図 5.9 は、図 5.8 中の破線で囲んだ TiAlN 層と超硬合金母材との界面近傍の拡大 TEM 写真を示す。図 5.9 のように TiAlN 層内には多数のマイクロクラックが超硬合金母材側との界面から発生しており、これらが図 5.8 に示したクラックに成長したと考えられる。したがって、摩耗中央領域 B では、超硬合金母材との界面から垂直方向に成長した TiAlN 層内のクラックによって柱状組織が傾いたことで膜厚が減少したと推察される。

図 5.10 は、コーティング層内の SAD パターンを示し、図 5.10(a)、図 5.10(b)の領域はそれぞれ、TiAlN 層内の直径 $1250\ \text{nm}$ 、TiSiN 層内の直径 $280\ \text{nm}$ である。図 5.7 と比較して、両層の結晶形態に大きな違いは認められなかった。

TiSiN はその機械的特性から脆性であると考えられたが、TiSiN 層内にクラックは観察されなかった。このことは、TiSiN が硬質のみならず耐クラック能の優れたコーティング材料であることを示唆する。

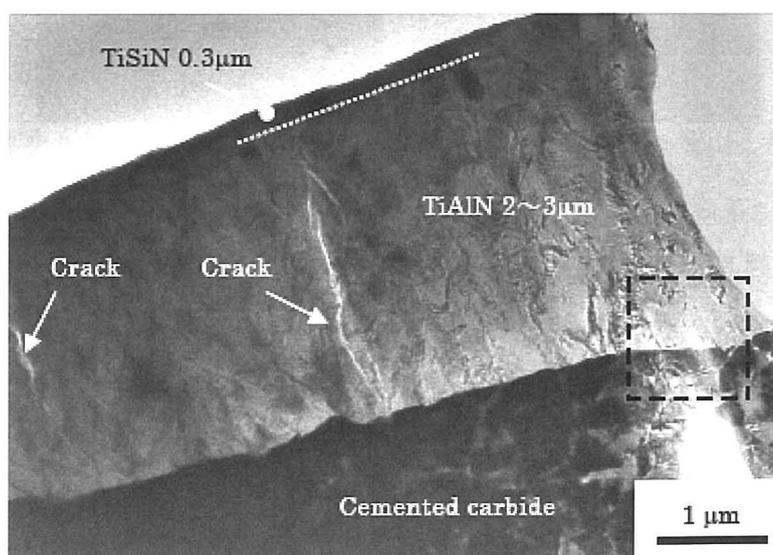


図 5.8 図 5.4 中の中央摩耗領域 B の断面 TEM 像

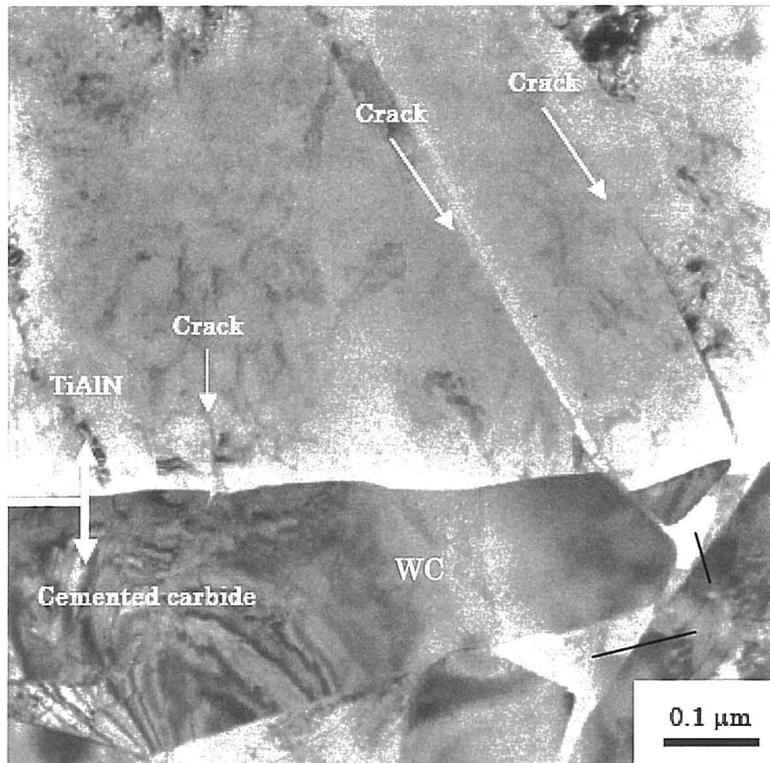


図 5.9 図 5.4 中の中央摩耗領域 B の TiAlN 膜と母材界面の断面 TEM 像

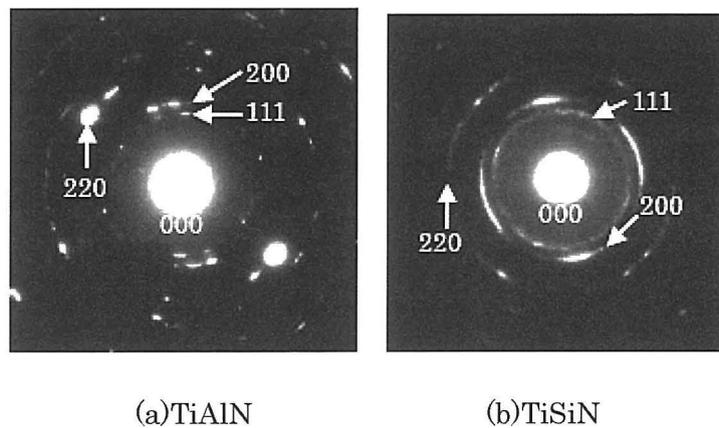


図 5.10 図 5.4 中の中央摩耗領域 B の SAD 回折パターン

5.3.3 先端摩耗領域

図 5.11 は、図 5.4 中の切れ刃エッジ領域 C の拡大 TEM 写真を示す。上層の TiSiN 層は摩耗により消失し、TiAlN 層の厚さも初期の $3.4 \mu\text{m}$ から $1.5 \mu\text{m}$ に減少した。なお、境界摩耗領域 A と中央摩耗領域 B で観察された TiAlN 層内の柱状組織形態は認められなかった。

また、図 5.11 中に破線で囲んだ超硬合金母材内では、WC 粒子が密になっていた。この原因は本章の最後で述べる。

図 5.12 は、TiAlN 層内の直径 1250 nm の領域における SAD パターンを示す。境界摩耗領域 A および中央摩耗領域 B と同じく fcc 相であるが、[220] よりも [200] の方が強く観察され、摩耗の進行に伴って柱状組織の向きが変化し、結晶粒子が微細化したと考えられる。

図 5.13 は、図 5.11 中の切れ刃エッジの表層近傍における TiAlN 層の拡大写真を示す。図 5.13(a)は明視野 TEM 写真、図 5.13(b)は暗視野 TEM 写真、図 5.13(c)は STEM 写真をそれぞれ示す。図 5.13 の矢印部がマイクロクラックであり、図 5.13(a), (b), (c)中の矢印はいずれも同一箇所を示す。図 5.13(b)のコントラストの明暗が矢印部で反転する傾向にあることから、マイクロクラックは結晶粒界に多く存在した。したがって、先端摩耗領域 C の TiAlN 層では、境界摩耗領域 A および中央摩耗領域 B に見られた、超硬合金母材界面に垂直なクラックに加えて、結晶粒子界面にもクラックが発生した結果、TiAlN 層の SAD 回折パターンに示すように柱状組織の向きが変化し、組織が微細化したと考えられる。

表 5.3 は、図 5.13(c)に示す STEM 写真の 50 nm 四方の EDS 分析結果を示す。図 5.13(c)中の白い領域 2 からは Co が高濃度で検出された。これは、超硬合金母材成分である Co が TiAlN 層内に拡散したことを示唆する。拡散した Co は、TiAlN 層内のクラックおよび分断された結晶粒界を介して切れ刃表面に達し、切り屑とともに外部へ流出したと推測される。また、TiAlN 層内への Co の拡散が認められたのは、超硬合金母材界面から成長したクラックに対してのみであり、すべてのマイクロクラックに対してではなかった。これらのことから、切れ刃エッジおよびその近傍における超硬合金母材とコーティング層の変形は、結合相である Co が流出したことによる超硬合金母材の WC 粒子の緻密化による体積減少と TiAlN 層内に発生した多数のクラックによる TiAlN 粒子の変形の結果と推察される。なお、切れ刃エッジおよびその近傍の変形は、摩耗により TiSiN 層 が消滅した領域 C で顕著であ

った。

図 5.14 は、図 5.11 中の切れ刃エッジ近傍におけるコーティング表層の STEM 写真を示す。表 5.4 は、図 5.14 中のスポット 1 と 2 に対応した、直径 1 nm 以下の電子線径の EDS 分析結果を示す。図 5.14 のように、直径数 10 nm 以下の大きさで組成の濃淡が観察された。表 5.4 から、スポット 1 に示す白い領域は Ti リッチ($\text{Ti}_{0.57}\text{Al}_{0.43}\text{N}$)、スポット 2 に示す黒い領域は Al リッチ($\text{Ti}_{0.34}\text{Al}_{0.66}\text{N}$)であった。PVD により得られる TiAlN 膜は非平衡複化合物であり、c-TiN と h-AlN が安定相である⁴⁾。したがって、図 5.14 および表 5.4 に示した結果は、摩耗により駆動エネルギーを得た TiAlN 膜が c-TiN 相と c-AlN 相に分離するいわゆるスピノーダル分解⁵⁾が動的環境の切削加工中でも起こりうることを示唆する。

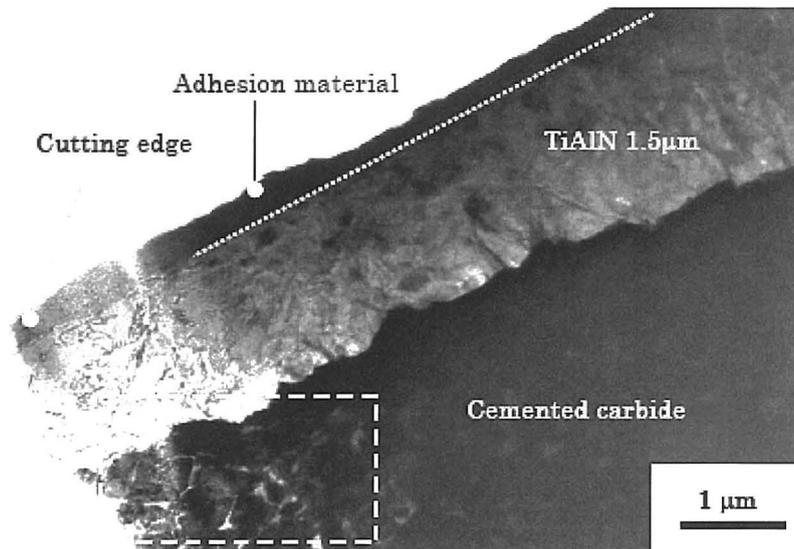


図 5.11 図 5.4 中の先端摩耗領域 C の断面 TEM 像

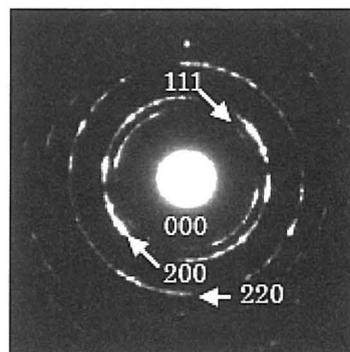
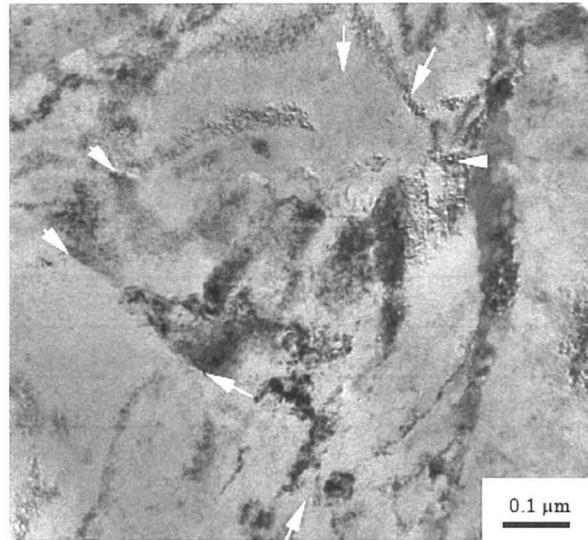
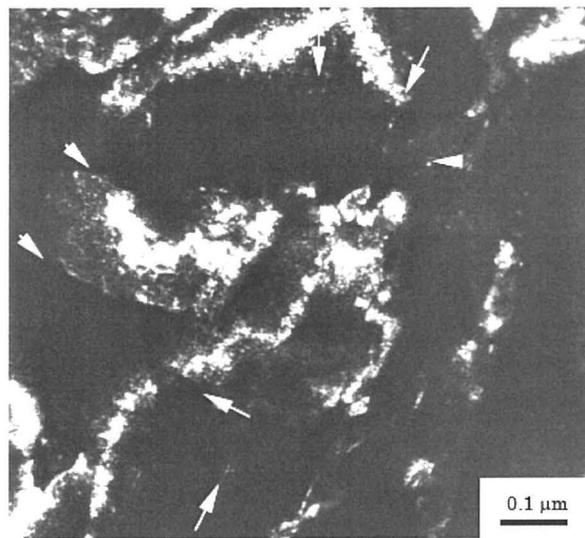


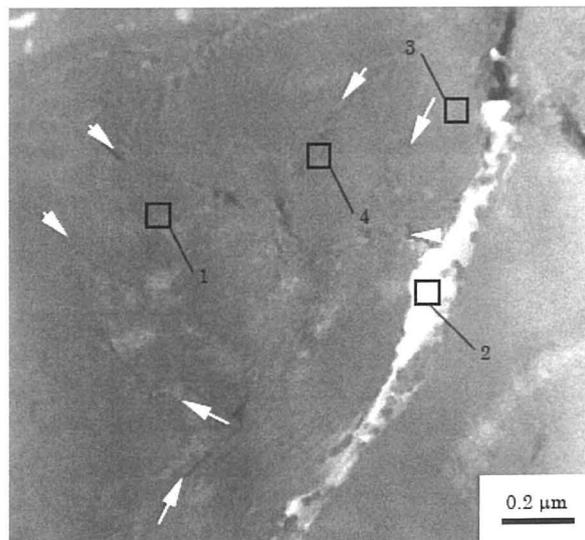
図 5.12 図 5.4 中の先端摩耗領域 C の SAD 回折パターン (TiAlN)



(a) 明視野 TEM 像



(b) 暗視野 TEM 像



(c) STEM 像

図 5.13 図 5.4 中の先端摩耗領域 C の断面 TEM, STEM 像

表 5.3 EDS 分析結果 (図 5.13(c))

Spot No.	Al k- α		Ti k- α		Co k- α	
	Counts	1 σ	Counts	1 σ	Counts	1 σ
1	2122	44	3143	69	0	0
2	432	22	379	39	17329	197
3	4079	63	6330	102	16	10
4	3014	54	4223	83	2	9

表 5.4 EDS 分析結果 (図 5.14)

Spot No.	Al k- α		Ti k- α	
	Counts	1 σ	Counts	1 σ
1	1762	41	4708	85
2	2753	50	2845	66

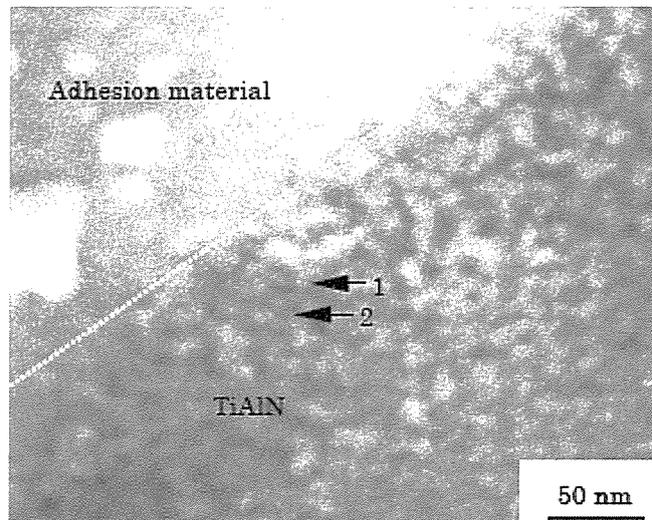


図 5.14 図 5.4 中の先端摩耗領域 C の切れ刃近傍 STEM 像 (TiAlN)

5.4 まとめ

TiAlN コーティング層上に TiSiN コーティング層を積層被覆した超硬エンドミルが高硬度鋼の高速切削で優れた耐摩耗性を示す理由を明らかにするため、切削後のコーティング層断面を、TiSiN 層の境界摩耗領域と中央摩耗領域、および先端摩耗領域の三つに分けて透

過電子顕微鏡により観察した結果、以下のことが明らかにされた。

- (1) 先端摩耗領域における超硬合金母材とコーティング層の摩耗および変形の状態から、硬質なコーティング材料である TiSiN 膜は、耐摩耗効果に加えて、耐クラック能に優れ、工具の耐摩耗性を改善した。
- (2) 切れ刃エッジおよびその近傍では、切れ刃エッジが摩耗のみならず変形によって工具軸方向に後退した。変形の原因としては、TiSiN 層が消滅したことで発生した、超硬合金母材の Co の流出に伴う WC 粒子の緻密化による体積減少、および TiAlN 層に発生した多数のクラックで結晶粒界が分断されたことによる TiAlN 粒子の変形が考えられた。
- (3) 中央摩耗領域の TiSiN 層では、上層に TiSiN 層があるにもかかわらず、TiAlN 層の厚さが減少した。その原因は、TiAlN 層内に発生したクラックによって柱状組織が傾いたことにあると推察された。
- (4) 先端摩耗領域の TiAlN 層内では Al と Ti 成分移動が起こって Al 含有量の異なる TiAlN が存在した。このことは、スピノーダル分解が静的環境下のみならず動的な切削加工でも起こりうることを示唆する。

<参考文献>

- 1) 長森信幸: 機械と工具, 2004年5月別冊, (2004)87.
- 2) 升田雅博, 野上輝夫, 溝渕啓, 長濱司: 精密工学会誌, 66, 11(2000)1745.
- 3) 岡田康孝: 砥粒加工学会誌, 47, 11(2003)581.
- 4) K.Inoue: J.P. Pat., 3248897(2001).
- 5) T.Ishikawa: J.P. Pat., 3388267(2003).
- 6) Y.Tanaka, Y.Yamada and T.Ohnishi: J.P. Pat., 2793773(1998).
- 7) T.Ishikawa, N.Shima: U.S. Pat., 6586122(2003).

- 8) T.Ishikawa:U.S. Pat.,7166155(2007).
- 9) S.Veprek, S.Reiprich : Thin Solid Films, 268 (1995)64.
- 10) F.Vaz, L.Rebouta, B.Almecida : Surface and Coating Technology, 120-121 (1999)
166.
- 11) A.Flink, T,Larsson, L.Sjolen, : Surface and Coating Technology, 200 (2005)
1535-1542.
- 12) R.Cremre, M.Witthaut and D.Neushutz : Metal & Materials Society (1998)249.
- 13) A.Niederhofer, T.bolom, P.Nesladek,: Surface and Coating Technology, 146-147
(2001)183.

第 6 章 結論

6.1 まとめ

高硬度で優れた耐酸化性を示す TiSiN 膜は、高硬度金型鋼を高能率に切削する現在の切削工具用膜として最適な耐摩耗膜であると期待されている。しかし、TiSiN 膜は高硬度を有するが同時に残留圧縮応力が高いため、密着性が悪いという欠点があった。また TiSiN 膜は各種の成膜方法で被覆され、機械的特性、切削性能に及ぼす Si 含有量、およびそのメカニズムに関する研究が十分ではいえなかった。本研究の目的は、PVD（物理蒸着法）のなかでも緻密で密着性の良い膜が得られる AIP（アークイオンプレーティング法）による TiSiN 膜の硬化現象を組織、構造の観点から明らかにし、さらに工具寿命に及ぼす Si 含有量の影響、および TiSiN 膜の工具への最適な被覆形態を明らかにし、高硬度金型鋼の高速切削性能を向上させることである。

第 2 章では、AIP により TiSi 合金ターゲットを用いて、Si 含有量が異なる TiSiN 膜を成膜し、得られた TiSiN 膜の組成、結晶構造、硬度、弾性係数、残留応力、耐酸化性に代表される機械的特性に及ぼす Si 含有量の影響を検討した。その結果、Ti80-Si20 ターゲットによる TiSiN 膜が最大硬度約 56 GPa を示し、それ以上の Si 含有量では逆に硬度が低下した。Si 含有量増加によって結晶粒径の微細化が確認されたものの、結晶粒径と硬度に明確な相関性はなかった。また、格子定数に大きな変化が見られなかったことから、TiSiN 膜の硬化は固溶強化ではない可能性、さらに N 含有量が増加することから、TiSiN 膜内には Si が化合物(Si_3N_4)として存在する可能性を示唆した。TiSiN 膜は、硬度と残留圧縮応力に強い相関性があることから、歪（欠陥導入）により硬化したと推察した。また、TiSiN 膜の耐酸化性の向上は Si 含有量に依存した。

第 3 章では、TiSiN 膜が従来の TiN 膜や TiAlN 膜等の硬質膜に対し、著しく硬化する現象と Si 含有量が多くなり過ぎると、逆に軟化する現象を明確にするために、TiSiN 膜の組織と結晶構

造に及ぼす Si 含有量の影響について TEM による構造解析を行った。その結果、AIP により成膜した TiSiN 膜は、ナノメートルサイズの TiSiN 結晶粒子と結晶粒子内部の Si 含有量に比べ Si が多く存在する TiSiN 界面相が存在し、この TiSiN 膜の硬化と軟化は、TiSiN 結晶粒径とこの界面相の厚さが関与していることを明らかにした。TiSiN 界面相は、立方晶 TiSiN 格子内の固溶限を越えた Si が TiSiN 結晶粒子を取り囲むように粒界に濃化し、TiSiN 結晶粒子の成長を抑制したと推察された。TiSiN 結晶粒子の微細化は TiSiN 膜の硬化の主因となるが、TiSiN 界面相のサイズ(厚さ)が増加すると TiSiN 膜の変形を促進させ硬度が低下する。この TiSiN 結晶粒子内部の Si 含有量に比べ Si が多く存在する TiSiN 界面相は、TEM による電子線回折結果から、非晶質相である可能性が高い。

第 4 章では、TiSiN 膜の切削工具への適用を検討するために、Si 含有量が異なる TiSiN 膜を超硬エンドミルの刃先表面に被覆し、高硬度鋼の高速切削条件で、従来の TiAlN 膜と工具寿命を比較した。また、TiSiN 膜が優れた特性を発揮するための膜構造についても検討した。その結果、硬度ならびに耐酸化性に優れた TiSiN 膜は密着性に優れた TiAlN 膜を下層とすることによって、SKD11 (58 HRC) を切削速度 200 m/min で切削した場合、夫々単一膜の場合と比較して、最大で 1.6 倍に工具寿命が向上した。また、TiAlN 膜は切削速度 75 m/min で最大寿命 36 m であったことに対し、TiAlN 膜を下層にした TiSiN 膜積層被覆工具は、切削速度 100 m/min で最大工具寿命 49 m を示し、切削速度を約 1.3 倍にしても工具寿命が約 1.3 倍に向上し、高硬度鋼の高速切削加工が可能であった。このことは、高硬度金型鋼の切削加工が高速化でき、金型加工方法の改善に貢献できるものである。さらに、高硬度鋼の高速切削では、工具表面に被覆する硬質膜の特性、特に膜硬度が高いことが工具の長寿命化に最も重要であることを明らかにし、切削工具に被覆する表面処理の開発指針を示した。

第 5 章では、TiAlN コーティング層上に TiSiN コーティング層を積層被覆した超硬エンドミルが、高硬度鋼の高速切削で優れた耐摩耗性を示す理由を明らかにするため、切削後のコーティング層断面を、TiSiN 層の境界摩耗領域と中央摩耗領域、および先端摩耗領域の

三つに分けて透過電子顕微鏡により観察した。その結果、先端摩耗領域における超硬合金母材とコーティング層の摩耗および変形の状態から、硬質なコーティング材料である TiSiN 膜は、耐摩耗効果に加えて、耐クラック性にも優れることが明らかとなり、高硬度鋼の高速切削で寿命が向上する。切れ刃エッジおよびその近傍では、上層に TiSiN 層があるにもかかわらず、TiAlN 層の厚さが減少しており、切れ刃エッジが摩耗のみならず変形によって工具軸方向に後退した。変形の原因としては、TiSiN 層が消滅したことで発生した、超硬合金母材の Co の流出に伴う WC 粒子の緻密化による体積減少、および TiAlN 層に発生した多数のクラックで結晶粒界が分断されたことによる TiAlN 粒子の変形が考えられた。TiAlN 粒子の変形は、TiAlN 層内に発生したクラックによって柱状組織が傾いたことであると推察された。さらに、切れ刃エッジ領域の TiAlN 層内では Al と Ti 成分移動が起こって Al 含有量の異なる TiAlN が存在した。このことは、スピノーダル分解が静的環境下のみならず動的な切削加工でも起こりうることが示唆された。

6.2 今後の課題と展望

高硬度鋼の高速切削では、刃先が工具軸方向に塑性変形するため、硬質膜の耐久性が低下する。したがって高硬度鋼の高効率加工を実現するためには、表面処理に留まらず、耐塑性変形に優れた工具材料開発、切削抵抗・振動を低減させる工具形状開発も併せて検討する、総合的な工具開発が今後重要な課題になると考える。

熱処理後の金型鋼を、荒加工から仕上げ加工まで切削加工できる工具の開発は、今後の金型製作の常識を大きく換える可能性がある。現実的に、低切込みで比較的振動の少ない仕上用エンドミルでは可能と考えるが、同時に使用する、荒加工用、穴加工用、タップ加工用工具は、未だ 60 HRC を越える金型鋼を安定して切削加工できるとは言い難い。今後は、高硬度材向け、荒加工用、穴加工用、タップ加工用工具の問題点、現象を明らかにし、最適な工具開発、さらには切削加工方法も併せて開発し、金型製作の常識を変える工具開

発を行う予定である。

謝 辞

本研究は，鳥取大学大学院工学研究科機械宇宙工学専攻小幡文雄教授のご指導のもとに行われたものであります．本論文をまとめるにあたり，終始懇切なご指導とご教示を賜りましたことに深く感謝の意を表します．

本研究を行うにあたり，ご多忙にもかかわらず終始懇切なご指導かつ有益なご助言を賜りました鳥取大学大学院工学研究科機械宇宙工学専攻田中久隆教授，同小出隆夫准教授，同上原一剛助教に心より感謝致します．

本研究をまとめる機会を与えて頂き，懇切且つ有益なご指導とご助言を賜りました日立ツール株式会社代表取締役社長島順彦氏，基盤技術研究センター長井上謙一氏に衷心より誠意を表す次第であります．

また，本研究の PVD 成膜と特性の評価は，成田工場，野洲工場の PVD 担当者，ならびに松江表面改質センター，基盤技術研究センターの皆様のご協力を得て成されたものであります．ここにご指導，ご協力頂きました諸兄に深く感謝致します．

発表論文

A. 本研究に関する論文

- (1) 石川剛史, 小幡文雄, 井上謙一: “高硬度鋼の高速切削における TiSiN 被覆切削工具の摩耗メカニズム”, 精密工学会誌, Vol.75, No.12, (2009) 1439-1443.
- (2) T. Ishikawa, K. Inoue: “Structure and properties of Al-Cr-N and Al-Cr-Si-N coatings prepared by a cathodic arc ion plating method for high-speed cutting applications”, Journal of The Japan Society for Heat Treatment, 49 (2009) 268-271.

B. 本研究に関する解説記事

- (1) 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”: 日立金属技報, 21 (2005) 59-64.

C. 本研究以外の論文

- (1) H. Tanoue, M. Kamiya, S. Oke, Y. Suda, H. Takikawa, Y. Hasegawa, M. Taki, M. Kumagai, M. Kano, T. Ishikawa, H. Yasui, : “Argon-dominated plasma beam generated by filtered vacuum arc and its substrate etchig”, Applied Surface Science, 255 (2009) 7780-7785.
- (2) H. Tanoue, H. Hikosaka, T. Mashiki, S. Oke, Y. Suda, H. Takikawa, Y. Hasegawa, M. Taki, M. Kumagai, M. Kano, T. Ishikawa, H. Yasui, : “Development of Y-Shaped Filtered-Arc-Deposition system for preparing Multielement Composition-Controlled Film”, IEEE Transactions on plasma science, Vol. 37, No.7, July 2009. 1140-1145.

D. 本研究に関する国際発表

- (1) T. Ishikawa, F. Fujii, : “Improvement of the cutting performance of TiSiN coated cemented carbide-tools”, International Conference on Metallurgical Coating and Thin Films 2007, Technical session, San Diego, California, US, Apr. 23-27, 2007.
- (2) T. Ishikawa, K. Inoue, : “High temperature oxidation behaviors of AlCrN and AlCrSiN coatings on cemented carbide”, International federation for heat treatment and surface engineering 2008, Technical session, Kobe, Japan, Oct. 27-30, 2008.

E. 本研究に関する特許出願

- (1) 被覆超硬エンドミル, 特許第 3598035 号 (2000-1-17 出願)
- (2) 耐摩耗皮膜被覆工具, 特許第 3388367 号 (2000-5-23 出願)
- (3) 被覆切削工具, 特許第 3404003 号 (2000-5-23 出願)
- (4) 被覆切削工具, 特許第 3394021 号 (2000-6-30 出願)

- (5) 多層皮膜被覆工具, 特許第 3417907 号 (2000-7-13 出願)
- (6) Multilayer coated cutting tool, US6586122 (2000-7-13 出願)
- (7) Multilayer coated cutting tool, EP1174528 (2000-7-13 出願)
- (8) 硬質皮膜被覆工具, 特許第 3392115 号 (2000-9-19 出願)
- (9) 硬質皮膜被覆工具, 特許第 3404012 号 (2000-9-19 出願)
- (10) 耐摩耗皮膜被覆工具, 特許第 3447052 号 (2001-5-11 出願)
- (11) 耐摩耗皮膜被覆工具, 特許第 3454428 号 (2001-5-11 出願)
- (12) 耐摩耗皮膜被覆工具, 特許第 3481216 号 (2001-5-11 出願)
- (13) 硬質皮膜被覆工具, 特許第 3586216 号 (2001-5-11 出願)
- (14) 耐摩耗皮膜被覆工具, 特許第 3586217 号 (2001-5-11 出願)
- (15) 被覆切削工具, 特許第 3586218 号 (2001-5-11 出願)
- (16) 耐摩耗皮膜被覆工具, 特許第 3699004 号 (2001-5-11 出願)
- (17) 硬質皮膜被覆工具, 特許第 3598074 号 (2001-5-11 出願)
- (18) 被覆切削工具, 特許第 3766003 号 (2001-7-13 出願)
- (19) 硬質皮膜, 特許第 3669700 号 (2002-11-19 出願)
- (20) Hard film and hard film coated tool, EP1422311 号 (2002-11-19 出願)
- (21) 硬質皮膜, 特許第 3640310 号 (2002-11-29 出願)
- (22) 被覆リーマ, タップ, 総形フライス, サイドカッター, 歯切り工具, 特許第 3838569 号 (2003-4-11 出願)
- (23) 硬質皮膜被覆工具及びその製造方法, 特許第 3781374 号 (2003-12-9 出願)