

平成 21 年 5 月 8 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760509

研究課題名 (和文)

ドライマシニングを実現するセラミックス硬質薄膜の創製および微細構造解析

研究課題名 (英文)

Development and structural analyses of hard and wear-resistant thin films for dry-cutting

研究代表者 長谷川 裕之 (HASEGAWA HIROYUKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：60403482

研究成果の概要：

アルミニウム含有量の増加に伴い、(Cr,Al)Nは立方晶から六方晶へ変態し、その近傍において、膜の最大硬度が得られる。本研究では、相変態近傍の組成を有する(Cr,Al)Nに希土類元素および珪素を添加した硬質膜をカソードイオンプレーティング法および高周波マグネトロンスパッタリング法により作製し、耐熱性、耐酸化性、微細構造を中心とした評価を実施した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,700,000	0	2,700,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	180,000	3,480,000

研究分野：硬質薄膜

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：コーティング，非平衡プロセス，X線回折法，原子間力顕微鏡，微細構造，耐酸化性，電子顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 日本の加工の現場では、加工廃液処理が重大問題となっており、上述の処理によりCO<sub>2</sub>の排出および莫大な処理費用の支出が余儀なくされており、エコロジーとエコノミーを両立した機械加工技術の開発は1990年代から現在に至るまで続けられている。

(2) 環境調和型加工法は、エコマシニングを高速化することで解決の糸口を見出すよう

になり、冷風加工・MQL加工・ドライ加工などの手法が開発されている。これらの加工法は、加工範囲の制約、加工油供給の必要性があり、完全なドライ加工を実現するための新しい手法の確立が求められている。

## 2. 研究の目的

(1) 近年、硬質薄膜の分野では、切削時の過酷環境下での膜損傷に対する耐性が常に求められている。さらに、硬質薄膜分野では膜

の熱安定性についての研究が盛んに実施されているが、膜組織に関する検討を中心としており、変態温度を指標とした厳密な検証がなされていない。このような背景を踏まえ、本研究では、相変態領域の組成を有する(Cr, Al)Nにホウ素を添加し、潤滑特性を有する薄膜を作製する。そして、熱安定性および加工性能の評価を通じて薄膜を最適化し、ドライマシニングへの適用を試みる。

### 3. 研究の方法

本研究では、下記の2種の手法を用いて試料を作製しており、その概要を以下に記載する。

#### (1) カソディックアークイオンプレーティング法

膜の緻密性および均質性を維持するため、カソディックアークイオンプレーティング法を用いて試料を作製した。図1に装置の概観を示す。アークイオンプレーティング法では、窒素プラマ中においてイオンと反応性ガスである窒素とのミキシングを行い、薄膜を合成する。一方、基材にはバイアス電圧を印加することで、合成物質を基材上に堆積させた。なお、成膜条件を窒素ガス圧力3.3Pa、アーク電流値100A、バイアス電圧20Vとした。

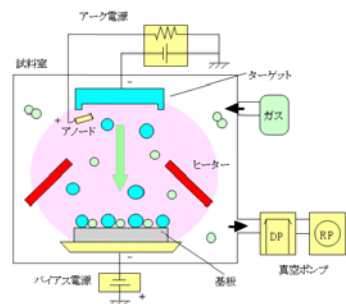


図1 カソディックアークイオンプレーティング法

#### (2) 高周波スパッタリング法

スパッタリング法は、グロー放電下のプラズマを用いた被覆技術の一種であり、金属または合金ターゲットをガスイオンによりエッチ

ングすることを基本原理としている。図2に装置の原理を示す。ターゲットに入射したガスイオンはターゲット内部に侵入し、内部の構成原子に運動エネルギーを与える。この過程において、ターゲット表面に存在する構成原子の結合が切り離され、構成原子の放出が開始される。反応性ガスとして窒素を導入し、クロム系窒化物を作製した。なお、成膜条件を5.0Pa、高周波電源出力200Wとした。

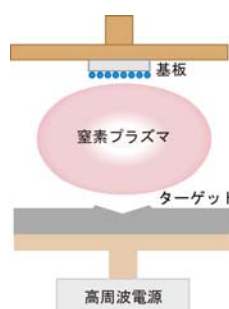


図2 高周波スパッタリング法

### 4. 研究成果

(1) カソディックアークイオンプレーティング法によるクロム系窒化物の作製した。相変態近傍の組成にイットリウム(Y)を添加することにより、膜の耐熱性および機械的性質の改善を試みた。図3に熱処理後のX線回折法の結果を示す。図に示すように、(Cr, Al)Nは、800°Cの真空熱処理後においてCr<sub>2</sub>Nの析出が開始する。一方、(Cr, Al, Y)Nは、1000°CにおいてCr<sub>2</sub>Nが膜中に混在することから、真空環境下ではあるが、既存の膜と比較して良好な耐熱性を有することがわかった。しかしながら、1000°C大気熱処理後には、成膜後のマクロパーティクルが原因となりクラックが発生することが明らかとなっており、工業製品に適用する上で、良好な表面平滑性を有する膜の創製が重要課題であると考えられる。

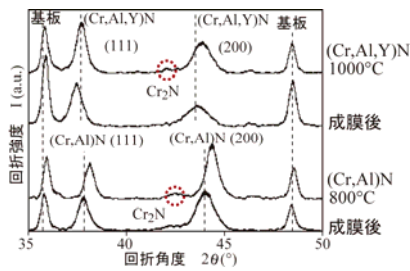


図3 X線回折法の結果

(2) 上述の結果を踏まえ、表面平滑性に優位性のある高周波スパッタリング法により (Cr, Al, Si)N および (Cr, Al, Y)N 薄膜を作製した。作製した膜の原子濃度をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により調べた。(Cr, Al, Y)N の原子濃度は、Cr: 44 at%, Al: 52 at%, Y: 4 at% となり、(Cr, Al, Si)N は Cr: 49 at%, Al: 47 at%, and Si: 4 at% であることがわかった。図 4 に X 線回折 (XRD) 法の結果を示す。ここで、*c*-は立方晶を表している。から、両者ともに立方晶を有することがわかり、微量元素の添加にともなう、相変態または析出は見られなかった。

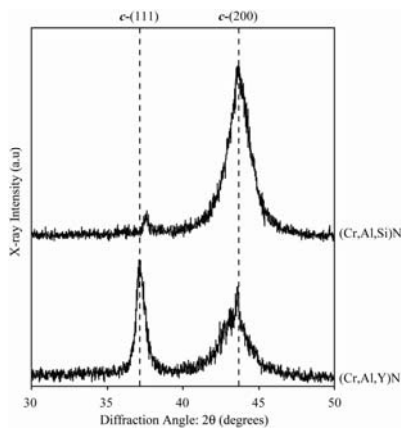


図4: 成膜後の XRD パターン

(3) 図 5 に原子間力顕微鏡 (AFM) による観察結果を示す。(Cr, Al, Y)N および (Cr, Al, Si)N の算術平均粗さ  $R_a$  はそれぞれ 8.1 nm, 6.3 nm となり、最大高さ粗さは、85 nm と 69 nm を示した。スパッタリング法では、Thornton より 3 種のゾーンモデルが提唱されている。

ゾーン 1 は気孔を内在する組織、ゾーン 2 は柱状組織を有し、ゾーン T はゾーン 1 と 2 を両者が内在する組織となる。図に示すように、(Cr, Al, Y)N および (Cr, Al, Si)N の表面性状はゾーン 2 と類似していた。

(4) 酸化物の形成にともなう重量変化を熱重量分析 (TGA) により評価し、硬質膜の酸化挙動を調べた。図 6 に 600 °C から 1000 °C における (Cr, Al, Y)N と (Cr, Al, Si)N の TGA の結果を示す。(Cr, Al, Y)N の重量は、0.03 mg/cm<sup>2</sup> から 0.30 mg/cm<sup>2</sup> まで増加するのに対し、(Cr, Al, Si)N では、0.05 mg/cm<sup>2</sup> から 0.18 mg/cm<sup>2</sup> まで直線的に重量が増加した。このことから、クロム系窒化物へのシリコン添加は、耐酸化性を改善する上で有用であることがわかった。

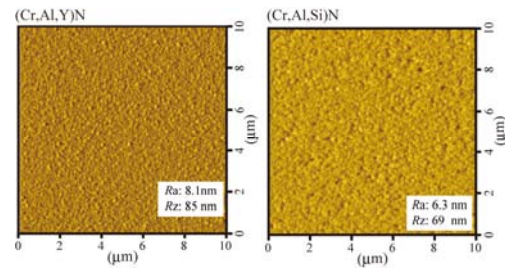


図5: AFM イメージ

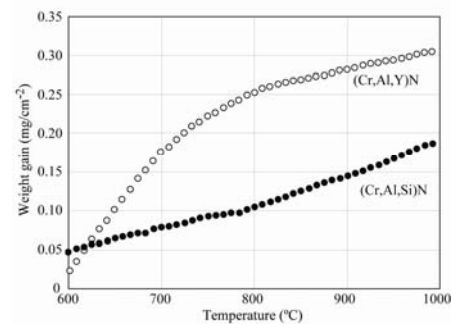
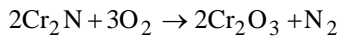


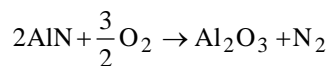
図6 酸化による重量増加

(5) 図 7 に TGA 後の XRD の結果を示す。ここで、*c*-および *h*-はそれぞれ立方晶および六方晶を示す。(Cr, Al, Y)N および (Cr, Al, Si)N の

両者に共通して、Cr<sub>2</sub>N および AlN の析出が熱拡散により生じたことがわかった。さらに、膜上にはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物が形成されており、特に、Cr<sub>2</sub>N および AlN の析出後のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶成長では、次式(1) および(2)の反応式に従うと考えられる。



(1)



(2)

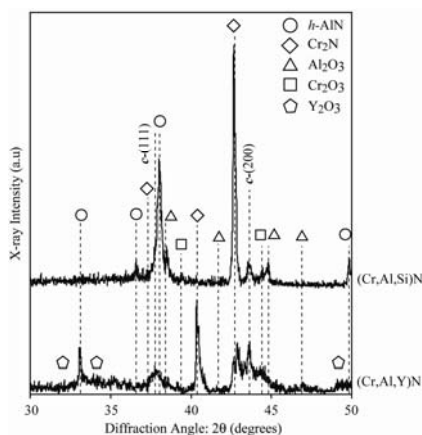


図7 酸化後のXRDパターン

(6) 図8に酸化した(Cr, Al, Y)Nの電子顕微鏡写真および元素分布の結果を示す。ここで、各元素の分布を白色で示している。

(Cr, Al, Y)Nでは、酸素はCr, Al, Yからなる酸化膜に凝集しており、この結果は上述のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の形成と一致している。加えて、Crの元素分布では、白色の度合いが強いため、その他の金属元素に比べ、Crは酸化しやすいことがわかる。

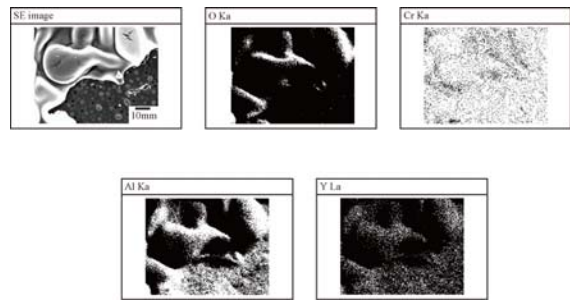


図8 酸化後の(Cr, Al, Y)Nの電子顕微鏡写真および元素分布

(7) 図9に(Cr, Al, Si)Nの電子顕微鏡写真およびEDXマッピングの結果を示す。

(Cr, Al, Y)Nに比べ、(Cr, Al, Si)Nには極めて薄い酸化膜が形成されており、上述のTGAの結果(図7)との対応が見られる。そして、O, Cr, Al, Siは、膜表面に様に分布していることが、分析結果からわかった。

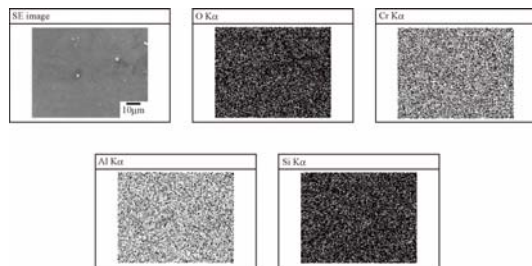


図9 酸化後の(Cr, Al, Si)Nの電子顕微鏡写真および元素分布

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① Hiroyuki Ezura, Koji Ichijo, Hiroyuki Hasegawa, Kenji Yamamoto, Atsushi Hotta, Tetsuya Suzuki, Micro-hardness, microstructures and thermal stability of (Ti, Cr, Al, Si)N films

deposited by cathodic arc method,  
Vacuum Vol. 82, pp. 476-481 (2008), 査  
読有.

- ② Hiroyuki Hasegawa, Kazuhito Ohashi,  
Shinya Tsukamoto, Takashi Sato,  
Tetsuya Suzuki, Characterization of  
quaternary (Cr,Al)N based films  
synthesized by cathodic arc method,  
Surface & Coatings Technology,  
Vol. 202, pp. 786-789 (2007), 査読有.
- ③ Koji Ichijo, Hiroyuki Hasegawa,  
Tetsuya Suzuki, “Microstructures of  
(Ti,Cr,Al,Si)N films synthesized by  
cathodic arc method”, Surface &  
Coatings Technology, Vol. 201,  
pp. 5477-5480 (2007), 査読有.

[学会発表] (計 2 件)

- ① Hiroyuki Hasegawa, Thermal Stability  
and Oxidation Resistance of (Cr,Al)N  
Based Coatings Deposited by Cathodic  
Arc Method, International Conference  
on Metallurgical Coating and Thin  
Films, 2008 年 5 月 1 日, 米国.
- ② Hiroyuki Hasegawa, Characterization  
of quaternary quaternary Cr based  
nitride films synthesized by cathodic  
arc method, International Conference  
on Metallurgical Coating and Thin  
Films, 2007 年 4 月 23 日, 米国.

[図書] (計 0 件)  
該当なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

①名称 : Ti, Cr, Al を基底とする硬質窒化物  
膜及びその製造方法

発明者 : 長谷川裕之, 塚本真也, 大橋一仁,  
権利者 : 同上

種類 : 特許権

番号 : 特願 2009-48170

出願年月日 : 2009 年 3 月 2 日

国内外の別 : 国内.

○取得状況 (計 0 件)  
該当なし

[その他]  
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 裕之 (HASEGAWA HIROYUKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号 : 60403482

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし