

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04180

研究課題名（和文）遷移金属窒化物の相境界に基づく耐摩耗膜の創製および多層構造への展開

研究課題名（英文）Creation of wear resistant coatings based on phase boundaries of transition metal nitrides and development into multilayer structures

研究代表者

長谷川 裕之（Hasegawa, Hiroyuki）

佐賀大学・理工学部・准教授

研究者番号：60403482

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：ニッケル基超合金を代表とする難削材料の切削加工では、難削材料の持つ固有な性質が工具を損傷させ、工具寿命の短命化を導く。本研究では、切削工具の長寿命化および高機能化に寄与する耐摩耗膜の開発を推進した。具体的には、チタンやクロムを含有する遷移金属窒化物の相境界に着目した単層膜を開発し、単層膜の表面機能を体系的に整理した。その後、遷移金属窒化物からなる多層膜の構築を試み、多層構造が機械的性質ならびに熱的性質に与える効果を示した。さらに、目視では判別できない工具の摩耗挙動を切削抵抗のインプロセス測定を通じて捕捉し、工具摩耗との相関を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

切削工具の耐摩耗膜として応用されるセラミック硬質膜の高硬度化は、微細構造の制御により図られてきた。構造制御の代表例である薄膜の積層化は、硬度値の上昇を導く有効手段であることが提言されてきたが、積層膜の設計指針は十分に構築されておらず、難削材加工に適応する耐摩耗膜は実現していない。本研究では、遷移金属窒化物の基礎的特性である微細構造・機械的性質・熱的性質を体系的に分析するとともに、切削性能の評価を実施した。これらの基礎から応用までの研究活動を通じて、切削工具に応用される耐摩耗膜の表面機能の設計に有効な知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：The inherent properties of difficult-to-cut materials such as nickel-based superalloys damage tools and lead to short tool life. In this study, we promoted the development of wear-resistant coatings that contribute to longer life and higher functionality of cutting tools. Specifically, we developed monolayer coatings focusing on the phase boundary of transition metal nitrides containing titanium and chromium, and systematically organized the surface functions of monolayer coatings. Subsequently, we attempted to construct multilayer coatings composed of transition metal nitride coatings and elucidated the impacts of the multilayer structure on the mechanical and thermal properties. Furthermore, the wear behaviors of tools, which cannot be visually detected, were captured via the in situ measurement of cutting resistance, and the correlation with tool wear was clarified.

研究分野：表面工学

キーワード：窒化物薄膜 微細構造 耐摩耗性 耐酸化性 切削抵抗 工具摩耗

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ニッケル基超合金は、航空機エンジンのタービンブレード部材として利用されており、飛行時のガス燃焼により、部材温度は約 1600°C に到達する。エンジンの耐熱温度が 40°C 向上すると、燃費が年間で 1% 改善し、燃料費は 100 億円以上削減されるため、耐熱性を改善した超合金の開発が進められている。高強度材である超合金の切削加工では、摩擦の増大により工具摩耗が進行し、1000°C 以上の発熱が工具と切りくずを吸着させ、工具寿命を著しく短命にする。今後、工具の強度および耐酸化性を向上させ、高寿命・高効率・高精度を併せ持つ加工の実現が望まれている。

工具表面の硬化により摩耗が抑制されることから、耐摩耗膜として応用されるセラミック硬質膜の微細構造を制御し、高硬度化が図られてきた。構造制御の代表例である薄膜の積層化は、硬度値の上昇を導く有効手段であることが数値解析により提言されており、その中で、積層膜の高硬度化の条件として、弾性率差、界面の結合エネルギー、各層の厚み(周期性)、格子定数の整合性、熱膨張係数の整合性を挙げている。

切削工具向けの積層膜の研究開発を俯瞰すると、各層の厚みと硬度値の相関を解明し、切削性能を評価する事例が見られるが、先行研究で示されてきた単層膜の特性を踏まえ、経験則に基づき積層構造を構築しているにすぎず、難削材加工に適應する耐摩耗膜は実現していない。

### 2. 研究の目的

申請者は、遷移金属であるチタン(Ti)と典型元素であるアルミニウム(Al)からなる窒化物膜(TiAlN)の分析を通じて、Al 含有量に依存した相変態の発生とその近傍で最大硬度が得られること示し、結晶粒の微細化が硬度上昇を導くと指摘した。さらに、相変態近傍の化学組成を持つ薄膜への異種元素添加は硬度のみならず、耐酸化性の向上を導くと推察した。

本研究では、遷移金属窒化物の相境界に着目した単層膜を開発し、表面機能を決定づける微細構造(組織・結晶構造・格子定数)・機械的性質(硬度・弾性率・摺動特性)・熱的性質(耐酸化性)を包括的に解明する。上記の単層膜の表面機能を踏まえ、多層膜の構築へと展開し、多層構造の形成が機械的性質に与える効果を探求する。さらに、開発した単層膜・積層膜を実際に切削工具に被覆し、工具に作用する力(切削抵抗)のその場測定を通じて、工具の動的な摩耗挙動に与える表面機能の効果を総括する。これらの研究内容を通じて、耐摩耗膜の設計手法の体系化を図り、過酷切削への応用に向けた知見を得ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 遷移金属窒化物膜の合成

本研究では、高周波マグネトロンスパッタリング法によりクロム系およびチタン系窒化物膜を合成した。薄膜原料であるターゲットの下部に配置した永久磁石が起因する非平衡磁場により、雰囲気ガスとターゲットの構成原子の衝突が誘発されるため、薄膜組織の緻密性に寄与する低圧合成が可能になる。スパッタリング法は、ターゲットの構成元素を雰囲気ガスによりエッチングし、反応性ガスと化合物を形成させ、基板上に薄膜として堆積させる。本手法は、熔融法などの作製法とは異なり、熱力学的非平衡状態で試料を作製するため、合金状態図上に出現しない相・化合物を形成させることができる。

#### (2) 遷移金属窒化物膜の表面分析

##### 遷移金属窒化物の微細構造解析

X 線回折法(XRD)により薄膜の結晶構造・格子定数を分析するとともに、走査型電子顕微鏡により表面構造・断面組織を観察した。さらに、エネルギー分散型 X 線分光法により化学組成を同定した。

##### 遷移金属窒化物の機械的性質

機械的性質の評価のため、硬度値・弾性率をナノインデントにより測定した。ナノインデントーション法では、ダイヤモンド圧子の荷重および押し込み深さを制御し、基板の影響を僅かにして薄膜硬度を測定する。測定時に得られる負荷-除荷曲線から圧子が薄膜に与えた機械の仕事、薄膜の塑性変形に費やされた塑性仕事、除荷時の薄膜の弾性回復を担う弾性仕事を算出した。そして、ボールオンディスク試験機により、試験荷重・摺動距離に対する摩擦係数の変化を調べ、試験後の摩耗深さを表面粗度計により測定した。

##### 遷移金属窒化物の熱的性質

薄膜の酸化挙動を解明するため、動的酸化と等温酸化の観点から分析した。動的酸化試験では、示差熱分析(DTA)により、室温から 1400°C まで昇温させた際の発熱反応を計測し、酸化の進行の温度依存性を分析した。そして、等温酸化試験では、一定温度で試料を保持した際の、酸化物の形成にともなう重量変化を熱重量分析(TGA)により計測し、酸化の進行の時間依存性を分析し

た。

### (3) 切削性能の評価

切削加工では、被削材に切削工具を接触させ、それらの間の相対的な運動によって切削作用を発生させ、必要形状を作り出す。切削加工時には、切削抵抗と呼ばれる力の作用により工具摩耗・工具損傷が促進され、工具寿命に影響を与える。従来の耐摩耗膜の応用研究では、コーティング工具を用いて切削試験を実施し、試験後の工具摩耗を評価しているが、加工プロセス中の耐摩耗膜および工具の摩耗挙動には不明な点が多い。

工具摩耗の遷移を捕捉するため、切削抵抗をインプロセスで測定する手法を構築した。図1に切削抵抗のインプロセス測定の概要を示す。本測定では、被削材の外周を切削する旋削加工を用いており、切削工具と被削材の接触点である切削点では、主分力・背分力・送り分力からなる切削抵抗が作用する。切削工具は、インサートとホルダから構成され、3方向のひずみの検出のため、ホルダにひずみゲージを貼付した。切削試験前にロードセルにより荷重を負荷し、ひずみゲージから出力される電圧を記録し、荷重とひずみの相関を整理した。その後、切削過程において、ひずみゲージが出力する電圧値をデータロガーで記録するとともに、荷重とひずみの相関から電圧値を荷重に変換し、主分力・背分力・送り分力とした。

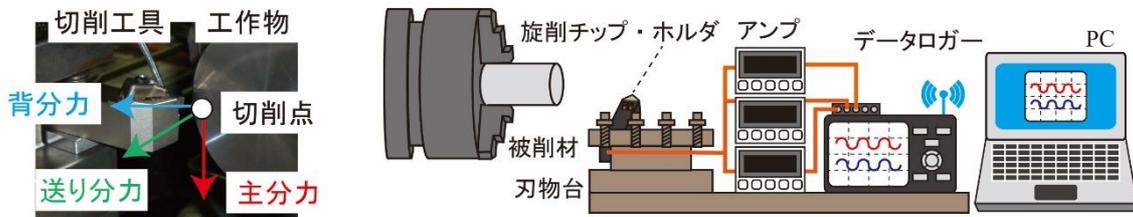


図1: 切削抵抗のインプロセス測定

## 4. 研究成果

### (1) クロム系耐摩耗の表面特性

本項では、 $\text{Cr}_x\text{Al}_y\text{Me}_z\text{N}$  ( $\text{Me}=\text{Ni}, \text{Mo}, \text{W} \cdot X+Y+Z=1.0$ )をSiウエハおよびステンレス基板上に堆積させるとともに、 $\text{Cr}_x\text{Al}_y\text{Me}_z\text{N}$ の微細構造・微小硬度・トライボロジー特性・酸化挙動の解析を通じて、添加元素(Me)が $\text{Cr}_x\text{Al}_y\text{N}$ の表面特性に与える影響を明らかにした。 $\text{Cr}_x\text{Al}_y\text{Me}_z\text{N}$ はCrNの結晶構造である立方晶を形成し(図2(a))、立方晶の格子定数はCrAlNiNでは0.415nm、CrAlMoNでは0.421nm、CrAlWNでは0.420nmを示した。CrAlNiNとCrAlMoNは平均摩擦係数が0.2~0.4であるのに対し、CrAlWNは0.6まで摩擦係数が上昇することが確認された。微小硬度は、CrAlNiNで20.9GPa、CrAlMoNで31.1GPa、CrAlWNで30.9GPaを示し、添加元素種に依存して硬度の変化が見られた(図2(b))。さらに、摩擦摩耗試験後の摩耗深さを表面粗度計により測定したところ、高硬度である薄膜の摩耗深さが低減した(図2(b))。昇温過程における動的酸化の挙動を示差熱分析および熱重量分析により解明した。900°C~1400°Cにおいて、酸化に関連する複数の発熱ピークが出現した。発熱反応に対応して、CrAlNiNの重量は1400°Cで約19%まで増加した。CrAlMoNの重量は約900°Cまで増加し、その後一定の値を維持し、CrAlWNでは、1100°Cまで約6%増加した。CrAlMoNおよびCrAlWNでは、酸化物形成から1400°Cまでの昇温過程において、酸化物が固体から蒸気に昇華するため、両膜の質量増加率はそれぞれ約-24%、-3%まで減少した。

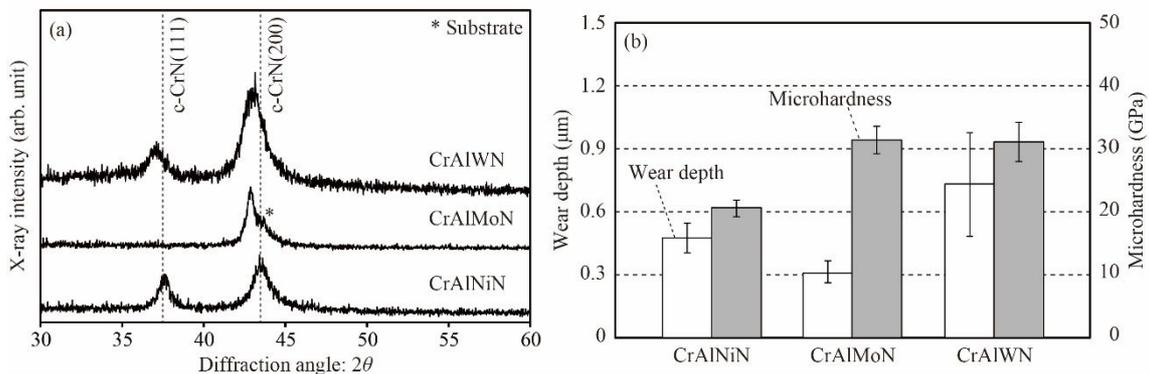


図2: クロム系耐摩耗膜の(a) XRDパターンおよび(b) 硬度・摩耗深さ

### (2) チタン系耐摩耗膜の表面特性

$\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}$ 系コーティングは切削工具への被覆を応用範囲としており、さらなる工具の長寿命化のために、優れた耐摩耗性が要求されている。本稿では、耐摩耗性コーティングへの応用を見据え、高周波マグネトロンスパッタリング法により $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}$ にタングステン(W)を添加した $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{W}_z\text{N}$  ( $X+Y+Z=1.0$ )を合成し、耐摩耗特性を解析した。 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{W}_z\text{N}$ は、Zの値に依存せず立

方体構造の固溶体を形成し、 $Ti_xAl_yN$  に W 原子が固溶することにより、立法構造の拡張が生じ、格子定数が変化した。ナノインデント法により得られる荷重-変位曲線から硬度測定時の弾性変形および塑性変形の比率を算出した。 $Ti_xAl_yN$  への W 原子の添加により塑性仕事が増加し、対応して硬度が 24GPa から 37GPa まで上昇した。摺動試験時の  $Ti_xAl_yW_zN$  の平均摩擦係数は同程度であったが、微小硬度と弾性率の比率を制御することにより摩擦深さを低減できることを示した。耐酸化性の評価では、室温から 1400 °C までの昇温実験を実施した。DTA では、昇温過程において複数の発熱反応と吸熱反応が検出され、発熱反応は酸化現象、吸熱反応は昇華現象であることを明らかにした(図 3(a))。上述の 800 °C ~1000 °C において検出されて発熱反応に対応して  $Ti_xAl_yW_zN$  の重量は増加し、1200°C 付近の吸熱反応に対応して熱重量は減少した(図 3(b))。

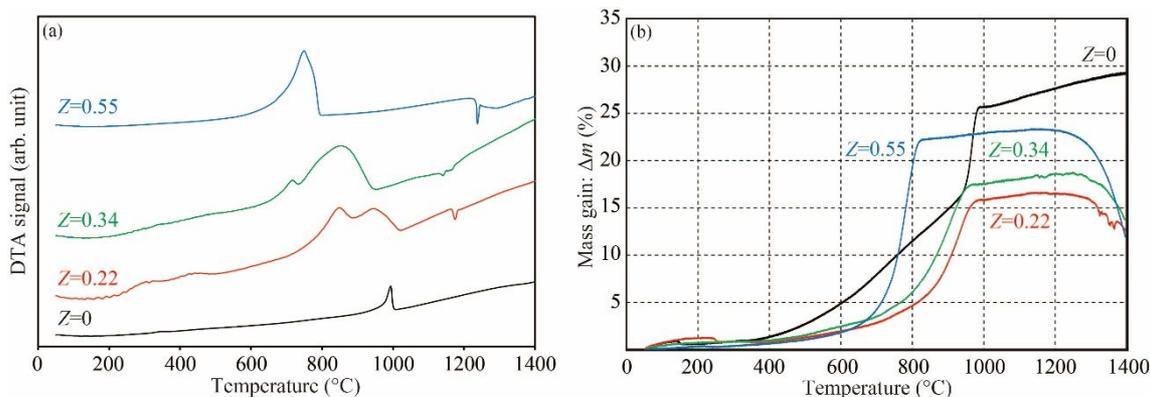


図 3: チタン系耐摩耗膜( $Ti_xAl_yW_zN$ )の耐酸化性 (a) DTA および(b) TGA

### (3) チタン系窒化物およびクロム系窒化物からなる積層膜の表面特性

相境界の化学組成を持つ  $TiAlSiN$  および  $CrAlSiN$  からなる積層膜を Ti-Al-Si および Cr-Al-Si 合金ターゲットを用いて高周波マグネトロンスパッタリング法により作製した。本項では、単層膜である  $TiAlSiN$  および  $CrAlSiN$  を比較対象とし、積層膜である  $TiAlSiN/CrAlSiN$  および  $CrAlSiN/TiAlSiN$  の微細構造・硬度・トライボロジー特性・耐酸化性について分析した。

走査型電子顕微鏡により単層膜および積層膜の断面組織を観察した(図 4)。 $TiAlSiN$  および  $CrAlSiN$  の観察結果では、 $TiAlN$  および  $CrAlN$  への Si 添加により、非晶質相が薄膜内部に形成され遷移金属窒化物膜の典型的な構造である柱状構造が消滅することがわかった。また、積層膜の観察結果では、積層膜を構成する  $TiAlSiN$  と  $CrAlSiN$  の界面が明確に形成され、二層からなる積層膜の構築を確認した。

SUS304 ボールを用いた摩擦試験において、 $TiAlSiN/CrAlSiN$  の摩擦係数は 0.4~0.6、 $CrAlSiN/TiAlSiN$  の摩擦係数は 0.3~0.5 を示し、最小摩耗深さ 0.2 $\mu m$  が  $CrAlSiN/TiAlSiN$  で観測された。上述のトライボロジー特性に関連して、 $CrAlSiN/TiAlSiN$  において最大硬度は 44.8GPa が得られた。

昇温過程における酸化現象の熱分析を実施した。 $TiAlSiN$  の発熱ピークは、1019°C および 1147°C に出現し、 $CrAlSiN$  では 1384°C に顕著な発熱ピークが見られた。また、800°C から 1000°C の雰囲気温度で一定に保持し、熱重量の変化を計測した。各温度において  $CrAlSiN$  の重量は  $TiAlSiN$  のそれに比べ小さいことから、耐酸化性を向上させるためには、 $CrAlSiN$  を最表面とする積層膜の構築が有効であると考察した。

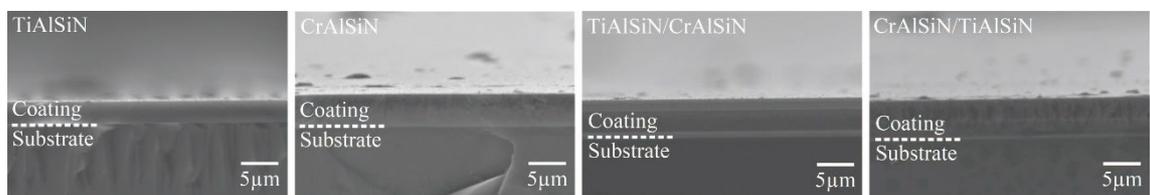


図 4: 単層膜および積層膜の断面組織

### (4) 切削性能の評価

加工過程における切削抵抗の遷移

本項では、 $CrAlN$  および  $CrAlSiN$  を WC-Co 工具に被覆し、切削抵抗のインプロセス測定を実施した。図 5 に切削抵抗の測定結果を示す。未被覆である WC-Co の主分力は、切削距離の増加とともに 350N を超えたが、 $CrAlN$  の被覆により 250N まで減少し、さらに、 $CrAlSiN$  を被覆した工具では 230N まで低減させることができた(図 5(a))。背分力および送り分力の測定結果(図 5(b)・(c))においても主分力と類似する傾向が見られた。

切削試験後の工具の摩耗状態を走査型電子顕微鏡により観察した。WC-Co 工具では、被削材の凝着が起因する構成刃先が形成され、逃げ面摩耗幅は 40 $\mu m$  程度となった。それに対して、 $CrAlN$  では、

僅かではあるが構成刃先が形成され、逃げ面摩耗幅は約 35 $\mu\text{m}$  を示した。本試験において、切削抵抗が小さく、被削材との凝着が抑制され、逃げ面摩耗幅が 30 $\mu\text{m}$  を下回ったのは CrAlSiN であり、上述の切削抵抗のインプロセス測定の結果(図 5)との整合性が得られた。

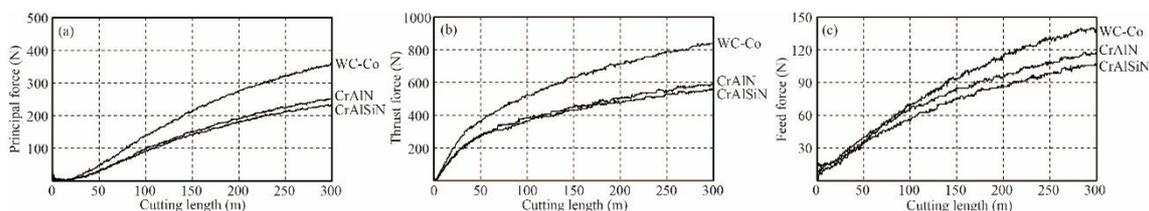


図 5: 切削抵抗の遷移 (a)主分力 (b)背分力 (c)送り分力

#### 単層膜および積層膜を被覆した工具の摩耗評価

本項では、単層膜(TiAlSiN・CrAlSiN)および積層膜(TiAlSiN/CrAlSiN・CrAlSiN/TiAlSiN)を被覆した切削工具を用いて切削試験を行った。図 6(a)に切削試験後の工具の観察結果を示す。TiAlSiN および TiAlSiN/CrAlSiN を被覆した工具の刃先には、被削材の凝着が要因になる構成刃先が形成されたのに対し、CrAlSiN および CrAlSiN/TiAlSiN では、構成刃先は観察されなかった。

切削工具の逃げ面摩耗幅は(図 6(b))、未コーティングでは 138 $\mu\text{m}$  を示したが、CrAlSiN/TiAlSiN を被覆することで最小値である 13 $\mu\text{m}$  に減少した。以上より、CrAlSiN を最表面として、積層構造を構築することで、被削材の凝着が抑制され、耐摩耗性の向上に寄与すると結論づけた。

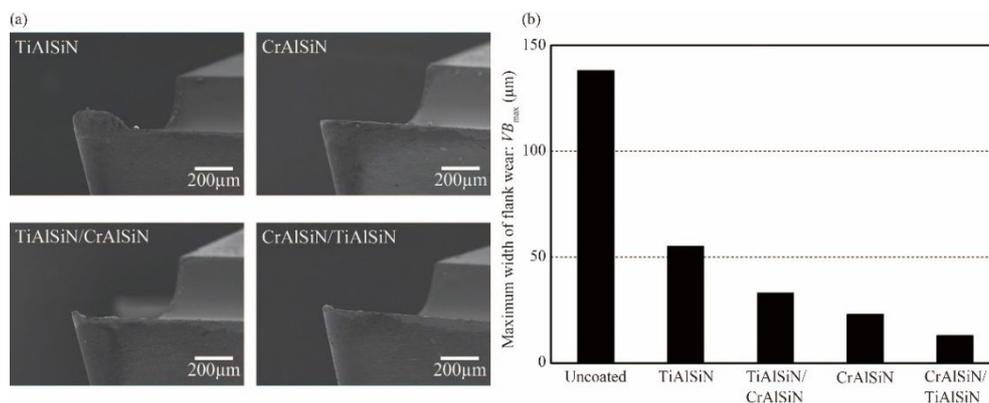


図 6: (a) 工具摩耗の様子および(b)逃げ面摩耗幅の測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 HASEGAWA Hiroyuki	4. 巻 73
2. 論文標題 Application to Cutting Tools and Wear Behaviors of Protective Surface Coatings for Cutting Edge	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Surface Finishing Society of Japan	6. 最初と最後の頁 86 ~ 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4139/sfj.73.86	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 HASEGAWA Hiroyuki, TSUTSUMI Yutaro, NAKAI Yuji, SASAKI Katsuma, KITAMIKA Yudai	4. 巻 74
2. 論文標題 Mechanical, Oxidative Properties, and Wear Behaviors of CrAlSiN Coatings Applied on Cutting Tools	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of The Surface Finishing Society of Japan	6. 最初と最後の頁 156 ~ 162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4139/sfj.74.156	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 寺戸章人, 三角将広, 北御門雄大, 長谷川裕之
2. 発表標題 窒化チタンアルミニウム耐摩耗膜の薄膜特性に与えるタングステン添加効果
3. 学会等名 精密工学会 九州支部 学生Web講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 堤 祐太郎, 佐々木 勝麻, 長谷川裕之
2. 発表標題 多元系窒化クロム耐摩耗膜の開発および切削工具への応用
3. 学会等名 精密工学会 九州支部 第22回学生研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森 啓矩, 宗 智里, 長谷川裕之
2. 発表標題 相境界に基づく窒化クロムアルミ系耐摩耗膜の創製
3. 学会等名 精密工学会 九州支部 第22回学生研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堤祐太郎, 佐々木勝麻, 長谷川裕之
2. 発表標題 相境界近傍の化学組成を有する多元系窒化クロムアルミ系コーティングの開発
3. 学会等名 精密工学会 九州支部講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒木海渡, 中井勇志, 長谷川裕之
2. 発表標題 パルスアークプラズマ法により合成したSi含有CrAlN耐摩耗膜の表面特性
3. 学会等名 精密工学会 九州支部講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 進藤楓真, 寺戸章人, 長谷川裕之
2. 発表標題 パルスアークプラズマ法により合成した窒化チタンアルミ系硬質膜の耐摩耗機能
3. 学会等名 精密工学会 九州支部講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩井勇太郎, 南島智揮, 長谷川裕之
2. 発表標題 パルスアークプラズマ法によるニッケル含有窒化クロムアルミ耐摩耗膜の創製
3. 学会等名 精密工学会 九州支部講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------