

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560124

研究課題名(和文)酸化物系保護膜(Belag)の付着機構解明とアクティブ活用法の開発

研究課題名(英文)Clarification of adhesion mechanism of oxide protective film (Belag) and development of active utilization method

研究代表者

臼杵 年 (USUKI, Hiroshi)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：10176670

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：Belag(酸化物系保護膜)生成界面について調査し、以下の主要な成果が得られた。

Belag生成は、切削中に発生する熱起電力を原動力として選択的に摩耗面に反応層を介さずに、Ti化合物に直接付着することがわかった。このことがTi化合物を持たない超硬K種に生成しない理由である。しかし切削時間が経過するとFeOが層状に界面に集中し、拡散反応を生じ、摩耗進行に繋がる。MnSを含有するCa脱酸鋼では、Belag生成界面にCaS層を生じ、FeOの集中を防止し、長寿命化が図れる。コーティングの結晶方位やミネラル水ミストにより凝着に差異が見られた。非鉄系材料を含めて凝着低減方法としての可能性が見出された。

研究成果の概要(英文)：It has been investigated for Belag (oxide protective film) formation interface, and the utilization of the results has been considered. Major following results were obtained.

1. It was found that Belag adhere without the reaction layer on the worn surface selectively by thermoelectromotive force generated during cutting, and adhere directly to the Ti compounds. This is why it does not form on the carbide K grade. Then, FeO is concentrated at the interface when cutting time becomes longer, leading to wear by diffusion reaction. 2. When machined the Ca deoxidized steel, including MnS, CaS layer occurs in Belag bond interface. As the result, tool life prolongation will be possible by preventing the concentration of FeO. 3. Differences were observed in the adhesion by the mineral water mist machining and the crystal orientation of the coating film. Potential as a method for reducing adhesion of workpiece has been found, including non-ferrous materials that results in severe adhesion.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：工作機械・生産工学 Belag 工具摩耗抑制

1. 研究開始当初の背景

最近の加工分野では、高能率加工と自然環境の保全や作業環境の改善といった環境問題などに対応した加工技術が求められている。現在、小径ボールエンドミルによる実用的な高速ドライ形状加工が金型材料を中心に可能になっている。また時間当たりの油剤使用量が数 cc から数十 cc の MQL 加工（ミスト加工）も数多く研究され、深穴ドリル加工やエンドミル加工、ホブ加工などで有益な成果が得られている。申請者もこれまで高速断続切削や雰囲気制御加工、酸化物系保護膜生成による工具摩耗抑制などドライ加工を中心に研究を行っている。その流れの中で酸化物を利用した加工法の提案を行っている。酸化物の利用の中には酸化物系保護膜の生成も含まれる。酸化物系保護膜 (belag) は、1960 年代に Opitz が Ca 脱酸鋼切削時に超硬 P 種の摩耗面上に見つけて以来、炭素鋼の快削化手法の一つとして脱酸調整快削鋼として利用されてきた。しかし、炭素鋼以外の合金鋼などでは非金属介在物を添加（成分調整）すると材料特性に影響を与えたりとかの理由で利用できていない。また非鉄系の材料でも従来の方法では利用できない。その代表的なものがチタン合金である。チタン合金は、以前から軽量、高比強度、高耐食性という特性から航空・宇宙分野を中心に使用されてきたが、一般の生活用品からスポーツ、自動車、医療分野までその用途は拡大しつつある。工具メーカーもチタン合金の需要拡大を睨んでチタン合金加工用の新工具の開発を課題として取り組んでいる。このような材料で保護膜生成が利用できるようになれば、画期的な加工方法となる。

2. 研究の目的

以下の 6 項目を本研究の目的とした。

①コーティング工具における複合酸化物系保護膜生成時の工具-Belag 界面付近の Fe 元素 (Fe 酸化物) の挙動を明らかにし、工具の摩耗機構を検討する。②コーティング工具と超硬 P 種での保護膜生成機構および摩耗機構の相違を明らかにする。③保護膜とコーティング膜との界面で生じる再結晶化、元素拡散を遅らせる方法について、材料添加元素およびコーティング材料、さらには外部的方法（通電）について検討し、知見を得る。④保護膜の外部供給法として、ミネラル水ミストの効果について保護膜生成を生じない標準炭素鋼を用いて保護膜生成条件（ミネラル成分など）を探索する。⑤より効率的にミストを吸着される方法（帯電ミストおよび工具の電極化）の効果および溶存酸素量（酸化物を生成し易い雰囲気）の影響を調べる。⑥合金鋼や非鉄系難削材料に対して④⑤と同様の検討を行い、可能性の検証を行う。

3. 研究の方法

以下の 2 項目を並行して実施した。

1. 複合酸化物系保護膜生成時における工具-Belag 界面付近の Fe 元素の挙動

本実験は、これまでの実験経緯から旋削と正面フライスで Ca 脱酸鋼、標準鋼を中心に以下の項目について検討した。

- ① これまでの実験結果から想定される複合酸化物系保護膜の生成機構と工具（コーティング）摩耗機構を切削初期からある程度の切削時間まで補足実験を行い確認した。
 - ② 超硬 P 種について実験を行い、摩耗機構を含めた保護膜生成について相違があるかどうか検討した。また保護膜の生成に電位的作用が関与していることが想定されるので、電流付与の効果についても検討した。
 - ③ コーティング材料の結晶方位を変化させた（コーティング条件にて調整）工具を試作し、Belag の付着状況の変化を工具摩耗を中心に調査した。
 - ④ 加工後の工具摩耗面をマイクロビームでの元素分析をし、元素分布の状況の把握、保護膜と工具表面との境界部を TEM 分析した。
 - ⑤ 複合酸化物系保護膜とコーティング膜の界面で生じる再結晶化、元素拡散を遅延させる方法を界面の観察結果から考案し、試作工具による試みを行った。さらには本研究ではこの複合酸化物系保護膜に着目して、この保護膜生成により工具と被削材の直接接点を防いで拡散摩耗・凝着を防止して工具寿命を延長する環境対応型加工法を提供することを目的としている。
- らに通電の効果についてもその影響を調査した。

2. ミネラル水ミスト加工による複合酸化物系保護膜の生成

鉄系標準材料および非鉄系材料（チタン合金および超耐熱合金）を用意し、各種コーティング工具で正面フライス加工時に各種ミネラル水によるミスト加工を行って付着状況、摩耗状況を評価した。

- ① 各コーティングへの複合酸化物系保護膜の生成について摩耗量の比較を行う。また酸素吹込みにより溶存酸素を増やして（酸化しやすい雰囲気）、さらにミスト粒子の帯電および工具の電極化による吸着効果を向上させてその効果を調査した。
- ② 工具摩耗面への付着状況を確認するために、摩耗面の元素分析を行って、酸化物系保護膜生成の確認を行った。

4. 研究成果

図 1 に各工具で各被削材を旋削した際の 1.5km 切削した時点の工具摩耗量を示す。いずれのコーティング工具も S45C-Ca、さらに S45C-Ca+S と摩耗量が小さくなっている。

図 2 に S45C-Ca を 7 分間切削した TiSiN コーテッド工具の断面を取り、Belag 付着界面

部分を SEM および TEM 観察した結果と電子回折結果および界面付近の面分析結果を示す。SEM 像 (a) を見ると、Belag とコーティング膜との界面が非常に明りょうであることがわかる。TEM 像および電子回折像 (b) を見ると、Belag はアモルファスであり、界面には原子配列の乱れはほとんど見られず、界面に反応層を生成することなくコーティング膜に密着していることがわかる。また面分析結果から、Belag は Ca, Al, Si, Mn の酸化物で構成され、その中に Fe の酸化物が点在していることがわかる。

図 3 に 9 分間切削したときの分析結果を示す。7 分のときと異なり、Belag 界面付近が結晶化して界面が不明りょうになっており、界面での原子配列に乱れが見られ、拡散反応を生じていることがわかる。また面分析結果から Al, Ca という高融点の酸化物を構成する元素が減少し、Fe が層状に分布している。このことから、Belag の融点 (再結晶化温度) が下がり、Belag 内の結晶化が生じたものと考えられる。

一方 TiBON コーテッド工具では、9 分時点でも再結晶化は発生していなかった。これは

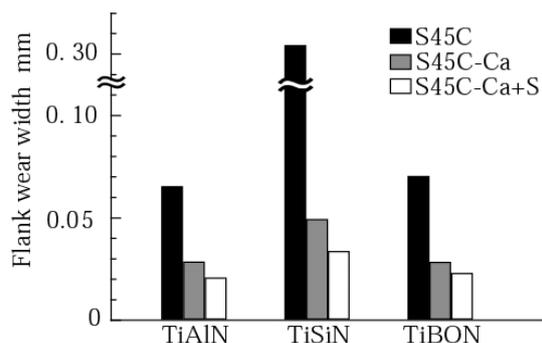
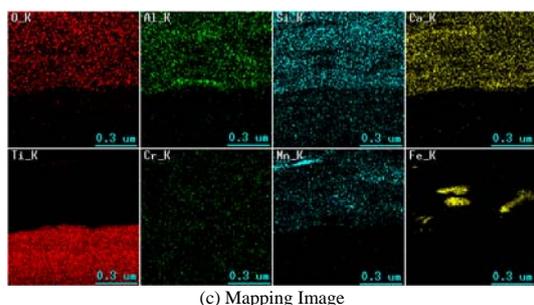
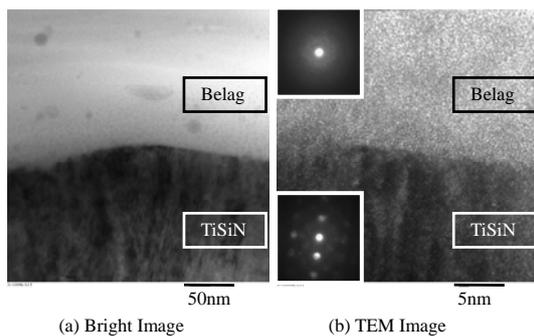
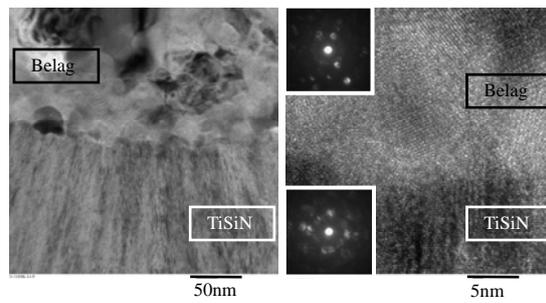


Fig.1 Flank wear of tested coated tools in turning carbon steels (V=300m/min, f=0.2mm/rev, d=0.5mm, L=1.5km)

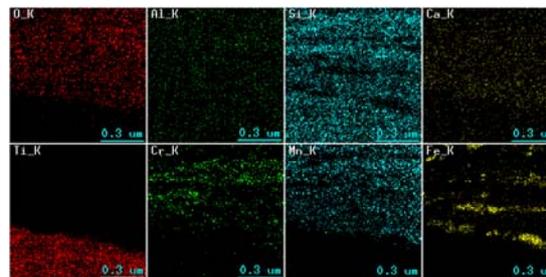


Work: S45C-Ca, Tool: TiSiN coated carbide
V=300m/min, f=0.2mm/rev, d=0.5mm, T=7min

Fig.2 Analysis results of interface between belag and coated film



(a) Bright Image (b) TEM Image



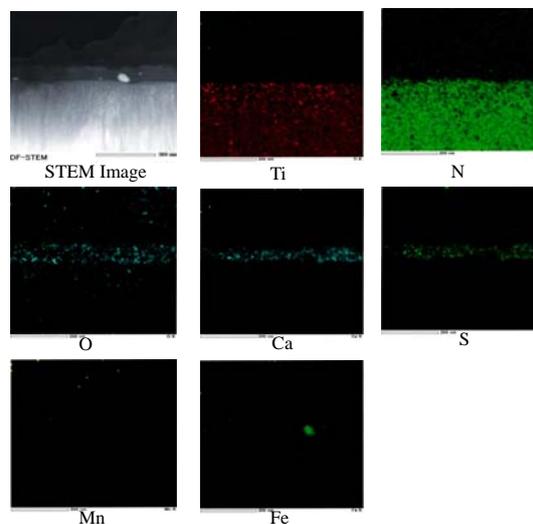
(c) Mapping Image

Work: S45C-Ca, Tool: TiSiN coated carbide
V=300m/min, f=0.2mm/rev, d=0.5mm, T=9min

Fig.3 Analysis results of interface between belag and coated film

TiBON コーティング工具で切削した場合、切削温度が低いことに起因すると考えられる。またコーティング工具では、切削開始 10 秒で Belag 膜が形成され、7 分切削時点 (Fig. 2) と同じ界面の状況となっていた。

図 4 および 5 に S45C-Ca+S を TiSiN コーティング工具で切削した場合の各切削時間での Belag 生成界面の分析結果である。Fig. 1 に示すように MnS 添加の S45C-Ca+S を切削すると摩耗量がさらに低下する。その界面には、両図に身われるように Belag 側界面に CaS の硫化物層が形成されている。この硫化物層の形成により Fig. 5 に示すように 15 分切削しても界面への Fe (FeO) の集中は発生していない。これは FeO と硫化物の親和性が低いことに起因する。しかがって、Belag 生成時の工具工具摩耗原因である FeO の界面への集中を防止する手段として硫化物の利用が考え



Work: S45C-Ca+S, Tool: TiSiN coated carbide
V=300m/min, d=0.5mm, f=0.2mm/rev, T=10 s, Dry

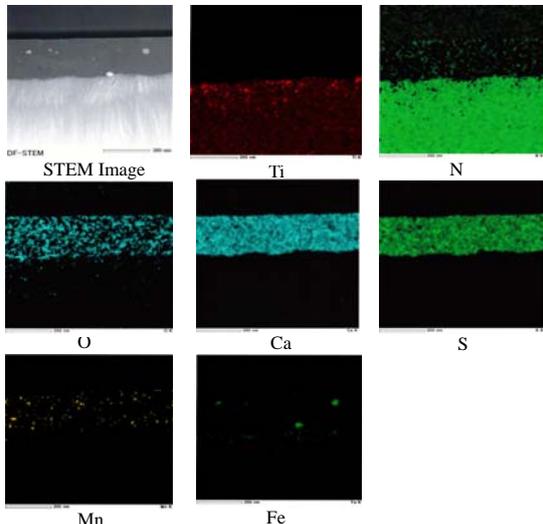
Fig.4 Elements mapping result of interface Belag and coated film when machined Ca oxidized steel containing with MnS

られる。(融点は、FeO が 1350°C, CaS が 2400°C)

図6~9は、Belag生成がコーティング工具で確認されている被削材(Ca脱酸鋼とAl添加ねずみ鉄鉄)を超硬P10種で切削し、Belagが生成したと確認できた時点でその生成界面をTEM分析した結果である。なお、切削時間10sでは、コーティング工具ではBelagの生成を確認できたが、超硬P種では、FeもしくはFeOの付着は確認されたが、Belagの付着生成は確認できなかった。

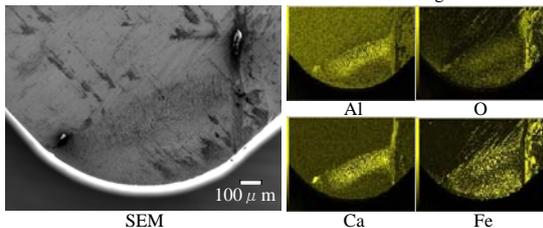
図6および7にCa脱酸鋼を1分間切削した時の結果を示す。図6からCa, Alを主成分とするBelag膜が形成されていることがわかる。この付着生成部の断面をとってTEM観察した結果が図7である。なお、元素マッピングデータは省略している。図から、結合剤のCoにはFeの拡散が認められ、Feの凝着を介してBelag膜が付着している。またWC粒子もFe(Co)の凝着を介してBelag膜が付着している。一方、Ti系複炭化物(Ti-W-C)には直接Belag膜が付着していることがわかる。

図8, 9は同様のことをAl添加ねずみ鉄で行った結果である。Al, Siを主成分とするBelag膜が生成している。また同時にMnSの分布も認められる。図9のSTEM像を見ると、Ca脱酸鋼と同じ状況が確認できる。結合剤のCoにはFeの拡散とCoおよびWC部にはFe層を介してBelag膜が凝着しており、Ti-W-C粒子には直接Belag膜が付着している。これらのことから、超硬P種には、Belag膜が直接



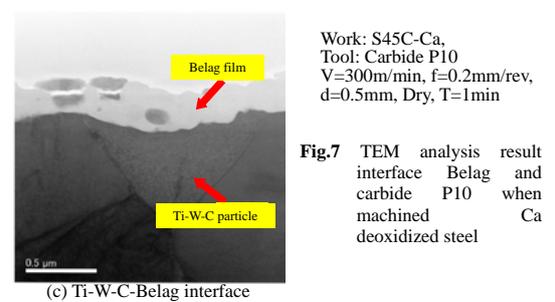
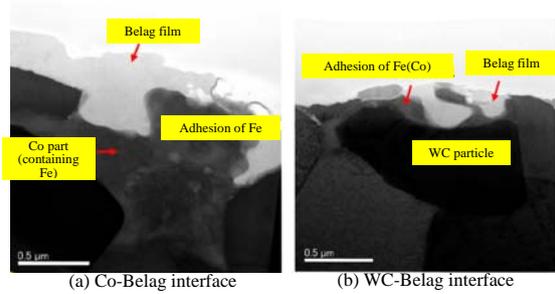
Work: S45C-Ca+S, Tool: TiSiN coated carbide
V=300m/min, d=0.5mm, f=0.2mm/rev, T=15 min, Dry

Fig.5 Elements mapping result of interface Belag and coated film when machined Ca deoxidized steel containing with MnS



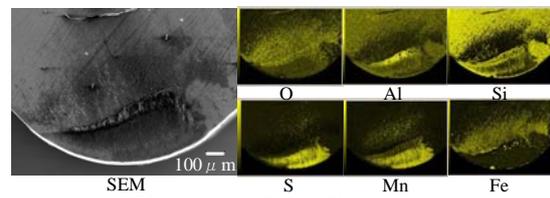
Work: S45C-Ca, Tool: Carbide P10
V=300m/min, f=0.2mm/rev, d=0.5mm, Dry, T=1min

Fig.6 Element analysis result on tool surface by EDS when machined Ca deoxidized steel with carbide P10



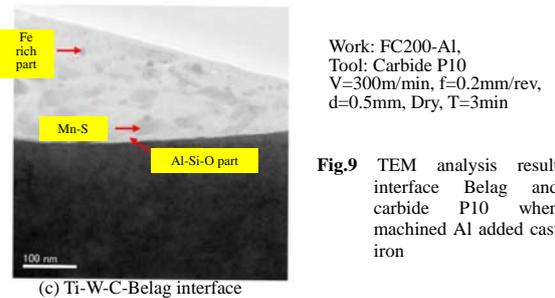
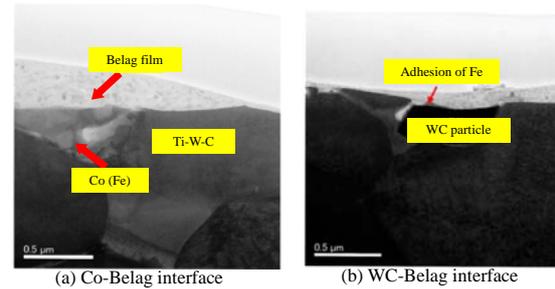
Work: S45C-Ca,
Tool: Carbide P10
V=300m/min, f=0.2mm/rev,
d=0.5mm, Dry, T=1min

Fig.7 TEM analysis result interface Belag and carbide P10 when machined Ca deoxidized steel



Work: FC200-Al, Tool: Carbide P10
V=300m/min, f=0.2mm/rev, d=0.5mm, Dry, T=3min

Fig.8 Element analysis result on tool surface by EDS when machined Al added cast iron with carbide P10



Work: FC200-Al,
Tool: Carbide P10
V=300m/min, f=0.2mm/rev,
d=0.5mm, Dry, T=3min

Fig.9 TEM analysis result interface Belag and carbide P10 when machined Al added cast iron

付着している部分とFeを介して付着している部分があり、スポット接合された状態で、緻密なTi化合物で構成されたコーティング材料の面接合状態とは、自ずと付着強度、安定性に劣ると考えられる。また複炭化物を持たない超硬K種(WC-Co系)ではBelag膜が付着しない理由は、BelagはWCやCo上にはFeを介して凝着するため工具上に留まれないと考えられる。さらに、ねずみ鉄ではBelag生成領域にMnSの分布が認められたが、前述したMnS添加のCa脱酸鋼のようにBelag付着界面に硫化物(CaS)層は見つめられず、Belag膜内に粒状にMnSが存在している。CaOをBelag中に含むかどうかで生じたものと考

えられ、硫化物による Belag 膜の安定化に関して貴重な知見と思われる。さらに硫化物層を工具表面に持たせて、積極的に Belag 生成の安定化を図るため、WPC を用いて MoS で処理したコーティング工具を 2 種類用意した。しかし、硫化物層の厚みが薄かったためか、未処理工具と差が見られなかった。そこで、電子ビームを用いて条件の最適化を含めて再検討を継続して行っている。

ところで、Belag 膜の短時間での形成の原動力には切削中に発生する熱起電力が関与している可能性が考えられる。そこで、設定切削条件で発生する熱起電力の平均値を測定し、その電圧を順方向および逆方向に付与した。図 10, 11 に 2 種類のコーティング工具で付与電圧値および印加方向を変更した時の摩耗進行状況を示す。いずれも、傾向として熱起電力と順方向に印加すると工具寿命が延び、熱起電力を打ち消す方向に印加すると工具摩耗が増大する結果が得られた。このことから、熱起電力の方向では工具側が+極であるので、介在物が何らかの理由でマイナス帯電して、引き寄せられることが Belag 形成に関与していると考えられる。なお、さらに電圧を上げた場合については、継続して調査する。

次に、コーティング膜の結晶方位を (111) および (200) に配向するようにバイアス電圧を 40, 100, 150V と変えて TiAlN の成膜を行った。40V で (200) 配向リッチ、150V で (111) 配向リッチとなり、100V はその中間の混合状態である。以前の検討で TiBON に対して (111) 配向の方が (200) より凝着に関しては多い結果が得られている。同様に TiAlN コーティングで結晶方位を変更した。Belag の生成はいずれの工具でもなされたが、

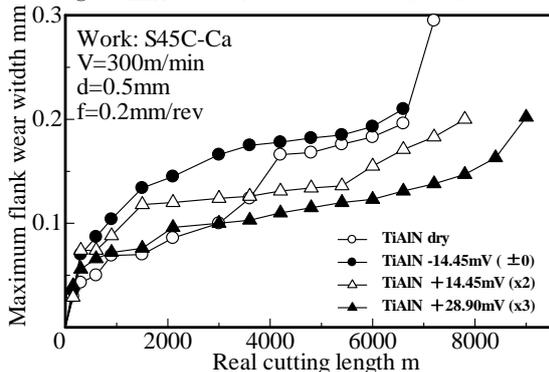


Fig.10 Cutting performance of TiAlN tools

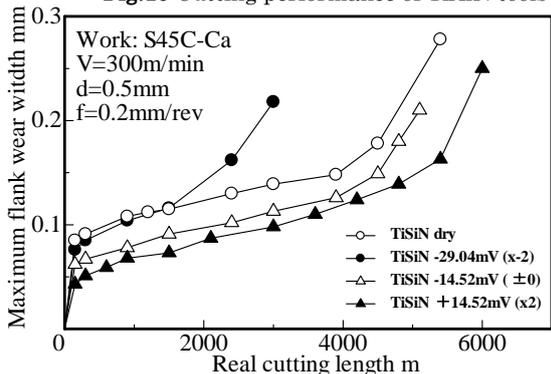


Fig.11 Cutting performance of TiSiN tools

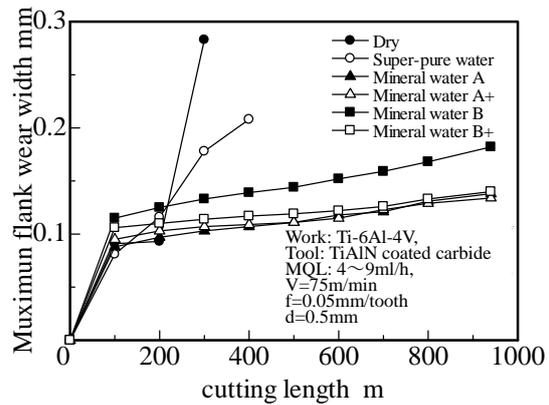
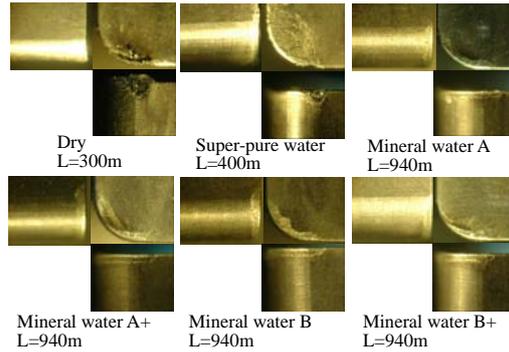


Fig.12 Wear progress curves when machined titanium alloy with mineral water MQL



Work: Ti-6Al-4V, Tool: TiAlN coated carbide
MQL: 4~9ml/h, V=75m/min, f=0.05mm/tooth, d=0.5mm

Fig.13 Wear patterns of TiAlN coated tool when machined titanium alloy with mineral water MQL

付着元素の分布には 40V と 150V で違いが見られた。

最後に、ミネラル水ミスト加工を標準 S45C (Belag 生成のための介在物を含有していない) の加工に対して正面フライス加工を行った。比較のために超純粋によるミスト加工も行った。またミストの工具表面への付着を促進するために帯電ミスト (マイナス帯電)、工具の電極化の試みを行った。現在までのところ標準鋼に対して帯電ミストを含めて成果が得られていない。検討を継続していく予定にしている。しかし、Ca 脱酸鋼に対してミネラル水ミストを試したところ、工具寿命が低下するミネラル水が見つかった。これは高融点の酸化物成分が生成され、Belag の融点が増したことが理由として考えられ、ミネラル成分で Belag 構成成分に変化を与える、ミネラル成分で Belag 膜の生成の可能性を見出すことができた。ただし、高速加工時には回転工具の風圧により外部供給ミストが吹き飛ばされてしまう現象が生じた。この対策の工夫が必要で、継続して検討する。

一方、非鉄材料の切削に適用した。ここで生じる現象の期待は、保護膜の形成あるいは酸化による酸化膜の形成である。現段階では、後者の期待が大きい。被削材は、Ti-6Al-4V と Inconel718 の正面フライス切削に対して行った。

図 12 は、Ti-6Al-4V の結果である。図からミネラル水 MQL の結果は乾式および超純水を使用した MQL に対して優位性が認められる。また「+」記号は酸素吹込みによって溶存酸

素を上げたものであるが、ミネラル水 B においては吹込みを行った方が摩耗進行が緩やかになっている。しかし、ミネラル水 A では変化は見られなく、3 者がほぼ同等の摩耗進行である。これはミネラル水 A が温泉水でもともと溶存酸素が高かったことが原因と推察される。図 13 に、そのときの摩耗形態を示す。ミネラル水 MQL によって切込み境界部の凝着損傷が大きく軽減されていることがわかる。図 14 に Inconel718 に対して同様のことを行った結果をしめす。なお酸素吹込みについては大きな効果が見られなかったものでここでは省略した。図から、ミネラル水 A を使用した場合が最も摩耗進行が遅くなっている。図 15 にミネラル水 A と超純水の場合の工具すくい面を元素分析した結果である。SEM 写真からわかるように、ミネラル成分の有無によって明らかに凝着の様子が変化している。しかしミネラル成分は工具表面で明確に検出されていない。ミネラル成分もしくは酸化が、この工具表面への被削材の凝着に何らかの影響を与えたことは明白であり、その理由を含めて継続して検討する。

さらに、Belag の付着機構について、当初は TiC 等が大气中酸素により酸化して TiO もしくは TiO₂ になり、反応層を介して凝着していると解釈していた。本研究を含めて付着界面を可能な限り境界付近の元素分析を行ったが、工具側表面に酸化物を検出するには至らなかった。極表面 (1 原子層) に生成している可能性は否定できないが、現在の TEM の

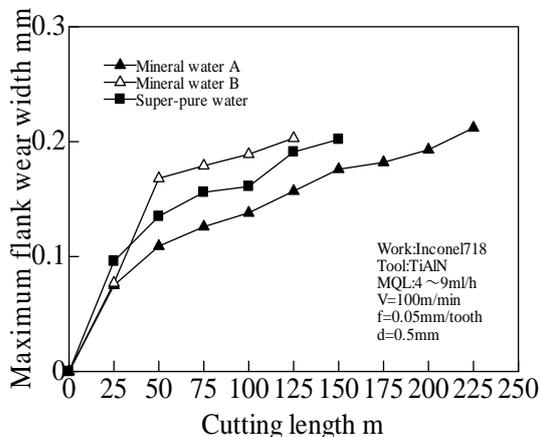
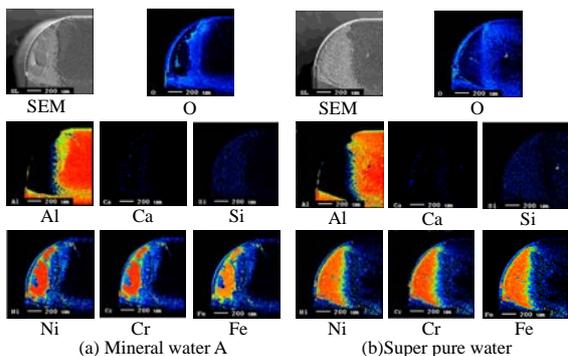


Fig.14 Wear progress curves when machined super alloy with mineral water MQL



(a) Mineral water A (b) Super pure water
Work: Inconel 718, Tool: TiAlN coated carbide
MQL: 4~9ml/h, V=100m/min, f=0.05mm/tooth, d=0.5mm
Fig.15 Elements analysis results when machined super alloy with mineral water MQL

分解能では限界と判断される。これらの検討結果から、現在のところ Belag は、工具材料の上に原子間力により付着しており、工具材料に含まれる付着可能な化合物の原子間隔 (格子定数) には適正範囲があると新規に考えるに至った。現在このことを裏付けるためのデータを収集している。

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 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

① Teruyuki Matsui, Hiroshi Usuki, Masahiro Yoshinobu, Shogo Nakashima, Kana Morishita, Kenichi Inoue, Takashi Kano, Makoto Haritani, Masahiro Hagino, Yasuo Yamane; Behaviour of MnS on Belag Formation and Observation on Carbide Tool, International Conference on Machining, Materials and Mechanical Technology (JSPE), 2014.9.1-4, NTUH International Convention Center, 発表予定および Key Engineering Materials 誌へ投稿予定

② Ryoga SHIOTSU, Hiroshi USUKI, Syogo NAKASHIMA, Kazuyuki KUBOTA, Masakazu ISAKA, Takashi KANO, Makoto HARITANI, Yasuo YAMANE, Observation of Belag Formation on Coated Tools by TEM, 10th Int. Conf. on Progress of Machining Technology (JSPE), 2012.9.25, Tsubame-Sanjo Regional Industries Promotional Center

[その他]

ホームページ等

<http://kenchiku-seisan.jp/publics/index/21/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

臼杵 年 (USUKI Hiroshi)

島根大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：10176670