

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18932

研究課題名（和文）工具の超長寿命を実現する自己潤滑性トライボロジーハードコーティングの創成

研究課題名（英文）Development of self-lubricating tribology hard-coating showing a long tool life

研究代表者

須藤 祐司（Sutou, Yuji）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：80375196

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：摩擦摩耗によるエネルギー損失を低減するには、トライボロジーコーティングの耐摩耗性と低摩擦係数の両立が不可欠である。本研究では、工具の超長寿命化及びエネルギー損失低減を実現する自己潤滑性トライボロジーハードコーティングの創成を試みた。その結果、高い硬度を有するTiMoCは、摩耗酸化によるMo酸化物の自己形成潤滑により低摩擦性を示し、その摩擦摩耗特性は成膜圧力に大きく依存する事が分かった。また、その硬度は価電子濃度に依存する事が分かった。更に、(Cr,Al)酸化物について、成膜時の基板温度及び酸素ガス流量を適切に制御する事で、30GPa程度の高硬度を呈する相コーティングが実現できる事が分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱力学的観点からの潤滑性酸化物の形成機構、また、電子論的観点からの高硬度化指針を示すと共に、酸化物自身の構造安定性や新規潤滑性酸化物の創出など、次世代セラミックコーティング創成に向け、本成果の学術的及び工業的な意義は高い。また、本研究における自己潤滑性TiMoCや高硬度耐摩耗性(Cr,Al)酸化物コーティングは、摩擦摩耗制御によるエネルギー損失削減や経済損失削減の実現を期待させるものであり、本研究で得られた成果は社会的にも意義深いと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In order to further reduce the energy loss due to friction wear, tribological hard-coating with both wear resistance and low friction coefficient is expected to be developed. In this study, we attempted to fabricate self-lubricating tribological hard-coatings that achieve long tool life and reduction of energy loss by friction. As a result, it was found that the TiMoC coating with a high hardness (> 30 GPa) exhibits a low friction coefficient (< 0.3) because of self-forming lubrication of Mo oxide by wear oxidation, and its wear characteristics strongly depended on the sputtering deposition pressure. It was also found that the hardness depends on the valence electron concentration. Furthermore, it has been found that of a high hardness (Cr,Al) oxide coating with a γ -phase structure (hardness ~ 30 GPa) can be realized by controlling the substrate temperature and the oxygen gas flow rate during the film deposition.

研究分野：材料工学

キーワード：摩擦摩耗 硬質被膜 耐摩耗性 低摩擦

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

加工、機械設備、製造設備など様々な分野における摩擦・摩耗の不適正による経済損失は極めて大きい。1966年、イギリスのJostが摩耗、摩擦、潤滑(トライボロジー)の不適正により多大な経済損失があると指摘して以来、トライボロジー制御の重要性が認知されてきた。この大きな経済効果の中には、トライボロジー制御によるエネルギー消費の削減も含んでおり、昨今叫ばれている地球環境の保全にも大きく貢献する。切削加工は、あらゆる分野において必要不可欠な加工技術として現代の「ものづくり」産業を支える基本技術であり、そのトライボロジーを制御することは極めて重要である。通常、タップ(ねじ切り)やドリル(穴あけ)などの工具表面にはTiN、TiC、TiCNといったハードコーティングを被覆しトライボロジーを制御する。中でも、1986年に開発されたTiAlNコーティングは、それまでの性能を凌駕し、現在でもその主役を担っている。しかし、TiAlNをはじめとする既存コーティングは摩擦係数が高い(0.6~0.7)という共通課題を有している。それ故、被削材種や切削条件によっては相手材の溶着が激しく、工具寿命が短くなってしまふ。最近では、ダイヤモンドライクカーボンが低摩擦被膜として注目されているが、他に比べコストが高く、密着性に課題を残す。このように、既存コーティングは工具のトライボロジーを十分に制御しているとは言えず、新たな材料ブレークスルーをもたらし設計指針の構築が期待されている。

これまで申請者は、摩耗酸化を利用した、コーティングの自己潤滑による低摩擦係数化に取り組んできた。MoO₃は層状構造を持つため固体潤滑性に優れる。即ち、コーティング材にMoを含有し、摩耗酸化によりMoO₃を自己形成できれば低摩擦を実現できるのでは?と考えた。実際、(TiMo)(C,N)は従来材に比して低摩擦性・耐溶着性に極めて優れる事を見出した。中でも、TiMoCコーティングはタップの工具寿命を大きく向上させる事が分かってきた。即ち、酸化摩耗自己潤滑材形成による低摩擦係数化は、次世代コーティングの主要な技術になる可能性を大いに秘めている。また、逆に、潤滑性に優れる酸化物について、相安定性の観点から構造制御できれば、コーティング自体を高硬度化することで、低摩擦(摩耗熱により潤滑性を呈する酸化物構造の形成)かつ高硬度の両立が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では「摩耗酸化による自己潤滑性実現のための相安定性観点」並びに「高硬度化による超耐摩耗性実現のための電子論的観点」からコーティング材料を議論し、次世代コーティング：自己潤滑性トライボロジーハードコーティングを創出する事を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、先ず、TiMoC膜の硬さ、摩擦摩耗特性に及ぼすスパッタリング成膜条件を調査した。同時に、高硬度かつ耐摩耗性、低摩擦性に優れる酸化物コーティングの創成を試み、成膜温度や成膜後の熱処理温度が諸特性に及ぼす影響について相安定性の観点から調査を行った。また、Mo酸化物に囚われず、他の潤滑性に優れる酸化物の探索も試みた。また、TiMoCコーティングの硬さの価電子濃度依存性について評価し、第一原理計算を用いた電子バンド計算支援の下、高硬度化の指針を電子論的に考察した。

4. 研究成果

(1) TiMoCコーティング

ナノインデンテーション硬さ、 H に及ぼすスパッタリング成膜圧力、 P_w の影響を調査した結果(図1)、概して、成膜圧力の増加に伴い、コーティングの硬さは低下する事が分かった。X線回折及び透過電子顕微鏡観察の結果、これは、低い圧力で成膜したコーティングは、微細な結晶粒径を呈するためホールペッチ効果により硬さが上昇すると同時に、低圧力成膜では、成膜時にコーティング内部に大きな圧縮応力が導入される事により高い硬さを呈する事が明らかとなった。

室温におけるボールオンディスク試験により、コーティングの摩擦係数に及ぼす成膜圧力の影響を調査した。尚、相手材にはSUS304を用い、荷重：500g、摩耗速度：23.6mm/sとした。その結果、室温における摩擦係数は、成膜圧力の増加に伴い上昇する事が分かった(図2)。特に、1.5Pa以上では相手材が激しく溶着した。これは、成膜圧力の増加に伴い、コーティング表面のラフネスが増大する事に起因し、相手材が溶着する事により、更なる摩擦係数の上昇を招いている事が分かった。

また、コーティング及び相手材の摩耗痕の直接観察により、摩耗によりMo酸化物が自己形成している事が確認された。TiMoCにおけるMoの優先酸化については、TiMoC中では、Tiの活量が低下する(即ち、Tiは酸化しにくくなる)

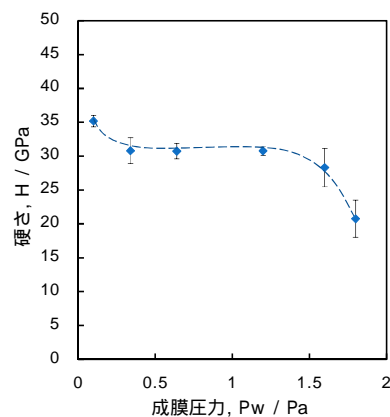


図1. 硬さの成膜圧力依存性.

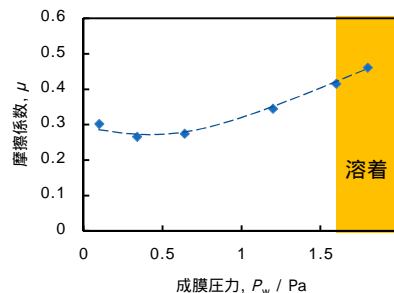


図2. 摩擦係数の成膜圧力依存性.

一方で、TiMoC 中の Mo の活量は逆に上昇するため Mo が酸化し易くなると考えられる。

続いて、TiMoC コーティングの高温摩耗特性に及ぼす成膜圧力の影響を調査した。この時、相手材には Al_2O_3 を用い、荷重：200g、摩耗速度：23.6 mm/s とし、試験温度は 400 ~ 500 とした。その結果、低い成膜圧力にて成膜したコーティングは、微細な結晶粒を有するため、高硬度を有する反面、粒界を通じて酸素がコーティング内部へ侵入し易いため耐酸化性に乏しく、高温での摩擦摩耗により、相手材によって容易にコーティングが削り取られてしまう事が分かった。それに対して、高い成膜圧力にて成膜したコーティングは粗大な結晶粒を呈し、低い成膜圧力にて成膜したコーティングと比較して、良好な耐酸化性を示す事が分かった。

また、本研究では、高硬度化に向けた電子論的な解釈を試みた。Ti-Mo-C を例に、価電子濃度変化(C 濃度変化)に伴う電子状態及び化学結合状態変化について第一原理計算から検討を行った。第一原理計算により弾性係数 c_{44} の価電子濃度依存性を検討した結果、実験と同様に、計算からも価電子濃度が 8.5 程度で c_{44} が最大値を示すことが分かった。この結果をバンド構造の観点から議論した結果、特定のエネルギーバンドの電子占有率の差が重要なファクターであることが示唆された。この知見は、他のコーティングの高硬度設計指針に大いに役立つ事ができると考えられる。

(2) (Cr,Al) 酸化物コーティング

本研究では、高硬度かつ耐摩耗性、低摩擦性の酸化物コーティングとして、(Cr,Al) 酸化物コーティングに着目した。特に、CrN コーティングは低摩擦性を示し、Al 酸化物は高硬度を示す事から、自己潤滑性酸化物コーティングとして着目した。事実、これまでも (Cr,Al) 酸化物コーティングの研究はなされてきているが、高硬度を実現する相(コランダム構造)を得るためには、例えば 800 以上の高温での成膜が必要となるため実用プロセス上の課題を残している。本研究では、CrAl 合金ターゲットを用いて、酸素ガスを用いた反応性スパッタリングにより、室温及び 400 成膜を行った。X線回折を用いた結晶構造解析の結果から、成膜温度及び酸素流量を制御することによって、コーティングの構成相を制御できる事が分かった。室温成膜時には、酸素流量に関わらずアモルファス相(硬度 < 20GPa) が得られたが、700 ~ 800 以上の熱処理によって、アモルファス相から相へと相変化し、硬さが 20GPa 以上に上昇することが分かった(図 3)。この事は、以前の研究報告(高硬度化には高温成膜が必要)と一致する結果である。但し、800 以上の熱処理後では、(Cr,Al) コーティングに多数のクラックが発生してしまう(図 4)。一方、400 かつ低酸素流量成膜においては、成膜ままで結晶相が得られ、30GPa 以上の高い硬度が得られることが分かった。成膜温度と酸素流量の適切な制御により、準安定相として知られる構造が得られ、かつ、その相が 30GPa 以上の高硬度である事を見出した事は、高硬度 (Cr,Al) 酸化物コーティングに新しい知見を与えるものであり、構造制御による高硬度かつ耐摩耗性 (Cr,Al) 酸化物コーティングの実現が期待できる事を示唆する。

また、ボールオンディスク試験により、(Cr,Al) 酸化物コーティングの摩擦係数を評価した。尚、相手材には SUS304 を用い、荷重：50g、摩耗速度：5.7 mm/s とした。その結果、アモルファス相や相を呈する (Cr,Al) 酸化物コーティングと比較して、最も高い硬度を示す相を呈するコーティングが最も低い摩擦係数を示す事が分かった。現状では、0.4 台の摩擦係数であるが、表面ラフネスや Cr/Al 組成比の制御による更なる改善が期待できる。

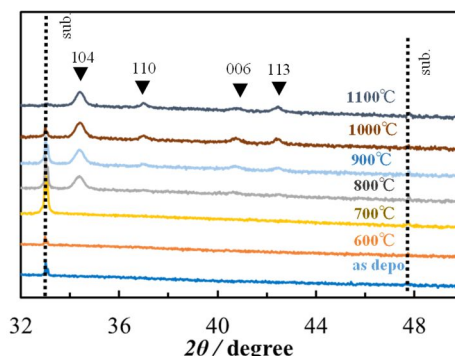


図 3. 熱処理後の (Cr, Al) 酸化物の XRD パターン。as depo は成膜まま。は相を示す。

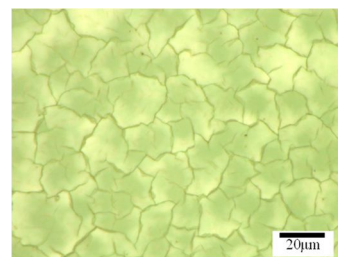


図 4. 800 以上の熱処理後の (Cr,Al) 酸化物薄膜の顕微鏡写真。

(3) 酸化物の摩擦摩耗特性

本実験では、純元素を大気酸化させ、その摩擦摩耗特性を評価する事でこれまで見過ごされていた潤滑性酸化物の探索を試みた。実験の信頼性を確認するため、優れた潤滑性をもつ酸化物を形成するとして知られている Mo を用い、500 大気酸化前後での摩擦摩耗特性をピノンディスク試験により評価した。尚、相手材には SUS304 を用いた。その結果、無処理の Mo では摩擦時間の増加にともない摩擦係数が徐々に増加したのに対し、大気酸化処理した Mo では摩擦初期より低摩擦係数を示した。これは、表面に形成された Mo 酸化物の潤滑性効果によるものと考えられる。本実験では同様に実験を他の元素についても行った。一般的に、Mo 酸化物の高い潤滑性は、Mo 酸化物が持つ層状結晶構造に由来するといわれる。一方で、本実験では、層状結晶構造を持たない幾つかの酸化物において、摩耗条件によっては低摩擦係数を呈する事が分かり、新たな自己潤滑性コーティングの候補として期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 市川大樹、安藤大輔、須藤祐司
2. 発表標題 (Cr、Al) 酸化物コーティングの硬さに及ぼす作製条件の影響
3. 学会等名 日本材料科学会北海道・東北支部 第2回材料科学コロキウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島守日菜、安藤大輔、須藤祐司
2. 発表標題 新規自己潤滑性コーティングの創成に向けた酸化物の摩擦係数評価
3. 学会等名 第165回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 市川大樹、安藤大輔、須藤祐司
2. 発表標題 (Cr、Al) 酸化物コーティングの硬さに及ぼす成膜条件の影響
3. 学会等名 第165回日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須藤祐司、関谷暢、安藤大輔、小池淳一
2. 発表標題 Ti-Mo-Cコーティングの硬さおよび摩擦摩耗特性に及ぼす成膜圧力の影響
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2019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
連携研究者	小池 淳一 (Koike Junirchi) (10261588)	東北大学・工学研究科・教授 (11301)	
連携研究者	安藤 大輔 (Ando Daisuke) (50615820)	東北大学・工学研究科・助教 (11301)	
連携研究者	許 晶 (Xu Xiao) (20781389)	東北大学・工学研究科・助教 (11301)	