



次世代コーティング ナノ積層CVD-ALTiN

New Coating Technology “Nano-Lamellae CVD-ALTiN”

奥野 晋*
Susumu Okuno

小林 史佳
Fumiyoshi Kobayashi

城戸 保樹
Yasuki Kido

パサート アノンサック
Anongsack Paseuth

今村 晋也
Shinya Imamura

福井 治世
Haruyo Fukui

切削工具に用いられるセラミックスコーティングには主としてCVDコーティングとPVDコーティングがある。CVDコーティングは耐摩耗性、耐熱性に優れる反面、PVDコーティングに比し靱性で劣る。CVD法を用いたナノメートルオーダーの組織制御により、従来CVDコーティングの耐摩耗性、耐熱性とPVDコーティングの靱性を兼備する次世代CVDコーティング技術を確認し、量産展開を可能とした。本稿ではその特異な組織形態と優れた物性、切削性能を報告する。

Ceramic coatings adopted to cutting tools include chemical vapor deposition (CVD) coating and physical vapor deposition (PVD) coating. The CVD coating has excellent wear resistance and heat resistance, but is inferior in toughness to the PVD coating. By controlling the coating structure on the nanometer order using the CVD method, we have established a new CVD coating technology that ensures the toughness of PVD coatings while maintaining the wear resistance and heat resistance of conventional CVD coatings, and enabled its mass production. This paper reports on its unique structure, excellent physical properties, and outstanding cutting performance when applied to cutting tools.

キーワード：CVD、TiAlN、切削工具、高速・高能率加工

1. 緒言

切削工具は、自動車部品を筆頭に、様々な機械金属部品の加工に用いられる。切削工具の材料には高速工具鋼、超硬合金^{*1}、サーメット、セラミックス、cBN、ダイヤモンドなどがあり、切削速度や加工精度に応じて使い分けがなされているが、これらの中でも、超硬合金は耐摩耗性と耐欠損性のバランスに優れることから、最も多く使用されている。特に、超硬合金の表面にセラミックス薄膜を気相コーティングしたコーティング超硬工具は、母材となる超硬合金の強靱さとコーティング膜となるセラミックスの高い耐熱性、耐摩耗性を兼備する。それ故、高速、高送りの高能率加工が可能となり、ユーザーでの加工コスト低減が可能

となることから年々使用比率が増加している。図1の刃先交換型チップの工具材種別生産割合（国内）と出荷個数（日本機械工具協会統計）に示す通り、コーティング超硬工具は、刃先交換型チップの約70%を占めるに至っている。

切削工具へのセラミックス薄膜のコーティング方法には化学蒸着法と称されるCVD (Chemical Vapor Deposition) 法と物理蒸着法と称されるPVD (Physical Vapor Deposition) 法とがある。コーティング超硬工具に適用されるCVD法とPVD法の、製造方法の違いによる特徴と主な用途を表1にまとめる。CVD法はPVD法と比較して、被膜と基材との密着強度に優れ、厚膜が容易に得られるため、耐熱性、耐

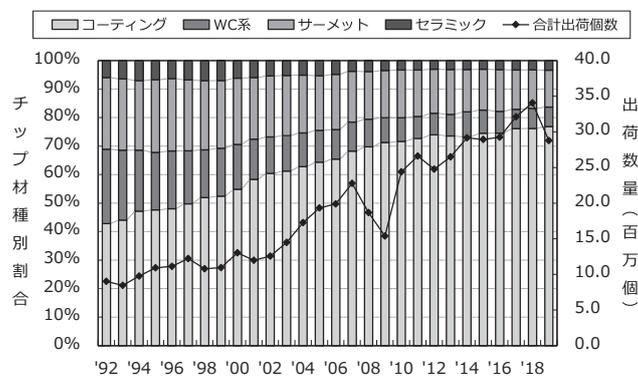


図1 刃先交換型チップの材種別出荷割合と出荷個数（日本）

表1 CVD法とPVD法の特徴と主な用途

| | CVD法 (化学蒸着法) Chemical Vapor Deposition | PVD法 (物理蒸着法) Physical Vapor Deposition |
|----------|--|--|
| 原理 | 化合物・単体のガスを原料とし、基板上で化学反応させてコーティングする | 加熱・スパッタなどの物理的な作用により原料金属を蒸発・イオン化させて基板上にコーティングする |
| 膜質 | TiC, TiN, TiCN, Al ₂ O ₃ | TiC, TiN, TiCN, TiAlN, CrN他 |
| コーティング温度 | 800~1000℃ | 400~600℃ |
| 密着力 | 密着力は非常に高い | 良いがCVDより劣る |
| 応力 | 引っ張り応力 (1GPa程度) | 圧縮応力 (-2GPa程度) |
| 強度 | 基材より劣化あり、抗折力 ^{*2} で50~80% | 基材の強度と同じ |
| 最適使用膜厚 | 5~20μm | 0.5~5μm |
| 主な用途 | 厚膜を必要とする用途(断熱)、耐摩耗性が必要とされる用途、粗加工を必要とする用途 | シャープエッジを必要とする用途、機械・熱的衝撃が加わる用途、耐抗折強度を必要とする用途 |
| | 旋削加工・(一部フライス) | フライス切削・高精度加工 ドリル・エンドミル |

摩耗性に優れる。反面、CVD法は成膜が1,000℃近い高温でなされるため、基材となる超硬合金とセラミックス薄膜の熱膨張係数の差により、被膜中に引張の残留応力が発生し、強度の低下が生じる。そのため、耐欠損性はPVD法に対し劣る。CVD法の欠点である耐欠損性の向上のため、これまでも様々な取り組みがなされてきた⁽¹⁾が、両者の切削性能における相反関係を打破するまでには至っていない。

このような背景のもと、当社では先進のナノテクノロジーと独自のCVDコーティング技術を応用することにより、CVD法の耐摩耗性を維持しながら、PVD法の耐欠損性を実現する次世代のCVDコーティング、「ナノ積層CVD-ALTiN」を開発した。本報では、その特性及び切削性能に関し報告する。

2. 「ナノ積層CVD-ALTiN」の特長

$Al_xTi_{1-x}N$ (窒化アルミチタン) は、高硬度であり、耐熱性・耐酸化性にも優れることから、切削工具用セラミックス薄膜として汎用的に用いられている⁽²⁾。 $Al_xTi_{1-x}N$ には、立方晶岩塩型構造 (*c*- $Al_xTi_{1-x}N$) と六方晶ウルツ型構造 (*h*- $Al_xTi_{1-x}N$) の2種の結晶構造がある。切削工具用セラミックス薄膜としては、より高硬度である*c*- $Al_xTi_{1-x}N$ が好適であるが、成膜温度600℃を超えると急激に*h*- $Al_xTi_{1-x}N$ の割合が増加するため⁽³⁾、PVD法により成膜がなされている。また、*c*- $Al_xTi_{1-x}N$ は、被膜中のAl量の増加に伴い硬度が上昇するが、Al量が60mol% ($x>0.6$) を超えると*h*- $Al_xTi_{1-x}N$ への結晶構造の転移が始まり、急激な硬度低下を起こす⁽³⁾。

当社では超硬工具への適用を目的として、高Al含有*c*- $Al_xTi_{1-x}N$ の研究開発を重ねてきた。PVD法に代わり、原料ガスとして極めて反応性の高いNH₃を用いた高真空下でのCVD法による高Al含有*c*- $Al_xTi_{1-x}N$ の成膜を達成し、「ナノ積層CVD-ALTiN」(以下CVD-ALTiN)として量産適用も実現した。以下その特長を述べる。

写真1はCVD-ALTiNの膜断面SEM (Scanning Electron

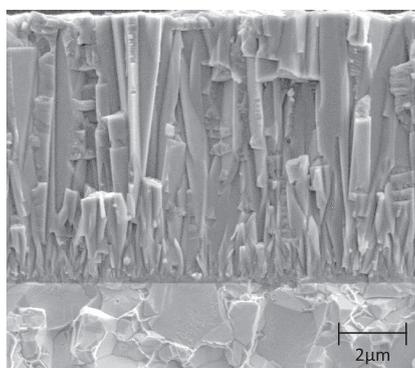


写真1 ナノ積層CVD-ALTiNの膜断面SEM組織

Microscope : 走査型電子顕微鏡) 観察結果である。CVD-ALTiNは緻密な柱状組織を有しており、その平均粒径は約0.3μmと極めて微細な組織が形成されていることがわかる。写真2および写真3はCVD-ALTiNの膜断面TEM (Transmission Electron Microscope : 透過型電子顕微鏡) 観察結果となる。写真2中の電子回折像に示すように、柱状晶組織を形成するCVD-ALTiNの結晶粒子の電子線回折パターンはB1型 (NaCl型) を示し、立方晶岩塩型構造 (*c*- $Al_xTi_{1-x}N$) をとっていることがわかる。写真3にはより高倍でのCVD-ALTiN膜断面TEM観察結果を示す。写真3(a)に示す通り、CVD-ALTiNの結晶粒子内には明暗のコントラストが存在しており、写真3(b)に示すさらに高倍での観察結果から、約5nmの間隔で明層と暗層とが交互に積層していることがわかる。この明層と暗層を横切る方向となるよう、写真3(b)中の白線に沿って、EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy : エネルギー分散型蛍光X線分析) によるライン分析を行った結果を図2に示す。EDX分析ではCVD-ALTiNを構成するTi, Al, Nの元素が検出される。このうち、Nは測定位置によらずほぼ一定となるが、AlおよびTiは逆位相での変調を示す。この結果から

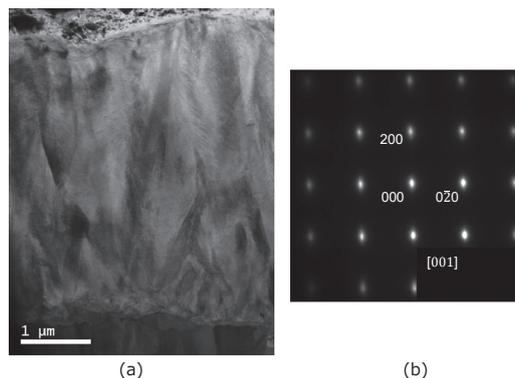


写真2 ナノ積層CVD-ALTiNの膜断面
(a) TEM組織 (b) 電子回折像

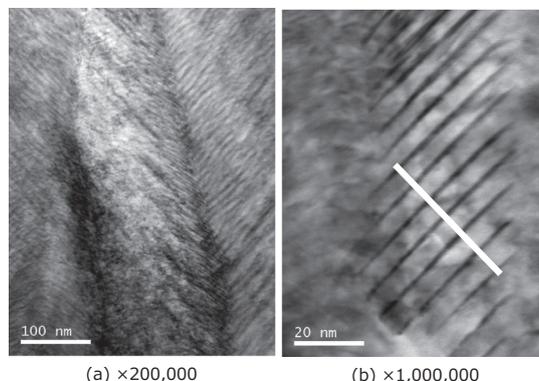


写真3 ナノ積層CVD-ALTiNの膜断面TEM組織
(a) 20万倍 (b) 100万倍

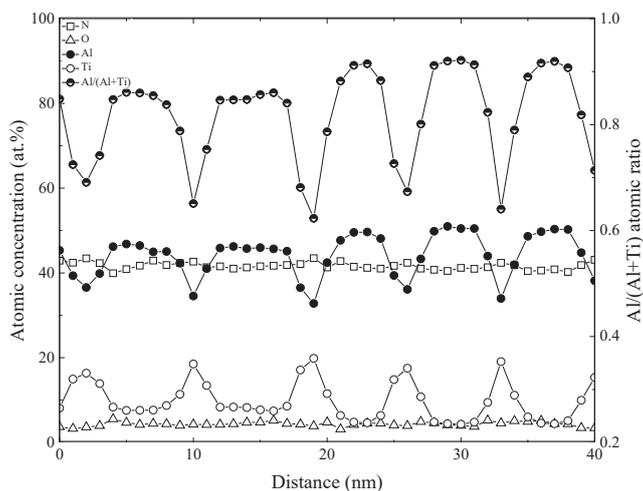


図2 TEM-EDXによるCVD-ALTiNの元素分析

写真3 (b) 中の明部は軽元素であるAlの比率が高いAl-リッチな領域、暗部は重元素であるTiの比率が高いTi-リッチな領域であり、両領域が交互積層してCVD-ALTiNは形成されていることがわかる。このような交互積層が形成されるメカニズムは、高温では準安定相である $Al_xTi_{1-x}N$ が室温まで冷却される過程でスピノーダル分解^{*3}を起こすことで生じたものと考えている。図2中にはEDX分析結果から算出したAl/(Al+Ti)比率 x もプロットしているが、Al比率 x は最大0.9となり、平均値でも0.82と極めてAlリッチな $Al_xTi_{1-x}N$ が形成されていることがわかる。このようなAl-リッチな組成にもかかわらず、立方晶岩塩型構造が維持されるのは、上述したスピノーダル分解による安定化が寄与しているものと考えている。

図3はナノインデンテーション法により測定したCVD-ALTiNの硬度及び弾性回復率になる。測定は膜の斜め断面に対し、測定荷重19.6mNで評価を行った。また、比較として、CVD法で成膜した Al_2O_3 (以下CVD- Al_2O_3) も同時に測定を実施した。CVD-ALTiNの硬度は34.5GPaと、比較となるCVD- Al_2O_3 の28.7GPaと比較して約20%高硬度である。また、CVD-ALTiNの弾性回復率は624.4GPa

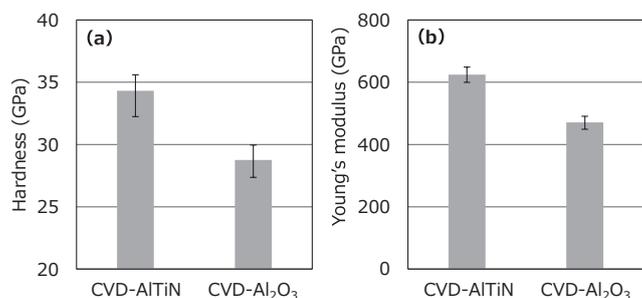


図3 CVD-ALTiNの (a) 硬度と (b) 弾性回復率

とCVD- Al_2O_3 の471.1GPaと比較して約30%高い値を示す。このことから、CVD-ALTiNは従来のCVD- Al_2O_3 と比較して、高硬度かつ高強度であることがわかる。

薄膜X線法によりCVD-ALTiN中の残留応力の測定を行った結果を図4に示す。CVD-ALTiN中には、超硬基材上に被覆されたままのAs-depoの状態では、図4に示す通り、約1.8GPaの引張残留応力が存在する。セラミックス膜中に引張残留応力が存在すると、切削加工時の被削材との接触衝撃などにより生じた微小クラックが容易に進展することで工具刃先のチッピングを引き起こすなど、靱性に対して悪影響を及ぼす。そこで、この引張残留応力の除去と圧縮応力の導入を目的とし、CVD-ALTiNの被覆後にショットピーニング処理^{*4}を施した。その結果を図4中にAfter-Treatmentとして示すが、ショットピーニングにより膜中には約2.0GPaの圧縮残留応力が導入されていることがわかる。比較としてPVD法で成膜したALTiN膜の残留応力測定値は約2.6GPaであり、CVD-ALTiNはショットピーニング処理により、PVD-ALTiNに匹敵する圧縮残留応力を有することがわかる。

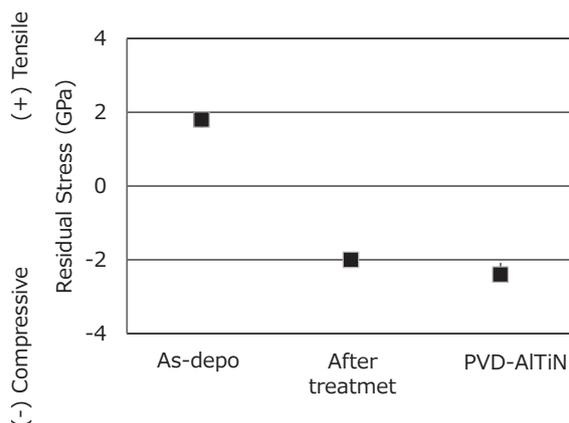
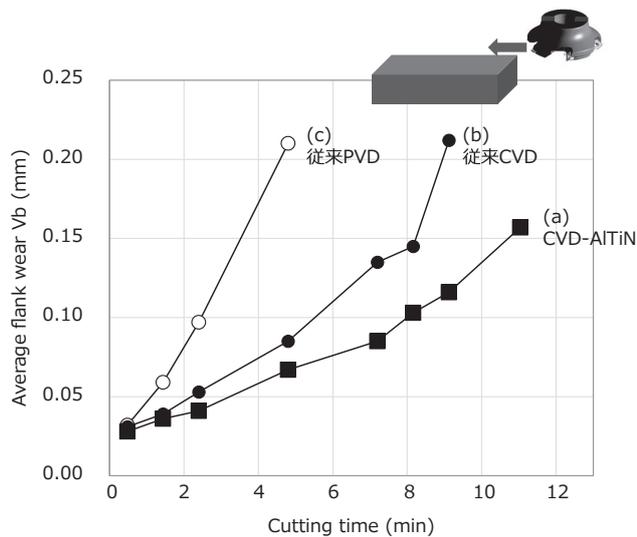


図4 CVD-ALTiNの膜中応力測定結果

3. 「ナノ積層CVD-ALTiN」の性能

上述した特長を有するCVD-ALTiNを転削用工具へ適用した場合の性能評価結果を以下に述べる。

図5にCVD-ALTiNの耐摩耗性評価結果を示す。被削材はFCD700のブロック材を使用し、切削速度 (v_c) = 150m/min, 一刃送り量 (f_z) = 0.20mm/t, 半径方向の切込み深さ (a_e) = 80mm, 軸方向の切込み深さ (a_p) = 2.0mm, 切削油剤を用いないドライコンディション (Dry) の切削条件で、逃げ面平均摩耗量 (V_b) > 0.15mmとなるまで切削を行った。比較のため、CVD法でコーティングを行ったTiCN/ α - Al_2O_3 (以下従来CVD)、PVD法でコーティングしたALTiN (以下従来PVD) も同時に切削を行っている。本条件では、CVD-ALTiNは従来PVDに対しては約3倍の、

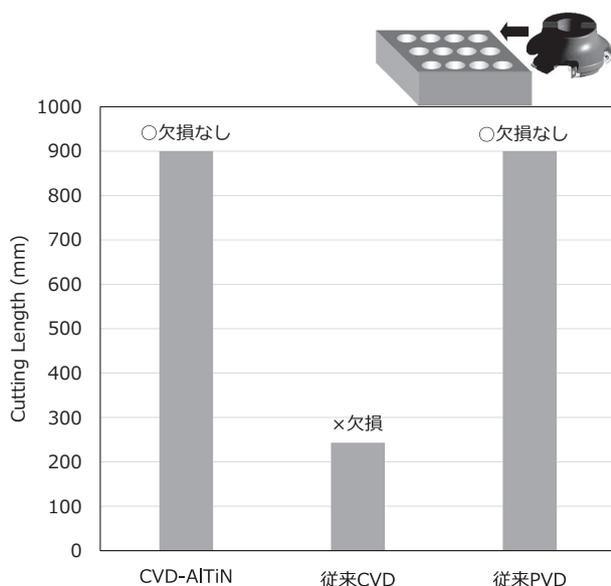


Work: JIS: FCD700 Block
 Cutter: WGC3160, insert: SEET13T3AGSNG, substrate: K20 grade
 $v_c = 150\text{m/min}$, $f_z = 0.20\text{mm/t}$, $a_e = 80$, $a_p = 2.0\text{mm}$, Dry

図5 CVD-AlTiNの耐摩耗性評価結果

従来CVDに対しても約1.3倍の切削時間の延長が可能な結果となっており、CVD-AlTiNの優れた耐熱性と耐摩耗性を確認することができた。

図6はCVD-AlTiNの耐欠損性評価結果である。被削材に多数の穴を設けた50Cのブロック材を用いた強断続正面フライス試験である。繰り返しの接触衝撃により刃先に高い負荷を付与し、欠損に至るまでの切削距離により、欠損に



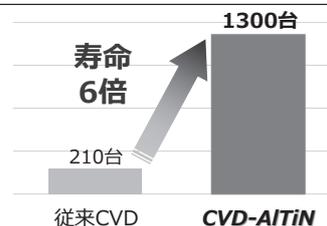
Work: JIS: S50C Block (Heavy interrupted)
 Cutter: WGC3160, insert: SEET13T3AGSNG, substrate: P30 grade
 $v_c = 200\text{m/min}$, $f_z = 0.50\text{mm/t}$, $a_e = 1600$, $a_p = 2.0\text{mm}$, Dry

図6 CVD-AlTiNの耐欠損性評価結果

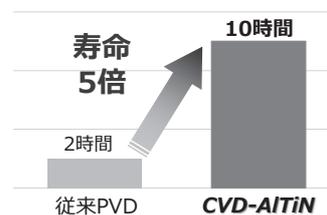
に対する耐性を評価している。評価は $v_c = 200\text{m/min}$, $f_z = 0.50\text{mm/t}$, $a_e = 160\text{mm}$, $a_p = 2.0\text{mm}$, Dryの切削条件で行い、耐摩耗性評価の場合と同様、比較のために従来CVDと従来PVDも同時に評価を行った。本評価では、従来CVDは切削長250mmの時点で欠損を生じたのに対し、従来PVD及びCVD-AlTiNはいずれも切削長900mmまで加工を実施しても欠損は生じず、CVD-AlTiNは従来PVDに匹敵する耐欠損性を示すことが確認できた。

図7は実際の加工ユーザーでのCVD-AlTiN採用実例である。事例 (a)、事例 (b) は、いずれも鋳鉄 (FC250) エンジン部品加工での事例である。事例 (a) の加工では、従来CVD材質が採用されていたが、突発的なチッピング、欠

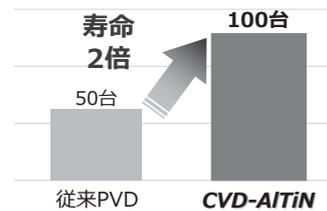
(a) シリンダーブロック (FC250) 幅決め
 $v_c = 300\text{m/min}$, $f_z = 0.26\text{mm/t}$, Dry
 WEX/AXMT170508PEER-G K



(b) シリンダーブロック (FC250) 幅粗加工
 $v_c = 300\text{m/min}$, $f_z = 0.26\text{mm/t}$, Dry
 WEX/AXMT170508PEER-G K



(c) 自動車足回り部品 (ボロン鋼)
 $v_c = 332\text{m/min}$, $f_z = 0.1\text{mm/t}$, $a_p \sim 4\text{mm}$, Dry
 WGX/SEMT13T3AGSR-G P



(d) 油圧部品 (FC250/FCD450/SC450 混流)
 $v_c = 236\text{m/min}$, $f_z = 0.12\text{mm/t}$, Dry
 DFC/XNMU060604PNER-G K P

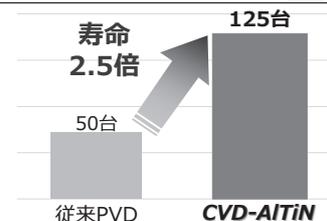


図7 CVD-AlTiNのユーザーでの使用実例

損により工具寿命の不安定があり、定数210台での加工に留まっていた。本工程でCVD-ALTiN適用工具を用いて加工を実施したところ、チッピング、欠損が抑制され、従来CVDの6倍となる1,300台の加工を安定して実現することが可能となった。事例 (b) の加工では、耐欠損性を重視したPVD材質が採用されていたが、本工程にCVD-ALTiN適用工具を投入した結果、従来PVD同様に安定した加工が可能となることに加え、優れた耐摩耗性により加工台数の延長が可能となり、従来PVDの5倍となる連続10時間の加工が可能となった。事例 (c) はボロン合金鋼の自動車足回り部品での加工事例である。本加工でも安定性重視でPVD材質が採用されていたが、CVD-ALTiN適用工具を使用した結果、耐摩耗性の向上により工具定数2倍での安定加工が可能となった。事例 (d) は鋳鋼と鋳鉄の混流ラインでの採用事例となる。被削性の異なる鋳鉄と鋳鋼を安定して加工することが必要な背景から、本工程でも従来PVDが採用されていたが、耐チッピング性と耐摩耗性を高次で両立するCVD-ALTiN適用工具により、2.5倍の寿命延長が可能となった事例である。

4. 結 言

CVD法を用いたナノメートルオーダーの組織制御技術により、高Al含有 $c\text{-Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ の成膜を達成し、「ナノ積層CVD-ALTiN」として量産適用も実現した。本技術は従来のCVDコーティング、PVDコーティングの枠を超えた新たなコーティング技術であり、「ABSOTECH X」の名称で2021年発売予定の新ミリング用材種XUC2500, XCK2000から適用を開始する。本技術を適用した工具の使用により従来と比較して大幅に高速、高能率での加工が可能となり、ユーザーでの更なる加工能率の向上と工具寿命延長による加工費の削減が実現するものと確信する。

用語集

※1 超硬合金

主たる成分がWC (炭化タングステン) - Co (コバルト) からなる、セラミックスと金属の複合材料。

※2 抗折力 (TRS)

Transverse Rupture Strength : 3点曲げ試験より求められる曲げ強度の指標。試験方法 : CIS 026 (JIS R 1601、ISO 3327)

※3 スピノーダル分解

不安定状態から平衡状態への状態変化に対応する相分離のこと。

※4 ショットピーニング処理

微細な多数の球体を高速で被加工物表面へ衝突させることで、塑性変形による加工硬化と圧縮残留応力の付与を図る処理。

・ABSOTECHは住友電気工業㈱の商標です。

参 考 文 献

- (1) 奥野 他、「鋳鉄旋削加工用CVDコーテッド新材種」、SEIテクニカルレビュー第191号、pp.43-36 (2017)
- (2) Leyendecker T, et al., The development of the PVD coating TiAlN as a commercial coating for cutting tools, Surf Coat Technol. vol.48, pp.175-178 (1991)
- (3) Paseuth A, et al., Deposition and analysis of Al-rich $c\text{-Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ coating with preferred orientation, J Am Ceram Soc vol.100, pp.343-353 (2017)

執 筆 者

奥野 晋* : 住友電気ハードメタル㈱ 主席



小林 史佳 : 住友電気ハードメタル㈱



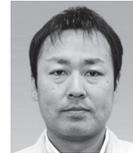
城戸 保樹 : アドバンストマテリアル研究所



パートナー アノンサック : アドバンストマテリアル研究所
主査
博士 (工学)



今村 晋也 : 住友電気ハードメタル㈱ グループ長



福井 治世 : 住友電気ハードメタル㈱ 部長補佐
博士 (工学)



*主執筆者