

物理解析技術を駆使した PVD 皮膜開発

Practical Use of Microbeam Analysis in Development of PVD Coatings

寺尾 星明 TERAO Hoshiaki JFE 精密 取締役・博士 (工学)
桜井 雅彦 SAKURAI Masahiko JFE 精密 技術部次長
和田 雷太 WADA Raita JFE 精密 技術部次長・博士 (工学)
仲道 治郎 NAKAMICHI Haruo JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (副部長)・博士 (工学)

要旨

物理蒸着法 (PVD) コーティングは、表面に高硬度、高耐熱性などの特性を有する皮膜を形成させることにより、切削工具や金型、機械部品などの長寿命化を実現し急速に普及してきた。近年の皮膜は、さらなる高性能化により、長寿命化だけでなく高硬度材料の切削、高強度ハイテンのプレス成形、高精度の冷間鍛造など、従来不可能であった新しい加工方法が実現でき、適用範囲がさらに拡大している。JFE 精密では、JFE スチールをはじめとする JFE グループが持つ物理解析技術を生かして、SX シリーズや VSX[®] シリーズなどの独自の高性能皮膜を商品化し、PVD 皮膜の適用範囲を拡大している。その高性能皮膜の開発では、高度な物理解析技術の活用が非常に有効である。

Abstract:

Recently higher performance new films by physical vapor deposition (PVD) coating are expected to achieve longer life of cutting tools, metal molds, machine parts, and other materials. These films are expected to introduce new working methods such as dry milling for high-speed steel (HSS), mold pressing for ultra high tensile strength steel and net shape cold forging. To commercialize such higher performance new films, JFE Precision has developed PVD coatings with multi-layer and/or nanosized-layer films named SX Series and VSX[®] Series in collaboration with JFE Steel. For the research and development, practical use of advanced analysis technologies is essential. Because precise surface analyses of worked films and sectional structure analysis of produced films are very important for basic data for the research and development.

1. はじめに

JFE 精密では、1987 年から物理蒸着法 (PVD) コーティングの受託処理事業を行なっている。お客様からお預かりした切削工具や金型あるいは機械部品などの表面に、イオンプレーティング法による TiAlN や CrN など炭窒化物系皮膜やスパッタリング法によるダイヤモンドライクカーボン (DLC) などの硬質膜皮膜を厚さ数マイクロメートル程度形成処理している。

PVD コーティングは、その高硬度や高耐熱性などの特性を生かして、切削工具や金型あるいは機械部品の長寿命化を実現し急速に普及してきた。近年は、さらなる長寿命化に加えて、ドライ加工や熱処理した工具鋼、高速度鋼などの切削、高強度ハイテンのプレス成形、高精度の冷間鍛造など、従来不可能であった新しい加工方法が皮膜の高性能化によって生み出されてきており、皮膜の適用範囲がさらに拡大している。このような加工においては、PVD コーティング処理が必須要素となっている。

イオンプレーティング法は、アークイオンプレーティング方式 (AIP) とホローカソード方式 (HCD) があり、皮膜の多様化、高密着性の点で AIP 方式が主流となっている。図 1 は、JFE 精密における AIP 方式による皮膜開発の経緯を示している。図から分かるように、皮膜開発は単一金属の炭窒化物から始まり、2 元合金系炭窒化物、3 元以上の合金系炭窒化物、複数の皮膜の積層、さらにはナノ積層化へと皮膜は進化している。言い換えると皮膜の高性能化を目指して、汎用の皮膜から高機能の皮膜開発へと進化してきている。このように皮膜開発は、高度化する市場ニーズに応えるために、複数の種類の皮膜を複層化、ナノ積層化にすることにより高性能化が図られてきている。JFE 精密では、SX シリーズ¹⁾と VSX[®] シリーズの独自の高性能皮膜を商品化し、さらなる高性能皮膜の開発に力を入れている。

現在の流れとなっている複数の種類の皮膜を複層化、ナノ積層化する皮膜開発においては、特に高度な分析・解析技術が重要な位置を占めるようになってきている。本稿では、JFE 精密と JFE スチールが共同開発した独自の皮膜において物理解析技術を活用した例について紹介する。

2015 年 9 月 10 日受付

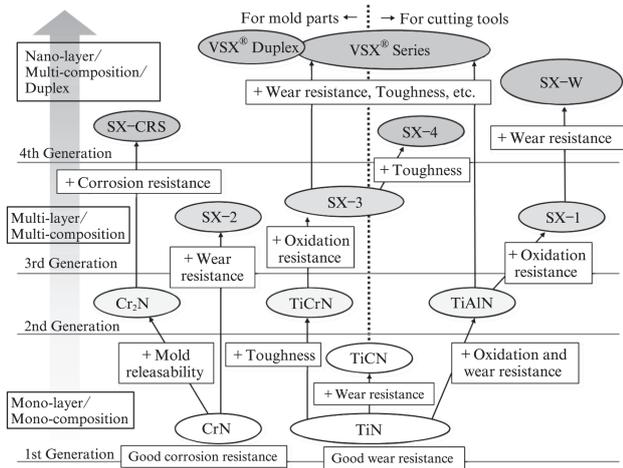


図1 アークイオンプレーティング方式 (AIP) 皮膜開発の流れ
Fig. 1 History of physical vapor deposition (PVD) coating development in JFE Precision

2. 皮膜開発における結晶構造解析

皮膜に要求される基本的な特性は、高硬度、高耐熱性、低摩擦係数、高密着性、高耐食性などである。中でも熱処理した工具鋼をドライで切削する超硬工具用の皮膜には、高硬度、高耐熱性、高密着性が要求される。このような切削工具用の皮膜は、基本的には、超硬素地の上に密着性の高い皮膜を形成し、最表面には高硬度、高耐熱性の皮膜を形成させている。そのような最表面の皮膜候補としては、TiAlN系、TiSiN系、AlCrN系などがベースの2元合金系以上の窒化物皮膜がある。主な皮膜の特性を表1に示す。一般的に耐酸化性の高い金属であるTi, Al, Si, Crがベースで、合金化することによる固溶強化により高硬度化を図っている。ただし、成分の配合比率により硬さは大きく変化する^{2,3)}ことが知られている。

その中で、AlCrN系は、密着性が高く、単層の皮膜でもある程度の切削性能が発揮できる。図2はAl_{0.7}Cr_{0.3}の組成を持つターゲット材を用いて成膜した皮膜をX線回折(XRD)で調べた結果である。ターゲット組成から予想された結晶構造はfcc(面心立方格子)のはずだが、ターゲット組成と成膜組成にはAlとCrの成膜時におけるイオン化率、価数、

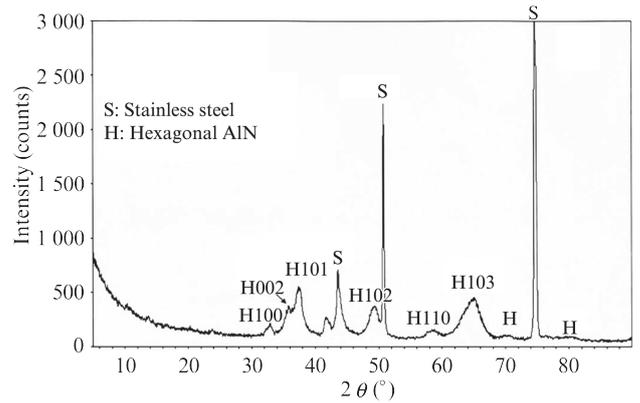


図2 AlCrN皮膜のX線回折図形
Fig. 2 X-Ray diffraction (XRD) pattern of AlCrN coating with hexagonal close-packed (hcp) structure

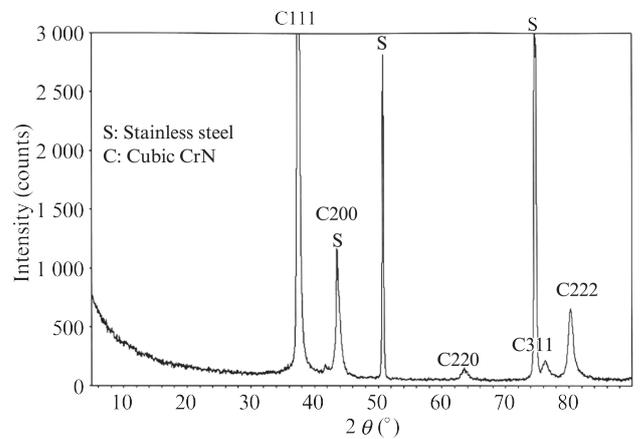


図3 修正後のAlCrN皮膜のX線回折図形
Fig. 3 X-Ray diffraction (XRD) pattern of modified AlCrN coating with face-centered cubic (fcc) structure

質量の違いなどによるズレが生じており、実際にはAlN系hcp(六方最密格子)構造になっていた。皮膜硬さのピークは結晶構造が変化する境界近くにあるため、この組成のズレをXRD構造解析で確認し、硬さが最大となる皮膜を形成させることが重要である。この組成のズレを修正した皮膜のXRDを用いた相同定結果を図3に示すが、目標のとおり

表1 PVD皮膜の特性

Table 1 Properties of physical vapor deposition (PVD) coatings

Coating	TiN	TiCN	TiAlN	CrN	AlCrN	TiSiN
Surface roughness	$R_a = 0.20 \mu\text{m}$	$R_a = 0.20 \mu\text{m}$	$R_a = 0.30 \mu\text{m}$	$R_a = 0.15 \mu\text{m}$	$R_a = 0.15 \mu\text{m}$	$R_a = 0.15 \mu\text{m}$
Critical load (by scratch test on high-speed steel (HSS))	60 N	60 N	40 N	80 N	50 N	30 N
Hardness	2 200 H _{mv}	2 800 H _{mv}	3 000 H _{mv}	1 800 H _{mv}	3 000 H _{mv}	3 700 H _{mv}
Oxidation resistance	450°C	350°C	800°C	550°C	1 100°C	1 300°C
Color	Gold	Blue gray	Violet	Gray	Dark gray	Copper

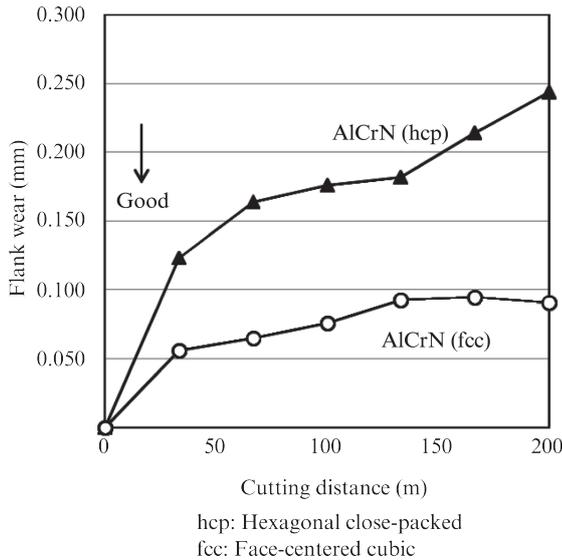


図4 AlCrN 切削試験結果

Fig. 4 Progress of flank wear with AlCrN coated tools

CrN 系 fcc 構造に修正されていることが確認できる。これらの 2 種類の皮膜に対して切削試験を行なった結果を図 4 に示す。切削性能に大きな差が生じていることが分かる。なお、切削試験は硬さ HRC20 の S50C 材に対して、切削工具は超硬 2 枚刃 R5 ボールエンドミルを使用し、回転数 5 100 rpm、送り 1 330 mm/min、半径方向切り込み 0.3 mm、軸方向切り込み 0.1 mm で、無潤滑にて切削し、切削距離と逃げ面磨耗幅を測定した。

3. SEM による皮膜損傷解析

JFE 精密の冷間鍛造部門では、同社内でコーティングを施した金型を冷間鍛造部品の生産に使用している。初期には TiN を使用していたが、その後独自開発した皮膜である TiCrN に変更し、金型が長寿命になる効果を挙げてきた。しかし、最近になり、さらなる長寿命化の要求が高まってきた。

寿命を迎えた 3 000 ショット後の TiCrN 金型の表面状態を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、皮膜の摩耗が進行しているが (写真 1 (a))、所々に皮膜が点状に脱落し金型素材が露出している状況が見られた (写真 1 (b))。また皮膜表面に被加工材が凝着している状況も見られた (写真 1 (c))。これらの状況は皮膜の密着性と耐凝着性が十分でなく、剥離と被加工材の凝着が起り、結果として金型寿命を支配していることを示唆している。

以上の知見に基づき皮膜構造を設計し直し、高密着性、耐摩耗性、耐凝着性を併せ持つ皮膜の開発を行なった。開発された皮膜である VSX[®]-V の基本構造を図 5 に示す。高密着性を得るため素材直上に密着層を設け、その上に耐摩

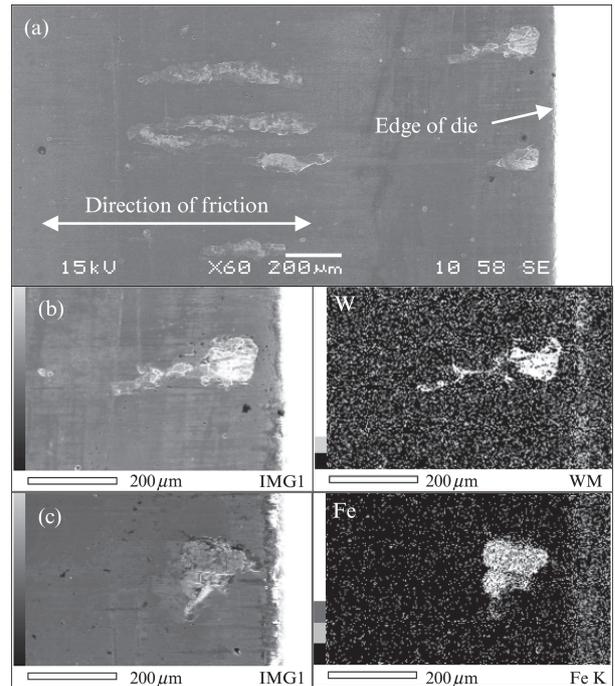


写真 1 3 000 ショット後の TiCrN の剥離と金属凝着状態

Photo 1 Scanning electron microscope (SEM) image of surface condition of TiCrN coating after 3 000 shots (a), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mappings of W (b), and Fe (c) corresponding to delamination of film and metal adhesion, respectively

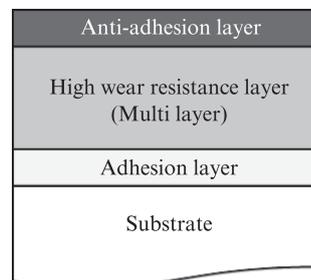


図 5 VSX[®]-V の構造

Fig. 5 Schematic structure of VSX[®]-V

耗性に優れた多層構造の主層を重ね、最表層には耐凝着性に優れた層を設ける構造としている。この VSX[®]-V の寿命評価結果を図 6 に示すが、TiCrN を大きく上回る長寿命が得られている。写真 2 は 20 000 ショット使用後の VSX[®]-V 金型の観察結果であるが、TiCrN で見られたような点状の皮膜の脱落や被加工材の凝着は見られず、目標どおりの皮膜特性が得られていることが確認できる。

このように皮膜の複層化により各層に機能を分担させて、全体として複数の優れた特性を併せ持つ皮膜を得ることができるが、目標どおりの特性を得るためには皮膜の表面分析を詳細に行ない、皮膜損傷の仕組みを理解し設計に反映

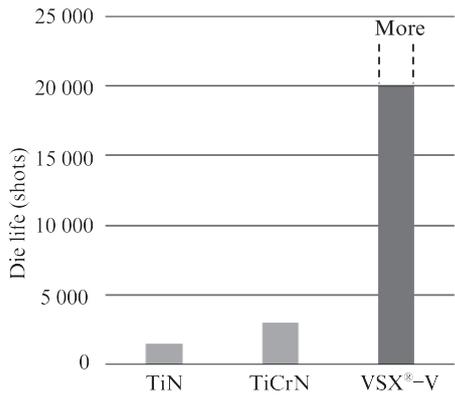


図6 金型寿命結果

Fig. 6 Die life of cold forging die coated with TiN, TiCrN, and VSX®-V

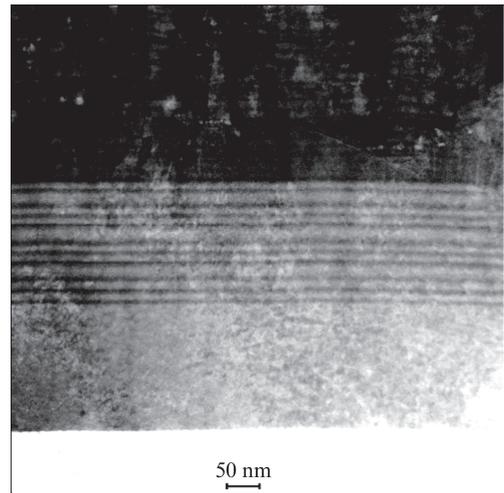


写真3 ナノ積層の HAADF 像

Photo 3 High-angle annular dark-field (HAADF) image of the cross-section of nano-layer

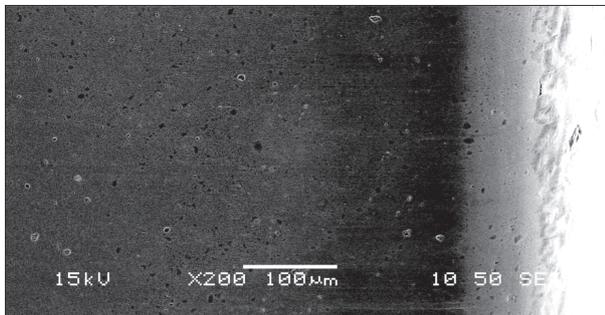


写真2 20 000 ショット後の VSX®-V 摩耗状態

Photo 2 Scanning electron microscope (SEM) image of surface condition of VSX®-V after 20 000 shots

させることが重要である。

4. TEM による ナノメートルレベルの皮膜構造解析

プレス加工用や鍛造用の金型は、寸法精度の向上、生産性向上の目的で熱処理後に加工する方法が行なわれるようになってきており、HRC60 以上の高硬度の金型を加工できる切削工具が必要となっている。高硬度の材料を切削するためには、皮膜に従来以上の高耐熱性、高密着性、低摩擦係数が要求されるが、2 元合金系以上の窒化物皮膜とそれらの単純な積層を行なうだけでは、要求を十分に満たせなくなってきている。その対応として複数の皮膜をナノメートルレベルの厚さで交互に積層することによって高性能化を図っている^{4,5)}。ただし、性能を発揮させるためには、複数の皮膜がナノメートルレベルで明確な層構造でしかも整合した連続体であることが必要であることから、形成した皮膜構造を確認する必要があるが、層厚みが非常に薄いため SEM の倍率では観察が困難である。このため透過電子顕微鏡 (TEM) による観察を行なっている。写真3 に高硬度材

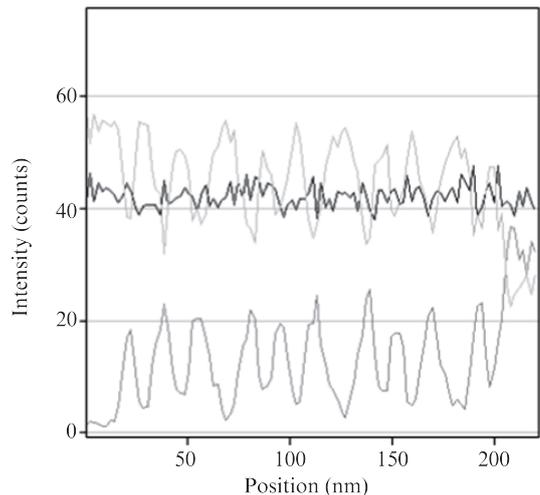


図7 ナノ積層の EDX ラインプロファイル

Fig. 7 Line profiles of nano-layer measured by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

料切削用に開発した皮膜の高角散乱環状暗視野像 (HAADF)、図7には皮膜の多層部分について、ナノプローブ走査によるエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で得られた元素のラインプロファイルを示す。ナノメートルレベルで規則的な積層構造が得られていることがわかる。

図8は、このような積層構造を導入した VSX®-V 皮膜の切削試験結果である。切削試験は硬さ HRC60 の合金工具鋼 SKD11 材に対して、超硬 2 枚刃 R5 ボールエンドミルを使用し、回転 3 000 rpm、送り 800 mm/min、半径方向切り込み 0.3 mm、軸方向切り込み 0.1 mm で、無潤滑にて切削し、切削距離と逃げ面磨耗幅を測定した。積層構造で HRC55 程度までは優れた寿命を持つ SX-W 皮膜の工具でも HRC60 では十分な寿命が得られなかったが、積層構造を採用した

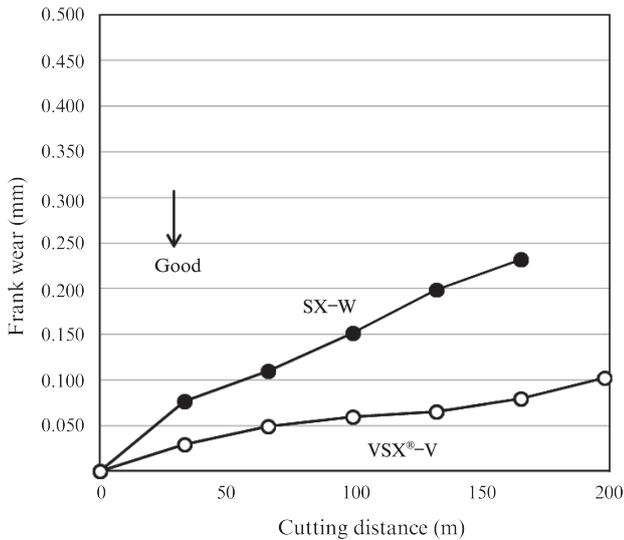


図 8 VSX®-V による硬さ HRC60 のダイス鋼 (SKD11) の切削結果

Fig. 8 Flank wear of tools with SX-W and VSX®-V coating

VSX®-V では摩耗量が減少しており、高硬度切削用 SX-W を上回る寿命が得られた。この切削性能は、現時点業界で最高性能とされている皮膜を上回る。

5. おわりに

- (1) 近年、PVD 皮膜の性能向上は従来の長寿命化だけでなく、高強度ハイテンのプレス成形など、従来不可能であった新しい加工方法を実現させることができる。JFE 精密では JFE スチールとの共同開発により、皮膜の耐摩耗性、耐熱性および密着性など皮膜性能を高めた SX シリーズや VSX® シリーズを商品化した。
- (2) 高性能の皮膜開発には、複数の種類の皮膜の積層やナノ積層構造を取り入れる必要がある。そのため、成膜した皮膜が設計どおりであるかの確認にはナノレベルの物理解析技術が必要となる。
- (3) 使用後の皮膜の状態を解析し損傷メカニズムを把握す

ることも皮膜設計のためには重要であり、その際にも分析・解析技術が欠かせない。

- (4) 皮膜開発における高度な分析・解析技術の活用は、ますます重要となっている。今後もコーティング技術と分析・解析技術の両方を保有するという JFE グループの強みを最大限に活用し、Only1, No. 1 の皮膜開発を推進する予定である。

なお、本研究は、JFE スチール研究所主席研究員 佐藤馨博士、元分析・物性研究部長（現 JFE ミネラル）野呂寿人博士の協力を受けて行なった。

参考文献

- 1) 桜井雅彦, 寺尾星明. 機械と工具. 2007, vol. 51, no. 3, p. 21-25.
- 2) 神鋼コベルコツール. 特許第 2644710 号.
- 3) Vaz, F. et al. Surface and Coatings Technology. 2000, vol. 133-134, p. 307-313.
- 4) Carneiro, J. O. et al. Rev. Adv. Mater. Sci. 2004, vol. 7, p. 83-90.
- 5) Chang, Chi-Lung et al. Surface and Coatings Technology. 2007, vol. 202, p. 987-992.



寺尾 星明



桜井 雅彦



和田 雷太



仲道 治郎