

# TiCN複合多層膜の特性と工具への適用

## Properties of TiCN Multilayered Coatings and Their Application to Cutting Tools

### キーワード

イオンプレーティング、セラミック系硬質膜、TiCN複合多層膜、結晶構造解析、押し込み硬さ試験

工具製造所技術一部

加藤範博

工具製造所熱処理課

安岡 学

### ■ 摘要

イオンプレーティング装置によるTiCN膜を調査してその特性を明らかにした。また工具に適用するにあたりTiCN膜の特性をより効果的に発揮させるためにTiN、TiC膜との多層化を図りTiCN複合多層膜を試みた。そして押し込み硬さ試験機を用いて表面被膜の動的硬さを評価し、多層膜化による押し込み硬さの上昇を確認した。工具性能の評価はホブ切削により代用した。その結果TiCN複合多層膜はTiN膜より耐摩耗性に優れており、切削寿命が良いことを示した。

### ■ Abstract

We investigated TiCN film made by ion plating equipment to clarify its properties. We then attempted combining TiCN films in a multi-layer configuration with TiN and TiC films to make a TiCN multi-layer compound film in order to more fully demonstrate the efficacy of TiCN film properties in tool applications. We also evaluated the dynamic hardness of surface films using a dynamic hardness tester, and confirmed a rise in dynamic hardness in a multi-layer compound films. We substituted this tool for evaluation of tool performance in hob cutting. Results indicate that TiCN multi-layer compound films are more wear-resistant than TiN films and demonstrate a longer cutting life.

## 1. はじめに

切削工具の寿命を向上させることを目的として、工具にセラミック系硬質膜を被覆するコーティング技術は、近年複雑かつ非常に高度化している。特にPVD(物理蒸着)法に代表されるイオンプレーティング技術は処理原理に基づく装置開発から、コーティングのプロセッシング(被膜構成や成分構成の処理技術)まで、特徴を持った研究開発が各企業や研究機関で行われている。

このような状況の中で、これまで主流であったTiNに代わるコーティングとしてTiCNやTiAlNといった3元素以上の成分を含んだ複合膜が実用化され、さらに最近では被膜成分の複合化に加えて、コーティング膜の多層化や傾斜化などの応用研究や適用研究が進められている。

本論文では、3元素系の代表であるTiCN膜の特性を評価し、工具への適用を試みた。今回はその結果と工具への適

用事例について報告する。

## 2. TiCNの成膜と特性評価

### 2.1 コーティング装置と成膜条件

TiCNの成膜には、圧力勾配型プラズマ電子銃を搭載した全自動コーティング装置(不二越製MODEL SS-2-8)を用いた。(図1) このイオンプレーティング装置の構成を図2に示す。るつばに充填したチタンはプラズマ電子銃により溶解し真空容器内で蒸発させた。そして反応ガスとして窒素(N<sub>2</sub>)とアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を混合させて真空容器内に導入し、蒸気チタンと反応させてTiCNを成膜した。

試料は高速度工具鋼の基材(SKH57)を回転基板に装着し、真空中で電子照射加熱を行った後、アルゴンによるエッチング操作で表面を清浄にしてから成膜した。コーティ

ングの成膜条件を表1に示す。成膜したTiCNは窒素ガスとアセチレンガスの流量の混合比率の割合を変えたものを6種と、TiNとTiCを加えて計8種類を作成した。

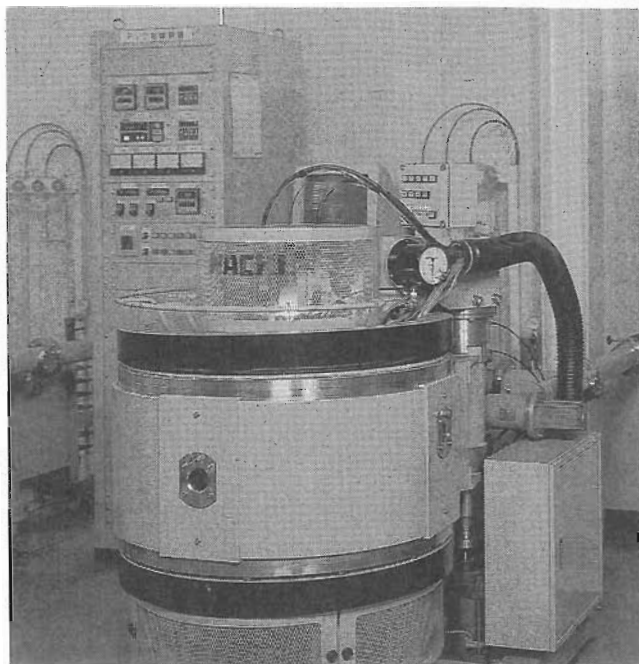


図1 イオンプレーティング装置  
(不二越製: MODEL SS-2-8)

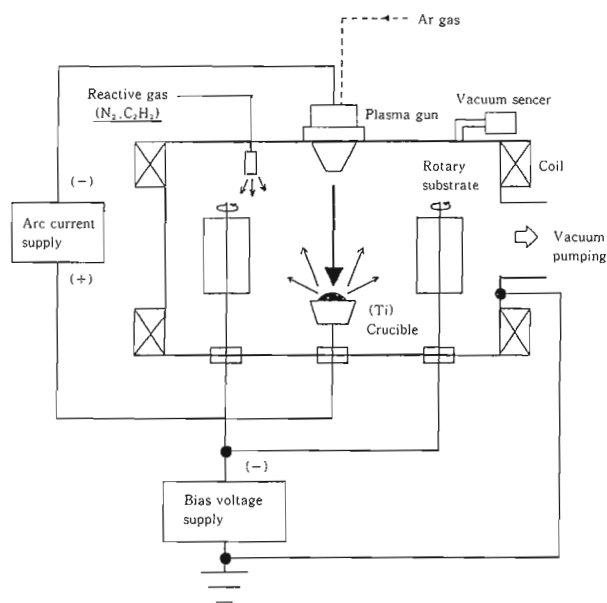


図2 イオンプレーティング装置の構成

表1. コーティングの成膜条件

Process	Conditions
Evacuation	Initial Pressure $5.3 \times 10^{-3}$ Pa
Heating	Temp. $400 \sim 450^\circ\text{C}$
Bombardment	Bias voltage 200 v
Coating	Gun current 200 A
	Bias voltage 100 V
	Ar + N <sub>2</sub> $7.3 \times 10^{-2}$ Pa

## 2.2 TiCN膜の特性

### (1) XPS分析結果

成膜したTiCN膜の成分をXPS (X-ray photoelectron Spectroscopy) で分析した結果を図3に示す。TiCNはTiNとTiCの連続固溶体として得られるが、反応ガスの流量混合比率と被膜中の窒素と炭素の組成比率は比較的良く一致しており、ほぼ化学量論を満足している。このことから反応ガスの流量混合比率の制御によって、所定の成分比を持つTiCNの成膜が可能である。

### (2) 被膜の機械的特性

成膜したTiCNの膜厚を計測したところ2.8~3.2 $\mu\text{m}$ のほぼ均一な膜が得られた。

被膜の表面硬さは微小硬度計を使用し、荷重は0.49N (50 gf) で測定した。炭素比率の増加に伴う膜硬さの上昇の様子を図4に示す。被膜の硬さはC/(C+N)比で約50~70%

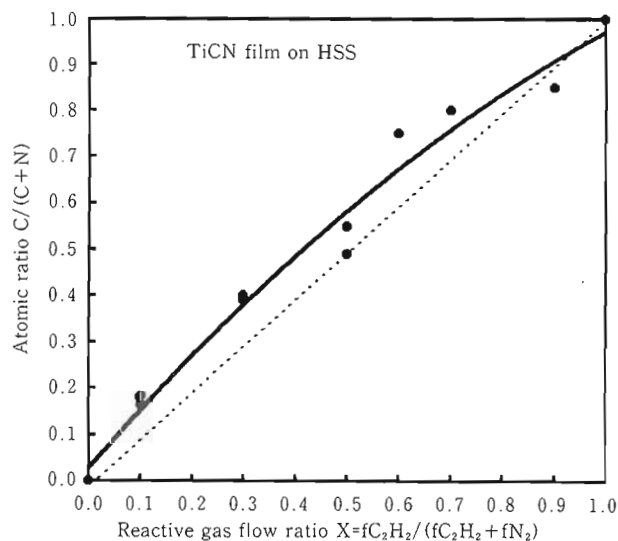


図3 TiCN膜のXPS分析

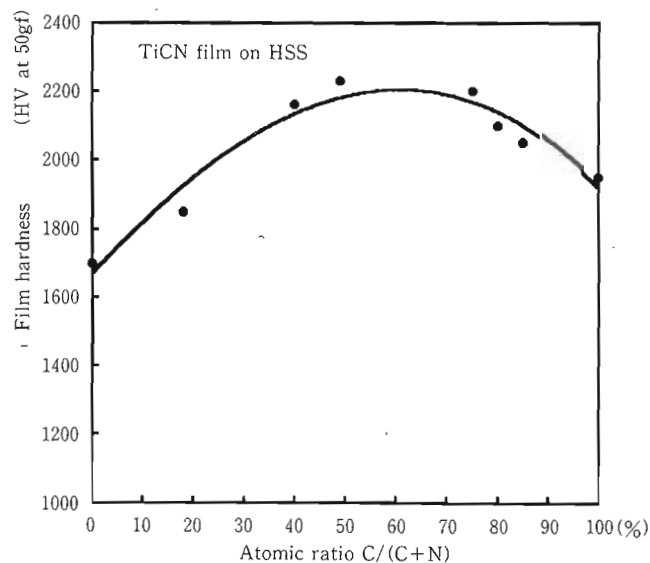


図4 TiCN膜の被膜硬さ

で極大となった。この被膜硬さの高硬化化の原因については結晶構造の解析の項で考察する。

次に被膜の密着性の評価としてスクラッチ試験を行った。スクラッチ試験の方法を図5に示す。スクラッチ試験はロックウェル圧子で荷重を増加させながらコーティング被膜を引っ掻き、被膜の破壊音をアコースティックエミッション(AE)で検出する方法により密着力の評価を定量的に行うものである。被膜はある荷重で破壊を起こして母材から剥離する。その時の破壊音をAE信号として捉えて臨界荷重値として計測する。測定はCSEM社のスクラッチテスター(REVETEST)を使用した。測定結果を図6に示す。

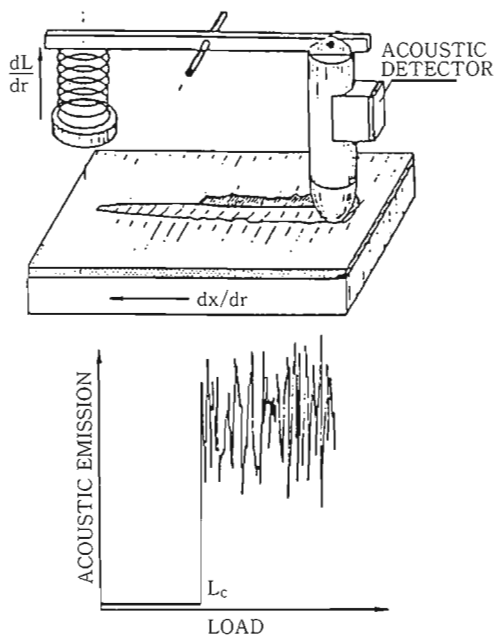


図5 スクラッチ試験の方法

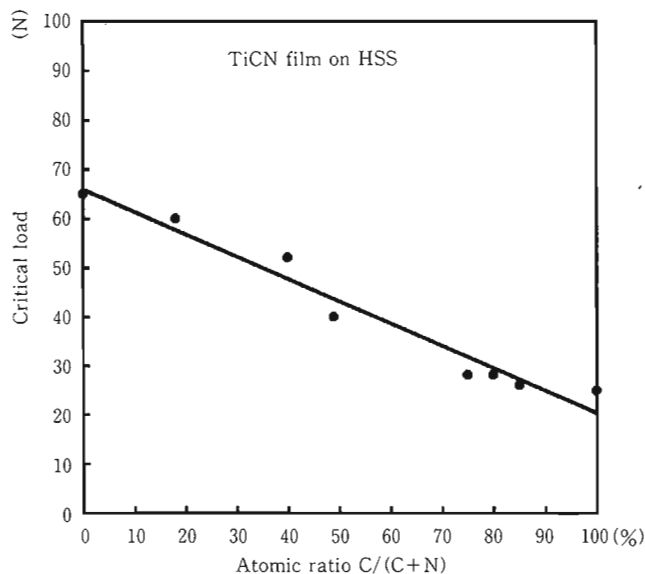


図6 TiCN膜のスクラッチ臨界荷重値

スクラッチ臨界荷重値は炭素比率C/(C+N)の増加に伴い単調に低下している。これはスクラッチ臨界荷重値の単調な低下が密着力の低下をそのまま示しているのではなく、TiCN膜がアセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)から分解した水素ガスを取り込みながら成膜されるため、被膜の表面性状がポーラス状になり、スクラッチ圧子の引っ掻きによる被膜の内部割れによる破壊が起き易くなるために起きる現象と考えられる。(1)

### (3) X線回折による結晶構造解析

TiCN膜の結晶構造解析はX線回折法(XRD)で行った。TiCN膜の炭素比率の増加に伴うX線回折によるディフラクションプロファイルの変化の様子を図7に、またTiN(111)面ピークの測定結果を表2に示す。TiN(111)面の回折角は炭素比率の増加に伴い低角側にシフトしており、かつ回折強度は徐々に小さくなっている。これは炭素比率の増加により、TiNの結晶格子に炭素原子が置換する形で格子歪を引き起こし、徐々にTiNからTiCに移行していることを示している。X線回折角から計算した面間隔dにより格子定数の大きさを推定したところ、図8に示すようにC/(C+N)で約50%のところからVegardの法則によるTiNとTiCの混合膜の格子サイズの理論線から最も離れていることが判った。この歪みがC/(C+N)50%近傍で被膜硬さを引き上げている要因の1つであると考えられる。またTiNの(111)面、(200)面が炭素比率の増加に伴いブローディング傾向を示し、半価幅が大きくなっていること

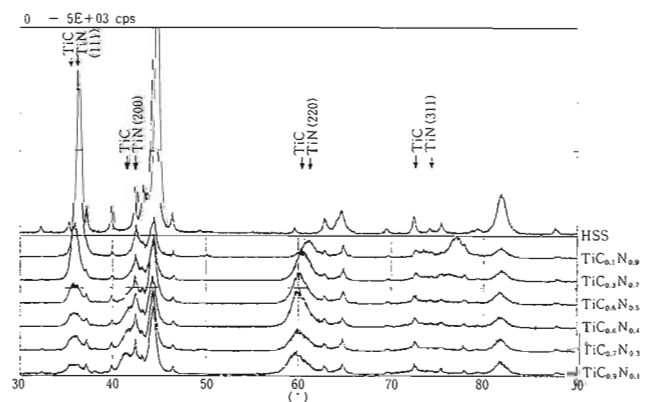


図7 TiCN膜のX線回折プロファイル

表2. TiCN膜(111)ピークの測定結果

	回折角 $2\theta$ (deg)	半価幅 $\theta B$ (deg)	面間隔 $d$ (nm)
TiC <sub>0.1</sub> N <sub>0.9</sub>	36.30	0.72	0.2478
TiC <sub>0.3</sub> N <sub>0.7</sub>	36.00	1.01	0.2498
TiC <sub>0.5</sub> N <sub>0.5</sub>	35.95	1.38	0.2502
TiC <sub>0.6</sub> N <sub>0.4</sub>	35.90	1.51	0.2505
TiC <sub>0.7</sub> N <sub>0.3</sub>	35.80	1.38	0.2512
TiC <sub>0.9</sub> N <sub>0.1</sub>	35.70	1.75	0.2519

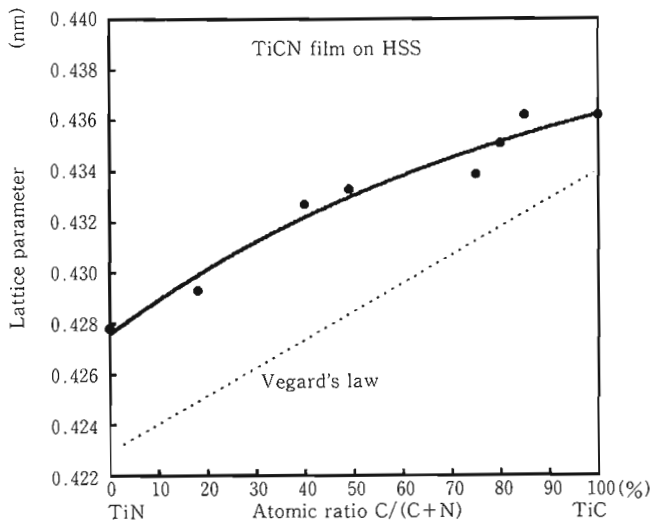


図8 TiCN膜の格子定数

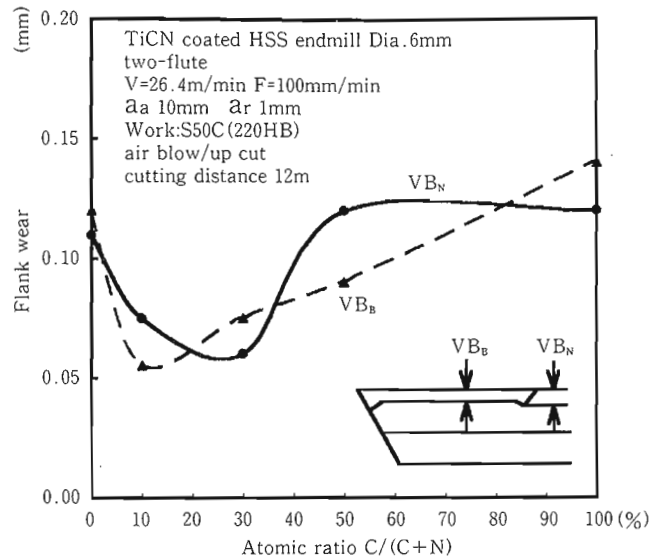


図9 TiCN被覆エンドミルの摩耗量

から結晶粒の微細化が進行していることが予想される。イオンプレーティングによる被膜もHall-Petchの関係は成立すると考えられている<sup>(2)</sup>ため、結晶の微細化が被膜の高硬度化に大きく寄与しているものと思われる。

同様な結果がアーク放電活性化反応性イオンプレーティング装置により成膜したTiCN膜でも確認されている。<sup>(3)</sup>

### 2.3 高速度工具鋼エンドミルによる摩耗特性

高速度工具鋼 (HSS) エンドミルを用いてTiCN膜の耐摩耗性の評価を行った。一定距離を切削した後で逃げ面摩耗 $VB_B$ と境界摩耗 $VB_N$ を測定した結果を図9に示す。

耐摩耗に対する効果が表れるのは組成比で10~30%の範囲である。これは、炭素比率の増加に伴う被膜の高硬度化と、それと相反する被膜の性状劣化による機械強度の低下等の複合的な特性の兼ね合いによる結果と推定される。

## 3. TiCN複合多層膜への指向

### 3.1 複合多層膜の持つ意味

これまではTiCNを単層として成膜し評価を行ってきたが、TiCNそのものを単層膜で工具に適用する場合、工具母材との密着性の不足やTiCNの持つ高硬度化に伴う靱性不足の点で問題がある。そこで上記の問題を解決する目的で比較的靱性の高いTiNと、被膜硬さが高いTiC、TiCNとの積層を試みた。すなわち工具母材として使用される高速度工具鋼 (HSS) に対し密着性が良いTiNを初期層として成膜し、その後TiCN、TiCを交互に積層して、それらの一連の操作を繰り返すことにより、多層膜化した試料を作成し

た。(以下、上記処理膜をTiCN複合多層膜と称する)

### 3.2 TiCN複合多層膜の評価

#### (1) 押し込み硬さ試験

押し込み硬さ試験は従来からあるマイクロビッカース硬度計 (微小硬度計) の測定原理を応用したものである。従来の微小硬度計は、ビッカース圧子を試料表面 (被膜表面) に一定荷重で押し込んで保持し、荷重を除荷した後で、変形した圧痕の対角線を測定して硬さに換算する。この一定荷重を連続荷重に変換したものが押し込み硬さ試験機 (ダイナミック硬度計) と呼ばれるものである。この押し込み硬さ試験機では最終圧痕の寸法を計測するのではなく、圧子の押し込んだ深さの変位を荷重の負荷時と除荷時に計測するため膜全体の情報を得るのに有効であり、多層膜の評価に使用できる。負荷時と除荷時の圧子の変位の様子を図10に示した。

コーティング膜の硬さは下地母材の弾性影響を受けるため母材の種類により異なる。ここでは母材は同じ種類の高速度工具鋼 (SKH57) で統一して計測した。

#### (2) TiCN複合多層膜の特性評価

今回押し込み硬さ試験機で測定を行った試料は

- (A): TiN膜
- (B): TiC膜
- (C):  $TiC_xNy$ 膜
- (D): TiCN複合多層膜(TiN, TiC,  $TiC_xNy$ の多層膜)の4種類である。被膜の厚さはいずれも $2.5\sim 3.0\mu m$ である。ここで(A)と(B)と(C)は、(D)の構成要素を単層膜にして成膜したものである。また $TiC_xNy$ 膜はxとyを一定

比率に固定して成膜した。(A)～(D)の被膜構成の断面図を図11に示す。

押し込み硬さ試験機による測定結果を表3に、被膜表面からの〈押し込み荷重〉対〈押し込み硬さ〉線図の比較グラフを図12に示す。表3から通常の微小硬度計による測定値に近い値を示す塑性硬さ (Hardness plastic) は、(C)が17940MPaと最も値が大きく、次いで(D)が17600MPaとほぼ同じ値になっている。しかしながら図12の〈押し込み荷重〉対〈押し込み硬さ〉線図では、(D)のTiCN複

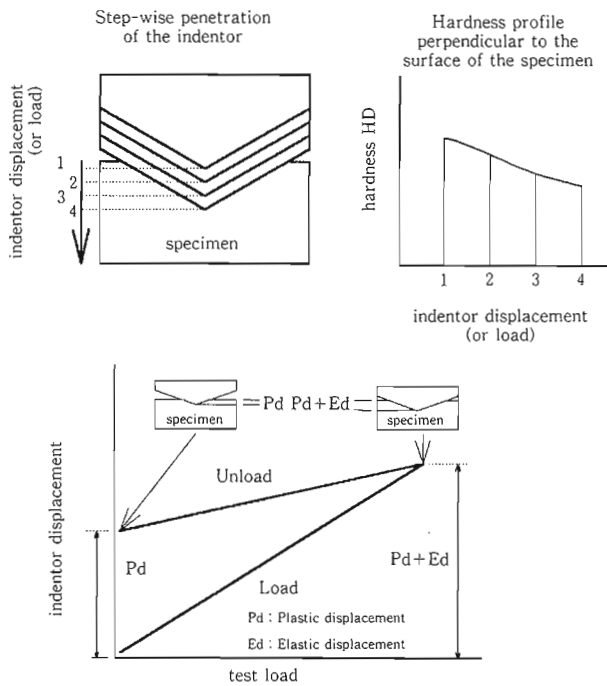


図10 押し込み硬さ試験の測定原理

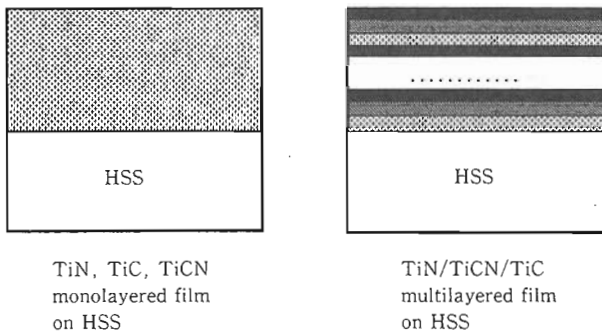


図11 試料の被膜構成 (断面)

表3. 押し込み硬さ試験機による測定結果

	TiN	TiC	TiCN	TiN/TiCN/TiC multi
Hardness plastic (MPa)	13220	15940	17940	17900
Hardness HD at 200 mN (MPa)	10500	12210	12980	14260
Hardness HD at 500 mN (MPa)	8880	9820	10540	11000
Elastic Recovery (%)	33.1	41.3	42.9	39.4

Load : 500 mN Time : 24 sec Time between two load steps : 1sec

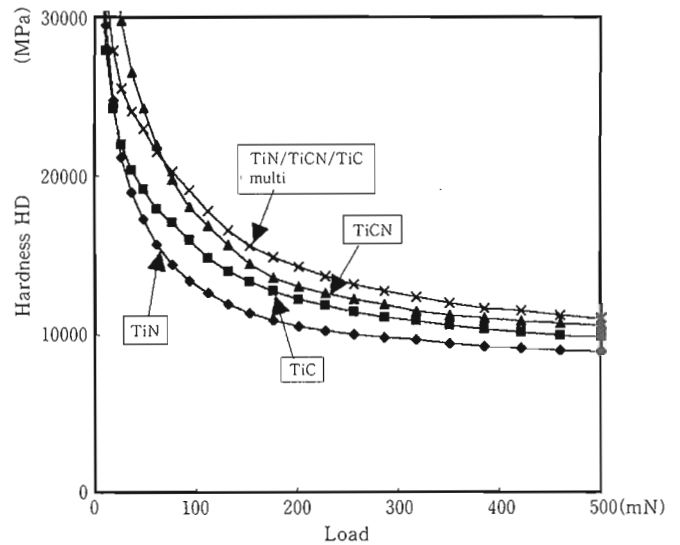


図12 押し込み硬さ試験機による荷重—押し込み硬さ線図—

合多層膜は同一荷重 (200mN) において構成要素である単層膜の場合と較べて表面からの押し込み硬さ (Hardness HD) は14260MPaでありTiCN単層膜の12980MPaより大きい値となっており、最終荷重 (500mN) においても同様な傾向が見られる。これは負荷される圧子の押し込みに対する被膜の抵抗力が単層だけの場合より大きくなっていることを示している。

押し込み硬さが向上する原因は、数種類の硬さの異なる膜が多層状に形成されることにより、外部からの押し込みに対するスプリングバック力が高くなることによる効果であると思われる。これは強度の異なる木材を合板にすることで剛性が向上することに似ている。

次にTiCN複合多層膜を実際の工具に適用して切削寿命試験を行った結果について述べる。

### 3.3 TiCN複合多層膜被覆工具の性能評価

TiCN複合多層膜の評価はソリッドホブで行った。比較としてTiN被覆ホブを用いた。また切削は通常より苛酷な高速条件で行った。(ホブ切削試験の条件を表4に示す)

図13にホブ試験の結果を示す。切削長42m後の逃げ面摩擦幅VBを比較すると、TiN被覆ホブはVB=80μmであり、TiCN複合多層膜ホブはVB=60μmとなっており摩擦幅は3/4に減少している。またVB=80μmまでの切削長を比較するとTiN被覆の42mに対しTiCN複合多層膜ホブは72mと約1.7倍の寿命向上となる。

このようにTiCN複合多層膜を実際の工具に適用した場合、通常のTiNよりも切削工具の寿命を向上させることがで

表4. コーティングホブの切削試験条件

ホブ諸元	切削条件	歯車諸元
m 3 × PA 20° 1 THD × NT 10 φ70 × φ25.988 × L 70 SKH 55 進み角 4° 45' RH	v = 110 m/min f = 4.0 mm/rev クライムカット 切り込み深さ 6.75 mm 切削油剤 Hs-4 M ホブ盤 HB-220H	m 3 × PA 20° ねじれ角 0° 歯数 32 SCM 415 (143 HB) φ102 × φ40 歯幅 100 mm

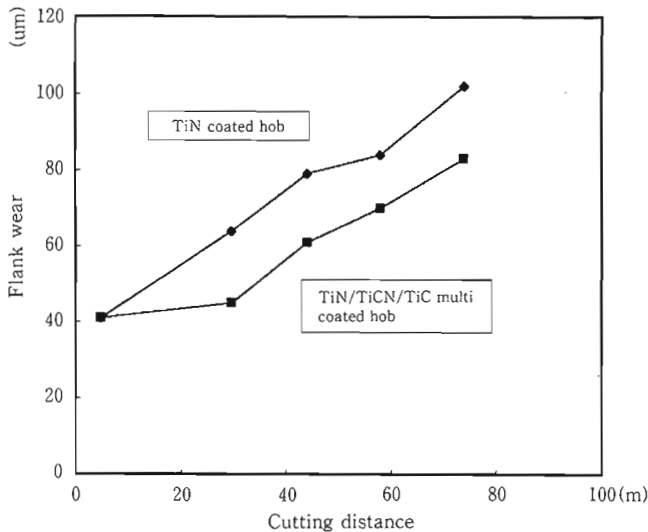


図13 TiCN複合多層膜被覆ホブの切削性能

きるが、複合多層膜の持つ以下の効果により耐摩耗性が向上するものと考えられる。

- (1) 高速度工具鋼と密着性の良いTiNを初期層にすることで複合多層膜の密着力が確保される。
- (2) TiNを中間に積層することによりTiC, TiCN膜の持つ内部応力を緩和して微小チッピングの発生を抑える。
- (3) 硬さの異なる被膜が多層膜化することで被膜全体の靱性が高くなる。
- (4) イオンプレーティング膜特有の柱状組織を多層化により不連続にして遮断し、表面からの亀裂の進展を抑制する。

## 4. 総括

圧力勾配型電子銃を搭載したイオンプレーティング装置によって得られたTiCN複合膜を調査することにより、その特性を明らかにした。TiCNはTiNとTiCの連続固溶体として中間に位置するが被膜硬さはTiCより硬い。その理由としてTiCN膜の強い結晶配向性と結晶の微細化、結晶格子の歪みによる圧縮残留応力等を持つこと、であると考えられる。

そしてTiCN膜とTiN, TiC膜の多層化を試みて、押し込

み硬さの試験による評価を行った所、多層にすることで圧子の負荷荷重に対する押し込み硬さが単層膜に較べて大きくなることが判った。

また上記の知見を確認するためにTiCN複合多層膜をホブに適用し切削性能試験を行った結果、TiN膜と比較して摩耗が3/4に減少し、切削寿命は1.7倍向上した。

今回はTiN/TiCN/TiCの複合多層膜を試みたが、工具の寿命を向上させる要因はコーティング膜だけの開発に限定されるものではない。複合多層膜をより効果的に発揮させるためには、工具母材料の改良に加えて工具形状の最適化が必要になるであろうし、またコーティング膜と母材表面との中間層として機能する表面改質技術(例えばイオン窒化、ブラスト処理等)が有効な手段となる。今後は工具の種類や切削機構の違いに対応して、それらの固有技術を複合的に組み合わせた適用開発がよりいっそう進展していくものと思われる。

## 文 献

- (1) 安岡 学/浅見克敏, 中沢洋二; 第76回破壊力学部門委員会講演会試料, 43, 2, (1994)
- (2) J. A. Augis, C. C.'Lo and M. R. Pinnel; Thin Solid Films, 58, 357, (1979)
- (3) 田村元記, 安藤文和, 西田耕三, 岩崎好孝, 小寺好正; 表面技術, 45, 6, (1994)



加藤範博

1981年名古屋大学工学部(金属学科)卒、同年(株)不二越に入社。東富山製鋼所PM開発室にてCBN・ダイヤモンド焼結の開発に従事。1983年より工具製造所技術開発部にてコーティングの開発を担当し、現在に至る。