

木材切削工具用窒化クロム系皮膜の特性評価

平成 27 年 1 月

南 徹

目次

第1章 序論	1
1. 1 研究背景	1
1. 2 研究の目的	5
1. 3 本論分の構成	5
参考文献	7
第2章 Cr-X-N 皮膜(X:B, C, O)の機械的特性と微細構造	11
2. 1 緒言	11
2. 2 実験方法	12
2. 2. 1 試料作製	12
2. 2. 2 評価方法	13
2. 3 実験結果および考察	15
2. 3. 1 皮膜の組成と表面状態	15
2. 3. 2 皮膜の結晶構造, 配向性, 結晶粒径と格子定数	17
2. 3. 3 皮膜の硬さと残留応力	21
2. 3. 4 皮膜の耐摩耗性	23
2. 3. 5 TEM による微細組織観察	31
2. 3. 6 考察	35
2. 4 結言	38
参考文献	39
第3章 Cr-X-N 皮膜(X:B, C, O)の耐熱性と微細構造	41
3. 1 緒言	41
3. 2 実験方法	42
3. 2. 1 試料作製	42
3. 2. 2 加熱試験と評価方法	42
3. 3 実験結果および考察	43
3. 3. 1 加熱試験による皮膜表面と破断面の変化	43

3. 3. 2	加熱による皮膜の結晶構造, 配向性, 結晶粒径の変化	46
3. 3. 3	加熱による皮膜の硬さ変化	54
3. 3. 4	TEM による微細組織観察	57
3. 3. 5	オージェ深さ方向分析	61
3. 4	結言	64
	参考文献	65
第4章	Cr-O-N 皮膜の周期的な微細構造	67
4. 1	緒言	67
4. 2	実験方法	68
4. 2. 1	試料作製	68
4. 2. 2	評価方法	68
4. 3	実験結果および考察	68
4. 3. 1	組成, X 線回折, 結晶粒径, 硬さ, 残留応力	68
4. 3. 2	破断面の FE-SEM 観察	70
4. 3. 3	レーザーラマン分光分析	72
4. 3. 4	TEM による微細組織観察と EDS 分析	73
4. 3. 5	基板テーブル回転の影響	75
4. 4	結言	82
	参考文献	83
第5章	Cr-X-N 皮膜(X:B, C, O)の耐食性	84
5. 1	緒言	84
5. 2	実験方法	85
5. 2. 1	試料作製	85
5. 2. 2	耐食性の評価方法	87
5. 3	実験結果および考察	88
5. 3. 1	分極曲線	88
5. 3. 2	電気化学インピーダンス分光測定	93
5. 3. 3	考察	98

5. 4 結言	100
参考文献	101
第6章 Cr-X-N 皮膜 (X:B, C, O) の木材切削性能	103
6. 1 緒言	103
6. 2 実験方法	104
6. 2. 1 試料作製	104
6. 2. 2 木材切削試験	106
6. 3 実験結果および考察	108
6. 3. 1 欧州アカマツ集成材の切削試験	108
6. 3. 2 高含水率ヒノキの切削試験	114
6. 4 結言	121
参考文献	122
第7章 結論	124
関連発表論文と学会発表	127
謝辞	129

第1章 序論

1.1 研究背景

近年、日本における木材産業を取り巻く環境は大きく変化してきており、国産材の積極的な利用や加工と流通システムの再構築などが課題となっている。平成 21 年に農林水産省より『森林・林業再生プラン』が公表され、目指すべき姿を 2020 年までに木材自給率 50%以上としている[1-1]。検討事項として、林業技術の高度化と森林資源の活用が挙げられ、具体的には安価なコストで生産される輸入木材に対応するための効率的な加工と流通体制の整備や公共施設などへの木材利用の推進、間伐材などのバイオマス利用の促進などに取り組むとされている。また平成 22 年には、木造率が低く潜在的な需要が期待できる公共建築物に重点を置いて木材利用を促進する『公共建築物等における木材の利用の促進に関する法律』も施行された。

Fig.1-1 に示すように、木材自給率は昭和 30 年代以降減少を続け、平成 12 年には 18.2%にまで落ち込んだが、その後は徐々に増えて平成 25 年では 28.6%まで回復した[1-2]。現状国産材の生産コストは非常に高くなっており、その理由としては人件費の高さ、急斜面での作業や運搬が困難、流通システムが複雑であるといったことが挙げられる。木材自給率 50%以上という目標を達成するためには、この高い生産コストの改善が不可欠であり、木材の切削加工においても効率的な加工技術の確立やコストダウンが求められている。木材切削加工の生産性を向上させるため、高速・高能率な加工条件を採用すると、刃物の使用環境としてはより過酷になるため、切削工具にとっては、耐摩耗性や耐熱性などの更なる向上が要求される。それに加え、切削加工における消費電力の削減など、省エネルギー対策も大きな課題になっている。

一般的に木材切削用工具には、高速度工具鋼(HSS)や超硬合金(WC-Co)、それに硬質皮膜をコーティングしたもの、または多結晶ダイヤモンド(PCD)が使われている。工具材料やコーティング技術の革新で切削工具の寿命が大幅に向上して廃棄するまでのサイクルが長くなれば、切削工具に用いられるレアメタル(タングステンやコバルトなど)の使用量削減にも繋がる。

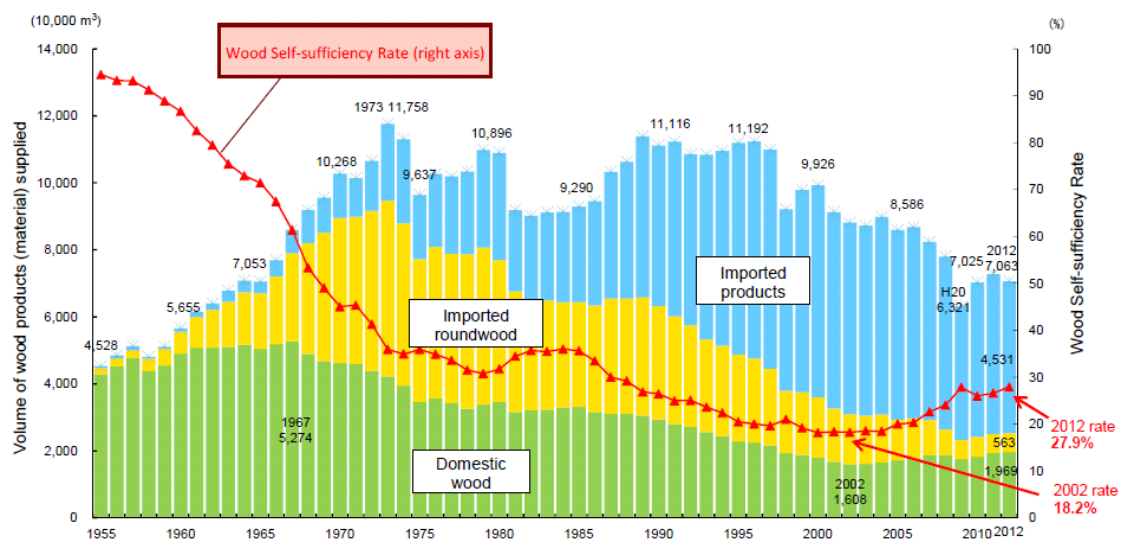


Fig.1-1 Changes in wood supply/demand and the self-sufficiency rate for wood. [1-2]

木材を切削する場合の刃物の摩耗には、工具刃先と切屑との摩擦や衝撃による物理的な摩耗と、木材に含まれる水分や抽出成分による刃物材料の腐食反応による化学的な摩耗の両方の要素があることが知られている[1-3-1-5]。木材の種類や特性値、具体的には密度・含水率・抽出成分などにより、物理的な摩耗と化学的な摩耗の比率が変わる。ただし、これらの現象は同時に起きており、化学的な摩耗は物理的な摩擦の作用によって促進されると考えられる。含水率が高い木材の切削では、化学的な摩耗が支配的となることがわかっている[1-6-1-7]。また気乾材においても、木材中に含まれる結合水の影響により、ある程度の割合で化学的な摩耗が起きている[1-8-1-9]。ところで、含水率が高い木材を切削する時の腐食摩耗は、カソード防食法により抑制できることもわかっている。工具をカソード(陰極)、被削材をアノード(陽極)にして、その間に直流電圧を印加することで、刃先摩耗が大幅に抑制できる[1-10-1-14]。

以上のように、木材を切削する刃物材料に求められる特性としては、硬さや靱性といった機械的な強度特性だけではなく、化学的な腐食摩耗に対する耐食性も非常に重要である。

切削工具の性能や寿命を向上させるため、刃先に硬質皮膜をコーティングする技術が一般的になっており、その方法としては主に化学蒸着 (Chemical Vapor

Deposition: CVD) 法と物理蒸着 (Physical Vapor Deposition: PVD) 法がある。PVD 法による硬質皮膜のコーティング方法には、ホローカソード法、スパッタリング法、アークイオンプレーティング法などがある。その中でも、Fig.1-2 に概略図[1-15]を示すアークイオンプレーティング法は、真空チャンバー内においてターゲットと呼ばれる Ti や Cr などの皮膜形成材料をカソード(陰極)とし、アノード(陽極)との間で真空アーク放電を発生させ、ターゲット材料を蒸発およびイオン化し、チャンバー内に導入したプロセスガスと反応させ、負のバイアス電圧を印加したワーク(被コーティング物)表面に皮膜を形成する方法である[1-15]。この方式はイオン化率が他の方法と比べて非常に高く、緻密で密着性に優れた皮膜を形成できる特徴があり、各種金型や切削工具などに広く応用されている。また成膜速度が高いという利点もあるが、アークスポットで発生した微小な金属液滴がワーク表面に付着して、ドロップレットと呼ばれる粗大粒子が皮膜表面に存在し、表面粗さが大きくなるという問題もある。

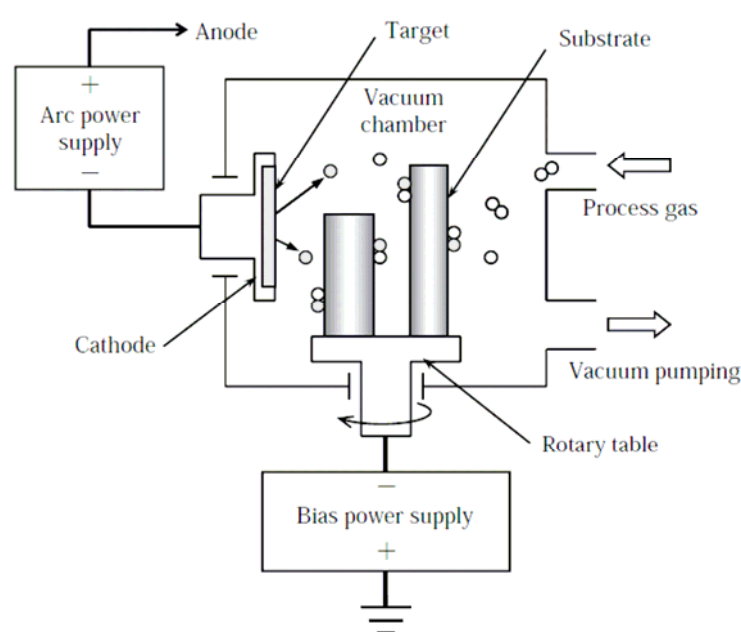


Fig.1-2 Schematic drawing of PVD arc ion plating system[1-15]

PVD のアークイオンプレーティング法による窒化クロム(CrN)皮膜は、その優れた耐摩耗性と耐食性および潤滑性により、非鉄金属用の切削工具や耐摩耗部品、あるいは摺動部品などに広く応用されている[1-16]。

PVD 法による CrN 皮膜の性能向上に関しては、金属の第三元素を添加した

Cr-X-N系皮膜の研究は多く見られ、例えばCr-Al-N皮膜[1-17-1-22]、Cr-Ti-N皮膜[1-23-1-26]、Cr-Zr-N皮膜[1-27-1-30]などについて、機械的特性や微細構造に関する報告がされている。また、非金属の第三元素を添加した皮膜についても、Cr-B-N皮膜[1-31-1-34]、Cr-C-N皮膜[1-35-1-40]、Cr-O-N皮膜[1-41-1-48]そしてCr-Si-N皮膜[1-49-1-52]の研究がされており、その機械的特性が調べられている。なぜならB、CおよびOの添加により、結晶相の変化や組織の微細化と、それに伴う高硬度化などの性能向上が期待できるためである。

木材加工用刃物への表面処理の研究は、古くは1980年代後半から始まり、合金工具鋼や高速度工具鋼の刃物に、クロムめっきやTD処理(Toyota Diffusion Coating Process)による炭化バナジウム(VC)皮膜を形成した場合、刃先の摩耗形態がどのように変化するか調べたものがある[1-53-1-59]。ただし、母材の鋼種や皮膜の厚みの影響は検証されているが、皮膜の組成や微細組織などの影響については調べられていない。

一方、PVD法によるCrNやCr-Al-N、Cr-Si-N、Cr-C-Nなどの硬質皮膜をコーティングした超合金の切削工具で、パーティクルボード、中密度繊維板(Medium Density Fiberboard: MDF)、配向性ストランドボード(Oriented Strand Board: OSB)といった木質ボードを切削した時の耐摩耗性などを研究した例は幾つか見られる[1-60-1-64]。しかし、実用上有効であると言えるほどの効果は見られず、本格的に実用化もされていない。また、それらの硬質皮膜の組成や微細組織を変化させた時、耐摩耗性など切削性能にどう影響するかといった研究は見当たらない。更に、Cr-X-N系皮膜、特に非金属元素を添加した皮膜を、系統的に比較した例はほとんど見られない。また、集成材を含む無垢木材や含水率の高い湿った木材を切削した時の腐食摩耗については、皮膜の特性と切削性能を定量的に評価した例は全く見られない。

Fig.1-3 に示すように、高速度工具鋼や超合金を基材として、PVD法によるCrN皮膜をコーティングした木材加工用刃物は、その優れた耐摩耗性と耐食性により実用化されている[1-65-1-67]。しかし、従来のCrN皮膜は硬質な木質系複合材料や含水率の高い木材を切削する時に、その耐摩耗性や耐食性が十分ではない場合がある[1-68-1-69]。また、近年の環境に対する関心の高まりから、刃先の鋭利化や長寿命化による切削加工の消費電力削減が望まれており、木材加工用機械刃物に用いる

CrN 皮膜の、更なる性能向上が強く期待されている。



Fig.1-3 Examples of cutting tools with CrN-based coatings for wood machining industries. [1-65－1-67]

1. 2 研究の目的

以上の背景から本研究の目的は、木材加工用機械刃物への適用が期待できる、CrN 皮膜に非金属元素の B, O および C を添加した Cr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜を作製し、それら皮膜の組成と機械的性質および化学的性質を系統的に調べ比較検討するとともに、皮膜の微細組織の変化と機械的および化学的性質との相関について明らかにすることである。また、実際に木材を切削した時の耐摩耗性を調べ、皮膜の特性と切削性能との相関を検証するとともに、木材切削用に従来の CrN 皮膜より優れる硬質皮膜の可能性を見出すことも目的とする。

1. 3 論文の構成

本論文の構成を以下に示す。まず第 1 章では、研究背景として日本の木材産業の現状と、木材切削用刃物の摩耗メカニズムについて説明した。さらに、木材切削用の表面処理や PVD コーティングのこれまでの研究事例を述べ、本研究の目的である Cr-X-N (X: B, C, O) 皮膜の特性や微細構造と切削性能との相関を調べる重要性について述べた。

第 2 章では、CrN および Cr-X-N (X: B, C, O) 皮膜を作製し、その組成や組織、そして機械的特性を調べる。また、TEM 観察により各皮膜の微細構造を調べ、機械的性質との相関を検討する。

第3章では、第2章で作製した CrN および Cr-X-N (X: B, C, O) 皮膜の耐熱性を評価する。大気中での加熱により、皮膜の機械的特性と微細構造がどのように変化するか調べ、皮膜の耐熱性に及ぼす第三元素添加の影響を考察する。

第4章では、第2章と第3章で観察された Cr-O-N 皮膜の特徴的な微細構造を詳細に調べるため、FE-SEM と TEM 観察によりその構造が形成される機構を解明する。

第5章では、木材切削における化学的な腐食摩耗に影響すると考えられる、CrN および Cr-X-N (X: B, C, O) 皮膜の耐食性を、各種酸性溶液中での電気化学測定で評価する。その結果を基に、皮膜の組成や微細構造が、耐食性に及ぼす影響を解明する。

第6章では、実際に木材を切削した時の CrN および Cr-X-N (X: B, C, O) 皮膜の切削性能を調査し、第2～5章で調査した皮膜の諸特性と、木材切削性能との相関を検討する。

第7章は本論文の総括である。

参考文献

- [1-1] 森林・林業再生プラン, 農林水産省 平成 21 年
- [1-2] 平成 25 年度 森林・林業白書, 林野庁
- [1-3] 井上 裕之, 森 稔 : 木材学会誌 **29** (1983) 862-870.
- [1-4] 村瀬 安英 : 木材学会誌 **32** (1986) 596-602.
- [1-5] 福田 英昭, 番匠谷 薫, 萬谷 哲朗, 村瀬 安英 : 木材学会誌 **40** (1994) 687-693.
- [1-6] 村瀬 安英, 中嶋 章 : 木材学会誌 **36** (1990) 837-843.
- [1-7] 福田 英昭, 番匠谷 薫, 村瀬 安英 : 木材学会誌 **38** (1992) 764-770.
- [1-8] 井上 裕之, 森 稔 : 木材学会誌 **29** (1983) 862-870.
- [1-9] 福田 英昭, 番匠谷 薫, 村瀬 安英 : 木材学会誌 **52** (2006) 100-106.
- [1-10] 村瀬 安英 : 木材学会誌 **30** (1984) 47-54.
- [1-11] 番匠谷 薫, 森 稔 : 木材学会誌 **30** (1984) 471-477.
- [1-12] 村瀬 安英, 有田 広喜 : 木材学会誌 **33** (1987) 261-267.
- [1-13] 村瀬 安英, 大野 秀一 : 木材学会誌 **34** (1988) 382-387.
- [1-14] 佐藤 公彦, 花田 好正, 西尾 茂 : 木材工業 **43** (1988) 464-469.
- [1-15] 藤井 博文, 河口 博 : R&D 神戸製鋼技報 **50** (2000) 53-57.
- [1-16] 社団法人表面技術協会編 : PVD・CVD 皮膜の基礎と応用 (槇書店, 東京, 1994).
- [1-17] 井手 幸夫, 岸武 勝彦, 中村 崇 : 日本金属学会誌 **63** (1999) 1576-1583.
- [1-18] 井手 幸夫, 仁野 章弘, 岸武 勝彦 : 表面技術 **55** (2004) 601-607.
- [1-19] H. Willmann, P. H. Mayrhofer, P. O. Å. Persson, A. E. Reiter, L. Hultman, C. Mitterer : Scripta Materialia **54** (2006) 1847-1851.
- [1-20] A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa : Surf. Coat. Technol. **169-170** (2003) 367-370.
- [1-21] S. Khamseh, M. Nose, T. Kawabata, K. Matsuda, S. Ikeno : Materials Transactions **51** (2010) 271- 276.
- [1-22] X. Pang, H. Yang, X. Liu, K. Gao, Y. Wang, A. A. Volinsky, A. A. Levin : Thin Solid Films **519** (2011) 5831-5837.

- [1-23] G. Ebersbach, D. Fabian, W. Wuttke, H.A. Jehn : Surf. Coat. Technol. **59** (1993) 160–165.
- [1-24] S Rossi, L Fedrizzi, M Leoni, P Scardi, Y Massiani : Thin Solid Films **350** (1999) 161-167.
- [1-25] H. Hasegawa, A. Kimura, T. Suzuki : J Vac. Sci. Technol. A Vac. Surf. Films **18** (2000) 1038–1040.
- [1-26] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa : Surf. Coat. Technol. **177–178** (2004) 627-630.
- [1-27] S. M. Kim, B. S. Kim, G. S. Kim, S. Y. Lee, B. Y. Lee : Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 5521–5525.
- [1-28] G. S. Kim, B. S. Kim, S. Y. Lee, J. H. Hahn : Surf. Coat. Technol. **200** (2005) 1669-1675.
- [1-29] H. Kim, J. Hojo, S. W. Lee : Mater. Sci. Forum **544-545** (2007) 657-660.
- [1-30] C. Chantharangsia, S. Denchitcharoen, S. Chaikunb, P. Limsuwan : Procedia Eng. **32** (2012) 868-874.
- [1-31] B. Rother, H. Kappl : Surf. Coat. Technol. **73** (1995) 14-17.
- [1-32] K. P. Budna, J. Neidhardt, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer : Vacuum **82** (2008) 771-776.
- [1-33] K. Polychronopoulou, M. A. Baker, C. Rebholz, J. Neidhardt, M. O’Sullivan, A. E. Reiter, K. Kanakis, A. Leyland, A. Matthews, C. Mitterer : Surf. Coat. Technol. **204** (2009) 246-255.
- [1-34] G. Zhanga, L. Wang, P. Yan, Q. Xue : J. Alloys Compd. **486** (2009) 227-232.
- [1-35] H. Schulz, E. Bergmann : Surf. Coat. Technol. **50** (1991) 53-56.
- [1-36] E. Lugscheider, O. Knotek, C. Barimani, S. Guerreiro, H. K. Zimmermann : Surf. Coat. Technol. **94-95** (1997) 416-421.
- [1-37] J. Almer, M. Od’en, G. Håkansson : Thin Solid Films **385** (2001) 190-197.
- [1-38] A. M. Neves, V. Severo, L. Cveček, T. Polcar, C. Louro, A. Cavaleiro : Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 5550-5555.
- [1-39] G. G. Fuentes, M. J. Díaz de Cerio, J. A. García, R. Martínez, R. Bueno, R. J. Rodríguez, M. Rico, F. Montalá, Y. Qin : Surf. Coat. Technol. **203** (2008) 670-674.

- [1-40] B. Warcholinski, A. Gilewicz, Z. Kuklinski, P. Myslinski : Surf. Coat. Technol. **204** (2010) 2289-2293.
- [1-41] B. Navinšek, P. Panjan : Surf. Coat. Technol. **59** (1993) 244-248.
- [1-42] C. Gautier, J. Machet : Surf. Coat. Technol. **94-95** (1997) 422-427.
- [1-43] T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui : Thin Solid Films **407** (2002) 118-121.
- [1-44] W. Y. Ho, C. H. Hsub, D. H. Huang, Y. P. Cheng, Y. C. Lin, C. L. Chang : Surf. Coat. Technol. **188-189** (2004) 129-134.
- [1-45] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, P. Schwaller, J. Patscheider : Surf. Coat. Technol. **203** (2008) 545-549.
- [1-46] M. Urgan, V. Ezirmik, E. Senel, Z. Kahraman, K. Kazmanli : Surf. Coat. Technol. **203** (2009) 2272-2277.
- [1-47] J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, Y. Nakajima, K. Niihara : Thin Solid Films **519** (2011) 3497-3500.
- [1-48] P. H. M. Böttger, E. Lewin, J. Patscheider, V. Shklover, D. G. Cahill, R. Ghisleni, M. Sobiech : Thin Solid Films **549** (2013) 232-238.
- [1-49] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, P. Schwaller, J. Ptscheider : Surf. Coat. Technol. **202** (2007) 781-785.
- [1-50] J.-W. Lee, Y.-C. Chang : Surf. Coat. Technol. **202** (2007) 831-836.
- [1-51] M. Benkahoul, P. Robin, S. C. Gujrathi, L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha : Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 3975-3980.
- [1-52] H. Y. Lee, W. S. Jung, J. G. Han, S. M. Seo, J. H. Kim, Y. H. Bae : Surf. Coat. Technol. **200** (2005) 1026-1030.
- [1-53] 加藤 忠太郎, 河合 康則, 曾我 勝明, 福井 尚 : 木材学会誌 **36** (1990) 615-623.
- [1-54] 加藤 忠太郎, 河合 康則, 曾我 勝明, 福井 尚 : 木材学会誌 **36** (1990) 844-850.
- [1-55] 加藤 忠太郎 : 木材学会誌 **37** (1991) 1004-1010.
- [1-56] 加藤 忠太郎, ジャマールシェイク・アーマッド, ジョン A. ベーリイ, ジョン S. スチュアート : 木材学会誌 **42** (1996) 839-844.

- [1-57] 加藤 忠太郎 : 木材学会誌 **37** (1991) 1004-1010.
- [1-58] 加藤 忠太郎 : 木材学会誌 **39** (1993) 406-411.
- [1-59] 加藤 忠太郎, ジョン A. ベーリイ, ジョン S. スチュアート, 新井 透, 杉本 義彦 : 木材学会誌 **40** (1994) 1317-1326.
- [1-60] Y. Benlatreche, C. Nouveau, H. Aknouche, L. Imhoff, N. Martin, J. Gavaille, C. Rousselot, J.Y. Rauch, D. Pilloud : Plasma Process Polym. **6** (2009) S113-S117
- [1-61] C. Nouveau, C. Labidia, R. Collet, Y. Benlatreche, M. A. Djouadi : Wear **267** (2009) 1062-1067.
- [1-62] C. Nouveau, C. Labidi, J.-P. Ferreira Martin, R. Collet, M. A. Djouadi : Wear **263** (2007) 1291-1299.
- [1-63] D. Pinheiro, M. T. Vieira, M. A. Djouadi : Surf. Coat. Technol. **203** (2009) 3197-3205.
- [1-64] W. Szymański, A. Gilewicz, G. Pinkowski, P. Beer : Ann. WULS – SGGW For. And Wood Technol. **69** (2009) 353-357.
- [1-65] 曾我 勝明, 河合 孝男, 小澤 義弘 : 特許第 1941098 号 (1995).
- [1-66] 西尾 悟, 南 徹 : 木材工業 **66** (2011) 459-461.
- [1-67] 南 徹, 西尾 悟 : 木材工業 **67** (2012) 14-18.
- [1-68] W. Darmawan, C. Tanaka, H. Usuki, T. Ohtani : J. Wood Science **47** (2001) 342-349.
- [1-69] 福田 英昭, 番匠谷 薫, 村瀬 安英 : 琉球大学紀要 **64** (2004) 207-219.

第2章 Cr-X-N 皮膜(X:B, C, O)の機械的特性と微細構造

2.1 緒言

第1章でも述べたように、PVD 法によって作製される CrN 皮膜では、金属または非金属の第三元素を添加した皮膜が数多く研究されている。金属元素を添加した例では Cr-Al-N の研究事例[2-1-2-6]が多く、非金属の場合では Cr-Si-N[2-7-2-10]、Cr-B-N[2-11-2-14]そして Cr-C-N 皮膜[2-15-2-20]の報告が多い。これらの皮膜は、Fig.2-1 に示すように切削工具や金型の分野で実際に実用化されている。



Fig.2-1 Examples of cutting tools and dies with CrN-based coatings by PVD method.

上記のような皮膜については、硬さや耐摩耗性といった機械的特性の評価や微細組織の観察が行われている[2-2-2-20]。基本的には、第三元素の添加によって結晶相の変化や組織の微細化が起こり、それに伴う高硬度化や耐摩耗性の向上が見られる。

ただし、CrN 皮膜に非金属元素、B, C, O を添加した皮膜について、機械的特性と微細組織を系統的に比較検討した例はほとんど見られない。それらの皮膜は木材加工用機械刃物への適用が期待できるため、木材の切削性能にも影響を及ぼす硬さや耐摩耗性といった機械的特性や微細組織を調べることは重要である。そこで本章では、Cr-X-N 系皮膜(X:B, C, O)を作製し、組成、硬さ、結晶構造および摩擦摩耗試験機による摩擦特性を調べ、それらを比較検討する。また皮膜の微細組織の変化を TEM 観察により調べ、機械的特性との相関についても調べることにした。

2.2 試験方法

2.2.1 試料作製

CrN 皮膜および Cr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜の作製には、PVD アークイオンプレーティング装置(神戸製鋼所)を用いた。装置の模式図を Fig.2-2 に示す。基材には、コーティング面を鏡面仕上げした WC-Co 系超硬合金(K 種)を用いた。その寸法は $20 \times 12 \times 1.5$ mm である。ただし、皮膜の残留応力測定用としては、Si(100)ウェハーを基材として用いた。基材をアルカリ洗浄液, 純水, 有機溶剤の順で超音波洗浄した後、装置の基板ホルダーに取り付けた。高真空 (5.0×10^{-3} Pa) に排気後、金属イオンポンバードにより基材をクリーニングしてからそれぞれの皮膜を成膜した。

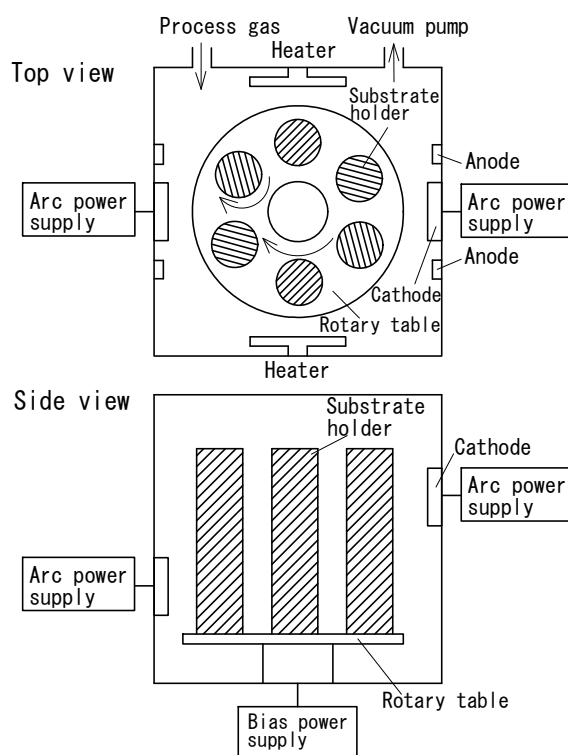


Fig.2-2 Schematic drawings of PVD arc ion plating system.

Cr-B-N 皮膜の成膜には Cr-B 合金ターゲットを用い、窒素雰囲気で行った。Cr-B 合金ターゲットの組成は、Cr-5, 10, 20 mol % B の 3 種類である。Cr-C-N と Cr-O-N 皮膜の成膜には、金属 Cr(純度 99.9 %)ターゲットを用い、それぞれ窒素とメタン、窒素と酸素の混合雰囲気中で成膜した。Cr-C-N 皮膜では、雰囲気の窒素流量に対するメタン

ガス流量を 10, 25, 50 %とし、また Cr-O-N 皮膜では、酸素ガス流量を 5, 10, 20 %と変化させた。いずれの皮膜も、ガス圧 2.66 Pa、バイアス電圧-50 V、基板温度は約 673 K の条件で、膜厚は約 $6\mu\text{m}$ となるように成膜した。ただし、TEM 観察用の皮膜については、約 $1.5\mu\text{m}$ の厚さとした。

2. 2. 2 評価方法

成膜した各種皮膜の表面状態と膜厚については SEM(日本電子, JSM-5910)で観察し、その組成を FE-EPMA(日本電子, JXA-8530F)を用いて分析した。B, C, O の濃度は、それぞれ純ホウ素, グラッシーカーボン, アルミナの標準試料を用いて求めた。皮膜の表面粗さは、表面粗さ測定機(ミツトヨ, SV-3100)で測定した。皮膜の硬さについては、微小硬さ試験機(アカシ, MKV-H3)を用い、荷重 100 g で測定した。

更に X 線回折装置(リガク, Ultima IV)にて、入射 X 線 CuK_α (40 kV, 40 mA)を用いて結晶構造を解析した。また X 線回折結果を基に、皮膜の平均結晶粒径 r (nm)を、以下の Scherrer の式

$$r = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

より求めた[2-21]。ここで、 K は Scherrer 定数であり 0.9 とし[2-21]、 λ は X 線の波長 (nm)、 β は半値幅(rad)、 θ は回折角(rad)である。また 2θ を $30\sim 120^\circ$ の範囲として各回折ピークを精密に測定することにより、各皮膜の格子定数を求めた。平均結晶粒径と格子定数の測定では、各回折ピークを下の(2.2)式に示すローレンツ関数により回帰し、 $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ 線によるピークに分離した時の、 $\text{K}\alpha_1$ 線からの回折ピークを用いて算出した。

$$I(\theta_{1,2}) = A_1 \left\{ 1 + \left(\frac{2\theta_1 - 2\theta_{1,0}}{W_1} \right)^2 \right\}^{-1} + A_2 \left\{ 1 + \left(\frac{2\theta_2 - 2\theta_{2,0}}{W_2} \right)^2 \right\}^{-1} + B \quad (2.2)$$

ここで、 $I(\theta_{1,2})$ は回折強度、 A_1 は $\text{K}\alpha_1$ 線による回折強度、 A_2 は $\text{K}\alpha_2$ 線による回折強度、 $\theta_{1,0}$ は $\text{K}\alpha_1$ 線による回折ピーク位置 (2θ)、 $\theta_{2,0}$ は $\text{K}\alpha_2$ 線による回折ピーク位置 (2θ)、 $2W_1$ は $\text{K}\alpha_1$ 線による回折ピークの半値幅 (2θ)、 $2W_2$ は $\text{K}\alpha_2$ 線による回折ピークの半値幅 (2θ)、 B はバックグラウンドである。

また、CrN および Cr-X-N 皮膜を成膜した Si(100)ウェハの反り(曲率半径)から、

以下の Stoney の式

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6 t_c (1 - \nu_s) r_a} \quad (2.3)$$

により、皮膜の残留応力を求めた。ここで、 σ は残留応力 (GPa)、 E_s は Si 基板のヤング率 (160 GPa)、 t_s は Si 基板の厚み (mm)、 t_c は皮膜の厚み (mm)、 ν_s は Si 基板のポアソン比 (0.27)、 r_a はコーティング後の曲率半径 (mm) である。この残留応力の結果と、皮膜硬さとの相関を調べた。

皮膜の摩擦特性については、ボールオンディスクの摩擦摩耗試験機 (レスカ, FPR-2100) を用い、大気中、室温無潤滑における各種皮膜の摩擦係数を評価した。測定原理の図を Fig.2-3 に示す。用いた試料は、標準試料としての CrN 皮膜と、Cr-X-N 系皮膜 (X:B, C, O) の X の量が最も多い皮膜を選んだ。ボール径は $\phi 3/16$ インチ、ボール材質は超硬合金と炭化珪素 (SiC) である。試験条件は、荷重 3 N、摩擦速度 150 mm/sec、回転半径 6.0 mm とした。摩擦距離 1,600 m 一定とし、試験終了時までの摩擦係数を測定し、皮膜とボールの摩耗をデジタルマイクロスコープ (キーエンス, VHX-900) で観察した。皮膜の摩耗痕の断面形状は、前述の表面粗さ測定機を用いて計測した。また皮膜の摩耗痕について、EDS (日本電子, JED-2300) により元素マッピング分析をした。

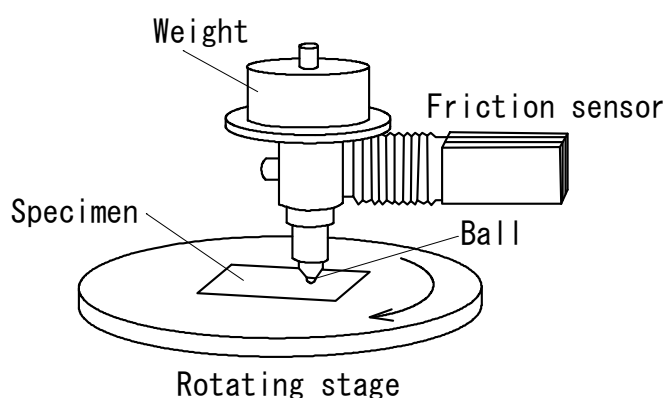


Fig.2-3 Schematic drawing of ball-on-disk friction test.

さらに、各種皮膜の微細組織については、TEM (日立製作所, H1250ST) により皮膜の断面を観察し、局所的な結晶粒径や組織形態を詳しく調べた。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 皮膜の組成と表面状態

Table 2-1 に CrN 皮膜および Cr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜の組成を EPMA で分析した結果を示す。まず、CrN 皮膜では、Cr と N がちょうど 1:1 の割合になっている。Cr-B-N 皮膜の場合、ターゲットの B 量が増えるにつれて皮膜中の B 量も増加したが、いずれもターゲット組成よりかなり少ない量である。Cr-20 mol% B ターゲットを用いた場合でも、皮膜中の B 量は 3.5 mol% であった。これに関し、放電後のターゲット表面を EDS で分析したところ、放電前より B が高濃度で検出された。従って、ターゲット組成より皮膜の B 量が少なかった理由は、B が蒸発しにくかったためと考えられる。

一方、Cr-C-N 皮膜と Cr-O-N 皮膜の場合、混合ガスのメタン又は酸素濃度が増えるにつれ、皮膜中の炭素又は酸素濃度が増加することがわかる。特にメタンと比べると、酸素ガスの方がその傾向が大きく、少ないガス流量比 $O_2 / (N_2 + O_2)$ で多くの酸素が皮膜中に含まれている。これは Cr 酸化物の標準生成自由エネルギー (-700.0 kJ/mol) の絶対値は、炭化物のそれ (-45.8 ~ 62.5 kJ/mol) と比べて大きく、Cr と酸素の親和力の方が、炭素とのそれに比べて強いことによると考えられる。

Table 2-1 Chemical compositions of Cr-B-N, Cr-C-N and Cr-O-N coatings prepared by PVD arc ion plating system with different gas mixture using Cr or Cr-B target.

Coating	Target	Gas	Composition (mol%)
CrN	Cr	N ₂	Cr _{0.50} N _{0.50}
Cr-B-N	Cr-5%B	N ₂	Cr _{0.494} B _{0.006} N _{0.50}
	Cr-10%B	N ₂	Cr _{0.49} B _{0.015} N _{0.495}
	Cr-20%B	N ₂	Cr _{0.465} B _{0.035} N _{0.50}
CH ₄ / (N ₂ + CH ₄)			
Cr-C-N	Cr	10%	Cr _{0.51} C _{0.06} N _{0.43}
	Cr	25%	Cr _{0.51} C _{0.12} N _{0.37}
	Cr	50%	Cr _{0.51} C _{0.22} N _{0.27}
O ₂ / (N ₂ + O ₂)			
Cr-O-N	Cr	5%	Cr _{0.50} O _{0.04} N _{0.46}
	Cr	10%	Cr _{0.48} O _{0.13} N _{0.39}
	Cr	20%	Cr _{0.45} O _{0.28} N _{0.27}

Table 2-2 に CrN 皮膜および Cr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜の表面粗さを示す。算術平均粗さ R_a は、基準長さにおける粗さ曲線の平均線から測定曲線までの偏差の絶対値を合計して平均した値であり、最大高さ R_y は基準長さにおける粗さ曲線の平均線から最も高い山頂までの高さとも最も低い谷底までの深さとの和である。CrN 皮膜に対して、Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜の R_a の値はほぼ同等で、 R_y はわずかに小さい値だった。一方、Cr-B-N 皮膜は明らかに表面粗さが大きくなっていたが、B 量による粗さの違いはあまり見られなかった。

CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の表面 SEM 写真を Fig.2-4 (a) ~ (d) に示す。CrN 皮膜に対して、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜ではドロップレットが多く、表面が粗くなっているのがわかる。一方、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の表面状態は、CrN 皮膜のそれとほとんど違いは見られなかった。

Table 2-2 Surface roughness of Cr-B-N, Cr-C-N and Cr-O-N coatings with different B, C and O content.

Composition (mol%)	R_a (μm)	R_y (μm)
$\text{Cr}_{0.50}\text{N}_{0.50}$	0.236	2.770
$\text{Cr}_{0.494}\text{B}_{0.006}\text{N}_{0.50}$	0.286	3.296
$\text{Cr}_{0.49}\text{B}_{0.015}\text{N}_{0.495}$	0.281	3.408
$\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$	0.282	3.403
$\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.06}\text{N}_{0.43}$	0.232	2.315
$\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.12}\text{N}_{0.37}$	0.245	2.223
$\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$	0.224	2.464
$\text{Cr}_{0.50}\text{O}_{0.04}\text{N}_{0.46}$	0.231	2.525
$\text{Cr}_{0.48}\text{O}_{0.13}\text{N}_{0.39}$	0.223	2.114
$\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$	0.233	2.409

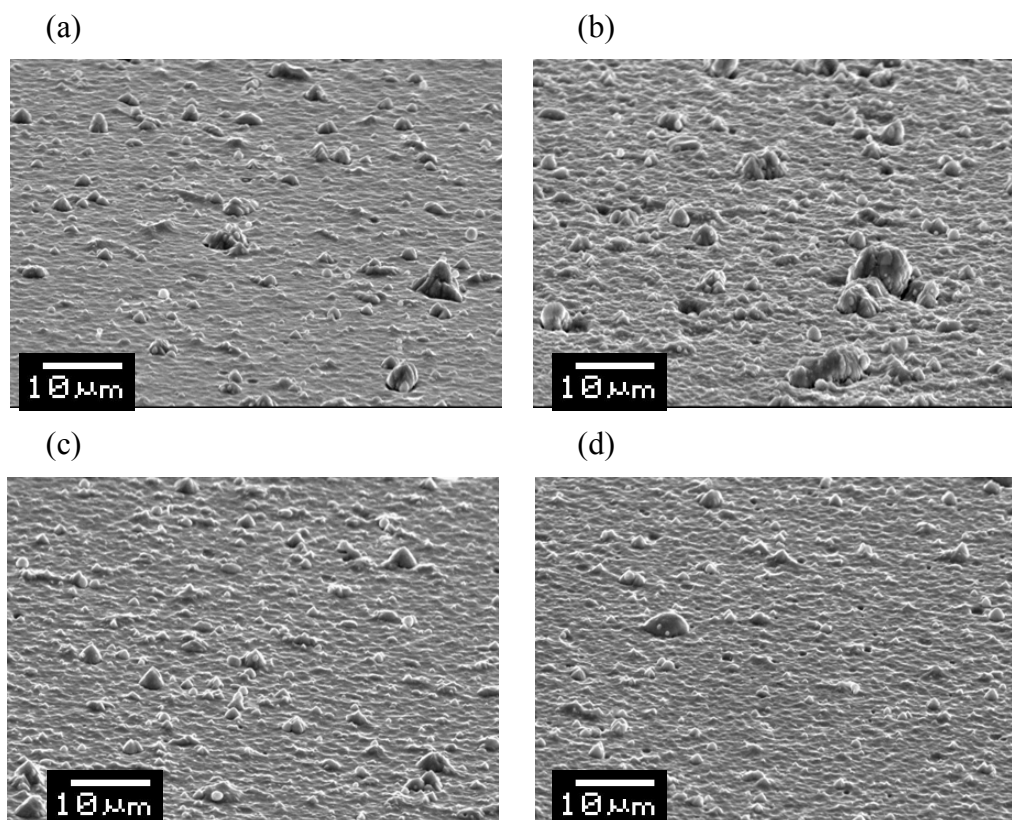


Fig.2-4 SEM micrographs of the surface of (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings.

2. 3. 2 皮膜の結晶構造, 配向性, 結晶粒径と格子定数

Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜の X 線回折パターンを、それぞれ Fig.2-5 (a) ~ (c) に示す。尚、比較のために (a) ~ (c) の全ての図中に、立方晶 CrN 皮膜の回折線を示してある。CrN 皮膜からの回折線は、立方晶 NaCl 型のパターンを示し、かつ強い (200) 配向を示していることがわかる。

Cr-B-N 皮膜については、B 量が増えるにつれて、(220) ピーク以外は強度が低下して、かつブロードになった。(220) ピークは B 添加で高くなったが、B 量による差はあまりない。また (111), (200) そして (220) いずれのピーク位置も、B 添加によっていったん低角度側へ大きくシフトした後、B 量の増加とともに徐々に CrN の反射角に近づいていくことがわかる。Cr-B-N 皮膜の場合、成膜条件によって非晶質 BN や CrB_2 相が現れる場合もあるが[2-13]、今回の皮膜組成を考えると、非晶質 BN がごくわずかの体

積率で存在する可能性はあるが、X線回折の結果ではCrN相のみが認められた。

Cr-C-N皮膜についても、皮膜中のC量が増えるにつれて、回折ピークは強度が低下してブロードになったが、(220)ピークだけはいったん $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.06}\text{N}_{0.43}$ 皮膜で強度が高くなり、更にC量が増えると低下した。C添加による回折角の変化については、C量の増加によって上記Cr-B-N皮膜の場合と同様の挙動を示した。

Cr-O-N皮膜の場合も、皮膜中のO量が増えるにつれて回折ピークは強度が低下してブロードになった。しかしながら回折角の変化については、Cr-B-NおよびCr-C-N皮膜のそれとは違い、皮膜中のO量が増加するにつれて、回折ピークは徐々に低角度側へシフトした。

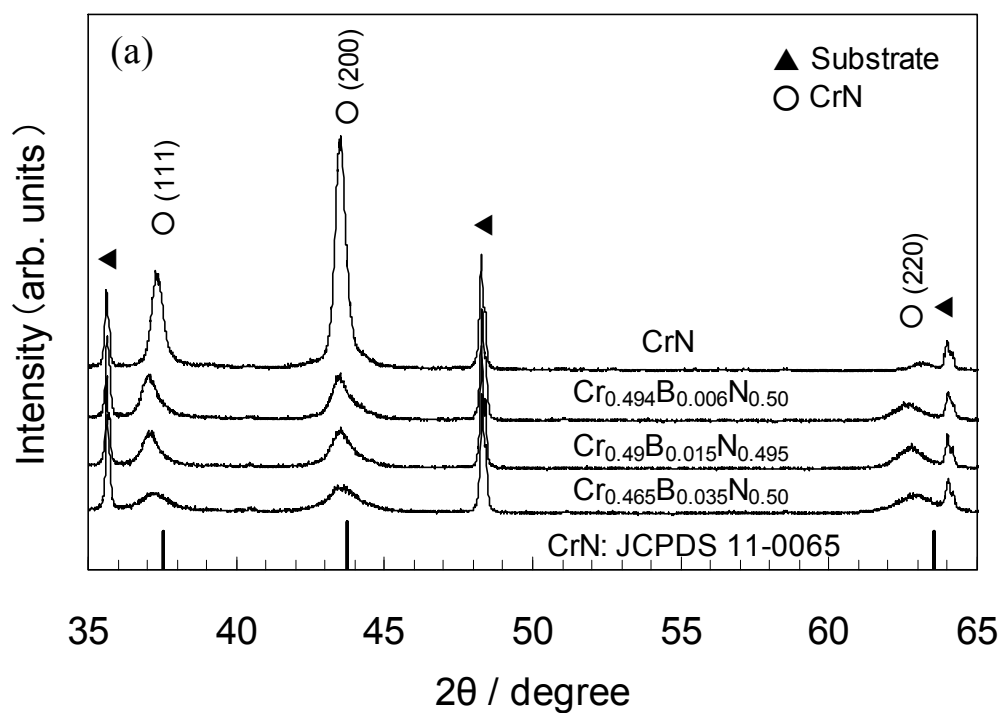


Fig.2-5 XRD patterns of (a) Cr-B-N, (b) Cr-C-N and (c) Cr-O-N coatings with different B, C and O content.

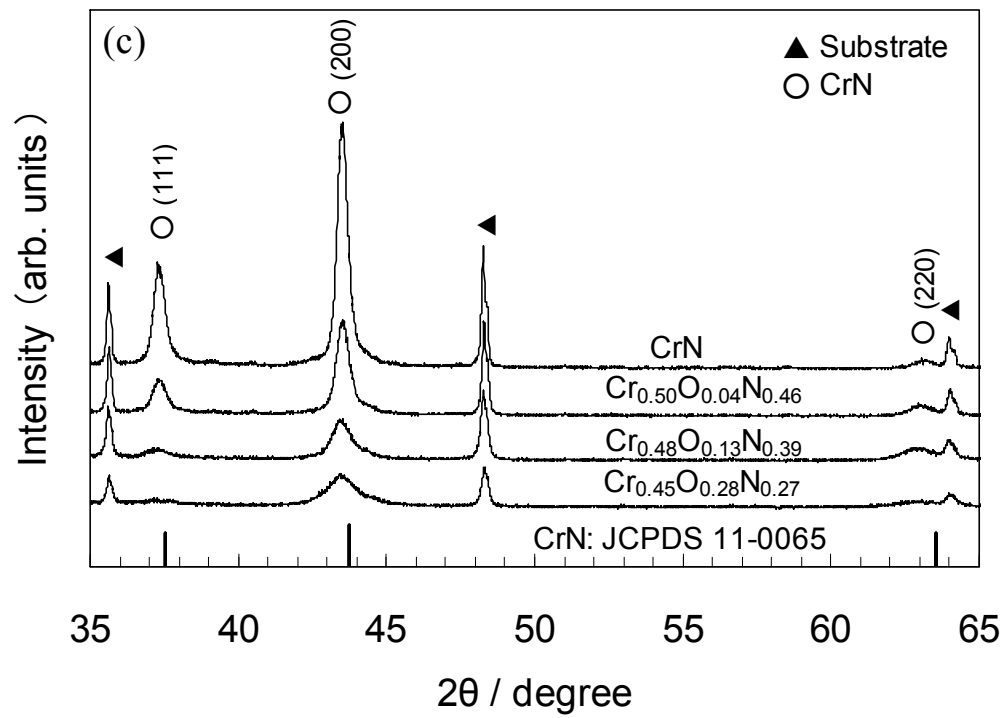
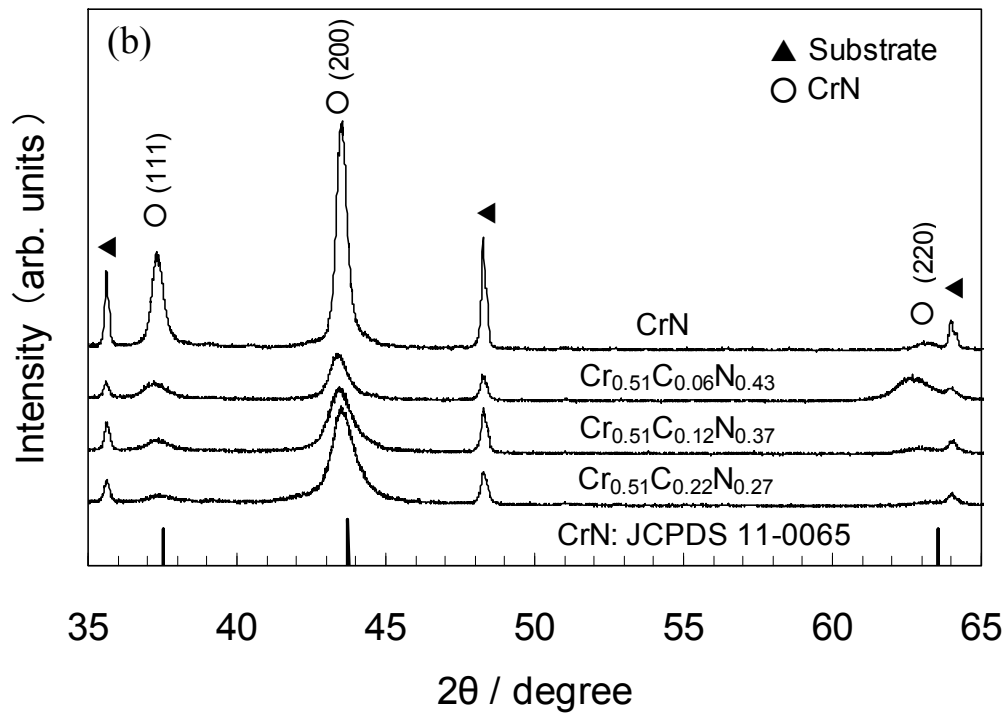


Fig.2-5 XRD patterns of (a) Cr-B-N, (b) Cr-C-N and (c) Cr-O-N coatings with different B, C and O content.

Fig.2-5 の (200) 回折ピークから、平均結晶粒径 d (nm) を Scherrer の式より求めた結果を Fig.2-6 に示す。いずれの皮膜においても、第三元素量の添加量が増えるにつれて、結晶粒径は単調に小さくなり、Cr-C-N と Cr-O-N 皮膜については、CrN 皮膜の結晶粒径約 20 nm から、いずれも約 8~10 nm の値へ漸近している。Cr-B-N 皮膜は、B 量が最大でも 3.5 mol% と少ないにもかかわらず、単位添加量に対する結晶粒径の減少率が最も大きい。

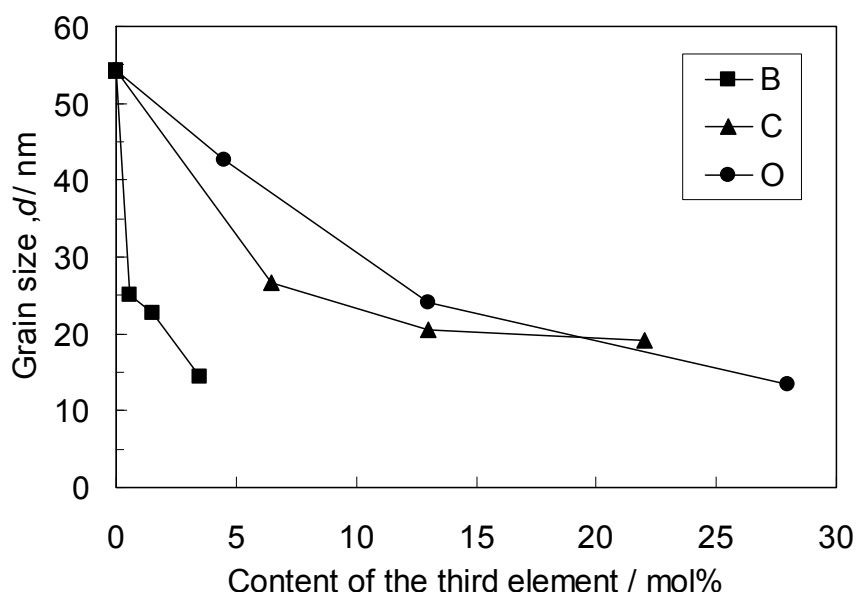


Fig.2-6 Mean grain size of Cr-B-N, Cr-C-N and Cr-O-N coatings with different B, C and O content calculated by Scherrer's equation.

次に、第三元素の添加量に対する格子定数の変化を Fig.2-7 に示す。まず CrN 皮膜の格子定数は 0.4154 nm であり、Cr_{0.51}C_{0.22}N_{0.27} 皮膜以外、全ての Cr-X-N 皮膜の格子定数は、CrN 皮膜のそれより大きくなっている。B を添加した場合、Cr_{0.494}B_{0.006}N_{0.50} 皮膜でいったん格子定数が 0.4168 nm と大きくなり、その後 B 量が増えるにつれて減少している。C 添加の場合も、6 mol% でいったん格子定数は 0.4172 nm に大きくなった後、C 量が増えるにつれて減少し、Cr_{0.51}C_{0.22}N_{0.27} 皮膜では CrN 皮膜のそれより小さくなった。O を添加した場合、28 mol% までは、O 量とともに単調に格子定数が増加していくことがわかる。

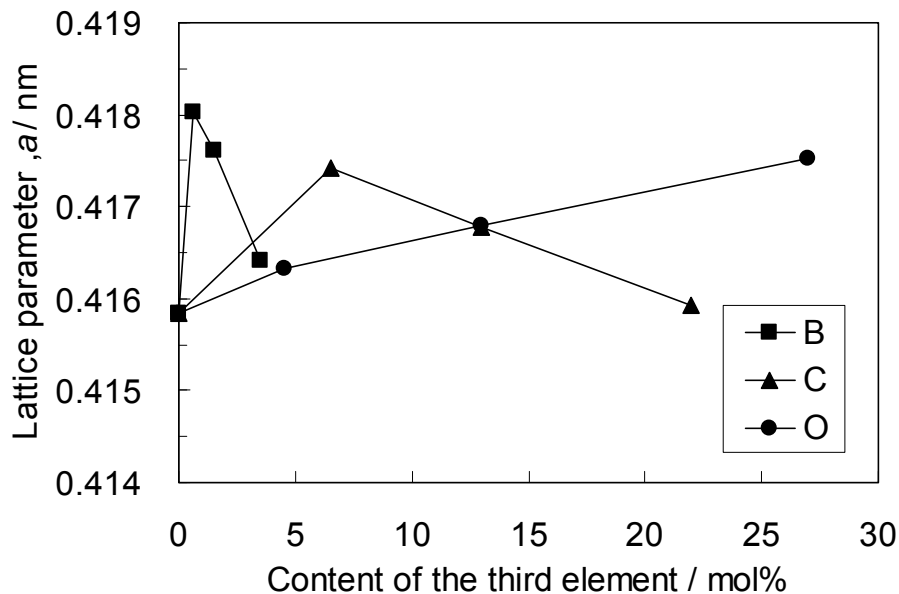


Fig.2-7 Lattice parameter of Cr-B-N, Cr-C-N and Cr-O-N coatings with different B, C and O content.

2. 3. 3 皮膜の硬さと残留応力

まず、全ての試料について硬さ測定した場所の膜厚を確認したところ、 $6.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ の範囲にあった。硬さの測定結果は基板の影響を受けていると思われるが、ここでは膜厚もほぼ一定であるため相対比較として見ている。CrN 皮膜の硬さに対する、B, C および O 添加の効果を Fig.2-8 に示す。いずれの元素を添加した場合も、CrN 皮膜の硬さ HV 1860 よりその硬さは上昇した。

まず B 添加の場合、B 量が増えるにつれて硬さは急激に増加し、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜では HV 2900 に達し、今回作製した試料の中で最も高い硬さを示した。これに対して C 添加では、皮膜中の C 濃度が増えるにつれて硬さも緩やかに増加し、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜においては HV 2270 に達した。最後に O 添加の場合、O 濃度とともに硬さは緩やかに上昇し、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜では HV 2100 に達した。B では添加量が少なくても硬さ上昇への効果は非常に大きく、C, O に比べ、B が皮膜に大きな歪みを与えていることが推察される。

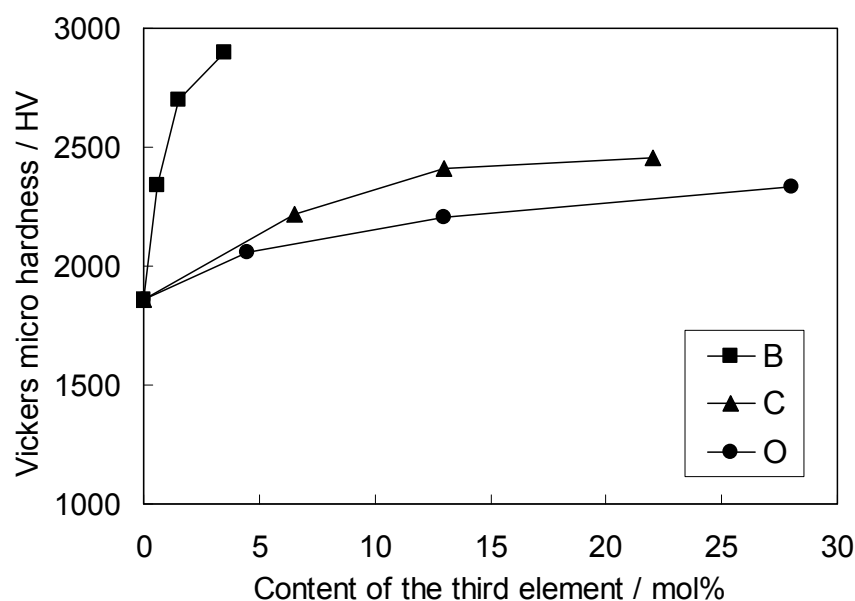


Fig.2-8 Vickers micro hardness of Cr-B-N, Cr-C-N and Cr-O-N coatings with different B, C and O content.

そこで、CrN 皮膜および Cr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜の残留応力を評価した。その結果を Fig.2-9 に示す。全ての皮膜には圧縮残留応力が存在し、CrN 皮膜の圧縮残留応力は、0.40 GPa であった。いずれの Cr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜も、第三元素の添加量とともに CrN 皮膜より大きな圧縮残留応力を示した。B 添加の場合、B 量が増えるにつれて残留応力は急激に増加し、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜で約 1.5 GPa に達し、今回作製した試料の中で最も高い残留応力を示した。これは B 添加の皮膜で硬さが最も高かったという結果と一致している。それに対して、C 添および O 添加では、皮膜中の C 又は O 濃度が増えるにつれて残留応力もゆるやかに増加し、10 mol%程度の濃度になると、Cr-C-N 皮膜の場合は約 0.8 GPa、Cr-O-N 皮膜の場合は約 0.9 GPa でほぼ一定となった。以上の結果から、CrN 皮膜に第三元素として非金属元素を添加すると、圧縮残留応力の値はその添加量とともに一定のレベルまで大きくなり、皮膜の硬さと圧縮残留応力の間には良い相関が見られた。

硬さと圧縮残留応力、そして前項で示した結晶粒径を、第三元素 (B, C および O) の添加量で直接比較することができ、B が非常に少ない添加量で結晶粒の微細化と高硬度化できることがわかった。

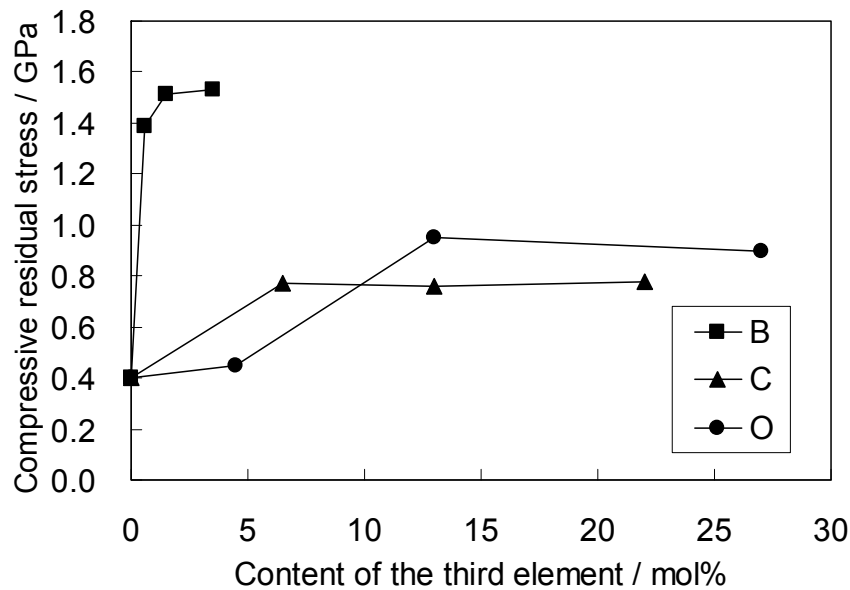


Fig.2-9 Residual stress of Cr-B-N, Cr-C-N and Cr-O-N coatings with different B, C and O content.

2. 3. 4 皮膜の耐摩耗性

CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩擦摩耗試験の結果として、超硬 (WC-Co) ボールまたは SiC ボールを用いた場合の摩擦係数の変化を、それぞれ Fig.2-10 と Fig.2-11 に示す。

まず超硬ボールの場合、いずれの皮膜の摩擦係数も最終的に 0.4~0.5 程度になり、お互いあまり大きな差はなくなった。その中でも、CrN 皮膜の摩擦係数が最も小さく、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ と $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩擦係数が大きくなった。 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜については、摩擦距離 200~500 m の範囲で不安定な挙動を示した。CrN 皮膜の摩擦係数については、初期に約 0.3 だったものが徐々に大きくなり約 0.4 程度になった。その他の皮膜については、試験開始から終了まで比較的安定していた。

次に SiC ボールの場合、試験の初期にはいずれの皮膜の摩擦係数も 0.3~0.4 程度で、摩擦距離が延びるにつれて徐々に大きくなった。最終的には 0.4~0.5 程度になり、皮膜の種類による差はほとんど見られなかった。

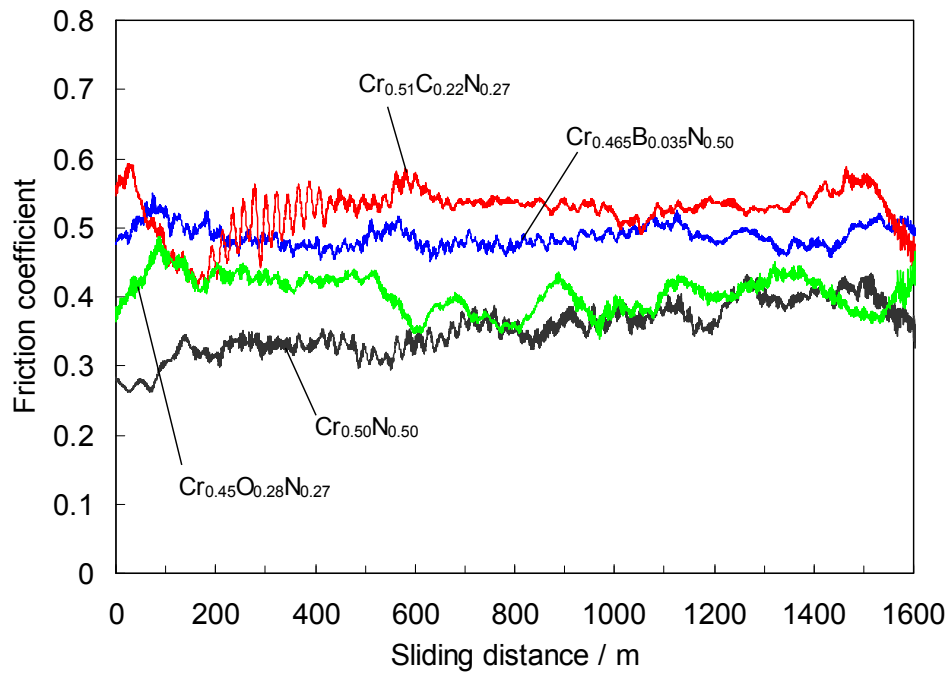


Fig.2-10 Friction coefficient of CrN , $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings when sliding against WC-Co ball under a normal load of 3N.

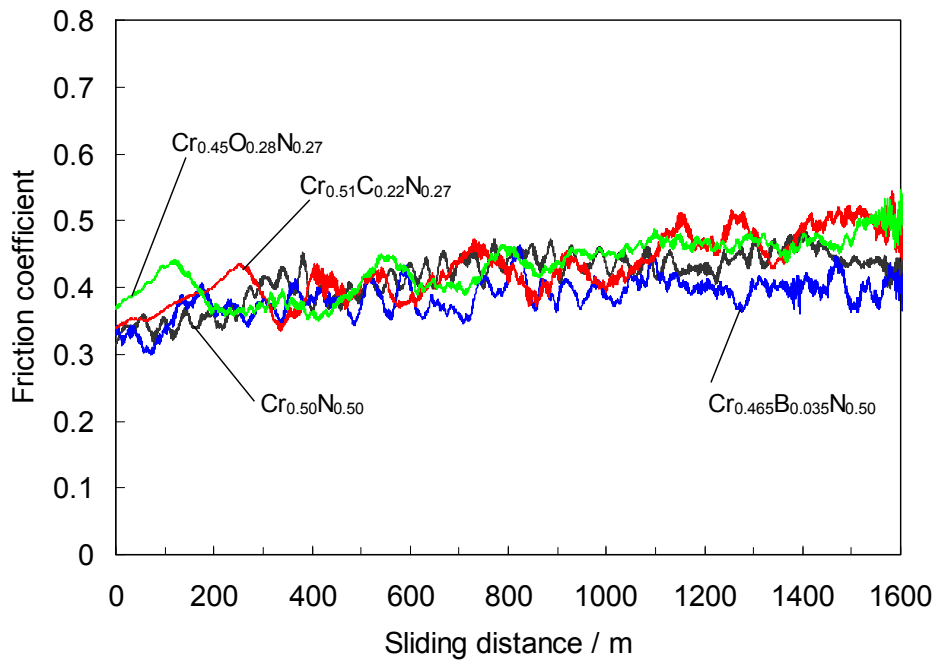


Fig.2-11 Friction coefficient of CrN , $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings when sliding against SiC ball under a normal load of 3N.

摩擦摩耗試験後の皮膜とボールの摩耗痕のデジタルマイクロスコープ写真と、皮膜の摩耗痕の断面形状を、超硬ボールまたは SiC ボールを用いた場合について、それぞれ Fig.2-12 と Fig.2-13 に示す。

まず超硬ボールの場合、CrN と $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩耗痕の幅が小さく、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の摩耗痕の幅が最も大きかった。また超硬ボールの摩耗径は皮膜の摩耗痕の幅とほぼ同じ値であった。摩耗痕の断面形状を測定した結果、摩耗痕はいずれも他の部分より平滑で、初期に存在したドロップレットが脱落したことがわかる。CrN と $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜においては、皮膜が少し摩耗しているが、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ と $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜では逆に少し盛り上がった部分もあり、超硬ボールの材料が付着していると考えられ、その量は $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の方が多かった。ただし、Fig.2-10 と Fig.2-11 に示した摩擦係数の大きさについては、これらの現象とあまり相関が見られなかった。

次に SiC ボールの場合、CrN 皮膜の摩耗痕の幅が一番小さく、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ と $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩耗痕の幅が大きかった。摩耗痕の断面形状を測定した結果、摩耗痕はいずれも他の部分より平滑で、超硬ボールの場合と同様にドロップレットが脱落していた。超硬ボールの場合と比べると盛り上がったような部分は見られず、摩耗深さは全体的に大きかった。CrN 皮膜の摩耗量が最も大きく、他の皮膜にはあまり差は見られなかった。

さらに、皮膜の摩耗痕の EDS マッピング分析結果を、超硬ボールおよび SiC ボールを用いた場合について、それぞれ Fig.2-14 と Fig.2-15 に示す。超硬ボールの場合は SEM 像および W と O について、SiC ボールの場合についても Si と O のマッピングの結果を示してある。

まず超硬ボールの場合、いずれの皮膜の摩耗痕にも W が存在することが確認されたが、CrN 皮膜での W 量が最も少なく、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜における W 量が最も多かった。 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ と $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜については、摩耗痕の中心部の W 量は少ないが、両脇の部分には多くなっていた。

次に SiC ボールの場合においても、いずれの皮膜の摩耗痕にも Si が存在することが確認された。超硬ボールの結果と同様に、CrN 皮膜における Si 量が最も少なく、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜における Si 量が最も多かった。 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ と $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜についても、摩耗痕に付着した Si 量は CrN 皮膜のそれより多く、摩耗痕の中で部

分的に少ない箇所も見られた。

以上の結果から、次のような考察ができる。まず、用いた試料の中で CrN 皮膜の硬さが最も低いことから、いずれのボール材質においても摩耗量は一番大きくなっており、摩擦係数の推移についても試験開始から徐々に大きくなったと考えられる。またボール材質の付着量も少ないことから、相手攻撃性は最も低いと言える。これに対し $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜では硬さが HV 2900 と高く表面粗さも最も大きいことから、いずれのボールも摩耗が進行して摩耗径が大きくなり、また皮膜表面への付着量も多くなったと考えられる。 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜については、いずれのボール材質でも摩耗痕への付着量は多いが、付着していない部分も見られたことから、試験中にボール材質が部分的に付着と脱落を繰り返していたと思われる。それが比較的大きな摩擦係数とその不安定な挙動に影響していたと考えられる。最後に $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜に関しては、摩擦係数の値や摩耗痕の深さ、そして摩耗痕へのボール材質の付着を考えると、摩擦特性としては CrN と $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の中間的なものであると言える。

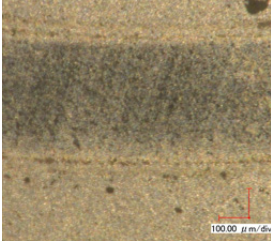
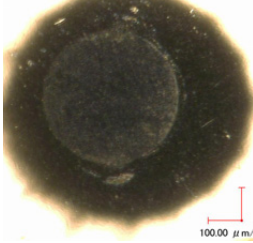

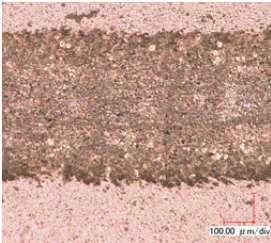
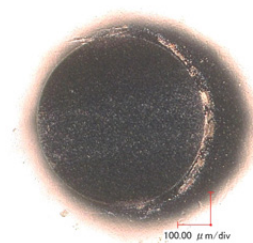
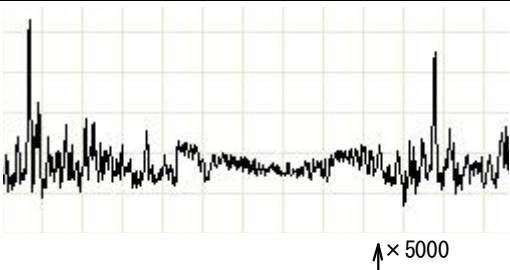
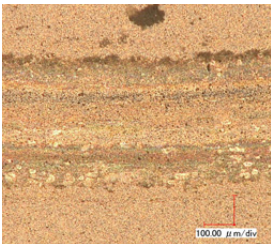
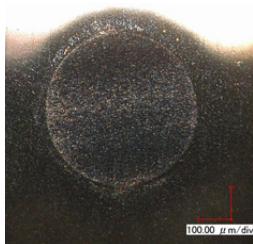
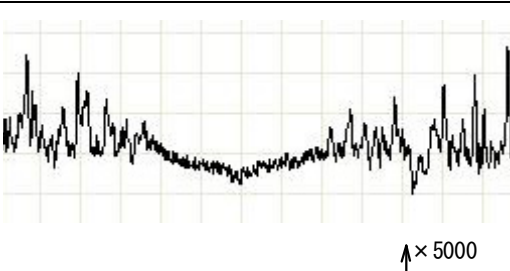
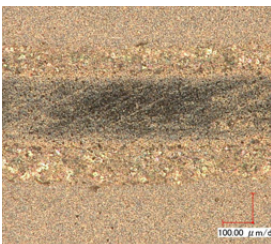
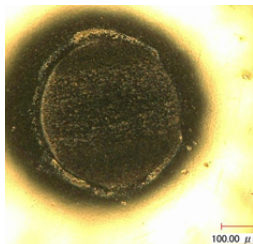
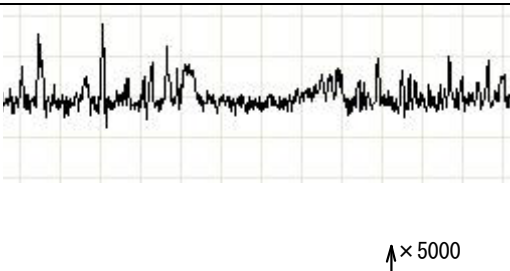
	Wear track of the coating	Wear scar of WC-Co ball	Wear track profile of the coating
CrN	 <p>Width: 0.419 mm</p>	 <p>Diameter: 0.403 mm</p>	
$\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$	 <p>Width: 0.485 mm</p>	 <p>Diameter: 0.514 mm</p>	
$\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$	 <p>Width: 0.458 mm</p>	 <p>Diameter: 0.467 mm</p>	
$\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$	 <p>Width: 0.415 mm</p>	 <p>Diameter: 0.435 mm</p>	

Fig.2-12 Optical micrographs of wear track of the coating and WC-Co ball, and wear track profiles of CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after the friction test.

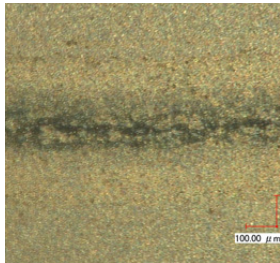
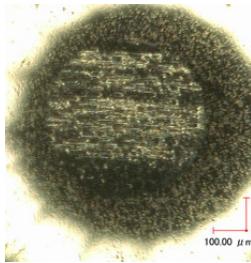
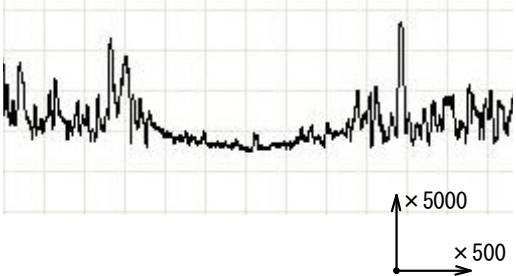
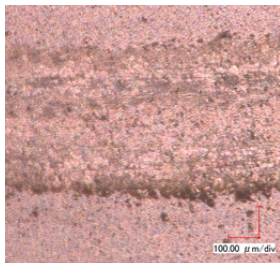
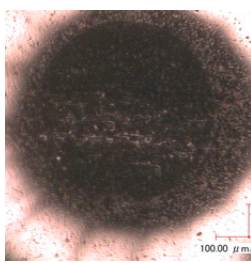
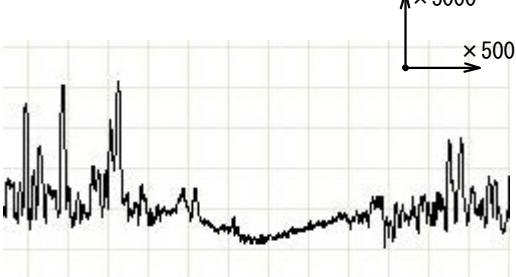
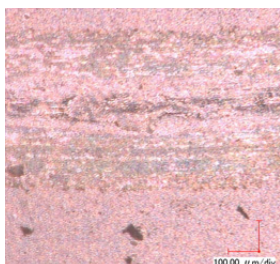
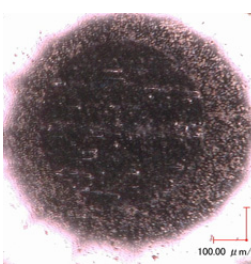
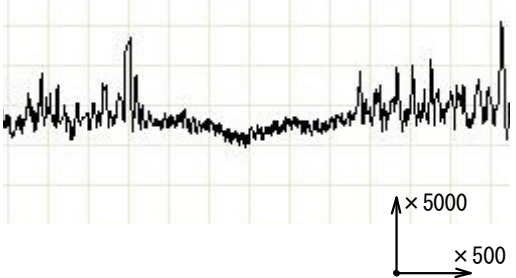
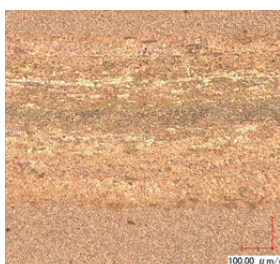
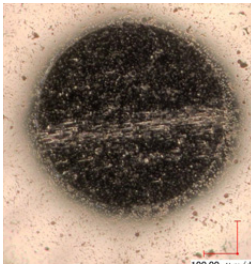
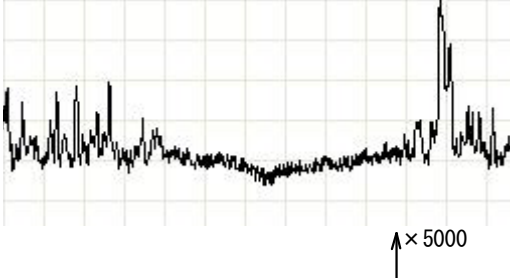
	Wear track of the coating	Wear scar of WC-Co ball	Wear track profile of the coating
CrN	 Width: 0.455 mm	 Diameter: 0.485 mm	 × 5000 × 500
$\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$	 Width: 0.473 mm	 Diameter: 0.541 mm	 × 5000 × 500
$\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$	 Width: 0.487 mm	 Diameter: 0.501 mm	 × 5000 × 500
$\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$	 Width: 0.528 mm	 Diameter: 0.536 mm	 × 5000 × 500

Fig.2-13 Optical micrographs of wear track of the coating and SiC ball, and wear profiles of CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after the friction test.

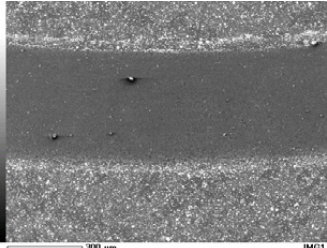
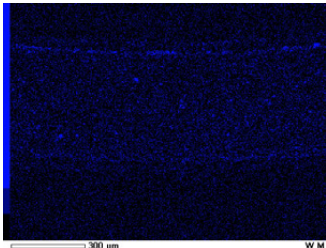
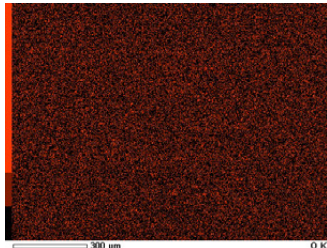
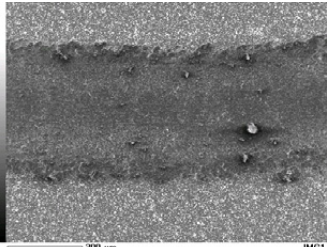
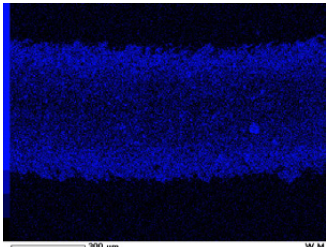
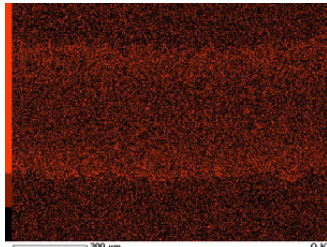
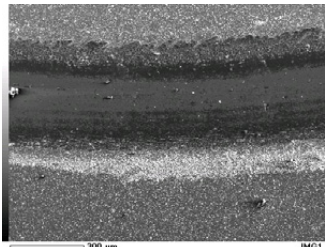
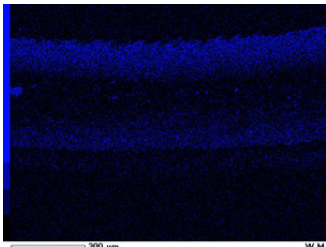
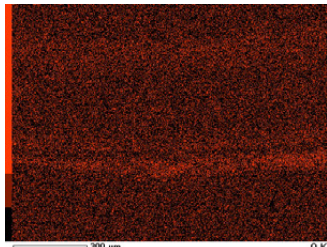
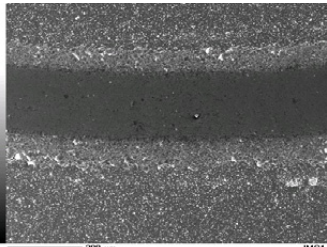
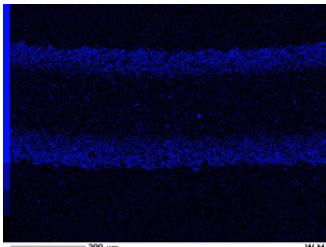
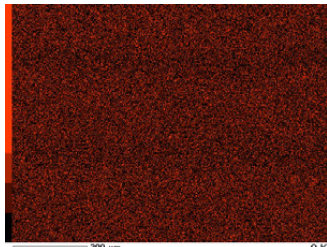
	SEM image	W	O
CrN			
$\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$			
$\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$			
$\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$			

Fig.2-14 EDS mapping of the wear tracks of CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after the friction test against WC-Co ball.

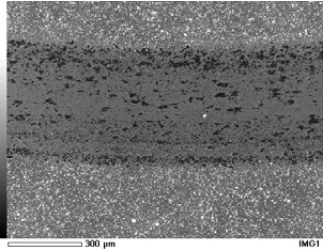
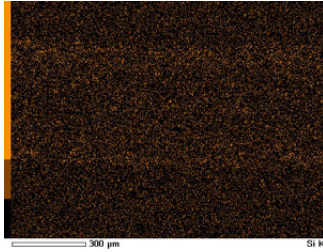
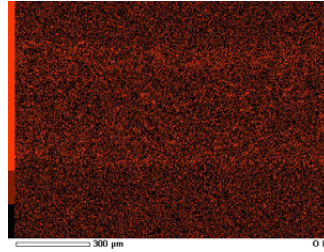
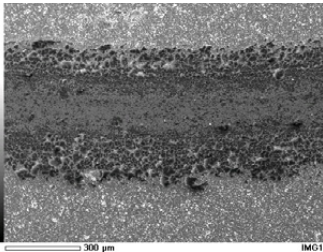
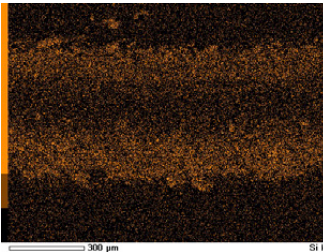
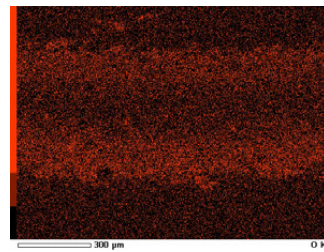
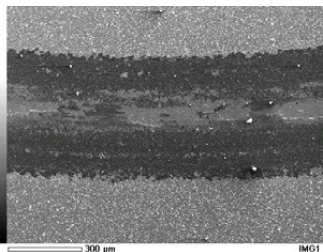
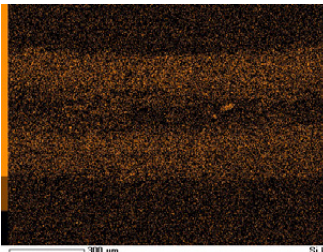
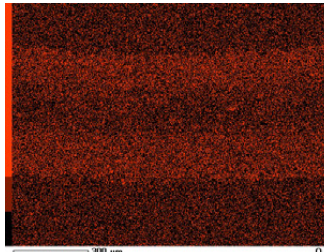
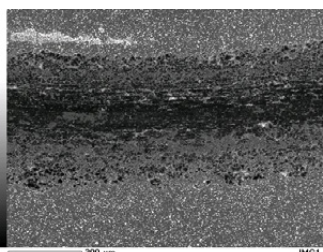
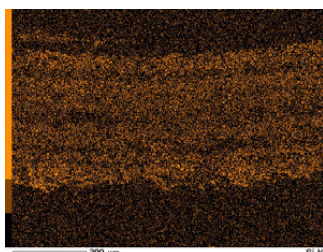
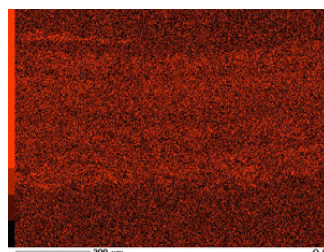
	SEM image	Si	O
CrN			
$\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$			
$\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$			
$\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$			

Fig.2-15 EDS mapping of the wear tracks of CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after the friction test against SiC ball.

2.3.5 TEM による微細組織観察

硬さおよび残留応力の結果を更に詳細に検討するため、TEM 観察を行った。TEM 観察にあたっては、代表的な皮膜として、膜厚約 $1.5\ \mu\text{m}$ の CrN , $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.27}\text{N}_{0.28}$ 皮膜を用いた。それぞれの皮膜における、TEM 明視野像と暗視野像、拡大した明視野像および電子線回折像を Fig.2-16(a)～(d)に示す。明視野像中、白矢印で皮膜の成長方向を示してある。

まず Fig.2-16(a)の CrN 皮膜については、微細組織はほとんど柱状晶になっているが、わずかに粒状晶が混じっているのがわかる。また結晶粒の幅は、約 $100\ \text{nm}$ 程度のものが多い。電子線回折像は、いずれも CrN で帰属できた。

一方 Fig.2-16(b)に示す $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の場合、非常に微細な柱状晶になっており、部分的に扇状の柱状晶になっている。結晶粒の幅としては $10\sim 50\ \text{nm}$ 程度で、平均的には $20\sim 30\ \text{nm}$ である。B 量が $3.5\ \text{mol}\%$ と少ないにもかかわらず、今回観察した4つの試料の中では、最も結晶粒が微細化しており、このことが大きな残留応力と相まって、 Cr-B-N 皮膜で硬さが非常に高い値を示す理由と考えられる。電子線回折像がリング状になっていることから、結晶粒径は非常に小さく、配向性もあまりないことがわかる。回折像ではホウ化物による回折スポットは確認できなかった。また、高倍率の明視野像には、扁平な白いコントラストを持つ均質な領域が観察された。周囲の微細な結晶の部分より白く見え、明確な結晶粒界が確認されないことから、この領域は回折を起こさないアモルファスであると考えられる。ここでは示していないが、他の明視野像においてもこのような扁平や半円状の白い領域が皮膜中にいくつか観察できた。Fig.2-4(b)に示すように、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜には多くのドロップレットが観察されることから、この領域はドロップレットであり、アモルファスのクロムであると考えられる。

次に Fig.2-16(c)に示す $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜では、柱状晶と微細な扇状柱状晶の混合組織となっており、結晶粒の幅としては $20\sim 60\ \text{nm}$ 程度であり、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜と $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の中間の値と言える。また明視野像中の白丸で囲まれた部分のように、一つの柱状結晶粒の中に、基板と平行な方向に細かいスジが見えるものがあった。これは第4章で詳しく記述するように、コーティング中のガス導入およびテーブルの回転という、プロセスの周期的なものによると考えられる。電子線回折像がリング状になっていることから、結晶粒径は小さく、配向性もあまりないことがわかる。また、炭化物に起因する回折スポットは確認できなかった。

最後に Fig.2-16(d) に示す $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.27}\text{N}_{0.28}$ 皮膜の場合、微細組織はほとんど柱状晶であり、CrN 皮膜と比べると、結晶粒の幅が 40～100 nm と小さくなっていた。電子線回折像からも、それが確認できる。酸化物に起因する回折スポットは確認できなかった。また高倍率の明視野像には、約 40 nm 周期で皮膜の成長方向と垂直に縞状コントラストが確認できた。第 4 章で詳しく記述するように、この周期は本 PVD コーティングにおいて、テーブル 1 回転当たりの膜厚とほぼ同一であることがわかった。

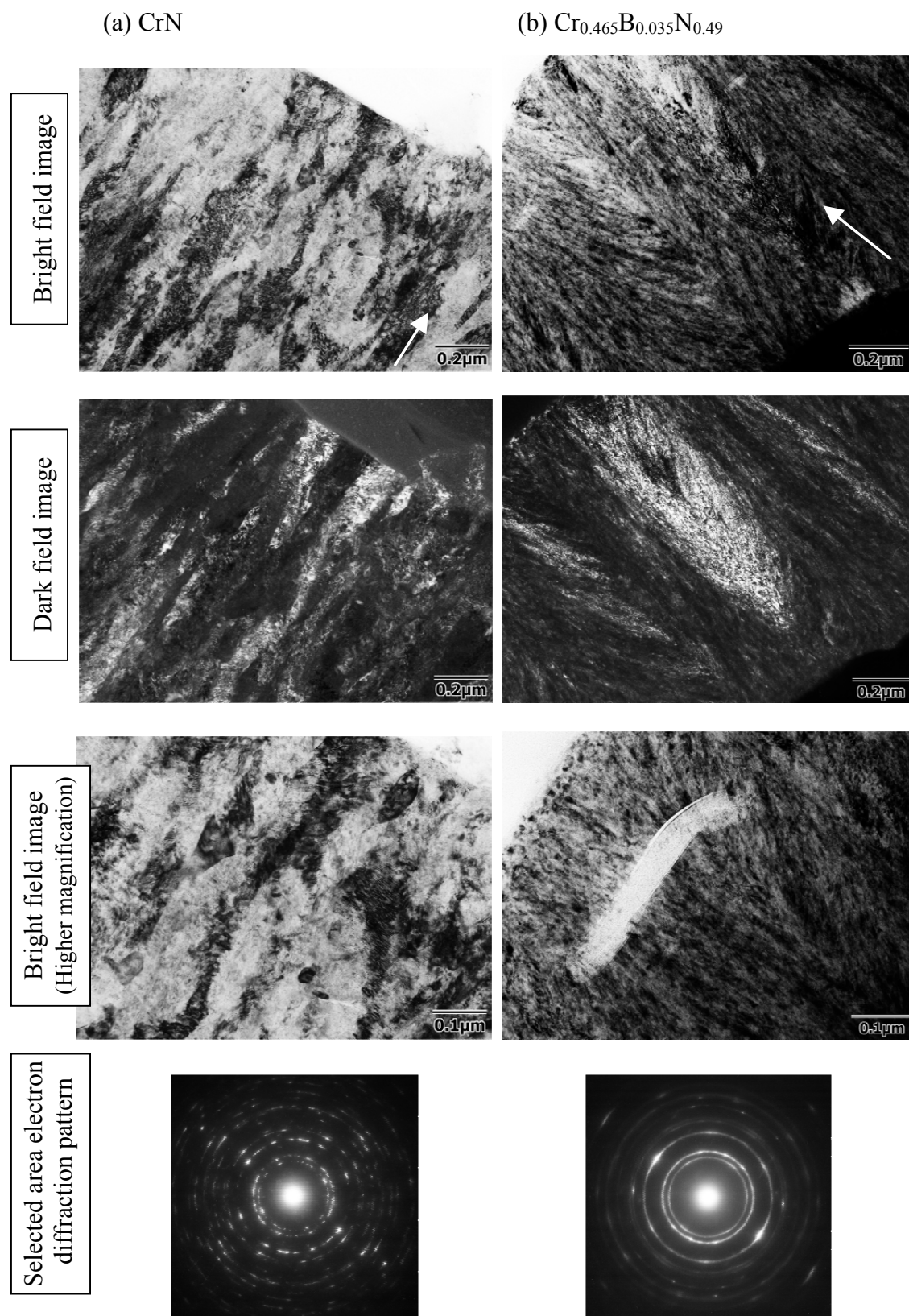


Fig.2-16 TEM cross-sectional bright field images, dark field images and selected area electron diffraction pattern of (a) CrN and (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.49}$ coatings.

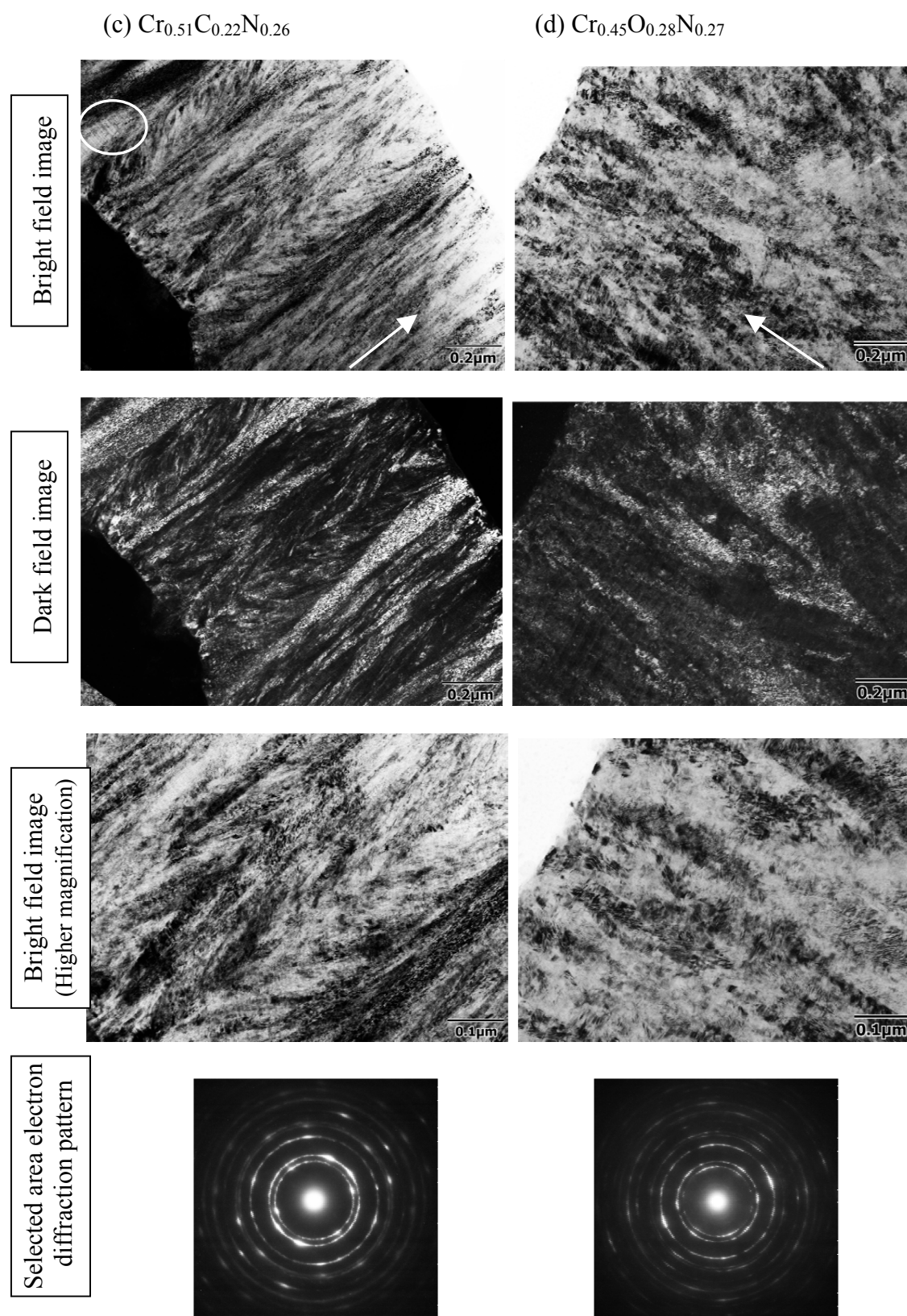


Fig.2-16 TEM cross-sectional bright field images, dark field images and selected area electron diffraction pattern of (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.26}$ and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings.

2.3.6 考察

ここではまず Fig.2-6 に示すような結晶粒径の微細化について考察する。Cr-B-N および Ti-B-N 皮膜に関する研究事例の中で、アモルファスの BN の生成により結晶粒が微細化するという報告がある[2-14, 2-22–2-23]。これらの中では、Cr(B, N) または Ti(B, N) の数 nm の大きさの微結晶が、アモルファスの BN に囲まれているナノコンポジット組織が形成されており、それが高い硬さの要因だとしている。本研究における Cr-B-N 皮膜の B 量は、上記の研究事例(最大 66 mol%程度)に比べて非常に少ない。また、Fig.2-17 に TEM による高分解能観察写真を示しており、10~20 nm の結晶粒子の幅であることやモアレパターンがはっきり観察されているが、アモルファスの BN の存在が確認できなかったことから、Cr-B-N 皮膜の結晶粒径が最も微細化した理由として現時点では明らかなことはわからない。ただし、ごく微量ではあるが粒界にアモルファスの BN が生成したことにより、Cr(B, N) 結晶粒の成長を妨げて微細化を引き起こした可能性が考えられる。

Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜について結晶粒径が微細化した理由としては、成膜中に導入されたメタンと酸素ガスが結晶成長面に吸着することで、柱状晶の成長が妨げられ、核生成密度が増えることで微細な結晶粒になったと考えられる。PVD のイオンプレーティング法で窒化物や金属膜を形成する場合、ガス圧力が十分低い場合、例えば 0.13~0.67 Pa、NaCl 型結晶構造の(111)面の表面エネルギーが最も高く(200)面のそれが最も低いことから、(111)面へのガスの吸着が増加して成長速度が遅くなり、結果的に XRD 測定における配向性としては(111)面の相対強度が増加するという現象が報告されている[2-24–2-26]。本研究における成膜中のガス圧力は 2.66 Pa と高いため、上記のような特定の結晶面におけるインヒビターの現象が起きたというよりは、全ての結晶面において、メタンもしくは酸素ガスによる吸着により新しい核生成が増え、結晶粒が微細化し、メタンもしくは酸素ガス流量が多いほどその効果が大きかったと考えられる。

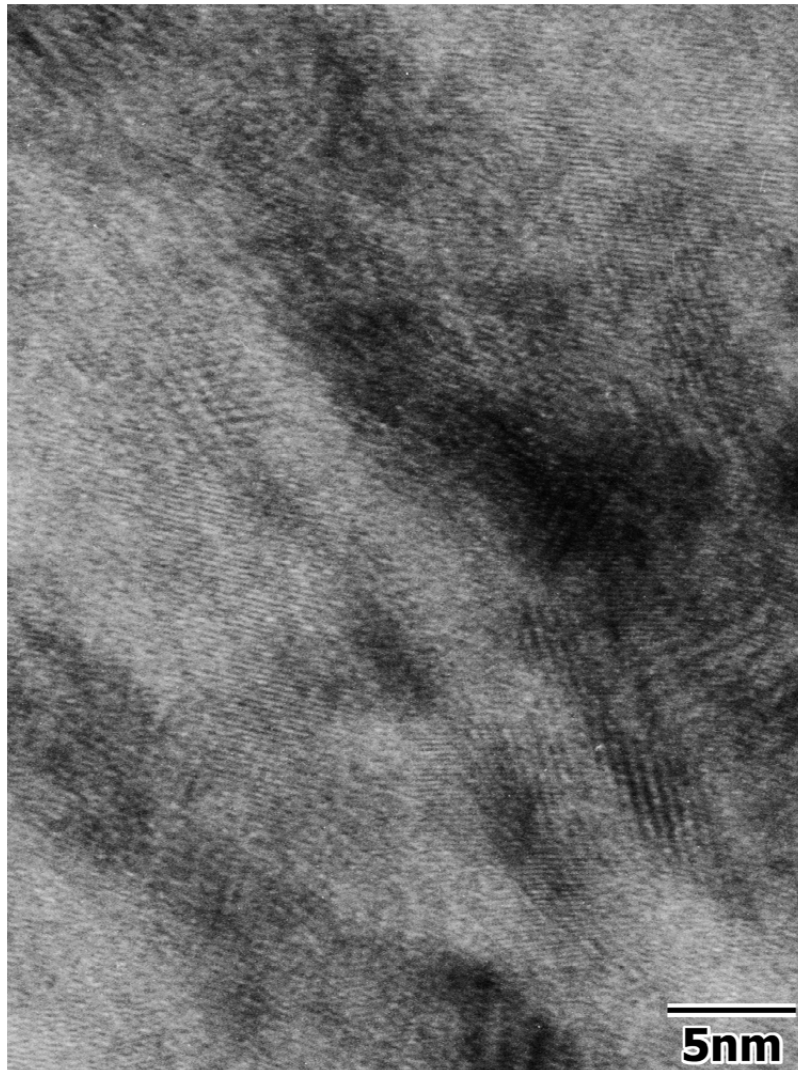


Fig.2-17 High resolution TEM image of the $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ coating.

次に、Fig.2-7 に示す格子定数の変化に関してであるが、添加した第三元素 B, C, Oは Fig.2-18 に示す NaCl 型結晶構造の窒素 N のサイトを置換していると考えられる。B, C, N, O の原子半径はそれぞれ 0.82, 0.77, 0.73, 0.70 Å であり[2-27]、N より原子半径の大きい B や C が置換した場合、格子定数は大きくなると考えられるが、B および C とともに一様な変化ではない。また、N より原子半径の小さい O が置換した場合にも格子定数が大きくなっていることから、これらの変化は単純に原子半径では説明できない。CrN における Cr と N の結合はイオン結合性と共有結合性の両方があり、N を電気陰性度と価数の異なる O が置換するとイオン結合性が増加するという変化が起きると考えられる[2-28]。B および C についても、同じ結合性の変化が起きていると思われ

るが、それらが具体的にどのように格子定数の変化に影響を与えているかまではわかっていない。

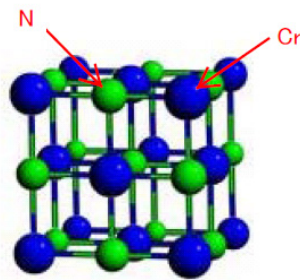


Fig.2-18 The crystal lattice structure of NaCl type cubic CrN.

また、上述の窒素の原子半径に対する第三元素の原子半径の差 $|\Delta r|$ は、B: 0.09, C:0.04, O:0.03 Å となる。この $|\Delta r|$ が結晶構造の歪、つまり残留圧縮応力に影響していると考えられる。よって、 $|\Delta r|$ が最も大きいBを添加した場合、Fig.2-9に示す圧縮残留応力の増加は最も大きく、その変化に対応して Fig.2-8 に示す硬さも急激に増加している。同様に C および O に関しても、 $|\Delta r|$ の値は B に比べれば小さいため、添加量に対する圧縮残留応力と硬さの増加も緩やかである。つまり、原子半径の違いが結晶構造の歪と残留応力に大きく影響を及ぼしていると考えられる。

以上のように、皮膜の硬さは主に結晶粒径と残留応力が支配していると考えられ、特に Cr-B-N 皮膜については B の添加により急激に結晶粒径が小さくなり圧縮残留応力も増大していることから、硬さもそれに対応して急激に増加している。同様に、Cr-C-N 皮膜と Cr-O-N 皮膜についても結晶粒径と残留応力の変化に応じて硬さが増加していることがわかる。Fig.2-16 に示す TEM 観察結果からも、Cr-B-N 皮膜の結晶粒径が最も微細に変化していることが確認できる。

2.4 結言

PVD アークイオンプレーティング装置を用いて、CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜を作製し、それらの結晶構造、機械的特性および微細組織を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 今回用いた Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜は、いずれの組成においても立方晶 CrN の構造を保っていた。また、ホウ化物、炭化物あるいは酸化物のような他の相の存在は確認できなかった。
- (2) 第三元素の添加により各皮膜の結晶粒は微細化し、圧縮残留応力も増加した。また、皮膜の硬さも上昇した。第三元素の添加量が多いほど、その効果は大きくなった。
- (3) 摩擦特性としては、第三元素を添加した場合の摩擦係数には大きな差は見られないが、耐摩耗性はいずれも向上した。皮膜の硬さが上昇するほど、ボールに対する相手攻撃性は高くなり、ボール材質の付着量が大きくなった。
- (4) TEM 観察により、第三元素の添加で柱状晶が CrN 皮膜のそれより微細化することがわかった。B の添加により、C や O と比較して少ない量でも、結晶が非常に微細な柱状晶になった。また Cr-O-N 皮膜には、約 40 nm 周期のはっきりした縞状コントラストが、皮膜全体に存在することがわかった。
- (5) B が最も少ない添加量で皮膜の高硬度化ができた。それは、非常に微細な組織と、高い残留圧縮応力に起因していた。

参考文献

- [2-1] 井手 幸夫, 岸武 勝彦, 中村 崇 : 日本金属学会誌 **63** (1999) 1576-1583.
- [2-2] 井手 幸夫, 仁野 章弘, 岸武 勝彦 : 表面技術 **55** (2004) 601-607.
- [2-3] H. Willmann, P. H. Mayrhofer, P. O. Å. Persson, A. E. Reiter, L. Hultman, C. Mitterer : Scripta Materialia **54** (2006) 1847-1851.
- [2-4] A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa : Surf. Coat. Technol. **169-170** (2003) 367-370.
- [2-5] S. Khamseh, M. Nose, T. Kawabata, K. Matsuda, S. Ikeno : Mater. Trans., JIM **51** (2010) 271- 276.
- [2-6] X. Pang, H. Yang, X. Liu, K. Gao, Y. Wang, A. A. Volinsky, A. A. Levin : Thin Solid Films **519** (2011) 5831-5837.
- [2-7] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, P. Schwaller, J. Ptscheider : Surf. Coat. Technol. **202** (2007) 781-785.
- [2-8] J.-W. Lee, Y.-C. Chang : Surf. Coat. Technol. **202** (2007) 831-836.
- [2-9] M. Benkahoul, P. Robin, S. C. Gujrathi, L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha : Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 3975-3980.
- [2-10] H. Y. Lee, W. S. Jung, J. G. Han, S. M. Seo, J. H. Kim, Y. H. Bae : Surf. Coat. Technol. **200** (2005) 1026-1030.
- [2-11] B. Rother, H. Kappl : Surf. Coat. Technol. **73** (1995) 14-17.
- [2-12] K. P. Budna, J. Neidhardt, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer : Vacuum **82** (2008) 771-776.
- [2-13] K. Polychronopoulou, M. A. Baker, C. Rebholz, J. Neidhardt, M. O'Sullivan, A. E. Reiter, K. Kanakis, A. Leyland, A. Matthews, C. Mitterer : Surf. Coat. Technol. **204** (2009) 246-255.
- [2-14] G. Zhanga, L. Wang, P. Yan, Q. Xue : J. Alloys Compd. **486** (2009) 227-232.
- [2-15] H. Schulz, E. Bergmann : Surf. Coat. Technol. **50** (1991) 53-56.
- [2-16] E. Lugscheider, O. Knotek, C. Barimani, S. Guerreiro, H. K. Zimmermann : Surf. Coat. Technol. **94-95** (1997) 416-421.
- [2-17] J. Almer, M. Od'en, G. Håkansson : Thin Solid Films **385** (2001) 190-197.

- [2-18] A. M. Neves, V. Severo, L. Cveček, T. Polcar, C. Louro, A. Cavaleiro : Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 5550-5555.
- [2-19] G. G. Fuentes, M. J. Díaz de Cerio, J. A. García, R. Martínez, R. Bueno, R. J. Rodríguez, M. Rico, F. Montalá, Y. Qin : Surf. Coat. Technol. **203** (2008) 670-674.
- [2-20] B. Warcholinski, A. Gilewicz, Z. Kuklinski, P. Myslinski : Surf. Coat. Technol. **204** (2010) 2289-2293.
- [2-21] カリティ 新版 X線回折要論 (株式会社アグネ, 東京, 1980)
- [2-22] K. P. Budna, P. H. Mayrhofer, J. Neidhardt, É. Hegedűs, I. Kovács, L. Tóth, B. Pécz, C. Mitterer : Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 3088-3093.
- [2-23] V. Kiryukhantsev-Korneev, J. F. Pierson, M. I. Petrzhik, M. Alnot, E. A. Levashov, D. V. Shtansky : Thin Solid Films **517** (2009) 2675–2680.
- [2-24] 王 東冬, 沖 猛雄 : 表面技術 **40** (1989) 96-97.
- [2-25] 王 東冬, 村田 英昭, 沖 猛雄 : 表面技術 **41** (1990) 382-387.
- [2-26] 王 東冬, 沖 猛雄 : 表面技術 **41** (1990) 823-828.
- [2-27] R. T. Sanderson : J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 2259-2261.
- [2-28] 鈴木 常生 : 高温学会誌 **33** (2007) 60-69.

第3章 Cr-X-N 皮膜(X:B, C, O)の耐熱性と微細構造

3.1 緒言

木材加工用機械刃物の分野においては、一般的には合金工具鋼や高速度工具鋼および超硬合金を刃先材料としたものが用いられている。また、それらの基材に PVD 法による CrN 皮膜がコーティングされたものも実用化されている。

前章では、CrN 皮膜のさらなる性能向上を狙い、CrN に非金属の第三元素を添加した場合に皮膜の組織の微細化や高硬度化が起こり、木材加工用機械刃物への適用が期待できることを述べた。

ところで、木材および木質系材料を切削する刃先温度は、被削材や切削条件にもよるが 100～500℃程度に上昇しているとの研究報告[3-1-3-4]があり、その温度上昇により母材である鉄鋼材料の硬度低下や、組織の変化が起こり得る[3-5-3-6]。さらに、温度が上昇した環境下で刃物材料と被削材との化学反応が起こり、刃先摩耗が促進される[3-7-3-8]。刃物に硬質皮膜がコーティングされている場合も、その皮膜の耐熱性によっては、皮膜の組織変化や硬度の低下により、切削性能に影響を及ぼす可能性が考えられる。また近年の高速・高能率加工の要求から、切削中の刃先温度はさらに上昇する可能性も考えられる。

以上の観点から、PVD 法で作製した CrN 皮膜に関して、耐熱性や耐酸化性を調べた報告[3-9-3-12]は多くあり、CrN に第三元素を添加した皮膜についても、例えば Cr-B-N[3-13-3-14]、Cr-C-N[3-15-3-16]、Cr-O-N[3-17-3-19]、Cr-Al-N[3-20-3-22]、Cr-Si-N 皮膜[3-23-3-24]などの報告が見られる。これらのうち Al や Si が添加された場合、皮膜表面に形成される酸化物が保護皮膜となって、耐酸化性や高温における機械的特性が向上すると報告されている[3-20-3-24]。また、非金属の第三元素を添加した場合についても、組織の微細化や高硬度化とともに、耐酸化性が向上する例も報告されている[3-13-3-19]。しかしながら、非金属元素を添加した皮膜については、その耐熱性が向上する機構まで調査した報告はなく、また系統的に耐熱性を調査した例は、著者の知る限り見当たらない。

そこで本章では、CrN 皮膜に非金属元素の B, C および O を添加した Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜を作製し、大気中での加熱による皮膜の硬さや結晶構造の変化を調べ、それらを比較検討した。また、それぞれの皮膜について、大気中で加

熱をした場合の微細組織の変化を FE-SEM と TEM 観察により調べ、耐熱性および耐酸化性との相関について考察した。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試料作製

CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜の作製方法や基材については、第 2 章 2. 2. 1 試料作製で説明したものと同じであり、用いた試料は第 2 章の Table 2-1 に示す合計 10 種類の皮膜であり、以降、各皮膜の名称は EPMA で調べた組成比を用いて表記する。また、各試料の膜厚は約 $6\mu\text{m}$ となるように成膜した。ただし、TEM 観察用の皮膜については、約 $1.5\mu\text{m}$ の厚さとした。

3. 2. 2 加熱試験と評価方法

各種皮膜の耐熱性および耐酸化性を比較調査するため、大気中における加熱実験を行った。まず、473, 673, 773, 873 および 1073 K に加熱保持した小型の電気炉の中に試料を設置し、1 時間その温度に保持した後、炉外に取り出し室温まで放冷した。

加熱前後の各種皮膜の表面状態と破断面組織については、FE-SEM (日本電子, JEM-2100F) で観察した。破断面は基本的に粒界で破壊しているため、結晶粒のサイズや組織の違いを見ることができる。皮膜の組成については、FE-EPMA (日本電子, JXA-8530F) を用いて分析し、硬さについては微小硬さ計 (アカシ, MKV-H3) を用い、荷重 100 g で測定した。

さらに X 線回折装置 (リガク, Ultima IV) にて、 $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 40 mA) 線を用いて大気中での加熱試験前後の結晶構造を解析し、皮膜の平均結晶粒径 d (nm) を Scherrer の式により求めた。算出方法の詳細については、第 2 章の 2. 2. 2 評価方法で示されたものと同じである。

加熱前後の表面分析には、オージェ電子分光分析装置 (日本電子, JAMP-7800) を用い、試料表面を Ar^+ でスパッタしながらの深さ方向分析で、皮膜表面からの組成変化を調べた。スパッタのイオンエネルギーは 1 keV で、ビーム径は $\phi 10\mu\text{m}$ である。

さらに TEM (日立製作所, H-800, H1250ST) により、皮膜の微細組織を観察し、加熱前後の局所的な結晶粒径や組織形態を調べた。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 加熱試験による皮膜表面と破断面の変化

加熱試験前後の皮膜表面状態を FE-SEM で観察したところ、いずれの皮膜においても、773 K までは加熱前とほとんど変化は見られなかった。しかし 873 K 以上の温度になると、皮膜の表面状態に違いが見られるようになった。その代表例として、873 K における加熱前後の CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の表面 FE-SEM 写真を、それぞれ Fig.3-1 (a) ~ (d) に示す。いずれの皮膜においても基本的な表面粗さは変わらないが、873 K で加熱後の表面にはごく微細な凹凸が見られた。これは酸化したことによる表面状態の変化だと考えられる。

次に、873 K における加熱前後の CrN 皮膜の破断面 SEM 写真を Fig.3-2 (a) に、同じく $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の破断面 SEM 写真を、Fig.3-2 (b), (c) および (d) にそれぞれ示す。まず、As-deposited の CrN 皮膜には柱状晶が観察されるが、873 K で 1 時間加熱した後の CrN 皮膜では、結晶粒が粗大化するとともに、等軸晶的になっているのがわかる。

一方、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ と $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ の加熱前の皮膜では、破断面が平滑になっており、CrN のそれに比べ非常に微細な組織になっていることが分かる。この特徴は 873 K で加熱後でもほとんど変化は見られない。また $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜についても、加熱前後でその柱状晶組織に粗大化など大きな変化は見られない。

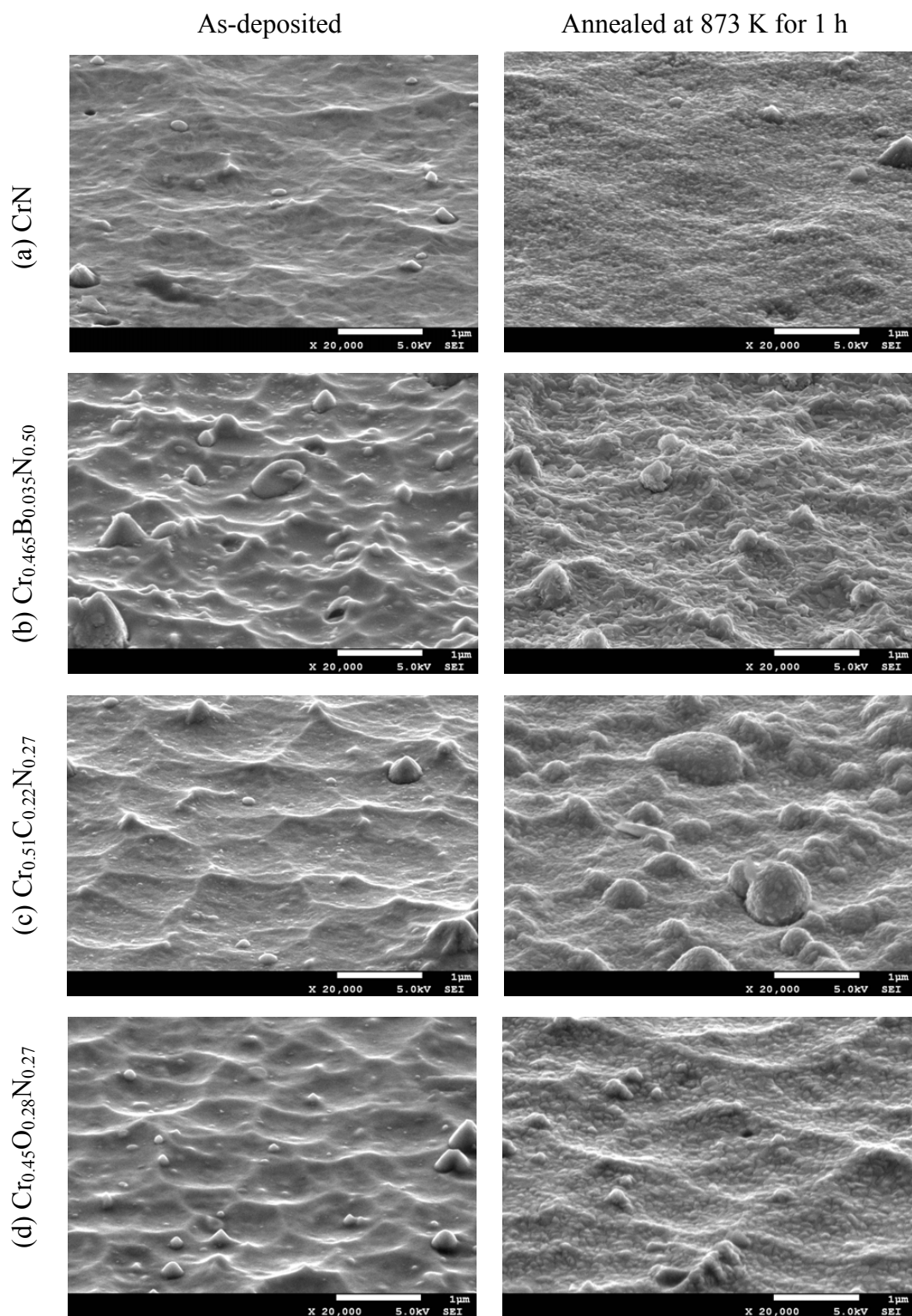


Fig.3-1 FE-SEM micrographs showing as-deposited and annealed surface of (a) CrN coating, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings. The annealing temperature was 873 K for 1 h.

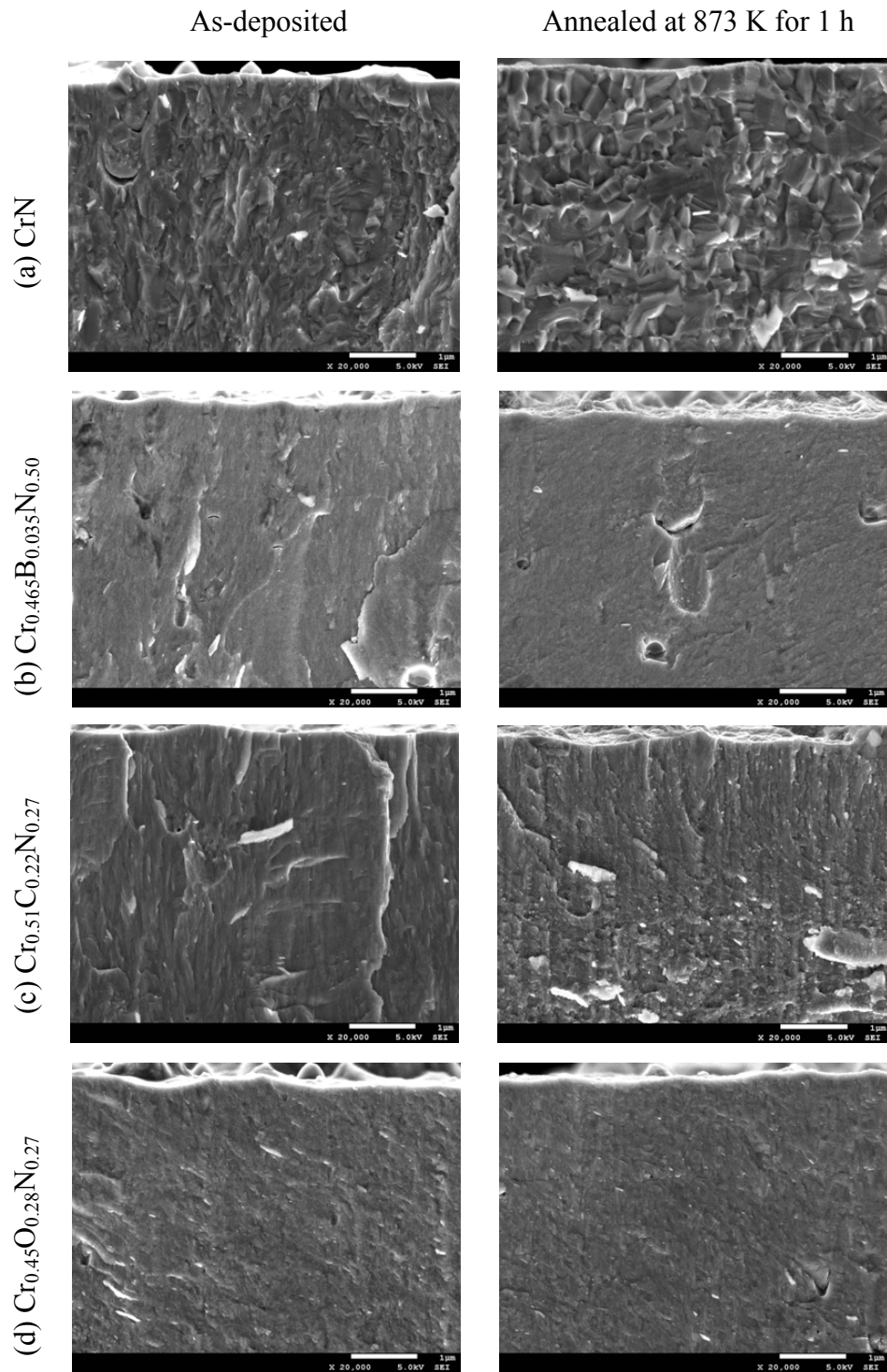


Fig.3-2 Cross sectional FE-SEM micrographs of (a) CrN coating, (b) Cr_{0.465}B_{0.035}N_{0.50}, (c) Cr_{0.51}C_{0.22}N_{0.27} and (d) Cr_{0.45}O_{0.28}N_{0.27} coatings. The annealing temperature was 873 K for 1 h.

3. 3. 2 加熱による皮膜の結晶構造, 配向性, 結晶粒径の変化

CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜に関して、As-deposited のものと各温度における加熱後の試料について X 線回折測定を行った。CrN 皮膜について加熱前後の X 線回折パターンを Fig.3-3 に示す。また Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜については、それぞれ B, C, O 濃度が最も低いものと高い皮膜について、加熱前後の X 線回折パターンを、それぞれ Fig.3-4 (a), (b) ~ Fig.3-6 (a), (b) に示す。今回用いた全ての皮膜は立方晶 NaCl 型のパターンを示し、強い (200) 配向を示していた。

Fig.3-3 に示す CrN 皮膜では、加熱温度が高くなるにつれて、(111) および (200) ピークは高角度側へシフトし、JCPDS 11-0065 から得られる CrN の反射角に近づき、なおかつ回折ピーク強度が大きく、半値幅が小さくなっている。特に 873 K 以上において、回折ピークが急激にシャープになり、 $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ 線の回折ピークが明瞭に分離していることがわかる。これらの結果から、特に 873 K 以上において、圧縮残留応力の緩和や CrN 結晶粒の再結晶化又は結晶粒の粗大化が起きていると考えられる。773 K 以上において、 Cr_2N (111) の回折ピークが現れることから、CrN の分解が起きていることもわかる。また皮膜表面の酸化によって、 Cr_2O_3 (104) の回折ピークも現れている。

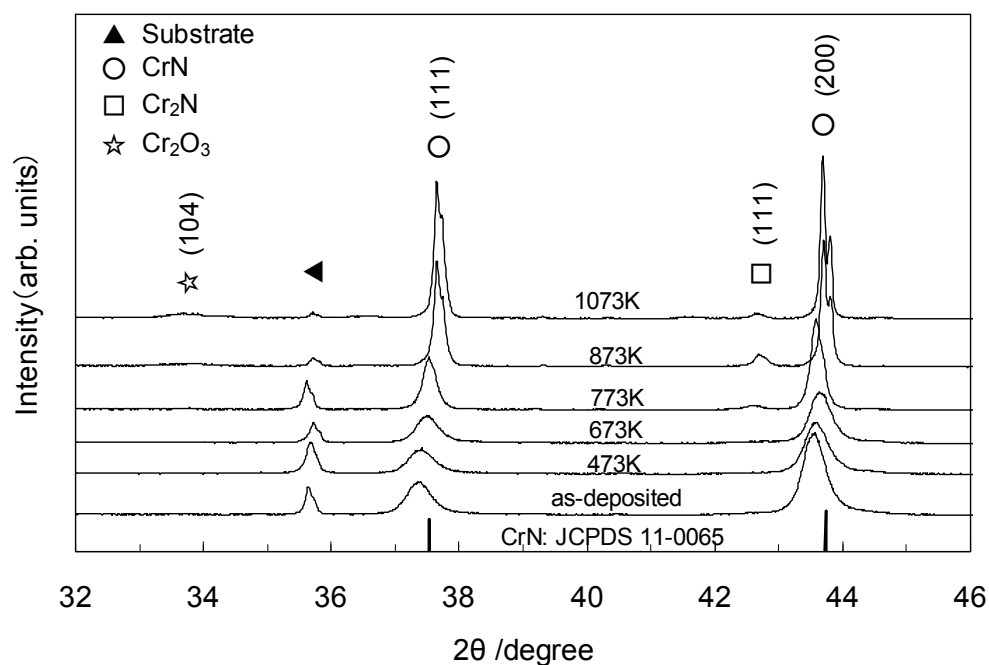


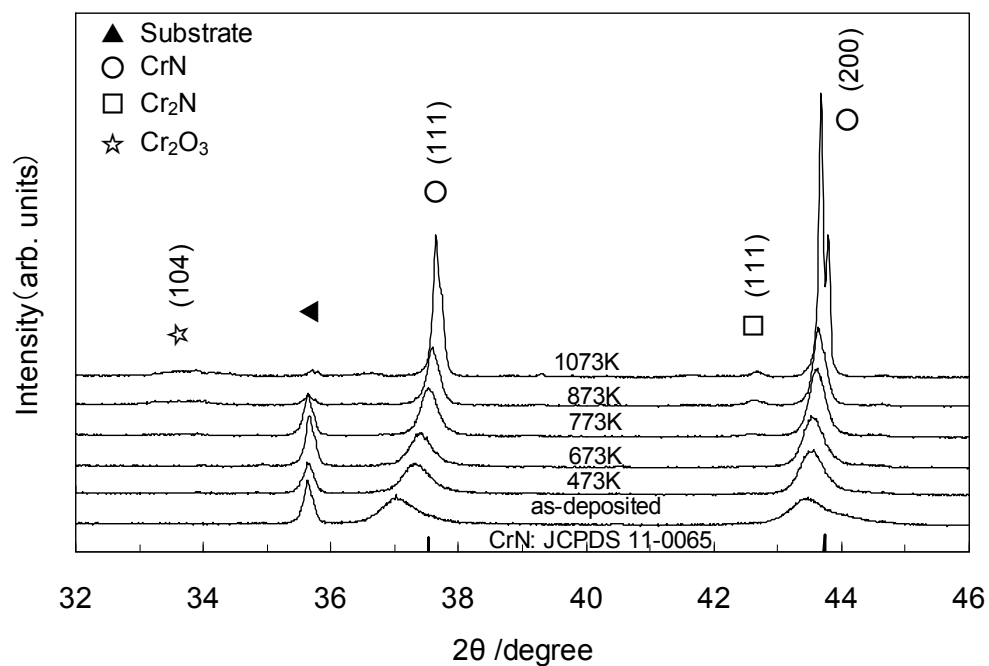
Fig.3-3 XRD patterns of as-deposited and annealed CrN coatings at different temperatures.

Fig.3-4 (a) の $\text{Cr}_{0.494}\text{B}_{0.006}\text{N}_{0.50}$ 皮膜では、CrN 皮膜の場合と同様に、加熱温度が高くなるにつれて CrN の回折ピークは高角度側へシフトしていき、1073 K において回折ピークが急激に大きくシャープになった。また(200)の回折ピークでは、 $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ 線の回折ピークが明瞭に分離し、 Cr_2N (111) の回折ピークも現れた。これは、B 量が 0.6 mol%と非常に少ない場合、1073 K の加熱により As-deposited の微細な結晶が維持されず粗大化し、CrN 皮膜と同様な変化を示すためと考えられる。Fig.3-4 (b) の $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜においても同様の変化を見せたが、回折ピークはブロードなままで、急激にシャープにかつ増大することはない。773 K 以上において、 Cr_2O_3 (104) の回折ピークが現れているが、 Cr_2N 等の他の相は確認できない。

Fig.3-5 (a) の $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.06}\text{N}_{0.43}$ 皮膜と Fig.3-5 (b) の $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜どちらの場合も、上記 $\text{Cr}_{0.494}\text{B}_{0.006}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の場合と同様の挙動を示し、1073 K において CrN (200) の回折ピーク強度が急激に増大し、かつ半値幅が小さくなっている。さらに、炭化物 Cr_3C_2 (121) の回折ピークも確認できた。よって、Cr-C-N 皮膜では、1073 K において、Cr-C-N 固溶体の状態から窒化物と炭化物への分解や組織の変化が、急激に進んだと考えられる。

Fig.3-6 (a) の $\text{Cr}_{0.50}\text{O}_{0.04}\text{N}_{0.46}$ 皮膜と Fig.3-6 (b) の $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜どちらについても、上記と同様に加熱温度が高くなるにつれて、CrN の回折ピークは高角度側へシフトしているが、半値幅はわずかに小さくなっただけで、1073 K まで加熱しても回折ピーク形状に大きな変化はない。また、773 K 以上では、 Cr_2O_3 (104), (110), (113) の回折ピークも確認できる。皮膜に含まれる酸素量に大きな差があっても、回折ピークの変化には大きな違いは見られなかった。

(a) $\text{Cr}_{0.494}\text{B}_{0.006}\text{N}_{0.50}$



(b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$

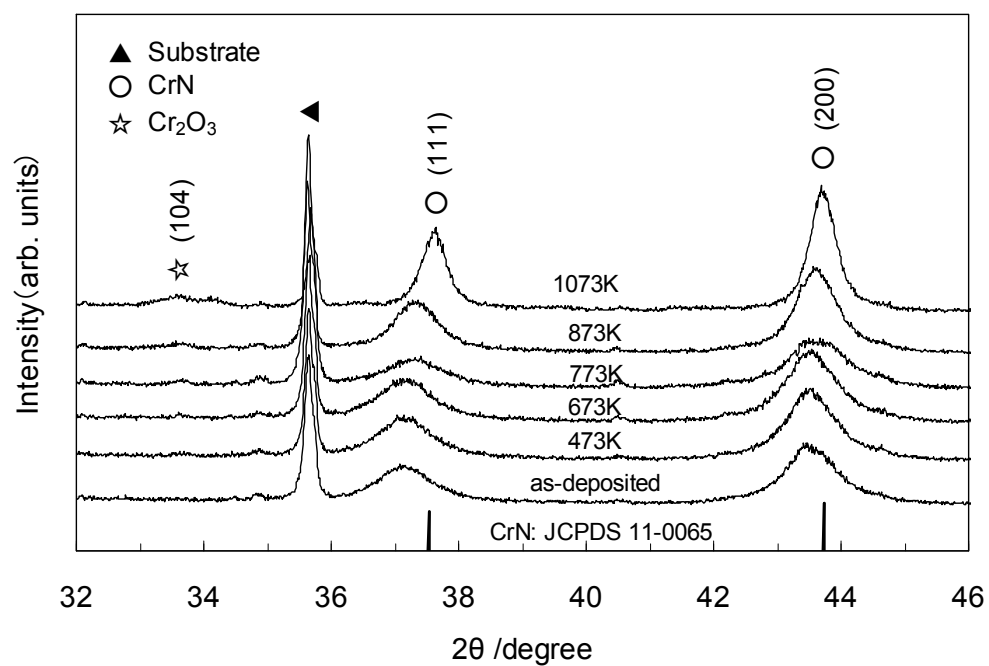
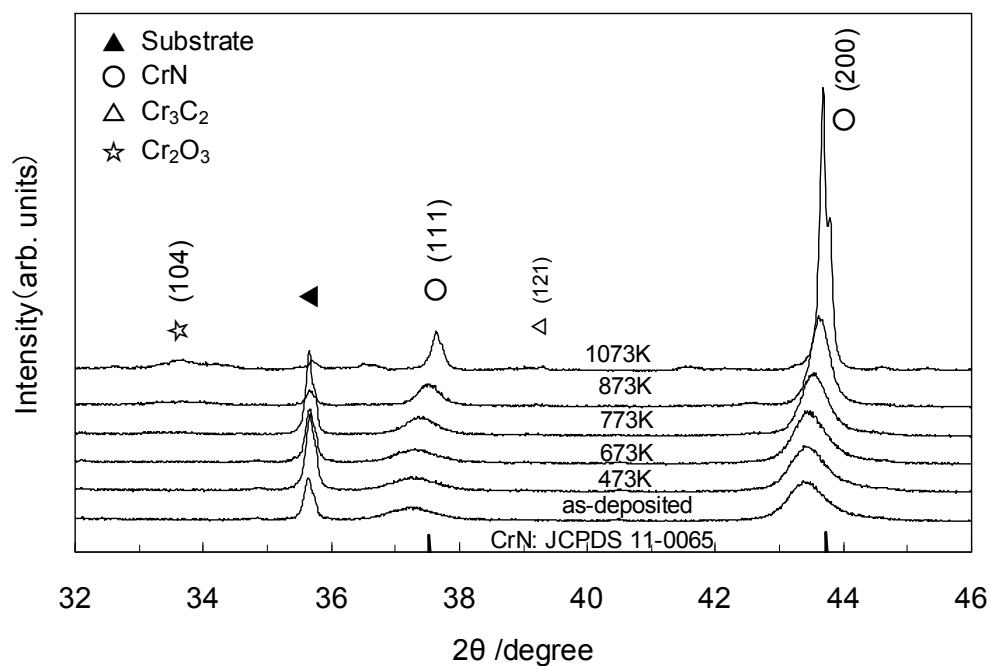


Fig.3-4 XRD patterns of as-deposited and annealed (a) $\text{Cr}_{0.494}\text{B}_{0.006}\text{N}_{0.50}$ and (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ coatings at different temperatures.

(a) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.06}\text{N}_{0.43}$



(b) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$

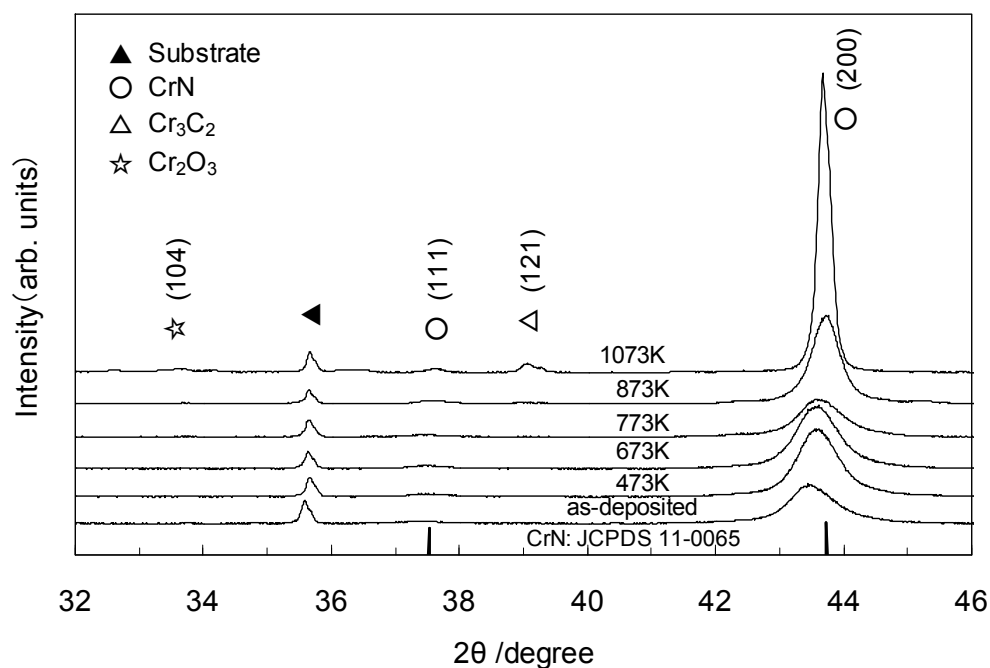
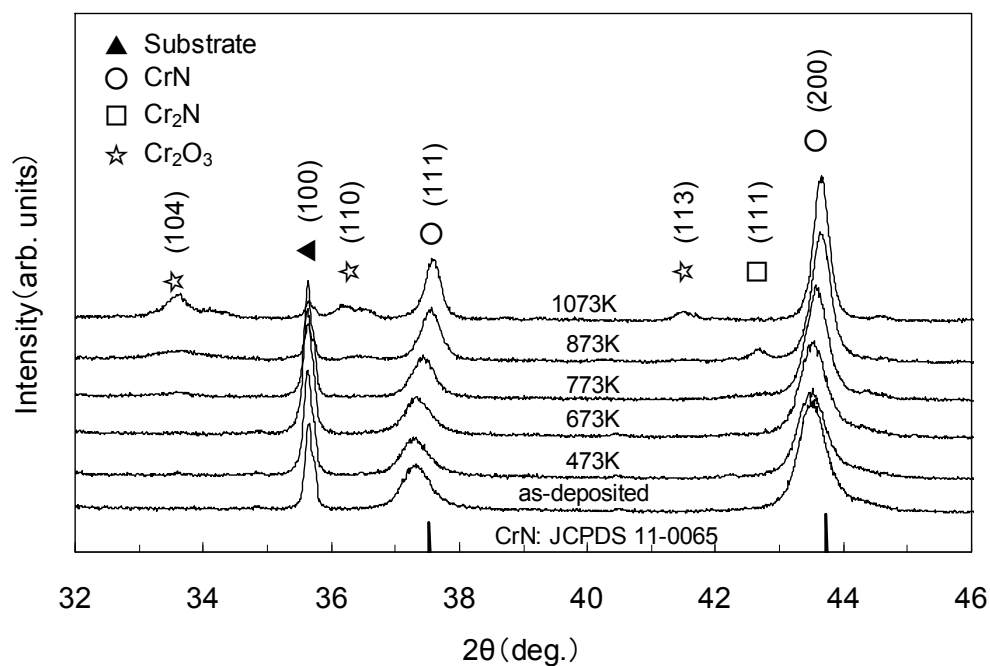


Fig.3-5 XRD patterns of as-deposited and annealed (a) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.06}\text{N}_{0.43}$ and (b) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ coatings at different temperatures.

(a) $\text{Cr}_{0.50}\text{O}_{0.04}\text{N}_{0.46}$



(b) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$

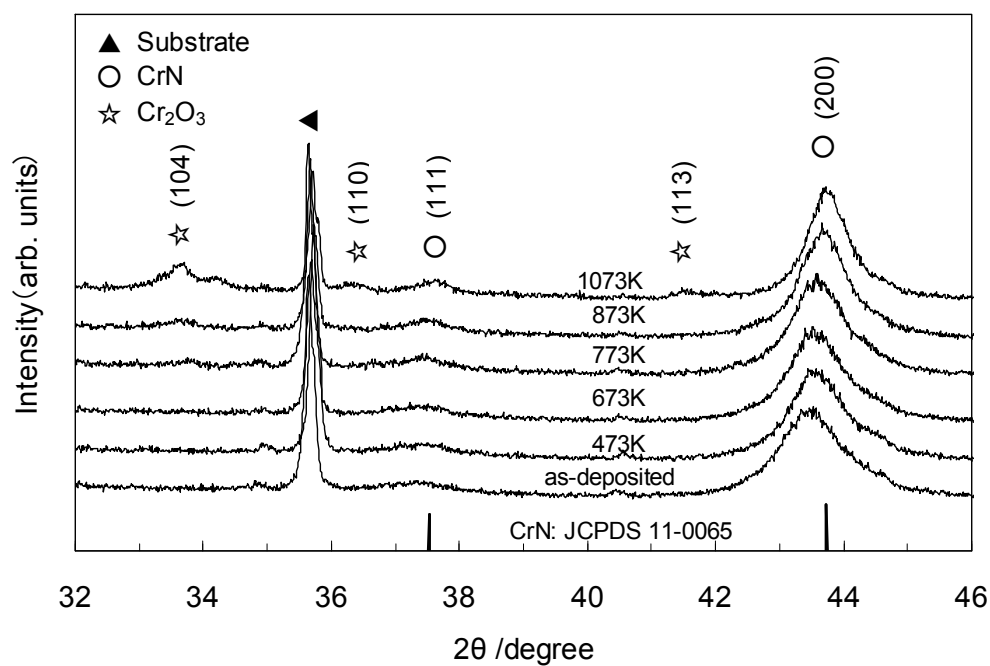


Fig.3-6 XRD patterns of as-deposited and annealed (a) $\text{Cr}_{0.52}\text{O}_{0.04}\text{N}_{0.46}$ and (b) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings at different temperatures.

Fig.3-3～Fig.3-6 の(200)回折ピークから求めた半値幅の変化の結果を、CrN、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜について Fig.3-7 に示す。まず CrN 皮膜については、B、C、O を含む他の皮膜に比べ、いずれの加熱温度においても半値幅は小さい値であり、その値は室温から 773 K までほとんど変化しないが、773 K 以上では減少した。第三元素を添加した 3 種類の皮膜については、室温以上でいずれの半値幅も減少し、特に 873 K 以上で半値幅は急激に減少した。 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の半値幅は、いずれの加熱温度においても最も大きい値を示し、1073 K まで加熱後の半値幅の低下率も最も小さかった。

3 種類の第三元素の中では O 添加皮膜の半値幅が最も大きく、室温での半値幅から 1073 K で加熱後の値への変化の割合は最も小さいことから、O を添加することで大気中での加熱に対して組織や結晶粒径の変化が B や C を添加した皮膜より起こりにくいと言える。

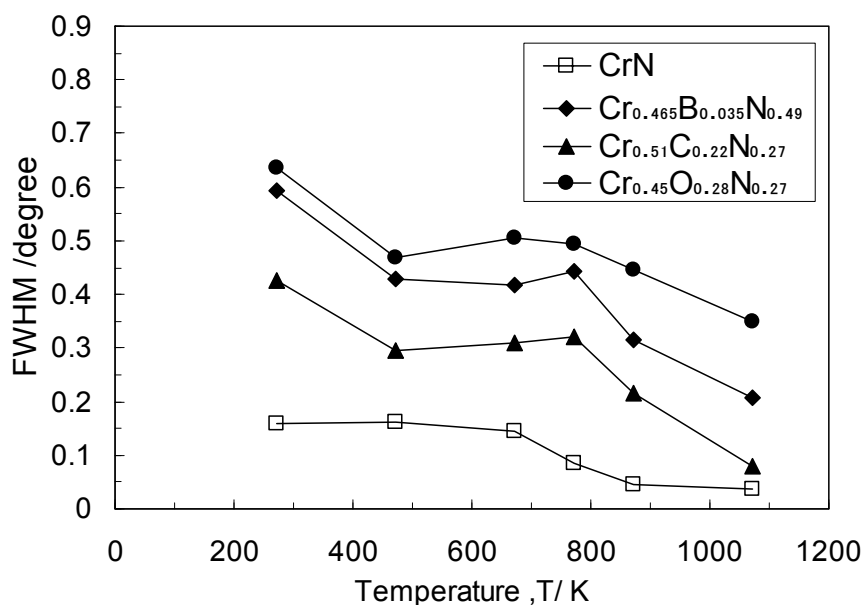


Fig.3-7 Change in full width at half maximum with temperature of as-deposited and annealed coatings, CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings.

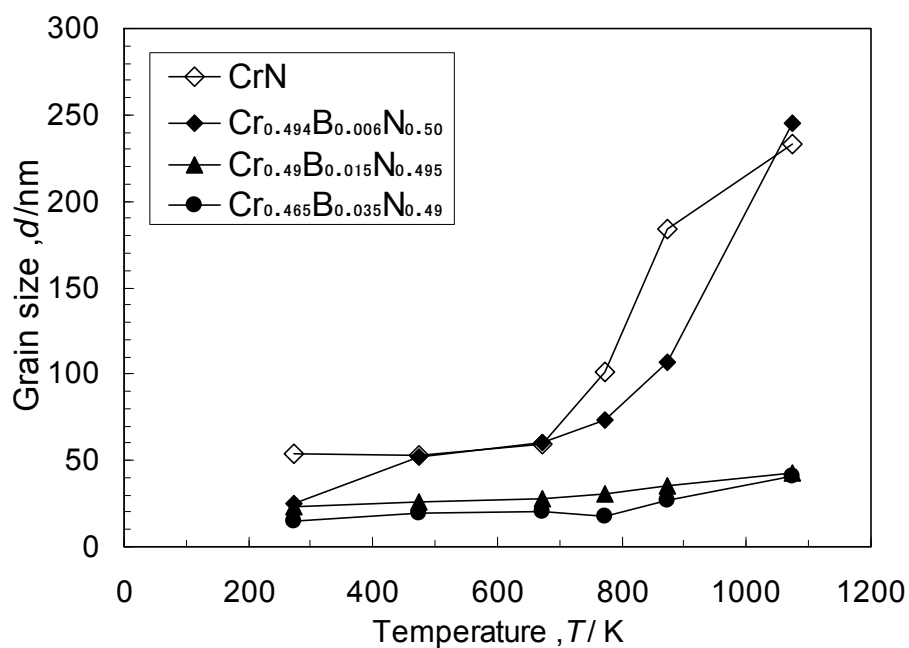
Fig.3-3～Fig.3-6 および全ての皮膜の X 線回折パターン結果を用い、CrN(200)の回折ピークから加熱前後の平均結晶粒径 d (nm)を Scherrer の式より求めた。その結果をそれぞれ Fig.3-8 (a)～(c)に示す。比較のために、(a)～(c)の全ての図中に、CrN 皮膜の結果も示してある。まず常温での粒径について見ると、Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜いずれも、CrN 皮膜よりその結晶粒径は小さく、第三元素の添加量が多いほど、結晶粒径はより小さい傾向にあることがわかる。個々に詳細を見ると、CrN 皮膜の結晶粒径は、加熱前は約 55 nm であったが、773 K から明らかに結晶粒径は大きくなり始め、特に 873 K 以上において急激に増加し、1073 K では約 230 nm にまで達した。

Cr-B-N 皮膜の B 量が最も少ない $\text{Cr}_{0.494}\text{B}_{0.006}\text{N}_{0.50}$ 皮膜では、473 K で CrN 皮膜とほぼ同じ粒径になり、その後 873 K から結晶粒径が急激に大きくなり、1073 K では CrN 皮膜の結晶粒径と同程度になっている。一方、B 量の多い皮膜 2 種類については、いずれも加熱温度が上昇しても As-deposited の結晶粒径である約 20 nm からごくわずかしかな増加せず、加熱温度 1073 K でも約 40 nm 程度であり、初期の微細な結晶粒径を維持できていると言える。

一方、Cr-C-N 皮膜の場合には、いずれの C 量においても 873 K から粒径が増加し始め、1073 K で急激に増大して 110～170 nm 程度になった。Cr-B-N 皮膜と異なり、結晶粒サイズの温度変化に対する C 量依存性はあまり大きくなく、873 K までは C 量による結晶粒径の差はほとんどないが、1073 K では C 量の多い方が結晶粒径は小さくなった。

Cr-O-N 皮膜の場合、O 量によらず、873 K から結晶粒径が徐々に大きくなり始めるが、その増加は非常に緩やかである。特に O 量が最も多い $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜では、室温での結晶粒径の値から 1073 K で加熱後の値への増加率が最も小さく、1073 K までは加熱してもその値は約 25 nm にとどまっていることがわかる。つまり、大気中の加熱に対する結晶粒径や微細組織を維持する能力が最も高いと言える。

(a) Cr-B-N



(b) Cr-C-N

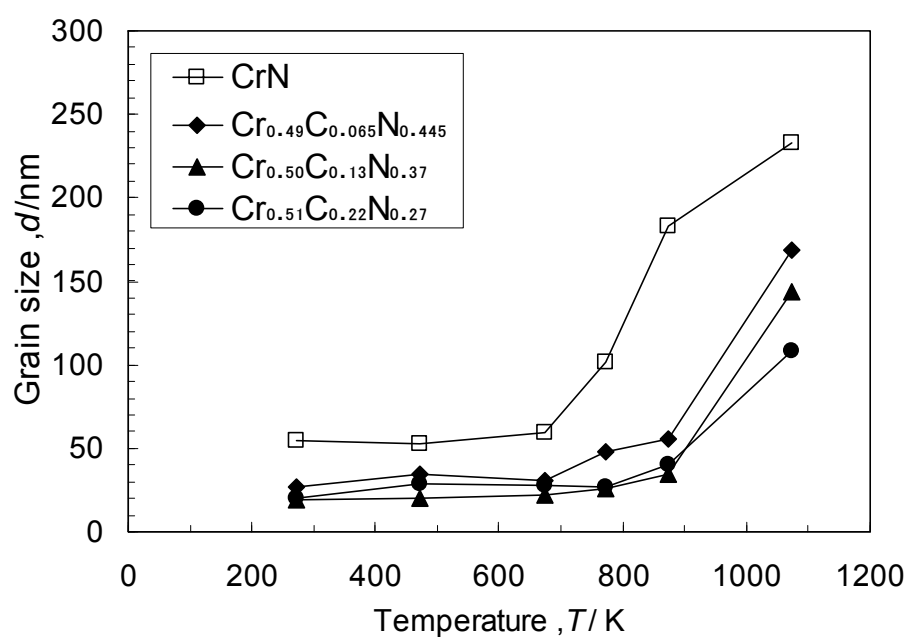


Fig.3-8 Change in mean grain sizes calculated by Scherrer's equation taken from as-deposited and annealed coatings with temperature, (a) Cr-B-N, (b) Cr-C-N and (c) Cr-O-N coatings.

(c) Cr-O-N

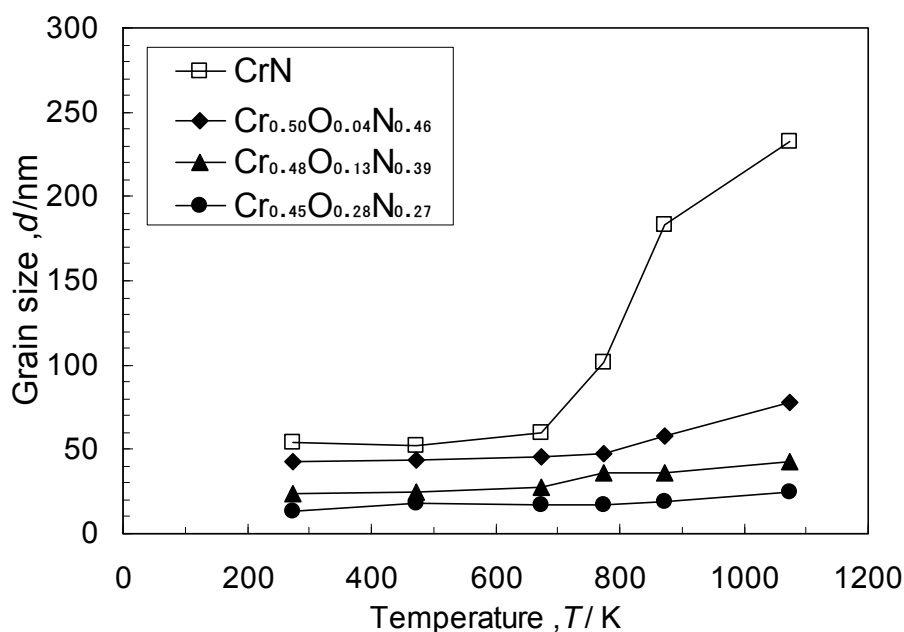


Fig.3-8 Change in mean grain sizes calculated by Scherrer's equation taken from as-deposited and annealed coatings with temperature, (a) Cr-B-N, (b) Cr-C-N and (c) Cr-O-N coatings.

3. 3. 3 加熱による皮膜の硬さ変化

加熱による皮膜のビッカース硬さ変化を、Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜について、それぞれ Fig.3-9 (a) ~ (c) に示す。比較のために、(a) ~ (c) の全ての図中に、CrN 皮膜の結果も示してある。全体的に平均結晶粒径の変化と皮膜のビッカース硬さには良い相関が見られ、加熱温度の上昇に伴い平均結晶粒径が急激に大きくなると、ビッカース硬さも急激に低下している。なお、今回の硬さ試験における圧痕の大きさは、HV 2000 で約 $6.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ である。

まず CrN 皮膜の場合、加熱前の硬さは HV 1860 であったが、773 K から硬さが低下し始め、1073 K では HV 1330 まで低下した。Fig.3-4 (a) と Fig.3-8 の結果から、773 K 以上で起こる結晶粒径の増大、圧縮残留応力の緩和、そして CrN の Cr_2N への分解によって、皮膜の硬さが大きく低下したと考えられる。

Fig.3-9(a)のCr-B-N皮膜を見ると、B量が最も少ない皮膜では、473 KでCrN皮膜の硬さと同等まで低下し、その後はCrN皮膜の硬さとほぼ同じ温度変化を示している。一方、B量の多い皮膜2種類については、773 Kから硬さが低下し始めるが、B量が多いほど硬さは高く、加熱により硬さが低下しても、その相対的な関係は変わらない。1073 KでもCrN皮膜と比べると約2倍の硬さを維持し、 $\text{Cr}_{0.494}\text{B}_{0.006}\text{N}_{0.50}$ 皮膜ではHV 2500を示している。

Fig.3-9(b)に示すように、Cr-C-N皮膜の場合も、773 K以上で硬さが低下し始める。興味深いことに、C量が最も多い皮膜の硬さ低下が一番大きく、1073 KにおいてはC量が最も多い皮膜の硬さが他の二つのCr-C-N皮膜の硬さより小さくなった。しかしながら、いずれのCr-C-N皮膜も1073 KまでCrN皮膜より高い硬さを維持している。

Fig.3-9(c)に示すCr-O-N皮膜の場合、O量が最も多い皮膜を除き、873 Kから硬さは緩やかに低下し始めた。これに対し、最もO量の多い皮膜は、1073 Kまで加熱しても全く硬さの低下が見られず、初期の硬さ約HV 2300を維持している。1073 Kまでの範囲で考えると、皮膜中のO量が多いほど、硬さの低下が起こり難くなると言える。

(a) Cr-B-N

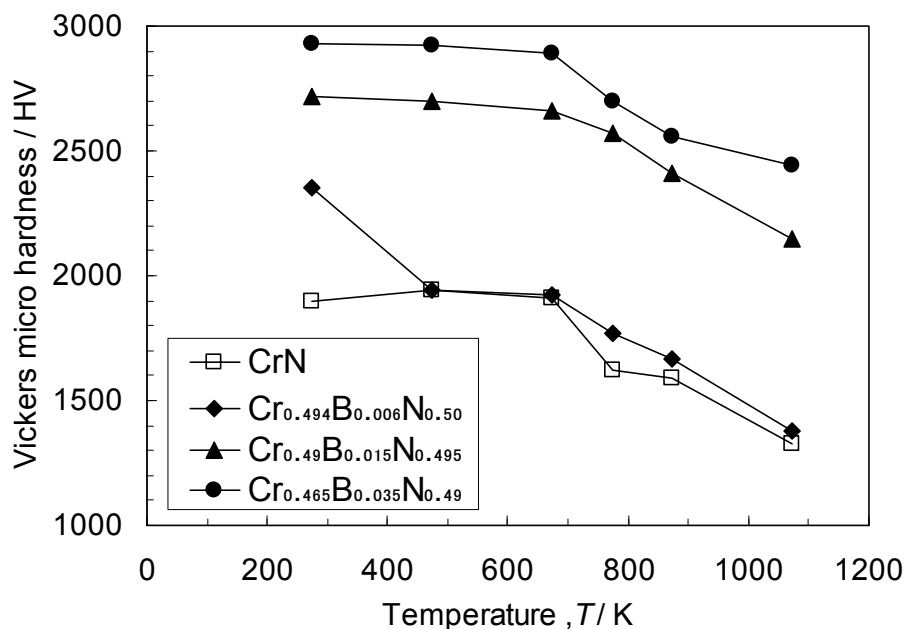
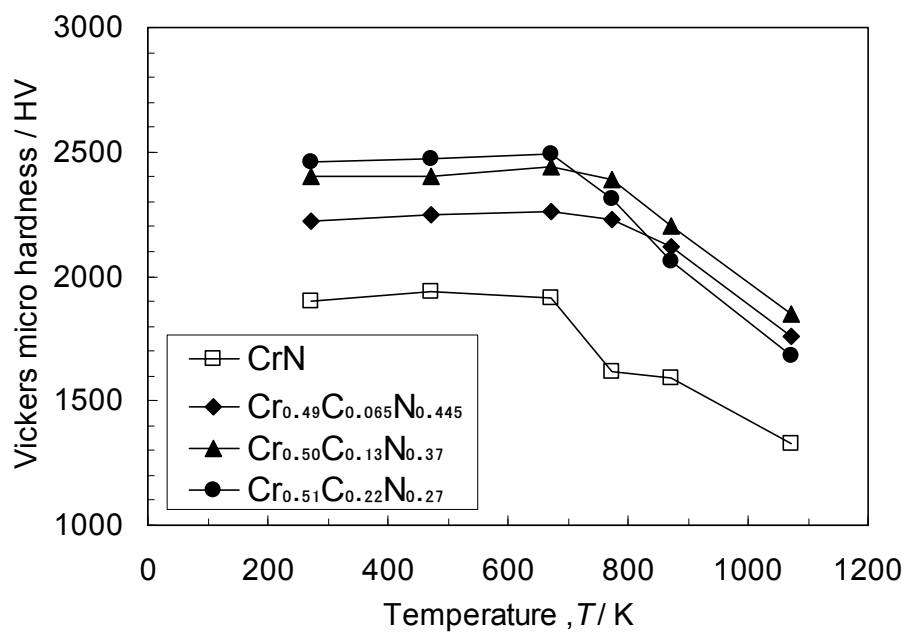


Fig.3-9 Change in micro Vickers hardness of as-deposited and annealed coatings with temperature, (a) Cr-B-N, (b) Cr-C-N and (c) Cr-O-N coatings.

(b) Cr-C-N



(c) Cr-O-N

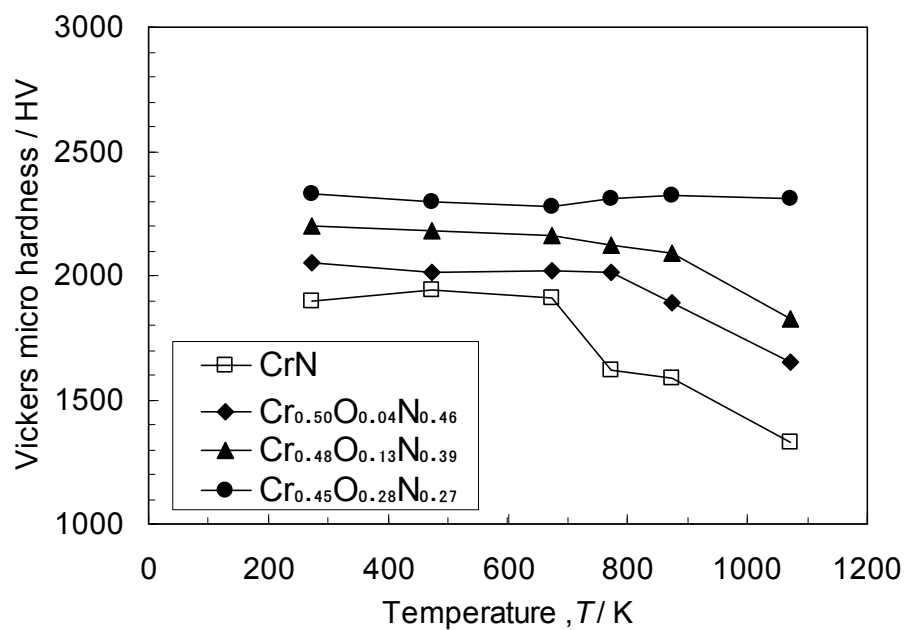


Fig.3-9 Change in micro Vickers hardness of as-deposited and annealed coatings with temperature, (a) Cr-B-N, (b) Cr-C-N and (c) Cr-O-N coatings.

3.3.4 TEMによる微細組織観察

加熱により結晶粒径や硬さが変化した結果に対して、その理由を詳細に検討するため、加熱前後の皮膜の TEM 観察を行った。代表的な皮膜として、膜厚約 $1.5\ \mu\text{m}$ の CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜を用い、各皮膜における、As-deposited と 873 K で 1 時間加熱後の試料について、TEM 観察を行った。その明視野像と制限視野回折像を Fig.3-10(a)～(d)に示す。

まず Fig.3-10(a)の CrN 皮膜について見ると、Fig.2-16 と同様に As-deposited では柱状晶の組織であり、結晶粒の幅は 100 nm 程度のもが多い。制限視野回折像には多くの結晶粒からの回折点が認められる。これに対し、加熱後では明らかに結晶粒径が粗大化しており、200～300 nm の等軸晶のように変化しているのがわかる。皮膜内部においては、CrN 相以外の回折スポットは確認できなかった。これに対応して、制限視野回折像は単結晶に相当するパターンとなっている。このように加熱試料では結晶粒が大きく、分解や酸化による Cr_2N や Cr_2O_3 が局所的に存在していても、制限視野回折像には現れなかったものと推察される。この結晶粒径の増大と Fig.3-9 に示した硬さの低下はよく対応している。結晶粒径が大きくなれば降伏応力も硬度も低下することは知られている。また As-deposited の皮膜には高い圧縮残留応力が存在するが、加熱によりその残留応力の緩和が起こることも、硬度が低下する原因の一つと考えられる。

一方、Fig.3-10(b)に示す $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の場合、As-deposited では非常に微細な柱状晶になっており、柱状晶の幅は平均的には 20～30 nm である。加熱後でもその組織にほとんど変化は見られず、As-deposited と同等の非常に微細な柱状晶組織を維持していた。これらのことは、電子線回折像にも反映され、加熱前後でリング状の回折像がほとんど変化していない。また、ホウ化物による回折スポットは確認できなかった。

次に、Fig.3-10(c)に示す $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の場合、As-deposited では柱状晶と非常に微細な扇状柱状晶の混合組織となっており、部分的に基板と平行な周期的な細かい縞模様が見られる。加熱後でもその組織に大きな変化は見られず、微細な柱状晶の組織は維持されていた。また、As-deposited の皮膜と同様に、部分的に周期的な縞も観察される。結晶粒径が少し大きくなっていることに対応して、加熱後の電子線回折像がリング状からスポット状に変化している。加えて CrN 相以外に Cr_3C_2 相からの回

折スポットも確認された。このことは加熱により Cr(C)N と Cr_3C_2 に分解していることを示しており、X線回折の結果と一致しているとともに、硬さが急激に低下した原因と考えることができる。

最後に、Fig.3-10(d)に示す $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の場合、As-deposited では微細な柱状晶と周期的な細かい縞状組織が皮膜厚さ全体に見られる。加熱後にその組織にほとんど変化は見られず、約 40 nm の周期的な縞状組織もそのまま残っていた。このように微細な結晶粒が保たれていることに対応して、制限視野回折像においても、加熱前後でリング状パターンはほとんど変化していない。

以上の結果から、第三元素の添加量の多い Cr-B-N および Cr-O-N 皮膜において、微細組織と硬さの熱的安定性が高いと言える。そして、O 量が最も多い $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜については、加熱による結晶粒径と硬さの変化率が一番小さいことから、今回用いた試料の中では最も耐熱性が高い。

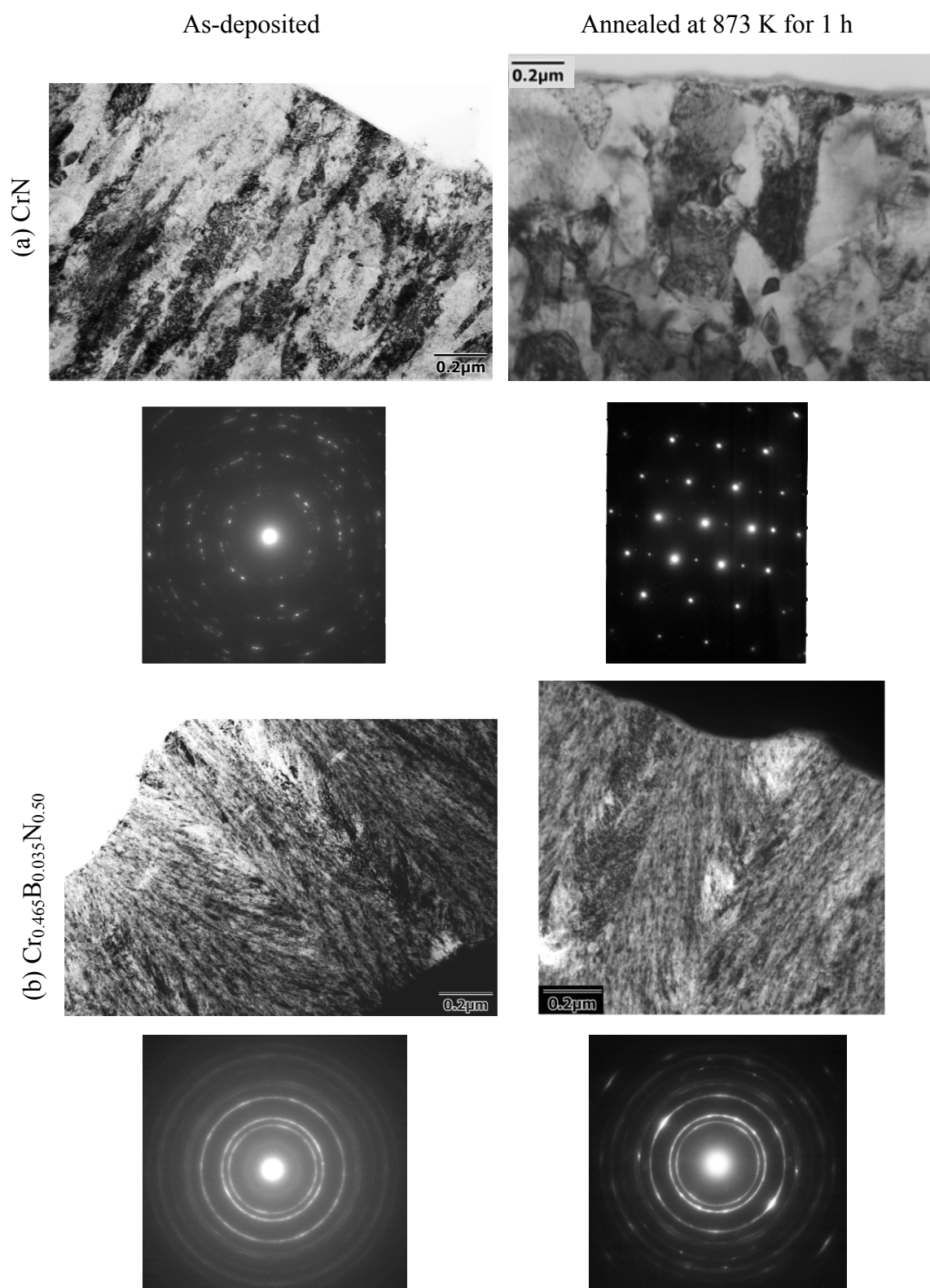


Fig.3-10 TEM cross-sectional bright field images and selected area electron diffraction pattern of as-deposited and annealed at 873 K for 1 h (a) CrN and (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings.

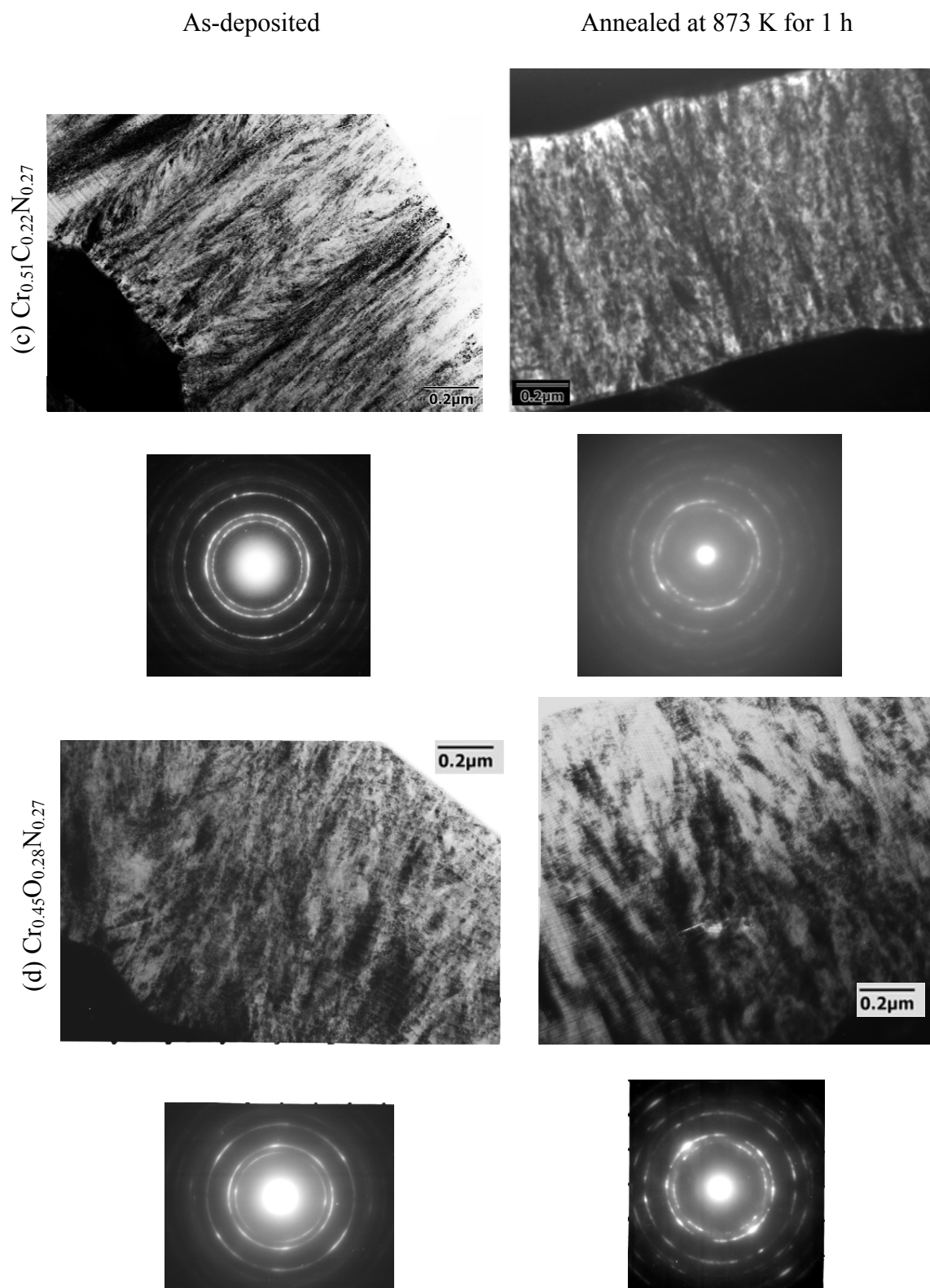


Fig.3-10 TEM cross-sectional bright field images and selected area electron diffraction pattern of as-deposited and annealed at 873 K for 1 h (a) CrN and (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings.

3.3.5 オージェ深さ方向分析

CrN 皮膜と、加熱による変化が最も少なく TEM 観察で nm オーダーの周期的な縞状組織が確認された $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜について、大気中で加熱した皮膜の表面状態をより詳しく分析するため、加熱前後の試料のオージェ電子分光による深さ方向分析を行って比較した。

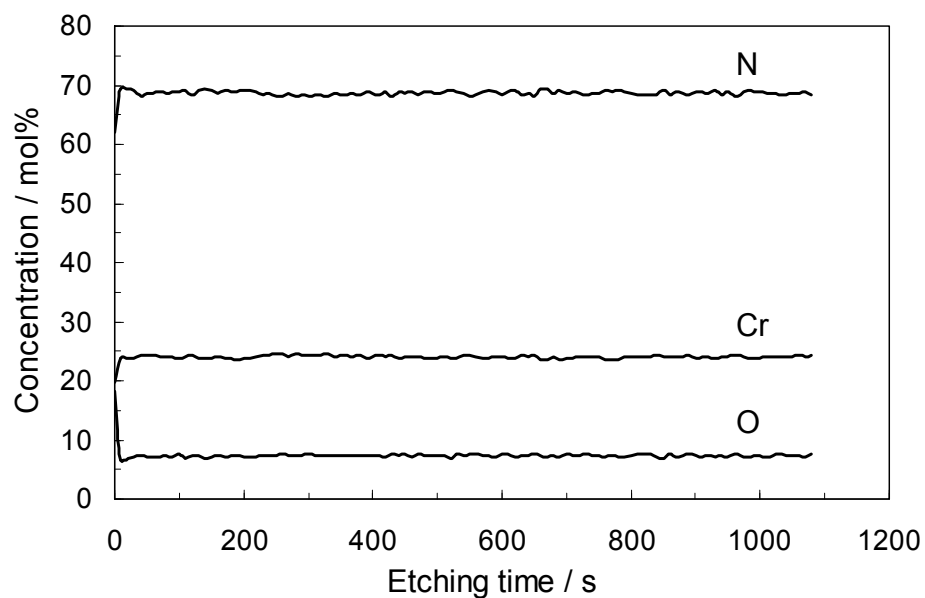
加熱前の CrN と $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜のデプスプロファイルを、Fig.3-11 (a)と(b)に示す。CrN 皮膜では、ごく表面の酸素濃度が約 15 mol%と高くなっているが、内部ではいずれの元素濃度も一定であった。これに対し、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜では、膜厚方向の酸素と窒素の濃度が相反して周期的に変動していることがわかった。スパッタレートから計算すると、その周期はほぼ 40 nm であった。

次に 873 K で 1 時間加熱後の CrN と $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜のデプスプロファイルを、Fig.3-12 (a)と(b)に示す。CrN 皮膜では、表面から 400 秒エッチングの深さまで O 濃度が約 75 mol%と高くなっており、N 濃度は数 mol%である。したがって表面に酸化層が形成されていることがわかる。スパッタレートから計算すると、この酸化層の厚みは約 40 nm と考えられる。873 K における CrN と Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーは、それぞれ約-80 kJ/mol と約-600 kJ/mol であることから[3-25]、大気中での加熱により窒化物から酸化物への変化が生じたと考えられる。一方 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の場合も、表面から 200 秒エッチングの深さまで、約 70 mol%と O 濃度が高く酸化層が形成されていることがわかるが、その厚みは CrN 皮膜のその半分程度であった。それより内部では加熱前の試料で認められたように酸素と窒素の濃度が相反して周期的に変動している構造が保たれていることがわかった。

以上の結果から、周期的な層構造と酸素濃度の揺らぎ、および酸素濃度の高い層により、原子の相互拡散や結晶粒の粗大化が抑制されるため、CrN や他の皮膜に比べて特に O 量の多い Cr-O-N 皮膜の耐熱性が高くなったものと考えられる。

PVD のアーキオンプレーティング法による Cr-O-N 皮膜において、窒素と酸素濃度が周期的に変動する微細組織が確認されたことは初めてであり、その特徴的な組織が大気中の加熱後でも維持されていることは、その微細組織や硬さの高い熱的安定性の結果とよく一致している。

(a) CrN



(b) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$

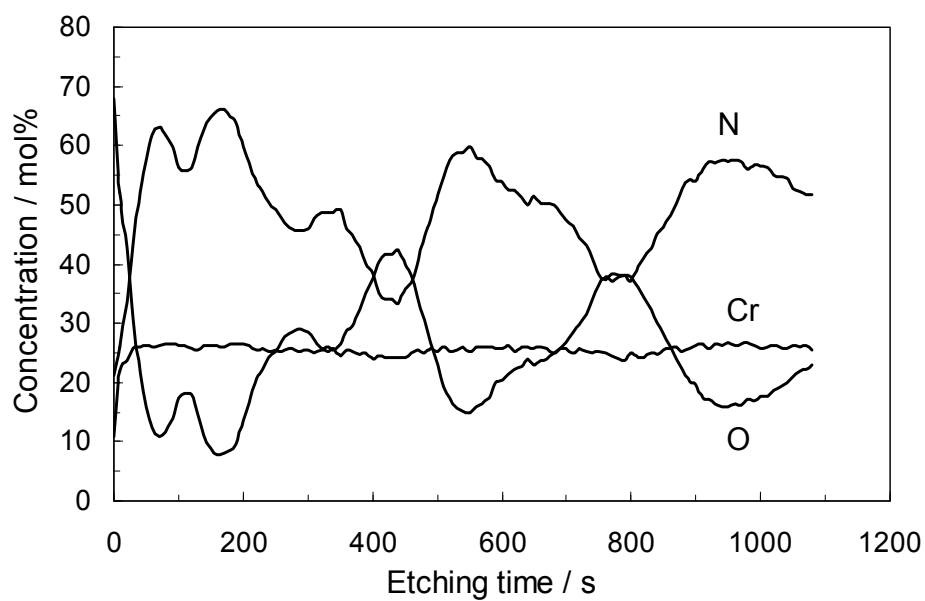
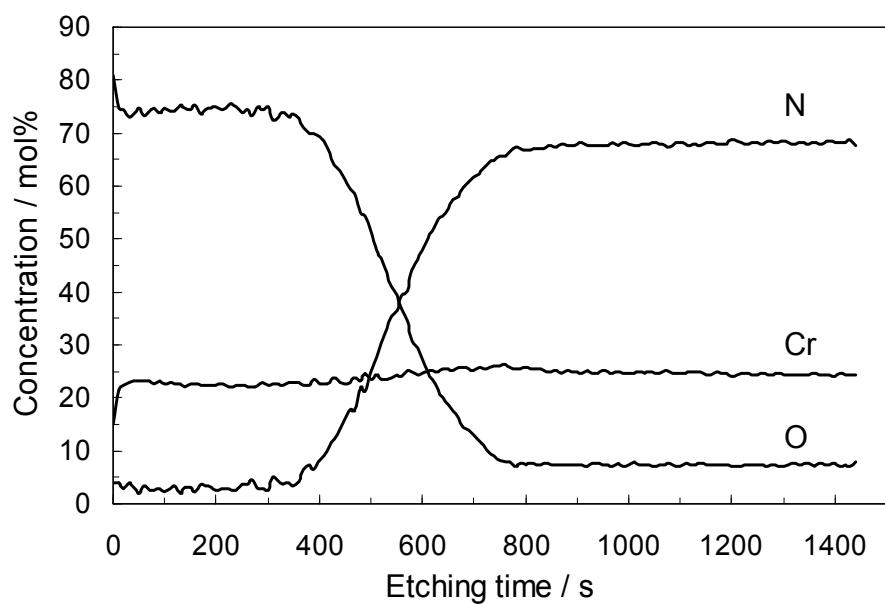


Fig.3-11 Auger electron spectroscopy depth profiles of as-deposited (a) CrN and (b) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings.

(a) CrN



(b) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$

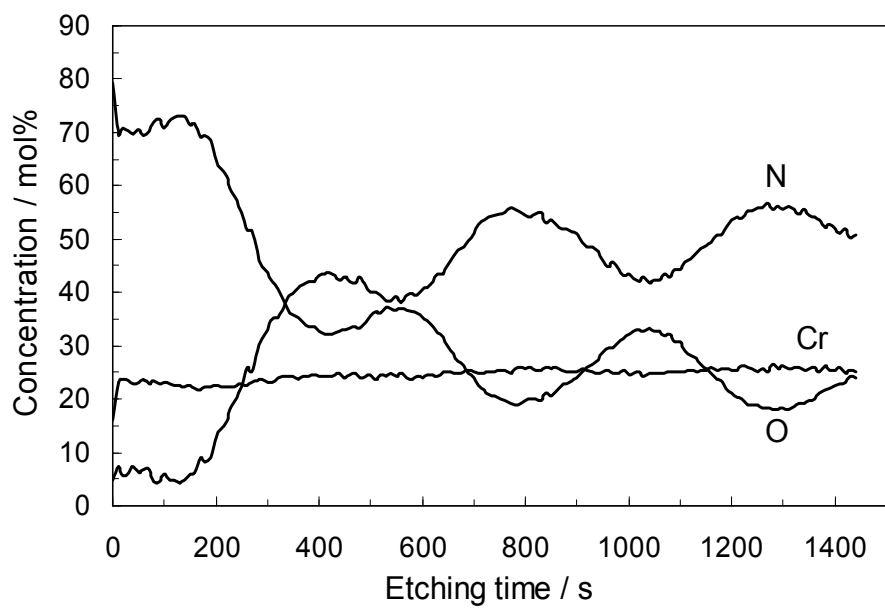


Fig.3-12 Auger electron spectroscopy depth profiles of annealed at 873 K for 1 h (a) CrN and (b) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings.

3.4 結言

PVD アークイオンプレーティング装置を用いて、CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜を作製し、それらを大気中で加熱した時の安定性と微細組織を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) CrN 皮膜は、773 K 以上の加熱によって結晶粒が粗大化し、柱状晶から当軸晶的な組織へ変化した。さらに、圧縮残留応力が緩和することにより、皮膜硬さが大きく低下した。また Cr₂N への分解も確認された。
- (2) 第三元素の添加により、Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜の加熱による結晶粒径の増大と硬さの低下が抑制され、第三元素の添加量が多いほどその効果が大きい傾向にあった。特に O 量の多い Cr-O-N 皮膜では、加熱による結晶粒径と硬さの変化が最も小さく、今回の試験試料中で最も耐熱性が高いことがわかった。
- (3) TEM 観察により、第三元素を添加すると、初期の微細な組織が加熱後でも維持されていることが明らかとなった。
- (4) TEM 観察とオージェ深さ方向分析により、Cr-O-N 皮膜は加熱前後で nm オーダーの周期的な酸素濃度が高い層構造を維持しており、それにより高い耐熱性が保たれていることがわかった。

参考文献

- [3-1] 奥島 俊介, 杉原 彦一, 梅本 稔, : 木材学会誌 **15** (1969) 197-202.
- [3-2] 奥村 正悟, 奥田 徹, 杉原 彦一 : 木材学会誌 **29** (1983) 123-130.
- [3-3] 林 和男, 大野 雅俊, 伊藤 昌明 : 木材学会誌 **32** (1986) 603-607.
- [3-4] J. Y. Sheikh-Ahmad, C. M. Lewandowski, J. A. Bailey, J. S. Stewart : Exp. Heat Transfer **16** (2003) 255-271.
- [3-5] 林 和男, 鈴木 利武 : 木材学会誌 **29** (1983) 36-42.
- [3-6] 番匠谷 薫, 福井 昂 : 木材学会誌 **33** (1987) 857-864.
- [3-7] A. S. Reid, H. A. Stewart, R. A. Rapp : Forest Products Journal **41** (1991) 12-18.
- [3-8] J. Y. Sheikh-Ahmad, J. A. Bailey : J. Wood Science **45** (1999) 445-455.
- [3-9] F. D. Lai, J. K. Wu : Surf. Coat. Technol. **64** (1994) 53-57.
- [3-10] C. Heau, R. Y. Fillit, F. Vaux, F. Pascaretti : Surf. Coat. Technol. **120** (1999) 200-205.
- [3-11] P. H. Mayrhofer, H. Willmann, C. Mitterer : Surf. Coat. Technol. **146-147** (2001) 222-228.
- [3-12] W. Ernst, J. Neidhardt, H. Willmann, B. Satory, P. H. Mayrhofer, C. Mitterer : Thin Solid Films **517** (2008) 568-574.
- [3-13] B. Rother, H. Kappl : Surf. Coat. Technol. **73** (1995) 14-17.
- [3-14] B. Rother, H. Kappl : Surf. Coat. Technol. **96** (1997) 163-168.
- [3-15] J. Almer, M. Odén, G. Håkansson : Thin Solid Films **385** (2001) 190-197.
- [3-16] A. M. Neves, V. Severo, L. Cvrček, T. Polcar, C. Louro, A. Cavaleiro : Surf. Coat. Technol. **202** (2008) 5550-5555.
- [3-17] B. Navinšek, P. Panjan : Surf. Coat. Technol., **59** (1993) 244-248.
- [3-18] J. Inoue, H. Asami, M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui : Trans. Inst. Elect. Engnr. Jpn. A, **124** (2004) 496-500.
- [3-19] D. H. Huang, C. H. Hsu, Y. C. Lin, C. L. Chang, K. W. Wong, W. Y. Ho : Surf. Coat. Technol. **201** (2007) 6681-6685.
- [3-20] M. Kawate, A. K. Hashimoto, T. Suzuki : Surf. Coat. Technol. **165** (2003)

163-167.

[3-21] 井手 幸夫, 仁野 章弘, 岸武 勝彦 : 表面技術 **55** (2004) 601-607.

[3-22] H. Willmann, P. H. Mayrhofer, P. O. A. Persson, A. E. Reiter, L. Hultman, C. Mitterer : Scr. Mater. **54** (2006) 1847-1851.

[3-23] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, P. Schwaller, J. Ptscheider : Surf. Coat. Technol. **202** (2007) 781-785.

[3-24] G. S. Kim, S. M. Kim, S. Y. Lee : J. Vac. Sci. Technol. **27** (2009) 873-879.

[3-25] J. F. Elliott, M. Gleiser, Thermochemistry for steelmaking vol. 1, Addison-Wesley (1960).

第4章 Cr-O-N 皮膜の周期的な微細構造

4.1 緒言

第2章と第3章では、CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜を作製し、その機械的特性や耐熱性と微細組織の観察を行った。特に Cr-O-N 皮膜については、機械的特性の向上だけではなく明らかな耐熱性の向上も見られ、切削工具への応用が期待できる。さらに、各種皮膜の断面観察をした結果の中で、Cr-O-N 皮膜は成長方向とは垂直の縞状の周期的な組織を持ち、窒素濃度と酸素濃度が nm オーダーで周期的に増減する特徴的な微細組織を有していることがわかった。しかし、その特徴的な周期構造がなぜ形成されるのか、そしてそれが皮膜の様々な特性にどのようなメカニズムで影響しているのかは未解明である。

酸化窒素クロムまたは酸化クロム基の硬質皮膜において、nm オーダーの微細な多層構造を形成した皮膜の研究例としては、CrON/NbON 多層膜[4-1]、CrAlYON/CrON 多層膜[4-2]、 α -Cr₂O₃/CrO_x 多層膜[4-3]などがある。CrON/NbON と CrAlYON/CrON 多層膜ともに、マグネトロンスパッタリング装置を用い、Cr と Nb ターゲットまたは CrAlY と Cr ターゲットをチャンバー内壁の異なる円周上の位置に設置し、アルゴンとドライエアー雰囲気中で成膜しており、基板テーブルの回転により nm オーダーの多層構造が形成されている。これらは異なる組成の金属ターゲットを用いているため、基本的にはテーブル回転の条件だけで必然的に多層構造になっている。また、 α -Cr₂O₃/CrO_x 多層膜については、アルゴンと酸素の混合ガス雰囲気中におけるマグネトロンスパッタリング法により、酸化クロム基の超多層膜を作製している。基板の回転は1軸で、酸素ガス流量が低い場合に、チャンバー内における基板位置の違いにより成膜速度が変化することで、 α -Cr₂O₃ とアモルファス CrO_x の層構造が形成されることを示した[4-3]。ただしこの場合、反応性ガスは酸素だけであり、層構造を成す皮膜としてはクロムの酸化物だけである。

以上のことから、同じ金属クロムターゲットだけを用い、濃度が一定である窒素と酸素の反応性ガス雰囲気中における nm オーダーの多層構造が調べられた例は、著者の知る限り見当たらない。そこで本章では、広い組成範囲で Cr-O-N 皮膜を作製し、その微細構造を FE-SEM および TEM 観察により詳細に調べ、さらに Cr-O-N 皮膜に見られる特徴的な周期構造が形成される原因の解明を試み、その微細構造と皮膜特性

との相関を考察した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

CrN 皮膜および各種 Cr-O-N 皮膜の作製方法や基材材料は、第 2 章の 2.2.1 項で説明したものと同一である。Cr-O-N 皮膜では、酸素ガス流量を 5, 10, 20, 30 %と変化させ、Table 4-1 に示す合計 5 種類の皮膜を用意した。また、各試料の膜厚は約 6 μ m となるように成膜した。ただし、TEM 観察用の皮膜は、約 1.5 μ m の厚さとした。

成膜中の基板テーブルの回転数は基本的に 2 rpm としたが、テーブル回転数の影響を調べる場合には、0, 1, 2, 4 rpm の範囲で変化させた。また、アーク放電電流は基本的に 150 A であるが、基板テーブルを回転させない場合に、成膜速度が結晶相に与える影響を調べる場合には 80 A に変化させた。

4.2.2 評価方法

各種皮膜の組成を FE-EPMA (日本電子, JXA-8530F) を用いて分析した。X 線回折を用いた結晶構造の解析、皮膜の平均結晶粒径 r (nm) の算出、皮膜の硬さ測定そして残留応力の算出については、第 2 章の 2.2.2 項で説明したものと同一方法で実施した。皮膜の破断面組織を FE-SEM (日本電子, JEM-2100F) により観察した。破断面は基本的に粒界で破壊しているため、結晶粒のサイズや組織の違いを見ることができる。また、レーザーラマン分光光度計 (日本分光, NRS-3100, レーザー波長 532 nm) を用い、結晶構造や特にクロムと酸素の結合状態を調べた。

さらに TEM (日立製作所, H-800) および収差補正電子顕微鏡 (日本電子, JEM-ARM200F) により、皮膜の微細組織を観察して局所的な結晶粒径などを調べるとともに、EDS (日本電子, JED-2300T) による元素マッピングを行った。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 組成, X 線回折, 結晶粒径, 硬さ, 残留応力

Table 4-1 に CrN 皮膜および Cr-O-N 皮膜の組成を EPMA で分析した結果を示す。酸素ガスの流量濃度 5~20 % の試料は、第 2, 3 章で用いた皮膜と全く同じものである。混合ガスの酸素濃度が増えるにつれ、皮膜中の酸素濃度が増加し、特に酸素ガス流

量が 30 %の皮膜では、酸素濃度が大きく増加するとともに窒素濃度が低下した。

Table 4-1 Chemical compositions, average grain size, hardness and residual stress of CrN and Cr-O-N coatings prepared by the PVD arc ion plating method with different gas flow ratios using a Cr target.

Coating	Gas	Composition (mol%)	Grain size (nm)	Hardness (HV)	Residual stress (GPa)
CrN	N ₂	Cr _{0.50} N _{0.50}	54.3	1860	-0.40
Cr-O-N	O ₂ /(N ₂ + O ₂)				
	5%	Cr _{0.50} O _{0.04} N _{0.46}	42.6	2060	-0.45
	10%	Cr _{0.48} O _{0.13} N _{0.39}	24.1	2200	-0.95
	20%	Cr _{0.45} O _{0.28} N _{0.27}	13.5	2335	-0.90
	30%	Cr _{0.40} O _{0.47} N _{0.13}	11.2	2290	-1.07

これらの Cr-O-N 皮膜の X 線回折パターンを Fig.4-1 に示す。尚、比較のために図中に立方晶 CrN 皮膜の回折線も示してある。第 2 章の Fig.2-5 (c) でも示したように、皮膜中の O 量が増えるにつれて CrN 相の回折ピークは強度が低下してブロードになった。Cr_{0.40}O_{0.47}N_{0.13}皮膜については、(111)と(220)の回折ピークは観察されず、非常にブロードで弱い(200)の回折ピークだけが見られたが、酸化物など他の相の回折ピークは確認されなかった。

Fig.4-1 の(200)回折ピークから、平均結晶粒径 d (nm)を Scherrer の式より求めた結果を Table 4-1 に示す。皮膜中の O 量が増えるにつれて結晶粒径は単調に減少した。

また、皮膜の硬さを測定した結果を Table 4-1 に示す。皮膜中の O 量が増えるにつれて硬さは上昇し、Cr_{0.45}O_{0.28}N_{0.27}皮膜で HV 2335 とピークを示した。さらに O 量が増えた Cr_{0.40}O_{0.47}N_{0.13}皮膜の場合、硬さは HV 2290 と若干低下した。

さらに、Cr-O-N 皮膜の残留応力を評価した結果を、同じく Table 4-1 示す。全ての皮膜には圧縮残留応力が存在し、皮膜中の O 濃度が増えるにつれて残留応力も増加するが、O 濃度が 10 mol%程度以上の濃度になると、約 1.0 GPa でほぼ一定となった。

以上の結果から、CrN 皮膜に酸素を添加すると、圧縮残留応力の値はその添加量とともに一定のレベルまで大きくなり、皮膜の硬さと圧縮残留応力の間には良い相関が見られた。

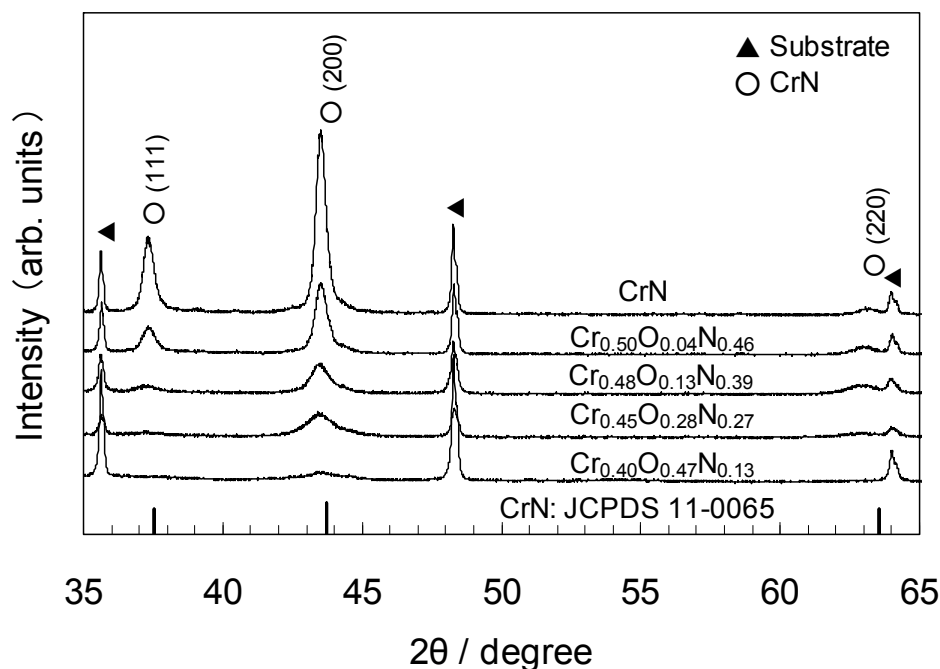


Fig. 4-1 XRD patterns of CrN and Cr-O-N coatings with different O content. During deposition, the substrate table was rotated at 2 rpm.

4. 3. 2 破断面の FE-SEM 観察

CrN 皮膜の破断面の FE-SEM 写真を Fig.4-2 (a) に、同じく $\text{Cr}_{0.50}\text{O}_{0.04}\text{N}_{0.46}$, $\text{Cr}_{0.48}\text{O}_{0.13}\text{N}_{0.39}$, $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$, および $\text{Cr}_{0.40}\text{O}_{0.47}\text{N}_{0.13}$ 皮膜の破断面の FE-SEM 写真を、Fig.4-2 (b), (c), (d) および (e) にそれぞれ示す。まず、CrN 皮膜については、縦方向のはっきりとした柱状晶的組織が観察される。一方 Cr-O-N 皮膜の場合、皮膜中の酸素濃度が増えるにつれて柱状晶組織が微細になり、破断面は平滑になった。さらに、皮膜の成長方向とは垂直の方向に周期的な縞が観察された。

(200) 回折ピークから算出された結晶粒径は、皮膜表面の垂直方向の結晶粒径を反映している。皮膜中の酸素濃度が増えるにつれてその周期的な縞がはっきり見られるようになってきており、それが柱状晶の成長を妨げていると考えられ、Table 4-1 の結

晶粒径が減少した結果とよく対応していると言える。

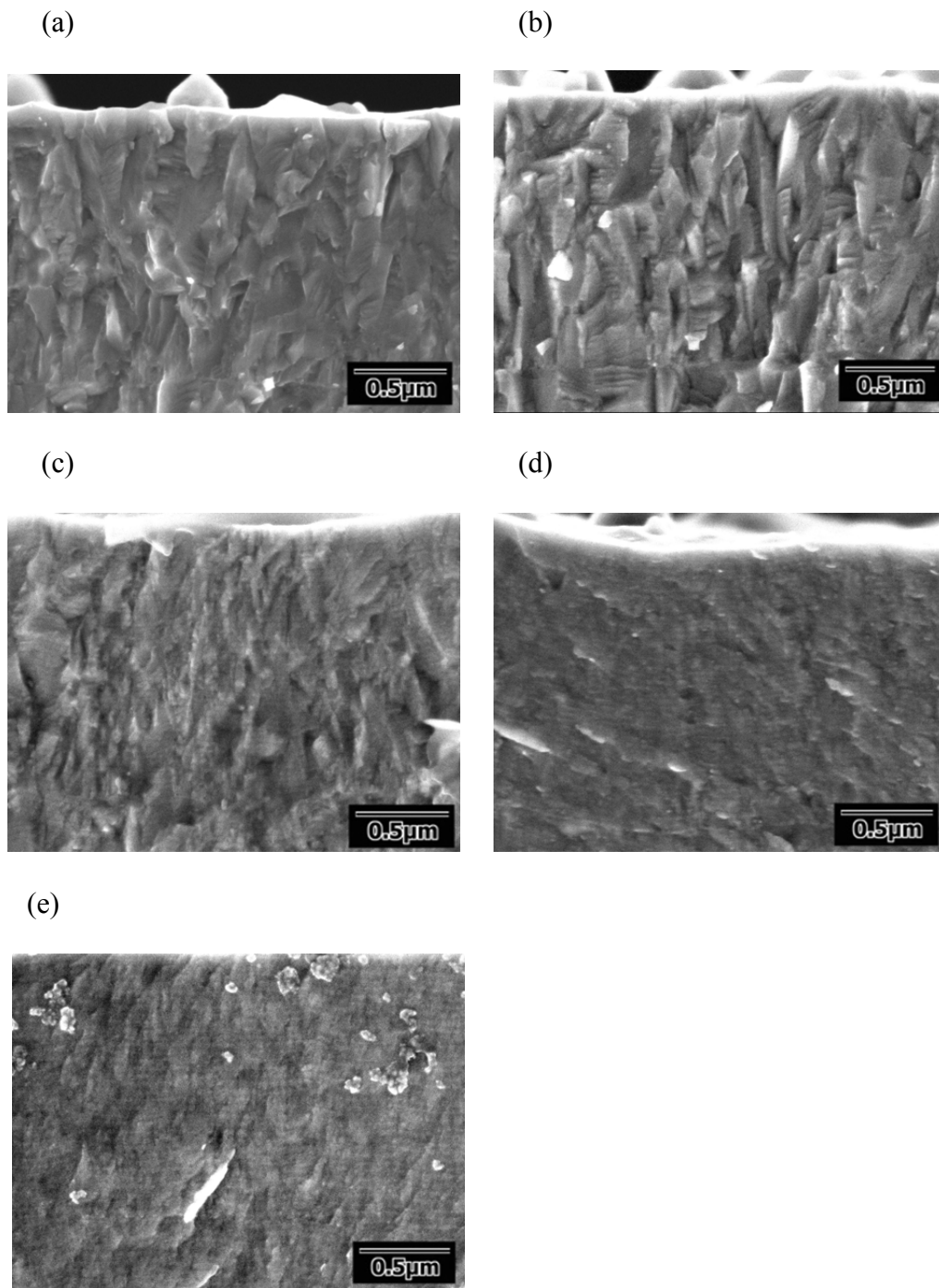


Fig. 4-2 Cross-sectional FE-SEM micrographs of (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.50}\text{O}_{0.04}\text{N}_{0.46}$, (c) $\text{Cr}_{0.48}\text{O}_{0.13}\text{N}_{0.39}$, (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$, and (e) $\text{Cr}_{0.40}\text{O}_{0.47}\text{N}_{0.13}$ coatings.

4. 3. 3 レーザーラマン分光分析

CrN, $\text{Cr}_{0.50}\text{O}_{0.04}\text{N}_{0.46}$, $\text{Cr}_{0.48}\text{O}_{0.13}\text{N}_{0.39}$, $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$, および $\text{Cr}_{0.40}\text{O}_{0.47}\text{N}_{0.13}$ 皮膜のラマンスペクトルを Fig.4-3 に示す。CrNを含め、全ての Cr-O-N 皮膜には、結晶性のクロム酸化物からの散乱ピークは見られなかった。結晶の Cr_2O_3 皮膜のラマンスペクトルでは、300, 350, 550 そして 610 cm^{-1} 付近にピークが見られ[4-4-4-6]、バルクの Cr_2O_3 結晶についても同様である[4-7]。また、クロム酸化物がアモルファスの場合、原子間の結合角に歪が生じるため、近接原子間での格子振動の周波数に影響し、結果的にブロードなピークが観察される。

最も O 量の多い $\text{Cr}_{0.40}\text{O}_{0.47}\text{N}_{0.13}$ 皮膜については、約 650 cm^{-1} を中心とするブロードなピークが確認され、これはアモルファスのクロム酸化物からのものだと考えられる。それより O 量の少ない Cr-O-N 皮膜についても、CrN 皮膜のスペクトルと比較すると約 650 cm^{-1} 付近に少し盛り上がりが見られる。よって、Cr-O-N 皮膜については結晶性のクロム酸化物は含まれないが、わずかにアモルファスのクロム酸化物が含まれることが確認された。

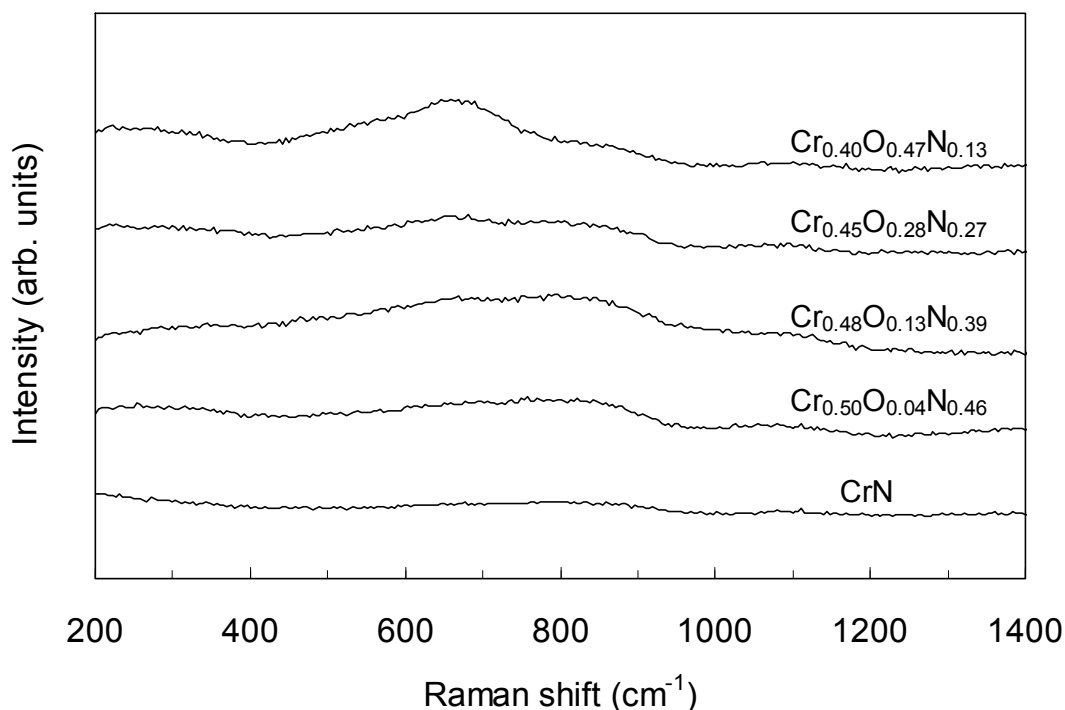


Fig.4-3 Raman spectra of CrN and Cr-O-N coatings with different O contents.

4. 3. 4 TEM による微細組織観察と EDS 分析

第3章の3. 3. 4項のTEM観察で確認された縞状組織を詳細に調べるため、STEMによる皮膜断面の観察を行った。その明視野像と暗視野像を Fig.4-4 に示す。これまでに示した Fig.3-10 で観察されていた約 40 nm の一定周期で存在する縞の間に、さらに3本の少し薄い縞も存在し、その周期は不定期であることがわかった。また、明視野像における吸収コントラストを考慮すると、周期的な縞は軽い元素で構成されていることを示唆している。

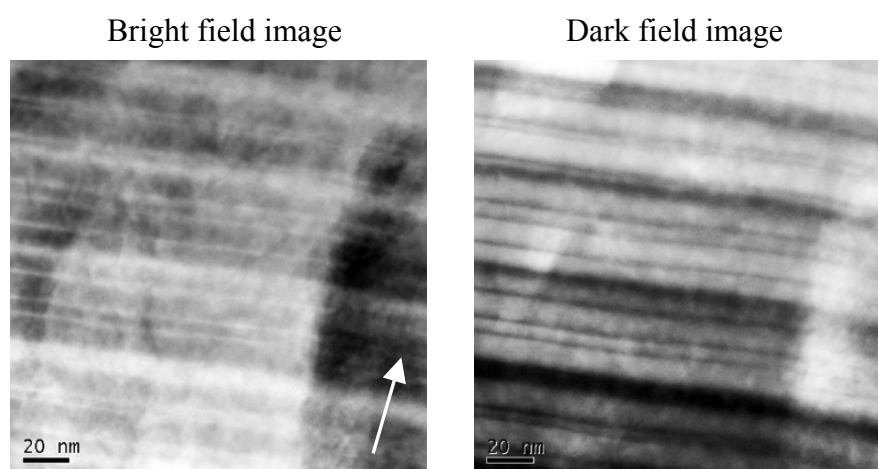


Fig. 4-4 Cross-sectional STEM bright field and dark field images of the $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coating. The white arrow in the bright field image indicates the growth direction of the coating.

Fig.4-4 に示す視野における Cr, O そして N の EDS マッピングの結果を Fig.4-5 に示す。この結果から、Fig.4-4 の明視野像で見られる白い縞の部分は酸素濃度が高く、かつ窒素濃度が低いことがわかった。このことは、約 40 nm 一定周期の太い縞と、その間の不定期な薄い縞のどちらにも当てはまる。以上の結果から、白い縞状組織は組成的にクロム酸化物(Cr_2O_3)であると考えられる。

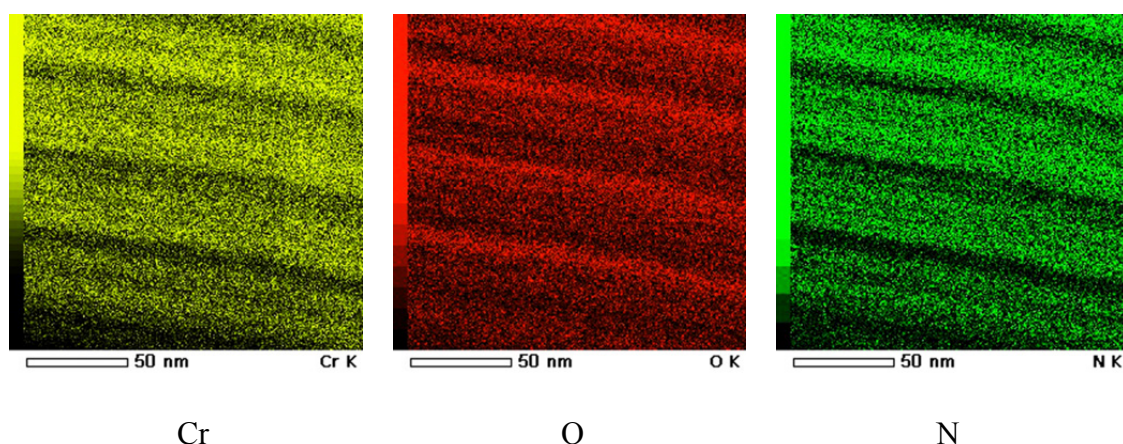


Fig.4-5 EDS mapping of the $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coating corresponding to the STEM image shown in Fig. 4-4.

縞状組織の結晶相や微細構造を詳細に調べるため、さらに TEM による観察を行った。Fig.4-6 には、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の明視野像と、制限視野回折像において赤丸で示されるハローリングに対物絞りを入れて撮影された暗視野像を示す。40 nm 周期の縞状組織が白く光って見えていることから、この縞はアモルファスのクロム酸化物であると考えられる。さらにこの皮膜の観察試料を傾斜させて同様に暗視野像を撮影しても、縞状組織は白く見えるままであり、アモルファスであることが確認された。この結果は、Fig.4-3 に示すラマン分光分析で、Cr-O-N 皮膜にアモルファスのクロム酸化物が存在することと一致する。

以上の結果から、PVD のアークイオンプレーティング法による Cr-O-N 皮膜において、基板テーブルの回転に起因して周期的にアモルファスのクロム酸化物の層が形成されていることが初めて明らかとなった。

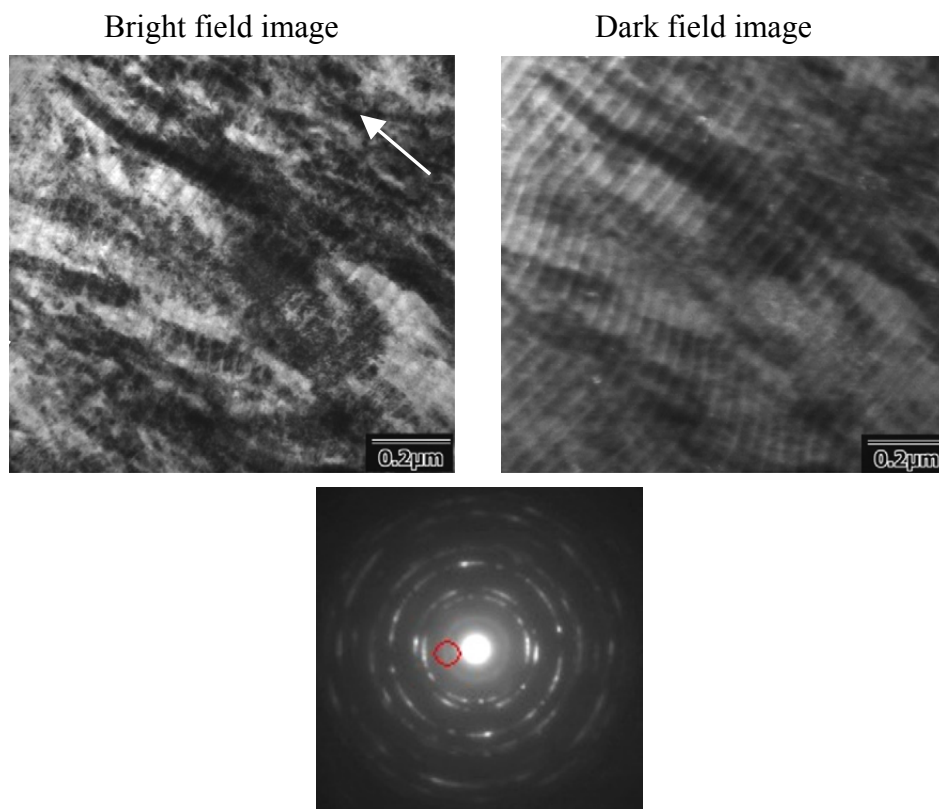


Fig.4-6 Cross-sectional TEM bright field image, dark field image, and selected area electron diffraction pattern of the $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coating. The white arrow in the bright field image indicates the growth direction of the coating.

4. 3. 5 基板テーブル回転の影響

周期的な縞状組織と酸素濃度が高い層が形成される原因を調査するため、まず酸素流量 20 %で一定とし、基板テーブルの回転数を 0, 1, 2, 4 rpm と変化させて Cr-O-N 皮膜を作製した。それら 4 種類の皮膜の破断面を FE-SEM で観察した結果を、Fig.4-7(a)～(d)に示す。

まず Fig.4-7(a)のテーブルを回転させない場合(0 rpm)、周期的な縞は観察されず、比較的粗い柱状晶の組織が観察された。これに対し Fig.4-7(b)～(d)のいずれの回転数においても周期的な縞状組織が観察されたが、その周期はテーブル回転数によって異なった。これらの結果から、Cr-O-N 皮膜の周期的な縞状組織は、基板テーブルの回転に起因するものであり、その周期は回転数に応じて変化するものと言える。

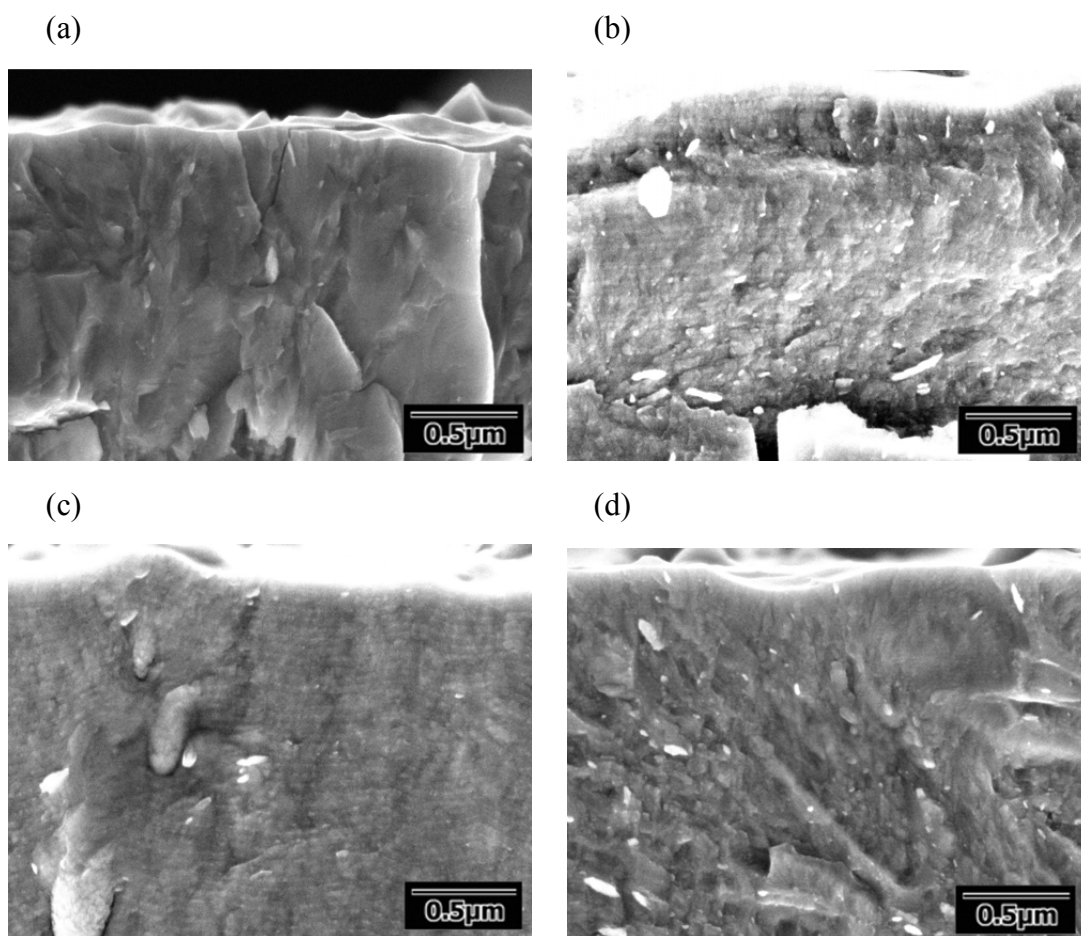


Fig.4-7 Cross-sectional FE-SEM micrographs of the Cr-O-N coatings deposited at different table rotational speeds: (a) 0, (b) 1, (c) 2, and (d) 4 rpm. The oxygen flow rate was retained constant at 20 vol%.

また Fig.4-8 には、基板テーブルの回転数を 0, 1, 2, 4 rpm と変化させて成膜した Cr-O-N 皮膜の X 線回折パターンを示す。図中には、比較のために基板テーブル回転数 2 rpm で成膜した CrN 皮膜の回折パターンも示してある。

いずれの Cr-O-N 皮膜においても、ブロードで弱い CrN(200) の回折ピークのみ確認できた。基板テーブルを回転させない場合、(200) の回折ピーク強度が最も強く、回転数を 1, 2, 4 rpm とした皮膜ではいずれもピーク位置が若干高角度側へシフトし、強度は大きく低下した。ただし、回転数が変わっても (200) の回折ピークの回折角と強度にほとんど差は見られなかった。

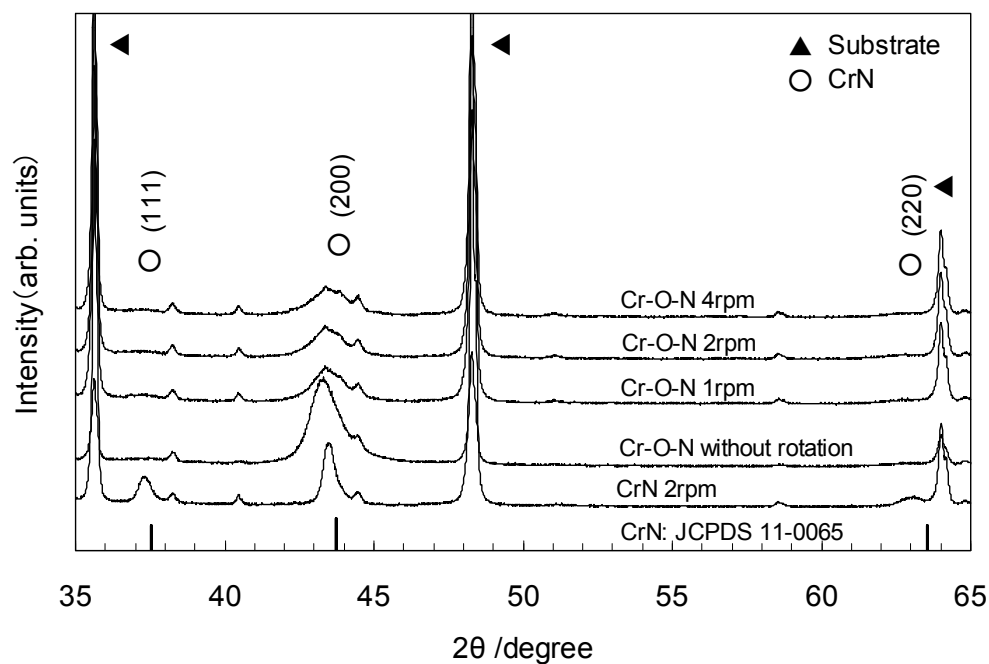


Fig.4-8 XRD patterns of Cr–O–N coatings deposited at different table rotational speeds: 0, 1, 2, and 4 rpm. The oxygen flow rate was retained constant at 20 vol%. XRD pattern of CrN coating deposited at table rotational speed 2 rpm is also shown as a reference.

次に、成膜中のチャンバー内で、基板テーブルの回転によって基材が自転公転している時、基材がどの位置に来た時にどのような皮膜がコーティングされるのかを確かめる試験を行った。基材として4枚の超硬替刃をFig.4-9に示すような位置関係で配置し、テーブルを回転させない状態で Cr-O-N 皮膜をコーティングした。この時の酸素流量は 20 %であり、蒸発源に正対する場所(①)での膜厚が約 $4.0\ \mu\text{m}$ になるようにコーティングした。

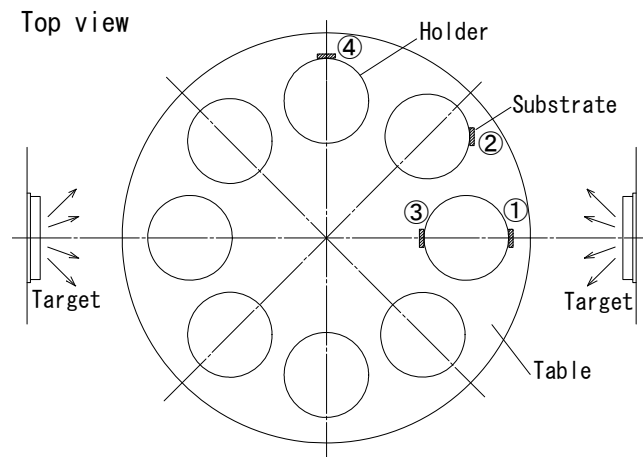


Fig.4-9 Schematic of the deposition geometry, showing the positions of the four substrates in the PVD chamber without table rotation.

①～④の各場所で成膜された皮膜の組成を EPMA で測定した結果と、膜厚を SEM で測定した結果を Table 4-2 に示す。まず蒸発源に正対する皮膜①では、Cr と(N, O) の比ががほぼ 1:1 の割合になっており、酸素濃度は 20 mol%である。しかしその他の場所の皮膜②～④では、Cr と(N, O)の比がほぼ 2:3 になり、窒素の濃度が 6 mol% 以下に大きく低下し、クロム酸化物(Cr_2O_3)の組成に近くなっている。膜厚については、蒸発源に正対する皮膜①は約 $4.3\ \mu\text{m}$ であるに対して、皮膜②～④についてはそれぞれ 1.3, 0.3 そして $0.3\ \mu\text{m}$ となっており、蒸発源から離れるもしくは隠れる位置になると、極端に成膜速度が低下することがわかった。

Table 4-2 Chemical composition and thickness of Cr–O–N coatings deposited at different positions in the PVD chamber without table rotation.

Position	Composition (mol%)	Thickness (μm)
①	$\text{Cr}_{0.46}\text{O}_{0.20}\text{N}_{0.34}$	4.3
②	$\text{Cr}_{0.41}\text{O}_{0.56}\text{N}_{0.03}$	1.4
③	$\text{Cr}_{0.42}\text{O}_{0.54}\text{N}_{0.04}$	0.3
④	$\text{Cr}_{0.44}\text{O}_{0.50}\text{N}_{0.06}$	0.3

それぞれの皮膜の外観写真を Fig.4-10(a)～(d)に示す。比較として基板テーブルを 2 rpm で回転させた場合の $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の写真を Fig.4-10(e)に示してあり、それは灰色を呈している。Fig.4-10(a)の皮膜①もほぼ同じ色調であるが、皮膜②は濃い灰色になり、皮膜③と④については鮮やかな干渉色が出ていた。クロム窒化物は膜厚によらず灰色～灰白色であることから、皮膜の組成の値とあわせて考えると、特に皮膜②～④は酸化物であると考えられる。

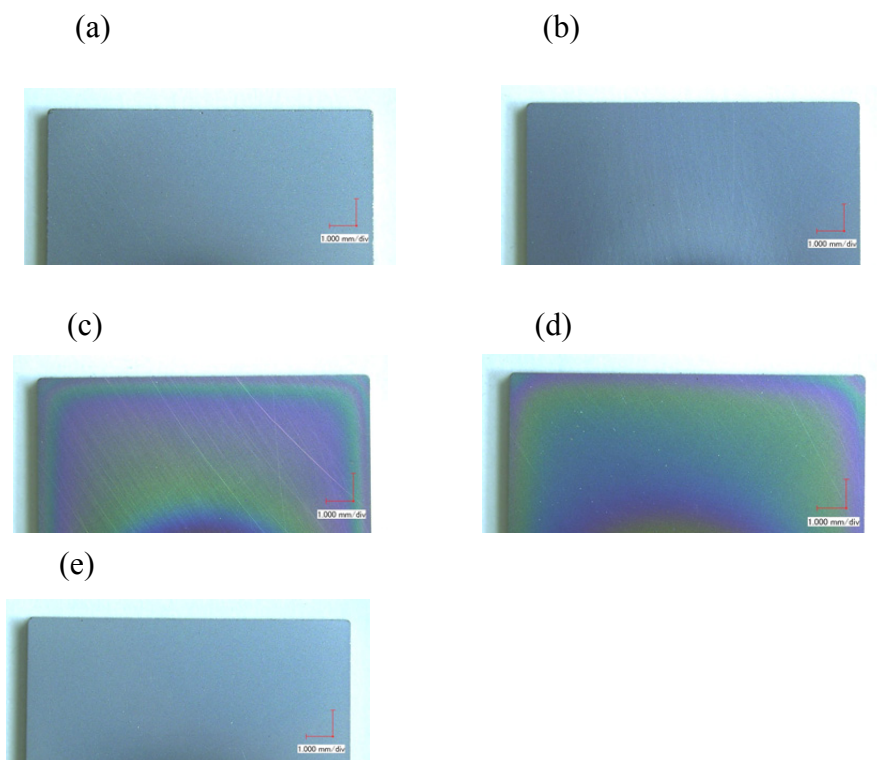


Fig.4-10 Micrographs of the carbide insert coated with Cr-O-N coatings: (a) position①, (b) position②, (c) position③, (d) position④ and (e) table rotational speed 2 rpm as a reference. The oxygen flow rate was retained constant at 20 vol%.

次に、Table 4-2 の①～④に対応する皮膜の X 線回折パターンを Fig.4-11 に示す。まず蒸発源に正対する皮膜①については、立方晶 CrN のブロードな (200) 回折ピークが観察され、酸化物などその他の相は確認できない。強い (200) 配向を示し、JCPDS データと比較すると (200) 回折ピークは低角度側へシフトしている。その他の皮膜②～④については、いずれも立方晶 CrN の回折ピークが消滅し、酸化物 Cr_2O_3 の回折ピ

ークが確認できた。

以上をまとめると、基板が蒸発源の正面付近に近づいた時は、立方晶のクロム酸窒化物 $\text{Cr}(\text{O}, \text{N})$ が形成され、逆に基板が蒸発源から隠れるもしくは遠ざかっている場合、わずかに窒素を含むクロム酸化物 Cr_2O_3 が形成されると結論付けられる。実際のコーティングプロセス中においては、この酸窒化物と酸化物の形成が繰り返されているため、Fig.4-4 や Fig.4-6 で観察された周期的な縞状組織が形成される。基板が蒸発源から大きく離れた場合、成膜速度が非常に遅いため、熱力学的に安定なクロム酸化物が形成され、また反対に基板が蒸発源の正面付近に位置する場合、成膜速度が大きく Cr や N イオンの供給量も多いため、準安定であるクロム酸窒化物 $\text{Cr}(\text{O}, \text{N})$ が形成されると考えられる。

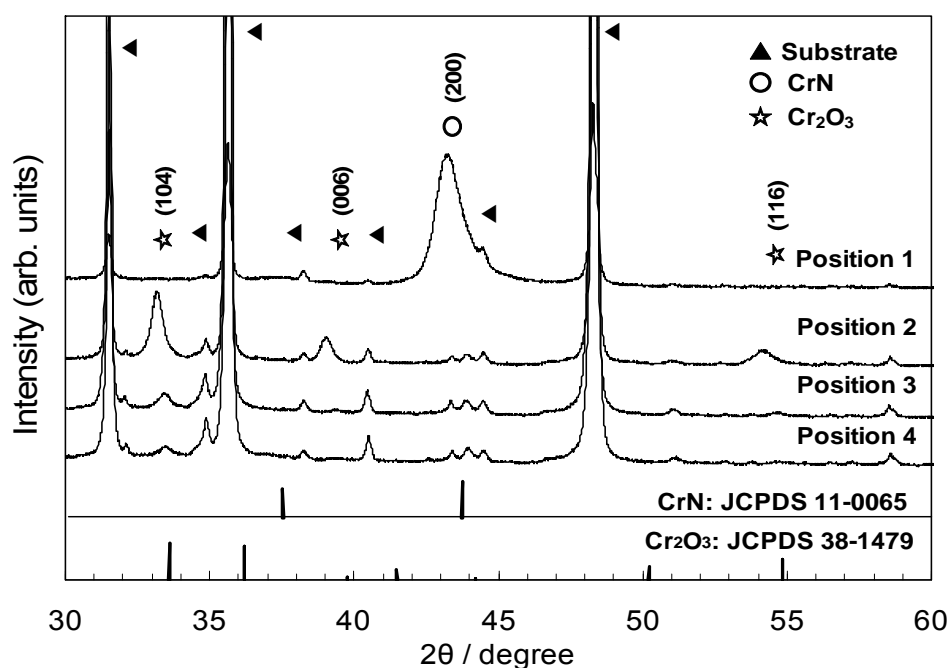


Fig.4-11 XRD patterns of Cr-O-N coatings deposited at different positions in the PVD chamber without table rotation. The oxygen flow rate was retained constant at 20 vol%.

次にこの仮説を検証するため、成膜速度が組成や結晶相に与える影響を調査した。テーブルを回転させない状態で蒸発源に正対する位置に基板を配置し、酸素流量 20 %で Cr-O-N 皮膜をコーティングした。成膜する時のアーク放電電流は、通常の条

件である 150 A と、成膜速度を遅くするため 80 A とした。PVD アークイオンプレーティング法では、一般的に成膜速度はアーク放電電流に比例する。両条件における膜厚を約 $1.5\ \mu\text{m}$ と同じにするため、アーク放電電流が 80 A の場合は成膜時間を延ばして処理した。

Fig.4-12 にアーク放電電流 150 A と 80 A でコーティングした Cr-O-N 皮膜の X 線回折パターンを示す。150 A で成膜された皮膜では立方晶 CrN の回折ピークだけが確認されたが、80 A で成膜された皮膜ではクロム酸化物 Cr_2O_3 の回折ピークが見られた。この結果から、Cr-O-N 皮膜をコーティングする場合、成膜速度が遅い条件ではクロム酸化物 Cr_2O_3 が形成されることが証明され、Cr-O-N 皮膜の特徴的な微細周期構造が形成されるメカニズムを解明できた。

実際の基板が回転しているコーティングプロセスにおいては、Fig.4-1 の X 線回折の結果でクロム酸化物 Cr_2O_3 の回折ピークが見られないことと、Fig.4-6 に示す TEM 観察で確認されたように、成膜速度が遅くなる条件、つまり基板が蒸発源から隠れるもしくは遠ざかっている場合、アモルファスのクロム酸化物が形成されている。

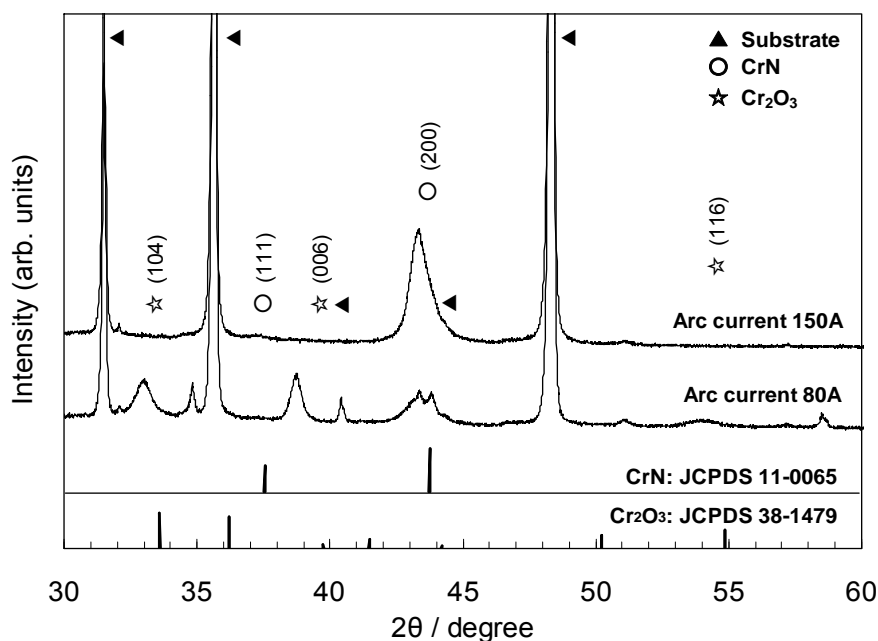


Fig.4-12 XRD patterns of Cr-O-N coatings deposited at different arc currents (150 and 80 A). The substrate was placed opposite the vapor source on a stationary table. The oxygen flow rate was retained constant at 20 vol%.

4.4 結言

PVD アークイオンプレーティング法により酸素濃度の異なる Cr-O-N 皮膜を作製し、特にそれらの微細構造を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) アーク放電電流が 150 A の条件において、基板テーブルを回転させて作製した全ての Cr-O-N 皮膜は、立方晶 CrN 相を維持していた。また、クロム酸化物の回折ピークは確認されなかった。
- (2) FE-SEM による破断面観察により、Cr-O-N 皮膜は成膜中の基板テーブルの回転に起因する nm オーダーの周期的微細構造を有していることが明らかとなり、酸素流量が多いほど周期構造は顕著に観察されることがわかった。
- (3) ラマン分光分析により、Cr-O-N 皮膜には結晶性のクロム酸化物は存在しないが、アモルファスのクロム酸化物が存在すると考えられ、その量は皮膜に含まれる O 量が多いほど増加する。
- (4) STEM 観察と EDS 分析により、周期的な縞状組織は、他の部分より酸素濃度が高く、窒素濃度が低いことがわかり、組成的にはクロム酸化物であると考えられる。
- (5) 詳細な TEM 観察結果より、明視野像で白く観察される縞状組織は、アモルファスのクロム酸化物であることがわかり、ラマン分光分析の結果と一致する。
- (6) 基材が蒸発源の近傍にある時には、準安定なクロム酸窒化物 $\text{Cr}(\text{O}, \text{N})$ が形成され、反対に基材が蒸発源から遠ざかり成膜速度が十分遅い場合には、アモルファスのクロム酸化物が形成されることを繰り返すことで、nm オーダーの周期的な微細組織が形成されることが明らかとなった。

参考文献

- [4-1] T. Savisalo, D. B. Lewis, P. Eh. Hovsepian : Surf. Coat. Technol. **200** (2006) 2731-2737.
- [4-2] M. Ross, W. M. Rainforth, C. R. Seabourne, A. J. Scott, P. Wang, B.G. Mendis, A.L. Bleloch, C. Reinhard, P.Eh. Hovsepian : Thin Solid Films **518** (2010) 5121-5127.
- [4-3] P. Eklund, N. -J. Mikkelsen, M. Sillassen, E. J. Bienk, J. Bøttiger : Surf. Coat. Technol. **203** (2008) 156-159.
- [4-4] 松田 恭司 : 材料と環境 **51** (2002) 433-438.
- [4-5] H. C. Barshilia, K. S. Rajam : Appl. Surf. Sci. **255** (2008) 2925-2931.
- [4-6] M. Urgan, V. Ezirmik, E. Senel, Z. Kahraman, K. Kazmanli : Surf. Coat. Technol. **203** (2009) 2272-2277.
- [4-7] F. Adar : Spectroscopy (October, 2014) 14-22.

第5章 Cr-X-N 皮膜(X:B, C, O)の耐食性

5.1 緒言

木材切削による刃物材料の摩耗には、刃先にかかる衝撃や切屑とすくい面との摩擦などによる物理的な摩耗だけでなく、木材が含有する水分や抽出成分が関与する化学的な腐食摩耗の影響も大きいことがわかっている[5-1～5-8]。Fig.5-1 に、木材を切削する時の腐食反応の模式図を示す[5-8]。Fig.5-1 (a)は工具と機械系の間でマクロな電気回路が形成され、低電位の工具材質が溶出するモデルで、Fig.5-1 (b)は工具材質の多成分性に起因するミクロな電池作用により、超硬合金(WC-Co)の場合にバインダーのコバルトが腐食するモデルである。

木材は一般的に弱酸性であり、その木粉懸濁液の pH は 5.0～6.0 が多い[5-9]。つまり、木材切削における腐食摩耗は、刃物材料の金属成分が電気化学的作用により酸性水溶液中に溶出することで起きると考えられる。実際の切削中には、物理的および化学的摩耗現象は同時に起きており、化学的な摩耗は物理的な摩擦の作用によって促進される。

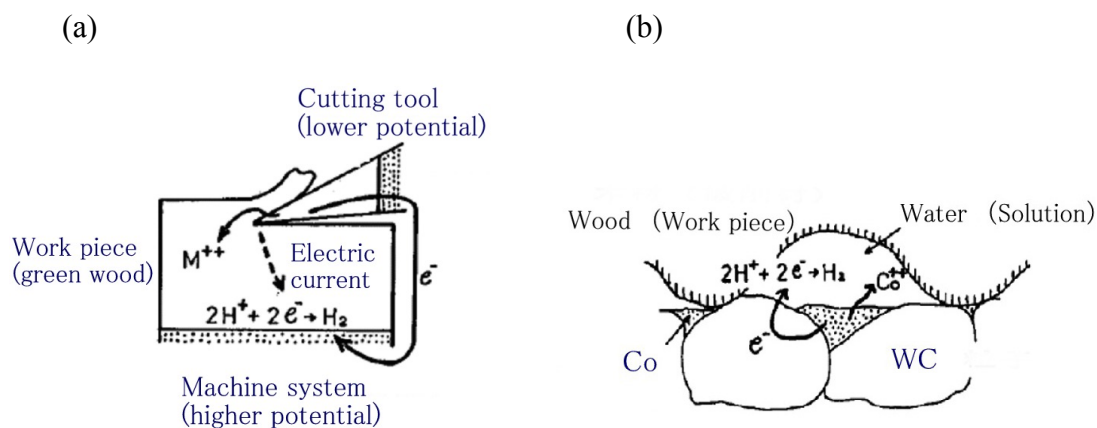


Fig.5-1 Schematic drawings of corrosion reactions during wood cutting, (a) macroscopic reactions between a cutting tool and a machine and (b) microscopic reactions within WC-Co materials [5-8].

第2章では、CrNに非金属の第三元素を添加したCr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N皮膜の硬さや耐摩耗性といった機械的特性を評価した。これらの特性は、木材切削における物理的な摩耗に影響すると考えられる。しかし化学的な腐食摩耗への影響は、皮膜の耐食性を測定して検討することができると考えられる。

従来用いられているCrN皮膜は、含水率の非常に高い木材の切削、つまり化学的な腐食摩耗の割合が大きい環境において、耐食性および耐摩耗性が十分ではなく、コーティングをした効果があまり出ない場合がある[5-10]。よって、CrN皮膜の耐食性をさらに向上させることは、コーティングをした木材加工用機械刃物の性能を向上させるためには必要な課題である。

PVD法によるCrN皮膜の酸性水溶液中における耐食性を評価した文献は幾つか見られ、成膜条件や中間層あるいは多層膜などの皮膜構造が耐食性に及ぼす影響が調べられており、多層構造の方が基材の腐食を引き起こす皮膜の欠陥が減少するため、耐食性が良くなると報告されている[5-11–5-17]。また、第三元素を添加したCr-X-N系皮膜についても、例えばCr-B-N皮膜[5-18], Cr-C-N皮膜[5-19], Cr-O-N皮膜[5-20–5-21], Cr-Ti-N皮膜[5-22]の耐食性に関する報告がある。

しかしながら、異なる第3元素を添加したCr-X-N皮膜同士の皮膜自体の耐食性を比較した研究例はほとんど見られないのが現状である。さらに、基材の腐食の影響がない皮膜自体の耐食性と微細組織との相関を調べた事例も少ない。

以上のことから本章では、従来のCrN皮膜に対して耐食性が優れる皮膜を開発するため、CrNに非金属の第三元素を添加したCr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N皮膜をコーティングし、酸性水溶液中における耐食性を従来のCrN皮膜と比較検討することを目的とした。また、各種皮膜の組成や微細組織が、耐食性にどのように影響をしているかを考察した。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製

CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜の作製方法や基材などは、第2章2.2.1 試料作製で説明したものと同一である。用いた試料はTable 5-1に示す合計4種類の皮膜であり、各第三元素において添加量が最も多い皮膜を選んだ。各試料の膜厚は約6 μm となるように成膜した。

耐食性評価用の試料は Fig.5-2 に示すように、コーティングされていない面に銅線を接続し樹脂に埋め込んだ後、被覆銅線と接続してシリコン樹脂によりマスキングを施した。コーティングされた面についても、試料の縁部をシリコン樹脂でマスキングした。露出した試料の面積は、おおよそ $30 \sim 45 \text{ mm}^2$ の範囲であった。

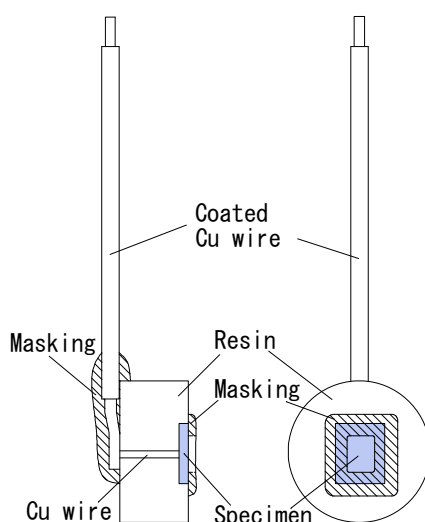


Fig.5-2 Schematic drawing of a specimen for electrochemical measurements.

Table 5-1 Chemical compositions and surface roughness of CrN, Cr-B-N, Cr-C-N and Cr-O-N coatings prepared by the PVD arc ion plating system with different gas mixtures using a Cr or a Cr-B target.

Coating	Target	Gas	Composition (mol%)	Surface roughness	
				R_a (μm)	R_z (μm)
CrN	Cr	N_2	$\text{Cr}_{0.50}\text{N}_{0.50}$	0.236	2.770
Cr-B-N	Cr-20%B	N_2	$\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$	0.282	3.403
$\text{CH}_4/(\text{N}_2 + \text{CH}_4)$					
Cr-C-N	Cr	50%	$\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$	0.224	2.464
$\text{O}_2/(\text{N}_2 + \text{O}_2)$					
Cr-O-N	Cr	20%	$\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$	0.233	2.409

5. 2. 2 耐食性の評価方法

皮膜の耐食性を比較検討するため、室温(25℃)の酸性溶液中において、ポテンシヨスタット(北斗電工)を用いて各種皮膜の分極測定と電気化学インピーダンス分光測定をした。試験溶液は、塩酸水溶液(1 N, pH 0.22)と酢酸水溶液(1 N, pH 1.52)である。比較のために、コーティングしていない超合金の基材についても同様に測定した。

分極測定の測定条件としては、掃引速度 4 mV/sec、掃引電位範囲-0.6 ~+1.0 V である。測定前に水溶液中に試料を 30 分間浸漬し、窒素ガスを 30 分間バブリングした後、窒素ガスを導入し続けて分極測定を行った。参照電極には銀/塩化銀(Ag/AgCl)電極(飽和 KCl)を用い、対極として白金電極を用いた。測定装置の概略を Fig.5-3 に示す。

次に、分極測定の場合と同じ水溶液と測定装置を用い、電気化学インピーダンス分光の測定を行った。水溶液中に試料を 30 分間浸漬し、窒素ガスを 30 分間バブリングした後、印加交流電圧 10 mV、周波数の範囲 100 kHz~1 mHz で測定した。

分極測定前後における皮膜の表面状態の観察や、皮膜の破断面の観察には SEM(日本電子, JSM-5910)を用い、また分極測定前後の試料の組成や破断面の局所的な組成の分析には、EDS(日本電子, JED-2300)を用いた。

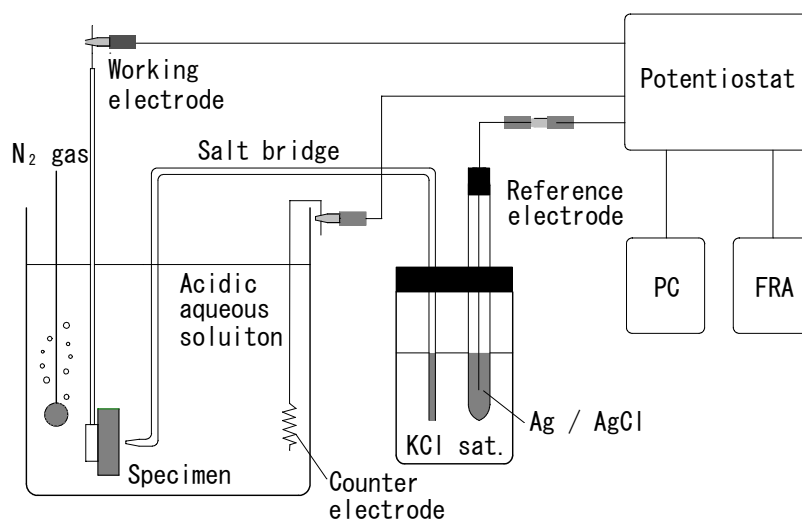


Fig.5-3 Schematic drawing of electrochemical measuring device.

5.3 実験結果および考察

5.3.1 分極曲線の測定

塩酸水溶液中における各種皮膜の分極曲線を測定した結果を Fig.5-4 に示す。まず超合金基材の腐食電位は約-0.20 V で、全ての皮膜より卑な腐食電位を示し、腐食電流密度も $0.20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と最も大きかった。CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜はいずれも基材に比べ腐食電位が貴に移行するとともに、腐食電流密度も二桁小さい値になった。-0.3~0.7 V の範囲で不動態を示し、非常に耐食性は良い。中でも $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の腐食電位が最も高く、腐食電流密度と不動態保持電流密度が最も小さいことから、4 種類の皮膜の中では最も耐食性が良いと言える。一方、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の腐食電流密度と不動態保持電流密度が他の皮膜のそれより少し大きいことから、若干耐食性が劣り、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜については、CrN 皮膜とほぼ同等の耐食性と考えられる。

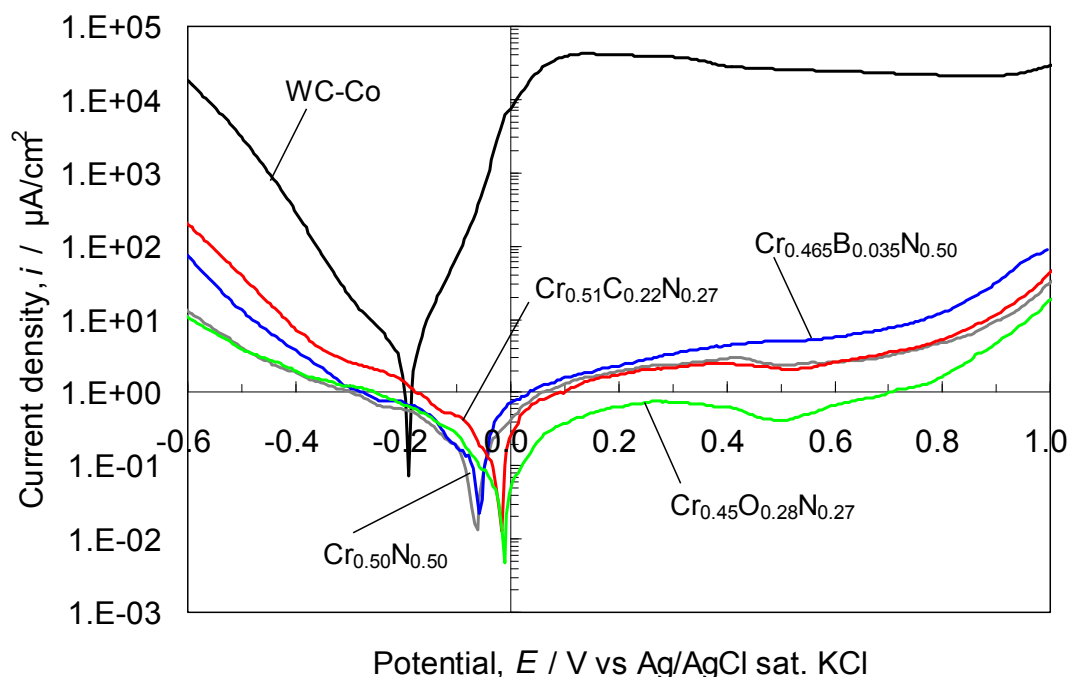


Fig.5-4 Polarization curves of WC-Co and CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings in 1 N hydrochloric acid solution.

次に酢酸水溶液中における各種皮膜の分極曲線を測定した結果を Fig.5-5 に示す。まず超硬合金基材の腐食電位は約-0.28 V で、全ての皮膜より卑な腐食電位を示し、腐食電流密度も $1.80 \mu \text{ A/cm}^2$ と最も大きかった。塩酸水溶液中での結果と同様に、全ての皮膜の腐食電位は基材のそれに比べていずれも貴に移行するとともに、腐食電流密度も二桁小さい値になった。酢酸水溶液の場合でも-0.3～0.7 V の範囲で不動態を示し、非常に耐食性は良い。また、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の腐食電流密度と不動態保持電流密度が他の皮膜のそれより少し大きいことから、若干耐食性が劣る結果だと言える。 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の腐食電位が最も高く、腐食電流密度と不動態化保持電流密度も最も小さかったが、腐食電流密度と不動態化保持電流は CrN や $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜のそれと大きな差は見られなかった。塩酸および酢酸水溶液中で分極曲線を測定した時の、超硬基材および各種皮膜の腐食電位と腐食電流密度の値を Table 5-2 にまとめる。

Table 5-2 Corrosion potential and corrosion current density of WC-Co substrate and CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings in 1 N hydrochloric acid and 1 N acetic acid solution.

Coating	Hydrochloric acid		Acetic acid	
	Corrosion potential (V)	Corrosion current density ($\mu \text{ A/cm}^2$)	Corrosion potential (V)	Corrosion current density ($\mu \text{ A/cm}^2$)
WC-Co	-0.200	2.100	-0.280	1.800
$\text{Cr}_{0.50}\text{N}_{0.50}$	-0.070	0.079	-0.120	0.020
$\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$	-0.060	0.155	-0.230	0.058
$\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$	-0.025	0.140	-0.035	0.027
$\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$	-0.020	0.037	-0.020	0.018

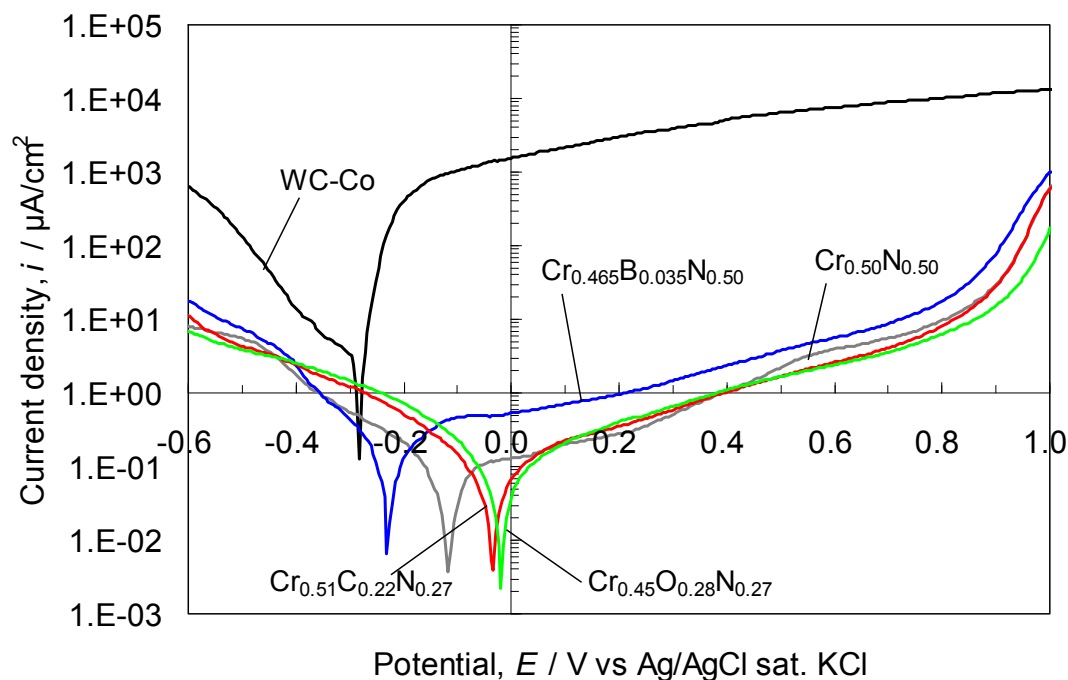


Fig.5-5 Polarization curves of WC-Co and CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings in 1 N acetic acid solution.

塩酸および酢酸水溶液中で分極測定前後の各試料表面の SEM 写真を、Fig.5-6 (a)～(e)に示す。まず Fig.5-6 (a)の超硬合金については、塩酸および酢酸水溶液ともに、分極曲線測定後の表面の凹凸が大きくなっており、バインダーのCoが優先的に溶解していると考えられる。塩酸水溶液の場合の方が表面粗さは大きく、WC粒子がより突出しているように見える。Table 5-2 に示すように、塩酸水溶液における超硬合金の腐食電流密度の方が、酢酸水溶液中のそれより大きいことから、Co の腐食がより激しかったと考えられる。また、分極曲線測定前後において、EDS 分析により超硬合金表面のCo量を比較したところ、測定前では6.0 wt%であったのが、塩酸水溶液そして酢酸水溶液で分極曲線測定後には、それぞれ1.4 wt%と2.3 wt%になっていたことから、バインダーのCoが溶出していたことがわかる。

次に、Fig.5-6 (b)～(e)に示す CrN 、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の場合、分極曲線測定前後で皮膜表面の変化は特に見られなかった。 CrN 系皮膜の耐食性を調査した幾つかの文献[5-13, 5-15～5-17]においては、

膜厚が本研究のそれより薄い約 $1\sim 4\mu\text{m}$ であることから、主にドロップレットを起点とする欠陥から基材が腐食して、結果的に皮膜の孔食や部分的な剥離が生じているものと考えられる。つまり、皮膜のそのものの耐食性の評価ではなく、基材の腐食の程度を比較している結果が多い。ただし今回の観察では、孔食が起きたような箇所や部分的な皮膜の剥離なども観察されなかったことと、膜厚が約 $6\mu\text{m}$ と比較的厚いこともあるので、基材まで達するような欠陥の存在が分極測定の結果に大きく影響を及ぼしていたとは考えにくい。よって、Fig.5-4とFig.5-5に示す分極測定の結果は、基材の腐食の影響がほとんどない皮膜の耐食性を強く反映した結果だと考えられる。

CrN 皮膜に対して Cr-X-N 皮膜 (X: B, C, O) の異なる第三元素が、酸性水溶液中での皮膜の耐食性に及ぼす影響を同時に比較した事例は初めてであり、Cr-O-N 皮膜の耐食性が従来の CrN 皮膜に対してだけではなく、Cr-B-N と Cr-C-N 皮膜より優れることが明らかとなった。

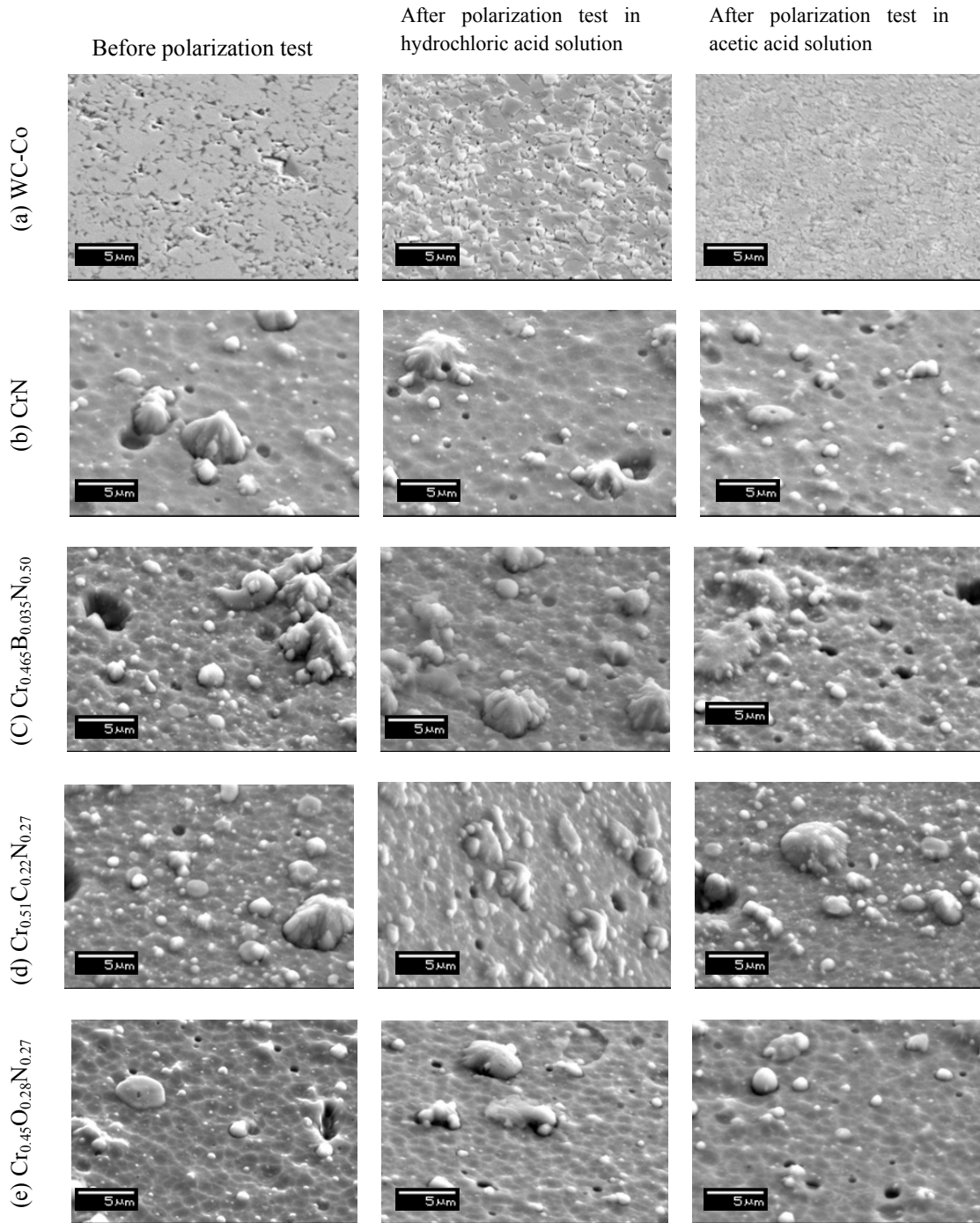


Fig.5-6 SEM micrographs before and after the corrosion tests of (a) WC-Co and (b) CrN, (c) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (d) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and (e) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings in 1N hydrochloric acid and in 1N acetic acid solution.

5.3.2 電気化学インピーダンス分光測定

塩酸水溶液における超硬基材と各種皮膜の電気化学インピーダンス特性のナイキストプロットを Fig.5-7 に示す。図中の右上部には、高周波数域を拡大したグラフを挿入している。まず超硬基材については、高周波数域の容量性半円と低周波数域の小さい誘導性半円の二つが見られた。容量性半円の直径が超硬合金や皮膜の腐食に対する抵抗と考えることができるので、超硬基材の抵抗値が皮膜の試料と比べてきわめて小さいことがわかる。

次に各種皮膜のナイキストプロットを見ると、いずれも容量性半円のプロットを示しており、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の半円の直径が最も大きく、他の皮膜より耐食性が優れることを示唆している。次に CrN 皮膜、そして $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜という順に半円の直径は小さくなり、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の抵抗が最も小さかった。

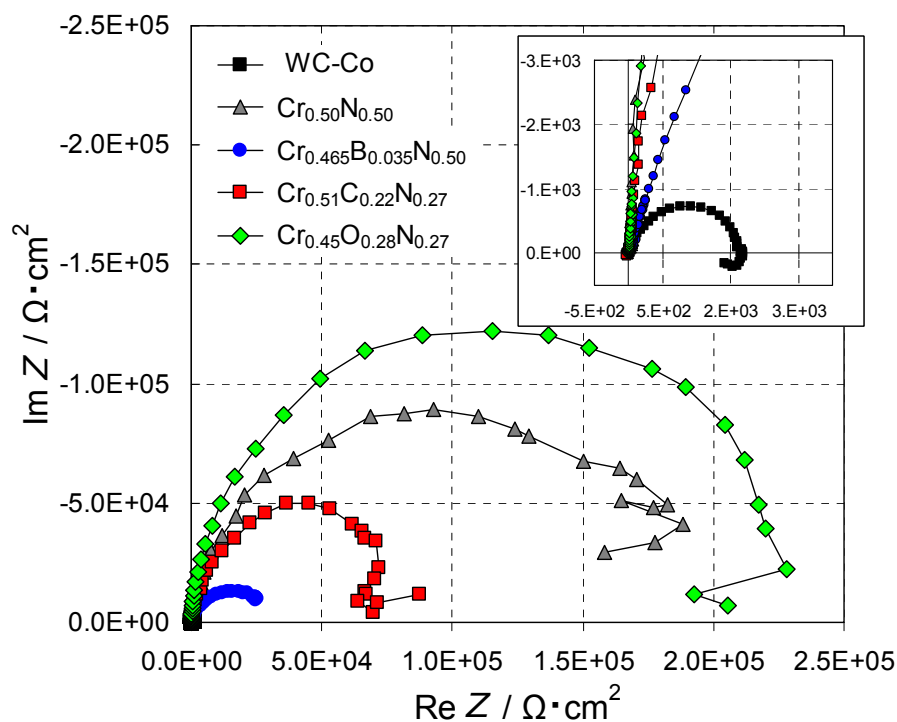


Fig.5-7 Impedance diagrams of WC-Co and CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings in 1 N hydrochloric acid solution. The inset shows enlarged part of a high frequency region.

次に酢酸水溶液における超硬基材と各種皮膜の電気化学インピーダンス特性のナイキストプロットを Fig.5-8 に示す。図中の右下部には、高周波数域を拡大したグラフを挿入している。まず超硬基材については、塩酸での結果と同様に高周波数域の容量性半円と低周波数域の誘導性半円の二つが見られた。容量性半円の直径、つまり反応抵抗の値としては、皮膜と比較すると塩酸水溶液中と同様非常に小さい。

各種皮膜のナイキストプロットを見ると、いずれも容量性半円のプロットを示しているが、塩酸水溶液での結果と比べるとそのプロットは半円の頂点まで達していなかった。 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の半円の直径が最も大きいため、腐食に対する抵抗が大きく耐食性が良いと考えられ、CrN および $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の軌跡はほとんど同じであった。 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜の半円の軌跡は $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜のそれとほぼ同じであるが、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ は非常に小さかった。

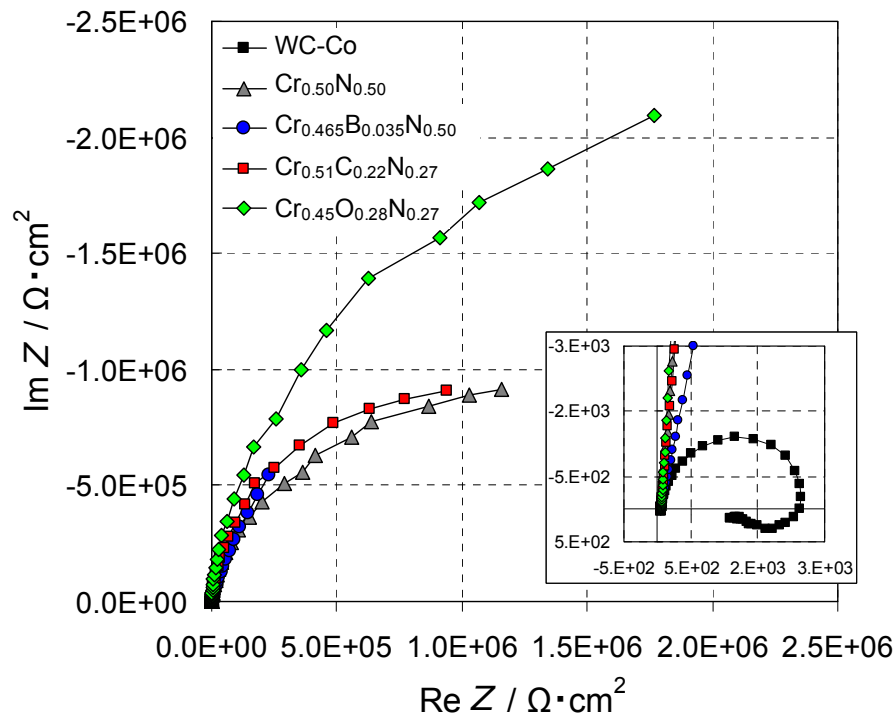


Fig.5-8 Impedance diagrams of WC-Co, CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings in 1 N acetic acid solution. The inset shows enlarged part of a high frequency region.

今回用いた超硬合金の等価回路は、Fig.5-9 に示すようなファラデーインピーダンスを考慮した、容量性半円と誘導性半円を含む等価回路と考えられる。 R_{sol} は溶液抵抗、 R_{ct} は電荷移動抵抗、 R_L は抵抗、 C_{dl} は電気二重層容量、そして L はインダクタンスである。

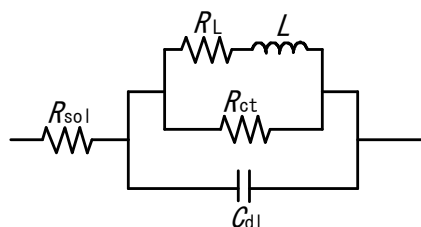


Fig.5-9 Equivalent circuit model for WC-Co substrate.

また一般的に皮膜を有する電極の等価回路は Fig.5-10 のように示される[5-23]。 R_{sol} は溶液抵抗、 R_f は皮膜の抵抗、 C_f は皮膜の電気容量、 R_{ct} は電荷移動抵抗、そして C_{dl} は電気二重層容量である。

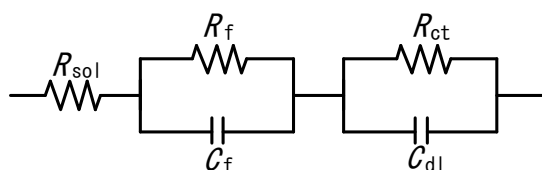


Fig.5-10 Equivalent circuit model for substrate/ coating material

Cr-X-N 皮膜の場合は、測定データから溶液抵抗 (R_{sol}) はほぼ無視できるほど小さく、表面および断面の観察からも皮膜には基材まで到達するような明らかなポアはあまり存在しないと思われることと、皮膜表面における電気化学反応はきわめて微小と考え、実数軸方向につぶれた容量性半円に対応した、皮膜の腐食に対する抵抗 (R_f) と CPE (Constant Phase Element) との単純な並列回路と考えることができる。その等価回路を Fig.5-11 に示す。 R_f は皮膜の抵抗、CPE は定相要素である。

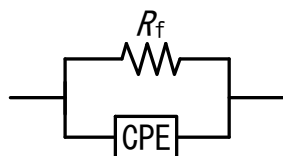


Fig.5-11 Equivalent circuit model for CrN and Cr-X-N coatings system.

RC 並列の等価回路のインピーダンス Z は、次式で与えられる。

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{1}{j} C} = \frac{1+j}{R} \frac{RC}{RC} \quad (5.1)$$

$$Z = \frac{R}{1+j RC} \quad (5.2)$$

ここで j は複素数、 ω は角周波数 ($\omega = 2\pi f$) である。さらに変形して、

$$Z = \frac{R}{1+(RC)^2} - j \frac{R^2 C}{1+(RC)^2} \quad (5.3)$$

$$Z' = \frac{R}{1+(RC)^2} \quad (5.4)$$

$$Z'' = \frac{R^2 C}{1+(RC)^2} \quad (5.5)$$

実数成分 Z' と虚数成分 Z'' の関係は以下になる。

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (5.6)$$

RC 並列接続の等価回路から計算されるインピーダンスは、複素平面上に半円の軌跡を描き、中心 $(R/2, 0)$ 、半径 $R/2$ となる。このときのインピーダンススペクトルのナイキストプロットを Fig.5-12 に示す。

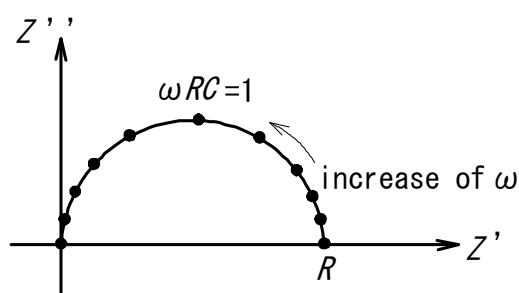


Fig.5-12 Nyquist plot for parallel R and C circuit.

また、半円の頂点の周波数 f_{\max} は以下の関係を持つ。

$$RC = \frac{1}{2 f_{\max}} \quad (5.7)$$

ここで、CPEのインピーダンス Z_{CPE} はCPE定数 T とCPE指数 p を用いて次式のように表される。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j)^p T} \quad (5.8)$$

ここで p は0から1の値をとり、 $p=1$ のとき Z_{CPE} はコンデンサーのインピーダンスと同じになり、上式において T は C と等価になる。Fig.5-11に示す R とCPEを並列とした等価回路の場合について、インピーダンススペクトルのナイキストプロットをFig.5-13に示す。 $p=1$ の時、複素平面状でのプロットはFig.5-12と同じ半円状になり、 p の値が小さくなるほど半円の軌跡はよりつぶれてくる。

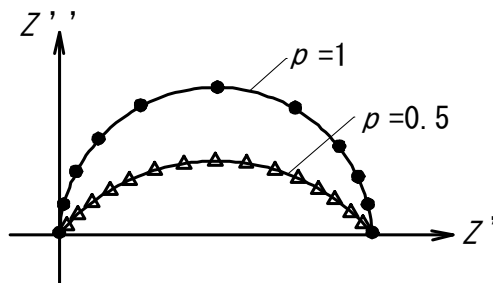


Fig.5-13 Nyquist plots for parallel R and CPE circuit when $p=1$ and 0.5.

超硬基材と各皮膜について、それぞれ Fig.5-9と Fig.5-11 に示す等価回路でカーブフィッティングして求めた抵抗値を Table 5-3 にまとめる。塩酸および酢酸水溶液中どちらにおいても、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の抵抗値が最も大きく耐食性に優れると言える。また、 CrN と $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の抵抗値は同程度であるが、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜については塩酸水溶液中で最も小さい値で、酢酸水溶液中では $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜に次いで大きい抵抗値を示した。

Table 5-3 Values of fitted parameters of the equivalent circuit for WC-Co substrate and CrN, Cr_{0.465}B_{0.035}N_{0.50}, Cr_{0.51}C_{0.22}N_{0.27} and Cr_{0.45}O_{0.28}N_{0.27} coatings in 1 N hydrochloric acid and 1 N acetic acid solution.

Coating	$R_{ct}, R_f (\Omega \text{ cm}^2)$	
	Hydrochloric acid	Acetic acid
WC-Co	1.65×10^3	2.15×10^3
Cr _{0.50} N _{0.50}	1.95×10^5	2.66×10^6
Cr _{0.465} B _{0.035} N _{0.50}	3.16×10^4	3.48×10^6
Cr _{0.51} C _{0.22} N _{0.27}	1.14×10^5	2.25×10^6
Cr _{0.45} O _{0.28} N _{0.27}	2.63×10^5	5.52×10^6

5. 3. 3 考察

分極曲線および塩酸水溶液中での電気化学インピーダンス分光測定において、Cr_{0.465}B_{0.035}N_{0.50} 皮膜の耐食性が他の皮膜より劣る結果となっていた。考えられる理由としては、第 2 章の Fig.2-4 (b), Fig.2-14 (b)そして Fig.5-6 (c)に示すように、Cr_{0.465}B_{0.035}N_{0.50} 皮膜中には多数のドロップレットが存在するため、他の皮膜と比べて真の表面積が大きくなっていることと、未反応の金属クロム成分が存在することが考えられる。Fig.5-14 に Cr_{0.465}B_{0.035}N_{0.50} 皮膜の破断面写真を示す。ドロップレットが皮膜の中に埋め込まれたように存在し、その下部周辺には空隙があることもわかる。ただし、超硬基材まで到達するようなクラックや隙間が存在しているわけではない。ドロップレットは蒸発源の金属が付着し、その後窒化物の皮膜がそれを覆って成長していくことが知られている[5-24]ため、空隙がある近傍には未反応で窒化物になっていない状態の金属成分が存在すると思われる。実際に、Fig.5-14 に示す Cr_{0.465}B_{0.035}N_{0.50} 皮膜の破断面を EDS 分析して通常の皮膜部とドロップレットの組成を比較したところ、ドロップレット部の (Cr, B) 成分の量は、通常の皮膜部のそれより 10 mol%程度多かった。これらの理由から、Cr_{0.465}B_{0.035}N_{0.50} 皮膜の耐食性が若干悪い測定結果になっていたと考えられるが、皮膜そのものの耐食性がどう違うのかまでは精密に検証できていない。

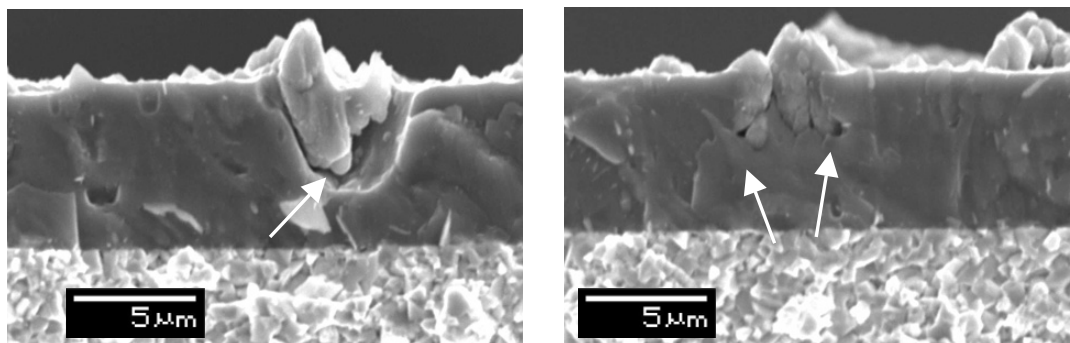


Fig.5-14 Cross-sectional SEM images of $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ coating. The white arrows indicate large droplets embedded in the coating. It is shown that the region under the droplet is not fully filled with the coating due to the shadowing effect.

次に $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の耐食性が最も優れた理由としては、その周期的な微細構造が考えられる。第 4 章や既報[5-25]において、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜は成膜中の基板テーブルの回転により、酸窒化物 $\{\text{Cr}(\text{O},\text{N})\}$ とアモルファスの酸化クロムが周期的に繰り返される nm オーダーの縞状組織を有していることを報告した。クロムの酸化物は非常に耐食性が良いことは知られており、薄いアモルファスの酸化クロム層が周期的に存在することが、腐食に対するバリアとして機能し、他の Cr-X-N 皮膜に比べて $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の耐食性を良くしていると考えられる。

5.4 結言

PVD アークイオンプレーティング装置を用いて、CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜を作製し、塩酸および酢酸水溶液中におけるそれらの耐食性を調査した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) いずれの皮膜も超硬基材と比べると非常に耐食性は良く、分極曲線測定における腐食電流密度は 2 桁小さく、電気化学インピーダンス分光測定における腐食に対する抵抗の値も 1～3 桁大きかった。
- (2) 分極曲線測定において、いずれの皮膜も広い不動態領域を示したが、Cr-O-N 皮膜の不動態保持電流密度と腐食電流密度が最も小さく、より耐食性に優れると言える。逆に Cr-B-N 皮膜の不動態保持電流密度が最も大きく、他の皮膜より若干耐食性に劣る結果となった。Cr-C-N 皮膜に関しては、CrN 皮膜とほぼ同等の耐食性だった。
- (3) 電気化学インピーダンス分光測定により、Cr-O-N 皮膜の腐食に対する抵抗の値が最も大きく、CrN および Cr-C-N 皮膜がほぼ同等であることがわかった。
- (4) Cr-B-N 皮膜の不動態保持電流密度と腐食電流密度が他の皮膜に比べやや大きくなった理由の一つとして、皮膜中のドロップレットが非常に多いため、表面積が大きくなることと未反応の金属クロムが存在することが考えられる。
- (5) 分極曲線測定と電気化学インピーダンス分光測定どちらの評価方法においても、Cr-O-N 皮膜の耐食性が最も優れる結果となった理由としては、クロム酸窒化物とクロム酸化物が周期的に繰り返される微細組織によるもので、特にクロム酸化物の層が腐食に対するバリアとして機能していると考えられる。

参考文献

- [5-1] E. Kivimaa : Holz als Roh-und Werkstoff **10** (1952) 425-428.
- [5-2] 鈴木 竜太郎 : 木材学会誌 **6** (1960) 1-5.
- [5-3] W. M. Mckenzie, W. E. Hillis : Wear **8** (1965) 238-243.
- [5-4] E. Kirbach, S. Chow : For. Prod. J. **26**, (1976) 44-48.
- [5-5] G. S. C. Tsai, B. E. Klamecki : Wood Sci. **12** (1980) 236-242.
- [5-6] 村瀬 安英 : 木材学会誌 **30** (1984) 47-54.
- [5-7] A. Krilov, R. Gref : Wood Sci. Technol. **20** (1986) 369-375.
- [5-8] 村瀬 安英 : 木材工業 **46** (1991) 47-54.
- [5-9] 後藤 輝男, 往西 弘次 : 島根農科大学研究報告 **15** (1967) 80-88.
- [5-10] 福田 英昭, 番匠谷 薫, 村瀬 安英 : 琉球大学教育学部紀要 **64** (2004) 207-218.
- [5-11] 田口正美, 高橋宏晶 : 日本金属学会誌 **56** (1992) 1221-1227.
- [5-12] M. Sonobe, K. Shiozawa, K. Motobayashi : J. Soc. Mech. Eng. Int. J. Ser. A **62** (1996) 31-38.
- [5-13] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, K. Pischow : Surf. Coat. Technol. **116-119** (1999) 1152-1160.
- [5-14] C. Friedrich, G. Berg, P. Engel, F. Stippich, J. Senf, H. Scheerer, E. Broszeit, G. K. Wolf : Mat.-wiss. u. Werkstofftech. **31** (2000) 59-65.
- [5-15] J. Kaminski, J. Rudnicki, C. Nouveau, A. Savan, P. Berr : Surf. Coat. Technol. **200** (2005) 83-86.
- [5-16] C. K. Lee : Mater. Sci. Technol. **22** (2006) 653-660.
- [5-17] C. Keawhan, P. Wongpanya, N. Witit-Anun, P. Songsiriritthigul : J. Metals, Mater. Minerals **22** (2012) 69-76.
- [5-18] K. Polychronopoulou, M. A. Baker, C. Rebholz, J. Neidhardt, M. O'Sullivan, A. E. Reiter, K. Kanakis, A. Leyland, A. Matthews, C. Mitterer : Surf. Coat. Technol. **204** (2009) 246-255.
- [5-19] D. K. Merl, P. Panjan, M. Čekada, M. Maček : Electrochimica Acta **49** (2004) 1527-1533.

- [5-20] I. Milosev, B. Navinsek : Surf. Coat. Technol. **60** (1993) 545-548.
- [5-21] T. Wierzchon, I. Ulbin-Pokorska, K. Sikorski : Surf. Coat. Technol. **130** (2000) 274-279.
- [5-22] Y. Massiani, P. Gravier, L. Fedrizzi, F. Marchetti : Thin Solid Films **261** (1995) 202-208.
- [5-23] 板垣 昌幸, 電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析 (丸善株式会社, 東京) 2008.
- [5-24] N. J. M. Carvalho, E. Zoestbergen, B. J. Kooi, J. Th. M. De Hosson : Thin Solid Films **429** (2003) 179-189.
- [5-25] T. Minami, S. Nishio, Y. Murata : Surf. Coat. Technol. **254** (2014) 402-409.

第6章 Cr-X-N 皮膜(X:B, C, O)の木材切削性能

6.1 緒言

第2章～第4章の中で、CrN 皮膜に第3元素 B, C および O を添加することで、結晶粒の微細化や圧縮残留応力の増大により硬さや耐摩耗性が向上し、さらに耐熱性も向上するため、木材切削性能の向上が期待できることを示した。また酸性溶液中における耐食性についても、特に Cr-O-N 皮膜の耐食性が良好であり、木材切削における腐食摩耗の抑制に効果がある可能性を示してきた。

第1章の序論でも述べたように、PVD 法による CrN コーティング刃物の木材切削に関わる研究は幾つか報告[6-1-6-8]されており、実際に産業界でも実用化されている[6-9]。ただし、含水率の非常に高い木材や、パーティクルボードや中密度繊維板(Medium Density Fiberboard: MDF)といった硬質な木質系材料の切削においては、CrN 皮膜の耐食性および耐摩耗性が十分ではなく、コーティングをした効果があまり出ない場合もあることが示されている[6-10-6-12]。

最近ではMDFや配向性ストランドボード(Oriented Strand Board: OSB)を切削する刃物材料として、CrN に金属の第三元素を添加した CrAlN[6-13-6-16], CrSiN[6-17], CrWN[6-18]などを超硬合金母材にコーティングし、刃先摩耗を超硬合金や従来の CrN 皮膜と比較検討したものが報告され、コーティングしない場合と比べれば耐摩耗性に関して一定の効果は見出されている。しかしながら、従来の CrN 皮膜と比較して、明らかな耐摩耗性向上の効果はまだ小さく、木材加工業界においても実用化はされていない。また腐食摩耗の影響が大きいと予想される、無垢木材の切削加工を対象とした PVD による硬質皮膜の研究事例はほとんど見られない。さらに、CrN 皮膜に非金属元素の B, C および O を添加した Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜の木材切削性能を研究した例は、Cr-C-N 系皮膜の事例[6-19-6-21]があるだけである。

以上のことから本章では、無垢木材の切削加工において、CrN に非金属の第三元素を添加した Cr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜をコーティングした刃物の耐摩耗性が、従来の CrN 皮膜と比較してどのように違うか検証することを目的とした。さらに、これまで調査してきた各種皮膜の機械的特性や耐熱性と耐食性の結果が、切削性能とどのように相関があるのかを考察した。

6. 2 実験方法

6. 2. 1 試料作製

CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜の作製方法や基材材料などは、第2章の2. 2. 1 項で説明したものと同一である。用いた試料は Table 6-1 に示す合計 4 種類の皮膜であり、各第三元素において添加量が最も多い皮膜を選んだ。各試料の膜厚は約 $6\mu\text{m}$ となるようにした。ただし、TEM 観察用の皮膜は、約 $1.5\mu\text{m}$ の厚さとした。

またコーティング後に、超硬替刃の逃げ面側をダイヤモンド砥石により研磨することで、逃げ面のコーティングを除去するとともに、シャープな刃先を形成した。その模式図を Fig.6-1 に示す。すくい面だけがコーティングされていることで、切削により摩耗しても刃先形状がシャープに維持できるというメリットがある[6-22]。実際に逃げ面を研磨して刃付けを行い、切削試験に供する前の刃先の SEM 写真を Fig.6-2 に示す。

Table 6-1 Chemical compositions of CrN, Cr-B-N, Cr-C-N and Cr-O-N coatings prepared by the PVD arc ion plating system with different gas mixtures using a Cr or a Cr-B target.

Coating	Target	Gas	Composition (mol%)
CrN	Cr	N ₂	Cr _{0.50} N _{0.50}
Cr-B-N	Cr-20mol%B	N ₂	Cr _{0.465} B _{0.035} N _{0.50}
		CH ₄ /(N ₂ + CH ₄)	
Cr-C-N	Cr	50%	Cr _{0.51} C _{0.22} N _{0.27}
		O ₂ /(N ₂ + O ₂)	
Cr-O-N	Cr	20%	Cr _{0.45} O _{0.28} N _{0.27}

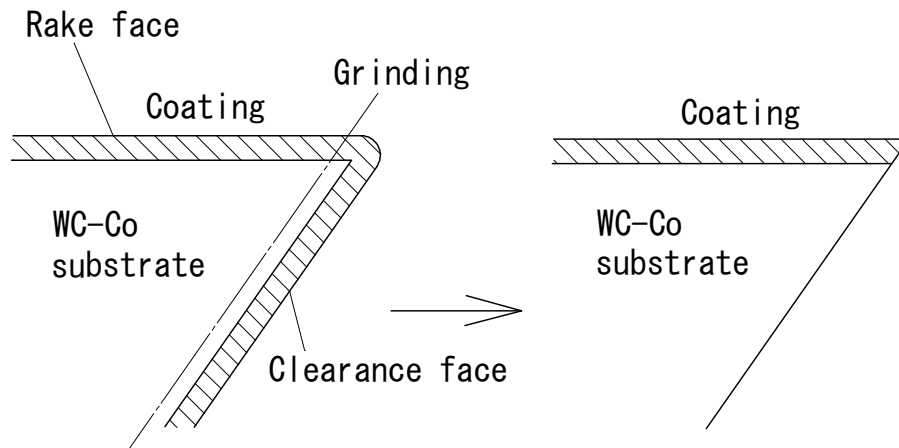


Fig.6-1 Schematic cross-sectional drawings of the coated carbide insert for the cutting test. After the coating process, the coating on the clearance face was removed by grinding to create a sharp cutting edge.

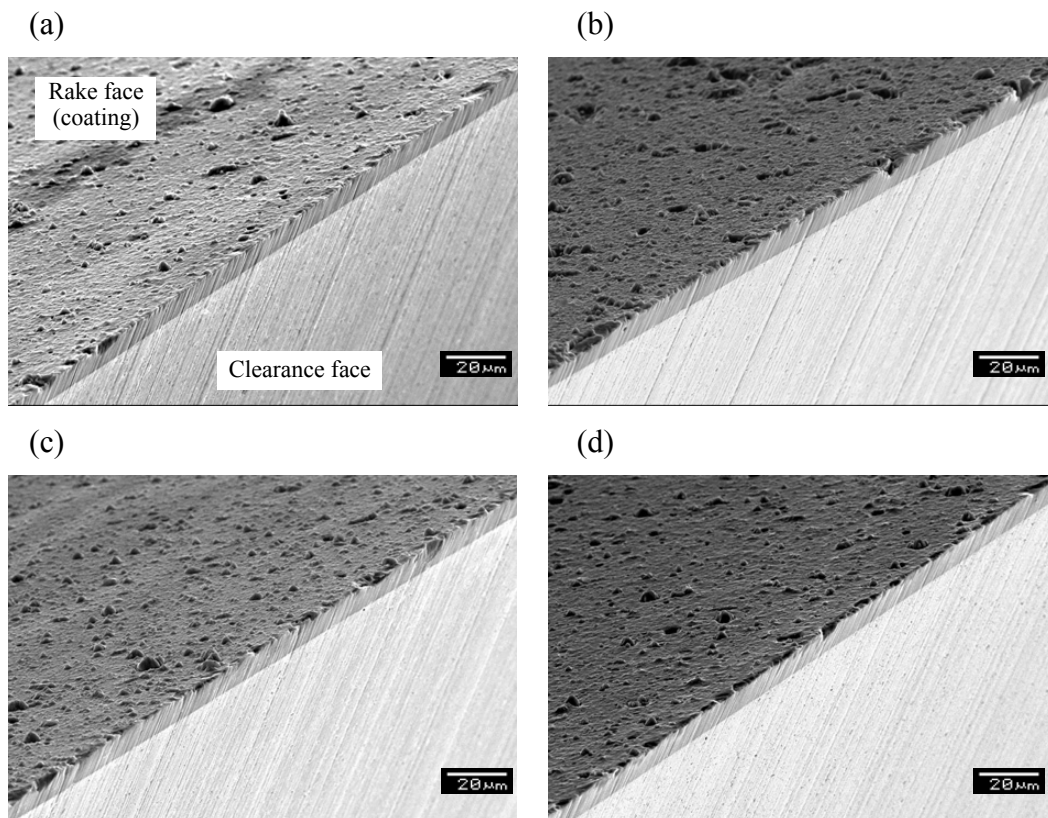


Fig.6-2 SEM micrographs of cutting edges of (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$, and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after grinding on the clearance face.

6.2.2 木材切削試験

切削試験に用いた刃物は切削円径 46 mm である替刃式の 2 枚刃ルータービットで、すくい角は 20° である。各種皮膜をコーティングした超硬替刃を取り付け、それと対向する位置に、刃先を削って切削に関与しないようにした超硬替刃を、バランスのために取り付けた。超硬替刃の刃角は 55° である。ルータービットと刃先のすくい角、刃角そして逃げ角の関係を、Fig.6-3 の模式図に示す。

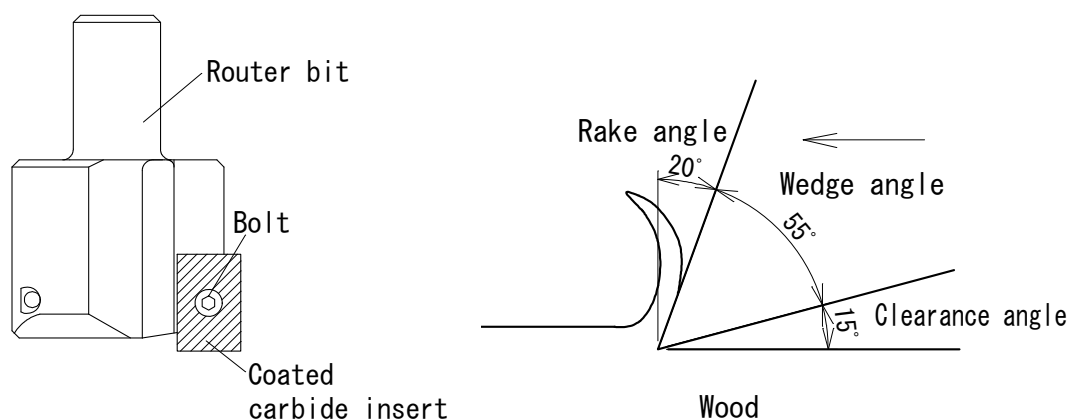


Fig.6-3 Schematic drawings of the router bit and the cutting edge, showing hook angle, wedge angle and clearance angle.

切削試験は、NC ルーター機(キクカワエンタープライズ社, NCF-374)で行った。ルータービットを主軸(縦軸)に取り付け、被削材は X-Y テーブルに固定した。主軸の回転数は 6000 rpm で、被削材テーブルの送り速度は 1 m/min である。切り込み量を 20 mm、また軸方向への切削深さを 5 mm とし、切削方式は上向き切削と下向き切削を交互に繰り返した。Fig.6-4 に切削試験の模式図とコーティングした超硬替刃の写真を示す。

被削材には、まず乾燥した木材として欧州アカマツ集成材 (*Pinus sylvestris*, 気乾比重 0.45~0.55, 含水率 11~15 %)を用いた。これは JAS 構造用集成材で、STORA ENSO のオーストリア工場で製造されたものである。次に、含水率の高い木材としてヒノキの生材 (*Chamaecyparis obtusa*, 気乾比重 0.41~0.45, 含水率 50~90 %)を用いた。それぞれの寸法は、 $300 \times 105 \times 1000$ mm、 $120 \times 50 \times 1000$ mm である。

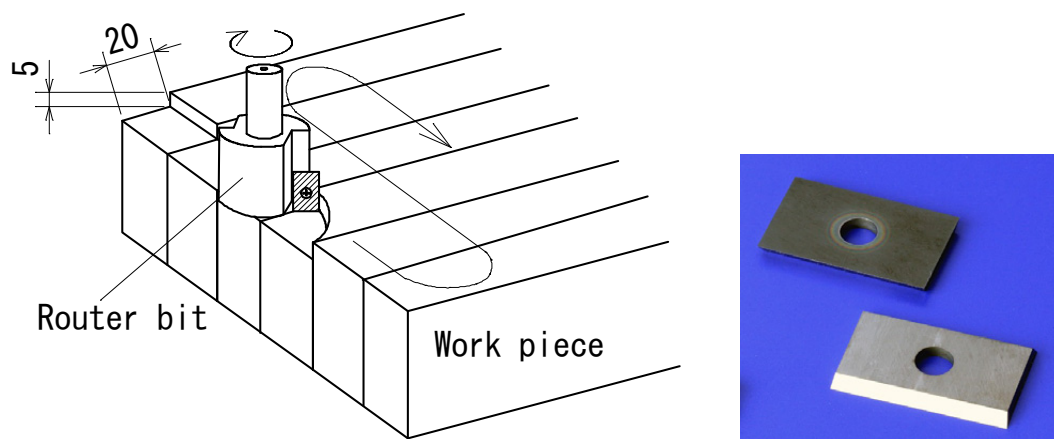


Fig.6-4 Schematic drawing of the endurance cutting test using router bit with carbide inserts, and a photograph of the coated carbide inserts.

所定の切削材長を加工した後、ルータービットから替刃を取り外し洗浄後に表面粗さ測定機(ミツトヨ, SV-3100)で刃先の断面形状を測定することにより、すくい面の刃先後退量(R_f)と摩耗帯幅(W_f)を算出した。Fig.6-5 に刃先後退量(R_f)と摩耗帯幅(W_f)の定義を示す。また切削後の刃先摩耗状態の観察には SEM(日本電子, JSM-5910)を用い、切削後の摩耗した皮膜の断面を TEM(日立製作所, H-800)により観察した。

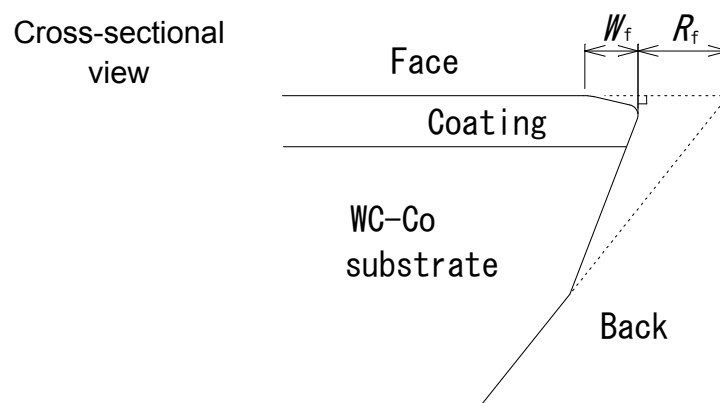


Fig.6-5 The definition of the edge recession (R_f) and the wear width (W_f) of the cutting edge.

刃先の摩耗状態が切削動力と切削品質にどのように影響するか調べるため、2 種類

の被削材において最終的に耐久試験が終わった段階の試料を用いて切削試験を行い、電力計(日置電機)により切削動力を測定するとともに、切削品質をデジタルマイクロ스코プ(キーエンス, VHX-900)により観察し、材料表面に見られるバリの高さを比較した。この場合の切削条件は上記の耐久試験と同じであるが、切り込み量としては切削円径 46 mm 全部で切削して溝突き加工とした。その切削の模式図を Fig.6-6 に示す。用いた被削材はスプルース(*Picea glauca*, 気乾比重 0.35~0.40, 含水率 10~15%)である。

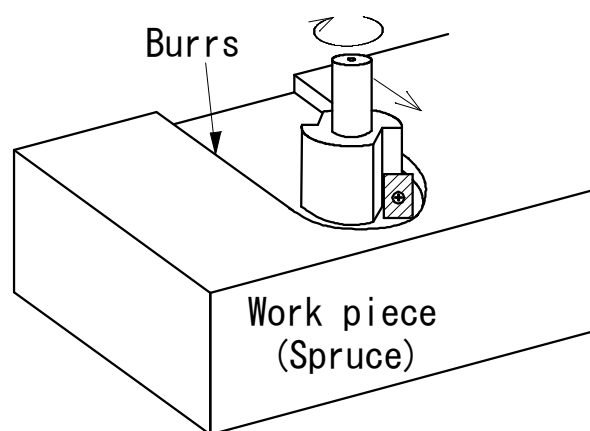


Fig.6-6 Schematic drawing of the cutting test using router bit and carbide inserts to measure cutting power when cutting Spruce.

6.3 実験結果および考察

6.3.1 欧州アカマツ集成材の切削試験

欧州アカマツ集成材を切削材長で 150 m 加工した後の、各種皮膜の刃先摩耗状態を調べた。その結果の SEM 写真を Fig.6-7(a)~(d)に示す。

まず、いずれの皮膜においても逃げ面側の超硬基材には $20\sim30\mu\text{m}$ の摩耗幅が確認でき、すくい面のコーティングは切屑により擦られて表面が平滑になっているのがわかる。コーティングには剥離など異常な欠陥は見られなかった。 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の逃げ面の摩耗幅が最も小さく、逆に CrN 皮膜の摩耗幅が一番大きい。その他 2 種類の皮膜の摩耗幅はほぼ同等であった。すくい面の皮膜の刃先付近は、切屑による摩擦の痕が確認できるが、皮膜による大きな違いは見られない。

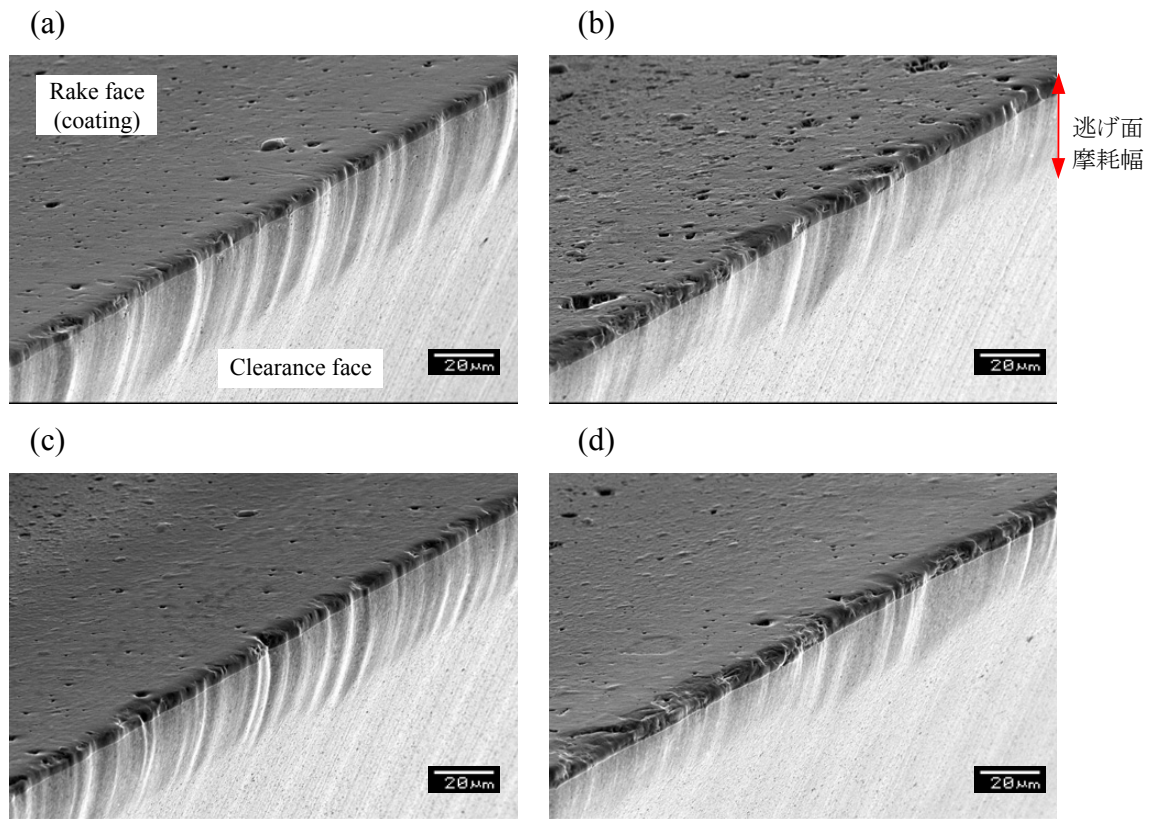


Fig.6-7 SEM micrographs of worn cutting edges of (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$, and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after machining red wood glued lumber 150 m.

続いて、150 m 切削後の刃先断面形状を測定した結果を Fig.6-8 (a)～(d) に示し、その結果から求めたすくい面の刃先後退量と摩耗帯幅の値を Fig.6-9 にまとめる。

まず刃先断面形状を比較すると、いずれもすくい面のコーティングの耐摩耗性により、刃先の形状はシャープに保たれていた。また、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ そして $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩耗量は、いずれも CrN 皮膜のそれより小さく、中でも $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩耗量が最も少ないのがわかる。さらに刃先後退量を比較すると、CrN 皮膜の後退量が $21\ \mu\text{m}$ と最も大きく、次いで Cr-C-N, Cr-B-N, Cr-O-N 皮膜という順であった。またすくい面の皮膜の摩耗帯幅を比較すると、CrN 皮膜が $17\ \mu\text{m}$ と最も大きく、その他の皮膜のそれは約 $11\sim13\ \mu\text{m}$ で大きな差はなかった。

これらの結果から、乾燥した木材としての欧州アカマツ集成材を切削した場合、CrN に非金属の第三元素を添加した $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$, $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜はいずれも CrN 皮膜より耐摩耗性が高く、刃物寿命は延びると考えられる。また、無垢木材の切削において、従来用いられている CrN 皮膜に比べて明らかに耐久性が向上する結果が示されたのは初めてであり、その中でも O 量が多い $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜が有効であることが明らかとなった。

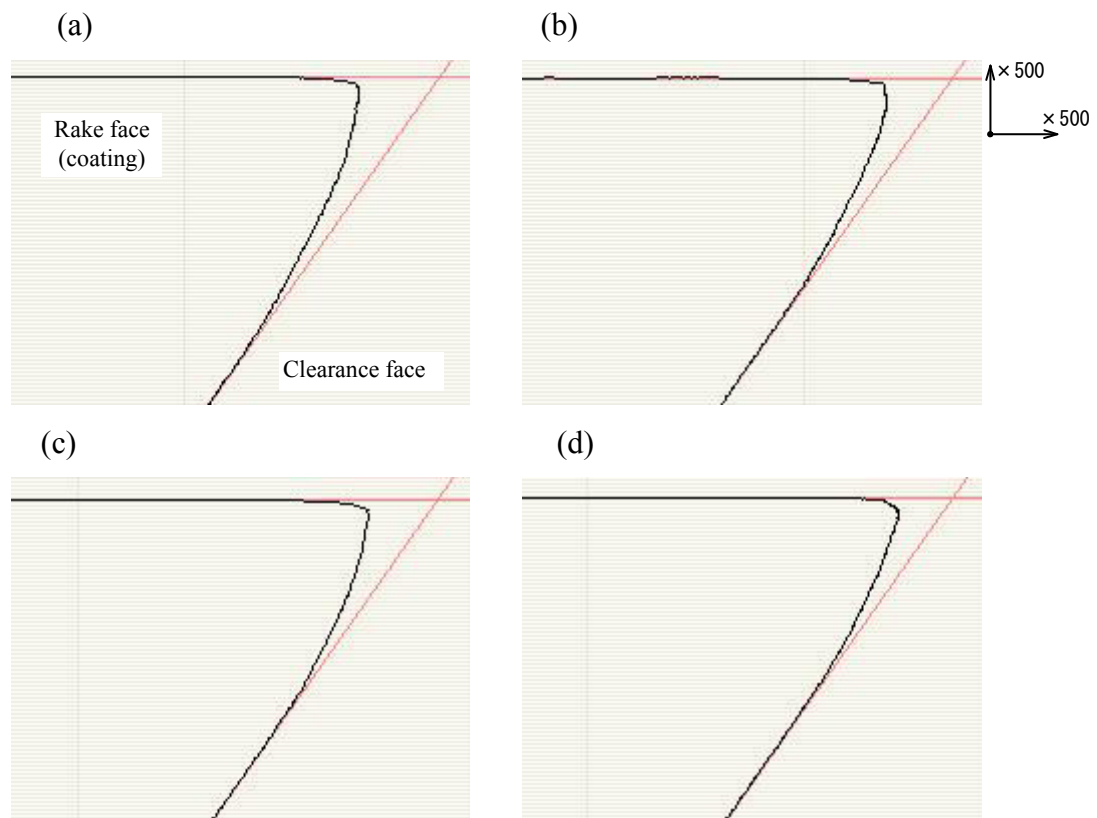


Fig.6-8 Cross-sectional shapes of worn cutting edges of (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$, and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after machining red wood glued lumber 150 m.

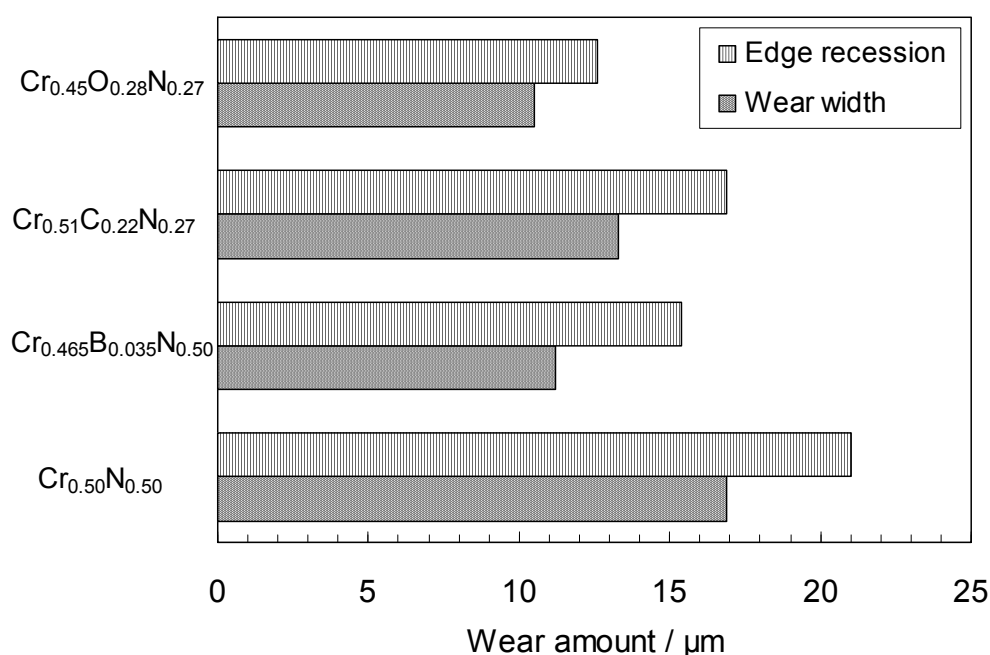


Fig.6-9 Comparison of the edge recession and the wear width of CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after machining red wood glued lumber 150 m.

欧州アカマツ集成材を150 m切削後、スプルースを切削した時の切削動力を測定した結果を Fig.6-10 に示す。また切削品質の比較として、加工した木材の写真を Fig.6-11 (a)～(d)に示し、測定したバリ高さを比較した結果を Fig.6-12 に示す。

切削動力を比較すると、いずれの皮膜の値もそれ程差はないが、CrN 皮膜の動力が若干大きく、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ と $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜はほぼ同じであるが、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜は他の皮膜より少し低い動力値を示した。また Fig.6-11 (a)の矢印に示すようなバリや毛羽立ちなどの切削品質と測定したバリ高さを比較すると、CrN 皮膜におけるバリ高さが最も大きく、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ においてはほぼ同等で、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜のバリ高さ最も小さかった。これら切削動力とバリ高さの結果は、刃先の摩耗量と摩耗した刃先断面形状の結果とよく一致した。

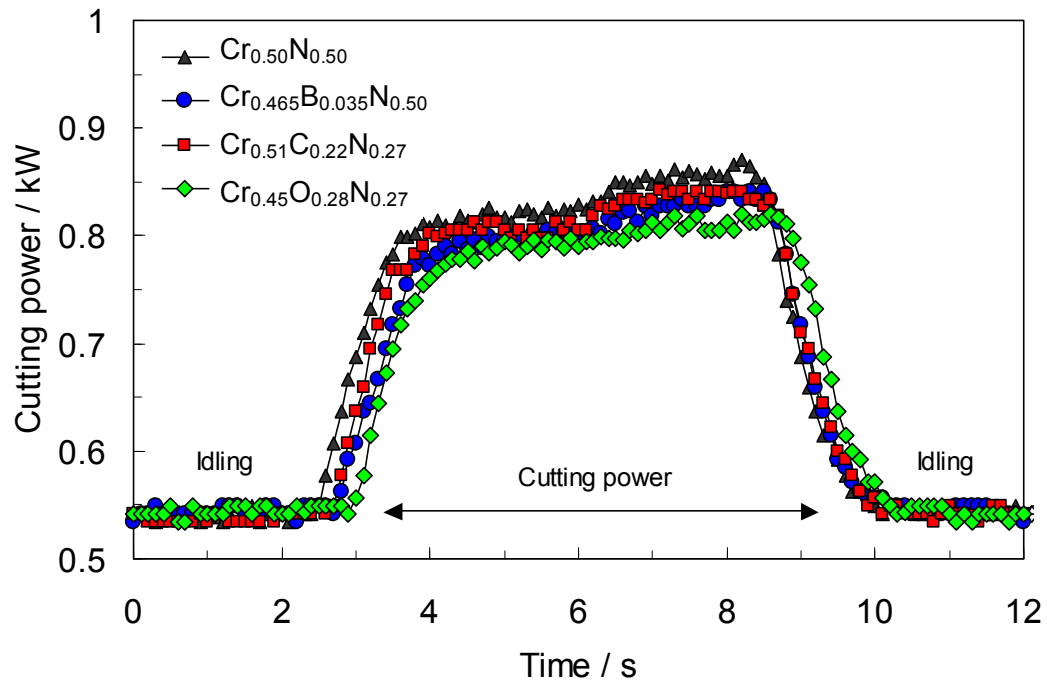


Fig.6-10 Cutting power comparison when machining Spruce. CrN , $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings were used after machining red wood glued lumber 150 m.

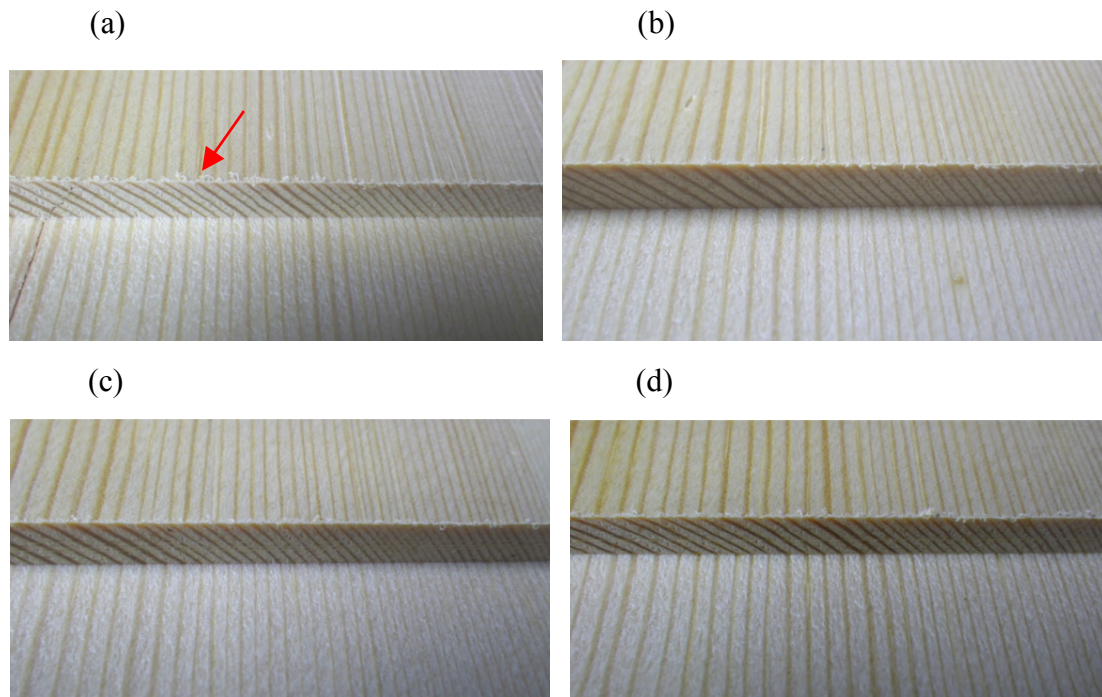


Fig.6-11 Cutting quality comparison when machining Spruce. (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings were used after machining red wood glued lumber 150 m.

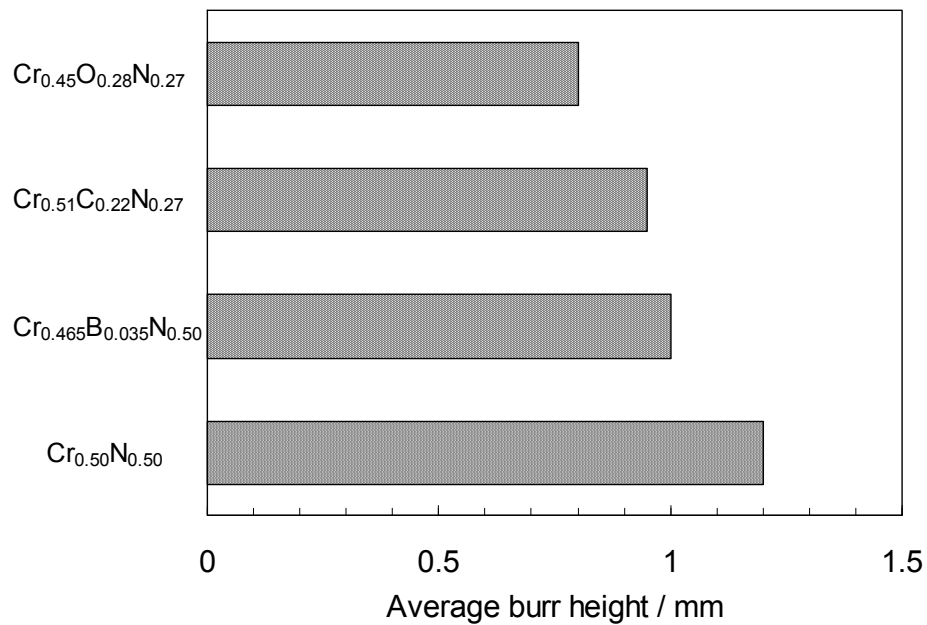


Fig.6-12 Average burr height when machining Spruce. (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings were used after machining red wood glued lumber 150 m.

6.3.2 高含水率ヒノキの切削試験

次に、高含水率ヒノキを切削材長 45 m 加工した後の各種皮膜の刃先摩耗状態を調べた。その結果の SEM 写真を Fig.6-13 (a)～(d)に示す。

まず、いずれの試料においても逃げ面側の超硬基材には $15\sim 20\mu\text{m}$ の摩耗幅が確認でき、すくい面のコーティングは切屑により擦られて表面が平滑になっていることと、さらに刃先のコーティングがだれるように摩耗したことにより、刃先が丸くなっていることがわかる。ただし、コーティングには大きいチッピングや剥離など、異常な欠陥は見られない。 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の逃げ面の摩耗幅が最も小さく、刃先のコーティングの摩耗は最も少ない。その他 3 種類の皮膜の摩耗幅やコーティングの摩耗と刃先の丸みはほぼ同等に見える。

切削材長 45 m であるが、欧州アカマツ集成材を 150 m 切削した後の刃先 (Fig.6-7) より摩耗量が大きく、木材に含まれる水分が刃物材料の摩耗に大きく影響を及ぼしており、化学的な腐食摩耗の影響が非常に大きいことがわかる。

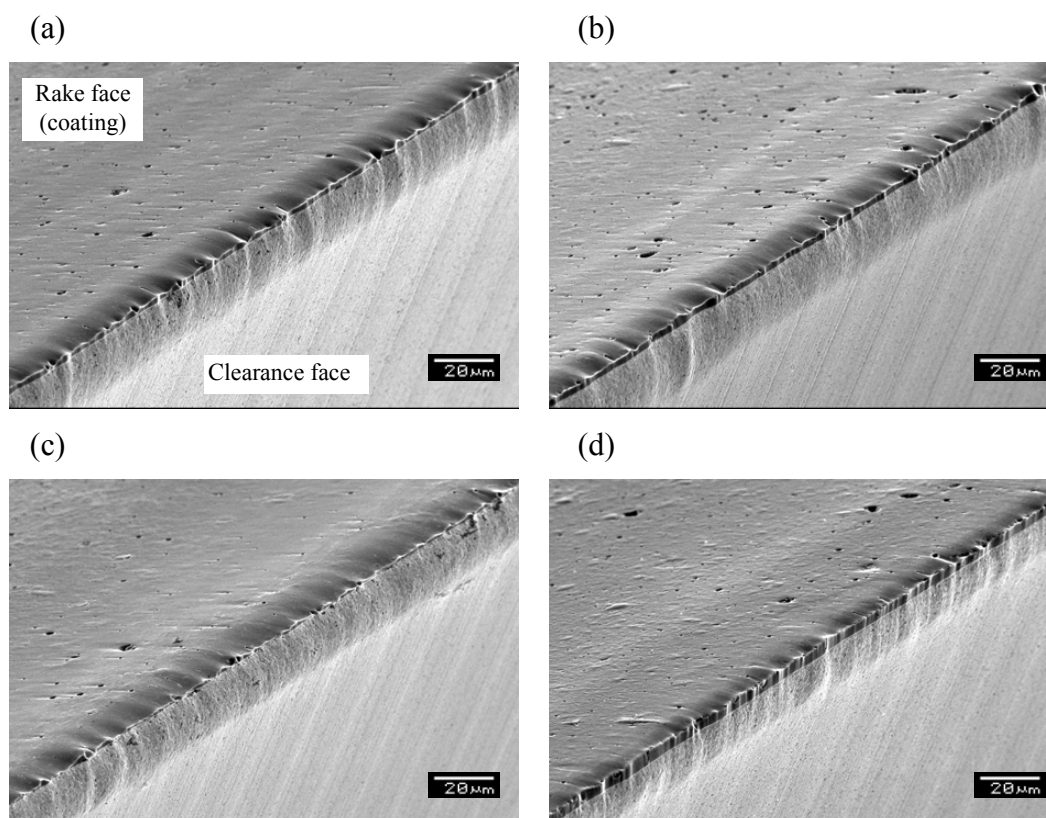


Fig.6-13 SEM micrographs of worn cutting edges of (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$, and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after machining green cypress 45 m.

続いて、45 m 切削後の刃先断面形状を測定した結果を Fig.6-14 (a)～(d)に示す。その結果から求めた刃先後退量と摩耗帯幅の値を Fig.6-15 に示した。

まず刃先断面形状を比較すると、欧州アカマツ集成材を切削した結果 (Fig.6-8) と異なり、いずれもすくい面刃先のコーティングがだれるように摩耗して、刃先の形状は丸みを帯びていた。ただし、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩耗量は他の皮膜と比べて明らかに小さいことがわかる。さらに Fig.6-15 の結果から刃先後退量を比較すると、CrN、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ および $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の後退量はいずれも $20\ \mu\text{m}$ 前後であるが、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の後退量は $13\ \mu\text{m}$ と小さかった。また、すくい面の摩耗帯幅を比較すると、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜が $28\ \mu\text{m}$ と最も大きく、CrN と $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜は約 $20\ \mu\text{m}$ でほぼ同等で、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜は $17\ \mu\text{m}$ と一番小さかった。

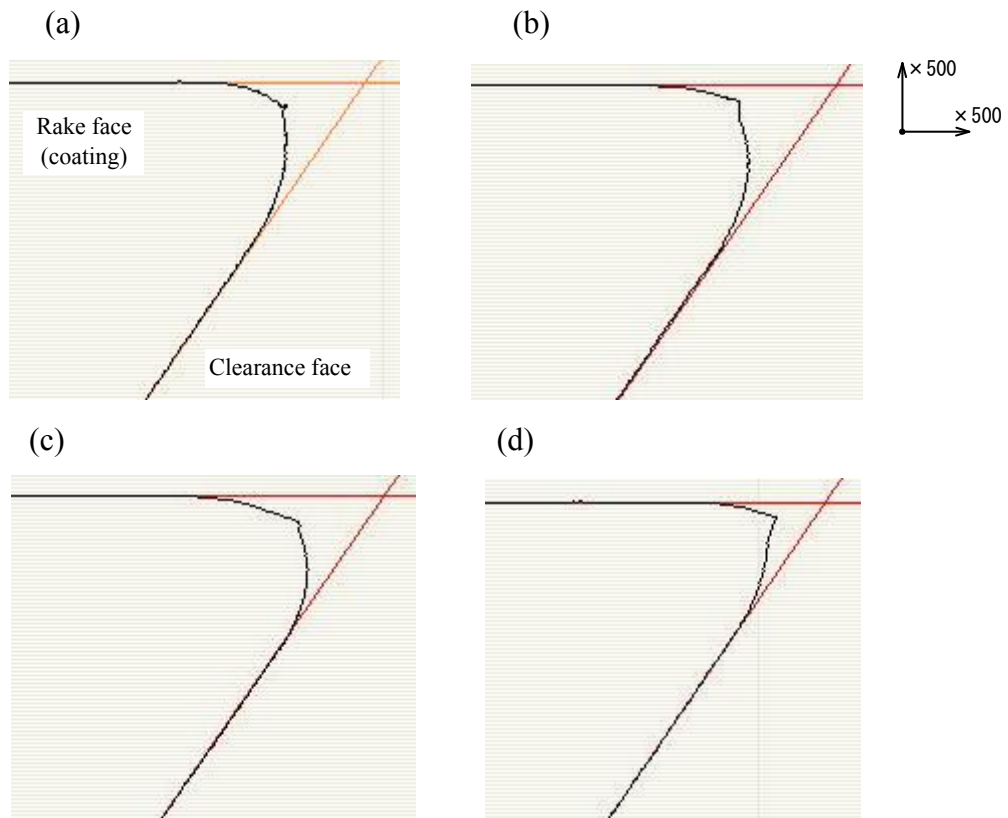


Fig.6-14 Cross-sectional shapes of worn cutting edges of (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$, and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after machining green cypress 45 m.

これらの結果から、高含水率ヒノキの切削において、従来の CrN 皮膜は刃先の皮膜が摩耗してしまいほとんど効果はなく、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ および $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜についても刃先の摩耗は抑制できていない。しかし、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜だけは明らかに刃先の皮膜の摩耗が少なく、優れた耐摩耗性を有していると言える。前項で示した結果と同様に、腐食摩耗の激しい高含水率の木材の切削において、従来の CrN 皮膜に対して明らかに有効な皮膜を見出したのは初めてである。

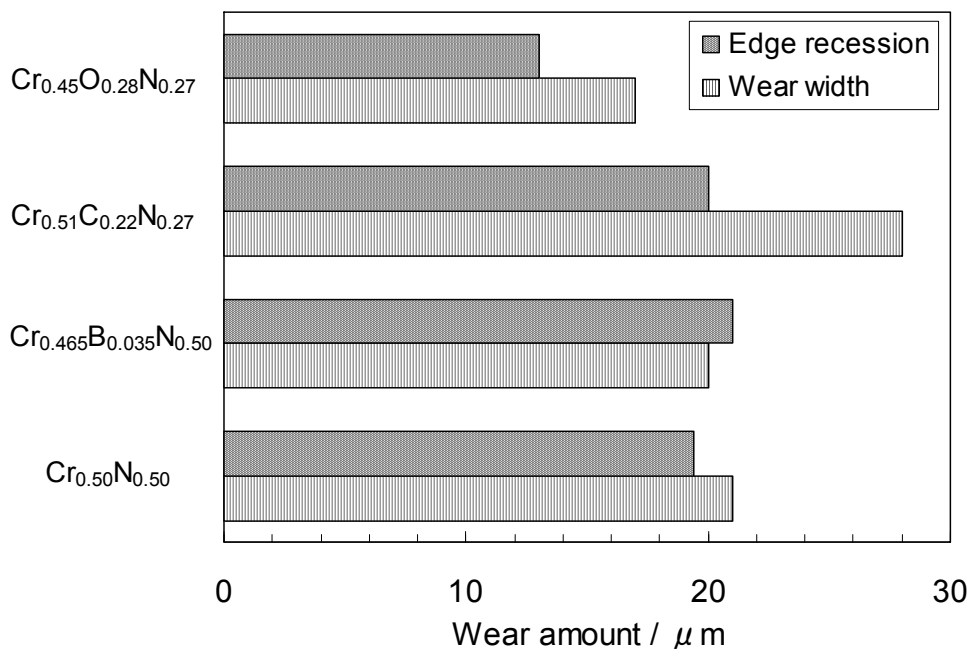


Fig.6-15 Comparison of the edge recession and the wear width of CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after machining green cypress 45 m.

高含水率ヒノキを 45 m 切削後、スプルースを切削した時の切削動力を測定した結果を Fig.6-16 に示す。また、切削品質の比較として、加工した木材の写真を Fig.6-17 (a)～(d)に示し、測定したバリ高さを比較した結果を Fig.6-18 に示す。

まず切削動力を比較すると、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の動力が明らかに他の皮膜より高く、CrN と $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$ 皮膜はほぼ同等であり、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜は最も低い動力を示した。

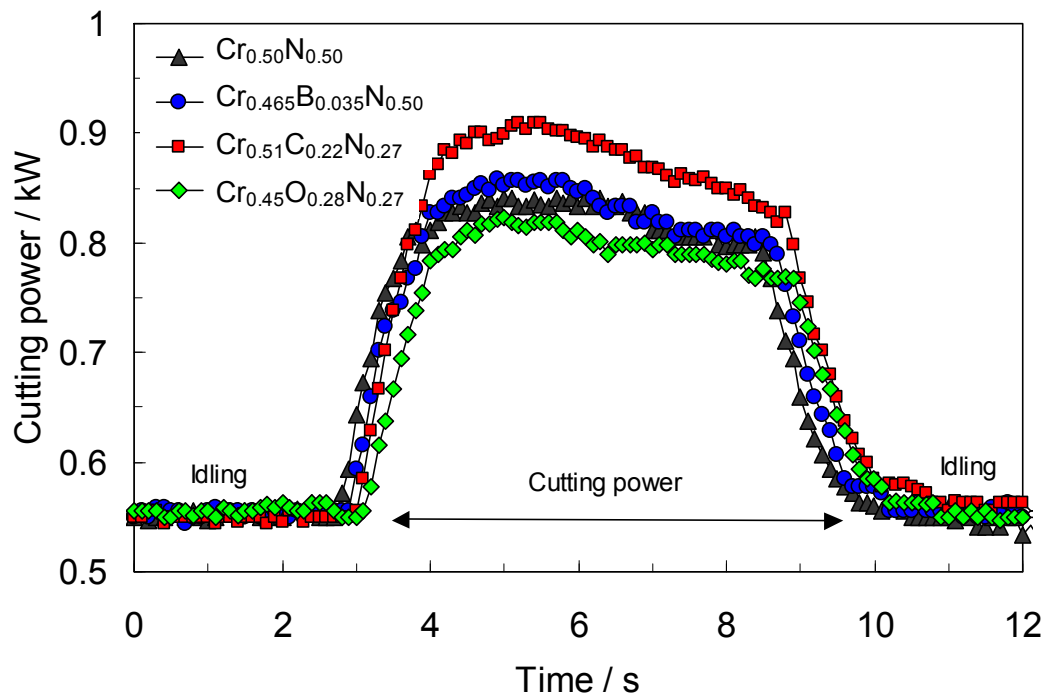


Fig.6-16 Cutting power comparison when machining Spruce. CrN, $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings were used after machining green cypress 45 m.

また Fig.6-17 (a) の矢印に示すようなバリや毛羽立ちなどの切削品質を比較すると、やはり $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜のバリ高さが最も大きく、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜のそれが最も小さかった。Fig.6-13 と Fig.6-14 に示すように、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜はすくい面の摩耗帯幅が最も大きい。摩耗した $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の刃先の模式図を Fig.6-18 に示す。微視的に見るとすくい面の摩耗帯幅はすくい角が小さくなっている範囲である。すくい角が小さくなれば、刃先にかかる切削力や切削抵抗が大きくなることがわかっていることから[6-23-6-27]、 $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の切削動力が最も大きくなり、逆に刃先後退量とともにすくい面の摩耗帯幅が最も小さい $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の切削動力が最も小さくなったと言える。

つまり、高含水率ヒノキを切削した試料においても、切削動力と切削品質の結果は刃先の摩耗量と摩耗した断面形状とよい相関があった。

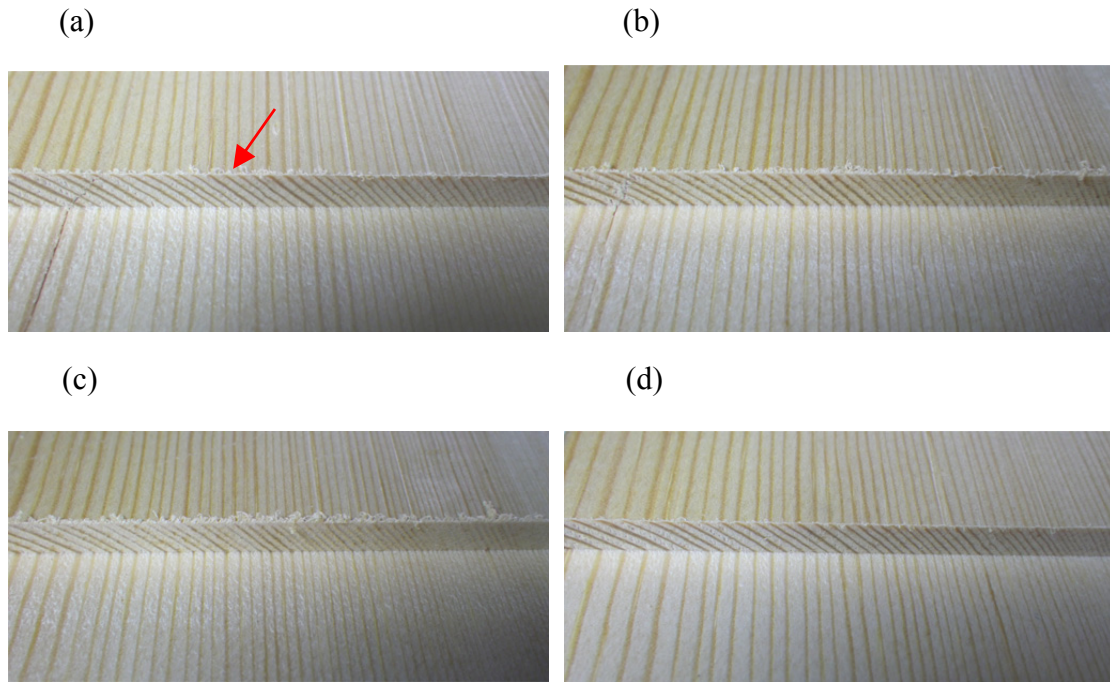


Fig.6-17 Cutting quality comparison when machining Spruce. (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings were used after machining green cypress 45 m.

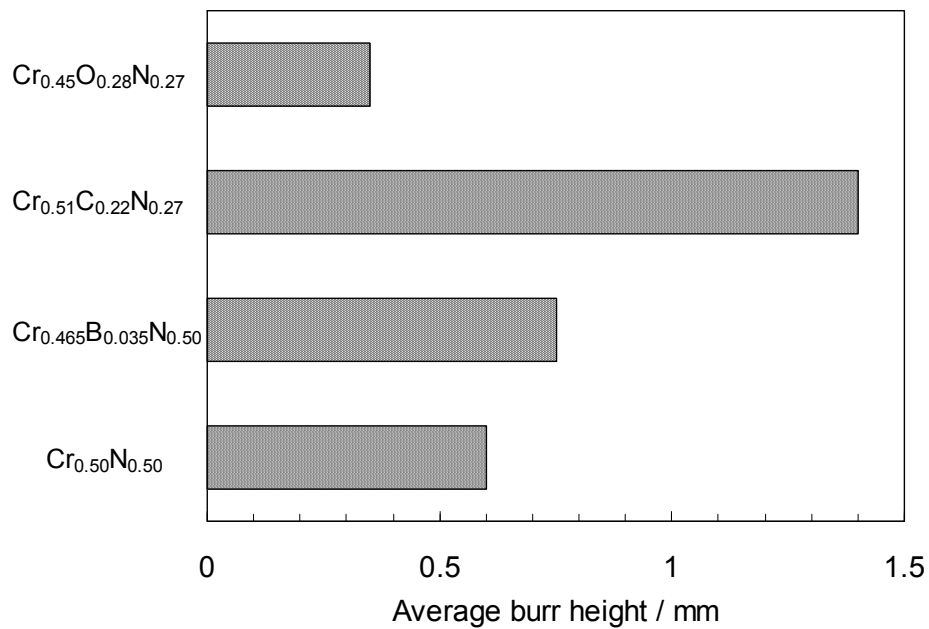


Fig.6-18 Average burr height when machining Spruce. (a) CrN, (b) $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, (c) $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ and (d) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings were used after machining green Cypress 45 m.

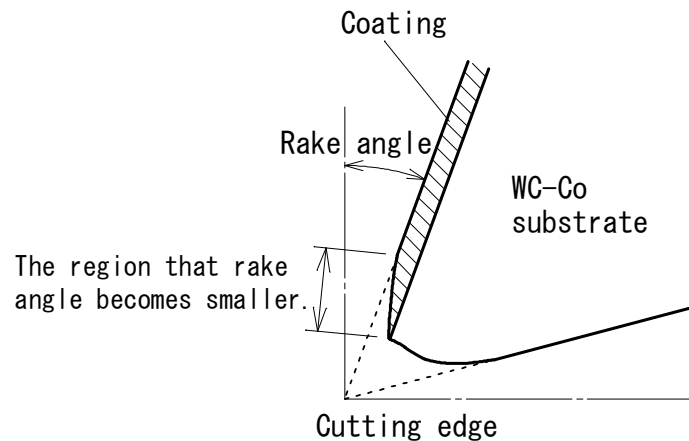


Fig.6-18 Schematic drawing of the worn cutting edge, showing decreased hook angle due to the wear width of the coating.

ここで、代表例として膜厚約 $1.5 \mu\text{m}$ の CrN および $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜について、高含水率ヒノキを 7.5 m 切削した後の刃先の皮膜断面を TEM により観察した結果を Fig.6-19(a)と(b)にそれぞれ示す。図中の矢印は、刃先の位置を示す。まず Fig.6-14 の刃先断面形状で示したように、CrN 皮膜は刃先の膜が摩耗してかなり薄くなっているが、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜はまだその厚みが $1.0 \mu\text{m}$ 以上あり、摩耗が抑えられているのが、Fig.6-19(a) 上段写真からもよくわかる。また Fig.6-19(a) 中段の写真に示すように、CrN 皮膜の刃先から $6 \mu\text{m}$ 程度の範囲において、結晶粒径が最大で 500 nm 程度の大きさに粗大化しているのが確認できた。刃先から十分離れて摩耗がそれ程大きくない部分では、結晶粒は $100 \sim 200 \text{ nm}$ の大きさだった。これまで Fig.2-16 や Fig.3-10 で示してきたように、CrN 皮膜の結晶粒径は柱状晶の幅が 100 nm 程度のものが多かった。よって、切削中の刃先の温度が上昇したことにより、CrN 皮膜の結晶粒径が粗大化した可能性が考えられる。

一方 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜については、Fig.6-19(b) 中段の写真に示すように、その微細な柱状晶と周期的な縞状組織は、切削後の刃先においても維持されており、特に結晶粒径が変化した様子は見られなかった。切削条件と被削材が同一であるため、刃先の温度上昇や切削力などの影響は CrN 皮膜と同じである。よって、第 3 章で示した $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の耐熱性、つまり温度が上昇した環境下でも微細な組織や硬さを維持できる特性が、切削性能に違いが生じた要因の一つだと考えられる。

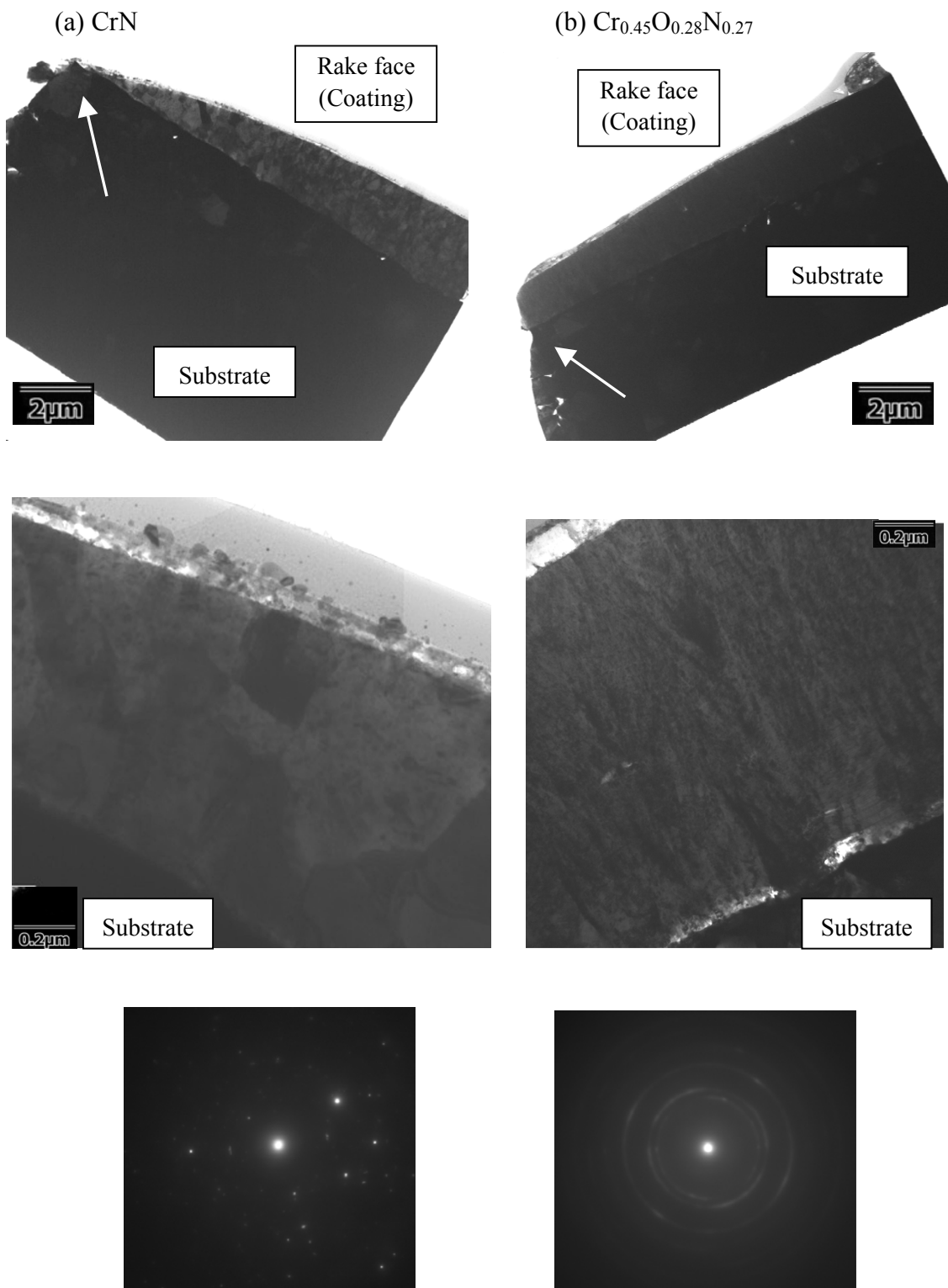


Fig.6-19 Cross-sectional TEM bright field images and selected area electron diffraction pattern of the CrN and $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ coatings after cutting green cypress 7.5 m. White arrows show the cutting edge of the coated carbide inserts.

6.4 結言

CrN に非金属の第三元素を添加した Cr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜をコーティングした刃物で実際に木材を切削し、耐摩耗性が従来の CrN 皮膜と比較してどのように異なるのか調査し、以下のことが明らかとなった。

- (1) 欧州アカマツ集成材を切削したところ、第三元素を添加した $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ そして $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩耗量はいずれも CrN 皮膜のそれより小さかった。その中でも、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の耐摩耗性が最も良好だった。
- (2) 高含水率ヒノキを切削したところ、 $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩耗量だけ CrN 皮膜より小さく、 $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 皮膜は CrN 皮膜と同等もしくは大きかった。
- (3) 欧州アカマツ集成材切削の場合、化学的な腐食摩耗の影響が支配的ではないため、CrN 皮膜より物理的な硬さや耐摩耗性に優れる $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ そして $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜いずれも CrN 皮膜より摩耗量は小さくなることがわかった。ただし、その中でも耐食性に優れる $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の摩耗量が最も小さいことから、化学的な腐食摩耗もある程度の割合で影響していることがわかった。
- (4) 高含水率ヒノキ切削のような化学的な腐食摩耗の影響が非常に大きく支配的な場合、皮膜の物理的な特性よりも耐食性が効果的に働くため、耐食性に優れる $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜の切削性能が最も良く、物理的な硬さや耐摩耗性に優れる $\text{Cr}_{0.465}\text{B}_{0.035}\text{N}_{0.50}$, $\text{Cr}_{0.51}\text{C}_{0.22}\text{N}_{0.27}$ 膜には効果がないことがわかった。
- (5) $\text{Cr}_{0.45}\text{O}_{0.28}\text{N}_{0.27}$ 皮膜は耐摩耗性と耐食性のどちらも CrN 皮膜より優れるため、乾燥した木材そして含水率の高い木材の切削どちらにおいても、良好な性能を発揮することがわかった。
- (6) 切削後の皮膜断面の TEM 観察により、切削による温度上昇により、刃先近傍の CrN 皮膜は結晶粒の粗大化が起きていることが示唆された。微細な組織と硬さの維持という皮膜の耐熱性は、切削性能に影響を及ぼす大きな要因と言える。

参考文献

- [6-1] ワヤン ダルマワン, 田中 千秋, 大谷 忠, 臼杵 年 : 木材工業 **55** (2000) 456-460.
- [6-2] 土屋 敦, 藤原 裕子, 奥村 正悟 : 木材学会誌 **54** (2008) 263-271.
- [6-3] W. Darmawan, C. Tanaka, H. Usuki, T. Ohtani : J. Wood Science **47** (2001) 94-101.
- [6-4] C. Labidi, R. Colleta, C. Nouveau, P. Beer, S. Nicosia, M. A. Djouadi : Surf. Coat. Technol. **200** (2005) 118-122.
- [6-5] M. A. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer, M. Lambertin : Surf. Coat. Technol. **133-134** (2000) 478-483.
- [6-6] C. Nouveau, M. A. Djouadi, C. Dece's-Petit : Surf. Coat. Technol. **174-175** (2003) 455-460.
- [6-7] M. G. Faga, L. Settineri : Surf. Coat. Technol. **201** (2006) 3002-3007.
- [6-8] C. Nouveau, E. Jorand, C. Dece's-Petit, C. Labidi, M.A. Djouadi : Surf. Coat. Technol. **258** (2005) 157-165.
- [6-9] 曾我 勝明, 河合 孝男, 小澤 義弘 : 特許第 1941098 号 (1995).
- [6-10] W. Darmawan, C. Tanaka, H. Usuki, T. Ohtani : J. Wood Science **47** (2001) 342-349.
- [6-11] W. Darmawan, C. Tanaka : Ann. Forest Science **61** (2004) 731-736.
- [6-12] 福田英昭, 番匠谷薫, 村瀬安英 : 琉球大学紀要 **64** (2004) 207-218.
- [6-13] Y. Benlatreche, C. Nouveau, H. Aknouche, L. Imhoff, N. Martin, J. Gavaille, C. Rousselot, J. Y. Rauch, D. Pilloud : Plasma Process. Polym. **6** (2009) S113-S117.
- [6-14] C. Nouveau, C. Labidia, R. Collet, Y. Benlatreche, M. A. Djouadi : Wear **267** (2009) 1062-1067.
- [6-15] Y. Benlatreche, C. Nouveau, R. Marchal, J. P. Ferreir Martins, H. Aknouche : Wear **267** (2009) 1056-1061.
- [6-16] C. Nouveau, C. Labidi, J. P. Ferreira Martin, R. Collet, M. A. Djouadi : Wear **263** (2007) 1291-1299.
- [6-17] Y. Benlatreche, C. Nouveau, H. Aknouche, L. Imhoff, N. Martin, J. Gavaille, C.

- Rousselot, J. Y. Rauch, D. Pilloud : Plasma Process. Polym. **6** (2009) S113-S117.
- [6-18] D. Pinheiro, M. T. Vieira, M. A. Djouadi : Surf. Coat. Technol. **203** (2009) 3197-3205.
- [6-19] J. Ratajski, W. Gulbiński, J. Staśkiewicz, J. Walkowicz, P. Myśliński, A. Czyżniewski, T. Suszko, A. Gilewicz, B. Warcholiński : J. Achiev. Mat. Manuf. Eng. **37** (2009) 668-674.
- [6-20] G. Pinkowski, W. Szyma, A. Gilewicz, B. Warcholi : Ann. WULS-SGGW, Forestry and Wood Technology **75** (2011) 210-215.
- [6-21] A. Gilewicz, B. Warcholinski, W. Szymanski, W. Grimm : Tribology International **57** (2013) 1-7.
- [6-22] 南 徹, 西尾 悟 : 木材工業 **67** (2012) 14-18.
- [6-23] 豊島 敏雄, 湊 喜代士 : 福井大学工学部研究報告 **19** (1971) 119-125.
- [6-24] 雨宮 札一, 青山 経雄, 枅木 紀郎 : 木材学会誌 **27** (1981) 290-295.
- [6-25] Y. S. Piao, 福井 尚 : 木材学会誌 **30** (1984) 359-367.
- [6-26] 小松 正行 : 木材学会誌 **39** (1993) 628-635.
- [6-27] Y. S. Huang : 木材学会誌 **40** (1994) 1134-1140.

第7章 結論

本研究では、PVD アークイオンプレーティング法により CrN に非金属の第三元素を添加した Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜を作製し、それらの機械的特性, 耐熱性, 耐食性、微細組織などを系統的に調べることを目的とした。さらに、Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜を施した切削工具の木材切削性能を調査し、従来の CrN 皮膜との比較をすることで、木材加工用機械刃物へ適用可能な新しい皮膜を検討した。以下、各章で得られた知見をまとめる。

第1章では、本研究の背景として、木材加工用刃物への高能率加工や長寿命という要望に応えるため、従来使用されている CrN 系皮膜のさらなる性能向上が求められていることを述べた。また、木材切削における刃物材料の摩耗機構と、これまでの木材加工用刃物への表面処理の研究事例を示し、Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜の特性や微細組織を系統的に調べる重要性和研究目的を述べた。

第2章では、CrN に非金属の第三元素を添加した Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜を作製し、第三元素の添加量に対する結晶相、硬さや残留応力、そして耐摩耗性などの機械的特性の変化を調べるとともに、TEM 観察による微細組織との相関を検討した。その結果、いずれの組成においても立方晶 CrN の結晶構造を保っているが、第三元素の添加量が増えると結晶粒径は微細化するとともに圧縮残留応力も増加し、結果的に皮膜の硬さが上昇することを示した。また、皮膜断面の TEM 観察により、第三元素を添加すると柱状晶が微細化すること、および Cr-O-N 皮膜には周期的な縞状組織が存在することを明らかにした。さらに、摩擦摩耗試験により、Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜いずれも CrN 皮膜より耐摩耗性が優れることを示すとともに、Cr-B-N 皮膜は硬さが最も高いことから、特に耐摩耗性が優れることを示した。それらの結果、B の添加では C や O と比べて少ない添加量で皮膜の高硬度化と組織の微細化ができることを明らかにした。

第3章では、木材切削用刃物に用いることを想定した場合、刃先温度が上昇する環境下での硬さや微細組織の安定性が重要であることを述べ、Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜の大気中における耐熱性を調査した。その結果、従来の CrN 皮膜では 773K 以上の加熱で結晶粒の粗大化、硬さの低下そして Cr₂N 相への分解が始まるが、第三元素の添加により、いずれの皮膜においても結晶粒径の増大と硬さの低下は抑

制され、添加量が多いほどその効果は大きいことを明らかにした。Cr-C-N 皮膜については、1073K の加熱で Cr_3C_2 への分解が起こっていることを示した。特に O 量の一番多い Cr-O-N 皮膜については、1073 K まで加熱しても硬さの低下がほとんど見られず結晶粒径の変化も小さいことがわかった。この結果から、今回の試料の中では最も耐熱性が高いことを示した。TEM 観察の結果からも、第三元素を添加すると加熱後でも初期の微細な組織が維持されていることを確認した。さらに、オージェ電子分光法の深さ方向分析により、Cr-O-N 皮膜の周期構造は酸素と窒素濃度が相反して変化しており、その周期構造が加熱後でも維持されていることを明らかにした。

第 4 章では、第 2 章と第 3 章で観察された Cr-O-N 皮膜が持つ特徴的な周期構造をさらに詳細に調べ、その周期構造の形成過程を解明した。Cr-O-N 皮膜は成膜中の基板テーブルの回転に起因する nm オーダーの周期的微細構造を有していることを明らかにし、酸素流量が多いほどその構造は顕著になることを示した。STEM 観察と EDS 分析により、周期的な縞状組織は、他の部分より酸素濃度が高く、窒素濃度が低いことがわかった。さらに、TEM 観察とラマン分光分析により縞状組織はアモルファスのクロム酸化物であるとことを明らかにした。縞状組織の形成メカニズムとして、基材が蒸発源の近傍にある時には、準安定なクロム酸窒化物 $\text{Cr}(\text{O}, \text{N})$ が形成され、反対に基材が蒸発源から遠ざかり成膜速度が十分遅い場合には、熱力学的に安定なクロム酸化物が形成されることを繰り返すことで、nm オーダーの周期的な微細組織が形成されることを明らかにした。

第 5 章では、木材切削における特徴的な腐食摩耗への影響を検討するため、酸性水溶液中で CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜の耐食性を評価した結果を述べた。いずれの皮膜も超硬合金基材と比べれば非常に耐食性は良好であり、孔食や皮膜の剥離などは発生しないことを示した。分極曲線の測定および電気化学インピーダンス分光測定の結果から、他の皮膜と比べて Cr-O-N 皮膜の腐食電流密度と不動態化保持電流密度が最も小さく、腐食に対する抵抗が最も大きいことを明らかにした。その要因としては、第 2 章～第 4 章までに示してきた Cr-O-N 皮膜のクロム酸窒化物とクロム酸化物が周期的に繰り返される微細組織によるもので、特にクロム酸化物の層が腐食に対するバリアとして機能していると考えられた。逆に、Cr-B-N 皮膜の腐食電流密度と不動態化保持電流密度が他の皮膜より大きい結果になったのは、皮膜中のドロップレットが非常に多いため、表面積が大きくなることと未反応の金属クロムが存在

するためであることを示した。

第 6 章では、第 2 章と第 3 章でそれぞれ示した皮膜の機械的特性と耐熱性、そして第 5 章で示した皮膜の耐食性の結果などを踏まえ、CrN, Cr-B-N, Cr-C-N および Cr-O-N 皮膜で実際に木材を切削した時の性能を比較検討した結果を述べた。さらに、皮膜の諸特性や微細組織が、切削性能とどのように相関があるのかを明らかにした。乾燥した木材を切削した場合、CrN 皮膜と比較して Cr-B-N, Cr-C-N, Cr-O-N 皮膜の摩耗量はいずれも小さいことを示した。乾燥した木材を切削する場合には、皮膜の硬さや耐摩耗性の向上と耐食性の両方が寄与することを示した。結果として、用いた試料の中では Cr-O-N 皮膜の耐摩耗性が最も優れた。一方、高含水率の木材を切削した場合、Cr-B-N, Cr-C-N 皮膜の摩耗量は CrN 皮膜とほぼ同等で第三元素を添加した効果は見られず、Cr-O-N 皮膜の摩耗量はそれらより明らかに小さいことがわかった。その結果から、高含水率の木材を切削する場合の性能には、皮膜の耐食性が支配的要因であることが示された。また、切削後における摩耗した CrN 皮膜の断面の TEM 観察により、刃先の温度上昇により結晶粒の粗大化が起きていることを示し、耐熱性の優れる Cr-O-N 皮膜ではそれが抑制されていることを示した。これらの結果から、木材の含水率によって皮膜特性の効果が出る場合と出ない場合があること、酸素含有量の多い Cr-O-N 皮膜は耐摩耗性、耐熱性そして耐食性ともに優れることから、木材切削用の皮膜として特に有望であることを明らかにした。

以上の結論から、皮膜の硬さや耐摩耗性といった機械的特性と、耐熱性や耐食性という化学的特性が、実際の木材切削に定性的にまた定量的にどう影響しているかを見出したことは意義が高い。また、木材切削における刃物材料の摩耗メカニズムを考慮し、機械的特性と化学的特性の両方を用途に応じてバランスよく制御することが重要である。そうすることで、従来の CrN 皮膜に対して明らかに優れた切削性能の新しい皮膜を作り出せる可能性を見出した。さらに、Cr-O-N 皮膜に特有の nm オーダーの周期構造が形成されるメカニズムを明らかにし、その周期構造が皮膜の優れた特性に寄与している可能性を見出したことは、今後新しい皮膜を開発する上で有意義である。実際の木材切削用刃物への適用には、本研究で見出した諸特性だけではなく、膜厚や耐欠損性も考慮する必要がある、多層膜など皮膜構造の最適化も含めて今後の新しい皮膜の製品化に期待ができる。

関連発表論文と学会発表

原著論文

第 2 章

『アークPVD法によるCr-B-N, Cr-C-NおよびCr-O-N系皮膜の微細構造と硬さ』

表面技術, vol.62, No.7, 2011, pp. 354-359

南 徹, 西尾 悟, 村田 純教

第 3 章

『アークPVD法によるCr-B-N, Cr-C-NおよびCr-O-N系皮膜の耐熱性と微細構造』

表面技術, vol.64, No.1, 2013, pp. 57-64

南 徹, 西尾 悟, 村田 純教

第 4 章

『Periodic microstructures of Cr-O-N coatings deposited by arc ion plating』

Surface and Coatings Technology, vol.254, 2014, pp. 402-409

T. Minami, S. Nishio, Y. Murata

第 5 章

『アークPVD法によるCr-B-N, Cr-C-NおよびCr-O-N系皮膜の耐食性』

表面技術 <投稿中>

南 徹, 西尾 悟, 村田 純教

学会発表

第 2 章

『Microstructures and mechanical properties of Cr-B-N, Cr-C-N and Cr-O-N coatings deposited by PVD arc ion plating method』

International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry ～Toward

Genuine Collaboration Between Academia and Industry～（産業界における電子顕

微鏡の役割 ～真の産学協同に向けて～), 2012 年 1 月 19-20 日, 名古屋大学

Toru MINAMI, Yoshinori MURATA, Satoru NISHIO

第 2 章, 第 3 章, 第 4 章

『Mechanical properties and microstructures of Cr-O-N coatings deposited by Arc Ion
Plating method』

International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 2013, April 28th

-May 3rd, San Diego, USA

T. Minami, S. Nishio, Y. Murata

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、御指導と御鞭撻を賜りました名古屋大学大学院工学研究科教授 村田 純教 博士に対し、心より感謝いたします。名古屋大学名誉教授 森永 正彦 博士には、2010 年 3 月に退職されるまで御指導を賜りましたこと、深く感謝いたします。

また、本論文の審査にあたり、丁寧な御助言を賜りました名古屋大学大学院工学研究科教授 石川 孝司 博士、同教授 興戸 正純 博士、同教授 吉川 典彦 博士、同准教授 田川 哲哉 博士に深く感謝いたします。

名古屋大学大学院工学研究科教授 市野 良一 博士には、皮膜の耐食性に関する考察について貴重な御指摘と御助言を頂きました。名古屋大学名誉教授 坂 公恭 博士には、透過電子顕微鏡の観察結果に関して有益な御助言を頂きました。株式会社神戸製鋼所 材料研究所の山本 兼司 博士には、皮膜の微細組織に関して貴重な御助言を頂きました。以上の方々に、深く感謝いたします。

故 名古屋大学名誉教授 沖 猛雄 博士には、名古屋大学において本研究を遂行する機会を与えていただき、そして様々な技術的な御助言を頂きましたことを心より感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文をまとめる機会を与えて頂いた、兼房株式会社 渡邊 将人 取締役社長および太田 正志 専務取締役に心より感謝いたします。また、本論文をまとめるにあたり、様々な御指導を頂きました兼房株式会社 常務取締役 研究開発部長 西尾 悟 博士、板谷 精三 氏に心より感謝いたします。

名古屋大学大学院工学研究科助教 湯川 宏 博士、同技官 佐々木 康俊 氏、ならびに秘書 三摩 唱子 氏には、本研究を円滑に推進できるように御助力を賜りました。また、本研究の遂行にあたり、兼房株式会社 研究開発部の皆様には様々な形で御協力して頂きました。同部員 山田 恭也 氏には、本研究の PVD コーティング処理や皮膜の分析に関して御協力して頂きました。以上の方々に、深く感謝いたします。

最後に、本研究の遂行に対して支援を頂いた家族に感謝します。

平成 27 年 1 月 南 徹