

論文

塩素イオン注入した窒化チタン被覆工具のステンレス鋼切削における性能

三尾 淳*¹⁾ 内田 聡*¹⁾ 相澤龍彦*²⁾

Cutting performance of a Cl-ion implanted tool coated with TiN for machining stainless steel

Atsushi MITSUO, Satoshi UCHIDA and Tatsuhiko AIZAWA

Abstract TiN film coated tools were implanted with chlorine-ion and their cutting performance for stainless steel was investigated. Chlorine-ion implantation up to 1×10^{17} ions/cm² was performed at energy levels below 100 keV. The modified surface layers were characterized by an X-ray diffractometer (XRD) for crystal structure identification, and by a glow discharge optical emission spectrometer (GD-OES) for chemical composition analysis. Friction and wear tests were carried out using a pin-on-disk tribometer with stainless steel balls used as a counter material. Cl-ion implanted tools were tested for turning properties in relation to a stainless steel rod of 30 mm in diameter that was not lubricated. The maximum concentration of Cl was around 10 mol% although the concentration profile showed Gaussian-like distribution. Any changes such as alloyment and precipitation were not recognized in the crystal structure of TiN film by the Cl-ion implantation. The Cl-ion implantation reduced the friction coefficient of the TiN films against the stainless steel balls. The measured cutting force against stainless steel in turning was also reduced by the Cl-ion implantation into TiN coated tool.

Keywords Ion implantation, Chlorine ion, Friction, Titanium nitride coated tool, Cutting performance

1. はじめに

切削加工における緊急かつ重要課題は、高速化・高能率化のみならず環境に対する配慮であり、この相反する目的の達成には硬質コーティングが不可欠となっている。しかしながら、環境汚染物質排出抑制対策としてのドライ切削に適合する汎用的な硬質コーティングは未だに少なく、一部が実用されているのみである。

硬質コーティング膜の中でも、イオンプレーティングなどのPVD(物理気相蒸着)法または熱CVDなどのCVD(化学気相蒸着)法により生成される窒化チタン(TiN)膜は、金型や切削工具の寿命改善を目的とした表面処理方法として多方面に用いられるようになってきた。近年では、被加工物より硬質で耐摩耗性があることや、化学的に安定で腐食などの変質を起こしにくいこと、摩擦係数が低く硬質膜自身のみならず摺動相手の摩耗も抑制できることなどのほかに、高温酸化特性などの耐熱性や、熔融金属あるいは化学物質との反応などの耐食性も兼ね備えるといった、一層の性能向上が要求されるようになり、硬質膜は種々の改良が行われている。

一方、機械部品が使用される環境は、耐熱性や耐摩耗性、高強度、長寿命など、より過酷な使用条件となりつ

つある。こうした厳しい環境に対応するために機械部品の材質そのものが大きく変化し、ステンレス鋼やチタン合金等のいわゆる難切削材料の需要が増えつつあるが、それに伴って加工品質の確保が困難になってきている。

これまで、難切削材料の切削加工は、加工技術者自身による専用工具の製作と独自の加工技術(経験)に頼ってきた。しかし、そうした熟練加工技術者の高齢化や技術の継承が思うように進まない現状では、難切削材料による加工製品の安定した市場への供給を確保するために、一般工具並の取り扱いで難切削材料の加工ができるような工具の開発が重要な課題である。

著者らはこれまでにイオン注入法を用いて第三元素を添加し、多元系硬質膜の模擬をすること、さらには硬質コーティング膜の表面特性改善に有用な添加元素をイオン注入法により見出すことを目的とし、炭素⁽¹⁾または塩素⁽²⁾をイオン注入したTiN膜の摩擦摩耗特性を調べてきた。その結果、イオン注入により無潤滑下においても相手材との摩擦係数を大幅に低減できることを見出した。

本研究においては、TiN膜への塩素イオン注入における最適化を目的に、塩素の深さ方向分布をイオン注入条件の制御により変化させ、イオン注入層の機械的性質を評価した。さらに、TiNを被覆した切削工具へ塩素イオン注入処理を施した複合表面処理を用い、無潤滑下におけるステンレス鋼の切削加工の可能性を検討した。

*¹⁾ 表面技術グループ*²⁾ 東京大学 先端科学技術研究センター

2. 実験方法

基板には、焼入れ焼戻しした高速度工具鋼 (SKH51) または超硬 (K10 相当) を用いた。TiN 成膜に先立ち、基板の片面をダイヤモンド砥粒により鏡面研磨した。また、分析用に一部シリコンウェハーも用いた。これら基板の全面に中空陰極放電 (HCD) 型のイオンプレATING装置を用いて厚さ約 $2\mu\text{m}$ の TiN を成膜し、試験片とした。

イオン注入には半導体製造用の装置を用いた。塩素イオンは、イオン源に装填した固体蒸発源にて純度 99.99% の三塩化アルミニウム (AlCl_3) を気化した後イオン化し、質量分離して一価の塩素イオンのみを選択した。加速エネルギーは 33~100 keV, イオン注入量は $1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm² の範囲で行った。イオン注入中の平均イオンビーム電流密度は約 $4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。イオン注入後の試料は、入射角度 1° の薄膜 X 線回折法によりイオン注入層の構造解析を行った。また、アルゴンイオンスパッタリングを併用したオージェ電子分光分析 (AES) およびグロー放電発光分光分析 (GDOES) により、イオン注入層の深さ方向元素分布測定を行った。

イオン注入層の機械的性質は三角錐圧子を用いた超微小硬さ試験機により行い、負荷-除荷曲線から塑性変形硬さおよびヤング率を算出した。測定は最大荷重 1mN で行った。また、摺動特性の評価として、ボール・オン・ディスク型の摩擦摩耗試験機を用いてステンレス鋼 (SUS304) のボールに対する摩擦係数を無潤滑下で測定した。試験条件は、荷重を 5N, 相対摺動速度を 100mm/s とし、摺動距離 1000m までの摩擦係数の変化を記録した。その他、試料表面の摩耗痕を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、さらにエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) により元素分析を行った。

切削試験用の工具には、Fig.1 に示した市販のブレード付き超硬スロー・アウェイ・チップ (P30 相当) を選択し、旋盤を用いて切削抵抗の測定を行った。工具は超硬のまま (未処理), TiN コーティング, TiN コーティング + 塩素イオン注入の 3 種類を用意した。Fig.2 に、切削抵抗測定法を示す。被削材は直径 30mm の SUS304 丸棒である。切込み深さ $D_c=0.2\text{mm}$, 送り速度 $f=60\text{mm}/\text{min}$, 旋削速度 $V=72.6/\text{min}$ として、切削動力計を用いた測定を行った。このとき、切削抵抗は主分力 F_c , 背分力 F_t および送分力 F_s をそれぞれ計測した。

3. 結果および考察

3.1 塩素イオン注入 TiN 膜の機械的性質

X 線回折による結晶構造解析では、TiN 単相以外の新たな回折ピークは出現せず、イオン注入した塩素と TiN 膜の間に化合物等の形成は起こらなかったものと推測された。また、本研究におけるイオン注入量は、ピーク濃

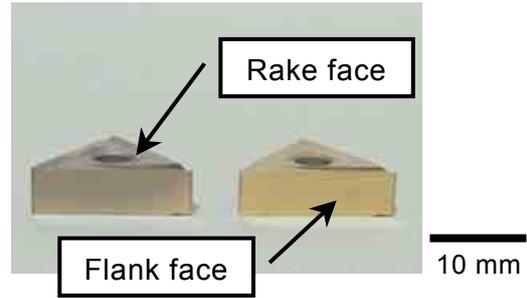


Fig.1 Schematic drawing of methodology for measurement of cutting force in turning.

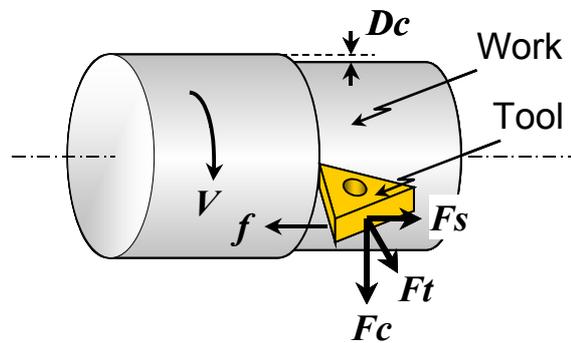


Fig.2 Schematic drawing of methodology for measurement of cutting force in turning.

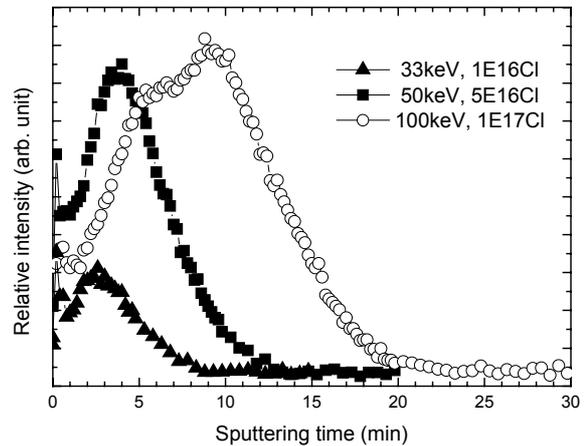


Fig.3 Depth profiles of Cl in TiN film measured by AES.

度で 10mol% 以下と予測されるため、TiN 結晶中へ固溶しているものと考えられる。ただし、X 線入射角度を 1° にした場合の侵入深さはおよそ $1\mu\text{m}$ と計算されるため、イオン注入層のみならずイオンが到達していない TiN 膜も同時に調べていることになる。したがってイオン注入層の結晶構造については今後さらに詳細な検討が必要である。Fig.3 に、AES により測定した塩素の深さ方向分布

Table 1 Comparison of measured and calculated depth distribution for implanted Cl atoms in TiN film.

Energy keV	Dose ions/cm ²	Peak concentration mol%	Depth of concentration peak		Maximum penetration depth of Cl	
			measured (nm)	TRIM (nm)	measured (nm)	TRIM (nm)
33	1×10 ¹⁶	2.8	40	20	90	45
33	2×10 ¹⁶	5.8	40	20	100	45
50	2×10 ¹⁶	4.7	55	30	130	66
50	5×10 ¹⁶	9.3	52	30	145	66
100	1×10 ¹⁷	11.1	85	60	200	115

を示す。注入した塩素はほぼガウス状に分布しているが、イオン注入にともなうスパッタリング効果により TiN 膜表面が削り取られ、塩素は最表面からある程度の濃度を持っている。注入エネルギーが大きくなるにしたがって濃度ピークは深くなる傾向を示すが、注入エネルギーと注入量を制御することで注入層での塩素濃度は変化し、例えば 100keV 注入の場合に比べて注入量が 1/2 である 50keV 注入のほうが表面近傍における塩素濃度が高くなっている。また、最大塩素濃度を示す深さは、計算機シミュレーション「TRIM」コード⁽³⁾によると注入エネルギー100keV の場合約 60nm であった。このときの最大塩素濃度はおよそ 5mol%程度であった。なお、計算にあたっては TiN の密度を 5.43g/cm³と仮定し⁽⁴⁾、TiN 中の原子配列はランダム、等の仮定を行った。

Table 1 および Fig.3 に示すように、この深さは GDOES による深さ方向塩素分布の測定では約 85nm であり、計算値の約 1.5 倍となっていた。他の注入条件においても、最大塩素濃度を示す深さおよび最大侵入深さは計算値の 1.5~2 倍を示した。SEM による TiN 膜破断面の観察から、本実験における TiN 膜は柱状晶を呈していることがわかっている。そのため、注入塩素はこの柱状晶の粒界に沿って、非晶質構造を前提としている TRIM コードの予測より深く侵入したことが考えられる。また、TiN 膜中の塩素濃度は、最大注入量の場合にはピーク濃度で約 11% に達しているが、最低注入量の場合の表面濃度は約 2% となっている。

Table 2 に、塩素イオン注入した TiN 膜 (基板:SKH51) の超微小硬さ試験結果を、未注入 TiN 膜のものと比較して示した。圧子の最大侵入深さもあわせて示しているが、注入エネルギーが低い場合は特に、注入層の半分付近まで圧子が到達していることになり、TiN の硬さの影響が無視できないものと考えられる。しかしながら、いずれの場合も塩素イオン注入により硬さ、ヤング率ともに低下する傾向を示すことが明らかである。なお、基板材質の違いによる影響は認められなかった。

Fig.4 は、相手材にステンレス鋼ボール (SUS304) を用い、荷重 5N、摺動速度 100mm/s としたときの摩擦係数の変化を示したものである。未注入の TiN 膜では試験開始直後から相手材の凝着が起こって摩擦係数が高くな

Table 2 Mechanical properties for Cl implanted TiN.

Energy (keV)	Dose (ions/cm ²)	Indentation depth (nm)	Hardness (GPa)	Young's Modulus(GPa)
-	-	42	73.0	43.4
33	1×10 ¹⁶	44	45.0	42.7
33	2×10 ¹⁶	42	58.0	43.5
50	2×10 ¹⁶	42	63.0	45.6
50	5×10 ¹⁶	48	33.7	39.1
100	1×10 ¹⁷	54	28.4	31.1

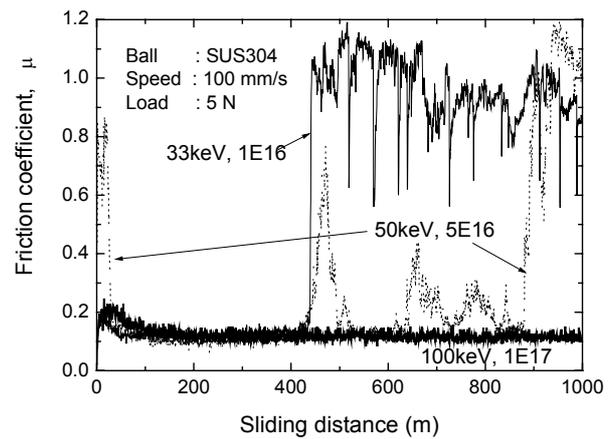


Fig.4 Friction coefficient of Cl implanted TiN films under various conditions.

り、摩擦係数は約 0.8 であった。これに対し、100keV で 1×10¹⁷ ions/cm² の塩素イオン注入した TiN 膜では、試験開始直後から 0.2 程度の摩擦係数となった。その後摩擦係数は約 0.1 に低下し、試験終了まで低摩擦を維持している。最も低エネルギー低注入量で塩素をイオン注入し、塩素を TiN 膜表面近傍に分布させた 33keV, 1×10¹⁶ ions/cm² 注入試料においても試験初期は同様の摩擦係数変化を示した。しかしながら摺動距離 420m 付近で急激に摩擦係数が高くなり、未注入 TiN 膜のものと同様になった。これは塩素イオン注入層が摩擦により消失したためと解釈できる。5×10¹⁶ ions/cm² の塩素イオン注入 TiN 膜では、試験開始直後には低注入試料と同様に摩擦係数が高いが、その後すぐに解消され、摩擦係数が 0.1 程度

まで低くなっている。摺動距離約 900m 以降は再び摩擦係数が高くなっているが、これは、注入イオンの濃度がガウス分布状であり、表面より内部で濃度ピークに達した後、再び減少することを反映した結果と考えられる。

摩擦摩耗試験後に TiN 膜上の摩耗痕を SEM 観察した結果、未注入 TiN 膜の摩耗痕には付着物が認められ、EDS による元素分析の結果相手材のステンレス鋼であることを確認している。この部分では多量の酸素も検出され、酸化も同時に起こっていることがわかった。これに対し、塩素を 1×10^{17} ions/cm² 注入した TiN 膜の摩耗痕には、このような凝着現象は認められず、Ti, N および多量の酸素が検出されたにすぎなかった。このことは、塩素の作用により TiN 膜表層で TiN の酸化反応が促進され、凝着摩耗から酸化摩耗への移行を裏付けるものであるが、そのメカニズムについては今後さらに検討が必要である。

注入塩素の濃度分布および摩擦摩耗試験結果から、TiN 膜の摩擦係数低減のために必須な塩素濃度は約 2% 程度であることが予測された。炭素イオン注入⁽¹⁾の場合とは異なり、塩素イオン注入では低濃度でも表層改質効果が顕著であることが明らかとなった。

3.2 切削試験

前節の結果を踏まえ、実用工具へ TiN コーティングおよび塩素イオン注入を施し（イオン注入量： 1×10^{17} ions/cm²、加速エネルギー：100keV）、切削試験を行った。

Fig.5 に、工具と切削抵抗の関係を示す。縦軸の切削負荷の値が小さいものほど、工具にかかる応力が小さい状態で加工できることを示す。主分力、背分力、送分力とも、超硬工具と TiN コーティング工具の間には差が認められなかった。しかしながら、TiN コーティング+塩素イオン注入の複合表面処理工具においてはいずれの切削抵抗も低下していることがわかる。特に送分力の低下は大きく、30%を超える低減が認められた。これは、塩素イオン注入による摩擦係数低減効果により、切り屑の排出がスムーズに行われた結果と考えられる。

4. まとめ

耐摩耗性材料として広く利用されている TiN 膜の無潤滑状態における摩擦摩耗特性を改善し、ドライ切削加工の実現のために、TiN コーティングと塩素イオン注入の複合表面処理を検討した。

塩素イオン注入した TiN 膜の表層における機械的性質を調べた結果、塩素イオン注入により TiN 膜表層の硬さは低下する傾向を示したが、無潤滑下の摩擦摩耗試験においては顕著な摩擦係数低減が認められた。摩擦特性は注入塩素の分布と密接な関係が認められ、2%程度の塩素の存在でも摩耗形態が凝着摩耗から酸化摩耗に移行することが明らかとなった。すなわち、摩擦係数低減に必要な塩素濃度は約 2%であると結論できた。このような微

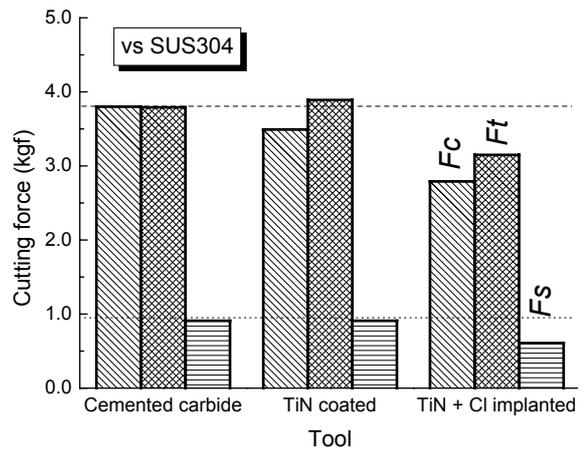


Fig.5 Cutting force of TiN coated and Cl implanted tool compared with cemented carbide tool in turning

量添加による顕著な摩擦係数低減は、摩擦界面での触媒的化学反应により潤滑性を付与するためと推測された。

TiN コーティング工具および塩素イオン注入複合処理工具による切削試験における切削抵抗測定の結果、塩素イオン注入の優位性が実証された。今後は、イオン注入した塩素の挙動や特性改善のメカニズムを詳細に検討し、より広範囲の鋼種についてのデータ収集を行って適用範囲を模索することで、本研究開発による複合表面処理工具の価値が高まるものと考えられる。

謝辞

本研究は、(財)東京都中小企業振興公社を管理法人として実施した、経済産業省平成 13 年度地域新生コンソーシアム事業の成果の一部である。東京大学、(株)上島熱処理工業所、日本電子工業(株)、(株)サンリックの各参加機関との共同研究の成果であることを付記し、謝意を表す。

参考文献

- 1) A. Mitsuo, K. Kanda and T. Aizawa, Surf. Coatings Technol., 128-129, 440 (2000).
- 2) A. Mitsuo and T. Aizawa : Materials Transactions, JIM, 40, 1361 (1999).
- 3) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark : The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York (1985).
- 4) American Ceramic Society, Inc.: Ceramic Source, 6, 345 (1990).

(原稿受付 平成 15 年 8 月 1 日)