

## トライアルユース課題実施報告書

実施課題番号：2003B0304-NI-np-TU

実験課題名：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiCN 膜の残留応力深さ方向分布の詳細測定

実験責任者所属機関及び氏名：三菱マテリアル（株） 土屋 新

使用ビームライン：BL19B2

以下、実験結果について報告

### 背景

Co を結合相として WC 粉末を焼結した超合金基体の表面に、硬質セラミックス被膜をコーティングした被覆超合金は、その耐摩耗性と靱性のバランスの良さから鉄系部品を加工するための切削工具用材料の代表格として幅広く用いられている。現在の硬質被膜の主流は化学気相蒸着法（CVD）により被覆された TiCN 層と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層との積層被膜の系統と、物理気相蒸着法（PVD）により被覆された TiAlN 層の系統に大別され、前者は主として旋削加工工具用途に、後者は主としてドリル、エンドミルなどの回転工具用途に使用されている。

実際の切削加工の現場では、生産性向上による効率改善とそれに伴う加工コスト削減等の観点から、より高速の加工条件を用いた高能率加工実現への取り組みが追求されている。特に旋削加工を高速切削条件で行う場合においては、単位時間あたりの工具刃先の仕事量が増えることにより刃先部分で発生する熱量が大幅に増加し、これによって工具刃先の温度は著しく上昇することになる。このような刃先温度の上昇は刃先を構成する硬質セラミックス被膜の硬さを低下させるが、被加工物の方は相対的に大きな体積を有し、かつ発生した熱量の大部分が切屑および工具側へ伝わっていくため温度上昇がさほど顕著ではなく、硬さの低下はごく僅かである。それゆえに高速切削加工においては切削工具と被加工物の硬度差が縮まるため、高温下における酸化速度の上昇等の要因も重なり切削工具の摩耗進行は著しく早まるようになる。

このような高速切削で生じる高温環境下においても優れた耐摩耗特性を発現させるため、高温における硬さ低下が少なくかつ高い耐酸化性を有する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を厚く被覆する、あるいは主力コーティング層である TiCN 層を一層厚膜化するなどの取り組みがなされており、今後、より一層の高速切削に対応するため

にさらに厚い硬質セラミックス被膜を有する被覆超硬合金工具が登場するものと予想される。しかしながら一方で、厚膜化に伴ない基体と硬質被膜界面にかかる剥離モーメントが増加し、硬質被膜の剥離が促進されるという問題が発生する。顧客が要求する高速においても安定した切削性能を発揮する工具の開発には、厚膜の硬質セラミックス被膜をすぐれた付着強度で基体表面に被覆する技術の確立が急務である。

これまでに筆者らは主力硬質被膜である TiCN を対象として、付着強度に密接な関連がある残留応力の深さ方向分布を明らかにするため、X 線侵入深さ一定法<sup>1)</sup>による応力深さ分布測定技術の開発を行なってきた<sup>2)</sup>。2003A 留保課題の実験<sup>3)</sup>において X 線照射面積を一定としたところ、これまで課題となっていた応力測定値のばらつきを低減できることが判明したため、今回は実際の工具に近い構造を有する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiCN 二層被膜の応力深さ分布測定を、照射面積一定の条件下で実施した。さらに X 線吸収係数の小さい Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対しても充分浅い侵入深さが得られる低エネルギーでの測定も試みた。

### 実験目的

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiCN 二層被膜試料に対して、X 線照射面積を一定とした侵入深さ一定法による応力深さ分布測定を行ない、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面近傍から TiCN/WC-Co 基材界面までの全膜厚領域にわたって、詳細な応力深さ分布を得る。

### 実験方法および結果

被検試料は CVD 法で作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 ミクロン) /TiCN (10 ミクロン) /WC-Co (基材) を使用した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層はほぼ無配向、TiCN 層は弱い(111)配向を有している。測定面は一辺 12.7mm の正方形であり、均質化を図るためサンプルスピナーを用いて 1 回転/秒でφ軸回転を行なった。

応力測定にはω軸、χ軸の双方を同時に駆動して X 線侵入深さを一定とする侵入深さ一定法に、入射スリット幅を制御して試料上の照射面積を一定とする条件を付与した手法を用いた。スリット制御はひとつのピークプロファイルのスキャン中にも継続して実行されるため、測定中の照射面積を厳密に一定にできる。今回の測定では照射面積を直径 10mm φに固定した。

測定に使用するエネルギーは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の測定を主眼とする 7keV と TiCN 層の下部まで侵入する 10keV の 2 種類を予定した。これらのエネルギーを用い

た場合、X線侵入深さは $\text{Al}_2\text{O}_3$ に対しては2.8から8.4ミクロン、TiCNでは約1から12ミクロンの間で変化させることが可能である。

ところが実際に7keVのエネルギーで $\text{Al}_2\text{O}_3$ の(012)ピークを測定してみると、予想していた数百cpsよりもはるかに弱い回折強度しか得ることができなかった(図1)。その原因は上流側にある第一ハッチ内真空パスの真空漏れであっ

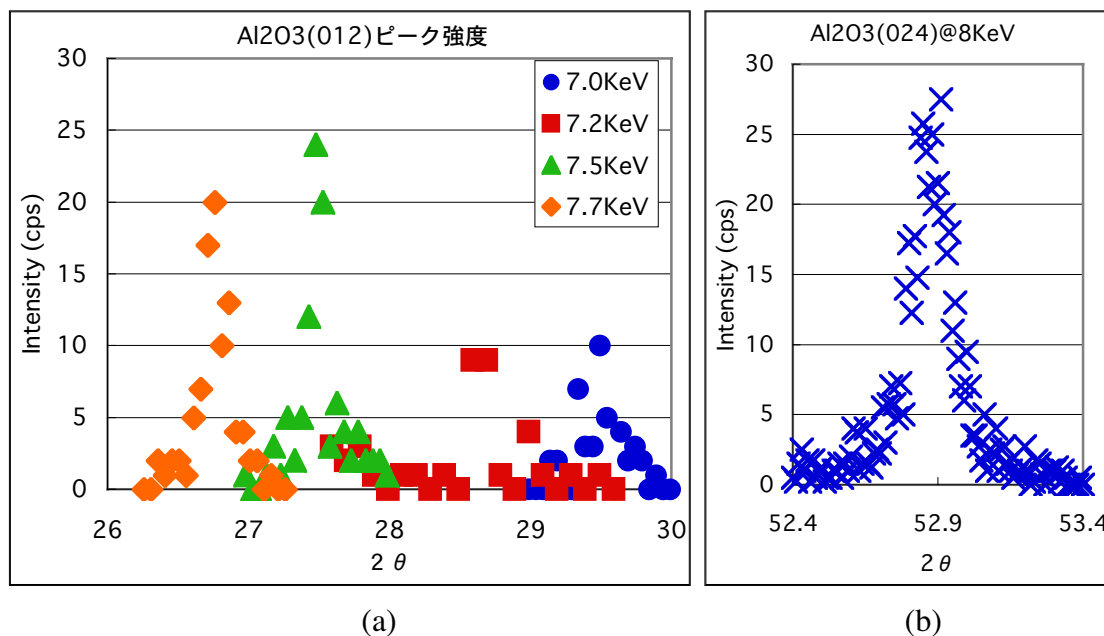


図1 (a) 7.0 から 7.7keV での  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (012)ピーク強度(cps)

(b) 8.0keV における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (024)ピーク強度(cps)

たのだが、実験中はその事実気づかなかったため、徐々にエネルギーを高くしていき、強度と侵入深さの妥協点として8keVを使用することとした。

低い方のエネルギーを7keVから8keVに変更したことに伴い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に対する設定可能な侵入深さも3.6から9.1ミクロンとなった。表1に変更後の測

|                          |                               |                |
|--------------------------|-------------------------------|----------------|
| Energy (keV)             | 8                             | 10             |
| Measured peak            | $\text{Al}_2\text{O}_3$ (024) | TiCN (420)     |
| 2θ (deg)                 | 52.9                          | 80.5           |
| $\text{Sin}^2\psi$ range | 0.175 to 0.5                  | 0.275 to 0.725 |
| Penetration depth (μm)   | 3.6~9.1                       | 0.75 to 11.5   |

表1 実際の測定条件 (エネルギー変更後)

定条件を示す。なお、表には示されていないが、発散角 0.2 度のソーラースリットを試料とシンチレーションカウンタの間に設置した。

当初は高低 2 種類のエネルギーにおいて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiCN}$  両方の膜の測定を行なうことを予定していたが、回折強度が想定値よりも低く、より長い積算時間が必要となったため、低エネルギー側では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のみ、高エネルギー側では  $\text{TiCN}$  のみの測定に変更した。

図 2 に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiCN}$  の典型的なピークプロファイルを示す。積算時間不足のためピークトップの強度は 8keV の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で 1000 から 2000 カウント、10keV の  $\text{TiCN}$  でも 2500 から 5500 カウント程度しか得られなかった。

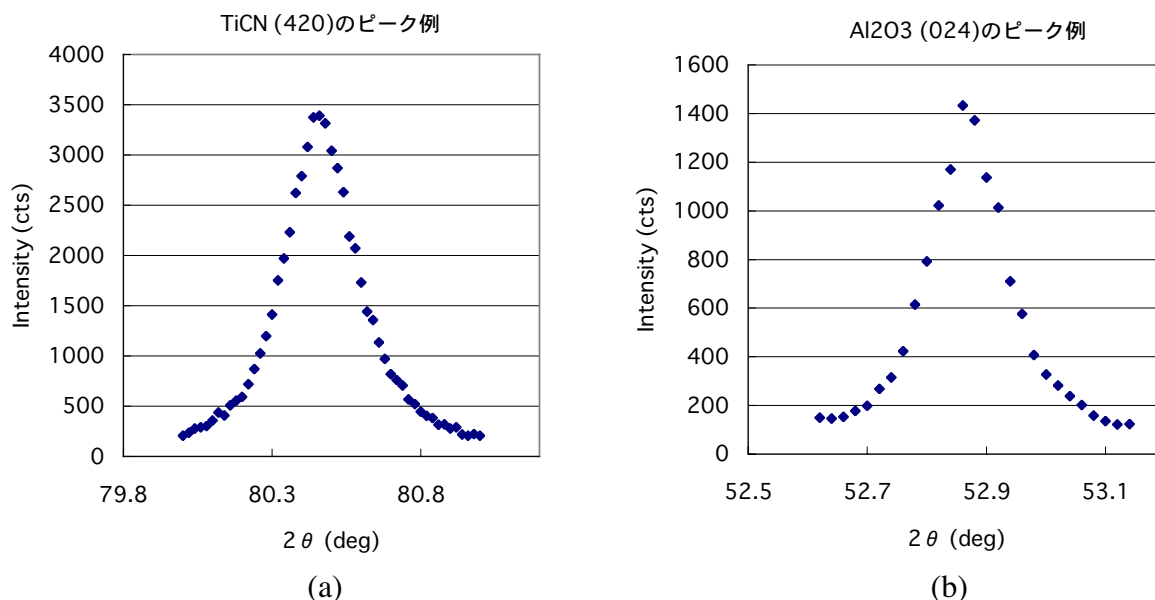


図 2 (a)  $\text{TiCN}$  の典型的なピークプロファイル (10keV)  
(b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の典型的なピークプロファイル (8keV)

図 3、4 にそれぞれ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiCN}$  について、測定した全侵入深さの  $\text{Sin}^2\psi$  プロットを示す。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  では 4 種類、 $\text{TiCN}$  では 6 種類の侵入深さにおいて応力測定を行なった。 $\text{TiCN}$  の侵入深さの起点は  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCN}$  界面とした。

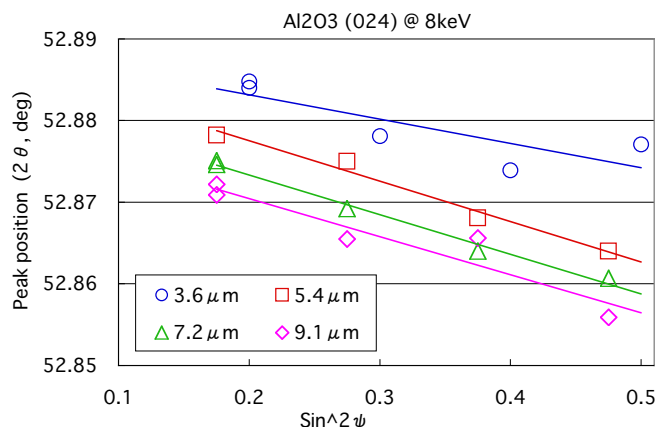


図 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の  $\text{Sin}^2\psi$  線図

ピーク強度の弱かった  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では直線性が悪く、精度の低い結果となっているが、TiCN では比較的良い直線性が得られている。

これらの  $\text{Sin}^2\psi$  線図から得られた応力深さ分布を図5に示す。■と●が今回の測定結果、△と◇は前年(2002B)に同一試料に対して、照射面積

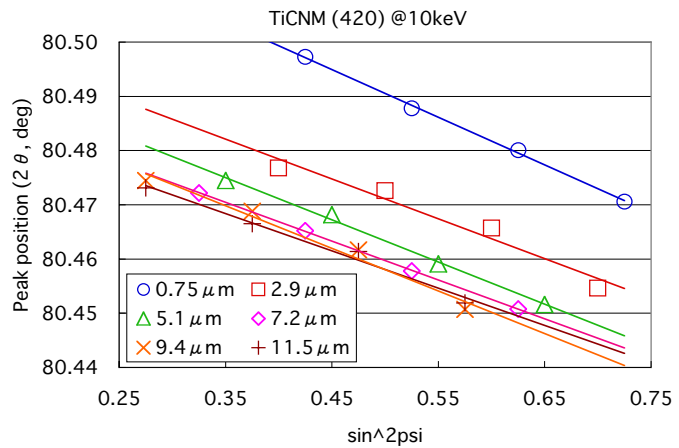


図4 TiCN の  $\text{Sin}^2\psi$  線図

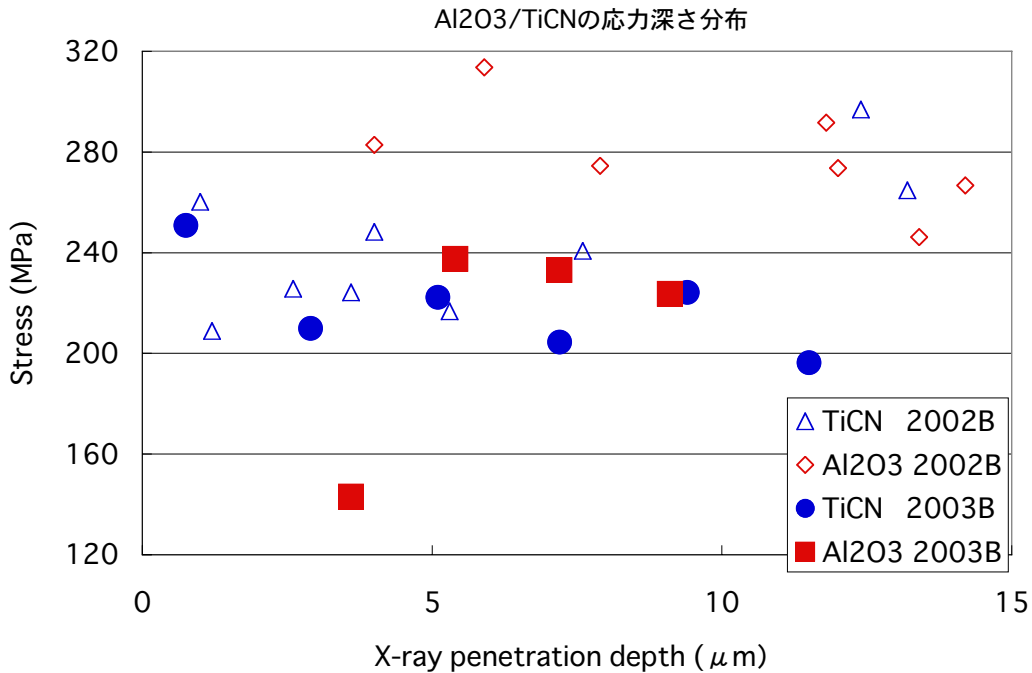


図5  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCN}$  の応力深さ分布

を一定とする制御を行なわない状態で測定を行なった結果<sup>4)</sup>である。図3において直線性が特に悪かった侵入深さ 3.6 ミクロンのデータは図5においても他の点から大きく外れており、信頼性がかなり低いと考えられる。応力値のばらつきはこの深さ 3.6 ミクロンの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のデータを除外すれば、2002B よりは若干向上していると思われるが、前回(2003A 留保<sup>3)</sup>)ほどの向上はみられていない。その理由としてはやはりピーク強度が不十分で統計変動の影響が出ていることが挙げられる。

深さの種類が少ないため確実とは言えないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  層の応力は表面側で高く、TiCN との界面に近づくと従って減少していく傾向が見られ、2002B と同様の傾向を示している。予定していた 7keV での測定ができなかったこと、また今回の測定の侵入深さが最も浅いデータの信頼性が低いことから、残念ながら  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層の表面近傍の残留応力を決定することはできなかった。

TiCN の応力深さ分布においては、2002B の結果では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との界面近傍が最小で WC-Co との界面に向かって増加していく様子を示していたが、今回の測定結果では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との界面側で高く、WC 基材側で低いという逆の傾向が得られた。2003A 留保課題の実験で照射面積を一定としたところ、照射面積を一定としなかった測定において侵入深さがごく浅い領域および最も深い領域で見られていた応力分布の急激な変化が出現しなくなったことから、今回の結果においても、図 5 中の 2002B の侵入深さが 12 から 13 ミクロンのデータは照射面積が変化したために、試料の応力面内分布の影響を受けている可能性が考えられる。この仮定が正しいとすると、2002B、2003B 共に TiCN の応力分布は同様の傾向を示すことになる。ただしこの傾向はこれまでに得られている TiCN 単層の測定結果とは応力勾配が逆であるため、さらに詳細な検討を行なう必要がある。

第一ハッチの真空パスの真空漏れによるビーム強度低下の程度は 10keV において約 50%と見積もられるため、吸収、散乱の大きい低エネルギー側ではさらに大きな強度低下が起きていたと考えられる。従って、予想よりも回折強度が低いことが判明した時点で、真空パスの不具合に気づいていれば、7keV でも十分な回折強度が得られ、予定通りの実験が行なえた可能性は大きい。

## まとめ

X 線照射面積を一定とし、7keV 程度の低エネルギーで測定を行なうことで、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiCN}$  二層試料の詳細な応力深さ分布測定を試みた。真空パスの不具合のため十分なビーム強度が得られず、予定していたデータの取得はできなかったが、照射面積を一定としたことで、従来よりばらつきの小さい応力分布を得ることができた。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜、TiCN 膜双方で表面側で応力が高く、基材側に向かって応力が減少する傾向が見られたが、従来の測定結果と一致しない部分もあり、さらに詳細な検討が必要と考えられる。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり（財）高輝度光科学研究所の廣沢氏、佐藤氏ならびに小宮氏、梅咲氏、利用支援室の方々には多大なご援助、ご協力を頂きました。この場を借りて謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 秋庭義明, SPring-8 講習会テキスト「放射光による応力評価」, p12-20, (2002)
- 2) 土屋 新、大鹿高歳、阿川 智、広沢一郎、佐藤真直, 日本材料学会第 138 回 X 線材料強度部門委員会研究討論会資料, p6-12, (2002)
- 3) S. Tsuchiya, T. Oshika, S. Agawa, I. Hirose, M. Sato, SPring-8 User Experiment Report, **11**, p110, (2003)
- 4) S. Tsuchiya, T. Oshika, S. Agawa, I. Hirose, M. Sato, SPring-8 User Experiment Report, **10**, p90, (2002)