

PVD コーティングの密着性におよぼす 工具鋼の硬さと一次炭化物の影響

Effects of Hardness and Primary Carbide in Tool Steel on Adhesion of PVD Coatings

三浦 滉大*1 館 幸生*2

MIURA Kodai and TACHI Yukio

1. 緒言

環境負荷低減（CO₂削減，省資源化）を推進する社会的背景から，金属加工分野の様相が変化している．例えば自動車骨格部品への超ハイテンの適用¹⁾，熱間成形から温間成形，あるいは冷間成形へのシフトが予測される．このような環境変化は，主に被加工材の高強度化をもたらし，金型への負荷を増大させる．これにより，金型寿命は低下し金型費のトータルコストアップにつながると考えられる．

このような環境変化に対し，金型材料開発に留まらず，発展の著しい表面処理（コーティング，窒化，ショットピーニングなど）との組合せを最適化することが重要である．表面処理と金型材料の組合せ最適化によって金型寿命の向上だけでなく，金型使用時の負荷を上げて加工工程を省略することも可能になると考えられる．

このような背景に基づき，本研究では表面処理の中でも多様な組成の成膜が可能で，その利用も増えてきている²⁾ PVD コーティングに焦点を当て，PVD 膜とその基材となる工具鋼の密着性に与える材料パラメータを検討した．

コーティングと材料の密着性については多くの研究が既に存在する³⁾⁻⁸⁾．その中でも市村らによる機械構造用鋼，ステンレス鋼，工具鋼，超硬（WC-Co）を基材とした時の密着性（スクラッチ試験で評価した臨界荷重 L_c ）に関する報告^{7),8)}に着目すると，基材の組織形態に依存せず L_c は主に基材硬さ（厳密には後述する複合硬さ）によって決まることが示唆される．一方で，イオンボンバード処理時に生じる一次炭化物（焼入時に固溶せずに残存した炭化物）とマトリクスの段差に起因して密着性が変化するという報告もある⁹⁾．基材の組織形態，特に本研究で着目する工具鋼の一次炭化物はコーティングとの密着性に影響を与えるのだろうか．一次炭化物が密着性に影響するのであれば，一次炭化物の制御は金型材料の設計指針になり，ユーザーサイドからは工具鋼の選択指針になり得る．したがって，前述の問いを考えることは材料メーカーだけでなく金型ユーザーにとっても重要であると考えられる．

上記の問いについて，工具鋼の種類と硬さを大きく変化させて，PVD 膜との密着性を評価した．ここで用いた評価指標は，比較強度評価として実績も多いスクラッチ試験¹⁰⁾

Table 1 Parameters of substrates and coatings.

Substrates	Substrate hardness (HRC)	Primary carbides in substrates	Volume fraction of total carbides vol %	Coatings	Coating thickness (μm)
SKD11	46.9 ~ 60.8	M ₇ C ₃	10	AlCrN	1.8~2.7
QCM [®] 8	49.4 ~ 62.1	M ₇ C ₃	5		1.6~2.4
QCM [®] 64-HARMOTEX [®]	57.7 ~ 64.2	M ₆ C, M ₇ C ₃	3		1.8~2.0
SPM [®] 23	63.4	M ₆ C, MC	13		1.9
SPM [®] 30(SKH40 equivalent)	64.9	M ₆ C, MC	13		2.1
SPM [®] R8	64.9	M ₇ C ₃ , MC	7		2.3
QCM [®] 8	62.2	M ₇ C ₃	5	TiN	4.1
QCM [®] 64-HARMOTEX [®]	64.2	M ₆ C, M ₇ C ₃	3		3.8
SKD61	51.7	MC	<1		3.1
SPM [®] R8	63.8	M ₇ C ₃ , MC	7		3.0
SKD11	46.0	M ₇ C ₃	10	CrN	4.8
QCM [®] 64-HARMOTEX [®]	63.4	M ₆ C, M ₇ C ₃	3		3.0
18Ni-Maraging steel	54.6	—	0		3.2
SPM [®] R8	64.7	M ₇ C ₃ , MC	7		2.8

*1 研究・開発センター 新商品開発室 商品開発2グループ

*2 研究・開発センター 新商品開発室 商品開発2グループ長

によって求めた L_c である。さらに、スクラッチ試験で評価した L_c を理論的に解析した市村のモデル⁶⁾⁻⁸⁾を用いて、膜と基材を複合体として考えた複合硬さ（文献には「複合硬度」と記載されているが、ここでは「硬さ」の表記で統一する）と L_c 位置における圧痕の深さ（臨界スクラッチ深さ δ_{cr} ）の2つのパラメータに分離し、一次炭化物の影響を考察した。この δ_{cr} は膜と基材の接合強度、あるいは膜の機械的強度に依存したパラメータ⁶⁾⁻⁸⁾であると提案されている。したがって、ここでは一次炭化物の影響を δ_{cr} の変化を通じて議論することになる。そして、3章の最後に本研究で得られた結論を用いて、金型材料の選択指針も合わせて示す。

2. 実験方法

Table 1 に本研究で用いた供試材を示す。基材工具として、冷間ダイス鋼 SKD11, QCM[®]8¹¹⁾, QCM[®]64-HARMOTEX^{®12)} (以降, QCM[®]64-H と略す), 粉末ハイス SPM[®]23, SPM[®]30 (SKH40 相当), SPM[®]R8¹³⁾ に加え, SKD61, 18Ni マルエージング鋼を用いた。AlCrN との組合せでは、冷間ダイス鋼の硬さを焼戻温度で調整し、複数の硬さ水準を用意した。一次炭化物の種類と体積率（焼入温度における平衡計算値）は Table 1 に示す。一次炭化物のサイズは定量的な評価を実施していないが、定性的な順位は粉末ハイス < QCM[®]8, QCM[®]64-H < SKD11 である。Fig. 1 (a) - (c) に SKD11,

QCM[®]64-H および SPM[®]R8 の反射電子像をマイクロ組織の一例として示す。Fig. 1 および Table 1 に示すように、硬さ、一次炭化物の種類、量、サイズが異なる複数の基材を用意し、それを調質した材料を 50 mm^w × 5 ~ 7 mm^t × 40 mm^l に加工後、50 × 40 mm の面を研削加工で仕上げた。表面粗さはいずれも Ra ≤ 0.02 μm であった。

研削加工した面に市販の AlCrN（膜厚 1.6 ~ 2.7 μm, 硬さ 3500 HV), TiN (3.0 ~ 4.1 μm, 2500 HV), CrN (2.8 ~ 4.8 μm, 2200 HV) をイオンプレーティング法で成膜した。膜厚はカロテスト法で測定した。

スクラッチ試験は CSR1000（レスカ製）を用いて、圧子半径 200 μm, 初期荷重 1 ~ 5 N, 最終荷重 121 ~ 205 N, 走査速度 10 mm/min の条件で実施した。Fig. 2 に示すように L_c は摩擦力が急激に立ち上がる荷重と定義した。後述するように、摩擦力から定義した L_c 位置では基材の露出が観察される (Fig. 8)。また、通常のスクラッチ試験に加え、被膜の損傷形態を確認するため、 L_c 近傍で試験を止める途中止め試験も実施した。

本研究では、 L_c を市村のモデルを用いて解析した。導出方法はここでは省略し、最終結果のみを以下に示す⁶⁾⁻⁸⁾。

$$L_c = 2\pi R\beta\delta_{cr}H_{cr} \quad (1)$$

ここで R はスクラッチ試験に用いた圧子の半径 (200 μm), β はスクラッチ試験条件で決まる定数 (ピッカーズ硬さで解析した場合は約 0.7⁶⁾), δ_{cr} は L_c 位置にお

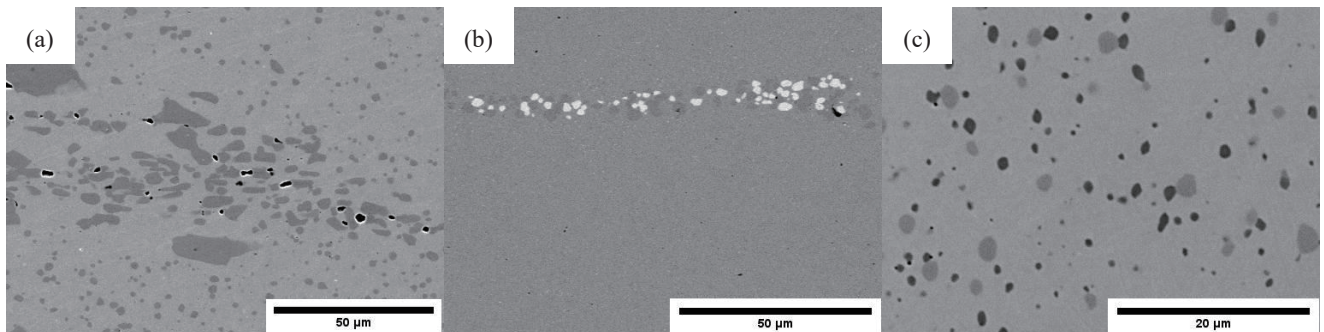


Fig. 1 Back-scattering images of tool steels, (a)SKD11, (b)QCM[®]64-H, (c)SPM[®]R8. Note that magnification of (c) is deferent of (a) and (b).

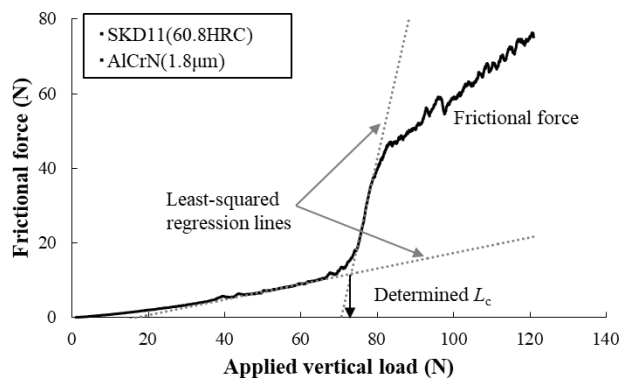


Fig. 2 Determination of critical load from frictional force curve of AlCrN on SKD11(60.8 HRC).

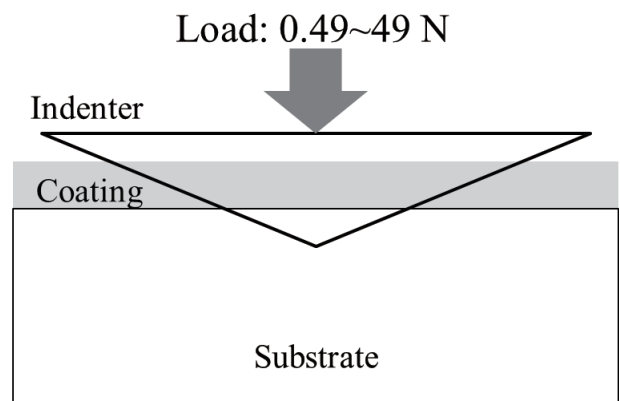


Fig. 3 Measurement of composite hardness.

るスクラッチ痕深さ、 H_{cr} は L_c 位置における複合硬さである。ここで市村のモデルを用いる利点は、膜の硬さ、膜厚および基材硬さの効果を複合硬さという統一したパラメータで表現できること、そして硬さのパラメータとは別に δ_{cr} を評価できることにある。前述したように、 δ_{cr} は膜と基材の接合強度、あるいは膜の機械的強度に依存したパラメータ⁶⁾⁻⁸⁾と提案されており、この値を鋼種ごとに比較評価することで一次炭化物の影響を検討した。なお、解析に際し、ピッカース試験機を用いて複合硬さの荷重依存性を求めた (Fig. 3)。詳細な解析方法^{7),8)}は省略する。

これらの評価に加えて、スクラッチ痕の外観観察およびFIB (Focused Ion Beam) で加工した断面観察も合わせて実施した。

3. 実験結果

3.1 臨界荷重の評価結果

Fig. 4 に異なる基材硬さにおける摩擦力曲線を示す。基材硬さの増加に伴い摩擦力が立ち上がる荷重は増加する。さらに Fig. 5 に摩擦力曲線から求めた L_c を基材硬さで整理した結果を示す。膜厚の影響を考慮していないため直線性は低いが、基材硬さの増加に伴い L_c は概ね増加する。また、 L_c の値は膜種で層別され、AlCrN と TiN は同

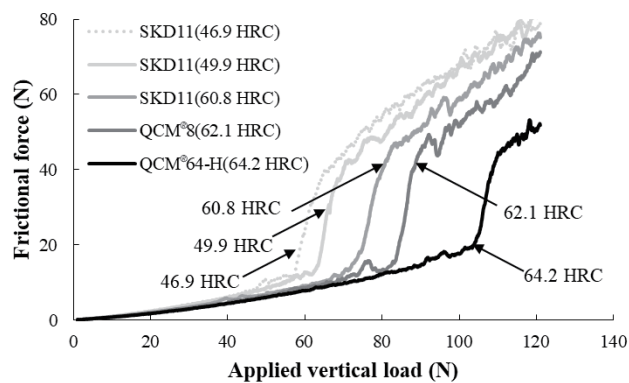


Fig.4 Frictional force curves of AlCrN on various substrates.

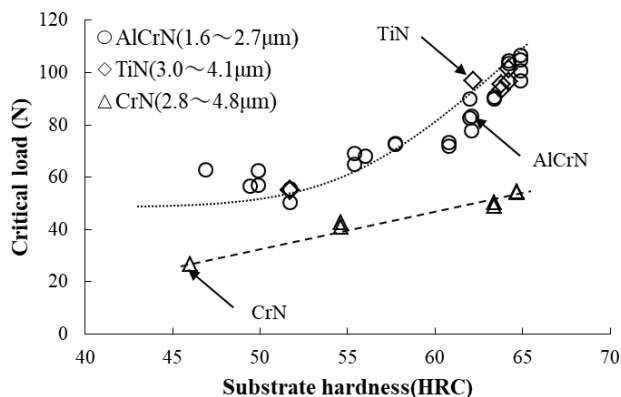


Fig.5 Relation between critical load and substrate hardness.

等レベルであるのに対し CrN の L_c は低い傾向であった。

なお、市村らの解析では⁶⁾⁻⁸⁾、AE (Acoustic Emission) 信号の立上りから L_c を定義している。事前検討において、AE 信号を用いた L_c の解析を試みた結果、Fig. 4 に近い関係が得られた。しかし、 L_c のばらつきが大きいことを理由に、ここでは L_c を摩擦力から定義した。AE 信号の立上る位置に観察される膜の損傷は主に微小な膜の「チッピング」であることを確認している。このチッピングはドロップレットといった膜の欠陥や表面粗さにも影響されると考えられる。したがって、複数の因子が入り込むため AE 信号から求めた L_c のばらつきが大きかったと考えられるが、AE 信号による解析については今後の課題とする。以降で述べる内容は、摩擦力から定義した L_c の挙動に基づいた結果であることに注意されたい。

3.2 臨界荷重の解析

基材硬さによる整理では膜の特性が考慮されていないため、複合硬さを用いた解析を行った。Fig. 6 に L_c と H_{cr} の関係を示す。式 (1) に示すように、 L_c は H_{cr} の原点を通る 1 次関数として表現され、実験結果もそのように整理できる。最小二乗法で求めた直線を比較すると、CrN の傾きが小さい。式 (1) によれば、この傾きの差は δ_{cr} の差である。

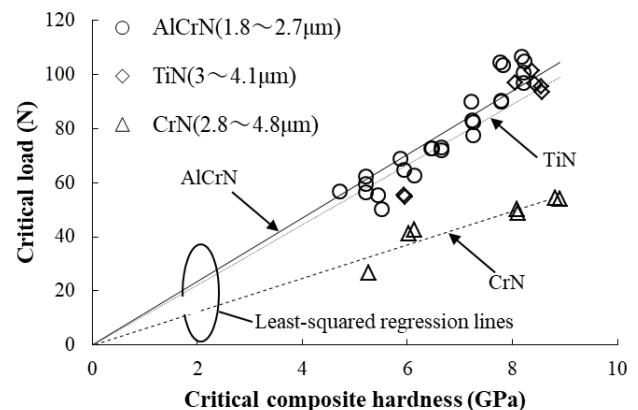


Fig.6 Critical load as a function of composite hardness.

Fig. 7 (a) (b) に測定した δ_{cr} と基材硬さの関係を示す。Fig. 7 (a) は膜種、(b) は鋼種で層別した結果である。Fig. 7 (a) からわかるように、CrN の δ_{cr} は AlCrN と TiN よりも浅い。一方で、鋼種で層別した結果 (Fig. 7 (b)) からは、明確な傾向は見られない。これらの結果から、 δ_{cr} は膜種に依存するが、鋼種、つまり、一次炭化物の種類、量、サイズ (Table 1, Fig. 1) には依存しないと考えられる。

なお、CrN の δ_{cr} が浅い理由の詳細は不明である。ここでこのデータの記載は省略するが、AlCrN や TiN と異なった膜の損傷形態であり、膜 - 基材界面ではなく離が観察された。これは S. J. Bull が報告している脆性的な破壊の 1 種、compressive spallation の形態に類似している¹⁴⁾。また、基材に依らず損傷形態は変化しなかった。このことから、今回用い

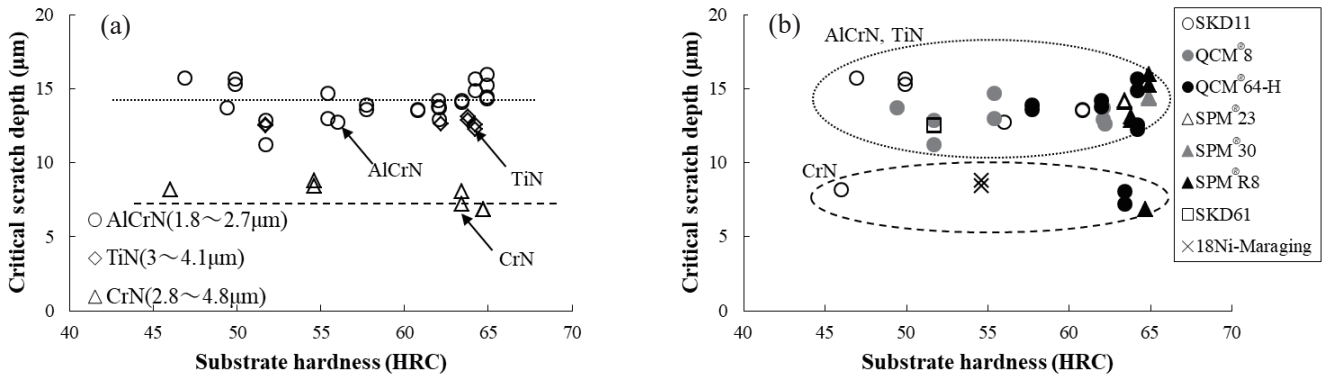


Fig.7 Relation between critical scratch depth and substrate hardness, (a) stratified by types of coatings, (b) stratified by types of substrate steels.

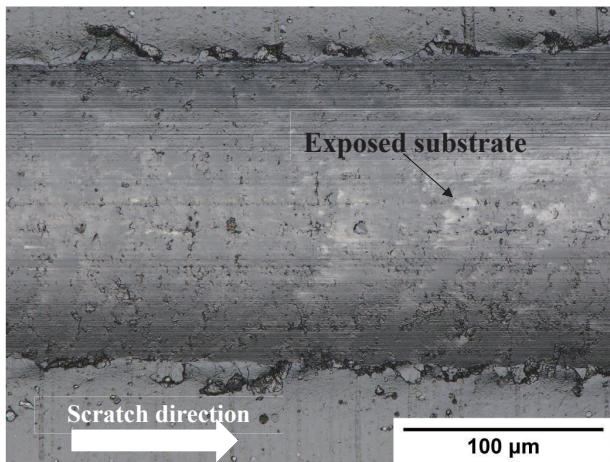


Fig.8 Typical example of scratch channel of AlCrN on QCM®8(62.1 HRC). Scratch direction is left to right on paper.

た CrN 膜の成膜方法に依存した性質（結晶配向性，機械的強度，残留応力など）に起因した現象であると想定している。

3.3 臨界荷重位置における AlCrN の損傷形態

3.2 節にて、 δ_c は膜種に依存するが一次炭化物の種類，量，サイズ (Table 1, Fig. 1) には依存しないことを示した。その理由を議論するため、 L_c 近傍における AlCrN の損傷形態を観察した。

Fig. 8 にスクラッチ痕 (QCM®8, AlCrN) の表面観察結果を示す。矢印で示す白色の箇所が基材 (QCM®8) が露出している。基材の露出が生じている箇所は主にスクラッチ痕の底であり，両脇の縁ではない。

Fig. 9 (a) - (d) に、 L_c 前後で途中止め試験した結果

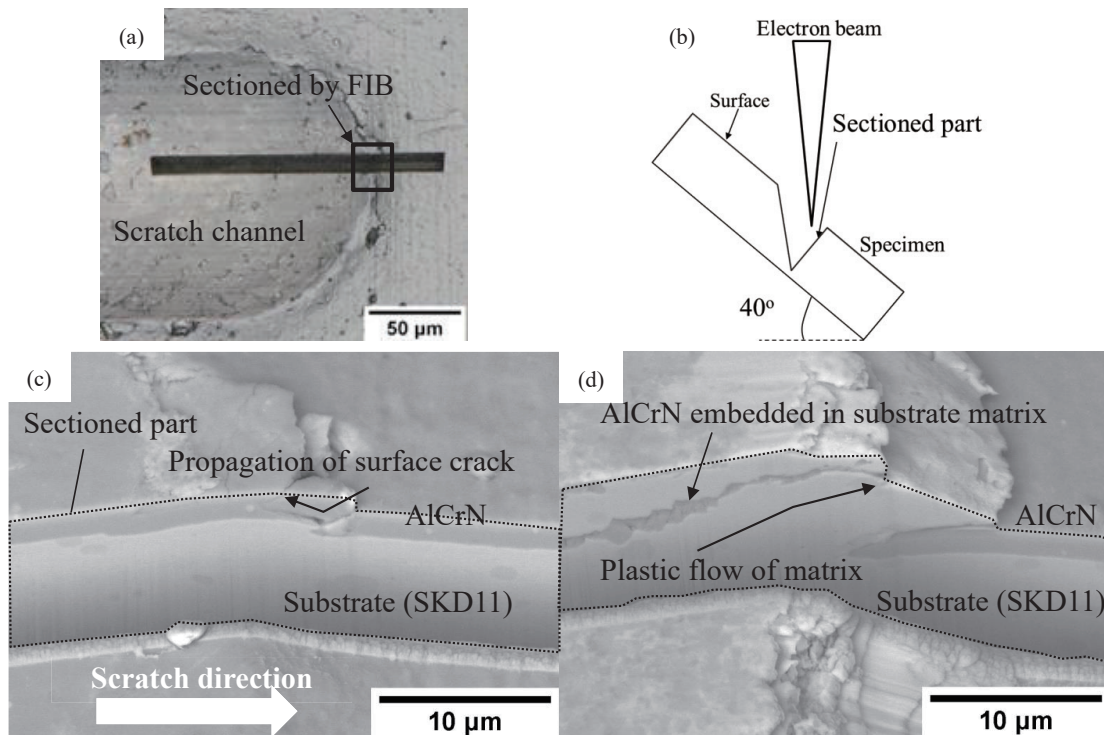


Fig.9 Failure modes of AlCrN on SKD11(60.8 HRC) at tip of scratch channels, (a) observed position sectioned by FIB, (b) schematic diagram of observation of sectioned part, (c) cross-section just before critical load, (d) cross section after critical load. Scratch direction is left to right on paper. Sectioned parts (indicated by dotted lines) in (c) and (d) are observed at 40° tilt by using FE-SEM.

を示す。Fig. 9 (a) の黒枠で示すスクラッチ痕の先端（圧子先端であった部分）をFIB加工した。Fig. 9 (b) に示すようにFIB加工した断面をFE-SEM内で40°傾けて観察し、その断面はFig. 9 (c) と (d) の点線で囲んだ部分である（点線部以外はスクラッチ痕の表面である）。Fig. 9 (c) は L_c の直前の様子を表わし、基材の露出が生じていない段階である。膜の損傷に着目すれば、膜のき裂は表面から内部へ進展している。ここで注目する点は、き裂は表面から膜の内部を進展するが、膜と基材の界面を進展していない点である。さらに、Fig. 9 (d) に、(c) の状態から5 N加えた場合の膜の損傷形態を示す。基材のマトリクスが大きく塑性変形し、膜の前方（紙面右方向）を覆うような形態となっている。Fig. 9 (c) および (d) を考慮すれば、 L_c 近傍では膜 - 基材界面ではなく離というよりも、マトリクスの塑性変形によって基材の露出が生じると考えられる。さらに、Fig. 9 (d) より、膜 (AlCrN) がマトリクス中に埋め込まれた状態も観察されている。膜 - 基材界面ではなく離という単純なモデルでは、Fig. 9 (d) の膜のマトリクス中への埋没は説明できない。したがって、 L_c 近傍の基材の露出は、基材マトリクスの塑性変形によって説明できると考えられる。そして、マトリクスの変形能に対し一次炭化物の影響は小さい（粒子分散強化量が小さい¹⁵⁾）ことから、結果として δ_{cr} は一次炭化物に依存しないと考えられる。

なお、早川らによるスクラッチ試験における膜 (DLC と TiN) と基材 (SUS440C) の有限要素解析によれば、膜のはく離に寄与する界面垂直応力および界面せん断応力は、いずれもスクラッチ痕の縁近傍で最大値を示す¹⁶⁾。この計算結果と本研究での基材の露出位置 (Fig. 8) の関係は一致しない。このような計算との差異は、膜の損傷形態の違いに起因するものであり、基材の露出が何に起因した現象であるかに注意する必要がある。

3.4 臨界荷重の鋼種間比較と金型材料の選択指針

以上の結果から、 L_c に対して複合硬さが最も重要なパラメータであると結論できる。そして、金型材料の面から考えれば膜種に依らず基材硬さの向上（高強度化）が重要である。Fig. 10 に、AlCrNについて鋼種間比較した結果を示す。SKD11以外の鋼種は、当社開発鋼の冷間ダイス鋼 QCM[®]8¹¹⁾、QCM[®]64-H¹²⁾ および粉末ハイス SPM[®]30 (SKH40 相当)¹³⁾ である。ここで注目するのは、QCM[®]64-Hの値である。従来開発鋼 QCM[®]8より硬さは2ポイントの増加であるが L_c は20 N向上する。この値は粉末ハイスの値と同等である。この比較からもわかるように、同等の硬さであればQCM[®]64-Hと粉末ハイスの間に L_c の違いはない。つまり、 L_c を金型寿命の指標とした場合、基材を64 HRCで使用する用途に対しQCM[®]64-Hは粉末ハイスなどの代替候補となり得る。QCM[®]64-Hはハイ

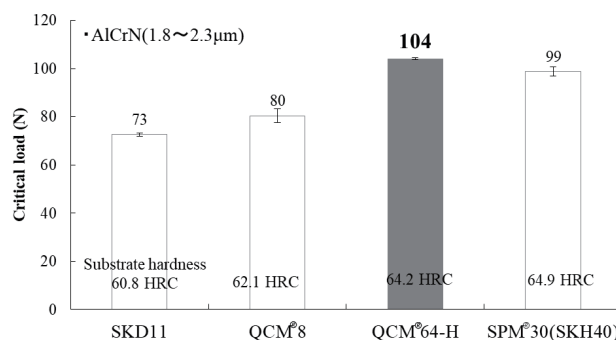


Fig.10 Critical load in AlCrN on high strength substrates. SKD11, QCM[®]8 and QCM[®]64-H are cold work die steel, while SPM[®]30 is powder metallurgy high speed steel.

スと比較し低合金で、かつ大気溶解材であるためハイスよりも安価でありながら、高強度・高じん性を両立した冷間ダイス鋼である。このような新しい高強度冷間ダイス鋼を選択することは、金型ユーザーのコストパフォーマンスの向上に繋がると考える。実際に、QCM[®]64-HをSKH51の代替として用いた場合、同等以上の金型寿命 (SKH51に対し2倍) を達成した例もある¹⁷⁾。

なお、ここで述べたのはあくまで金型材料の選定指針であり、被膜の選定指針ではない。そのため、金型の使用環境に応じて、被加工材と被膜の摩擦係数や耐酸化性などのパラメータに基づいて被膜を選定する必要がある。

4. 結言

硬さおよび一次炭化物の種類、量、サイズの異なる水準の工具鋼と、スクラッチ試験の臨界荷重 L_c の理論を用いた解析を組み合わせ、PVDコーティングと工具鋼の密着性に与える一次炭化物の影響を詳細に検討した。その結果を以下に示す。ただし、以下の記述は摩擦係数から定義した L_c の挙動に基づいた結果である。

- (1) 基材硬さの増加に伴い L_c は増加した。市村らの提案するモデルで表されるように L_c は複合硬さ（膜の硬さ、膜厚および基材硬さを考慮した硬さ）の一次関数として表現できる。
- (2) 臨界スクラッチ深さ δ_{cr} は基材の鋼種に依らず概ね一定であった。言い換えると、一次炭化物の種類、量、サイズが大きく異なっても δ_{cr} は変化しない。
- (3) L_c の損傷状態である「基材の露出」は膜のはく離によって生じるというより、基材マトリクスの塑性変形によって生じる。
- (4) δ_{cr} は一次炭化物の影響を受けないため、 L_c に対し複合硬さが最も重要なパラメータであると結論できる。そして、金型材料の観点から、膜種に依らず基材硬さの向上（高強度化）が重要である。したがって、高い硬さを有する工具鋼の選択に際し、高速度

工具鋼のような高価な材料だけでなく、QCM®64-HARMOTEX®といった高強度冷間ダイス鋼を選べば、コストパフォーマンスの向上が期待できると考える。

参考文献

- 1) NIKKEI MONOZUKURI, 3 (2022) , 36-37.
- 2) 山下広, 特殊鋼, 66 (2017) 3, 39-41.
- 3) A. J. Perry, Surface Engineering, 2 (1986) 3, 183-190.
- 4) P. A. Steinmann, Y. Tardy, H. E. Hintermann, Thin Solid Films, 154 (1987) , 333-349.
- 5) P. J. Burnett, D. S. Rickerby, Thin Solid Films, 154 (1987) , 403-416.
- 6) 市村博司, 池永勝, 薄膜の基礎と応用, 日刊工業新聞社, 2005.
- 7) H. Ichimura, A. Rodrigo, Thin Solid Films, 126 (2000) , 152-158.
- 8) 市村博司, 石井芳郎, 表面技術, 52 (2001) 1, 110-115.
- 9) 國次真輔, 中西亮太, 余田裕之, 村岡賢, 表面技術, 64 (2013) 12, 677-681.
- 10) 熊谷泰, 西口晃, 金属表面技術, 37 (1986) 9, 575-579.
- 11) Sanyo Technical Report, 1 (1994) 1, 69-70.
- 12) Sanyo Technical Report, 26 (2019) 1, 70-71.
- 13) 山陽特殊製鋼(株), 金属粉末・粉末成形品カタログ.
- 14) S. J. Bull, Surface and Coatings Technology, 50 (1991) , 25-32.
- 15) 高木節雄, まてりあ, 36 (1997) 7, 675-679.
- 16) 早川郁夫, 森広行, 三井正法, 中村保, 田中繁一, 塑性と加工, 52 (2011) 610, 1181-1186.
- 17) 三浦滉大, 第23回塑性加工連合講演大会コマーシャルセッション, (2022) , <https://confit.atlas.jp/guide/event/jstp73/static/commercial>.