ハードマテリアルの最近の開発動向 および今後の課題*

Recent Development Trend and Future Challenge of Hard Material

長田 晃**
Akira OSADA

Key words hard material, cutting tool, cermet, CVD, PVD, PCD, PCBN

1. はじめに

超硬合金、サーメット、超高压焼結体等のハードマテリアル（硬質材料）は切削工具、耐磨耗工具・部品、鉱山土木工具等に使用され、用途に応じ最適材料が使い分けられている。ここ数年、資源・環境・エネルギー問題は世界的な課題としてその重要性および緊急性が一段と高まっており、ハードマテリアルの開発にも大きな影響を及ぼしている。ハードマテリアルとして最も使用量の多い超硬合金の主成分は炭化タングステン（WC）であり、原料であるタングステン（W）の生産・供給の約9割は中国に依存しているため、その安定確保は業界における喫緊の課題である。このため、Wの使用量低減技術および代替材料の開発は、2007年度より実施の経済産業省・NEDO（（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構）の「希少金属代替材料開発プロジェクト」にも採択され国家プロジェクトとしての取り組みが行われている。

一方、ハードマテリアルの使用用途の7割以上を占めるのは切削工具である。切削加工はものづくりに欠かせぬプロセスであり、近年では高速・高能率加工や高精度加工への取り組みが従来にも増して精力的に行われている。また、材料の高強度化、金型材の直彫り加工、鉛フリー化等、被削材は難削化の傾向にある。これらの市場ニーズに応え、世界的な課題を解決していくため、先進的なハードマテリアルの開発やそれを応用した新しい切削工具の開発がますます重要になってきている。

ここでは切削工具用を中心にハードマテリアルの概要をまとめるとともに、最近の研究開発動向や今後の課題につ

いて展望する。

2. 切削工具市場とハードマテリアル

切削工具の世界市場は2000年代半ばにおいて年間約100億ドルの規模と想定され、年率5%程度で成長し、北米、欧州、日本を主としたアジア地区がそれぞれ3割程度を占める状況であった¹⁾。その後、世界同時不況の影響を大きく受けたが、現在の総市場は不況前の規模に戻りつつあると思われる。しかしながら、その市場構成は中国やインド等の新興国市場の急速な拡大等を背景に大きく変化してきている。これら市場の変化は、今後のハードマテリアルの研究開発にも少なからず影響を及ぼすものと思われる。

切削工具用のハードマテリアルには、単結晶や焼結体のダイヤモンド、cBN（立方晶窒化ほう素）焼結体、アルミナ（ Al_2O_3 ）系や窒化珪素（ Si_3N_4 ）系のセラミックス、炭窒化チタン（TiCN）基サーメットやWC基超硬合金等が用途に応じ使用されている。これらハードマテリアルに求められる特性として特に硬さと靱性が重要であるが、一般に硬さと靱性は相反する特性であるため、図1の概念図に示されるように各材料は図中右下がりの線上に分布している。したがって開発の目標は、材料特性を図1の右上の

図1 各種ハードマテリアルの位置付け

*原稿受付 平成22年9月17日

**三菱マテリアル株式会社中央研究所薄膜材料研究部（茨城県那珂市向山1002-14）

長田 晃

1985年東京大学工学部金属工学科卒業。工学博士。1985年三菱金属（株）〔現：三菱マテリアル（株）〕入社。中央研究所薄膜材料研究部部長。CVD法およびPVD法を利用した薄膜材料および各種硬質材料の研究開発に従事。

図2 各種ハードマテリアルの位置付け

方向へと向上させることである。図2に国内におけるインサート生産量の材料別推移（国内）を示す²⁾。総量は世界同時不況の影響で大きく変動しているが、材料別の比率を見るとコーティング材料の伸びが著しく、最近では70%を大きく超えている。これは、表面のハードコーティングにより靱性低下なしに耐磨耗性を大幅に向上できるからである。このため超硬合金をはじめサマーメットやcBN焼結体など、さまざまなハードマテリアルへコーティングの適用が進んでいる。

被削材や加工形態の変化・進展に伴い重要性が高まっているハードマテリアルとしてダイヤモンドやcBN焼結体が挙げられる。自動車や航空機の軽量化のためアルミニウム合金に加えCFRP（Carbon Fiber Reinforced Plastics：炭素繊維強化プラスチック）の使用量急伸が予想されるが、これら非鉄系材料の加工にはダイヤモンド焼結体やダイヤモンドコーティングが欠かせない。また、焼入れ鋼の加工では研削加工の切削化が進んでおり鉄系の難削材加工や高精度加工等に最適な材料としてcBN焼結体の需要も今後大きな伸びが期待される。

3. サマーメット

3.1 超硬合金代替材料としてのサマーメット

超硬合金は硬さと靱性や熱衝撃性等をバランスよく兼ね備えており、1920年代に開発・実用化されて以降、各種のハードマテリアルが開発された後も、その汎用性を上回るものは現れていない。しかしながら、冒頭で述べたようにWの使用量低減は喫緊の課題であり、代替材料として最も期待される材料の一つがサマーメットである。

サマーメットは、主成分である硬質相が炭化チタン（TiC）やTiCNからなりこれらをニッケル（Ni）やコバルト（Co）等の金属で結合した材料で、一般的に超硬合金と比べ耐磨耗性に優れるものの耐欠損性に劣る。このため一般に、比較的負荷の低い鋼の仕上げ旋削加工等に使用されている。

3.2 サマーメットの最近の開発動向

超硬合金と比べサマーメットは耐欠損性に劣るが、その主な原因の一つとして熱衝撃に弱く熱亀裂が発生しやすいことが挙げられる。このため、刃先に高い熱的および機械的負荷がかかる切削、例えば送りや切込み量の多い粗加工や湿式加工、ミーリング加工等では切刃に熱亀裂やチッピングが発生しやすくサマーメットの使用は困難である。最近の開発事例として、熱亀裂の発生と進展を抑制し耐欠損性を向上させたサマーメットがあるが、ここでは硬質相を結合する金属相を特殊合金化することで熱伝導性を向上させるとともに硬質相との結合力を高め破壊強度を向上させている。また、合金粒度と組織を最適化することで従来と比べ熱亀裂が進展しにくい構造にしている。冒頭で紹介した「希少金属代替材料開発プロジェクト」においてもサマーメットの破壊靱性値と熱伝導率の向上を目指し新規固溶体粉末の使用による硬質相構造の均質化や高熱伝導相を効果的に残留させる等の取り組みが行われている³⁾。

代替材料開発には、サマーメットそのものの開発に加えコーティングの開発も重要であり、成膜温度の関係で現在はサマーメットに適用されていない化学蒸着（CVD：Chemical Vapor Deposition）法による Al_2O_3 を被覆可能とする技術の開発が必要である。ハードコーティングとしての Al_2O_3 は一般的にはCVD法により1000℃以上の高温で成膜されるが、サマーメットを基体とした場合は基体成分の皮膜中への拡散等により皮膜、基体共に変質・劣化する。このため、低温化のためにレーザーCVD法を用いた Al_2O_3 成膜技術の開発が進められている³⁾⁴⁾。

4. セラミックコーティング

4.1 ハードマテリアル用のコーティング技術

現在、切削工具用コーティングの成膜方法として実用化されているのは、CVD法と物理蒸着（PVD：Physical Vapor Deposition）法の2種類である。CVD法によるコーティングの実用化は1969年のTiCコーティング超硬合金の発売に始まり、その後、窒化チタン（TiN）、TiCN、 Al_2O_3 等のコーティング技術が開発された。また、PVD法によるコーティングとしては1980年代初めにTiNの単層コーティングが発売され、その後1990年代に、窒化チタンアルミニウム（（Ti, Al）N）をはじめとする多元系の窒化物コーティングが実用化されている。現在では、インサート、ドリル・エンドミルなど各種工具へ幅広く適用され、切削工具用ハードマテリアルの主要材料となっている。

4.2 CVD法によるコーティングの開発動向

4.2.1 TiCN成膜技術

図3に切削工具用コーティング技術の変遷を示す。CVD法においては1990年代初め以降にMT（Moderate Temperature：中温）CVD法によるTiCN成膜技術とその関連技術の開発・実用化が急速に進んだ。MTCVD法によるTiCNの成膜には原料ガスとしてアセトニトリル（ CH_3CN ）などの有機CN化合物が使用され、メタン

図3 切削工具用コーティング技術の変遷

(CH₄)や窒素(N₂)などを使用する従来の熱CVD法(HT(High Temperature)CVD法)と比べ比較的低温の700~900℃で成膜が可能である。MTCVD法によるTiCNの断面組織は、図3右上側に見られるように柱状あるいは繊維状を呈する。また、HTCVD法と比べ比較的低温で成膜されることから基体である超合金の変質が少なく、皮膜に発生する引張残留応力も低くなる。これら特徴的な組織形態と基体の変質抑制、引張残留応力の低減等による効果で基体および皮膜の強度が著しく改善された。このためMTCVD法によるTiCNの実用化以降、皮膜厚さは大幅に増加しており、最近では20μmを超えるものも現れている。TiCNの改良はその後進められ、組織の微細化や積層化等の各種構造制御によりさらなる性能向上が図られてきている。

4.2.2 Al₂O₃成膜技術

Al₂O₃には結晶構造の異なる多型が存在するが、切削工具用としてはα-Al₂O₃とκ-Al₂O₃の2種類が実用化され用途に応じて使い分けられている。α-Al₂O₃は高温での安定相であり、高温での硬さや耐酸化性、化学的安定性などに優れるため、切削工具用としては一般的にはα-Al₂O₃が有効である。しかしながら応用の際には、TiCやTiCN等の下部層との付着強度を得にくく、成膜時に結晶が粗粒化しやすいといった量産上の課題がある。これら課題の解決策として、Al₂O₃と下部層との界面には数10~数100nm程度の各種の中間層が使用されている。中間層による、付着強度の改善にともないTiCN同様Al₂O₃においても厚膜化が進んでいる。最近では、中間層物質の開発だけ

でなく中間層の結晶組織や多層構造、成長方向での組成変化等、ナノオーダーの領域での各種制御技術の開発が進められている。これはAl₂O₃下部の中間層が界面の付着強度だけでなくAl₂O₃の結晶型や結晶方位、微細組織等にも大きな影響を及ぼすためである。Al₂O₃の切削性能は結晶方位や微細組織により大きく変化することが確認されており⁵⁾⁶⁾、これらの制御技術は今後の開発の最重要課題の一つである。

4.3 PVD法によるコーティングの開発動向

PVD法は成膜温度が室温から500℃程度とCVD法と比べ比較的低温で成膜でき、基体に与える影響が少ないことから超合金に限らず高速度鋼やサーマット、セラミックス、cBN焼結体などさまざまなハードマテリアルへ適用が可能である。その汎用性の広さから、特にドリルやエンドミル等のソリッド工具を中心に年々使用量が増加している。切削工具用には、高いイオン化率が得られ蒸気圧の異なる2種以上の金属を同時に加熱蒸発させることが可能なAIP(Arc Ion Plating)法が用いられる場合が多く、(Ti, Al)Nも主としてAIP法により成膜される。2000年代には、(Ti, Al)Nの硬さや耐酸化性をさらに上げることを目的に、Ti, Alに加えSiやCrを添加することやTi, AlのいずれかをSiやCrで置き換えた皮膜などの開発・実用化が進んだ。図3右下側に示すように、最近ではコーティング物質の開発に加え皮膜の微細組織構造や積層構造をナノオーダーで制御することによる特性向上についてもさまざまな開発が行われている。

AIP法の欠点として、アーク放電の際にターゲットか

ら飛び出る溶融金属粒子が未反応のまま粗大粒子（マクロパーティクル）として皮膜内部に取り込まれたり、表面に付着したりすることが挙げられる。このため、溶融金属粒子が基体に到達しないようにする工夫や溶融金属粒子の発生自体を抑える等の改善が行われている。また、AIP法に比べマクロパーティクルの発生が少ないマグネトロンスパッタリング法による皮膜開発も進められ、スパッタリング法の欠点であったイオン化率の低さを改善したアンバランスマグネトロンスパッタ（UBMS）法の開発や付着強度の改善等により工具用途での実用化が進んでいる。最近では高出力パルス電源により、さらなるイオン化率の向上を目指したHIPIMS（High Power Impulse Magnetron Sputtering）法による開発も盛んに行われている。スパッタリング法では、 Al_2O_3 等の各種酸化物や硼化物など絶縁性の皮膜も比較的容易に成膜可能であり、これらの皮膜も次第に実用化されていくものと思われる。

5. ダイヤモンドおよびcBN系ハードマテリアル

5.1 ダイヤモンド焼結体（PCD）およびダイヤモンドコーティング

切削工具としてダイヤモンドが有効であるのは、主としてアルミニウムや銅合金などの非鉄金属材料、CFRPやMMC（Metal Matrix Composite）などの複合材料の加工である。とりわけアルミニウム合金やCFRPは、車両軽量化のための代替材料や今後の成長産業である航空機用の材料として、その使用量の大幅な増加が見込まれる。

ダイヤモンド焼結体（PCD: Poly Crystalline Diamond）は、これら非鉄金属や非金属材料の切削で優れた耐摩耗性を示し、これら材料の高精度、高能率加工に活用されている。最近の開発例として、バインダーを含まない微粒のダイヤモンドのみからなる多結晶体があり⁷⁾、単結晶を凌駕する硬さや強度を有するため、次世代の高性能切削工具として有望である。別の取り組みとして MgCO_3 等の非金属助剤を利用した焼結法を利用することで硬さや耐熱性を向上させた焼結体も開発されており⁸⁾、難削性の高いMMC材の加工での有効性が確認されている。両プロセスとも実用化の進展に向けた量産課題の早期解決が期待される。PCDを切削工具として使用する場合は、ドリルやエンドミル等の複雑形状の切刃にPCDをいかにして適用するかが最大の課題となる。つまり、複雑形状の切刃に応じたPCD素材の焼結技術や研磨技術等の生産技術開発が重要である。

PCDの適用が難しい複雑形状の切刃を有する切削工具においては、ダイヤモンドコーティングが有効となる。ダイヤモンドコーティングは切削工具としての実用化から20年程度が経つが、切刃の信頼性やコストパフォーマンスの点で十分な評価が得られておらず、その使用範囲は限定的である。今後の適用範囲拡大に向けた開発課題としては、上記PCDとの競合という観点で、より一層の信頼性向上、具体的には皮膜剥離やチッピング等の異常損傷の防

止が第一に挙げられる。このためには付着強度の改善や結晶粒の粗大化抑制による皮膜表面の平滑化などが必要である。また、再研磨性という点では使用後の除膜および再コーティング技術の開発も重要と考えられる。

5.2 cBN焼結体（PCBN）

cBN焼結体（PCBN）は、ダイヤモンドと比べ鉄系材料との反応性の点で優れた特性を有するため、PCDが適用できない鉄系の高硬度材や焼結合金等の難削材加工用のハードマテリアルとして、その使用量は年々増加している。特に、鋳鉄製エンジンブロックや、ギヤ、シャフト、ベアリングなどの焼入れ鋼の切削加工に欠かせぬ材料である。

これら被削材の加工においても高速・高能率化や高精度化は今後も一層進むと考えられ、他のハードマテリアルと同様にPCBN工具にもより強靱で高い熱伝導率を有する材料の開発が望まれる。最近では、cBN含有量の増加（結合材の低減）、構成粒子の微粒化や構成粒子界面の強度向上等の開発が進められている。また、PCBN自体の性能向上とともに、耐熱性や潤滑性向上を目的としたPCBNへのコーティング技術の開発も重要と考えられる。

6. おわりに

ハードマテリアルは、1920年代の超硬合金の実用化に始まり1950年代のサーメット、1970年代のコーティング超硬合金、窒素含有サーメットの実用化等、80年以上の永きにわたり精力的な研究開発が継続的に行われ大きな進歩を遂げてきた。その間、各種の先進ハードマテリアルがその時々さまざまな要求に応え課題を解決することで産業の発展に大きく寄与してきた。しかしながら、希少資源である原料金属の使用量削減のための代替材料開発、新興国の急成長や CO_2 排出量規制にともなう市場変化に即したハードマテリアルの開発等、現在も多く課題に直面している。今後さらに、先進的なハードマテリアルやプロセスの開発が行われ実用化が進むことで、これまで以上に産業の発展に貢献していくことを期待したい。

参考文献

- 1) Cutting Tools-World Markets, End-Users & Competitors: 2005-2010, DEDALUS CONSULTING, (2005).
- 2) 超硬工具協会統計.
- 3) 松原秀彰, 山口哲央: 希少金属代替材料開発プロジェクト, 金属, **79**, 12 (2009) 1081.
- 4) H. Kadokura, A. Ito, T. Kimura and T. Goto: Moderate Temperature and High-speed Synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Films by Laser Chemical Vapor Deposition Using Nd: YAG Laser, Surf. Coat. Technol., **204** (2010) 2302.
- 5) A. Osada, E. Nakamura, H. Homma, T. Hayahi and T. Oshika: Wear Mechanism of Thermally Transformed CVD Al_2O_3 Layer, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **24** (2006) 387.
- 6) S. Ruppi: Enhanced Performance of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Coatings by Control of Crystal Orientation, Surf. Coat. Technol., **202** (2008) 4257.
- 7) 角谷均, 入船徹男: 高硬度ナノ多結晶ダイヤモンドの合成と特徴, NEW DIAMOND, **22**, 3 (2006) 6.
- 8) 赤石實: 耐熱ダイヤモンド焼結体の高圧合成, セラミックス, **32**, 6 (1997) 461.