

平成31年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「新機能PVDコーティング皮膜の工具への高度化処理技術と
水素バリア機能膜の技術開発」

研究開発成果等報告書

令和2年3月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 株式会社信州TLO

目 次

第1章	研究開発の概要	
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	7
1-3	研究概要	9
1-4	当該研究開発の連絡窓口	9
第2章	本論（研究開発の詳細）	
2-1	サブテーマ【1】 皮膜と基材との密着性を高める前処理技術の課題への対応	10
2-2	サブテーマ【2】 工具へのコーティング性能を高める新合金窒化物皮膜と多層膜、超多層膜の開発課題への対応	13
2-3	サブテーマ【3】 水素透過性を低減可能な膜種の選定と汎用ステンレス鋼への効果検証の課題への対応	17
最終章	全体総括	
3-1	最終目標に対する達成度と課題	20
3-2	事業化の展開について	20

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究の背景

【高度化指針における課題及びニーズ】

(七) 表面処理に係る技術に関する事項

1 表面処理に係る技術において達成すべき高度化目標

(3) 川下分野横断的な共通の事項

① 川下製造業者等の共通の課題及びニーズ

ア. 高機能化

ウ. 新たな機能の発現

本研究開発における主要な技術テーマは、金属加工における工具・金型の硬度、耐熱性、耐摩耗性、摺動性などの向上を目指した表面改質加工と、金属表面に水素バリア性をもった皮膜を形成することで、一般的な材料を水素ステーション用機器に適用することを目指す。

工業製品のものづくりにおいて、グローバル化を含めた競争に勝ち残るためには、加工技術の高精度化、高品質化を図る一方で、加工費の低減によるコスト削減が川下製造業者では常に求められている。例えば、金属部品や金型のフライス切削加工、穴開け切削加工などの加工コスト(材料費は除く)は、工具費 5%、管理費 25%、加工費 70%となっている。すなわち、加工時間を半減すると、加工コストが 35%削減となる。加工時間を短縮するためには、高速、早送り切削加工による加工時間の短縮が課題となる。また、加工工程を減らすためには、いかに後処理工程を減らすことができるか課題となる。いずれの場合も切削温度が著しく上昇し、工具の摩耗・損傷は避けられない。このような過酷な環境で安定した切削加工が行えるように、工具摩耗が少なく、耐熱性に優れたコーティング技術、材質が求められている。具体的には、表 1-1 に示すようなニーズが、川下企業から岡谷熱処理工業に寄せられている。これらは寄せられるニーズのごく一部であり、多くの企業から同様な要望が来ている。

切削工具などの耐摩耗性向上のために、PVD(Physical Vapor Deposition)コーティングされた工具が実用化され、新しい硬質皮膜が開発されている。しかしながら、最近の切削工具は硬さの広範囲領域、特に焼入れ高速度工具鋼など硬い鋼材や、耐熱合金やチタン合金など熱伝導率が低いため刃先先端の温度上昇が高くなるなど、より厳しい過酷な使用条件に耐えうる特性の優れた PVD コーティング皮膜が川下企業から求

表 1-1 川下企業からの代表的なニーズ(一例)

企業・業種(分野)	ニーズ概要
大手機械加工メーカー(工作機械分野)	加工時間を短縮化するため、工程改善に取り組んでいるが、工具の交換等段取り替え頻度が高いため、工具の長寿命化に役立つコーティング皮膜の導入を要望している。他社皮膜に対する優位性の提示を希望。
中堅金型メーカー(自動車分野)	放電加工時に付着する油の洗浄工程を省略したいが、ドライ切削に耐え得るコーティング皮膜はないか。
中小プレス加工メーカー(自動車分野)	超硬金型を鏡面仕上げすることにより研磨工程を省略したいが、切削工具の強度が不足しており金型への直彫りができない。
中堅航空機部品メーカー(航空宇宙分野)	CFRP 加工において、工具刃先の早期摩耗に加えて、アンカットファイバーやデラミネーションといった不良が課題となっている。(図 1-1 のとおり)

められている。また、CFRP なども図 1-1 に示すような課題あり、最適なコーティング皮膜が要望されている。

同様のことが、プレス加工工程でもあげられる。株式会社スギムラ精工(川下製造業者)では、打ち抜き型、しごき型などに PVD コーティングを施しているが、ギアロック部品などは 2 万回に 1 回メンテナンスを行うなど、15 回/月チェックを要している。また金型ダイ、パンチの寿命向上は製品の精度、品質、コストにも直結するため、素材性能を高める

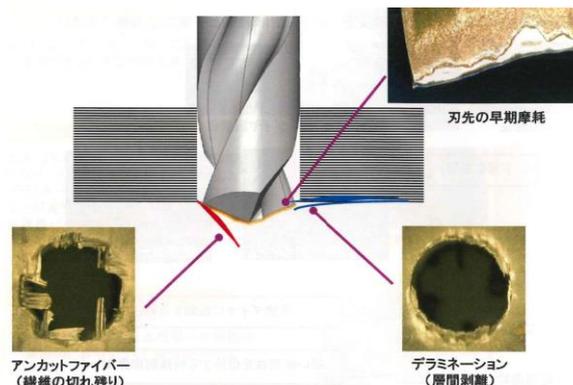


図 1-1 CFRP 加工の課題

高める硬質コーティング皮膜や密着性を高める前処理技術が求められている。ここでは、切削加工と性質の異なる皮膜材質が必要となるが、プレス用コーティング皮膜として必要な基本的特性の把握と、量産品実機でのデータ収集とフィードバックが、より性能特性が優れたコーティング皮膜の開発につながる。

一方、もう一つの場面は、水素バリア機能膜に関してであり、川下産業は産業機械産業、自動車製造業に相当する。CO₂ フリー・水素サプライチェーンの確立と水素エネルギー社会の実現のために、水素ステーションや FCV(燃料電池車)などの高圧水素ガスに晒される金属部品の水素脆化による部品の安全性低下を防ぐことが求められている。

様々な規制の中で、高圧水素ガスに晒される部材はステンレス系、特に SUS316L 材の使用が推奨されている。その理由は一般的な鋼材は水素ガスに晒されると数 ppm から 10ppm オーダーで水素が材料に侵入し、硬い金属組織相の強度や靱性を劣化させる水素脆化という現象が生じ、材料の割れや破壊に至る危険がある。そのため、そのような現象の影響を受けにくい材料を使用せざるを得ない状況である。水素ステーション用の熱交換器を製造しているオリオン機械株式会社(川下製造業者)ではニッケルリッチの SUS316L 材の伝熱セパレータを使用している。しかしながら、コストや利便性を考慮すると汎用ステンレス鋼 SUS304 材や、高強度ステンレス鋼 SUS304N2 材なども適用したい要望がある。そのためには、水素脆化に対する安全性の観点から、水素バリア性がある TiN などに代表される PVD コーティング皮膜を適用することが求められている。

工具用のコーティング皮膜は、川下企業のコストダウンや納期の短縮化のために使用条件が過酷となり、従来の PVD コーティング皮膜では対応が困難となっている。また、皮膜のみならず、基材との密着性を従来以上に高める技術開発が求められている。従来技術では、ラジカル窒化あるいはショットピーニングにより基材表面に圧縮応力を付加してコーティング皮膜との密着性を改善しているが、基材表面が粗くなり、微細な凹凸が付与されるため、平滑な表面にコーティングが出来ないなど使用が限定される課題があった。一般的な PVD コーティングは処理温度が 500°C 程度であり、合金工具鋼、ダイス鋼、ハイス鋼、超硬合金等に適用が限定されていた。また、ばね用ベリリウム銅など 300°C 前後で時効硬化する材料には適用できる膜種も限られている。これについては日本碍子(株)からの要望がある。

水素バリア機能性膜は、研究例に限られるが、SiC、BN、TiN 皮膜についてのデータが得られている。しかしながら他の材質や、多層膜、超多層膜等についての実験がなされていない。いずれも、基材の SUS316L 材よりも 1 桁から 2 桁ほど水素バリア性は向上しているが、汎用のステンレス鋼 SUS304 材など基材の違いのデータも得られていない。このテーマも安全性の観点から密着性を高める前処理技術を活用する必要がある。

(2) 研究の目的

岡谷熱処理工業(株)のような熱処理・表面改質を専業とする企業は素形材産業の一つではあるが、川上が鉄鋼業、非鉄金属業、川下が産業機械産業、自動車製造業、情報通信機器産業にあたる川中産業に位置づけられる。

同じ素形材産業の川中産業である金型、金属プレス産業が川下産業となる。切削などの金属加工や金型製造においてコスト削減を達成するためには、工具の高性能化、後処理工程の省略などによる加工時間の短縮、工具の長寿命化によるメンテナンス工数の削減、工具の長寿命化、高精度維持による工具のコストダウンが求められている。

また、プレス加工でのコスト削減では、金型の長寿命化によるメンテナンス工数の削減や、金型の長寿命化、高精度維持による金型のコストダウンがもとめられている。

このためには、工具や金型の表面を改質し、硬度、耐熱性、耐摩耗性、摺動性などの向上や凝着性の低減などが必要であり、皮膜と基材との密着性を高める前処理技術の開発と、コーティング性能を高める新合金窒化物皮膜と多層・超多層膜の開発を行う。

もう一つは、水素ステーションの施設コストを低減するために、従来の耐水素用の高価な鋼材に替わって、汎用ステンレス鋼 SUS304、高強度ステンレス鋼 SUS304N2 などに水素バリア機能膜を適用することで、施設機器のコスト低減に寄与する。

(3) 研究の目標

【高度化指針で定める高度化目標】

(七) 表面処理に係る技術に関する事項

1 表面処理に係る技術において達成すべき高度化目標

② 上記を踏まえた高度化目標

ア. 当該技術が持つ物理的・化学的な諸特性の向上

エ. 新たな機能の発現

工具用被覆膜として、より高性能な PVD 皮膜を開発する。備えるべき特性として耐熱性、耐摩耗性・耐擦傷性・耐焼付性、低摩擦化、密着性を従来以上に高め、被覆膜の長寿命化を実現し、川下企業の生産性、コストダウンに寄与することを目標とする。また、難削材用の特殊コーティングとしての活用を図る。

水素バリア機能膜は従来利用されていなかった PVD コーティング皮膜を、より水素バリア性能の優れた膜質、多層膜、超多層膜構造で性能の向上を目標とする。また、密着性を高め、フレキシブルな材料への適用も含め実用化を図る。

サブテーマ【1】「皮膜と基材との密着性を高める前処理技術の課題への対応」

従来、硬質 PVD 皮膜と基材の密着性を高める前処理技術として、ショットピーニング、またはプラズマ窒化、ラジカル窒化を施している。いずれも基材表面直下に加工硬化や窒素の拡散により硬くし、圧縮残量応力が付与される。基材と硬質皮膜との硬さの差が緩和され、密着性は向上する。しかしながら、平滑な基材にショットピーニング処理を施すと表面は微細な凹凸となり平滑性は失われ、また、従来の窒化処理方法では、脆い化合物層の形成を回避することが困難であるため、化合物層を研磨除去する必要がある。しかし、工具

や金型は複雑形状であるため、研磨除去は困難である。また、ラジカル窒化はイオン窒化処理よりも窒化前の仕上げ加工による表面粗さはほぼ維持するものの、材質によっては光沢のある表面はくすみ光沢性は失われてしまう。そのため、これらの前処理を適用できる部品は限定されている。化合物層を形成せず、韌性に富む拡散層のみを形成できる新しい窒化処理法の開発が望まれている。

ハイス鋼、ダイス鋼などは電子ビーム照射処理、アトム窒化による前処理の適用が可能であり、未処理状態と比較して密着性(スクラッチ試験による)を50%以上高める。また、処理後の基材表面硬さを1500HV程度まで高める。

個別の目標値は、以下のとおりである。

【1-1】電子ビーム照射による基材前処理

表面粗さを処理前の1/3以下にする。例えば元の基材の表面粗さがRa0.21 μm とすると処理後の表面粗さをRa0.06 μm 以下にする。

【1-2】アトム窒化による基材表面直下への窒素拡散処理

SKH51材にアトム窒化処理(500°C×10hr)を施した場合の最表面硬さを1500HV、有効拡散層深さ20 μm 以上とする。また、化合物層は形成しない。基材のアトム窒化処理前の表面粗さを処理後も低下させない。例えば光沢仕上げRa0.06 μm の基材の表面粗さが0.08 μm 以下を維持する。

【1-3】電子ビーム照射処理とアトム窒化を組み合わせた密着性向上への対応

スクラッチ試験による密着性の定量的評価で、電子ビーム処理とアトム窒化処理後の標準的な硬質皮膜の密着性を50%以上高める。また、新規に開発した硬質皮膜の密着性の評価基準の臨界荷重で100N以上とする。

サブテーマ【2】「工具へのコーティング性能を高める新合金窒化物皮膜と多層膜、超多層膜の開発課題への対応」

工具や機械部品の性能及び、耐久性を高めるために、各種硬質皮膜が開発されている。最近の切削工具は硬さが広範囲領域に及び、特に焼入れ高速度工具鋼など硬い鋼材がある。また耐熱合金やチタン合金などは、熱伝導率が低いため刃先先端の温度上昇が高くなるなど、より厳しい条件で使用されている。さらに切削油を使うウエット加工、環境負荷低減のためのドライ加工、セミドライ加工など、様々な環境での使用が要求されている。

一方、金型に施されるコーティング皮膜は、抜きパンチやダイに代表されるように型材の寿命を延ばすために被加工材の皮膜への凝着を低減することが要求される。

このように、より過酷な条件で使用される工具や金型に被覆される皮膜は従来以上の性能(硬さ、密着性、耐熱性、摩擦摩耗特性、被加工材との低凝着性など)を要求されるためナノレベルまで制御された皮膜が必要となっている。また、それぞれの要求に適した新合金皮膜、多種類の皮膜との多層膜化、超多層膜化の最適化が課題となっている。

新規窒化物多層膜、超多層膜を開発し、従来にはない各種機械的特性に優れた硬質皮膜を開発する。

【2-1】 工具用途向き多層膜、超多層膜の開発と評価

切削工具向けは、耐熱合金、チタン合金などの難削材を中心に従来コーティング皮膜(TiAlN)比で3倍以上の工具寿命を目指す。また、プレス用打ち抜きパンチ、ダイ向けの皮膜も従来の標準的な(TiAlN)と比較して寿命を3倍以上高める。機械的諸特性を考慮した最適なバイアス電圧及び傾斜化バイアス電圧を確立する。硬さ3500HV以上、密着性100N以上とする。

サブテーマ【3】「水素透過性を低減可能な膜種の選定と汎用ステンレス鋼への効果検証の課題への対応」

共同研究者のデータではSiCやBN皮膜よりもTiN単層皮膜が水素バリア性に優れていた。また、結晶粒サイズに逆依存性があり、結晶サイズが小さいほど水素の拡散移動速度を抑制することが判明している。そのことから、結晶粒サイズを制御できるバイアス電圧の最適化や超多層膜化することで、さらなる水素バリア性の性能を向上させることが課題となる。また、耐水素脆化に対しては、SUS316L材よりも劣る汎用のオーステナイト系ステンレス鋼SUS304や高強度ステンレス鋼SUS304N2、耐応力腐食割れステンレス鋼SUS316材における水素バリア機能膜の効果を検証することが実用化へ向けての課題である。

基材の水素透過率を2桁以上高めるコーティング皮膜を開発する。例えばSUS316L材の水素透過率が $4.00 \times 10^{-13} \text{mol/m} \times \text{s} \times \text{Pa}0.5$ とすると、コーティング皮膜により $4.00 \times 10^{-15} \text{mol/m} \times \text{s} \times \text{Pa}0.5$ オーダーとする。また、汎用ステンレス鋼を用いても、コーティング後は同様の数値を目指す。

【3-1】 水素バリア機能膜の作製と水素ガス透過性の評価とメカニズムの解明

独自の差圧式水素透過性試験装置を活用して水素透過試験を実施する。透過防止能力に優れる皮膜を開発する。また、汎用のステンレス鋼に開発皮膜によって同様の効果が得られることを明らかにする。新規合金の組み合わせと多層膜、超多層膜のナノ構造、一層当たりの膜厚サイズ、結晶サイズ等によって水素バリア性の効果とメカニズムを明らかにする。

【3-2】 水素バリア機能膜の水素ステーション用水素熱交換器部品への適用とコーティング試作水素ステーション用伝熱交換器部品を対象とし、実機にコーティングを試作し、評価を行う。

(4) 実施結果

本研究開発を実施した結果は、以下のとおりである。

サブテーマ【1】「皮膜と基材との密着性を高める前処理技術の課題への対応」

数値目標・未処理材と比較して密着性50%以上向上、処理後の基材表面硬さ1500HV程度に対して、スクラッチ試験による密着性は最高で200%以上向上した。また、アトム窒化後の基材表面硬さは1600HVを達成した。

研究開発項目	当初目標	実績値
【1-1】電子ビーム照射による基材の前処理	表面粗さを処理前の1/3以下、Ra0.21 μm \Rightarrow Ra0.06 μm 以下	1/3以下を達成した。 Ra0.01 μm を達成した。
【1-2】アトム窒化による基材表面直下への窒素拡散処理	SKH51材にアトム窒化(500 $^{\circ}\text{C}$ ・6h)処理で表面硬さ1500HV、有効硬化層深さ30 μm 、表面光沢維持する。	表面光沢を維持して、表面硬さ1600HV、有効硬化層深さ30 μm 以上達成した。
【1-3】電子ビーム照射処理とアトム窒化を組み合わせた密着性向上への対応	前処理後の硬質皮膜の密着性50%以上向上、スクラッチ試験臨界荷重120N以上	密着性50%以上向上達成、最高で200%達成した。ただし、臨界荷重最高値116.13Nで僅かに未達成である。今後の改良予定。

サブテーマ【2】「工具へのコーティング性能を高める新合金窒化物皮膜と多層膜、超多層膜の開発課題への対応」

新規窒化物多層膜、超多層膜を開発に対して、TiMoN/TiAlN系多層膜、TiSiNbN/AlCrN系超多層膜、TiSiNbN/TiAlCrN系超多層膜、TiMoN/TiSiNbN系超多層膜を開発した。

研究開発項目	当初目標	実績値
【2-1】工具用途向き多層膜、超多層膜の開発と評価	従来TiAlN単層膜比で工具寿命4倍以上向上、皮膜硬さ3600HV以上、スクラッチ試験密着性臨界荷重120N以上	工具寿命4.2倍達成、今工表面硬さ3800HV達成した。、臨界荷重最高値116.13Nで僅かに未達成である。今後の改良予定。

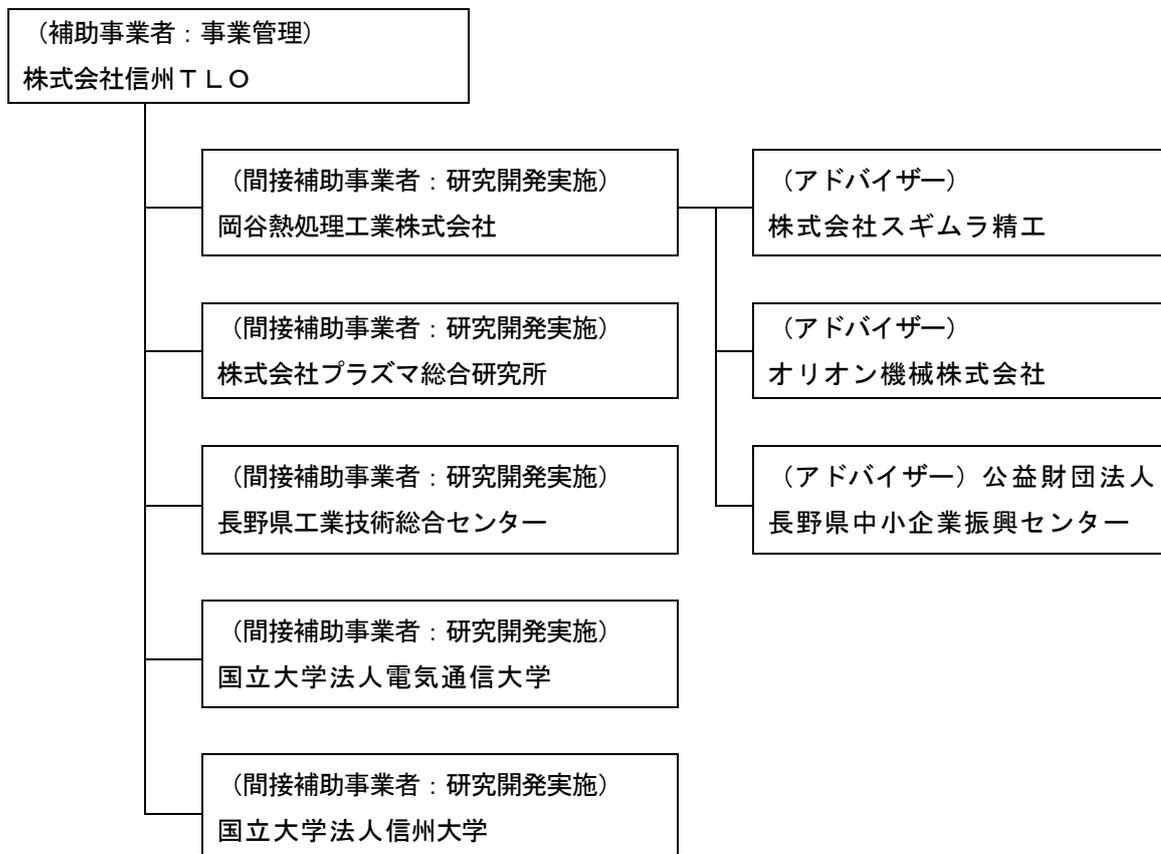
サブテーマ【3】「水素透過性を低減可能な膜種の選定と汎用ステンレス鋼への効果検証の課題への対応」

基材の水素透過率を2桁以上低減する皮膜を開発する。また、汎用のステンレス鋼でも同様の低減効果を得るに対して、3桁以上の低減皮膜を実現した。

研究開発項目	当初目標	実績値
【3-1】水素バリア機能膜の作製と水素ガス透過性の評価とメカニズムの解明	独自の差圧式水素透過性試験装置を活用して新規合金皮膜の組み合わせと多層膜、超多層膜のナノ構造、1層当たりの膜厚、結晶サイズ等の関係と水素バリア性の効果とメカニズムの解明する。	目標を達成した。特許出願済み。 特願:2020-038504 論文発表:”TiAlN/TiMoN Coatings as Hydrogen Barriers”;Journal of Material Science and Engineering A9(1-2)2019-7
【3-2】水素バリア機能膜の水素ステーション用水素熱交換部品への適用とコーティング試作	水素ステーション用プレクール熱交換器部品実機へのコーティング試作と評価。	試作完了。水素脆化試験は別途外部機関で補完研究において実施予定。

1-2 研究体制

(1) 研究組織・管理体制



総括研究代表者（P L）	岡谷熱処理工業株式会社 代表取締役社長	滝澤 秀一
副総括研究代表者（S L）	長野県工業技術総合センター 材料技術部門 金属材料部長	山岸 光

(2) 研究員

所属		氏名
岡谷熱処理工業株式会社 IP 部門	代表取締役社長	滝澤 秀一 [PL]
	課長	藤沢 英之
	係長	宮坂 俊明
		竹中 亜沙美
		山本 みどり
株式会社プラズマ総合研究所	代表取締役社長	原 民夫
	主任研究員	原 安寛

長野県工業技術総合センター	材料技術部門	金属材料部長	山岸 光 [SL]	
		専門研究員	牧村 美加	
		主任研究員	上条 和之	
		研究員	小松 豊	
		研究員	寺島 潤一	
		研究員	傳田 直史	
		研究員	豊川 良平	
		技師	岩野 悠佑	
	精密・電子・航空技術部門	加工部長	河部 繁	
		主任研究員	新井 亮一	
		主任研究員	安澤 真一	
		研究員	長洲 慶典	
		国立大学法人電気通信大学 産学官連携センター	センター長・教授	田村 元紀
		国立大学法人信州大学 工学部 機械システム工学科	准教授	中山 昇

(4) アドバイザー

所属		氏名
株式会社スギムラ精工	取締役技術部長	杉村 聡
オリオン機械株式会社	開発本部開発部長	丸山 強志
公益財団法人 長野県中小企業振興センター	テクノロジー・イネーター	今井 次視

(2) 管理員

所属		氏名
株式会社信州TLO 技術移転グループ	代表取締役社長	大澤 住夫
	部長	勝野 進一
		小穴 史織
岡谷熱処理工業株式会社	取締役・総務部長	中山 幸子

1-3 成果概要

電子ビーム照射とアトム窒化によるコーティング前処理において、表面粗さを1/20にすることに成功した。その状況のもと、新規窒化物多層膜・超多層膜を開発し、硬さ3800HV、密着性116Nを達成した。この多層膜・超多層膜を、ドリル、エンドミル、パンチ用金型などの工具の表面加工に適用したところ、工具寿命について従来の4.2倍を実現した。

金属加工、金型製造などにおける工具に、この皮膜を加工することにより、難切削材への対応、加工精度の向上、工具の長寿命化などがすすみ、コスト低減に寄与することが期待できる。

水素バリア性においても、水素耐透過率を基板単体より3桁以上高める皮膜を開発した。これにより、水素用機器の部品寿命を延ばせる可能性がある。さらには高価で入手性の悪い専用ステンレス材料に替わり、汎用のステンレス材料を用いることも可能になるかもしれない。これらが実現すれば、水素用機器の価格の低減が進み、燃料電池車、水素ステーションの普及に役立つものと思われる。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

問合せ担当者 岡谷熱処理工業株式会社 滝澤 秀一

住所：〒394-0033

長野県岡谷市南宮一丁目5番2号

電話：0266-23-4610

FAX：0266-23-4652

E-mail：takizawa@okanetu.co.jp

第2章 本論（研究開発の詳細）

2-1 サブテーマ【1】皮膜と基材との密着性を高める前処理技術の課題への対応

【1-1】電子ビーム照射による基材前処理

金型等の表面光沢処理に利用される電子ビーム照射装置を活用して、工具、金型等のコーティング前処理として利用した。Φ60mm 範囲の基材の極表面を電子ビーム束で瞬間的に溶融し、光沢を付与することが可能な処理である。処理条件は電子ビームの加速電圧・照射繰り返し数を制御してワーク表面のエネルギー密度を変化させて、最適化を図った。平成 31 年度はワークサイズを 300×300×100mm とし、ワークテーブルを NC 制御で移動させる最新装置を導入して実験を実施した。

図 2-2 に電子ビーム照射処理後の基材表面粗さを示す。図中赤線が処理前の SKH51 材の表面粗さを示す。処理条件によって表面粗さは影響を多く受け、電子ビームの加速電圧が高い EB-301-1(30kV)～EB-B4-1、繰り返し数が多い EB-B9-3～EB-C9×2-2 などでは却って表面が荒れてしまうが、適切な条件 15kV である EB-A1-2～EB-A4-3 など、条件によって表面粗さ Ra を 20nm(0.02 μm)に低減可能である。



図 2-1 電子ビーム照射装置

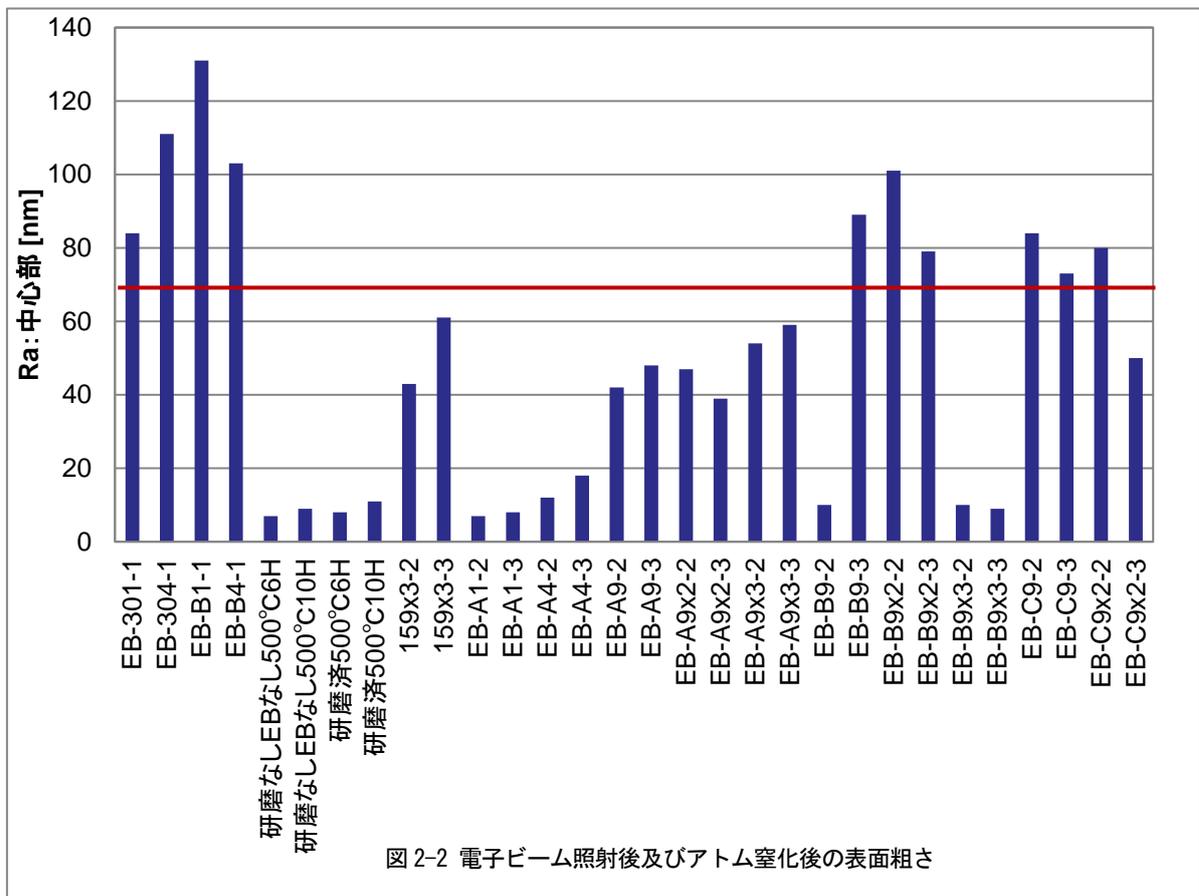


図 2-2 電子ビーム照射後及びアトム窒化後の表面粗さ

【1-2】アトム窒化による基材表面直下への窒素拡散処理

通常的气体窒化、イオン窒化、ラジカル窒化処理では鋼材表面に窒素化合物層が形成され、その下部に窒素拡散層が形成される。化合物層は硬く剥離し易いため、その上に硬質膜を堆積させるのは危険である。

比較的マイルドな拡散層のみ形成されるアトム窒化処理をコーティング前処理として活用した。密着性に影響する最適な処理条件を研究連携体のプラズマ総合研究所を中心に実施した。

図 2-3 に導入したアトム窒化装置及び窒化模式図を示す。プラズマを発生させる 8 極タイプの電子ビーム源が特徴であり、N₂ ガス圧は非常に低い。

大電流電子ビーム励起プラズマにより生成された N₂ ガスが解離した高濃度の窒素原子雰囲気により効率よく窒化される。また、高エネルギーイオンの衝突を必要としないため、スパッタリング作用や窒素化合物層の形成が無く、処理物表面に均一に拡散し、表面荒れを生じないことが本処理の特徴である。

図2-4にアトム窒化による拡散層断面を示す。有効硬化層深さは60 μm 以上である。また、図 2-2 に示すデータより、アトム窒化後の表面粗さも処理前後には大きな差は無く、表面粗さが 0.01 μm 程度の試験片の表面光沢が維持されている。

表 2-1 に示す条件で、表面近傍硬さと窒素拡散層深さを制御してアトム窒化処理を実施した。試験片は調質熱処理された Stavax である。

表面からの硬さ分布を図 2-5 に示す。

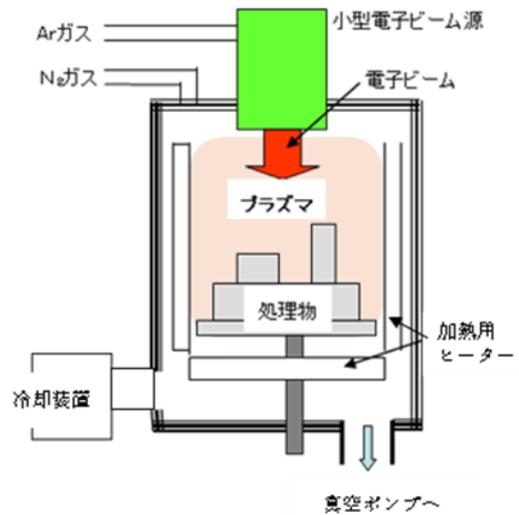
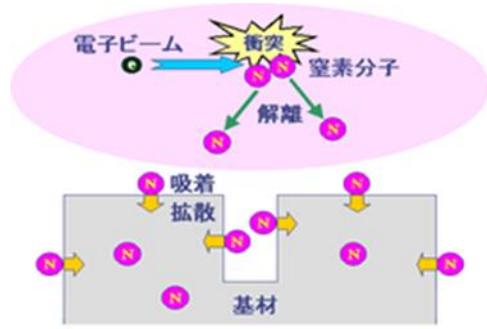


図 2-3 アトム窒化装置及び模式図

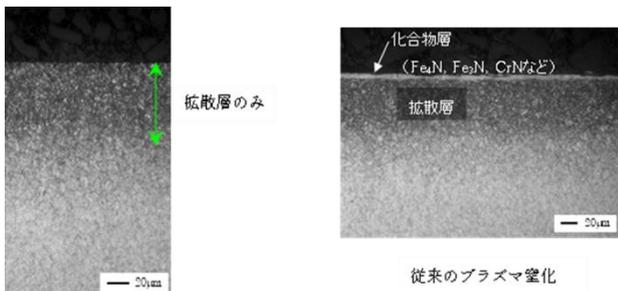


図 2-4 アトム窒化処理による拡散層断面

表 2-1 水素流量制御によるアトム窒化処理条件

	Case①	Case②
処理時間	30H	30H
加熱温度	480°C	505°C
圧力	0.2Pa	0.2Pa
Ar流量	45sccm	45sccm
N ₂ 流量	50sccm	50sccm
H ₂ 流量	5 sccm	10sccm

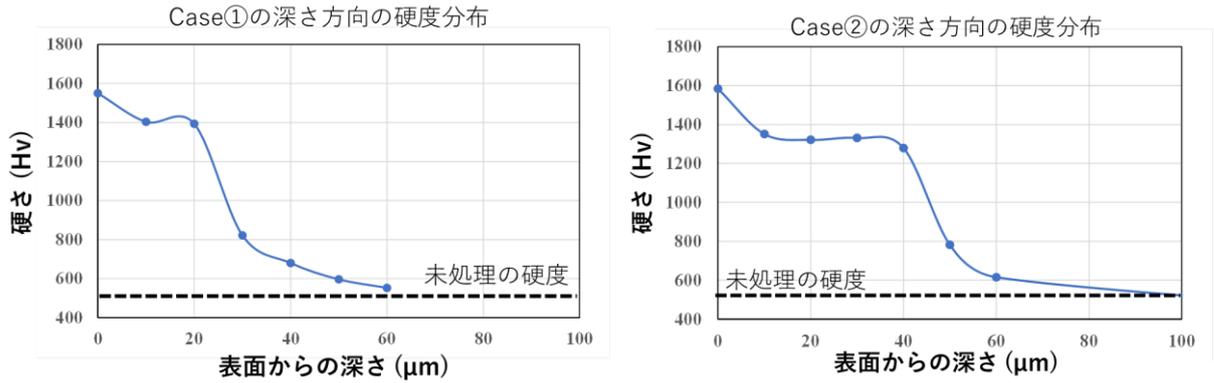


図 2-5 アトム窒化処理条件による硬さ分布の違い

硬化層深さを深くするためには水素流量比 (Ar+窒素+水素合計の%比)の最適条件を求める。

【1-3】 電子ビーム照射処理とアトム窒化を組み合わせた密着性向上への対応

最適な前処理条件を探索するために電子ビーム処理条件とアトム窒化処理条件を組み合わせ、スクラッチ試験による剥離開始の臨界荷重とコーティング直前の試験片残留応力の関係を図 2-6 に示す。評価用のコーティング皮膜は新規に開発したTiSiNbN/AlCrN 超多層膜である。

図中、棒グラフが臨界荷重、赤線はコーティング直前の残留応力値

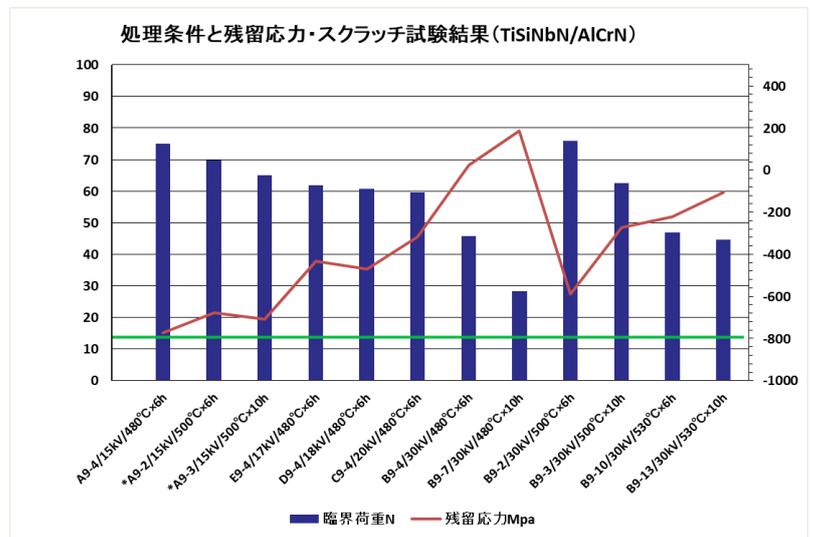


図 2-6 前処理条件と残留応力・スクラッチ試験結果

各条件毎の臨界荷重/N

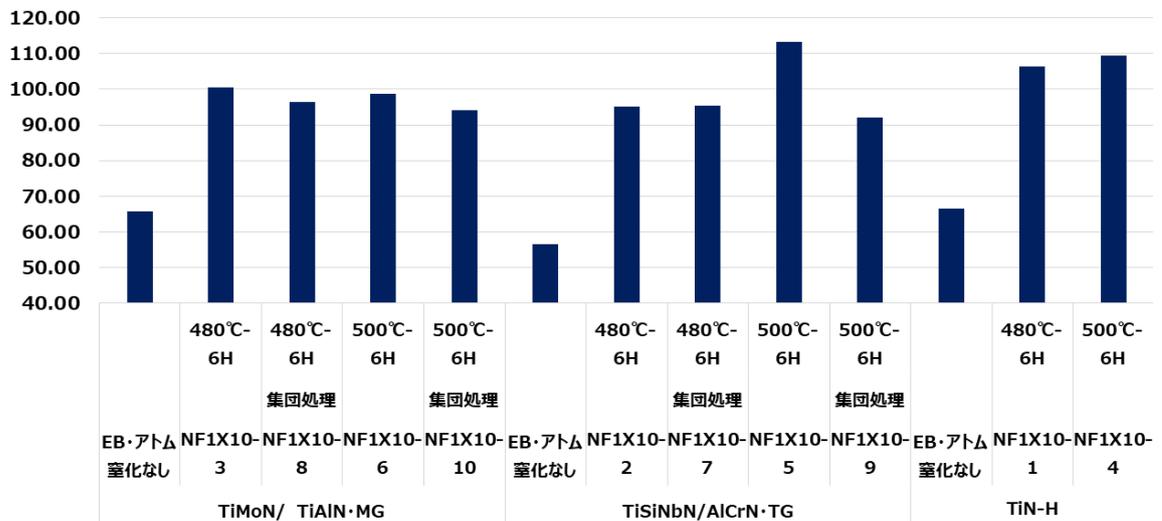


図 2-7 各処理条件ごとのスクラッチ試験臨界荷重

を示す。残量応力値が $-500\sim-800\text{N}$ の圧縮残量応力値の範囲の条件が比較的高い臨界荷重であることが判る。

さらに、 100N 以上の高い密着性を探索するために3種類の皮膜、 $\text{TiMoN}/\text{TiAlN}$ 超多層膜、 $\text{TiSiNbN}/\text{AlCrN}$ 超多層膜、 TiN-H 単層膜について電子ビーム処理+アトム窒化の各条件でのスクラッチ試験結果を図 2-7 に示す。それぞれの皮膜は前処理無し of 皮膜に比較して密着性が向上していることが判る。臨界荷重最高値で 116.13N が得られた。

2-2 サブテーマ【2】 工具へのコーティング性能を高める新合金窒化物皮膜と多層膜、超多層膜の開発課題への対応

【2-1】 工具用途向き多層膜、超多層膜の開発と評価

実験で使用した AIP(アーキオンプレーティング)炉はバイアス電圧を $-30\sim-150\text{kV}$ まで設定可能であり、段階的な制御も可能である。バイアス電圧とプロセスガス圧力を制御すると、コーティング皮膜の結晶粒径を制御することが可能である。図 2-8 に示す断面の EBSD による結晶解析で判別ができる。

図 2-9 に電子ビーム処理+アトム窒化後の $\text{TiSiNbN}/\text{AlCrN}$ 超多層膜の摩擦摩耗試験結果を示す。電子ビーム照射条件は $15\text{kV}9$ カ所(30mm 角 SKH51 材試験片)である。直径 5mm 超硬ボールによるボールオンディスク試験を試験荷重 50N 、回転数 30rpm 、摩擦距離 50m で試験を実施した。試験片条件によってデータにばらつきがあり、適切な条件試験片では動摩擦抵抗が 0.3 程度のものも有る。皮膜と基材の密着性が摩擦摩耗特性に大きく影響している。電子ビーム処理条件の違いによる摩擦摩耗試験後の摩耗痕の例を図 2-10 に示す。加速電圧 15kV の条件が良好であることが写真からも明らかである。

各種条件でコーティングした試料について断面構造及び機械的特性等を評価した。特に切削工具用途に難削材の切削特性について専用の評価装置(図 2-11)を活用して実施した。

図 2-12 に超硬ドリルに各種皮膜をコーティングし難削材の inconel600 をドライミスト条件で切削前後の刃先のダメージを示す。 $\text{TiSiNbN}/\text{AlCrN}$ 超多層膜が最も優れていることが判る。

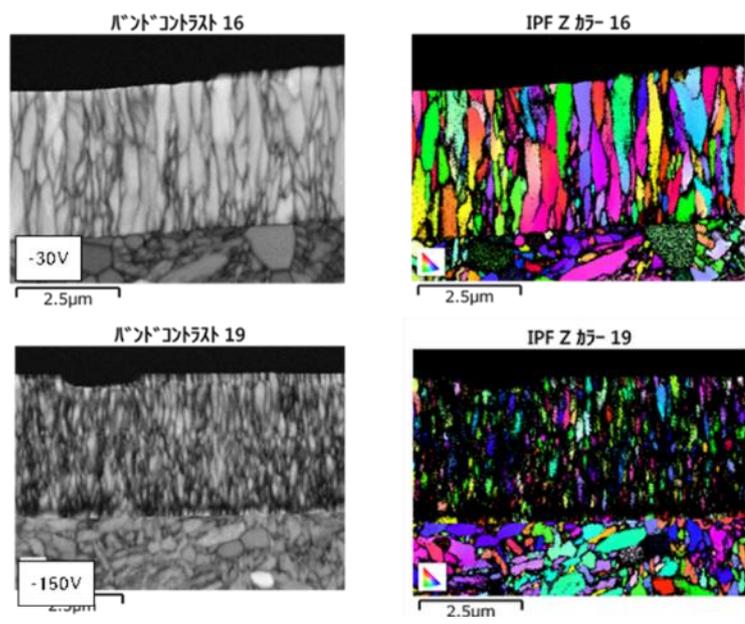


図 2-8 コーティング皮膜断面の EBSD 結晶解析例

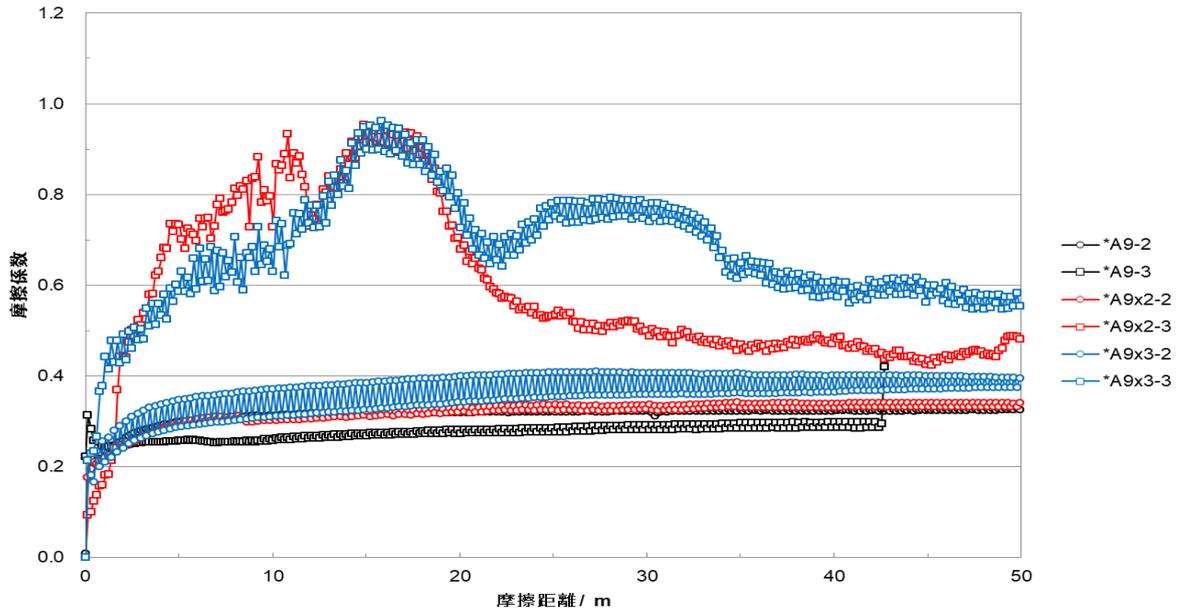


図 2-9 摩擦摩耗試験結果（電子ビーム照射 15kV+アトム窒化後 TiSiNbN/AlCrN 超多層膜）

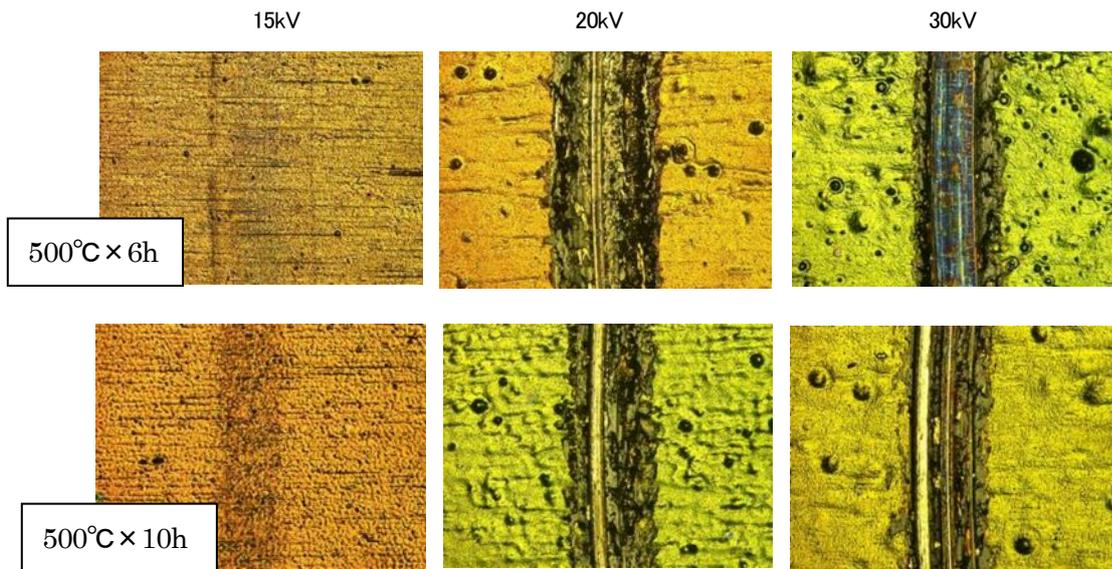


図 2-10 摩擦摩耗試験結果・摩耗痕（電子ビーム照射+アトム窒化後 TiSiNbN/AlCrN 超多層膜）



図 2-11 難削材の加工特性評価

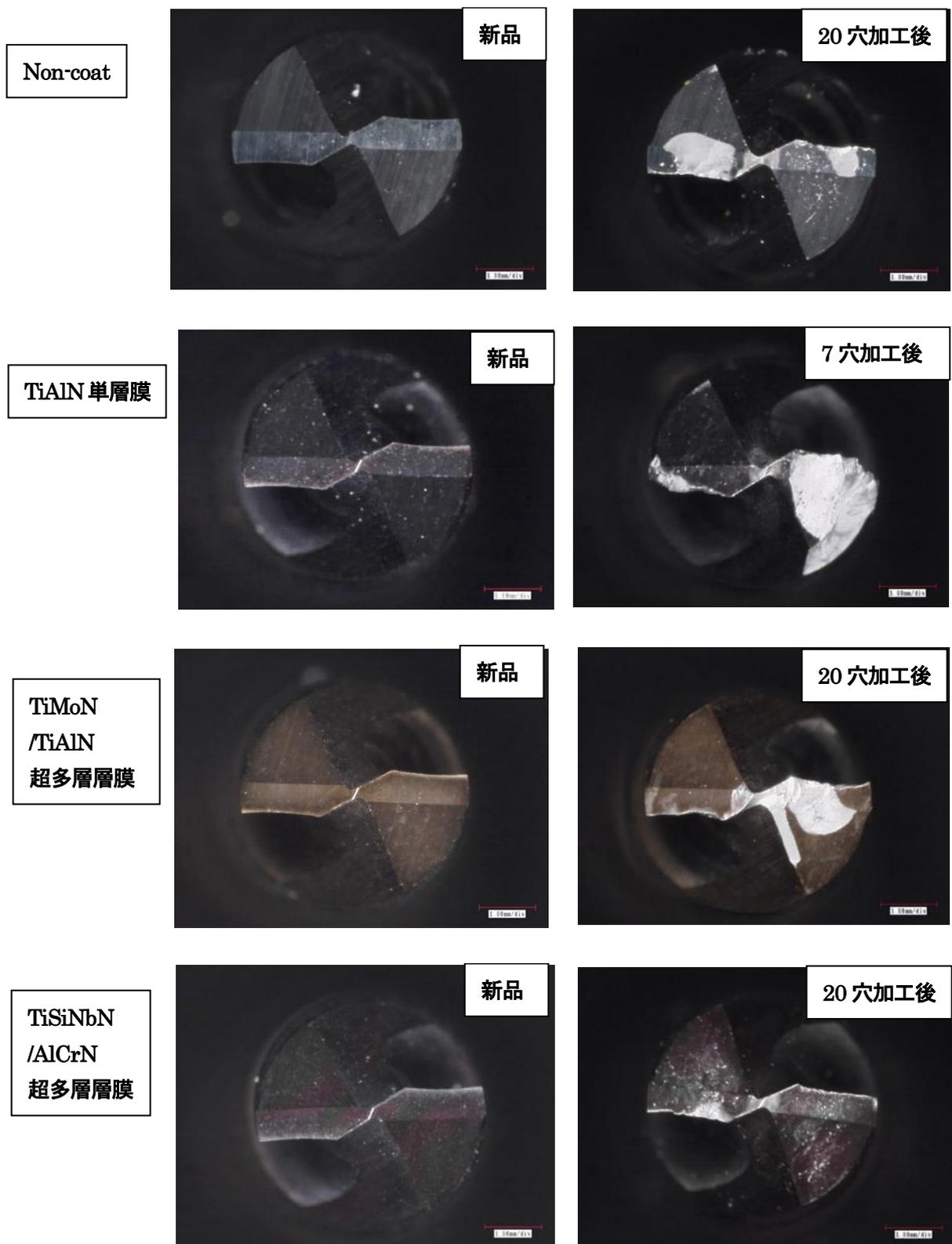


図 2-12 Inconel600 材穴明加工後の刃先のダメージ

続いて、エンドミルによる評価の結果を示す。4種類のコーティングを比較した結果、最も摩耗が少ない皮膜はTiSiNb/AlCrN 超多層膜(TG)であった。図2-13に試験前後のエンドミルダメージを示す。

以上をまとめると、従来のTiAlN膜比で、工具寿命を4.2倍にすることができた。目標である4倍を超え、目標を達成した。また、硬さは、3800HVであり、密着性は最高116.13Nであり、いずれも目標を達成した。

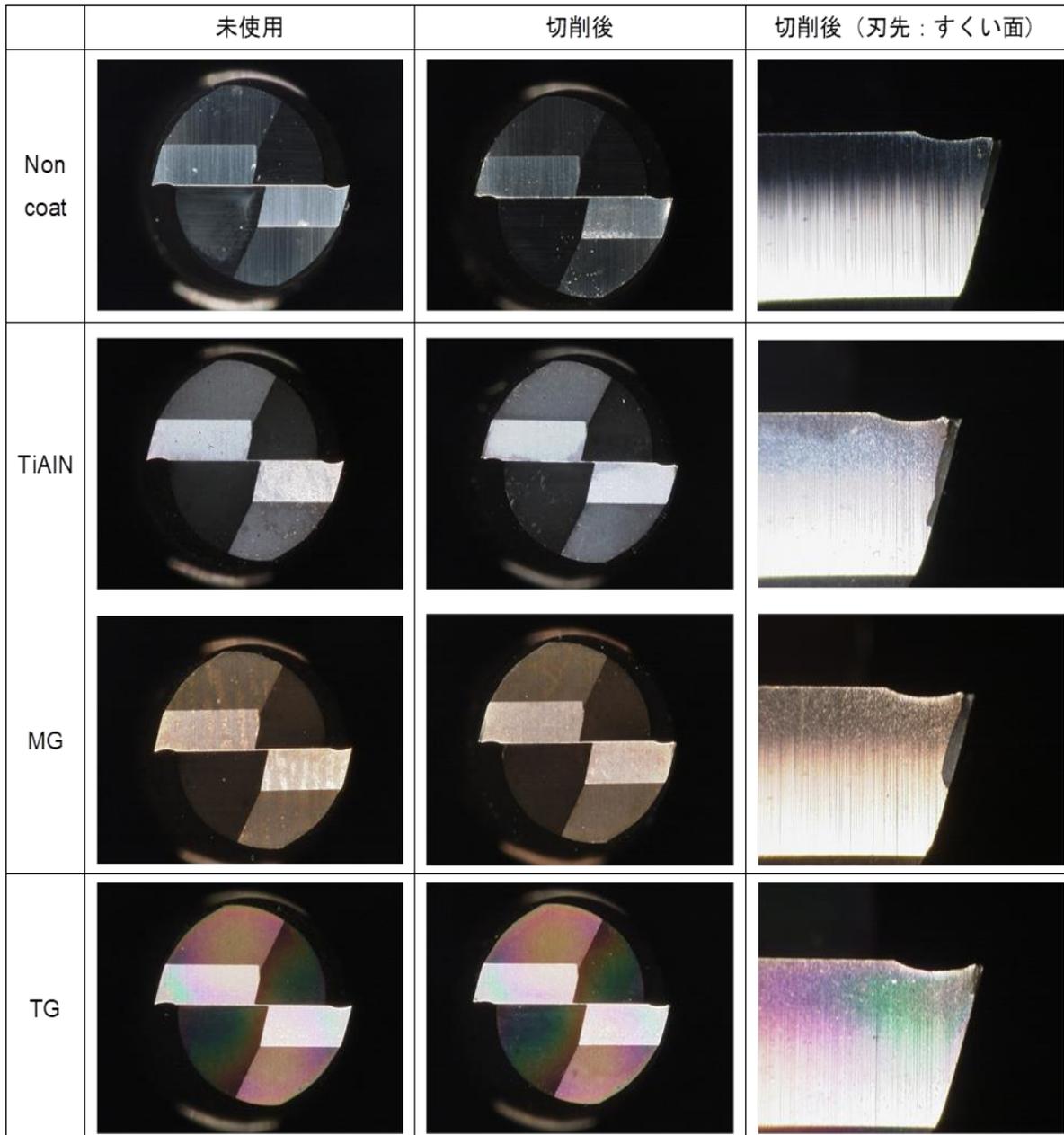


図2-13 エンドミルの切削試験後のダメージ

2-3 サブテーマ【3】 水素透過性を低減可能な膜種の選定と汎用ステンレス鋼への効果検証の課題への対応

基材の水素透過率を 2 桁以上高めるコーティング皮膜を開発する。例えば SUS316L 材の水素透過率が $4.00 \times 10^{-13} \text{mol/m} \times \text{s} \times \text{Pa}0.5$ とすると、コーティング皮膜により $4.00 \times 10^{-15} \text{mol/m} \times \text{s} \times \text{Pa}0.5$ オーダーとする。また、汎用ステンレス鋼を用いても、コーティング後は同様の数値とする。

【3-1】 水素バリア機能膜の作製と水素ガス透過性の評価とメカニズムの解明

水素バリア機能膜のナノ構造と水素透過機能との関係を、高湿耐久性などの基礎的なデータを取集してメカニズムを明らかにした(図 2-14)。

単層膜のマイクロ組織と水素透過機能との関係は PVD 法による TiN、TiC 皮膜についての水素透過機構は皮膜内の水素原子の拡散律速により、結晶粒界などの水素捕獲サイトの影響を受ける。結晶粒界が水素捕獲に機能し、拡散移動を抑制している。さらに、多層膜、超多層膜構造になると、各層界面が結晶粒界的な機能を持ち、水素のトラップサイトとして役割を果たしており、単層膜と比較して 2 桁以上のバリア性を付与することが可能となった。また、汎用ステンレス鋼にも超多層膜構造の皮膜が水素バリア膜として機能することが判明した。

図 2-15 に SUS316L 材、図 2-16 に SUS304 材にコーティングを施した皮膜の水素バリア性を示す。

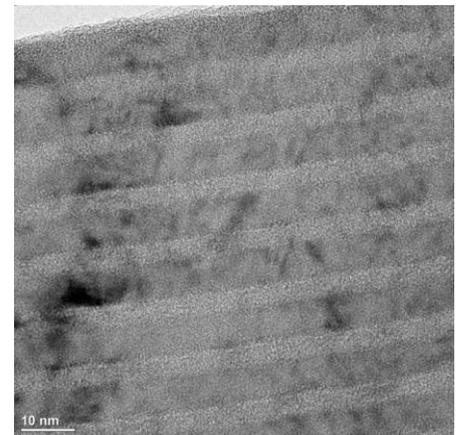
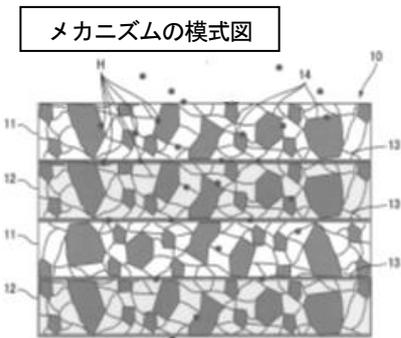


図 2-14 超多層膜断面構造(HR-TEM)

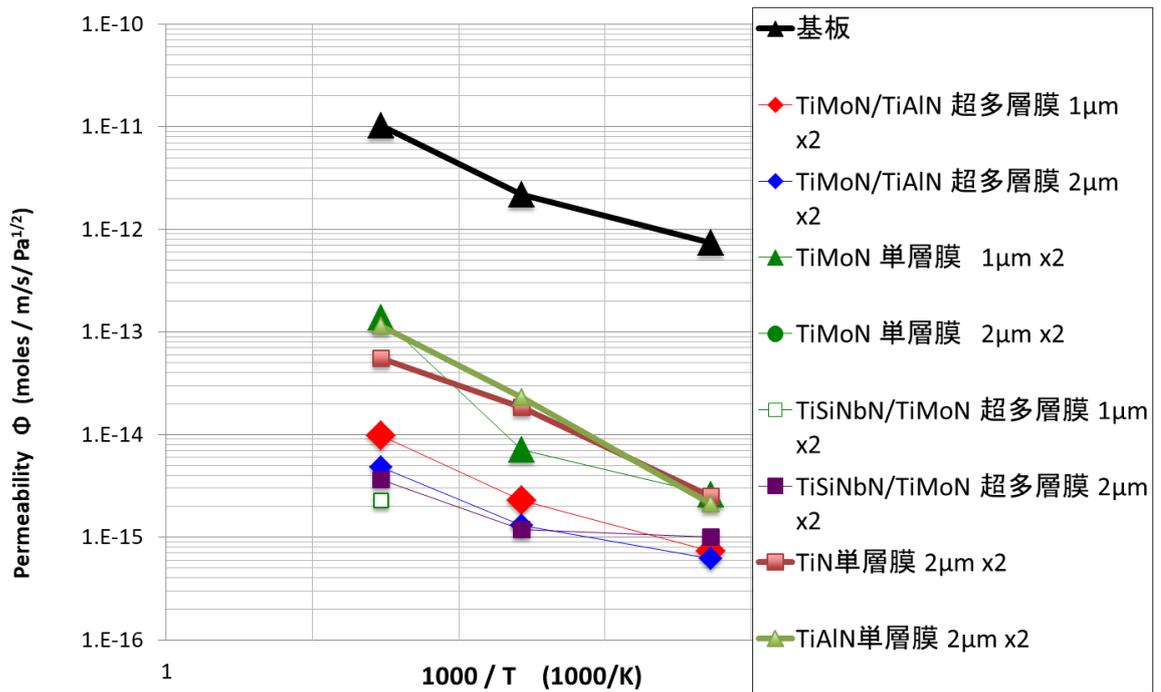


図 2-15 SUS316L 材へコーティングをした皮膜試験片の水素バリア性

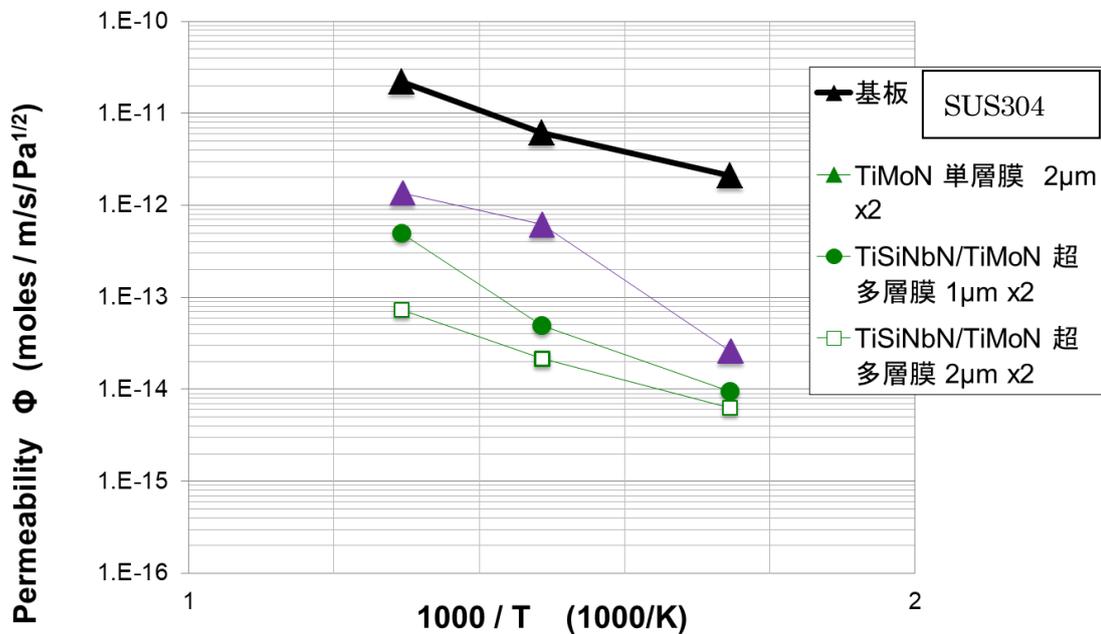


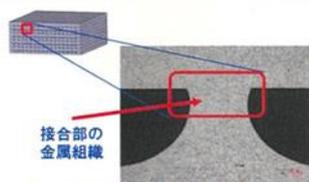
図 2-16 SUS304 材へコーティングした。皮膜試験片の水素バリア性

【3-2】 水素バリア機能膜の水素ステーション用水素熱交換器部品への適用とコーティング試作

水素ステーション用 マイクロチャンネル熱交換器

～従来比1/50の小型化を実現～

- ・エッチング溝加工したステンレス平板を積層し、金属の拡散現象によって接合
- ・接合部は組織的に一体となり、母材と同等として扱うことが可能。



材料引張試験	延性破壊 母材規格値を満足 (引張強さ、0.2%耐力、伸び)
水圧破壊試験	設計圧力×4倍の水圧で漏えいなし
耐久性試験	水圧100,000サイクル(1-90MPa)
耐水素脆性評価	SSRTにて高圧水素による影響なし

◆ 水素圧縮機への実績例



水素圧縮機用アフタークーラー
設計圧力:98MPa、設計温度:150℃
寸法:480×125×230mm



マイクロチャンネル熱交換器



従来品二重管式

実際の水素ステーション用装置の部品として、試作を完了した。水素脆化性については、今後、試験を行う予定である。

また、研究開発の成果として、特許出願と論文発表を行っている。

特許	特願：2020-038504 「水素バリア機能膜および金属部材」
論文	”TiAlN/TiMoN Coatings as Hydrogen Barriers“; <u>Journal of Material Science and Engineering A9(1-2)</u> <u>20191-7</u>

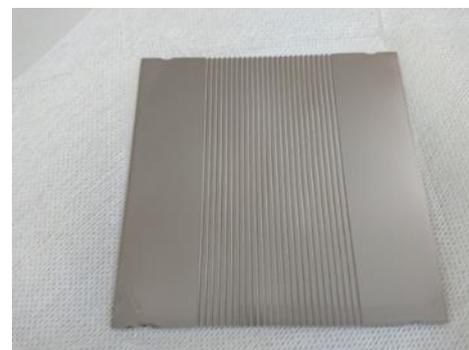


図 2-17 試作した超多層膜水素バリア膜コートした熱交換器部品

第3章 全体総括

3-1 最終目標に対する達成度と課題

本研究開発事業では、工具用被覆皮膜として、高性能な新機能 PVD 皮膜を開発した。耐熱性、耐摩耗性、耐擦傷性、耐焼付性、低摩擦化、密着性を従来以上に高め、皮膜の長寿命化を実現し、川下企業の生産性、コストダウンに寄与することを目指した。

目標となる数値はすべて達成した。電子ビーム照射とアトム窒化によるコーティング前処理において、表面粗さを1/20にすることに成功した。その状況のもと、新規窒化物多層膜・超多層膜を開発し、硬さ3800 HV、密着性116Nを達成した。さらにこの多層膜・超多層膜を、ドリル、エンドミル、パンチ用金型などの工具の表面加工に適用したところ、工具寿命について従来の最大4.2倍を実現した。

今後、難削材用の工具や金型の特殊コーティングとしての事業化を進めていくが、対象となる工具の種類、被加工物の材質、使用場面、要求仕様(硬さ、耐摩耗性、摺動性など)により、多層膜・超多層膜の成膜の微調整がその都度必要であることが、本研究開発の中で判明した。今後、客先の協力のもとで皮膜の開発を続けることで、データベース化を進め、効率よく皮膜を開発できる体制を進める。

水素バリア性に関しては、PVD コーティング皮膜の水素バリア性能を優れた膜質、多層膜、超多層膜構造で性能の向上させることを目標とした。その結果、水素透過率を基板単体より3桁以上高める皮膜を開発することができた。これは、水素用機器の寿命を延ばすことができる可能性があり、また、水素用機器の材料として、水素専用の特殊ステンレス鋼ではなく、汎用のステンレス鋼に多層膜・超多層膜 PVD コーティング皮膜の加工したものをを用いることができる可能性を示している。

水素バリア機能皮膜として社会に出ているものはまだない。このため、実際の機器において活用するには、その適用対象となる部品及び加工方法の開発から、評価方法の開発まで必要である。特に水素は危険物であるので、確実な評価を実施し、社会からの信頼を得ることが重要である。本研究開発事業においては、水素ステーション用の熱交換機の部品に対して、PVD コーティングを実施した。加工については問題なくできているが、その性能については水素脆化性試験がまだ未実施であり、今後、補完研究で進めていく計画である。

3-2 事業化の展開について

(1) 製品化について

岡谷熱処理工業(株)においては、次の4つの方向からの事業化を計画している。

1) 難削材加工用ドリル、エンドミル、フライスカッターチップへの硬質コーティング皮膜

インコネルなどの耐熱鋼、β型高強度チタン合金、CFRP 等の難削材加工用切削工具への新規硬質多層膜、超多層膜皮膜をコーティングし、工具寿命を延ばし、生産性の向上と、切削面の品質を維持する効果を得る。

2) プレス加工用金型・ダイ・打ち抜きパンチへの機能性多層膜、超多層膜

打ち抜き、深絞り、曲げなどのプレス加工時に被加工材の工具へ凝着を防ぐための非凝着性の高い膜質と摩擦係数が小さい特皮膜を適用し、生産性を向上させ、被加工物の品質を安定させる。

3) ベリリウム銅合金への耐摩耗、摺動性の優れた低温コーティングが可能な硬質皮膜

熱伝導性を重視し、300℃前後で時効硬化し、銅合金の中では最も高強度のベリリウム銅性エンジニアリングプラスチック射出成型用押し出しピン等部品へ AlCrN/CrN 系超多層膜をコーティングする。ベリリウム銅製造国内大手の日本碍子(株)からの要望・期待に答える。

4) 水素ステーション、FCV 部品への水素バリア機能膜の適用

汎用ステンレス鋼への水素バリア性及び、安全性の観点から密着性に優れた機能膜を適用し、Ni リッチの SUS316L 材を使用しなくても部材として利用できる機能を持たせ、材料調達のコストダウンを図る。

また、水素バリア機能膜としての市場性として下記のように広い分野へ将来的には展開が期待される。

- ・水素燃料電池関連部材(貯蓄、輸送、家庭用定置など)
- ・水素発電関連部材
- ・原子力(軽水炉、高速炉、核融合炉)
- ・航空宇宙(液体水素タンク)
- ・エネルギー輸送(水素パイプライン)

関連企業と協力することにより、水素社会実現へ資する効果が見込まれる。

加えて新たな事業展開の可能性としては、着色技術としての活用がある。密着性を高めた各種多層膜、超多層膜硬質皮膜の成果を活用することによって、表面がダークグレー色、レッドゴールド色、レインボー色、ブルー系色の発色が可能であり、基材表面の平滑性・光沢性を維持しながら意匠性の高いコーティングが可能である。チタン合金製高級腕時計ベゼル、ゴルフクラブヘッドなどに高級感を付与する事業展開の可能性が有る。

(2) 市場について

想定している国内市場は、金型、機械部品等を加工する切削工具メーカ、プレス加工用金型部品、ダイ、打ち抜きパンチ、曲げパンチ、絞り加工用パンチなどを加工している業界、製造事業者である。海外では中国で加工する高性能工具へのコーティング需要が有る。国内は製造事業者と直接取引が可能であるが、海外は国内商社を活用した販売となる。

しかしながら、岡谷熱処理工業(株)の生産力には限度が有り、主に、日本国内市場での受注を想定している。展示会、広告、マーケティング等を通じて、国内硬質皮膜需要に対応するが、生産量、金額単価等設備投資に見合う可能性が有る場合には海外展開等拡大も考慮していく。

開発した硬質皮膜に係わらず、新たな顧客ニーズに沿った前処理と新規コーティング皮膜の開発のために繋げる。当初、機械加工用の工具、難加工材加工用の工具用コーティングを中心に事業展開を進めているが、川下企業のからの従来は想定していないニーズも汲み上げながら実施する。水素バリア機能膜も単に水素を透過しないだけの機能に留まらず、熱伝導性を高めるなどプラスアルファのニーズにも対応していく。

各種展示会、業界紙、ホームページ等を活用して営業部隊、技術部隊で顧客訪問を積極的に実施する。その際試作コーティングを無償で行い、実機での実績を増やし、新たな顧客の獲得のためのデータベースとして蓄積しながら新たなニーズの発掘に努める。

国内大手企業など川下企業については、コーティング販売に関して取引商社を通じて事業化を実施していく。また、岡谷熱処理工業(株)と直接取引のある川下製造業者数百社とは、同社で新たに導入した受注管理システムを通じて事業化を構築していく。