日本金属学会誌 第 49 巻 第 9 号 (1985) 773-778

イオンプレーティング (PVD) 法によって超硬合金上に被覆した Ti(C,N) 被膜中に生じる残留圧縮応力について*

鈴木 寿** 松原 秀彰**
松尾 明*** 渋谷 邦夫****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 9 (1985), pp. 773-778

Residual Compressive Stresses in Ti(C, N) Layer Deposited on Cemented Carbide by the Ion-Plating (PVD) Process

Hisashi Suzuki**, Hideaki Matsubara**, Akira Matsuo***
and Kunio Shibuki****

The residual stresses produced in a titanium carbonitride ($C/N \approx 4/6$, called Ti(C, N)) layer deposited on a WC-10%Co substrate by the PVD process were studied by using $2\theta - \sin^2 \psi$ method as a function of PVD conditions such as temperature, bias voltage of substrate and thickness of layer, as compared with those produced in titanium carbide (TiC), titanium nitride (TiN) and titanium layers. Changes in residual stresses due to annealing after PVD were also studied.

The residual stresses (σ_r), being compressive, were always detected in TiC and TiN layers as well as in Ti(C, N) layer, and the $|\sigma_r|$ increased with decreasing PVD temperature, bias voltage (up to -20 V) and thickness of layers. It was noted that none of residual compressive stresses were found in the titanium layer. The $|\sigma_r|$ produced in three sorts of hard layers had a tendency to decrease by annealing treatments. However, the thermal stability of residual stresses was the highest for Ti(C, N) layer. It was suggested that the origin of σ_r was in the interstitial atoms of carbon and/or nitrogen introduced during PVD in each crystal lattice. Annealing effects on σ_r would be described in view of recovery of the interstitial atoms. The excellent strength of PVD coated specimen would be understood, based on the compressive stresses in the hard layers.

(Received April 3, 1985)

Keywords: cemented carbide, cutting tools, coating, physical vapor deposition (PVD),
ion-plating, titanium carbonitride, titanium carbide, titanium nitride, residual stress,
transverse-rupture strength

I. 緒 言

著者らはこれまで、イオンプレーティング(PVD)法によって、TiC, Ti(C, N), TiN を被覆した WC-Co 超硬合金⁽¹⁾、⁽⁶⁾、Ti(C, N)-Mo₂C-Ni 合金⁽⁷⁾の諸性質について、系統的な研究を行ってきたが、最近、PVD 被膜中には極めて大きな残留圧縮応力が存在することを認めた⁽⁷⁾。PVD 被膜中に残留圧縮応力が生じることについては、研削した超硬合金母材上に被覆した TiN 被膜(その値は約 0.8 GPa)⁽⁸⁾や、Mo, Ta, インコネル、ステンレス上に被覆した TiC 被膜(最大約 5 GPa)⁽⁹⁾において、既に知られている。しかし超硬合金母材を用いた場合、上記残留圧縮応力に及ぼす

PVD 条件、膜厚、焼鈍などの影響は、まだ分かっていない。よって、本研究では表面研磨を行なった WC-10%Co 超硬合金母材上に PVD 被覆した Ti(C, N) 被膜(C/N 比 $\approx 4/6$)を主対象として、残留圧縮応力に及ぼす上記諸要因の影響を詳しく調べた。そして残留圧縮応力と被覆合金の強度との関係などに対し、考察を加えた。

II. 試料調製および実験方法

WC 粒度約 1.5 μm の WC-10%Co 中炭素合金母材(寸法、 $4 \times 8 \times 25 \text{ mm}^3$)の表面を十分に研磨し、この上に、既報⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾と同様のイオンプレーティング装置を用い、PVD 温度(T_P)を 573~853 K; 母材のアースに対する電位(バ

** 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo, Tokyo)

**** 東芝タンガロイ株式会社 (Toshiba Tungaloy Co. Ltd., Kawasaki)

* 1985 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

イアス電圧, V_B) を $-100 \sim +10$ V; ($C_2H_2+N_2$) の全圧 ($P_{C_2H_2+N_2}$) を $0.10 \sim 0.22$ Pa; 膜厚 (d) を $1.5 \sim 8.0$ μm の間で変化させ, $Ti_{0.4}N_{0.6}$ 被膜を被覆した。ここで母材表面を研磨状態としたのは, 母材と被膜の密着性が研削状態の場合よりも優れる⁽⁶⁾ことと; 母材表面を研削状態とすると表面に研削残留応力が生じるので⁽¹⁰⁾, 事情が複雑になるおそれがあるなどの理由による ($WC-10\%Co$ 研磨試料表面の WC 相に残留する圧縮応力は約 0.1 GPa, 研削試料のそれは約 1.0 GPa)。しかし必要によっては, 研削母材上に $Ti_{0.4}N_{0.6}$ を被覆した試料も作った。また研磨母材上に TiC , TiN , 金属 Ti などを被覆した試料も調製した。 TiC , TiN 被覆の場合は, $P_{C_2H_2}$ および P_{N_2} はそれぞれ 0.11 および 0.13 Pa とし, Ti 被覆の際の雰囲気は 0.07 Pa の真空とした。被覆合金の焼鈍は, 約 3 Pa の真空中, ($573 \sim 1173$) K の各温度で 7.2 ks までの各時間行なった。

上記の各被覆試料について, $CuK\alpha$ 線 (平行ビーム) を用い, $2\theta - \sin^2 \phi$ 関係直線から被膜中の残留応力 (σ_r) を次式を用いて求めた。

$$\sigma_r = -\frac{E \cdot \cot \theta_0}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \phi)}$$

ここで θ_0 , E , ν はそれぞれ標準ブラッグ角, ヤング率, ポアソン比である。 σ_r は母材の WC 相についても測定した。ここで $Ti_{0.4}N_{0.6}$, TiC , TiN , WC , 金属 Ti の θ_0 の値⁽¹¹⁾⁽¹²⁾については, それぞれ 62.1 , 50.6 , 63.0 , 73.2 , 69.9° を用い, E の値⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾としては, それぞれ 330 , 450 , 250 , 700 , 114 GPa を採用した。 ν はいずれの硬質相についても 0.19 とし⁽¹⁵⁾, 金属 Ti については 0.3 の値を用いた。他方, 必要に応じて残留歪 ($\epsilon_r = \sigma_r/E$) も求めた。そして, 計測された σ_r を PVD 条件, 焼鈍条件との関係で検討し, 被覆合金の強度と σ_r との関係などを考察した。

III. 実験結果

Fig.1 には, $WC-10\%Co$ 母材上に PVD 被覆した $Ti_{0.4}N_{0.6}$ (以下 $Ti(C,N)$ と略記) 被膜について, $2\theta - \sin^2 \phi$ 線図の例を示した。これは, $T_P = 573$ および 773 K, $V_B = -20$ V, $P_{C_2H_2+N_2} = 0.13$ Pa, $d = 5$ μm とし, $Ti(C,N)$ の (422) ピークを用いた時の結果である。直線の傾斜が正であるので, T_P によらず被膜には圧縮応力が存在し, T_P が低い場合ほどそれが大 (傾斜が大) となる事が分かる。このような傾向は (422) 以外のピークを用いた場合も同様であったが, 以下には精度を高めるため, 回折角および強度の大きい (422) ピークを用いた場合の結果を示す。 **Fig.2** には σ_r と T_P との関係を示した。 T_P 以外の条件は **Fig.1** と同様の標準条件とした。 $Ti(C,N)$ および $WC-10\%Co$ 合金の熱膨張係数 (それぞれ 8.8×10^{-6} , 5.3×10^{-6} K^{-1} ; これらの値は TiC , TiN , WC , Co の各値⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を用い, 混合則により算出) と $Ti(C,N)$ の E (既述) とを用いて算出した, $Ti(C,N)$ 被膜中に生じる熱応力 (σ) の値も示した。すなわち,

Fig.1 The $2\theta - \sin^2 \phi$ lines of $Ti(C,N)$ (C/N ratio $\approx 4/6$) layer deposited on $WC-10\%Co$ substrate by PVD process. PVD temperature (T_P) is indicated. Bias voltage (V_B), -20 V; total pressure of C_2H_2 plus N_2 ($P_{C_2H_2+N_2}$), 0.13 Pa; thickness of deposited layer (d), 5 μm . (422) peak of $Ti(C,N)$ and $CuK\alpha$ are used.

Fig.2 Effect of T_P on residual stress (σ_r) in $Ti(C,N)$ layer. The calculated values of thermal stress (σ) were also shown. Refer to **Fig.1**.

σ は T_P によらず常に正 (引張応力) であるにもかかわらず実測の σ_r は T_P によらず常に負 (圧縮応力) となり, その $|\sigma_r|$ は T_P が低温となるほど増加する。そして, T_P が普通の 773 K の場合でも, $|\sigma_r|$ は約 2.7 GPa と極めて大きいことが示唆された。

Fig.3 には σ_r に及ぼす V_B の影響を示した。ここで T_P は 573 , 773 K とし, $P_{C_2H_2+N_2}$, d は標準条件とした。いずれの T_P でも, V_B が $+10$ V から負に偏位すると (C, N , Ti イオンの運動エネルギー大) $|\sigma_r|$ は急増し, V_B が約 -20 V 以下になるとそれはやや減少の傾向にある。また, T_P が低い方が全体的に $|\sigma_r|$ が大きい。

Fig.4 は σ_r に及ぼす $P_{C_2H_2+N_2}$ の影響である (T_P は 573 , 773 K; 他は標準条件)。図には真空中で金属 Ti のみを 5 μm 蒸着したときの, Ti 被膜の σ_r ((213) ピークを使用) も示した。同図より $Ti(C,N)$ 被膜中の σ_r は $P_{C_2H_2+N_2}$ にはほとんど影響されない; 金属 Ti 被膜中に生じる σ_r に注目すると, T_P が 573 , 773 K で 0.16 , 0.23 GPa となり, こ

Fig.3 Effect of V_B on σ_r in Ti(C,N) layer. Refer to Fig.1.

Fig.4 Effect of $P_{C_2H_2+N_2}$ on σ_r in Ti(C,N) layer. The σ_r in Ti layer deposited in vacuum by PVD process is also shown. Refer to Fig.1.

Fig.5 Effect of d on σ_r in Ti(C,N) layer. Refer to Fig.1.

これらの値は金属 Ti (熱膨張係数 $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽¹⁴⁾, E は既述) に生じる熱応力の計算値 (それぞれ 0.13, 0.22 GPa) とほぼ一致した。そして, Fig.3 と Fig.4 の結果を考えあわせると, Ti(C,N) 被膜中にもみ残留圧縮応力を生じるのは, PVD 時に C または N 原子 (またはイオン) が何らかの機構により Ti(C,N) 格子中に打込まれ, 格子を膨張させていることによると思われた (後述)。

Fig.5 は d の影響である (V_B , $P_{C_2H_2+N_2}$ は標準条件) が, いずれの T_P においても $|\sigma_r|$ は d の増加と共に減少する。この結果は, d が大きい場合ほど, PVD 時間を長くしている ($5 \mu\text{m}$ 蒸着するのに約 3.6 ks) ので, PVD 時間が長く

Fig.6 The σ_r vs. annealing time curves for Ti(C,N) layer ($d=5 \mu\text{m}$) deposited at T_P of 573 K and then annealed. Annealing temperature (T_A) is indicated. Refer to Fig.1.

Fig.7 The same as Fig.6 ($d=5 \mu\text{m}$). In this case T_P is 773 K.

なると生じた $|\sigma_r|$ が減少することを意味する (後述)。

そこで Ti(C,N) 被覆試料に対し, PVD 後焼鈍処理を行ない, σ_r の変化を調べた。Fig.6 および Fig.7 には, それぞれ T_P を 573 および 773 K とした場合 (V_B , $P_{C_2H_2+N_2}$, d は標準条件) について, 各温度で等温焼鈍を行なった時の σ_r の変化を示した。これより, いずれの T_P でも焼鈍温度 (T_A) が高くなるほど速やかに $|\sigma_r|$ が減少する; しかし 1173 K で 7.2 ks の焼鈍を行なっても被膜にはわずかに圧縮応力が残存する; T_A が 923 K 以下と低い場合は焼鈍時間によらず T_P が低い場合の方が同一 T_A に対して $|\sigma_r|$ が大となるが, T_A が 1173 K の焼鈍では 2~3 ks 以上の焼鈍で T_P による差は見られなくなるなどが分かる。

以上は, 研摩母材上に被覆した Ti(C,N) 被膜の結果であるが, 研削母材を用いた場合でも被膜に生じる σ_r の値は, 各 PVD 条件, 焼鈍条件を一定とすれば, 研摩母材の場合とほとんど変わらないと見做された。他方, Ti(C,N) を被覆した研摩母材表面の WC 相について応力測定 (主として (301) ピークを使用) を行なったところ, WC 相には PVD 条件によらず, 約 0.1 GPa 程度の圧縮応力が存在し, この値は被覆前の研摩母材表面の値 (既述) とほぼ一致した。このことは被膜に生じる残留圧縮応力に対応して, 母材中に生じる引張応力は, 少なくとも界面部近傍では極め

Fig.8 The σ_r and residual strain (ϵ_r) of each layer deposited at 773 K as a function of annealing time. Annealed at 1173 K.

て小さいことを意味する。ここで母材内部における張力の分布については分からなかった†。

次に TiC, TiN 被膜についての結果(それぞれ (331), (422) ピークを使用)を述べると, T_P , V_B , d , 焼鈍などの影響は, ほとんど Ti(C,N) 被膜の場合と同様であった。Fig.8(a)には両被膜($T_P=773$ K, V_B と d は標準条件)を 1173 K で焼鈍した時の σ_r の変化を例示した。図には Ti(C,N) の結果(Fig.7)も併示した。また, Fig.8(b)には Fig.8(a)に対応する各被膜の残留歪(ϵ_r)の結果を掲げた。両図とも焼鈍時間が 0 s の値は PVD 状態の値を示すが, まず(a)図を見ると, PVD 状態の $|\sigma_r|$ は $\text{TiC} > \text{Ti(C,N)} > \text{TiN}$ の順に TiC が最大となり, 長時間焼鈍を行なうと, $\text{Ti(C,N)} > \text{TiN} > \text{TiC}$ の順に Ti(C,N) の $|\sigma_r|$ が最も大きい。そこで(b)図を見ると, $|\epsilon_r|$ は PVD 状態でも焼鈍後でも Ti(C,N) が最大となり, それに比べて TiC, TiN はかなり小となっている。TiC, TiN の比較では, $|\sigma_r|$ の場合と同様, PVD 状態では TiC の方が, また焼鈍後はわずかに TiN の方が大となる。いずれにしても, Fig.8(a), (b)からいえることは, いずれの被膜にもかなり大きな圧縮応力が作用しており, Ti(C,N) 被膜については結晶の膨張が最も大きく, 焼鈍後の $|\sigma_r|$ が最も大きくなる(C,N の共存状態で熱的安定性が最大)ことである。

† 被覆試料に対して, 被膜面と反対側の面を研削除去し, 母材の厚さを薄くして行ったところ, $|\sigma_r|$ の大きい試料では母材の厚さが約 500 μm 以下になると, 試料が母材側に湾曲することを確認。これは以下に述べる他の被覆試料についても同様。

IV. 考 察

本研究では WC-10%Co 研摩母材に対して, 主として $\text{TiC}_{0.4}\text{N}_{0.6}$ 被膜を PVD 被覆した時, 被膜中に生じる残留応力(σ_r)に及ぼす PVD 条件さらには焼鈍の影響などをまず調べた。そしてその結果, 被膜中には条件にもよるがかなり大きな残留圧縮応力を生じることが分かった。そうすると, それがどのような理由で生じるのか, さらにその残留圧縮応力が被覆合金の強度にどのように影響するかなどが重要となる。

そこで便宜上はじめに $|\sigma_r|$ の発生について考える。Fig.3, Fig.4 の結果によると, C または N 原子(イオン)がとにかくも Ti(C,N) 格子中に打ち込まれ, 格子を膨張させていることがその原因と考えられた。ここでイオンブレーティング法とは, Ti, C, N イオンを加速して高エネルギー状態とし, 非平衡状態で母材上にそれらを析出させ, 硬質相を形成させる方法であるので, 被膜中には多くの格子欠陥が導入される可能性がある。そうするとそれら原子のうち, C, N 原子はおそらく侵入型原子として格子中に入り, 格子を膨張させようとするが, 被膜は母材に十分密着しているため, 膜面方向に圧縮応力が生じたとするのは, 合理的な考えと思われた。もちろん, そのような侵入型原子の存在については確証の研究が今後必要となる。

ところで, Fig.6~Fig.8 に示した焼鈍の結果によると, 焼鈍温度が高いほど, 長時間の焼鈍を行なうほど, $|\sigma_r|$ は減少した。すなわち, このことは上記の考えによると, C, N の侵入型原子が焼鈍によって拡散し, それらが原子空孔に消えるとか, あるいはそれぞれが遊離炭素や N_2 ガスとなり, 被膜の微視的構造に変化を来したことを意味する。遊離炭素や N_2 ガスの析出場所はおそらく粒界と思われる⁽⁵⁾が, 詳細は検討の必要がある。さて, 焼鈍による $|\sigma_r|$ の変化を, 上記のように侵入型原子の回復に基づくとする, $|\sigma_r|$ と主な PVD 条件との関係は以下のように一応説明できる。PVD 温度(T_P)の影響(Fig.2)は T_P が低いほど上記の回復が遅れるとして; またバイアス電圧(V_B)の影響(Fig.3)は, V_B が +10 V から負に偏位するほど, 加速された高エネルギー原子(イオン)が Ti(C,N) 中により多く打ち込まれるために $|\sigma_r|$ が上昇するが, V_B があまりにも負に偏位すると, イオンの持つ運動エネルギーが熱に変換され, 母材の表面温度が上昇(回復が進行)するために, $|\sigma_r|$ が減少するとして説明できる。被膜厚さ(d)の影響(Fig.5)については, d が厚くなるほど PVD 時間が長くなるので, とくに説明は要しないと思う。なおここで付記しておきたいことは, どの被膜もある厚さを有しているので, その厚さに対して平均的な値として σ_r (または ϵ_r) が計測されているということである。

次に Ti(C,N), TiC, TiN 被膜間の差について考える。まず Fig.8(b)の $|\epsilon_r|$ の結果によると, TiC, TiN 被膜で $|\epsilon_r|$ はそれぞれ約 0.7, 0.55% となり, TiC の方が大きい

が、C および N の原子半径はそれぞれ 0.077, 0.053 nm⁽¹⁴⁾ (TiC および TiN の格子定数はそれぞれ 0.43178, 0.4249 nm⁽¹³⁾) であるので、C と N とがそれぞれ同程度に侵入型原子として入ったとしても、TiC の方が $|\epsilon_r|$ が大きくなる。つまり、Fig.8(b)の結果からは、C の方が侵入型原子として入りやすかったとはいきれない。次に焼鈍による $|\epsilon_r|$ の低下量は、TiC の方が TiN よりも大となったが、これは C の方が格子中の拡散が速やかで、より速やかにその侵入型原子が回復したとしてよいと思う。この点 Ti(C,N)被膜は、PVD 状態で焼鈍状態でも、 $|\epsilon_r|$ が最も大きかった。この事は C と N とが共存する状態で、侵入型原子が生じやすく、かつ消滅しにくいことを示している。しかし理由は分からない。Al₂O₃, AlN, Si₃N₄, SiO₂ ガラスなどの絶縁物質上に Ti(C,N)を被覆し、電気抵抗測定により回復現象を調べようとしたが、被膜の密着性に問題があり、なお検討中である。各被膜について、上記の ϵ_r とそれぞれの E の値を用いると、Fig.8(a)がえられることはここでいうまでもないことである。

以下、PVD 被覆超硬合金の強度(抗折力)と被膜中の $|\sigma_r|$ との関係を考えるが、その前に、PVD 被覆合金は一般に被膜が破壊した瞬間に試料全体が破壊(以下 PVD 破壊と略す⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾)し、CVD 被覆合金では抗折力よりも低い応力下で予め被膜中にき裂を生じ、応力の増加を待って母材が破壊(CVD 破壊)することが分かっている。そして既報⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾では、PVD 被覆合金が上記のような破壊機構を示すのは、PVD 被膜は CVD 被膜に比べて組織が著しく微細なため、被膜の強度(弾性破壊歪)が優れるためと考えた。しかし本結果によると、PVD 被覆合金の強度に対しては、さらに残留圧縮応力の影響を考慮すべきと思われた。

Fig.9 には、WC-10%Co 被覆合金(Ti(C,N)被覆、 $d=5\mu\text{m}$, $V_B=-20\text{V}$, $P_{C_2H_2+N_2}=0.13\text{Pa}$)について、 T_P ならびに焼鈍条件を変化させた時、被膜中に生じる残留圧縮応力(σ_r)と被覆合金の抗折力との関係を示した。ここで抗折力の値は既報⁽⁴⁾⁽⁶⁾の結果(d , V_B , $P_{C_2H_2+N_2}$ の値は本研究と同じ、母材の表面状態は研削と研摩状態とで抗折力は不変⁽⁶⁾)から採択した。図を見ると明らかなように、 $|\sigma_r|$ が大きい領域(A)と小さい領域(C)とで抗折力がそれぞれ大、

Fig.9 The relation between transverse-rupture strength of coated specimen and σ_r in deposited layer. WC-10%Co specimens coated with Ti(C,N) layer ($d=5\mu\text{m}$) and annealed specimens were used.

小の一定値を示し、中間領域(B)において抗折力が変化する。破面観察の結果によると、A領域の試料は母材から破壊が進行し⁽⁶⁾、BおよびC領域のそれはそれぞれPVD、CVD破壊(既述)を示した⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。そこで便宜上C領域の試料から考えると、この場合は $|\sigma_r|$ が著しく小さいためにCVD破壊となり、したがって抗折力が最も低い一定値を示したことが分かる。次にB試料では $|\sigma_r|$ が大きくなるほど、被膜の弾性破壊歪が結果的に大となるので、その分だけ被膜が高応力に耐えることになる。しかし被膜と母材表面の弾性歪は等しいと考えられる⁽²⁾⁻⁽⁴⁾ので、被膜が破壊した瞬間の母材表面の応力(すなわち抗折力)は $|\sigma_r|$ が大きくなるほど大となる；さらにA試料では、 $|\sigma_r|$ が著しく大きいことにより、被膜がまだ弾性変形の状態にある時、母材が破壊歪に達してしまい、母材そのものの強度(一定値)を示したとして理解できる。被覆合金の強度に及ぼすPVD温度、膜厚、被覆物質の種類、焼鈍の影響に関する既報⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾の諸結果も上記のように $|\sigma_r|$ (または $|\epsilon_r|$) を考慮するとうまく説明できると考えられた。そうすると被膜の微細組織の影響が問題となるが、この影響は $|\sigma_r|$ のそれに比べてかなり小さいのではないかと考えられた。山本ら⁽⁶⁾はPVD被覆合金では被膜中に $|\sigma_r|$ が存在すると共に、母材(研削材を使用)表面のWC相中に研削圧縮応力が残存するためPVD被覆合金は切削時の耐欠損性(強度)が優れるとしているが、既にふれているようにPVD被覆合金の強度は母材を研摩材としても研削材としても同様に優れることが分かっている⁽⁶⁾ので、PVD被覆合金の強度に対しては被膜中の $|\sigma_r|$ が主として影響しているとしてよいと思う。

V. 総 括

研摩仕上げしたWC-10%Co超硬合金母材上に、イオンプレーティング(PVD)法によって被覆した主としてTi(C,N)被膜に生じる残留圧縮応力を $2\theta-\sin^2\phi$ 法によって求め、生じる圧縮応力に及ぼすPVD条件、焼鈍の影響などを詳しく調べた。また、その発生理由や残留圧縮応力と被覆合金の強度との関係についても検討を加えた。えられた結果は以下の通りである。

(1) Ti(C,N)被膜に生じる圧縮応力の大きさは、PVD温度が低くなるほど、バイアス電圧(母材のアースに対する電位)がある程度低くなるほど、また被膜厚さが薄い場合ほど大となり、その最大値は約4.8GPaにも達した。また、圧縮応力はPVD時に導入する($C_2H_2+N_2$)ガスの圧力(0.10~0.22Pa)にはほとんど影響されなかった。

(2) PVD後Ti(C,N)被覆合金を焼鈍すると、焼鈍温度が高くなるほど、長時間の焼鈍を行なうほど圧縮応力は低下した。TiCおよびTiN被膜についても残留圧縮応力(歪)を調べたが、PVD条件、焼鈍の影響はTi(C,N)被膜の場合とはほぼ同様であった。ただし三種の被膜中、圧縮歪の大きさはPVD条件が一定の下ではTi(C,N)被膜が最大

となり、かつ焼鈍後の圧縮歪も Ti(C,N) 被膜が最大となった。

(3) PVD 法による Ti(C,N), TiC, TiN 被膜に大きな圧縮応力が生じるのは、おそらく C または N 原子が侵入型原子として格子中に存在し、格子を膨張させているためと考えられた。また焼鈍によって圧縮応力が減少するのは、そのような侵入型原子が回復または消滅する傾向にあるためと思われた。これらについては、今後検討が必要である。

(4) PVD 被覆合金の強度が CVD 被覆合金の強度に比べて優れるのは、PVD 被膜の組織が微細で破壊強度(歪)が優れるためではなく、被覆中に極めて大きな残留圧縮応力が存在することに主因があると考えられた。

文 献

- (1) 鈴木 寿, 林 宏爾, 松原秀彰, 洪木邦夫: 日本金属学会誌, **48**(1984), 214.
- (2) 鈴木 寿, 松原秀彰, 林 宏爾, 洪木邦夫: 粉体および粉末冶金, **31**(1984), 94.
- (3) H.Suzuki, K.Hayashi and H.Matsubara: Trans. JIM, **25**(1984), 885.
- (4) 鈴木 寿, 松原秀彰, 洪木邦夫: 粉体および粉末冶金, **32**(1985), 55.
- (5) 鈴木 寿, 松原秀彰, 松尾 明, 洪木邦夫: 粉体および粉末冶金, **32**(1985), 205.
- (6) 鈴木 寿, 松原秀彰, 松尾 明, 洪木邦夫: 粉体および粉末冶金, **32**(1985), 投稿中.
- (7) 鈴木 寿, 松原秀彰, 松尾 明, 洪木邦夫: 粉体および粉末冶金, **33**(1986), 投稿中.
- (8) 山本 勉, 蒲地一嘉: 日本金属学会誌, **49**(1985), 120.
- (9) 稲川幸之助, 渡辺一弘, 田中一郎, 斉藤一也, 伊藤昭夫: プレーティングとコーティング, **4**(1984), 306.
- (10) 鈴木 寿, 林 宏爾: 日本金属学会誌, **38**(1974), 604; **39**(1975), 754.
- (11) Joint Committee on Powder Diffraction Standards: *Powder Diffraction File* (Sets, 5, 6), (1960, 1967).
- (12) E.K.Storms: *The Refractory Carbides*, Academic Press, N.Y., (1967).
- (13) G.V.Samsonov and I.M.Vinitskii: *Handbook of Refractory Compounds*, IFI/Plenum, (1980).
- (14) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1983).
- (15) L.E.Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, N.Y., (1971).