CVD法およびPVD法によってTiNを被覆した超硬合金の 被覆層と母合金の応力関係

山本 勉* 伊藤 亨** 蒲地 一嘉**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 3 (1986), pp. 320-327

An X-ray Study of Residual Stress Generated in Cemented Carbide, Coated
with TiN by CVD Process and PVD Process

Tsutomu Yamamoto*, Toru Ito** and Kazuyoshi Kamachi**

In a previous paper the results of X-ray measurements on the residual stresses of cemented carbides coated with TiN were reported, and it was made clear that the residual stresses in CVD coated specimens were tensile and those in PVD coated specimens were compressive. From these experimental results, it was concluded that the inferiority of fracture resistance of CVD coated specimen compared with that of PVD coated specimen might be attributed to the in the tensile residual stresses in the former specimens.

To consider the origin of the tensile residual stresses in the CVD coated cemented carbides, X-ray diffraction patterns, using graphite monochromated Co radiation, taken from the cemented carbides were examined in the following three states, the state in which TiN was CVD deposited, the state in which the deposited layer was removed by electro-polishing and the state in which the annealing was given, and the results were compared with those of the PVD coated cemented carbides. The distribution and the migration of the component atoms in the interface between the deposited layer and the substrate were examined by an X-ray microanalyser.

The results are as follows:

(1) When the deposited layer is removed by electro polishing, the tensile stress in the WC phase of the CVD coated specimen is changed to nearly zero, but the compressive stress in that of the PVD coated specimen is not changed.

(2) When the coated specimens are annealed above 1173 K, the tensile stress in the WC phase of the CVD coated specimens is not changed, but the compressive stress in the PVD coated specimens are changed from compression to tension.

(3) Migration of carbon atoms from the substrate to the deposited layer by the diffusion process occurred in the CVD coated specimens but did not in the PVD coated specimens.

(4) The shrinkage of the crystal lattice of the WC phase and η carbide phase occurred, but the η carbide phase was not formed in the PVD coated specimens.

From those results, it is considered that the tensile stress in the CVD coated specimens must be caused by the thermal stress between the deposited layer and the substrate and by the stress resulting from the shrinkage of crystal lattice of the WC phase and the η phase, but the compressive stress in the PVD coated specimen may be caused by the internal stresses within the deposited layer.

(Received October 31, 1985)

Keywords: X-ray stress measurement, chemical vapour deposition process and physical vapour deposition process, tungsten carbide-cobaltite cemented carbide, TiN coating

I. 緒 言

WC 系超硬合金の耐摩耗性を改善し、切削能力を向上せしむる目的で TiC, TiN 等を蒸着被覆して使用することが行なわれている。蒸着は化学蒸着法 (CVD 法) および物理蒸着法 (PVD 法) が用いられる。CVD 法により蒸着 (以下、CVD 被覆と称す) した超硬合金工具は PVD 法により蒸着

(以下、PVD 被覆と称す) した工具に比べ、耐摩耗性には優れているが耐久損性に劣るといわれており、その原因を調べるため表面の残留応力を X 線の測定した結果、CVD 被覆した超硬合金には被覆層とその直下の WC 相に引張り応力が存在し、PVD 被覆した超硬合金には両者に圧縮応力が存在することが明らかとなった。従って、CVD 被覆した超硬合金の耐久損性が劣るのはこの表面の引張り残留

* ダイジェット工業株式会社研究開発部 (Dijet Industrial Co., Ltd., Osaka)

** 近畿大学理工学部機械工学科 (Department of Engineering, Faculty of Science and Technology, The University of Kinki, Higashi-Osaka)

応力に基づくものであることを前報⁽¹⁾で述べた。

しかし、前報では必ずしも被覆層と母材との応力関係を十分明らかにし得なかった。特に CVD 被覆した被覆層直下の母材 WC 相には被覆層と同様に引張り応力が生じたことおよび PVD 被覆した被覆層には母材 WC 相と同様に圧縮応力が生じたことなどは、被覆層と母材の熱膨張係数の違いに基づいて生じるとされる熱応力からだけでは十分に説明できない。そこで、本報では主として結合相量の異なる超硬合金母材に CVD 法および PVD 法によって TiN 被覆をした試料を用いて、まず X 線応力測定法により被覆層および母材 WC 相の残留応力を測定し、更に被覆層を電解除去した後の応力変化や焼鈍後の応力変化および被覆層と母材の界面近傍の元素分布などを中心に調べることにによって上記問題点を明らかにしようとした。

II. 実験方法

母材の超硬合金は結合相量を変化させた WC-3 mass% TiC-4 mass% TaC- (5~20) mass% Co 合金を用い、焼結後 200 メッシュのダイヤモンドホイールで研削仕上げを行なって約 4 mm × 8 mm × 25 mm の抗折試片を作製した。その一部を前報⁽¹⁾同様の CVD 法および PVD 法で約 2 μm と約 6 μm の TiN 被覆を行なった。約 2 μm TiN 被覆したものは主として母材 WC 相の応力測定に、約 6 μm TiN 被覆したものは主として被覆層の応力測定に供した。被覆層の電解除去は過塩素酸と無水酢酸の混合液を用いて行なった。また焼鈍は約 1.0 Pa の真空中、(773~1373) K で 3.6 ks の条件で行なった。

応力測定は Cr 対陰極管で平行ビーム法によって行なった。応力測定法は周知の式⁽²⁾、

$$\sigma = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi}$$

によるが、この式に用いられる弾性定数 E およびポアソン比 ν は文献値⁽⁴⁾⁽⁵⁾によるものであり、Table 1 にまとめて示す。また、各試料の表面近傍相の同定および格子定数を調べるために X 線回折図形を求めた。X 線は Co 対陰極管を使用し、グラフィトモノクメータで単色化して

Table 1 Crystal lattice and the lattice constants.

Phase	Crystal structure	Lattice constants	$E(\text{GPa})$	ν	Expansion coefficient
WC	c.p.h.	$a=2.9060$ $c=2.8370$ $a=4.2427$	700	0.18	3.85×10^{-6}
TiN	Cubic (NaCl)	$a=4.3269$	250	0.20	9.35×10^{-6}
TiC	Cubic (NaCl)	$a=2.5070$ $c=4.070$ $a=3.545$	450	0.19	7.74×10^{-6}
α Co	c.p.h.		210	0.31	12.5×10^{-6}
β Co	Cubic		220	0.31	12.5×10^{-6}
Ref.	(3)	(3)	(4)	(5)	

回折線を測定した。更に、被覆層と母材界面近傍の元素分析は X 線マイクロアナライザ (XMA) を用いて行なった。

その他、被覆層と母材の密着性評価はロックウェル圧子 (荷重 588 N) を用い、被覆した試料表面に押圧し、圧痕周辺にみられるクラックの発生状況および被覆層の剝離状態により行なった。また強度および破壊靱性に及ぼす表面残留応力の影響を定性的にみるために、HIP 処理によって粗大欠陥を除去した母材を用いて作製した被覆超硬合金について抗折力および圧痕法による破壊靱性値 K_{IC} ⁽⁶⁾を求めた。

III. 実験結果

Fig. 1 および Fig. 2 にはそれぞれ研削状態、PVD 被覆状態および CVD 被覆状態での抗折力および K_{IC} と母材 Co 量との関係を示す。なお圧痕法による K_{IC} は、母材が 15%Co 以上では十分正確に求められないために、ここでは 10%Co までの値を示した。研削状態と PVD 被覆したものは Co 量の如何にかかわらずほぼ同じ強度および破壊靱性レベルにあるのに対し、CVD 被覆したものは前 2 者に比べて常に低強度および低靱性であった。これらは CVD 被覆により耐欠損性が低下する現象⁽¹⁾とほぼ対応する。

Fig. 3 には結合相量の異なる (5~20) %Co 合金母材に 6 μm TiN を CVD 法と PVD 法で被覆した試料の被覆層[†]の応力を示す。PVD 被覆層には母材の結合相量によらずほぼ一定の圧縮応力が生じたのに対し、CVD 被覆層には引張り応力が生じ、その大きさは母材の結合相量増加と共に減少した。

Fig. 4 には結合相量の異なる (5~20) %Co 合金の研削状態の試料とそれに PVD 法と CVD 法によりそれぞれ 2 μm TiN を被覆した試料の母材 WC 相の残留応力を示す。前報⁽¹⁾と同様に WC 相には研削状態で最大の圧縮応力が作

Fig. 1 Effects of binder content of substrate on transverse-rupture strength of WC-3TiC-4TaC- (5-20) Co alloys in their as-ground, PVD coated and CVD coated states.

† この場合、CVD 被覆では TiN (220), PVD 被覆では TiN (200) で回折強度が最も大きかったために、それぞれ別々の回折面で応力を求めた。

Fig.2 Effects of binder content of substrate on fracture toughness (K_{IC}) of WC-3TiC-4TaC-(5-20)Co alloys in their as-ground, PVD coated and CVD coated states.

Fig.3 Effects of binder content of substrate on residual stresses of 6 μ m TiN layer, deposited on WC-3TiC-4TaC-(5-20)Co alloys by CVD and PVD.

用し、PVD 被覆では研削状態よりも小さな圧縮応力であったのに対し、CVD 被覆では引張り応力が作用した。また WC 相の残留応力に及ぼす母材 Co 量の影響については、研削状態および PVD 被覆状態における圧縮応力はそれぞれ母材 Co 量が増す程低下したが、CVD 被覆状態では逆に母材 Co 量が増す程引張り応力は増加した。このように研削状態で WC 相に圧縮応力を示したものが、CVD 被覆でのみ引張り応力に変化したのは被覆層の引張り応力が何らかの影響を及ぼしたと考えられる。

そこで、CVD 被覆層と PVD 被覆層をそれぞれ電解除去した後の WC 相の応力を調べた。結果を Fig.5 に示す。なお、CVD 被覆では電解前の応力も併記した。前述のように電解前の CVD 被覆状態では WC 相の引張り応力は Co 量が多い程大きくなったが、被覆層を除くことによってそれらの引張り応力はほぼ零に近い値となったのに

Fig.4 Effects of binder content of substrate on residual stresses of WC phase of WC-3TiC-4TaC-(5-20)Co alloys in their as-ground, PVD coated and CVD coated states.

Fig.5 Stress gradients of " 2θ - $\sin^2 \psi$ " plots for WC phase of CVD coated alloys (a), and PVD coated alloys (b) after removing the deposited layers by electropolishing. In the case of the CVD coated alloys, the stress values before eliminating are also shown.

対し、PVD 被覆では被覆層除去によって WC 相の圧縮応力に大きな変化はみられなかった。このことは、CVD 被覆では母材 WC 相は TiN を被覆したために引張り応力が発生したと考えてよい。これに対して PVD 被覆では WC 相は TiN を被覆したために応力状態が、その影響を受けていないことを示す。

Fig.6 には 10%Co 合金に CVD 法および PVD 法により 2 μm の TiN を被覆した試料の焼鈍後の母材 WC 相の応力変化を示す。CVD 被覆では焼鈍条件によらず常に引張り応力であったが、PVD 被覆では約 1173 K 以上の焼鈍で圧縮応力から引張り応力に変化した。

そこで一例として 10%Co 合金に CVD 法および PVD 法により 6 μm の TiN を被覆した試料を 1173 K で焼鈍させた時の被覆層の応力を調べた。結果を Fig.7 に示すが、ここには焼鈍前の結果も併記した。被覆層の応力は CVD 被覆では焼鈍によらず常に引張りであったのに対し、PVD 被覆では圧縮から引張りに変化し、その応力値は CVD 被覆に近い値となった。このように被覆層の圧縮から引張りへの変化は、PVD 被覆の母材 WC 相が約 1173 K 以上における焼鈍によって圧縮から引張りに変化したのに対応した。

Fig.8 には 2 μm TiN を被覆した 10%Co 合金の 1173 K 焼鈍前後におけるロックウェル圧痕周辺のクラックの発生状況および被覆層の剝離の有無を示す。焼鈍前の PVD 被覆では圧痕周辺のクラックは CVD 被覆に比べて短かく、部分的に被覆層の剝離がみられたが、焼鈍後のクラックは CVD 同様直線的に伝播し、かつ剝離はみられなかった。このことは PVD 被覆でも高温焼鈍により被覆層と母材との密着性が改善されることを示す。

Fig.9 (a), (b) には PVD 法および CVD 法により 2 μm の TiN を被覆した各試料の回折角 $2\theta = 40^\circ \sim 58^\circ$ の範囲における X 線回折図形を示す。PVD 被覆した試料では、WC (10.0) および (10.1) はほぼ Table 1 の格子定数から計算した 2θ 位置にある。TiN (111) および (200) のピーク位置は計算値より高角側にあることから格子定数が計算値より僅かに小さいことを示している。またその X 線回折強度

Fig.6 Effects of annealing temperature on residual stress of WC phase of the 10%Co alloys coated with 2 μm TiN by CVD and PVD, respectively.

Fig.7 Stress gradients of "2 θ -sin² ψ " plottes for TiN layer deposited on the 10%Co alloys by CVD (a), and PVD (b) in their as-coated states and annealed state at 1173 K.

は低く、プロファイルは散大(broadening)を起しており、PVD 被覆の TiN 相にはかなりの歪があるものと考えられる。

これに対し、CVD 被覆した試料では PVD に比べやや複雑な様相を呈している。すなわち、WC 相の (10.0), (10.1) の回折線と γ -Co₆W₆C 相の (422), (511) および (440) の回折線はいずれも計算値より高角側に位置しており、明らかに格子定数が小さくなっている。このように約 1273 K の高温で CVD 被覆したのにもかかわらず、WC 相の回折線位置が計算値より高角度側に位置することは大変意味深いものといわなければならない。一方、TiN 回折線は特異な挙動を示しており、(111) (200) 共、計算値より低角側に位置している外、母材の Co 量が多い程その移動量は大きい。また JCPDS カードによれば、TiN の (111) と (200) の回折線強度比 $I_{(111)}/I_{(200)} = 70/100$ であり、この場合 PVD 被覆はほぼこの比に等しかったが、CVD 被覆では $I_{(111)} > I_{(200)}$ となり (111) 方向に優先方位を示した。このことは、PVD 被覆層の TiN 粒子はほぼ無秩序に生成されたのに対し、CVD 被覆の場合は部分的に優先方位をもって粒成長したことを示す。

IV. 考 察

結合相量を変化させた超硬合金母材に CVD 被覆した試料の被覆層直下の WC 相には被覆層と同様に常に引張り応力が生じ、その大きさは Co 量が増す程大きくなったことおよび PVD 被覆した被覆層には母材の WC 相と同様に

Fig.8 SEM structures around indentation by Rockwell hardness indenter (load : 588 N), for 2 μ m TiN coated 10%Co alloys by CVD and PVD, before and after annealing at 1173 K.

常に圧縮応力が生じたことは、いずれも被覆層と母材の熱膨張係数の差から生じる熱応力[†]だけからでは説明できないことから、以下では主としてこれらについて考察する。

研削仕上げしたままで圧縮の研削残留応力を示した超硬合金が、CVD 被覆したために引張り残留応力となった事実について、被覆層を電解研磨除去^{††}して検討したところ

† TiN の熱膨張係数は $9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽⁹⁾ に対し、母材の熱膨張係数は本系母材の 5~20%Co 合金について測定した結果 $(5.1 \sim 6.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であったことから、膨張係数の差から計算すれば被覆層には引張り応力、母材には圧縮応力が生じ、その大きさはそれぞれ Co 量が増す程減少すると考えられる。

†† 電解研磨は約 6 μ m の被覆層を数回に分けて研磨しつつ、応力測定と X 線回折図形の検討を行いつつ研磨した。最終的には、島状に TiN の極く薄い膜が残り、TiN 回折線が略々バックグラウンドに埋没する状態で研磨除去したと判断し、そのときの応力状態が Fig.5 である。

引張り残留応力が、ほぼ零応力状態となった事 (Fig.5 参照) から、この引張り応力は TiN を被覆したために発生したものである事は確かであると考えてよい。この引張り応力が検出される理由は、X 線回折図形より考察すれば WC 相の回折ピークは、何れも高角度側に移行しており (Fig.9 (b) 参照)、WC の格子が縮小している事を示している。同時に TiN の回折線ピークは低角度側に移行して格子の膨大している事を示している。すなわち、被覆層の格子の膨大と被覆層に接する WC 相の格子の縮小のため WC 相に引張り応力が発生したものと考えられる。それぞれの結晶格子の膨大と縮小がもたらされる原因のもっとも大きいものは、C の拡散移行によるものであると考えられ、XMA によって線分析を行った。Fig.10 に示すのはその結果であって、CVD 法で被覆した被覆層中の C の濃度は拡散を示すならかな分布を示し、界面に近い程、C 濃度は高い。W も僅か被覆相中に拡散していることが認められる。PVD

Fig.9 (a) X-ray diffraction patterns of TiN coated alloys, corresponding to 2θ from 40° to 58° , taken from PVD coated specimens.
 (b) X-ray diffraction patterns of TiN coated alloys, corresponding to 2θ from 40° to 58° , taken from CVD coated specimens.

法の場合は、これらと対蹠的であって、WCの回折ピークは計算された 2θ 位置にあり、XMA分析結果もCの被覆相への拡散を示していない。

CVD被覆は蒸着温度も高く、界面反応はかなり顕著であってTiNは化学的に母合金表面に凝着し、TiNは母合金表面に核生成し、生長する。顕微鏡的にもTiNの針状結晶が認められ、このような界面状態で相互に元素拡散が起り、特にCは拡散移行し易い。従って γ 相の形成、更には γ 相よりのCの拡散も行われるようであって、 γ 相の格子の縮小傾向もその回折位置の高角側にあることから肯定できる(長時間の焼鈍では、 γ 相のCが移行してその消失も起る)。

PVD法被覆の場合、TiおよびNのイオン衝突によって被覆相は物理吸着的に母合金に密着しており、蒸着温度が低いことから、研削残留応力除去も行われず、界面反応によってCが拡散する事も少なく、顕微鏡的にTiN結晶の成長も認められない。PVD被覆層の圧縮残留応力の発生の機構については鈴木ら⁽⁷⁾も研究を行っているが、ここで

は詳細は判明しなかった。TiN回折線のプロファイルは散大(broadening)を起しており回折強度も低く、母合金に衝突形成された被覆層が大きい格子歪みを保有している事は間違いない。目下この点について検討中である。

PVD被覆した試料を1173 K以上で焼鈍すると、WCの回折線はやや高角側にシフトし、XMA的には被覆相中へのCの拡散も認められ、CVD被覆の場合と類似したX線回折図形を示すようになると共に残留応力も引張りに変化する。Fig.11に示すのはPVD被覆試料を1273 Kで焼鈍したときのX線回折図形をCVD法のそれと比較したものであり、焼鈍による γ 相の出現、WC相の回折線の高角側へのシフトが認められる。

ただし、TiN相の 2θ は焼鈍によって高角側に移動して格子の収縮がみられたが、これは主としてTiN中の圧縮応力から引張り応力への急激な変化に伴う移動と考えられる。また焼鈍によりTiN回折線のbroadeningは少なくなり、格子歪はやや除去されたと思われる。

このようにPVD被覆でも高温焼鈍により母材と被覆層

の界面反応が活発になり、母材の炭素が被覆層中に拡散して密着性が改善され、その結果表面応力は圧縮から引張りに変化したと見做した。

V. 結 論

被覆超硬合金の被覆層と母材との応力関係を明らかにす

Fig.10 Distribution of the characteristic X-ray intensities of the elements W, Ti, C and N near the interface between the substrate and the coated layer in the cases of the CVD coated alloy (a), and the PVD coated alloy (b).

るために、ここでは主として結合相量の異なる超硬合金母材に CVD 法および PVD 法によって TiN 被覆した試料を用いて、まず X 線回折法により被覆層およびその直下の母材 WC 相の応力測定を行ない、次に被覆層電解除去後の表面応力変化や焼鈍後の応力変化、被覆層と母材との密着性および表面各相の格子定数などを調べると共に、被覆層と母材界面近傍の元素分析を行なった。その他、被覆超硬合金の抗折力および破壊靱性を測定した。得られた結果を以下に示す。

(1) CVD 被覆した試料の抗折力および破壊靱性は母材の結合相量によらず PVD 被覆したものや研削状態のものよりも低かった。

(2) 被覆層の残留応力は PVD 被覆状態で圧縮応力であり、その大きさは母材の結合相量によらずほぼ一定となったが、CVD 被覆状態では引張り応力であり、その大きさは結合相量増加と共に減少した。一方、母材 WC 相の残留応力は研削状態および PVD 被覆状態で圧縮応力であり、その大きさは母材の Co 量が増す程小さくなったが、CVD 被覆状態では引張り応力となりその大きさは Co 量が増す程増大した。

(3) 被覆層を電解除去することによって、CVD 被覆における母材 WC 相の引張り応力はほぼ零となったが、PVD 被覆における母材 WC 相の圧縮応力にはほとんど変化はみられなかった。

(4) PVD 被覆における被覆層と母材 WC 相の圧縮応力は約 1173 K 以下の焼鈍により引張り応力に変化した。CVD 被覆では焼鈍によりほとんど変化しなかった。

(5) 母材側から被覆層への炭素の拡散は CVD 被覆で明瞭に認められたが、PVD 被覆ではほとんど認められなかった。一方、被覆層と母材との密着性は PVD 被覆の方が CVD 被覆よりも著しく劣ったが、約 1173 K 以上の焼鈍

Fig.11 X-ray diffraction patterns of TiN coated 10%Co alloy by PVD after annealing at 1273 K. That from the as CVD coated specimen is also shown.

により PVD 被覆も CVD 被覆と同程度に改善された。

(6) CVD 被覆では母材 WC 相および η -Co₆W₆C 格の格子に収縮がみられたことから、WC 相の引張り応力は、熱応力に伴う被覆層の引張り応力による影響以外に、WC 相および η 相の格子収縮に伴う引張り応力の影響が考えられた。一方、PVD 被覆層の圧縮応力は熱応力によるものではなくかつ母材との応力関係もほとんどみられなかったことから、被覆層生成時に生じた被覆層自身の歪みによるものと思われたが詳細は分からない。

(7) 被覆層と母材との密着性が CVD 被覆で著しく優れるのは、CVD の方が PVD よりも被覆処理温度が高いために母材と被覆層は化学吸着的であって、その間の界面反応は活発であり、母材側の炭素の拡散が活発になって被覆層中に固溶し、両相は密に接合したためと見做された。

その結果、C の拡散移行によって、WC の格子の縮小と TiN の格子の膨大が生じ、被覆層と母材 WC 相に引張り応力を生じさせたと考えられる。

文 献

- (1) 山本 勉, 蒲地一嘉: 日本金属学会誌, **49**(1985), 120.
- (2) 日本材料学会: X線応力測定標準, (1977・1月).
- (3) JCPDS カード.
- (4) G.V.Samsonov: *Plenum Press Handbooks of High-Temperature Materials*, Plenum Press, N.Y., (1964).
- (5) E.A.Almond: *Powder Metallurgy*, **25**[3] (1983), 146.
- (6) K.Niihara, R.Morena and D.H.P.Hasselmann: *J.Mater. Sci. Letters*, **1**(1983), 13.
- (7) 鈴木 寿, 松原秀彰, 松尾 明, 洪木邦夫: 日本金属学会誌, **49**(1985), 773.