WC-Co 合金上に蒸着した TiC, TiN 被膜のスクラッチ試験

越後谷 淳 一* 劉 正 堂**
須 藤 一* 塚 本 哲 治***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 9 (1988), pp. 865-871

Scratch Test of TiC and TiN Films Deposited on WC-Co Alloys

Jun-ichi Echigoya**, Zheng-tang Liu**, Hajime Suto*
and Tetsuji Tsukamoto***

Scratch test has been done for chemically vapor deposited (CVD) TiC and physically vapor deposited (PVD) TiN on WC-Co alloy substrates using the pyramidal indentator. The acoustic emission has been observed accompanied by cracking in the film and detaching of the film from the substrates at the interface. The AE signals increased abruptly at the critical load at which the detachment began to occur and were constant after critical loading. The critical load corresponds to the detaching of the film from the substrates at the interface. The detached width after scratching also increased with load and was apart from the diagonal of the indentator from the critical load. The scratching depth at the critical load was 1/2-3/5 of the film thickness, which means the indentor did not reach the interface. These results were understood from the introduction of lateral cracks at the unloading by passing through the indentator.

(Received January 21, 1988)

Keywords: coating, chemical vapor deposition, physical vapor deposition, titanium nitride, titanium carbide, adhesion, scratch test

I. 緒 言

WC-Co 超硬合金は切削工具として用いられているが、物理蒸着法(PVD法)あるいは化学蒸着法(CVD法)により TiN や TiC を蒸着することにより工具寿命が増大するため、これらの膜によって被覆することによって実用に供されている⁽¹⁾。このように PVD 法あるいは CVD 法によって蒸着された被膜と基板との付着性は複合材の耐久性や安定性などの基本的性能に大きな影響を及ぼす因子である⁽²⁾。付着性の測定法にはいくつかの方法があるが、超硬合金基板上の TiC や TiN のような付着力が大きいいわゆるハードコーティングの場合には付着力を測定することは容易ではない⁽²⁾⁽³⁾。付着力が大きいハードコーティング膜の付着力を測定する方法としては良く引っかかり法が用いられる⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。引っかかり法はダイヤモンドの圧子を膜表面に立て荷重を変化させながら膜を引っかかり、膜が基板からはく離したときの荷重から付着力を求める方法である。この方

法は大きな付着力の場合有効であるが、はく離過程が複雑であるためその測定値の意味にあいまいさが残る。したがってのはく離強度あるいは付着力を求めるための式がすべての被膜について成立することは考え難い。

本実験は WC-Co 超硬合金上に CVD 法あるいは PVD 法により TiC あるいは TiN を 2~10 μm 蒸着して得た被膜の引っかかり試験を行ない、WC-Co 超硬合金と被膜とのはく離特性を調べることを目的としている。すでに前報で報告したように CVD 法 TiC 膜と PVD 法 TiN 膜の WC-Co 基板上への成長様式は異なっており⁽⁷⁾、このような成長様式の違いによる被膜のはく離特性の関連も検討する。

II. 実 験 方 法

試料は WC-Co 合金基板上に CVD 法により 2, 5, 7, 10 μm 厚さに TiC 膜を、PVD 法により 2, 5, 7, 10 μm 厚さに TiN 膜を蒸着して得た。試料の作成条件は前報と同様である。TiC あるいは TiN 被覆 WC-Co 板をビッカース

* 東北大学工学部材料加工学科(Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 西北工業大学, 現在: 東北大学研究員(Northwestern Polytechnical University, Xi'an, China. Now, Research Fellow, Tohoku University, Sendai)

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

試験機に可動ステージを取付け、一定荷重のもとダイヤモンドピラミダル圧子の対角線と平行に約 3.3×10^{-6} m/s の速度で引っかきを行なった。荷重は 0.294 N (30 gf) から 19.6 N (2 kgf) まで変化させた。この方法はコーン型ダイヤモンド圧子を用いる従来の方法とは異なる⁽⁴⁾。ダイヤモンド圧子近くにアコースティック・エミッション (AE) 信号の検出器を取付け、引っかき試験時の AE 信号を観察した。引っかき試験後、試片表面にカーボン蒸着をほどこし引っかききず周辺の走査電顕 (SEM) 観察を、また、SEM には付属しているエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 装置により引っかききず周辺の $\text{TiK}\alpha$ 線および $\text{WK}\alpha$ 線による面分析を行なった。

III. 結 果

引っかき試験を行なう前に試料表面にマイクロビッカース試験機で圧こんをつけ、対角線の長さから計算により圧こん先端の試料表面からの距離すなわち深さを荷重に対して求めた。Fig.1 は WC-Co 基板 PVD-TiN (5 μm) および CVD-TiC (5 μm) 試料上のビッカース圧こんを示している。いずれの場合も中凹形の圧こんをしており被膜内に圧縮応力が存在することを暗示している⁽⁸⁾。山本、蒲地⁽⁹⁾や鈴木⁽¹⁰⁾は PVD 法によって超硬合金上に蒸着した TiN の内部残留応力が圧縮応力であることを示したが、これと

同様の傾向を示していることがわかる。Fig.2(a)(b) に WC-Co/PVD-TiN (5 μm) に対してマイクロビッカース圧こんから求めた荷重に対する対角線の大きさとそれから計算で求めた圧こんの深さを示している。対角線の大きさは硬さに対応するが、荷重が小さい場合には TiN の硬さ 2050 を与えるが、荷重が増加するにしたがい WC-Co 基板の硬さの影響を受け硬度は小さくなる。Fig.2(b) は引っかき試験を行なったときの引っかき深さを得るためのもので、すべての試料についてこのような荷重と圧こん深さの関係を求めた。

Fig.3 は CVD-TiC/WC-Co 合金の引っかき試験後の引っかききずとそのときの AE 信号をほぼ等しい倍率で示したものである。図からはく離 (矢印) に対応して AE 信号が観察されることがわかる。またそれと同時にクラックが導入されたときにも AE 信号が観察されることを示している。このような AE 信号を引っかき試験を 1 mm 行なったときの 0.2 mV 以上について数え荷重に対してプロットした図が Fig.4 である。この図は CVD-5 μm TiC の場合であるが、荷重 4.9 N (0.5 kgf) のところから AE 信号が急激に増加していることがわかる。Fig.3 との対応から AE 信号の急激な増加は TiC 膜のはく離に対応すると考えられるから、AE 信号からはく離の臨界荷重が推定できると考えられる。

Fig.1 Vickers indentation on 5 μm PVD-TiN/WC-Co (A) and 5 μm CVD-TiC/WC-Co (B).

Fig.2 (a) Load dependence of indentation diagonal of 5 μm PVD-TiN/WC-Co, and (b) load dependence of indentation depth from the deposit surface of 5 μm PVD-TiN.

Fig.3 Acoustic emission and scratch trace after scratch test of 5 μ m CVD-TiC.

Fig.4 Load dependence of acoustic signal number above 0.2 mV for 1 mm scratching (5 μ m CVD-TiC).

1. PVD-TiN/WC-Co 合金

Fig.5はPVD-TiN 5 μ m膜を種々の荷重で引っかいたときの引っかききずを示している。荷重が2.9 Nの場合には引っかきによる離はほとんどおこらず、ビッカース圧子の幅であとがついている。しかし3.9 N以上の荷重では引っかきによる幅が広がり離がおこっていることがわかる。また拡大図からは離だけでなく、TiN膜のわれが劈開によっておこっているように見える。3.9 N荷重の場合のは離表面におけるEDS分析による表面での元素分布をFig.6に示した。引っかききず中央の白い部分はWLa線が強く出ている一方、TiKa線が存在しないことがわかる。すなわち3.9 Nの荷重による引っかきによりWC-Co合金とPVD-TiN(5 μ m)との間の界面ではなく離がおこっていることを示している。またこの荷重はAE信号が急激に増加する荷重と一致した。Fig.7は引っかき試験における荷重に対してFig.5から求めた平均のはく

Fig.5 Scratch trace after scratching of 5 μ m TiN/WC-Co at load of 2.9 N, 3.9 N, 7.2 N and 10.4 N. The right hand side photos show the enlarged ones on the left hand side.

Fig.6 X-ray maps of WLa and TiKa for surfaces after scratching.

Fig.7 Load dependence of the average detached width for 2 μ m PVD-TiN/WC-Co and 5 μ m PVD-TiN/WC-Co. Scratch depth is also shown for the load.

離幅を 2 μ m TiN および 5 μ m TiN について示してある。Fig.7 には同時にビッカース試験より求めた圧こんの対角線の大きさを示しているが、2 μ m、5 μ m TiN とともに離幅はそれより大きくなっていることがわかる。また臨界荷重付近では離幅が大きく荷重が増加するにしたがい一度は離幅が減少したのち再び増加している。しかしこの傾向は TiN 中では離幅が大きくなることによることが Fig.5 の拡大図から知られる。すでに Fig.2(b) で示したように引っかかり試験中の圧子先端の試料表面からの深さは荷重がわかると知ることができる。これより、5 μ m TiN/WC-Co の臨界荷重での引っかかり深さは荷重 3.9 N より表面から 3 μ m の所であることがわかる。すなわち、PVD-TiN/WC-Co 合金では引っかかり試験の圧子が界面に達し

Fig.8 Coating thickness dependence of the critical load determined by AE and X-ray maps for PVD-TiN/WC-Co.

ていなくとも、界面ではなく離がおこることを示している。Fig.8 は PVD-TiN 被膜の膜厚と AE 信号および EDS 分析から決定した臨界荷重と臨界荷重での圧子の引っかかり深さを示している。この図から臨界荷重は膜厚とともに単調に増加していること、またどの膜厚においても臨界荷重においては膜表面から膜厚の約 1/2 のところの引っかかり深さであることが明らかとなった。このことは従来の引っかかり試験が界面まで達した圧子によって引っかかれたときには離強度を求める場合とは明らかに異なっており、したがっては離機構も異なっていると考えられる⁽¹¹⁾。

2. CVD-TiC/WC-Co

Fig.9 は WC-Co 合金基板上に CVD 法で 5 μ m TiC を蒸着した膜上で引っかかり試験を行なったあとのきずを、いくつかの荷重に対して示してある。この図から 3.9 N のときには引っかかりによって生じた溝の中にクラックが見られるが離はおこっていない。しかし 5.1 N 以上の荷重では引っかかり溝の周辺には離がおこっていることがわかる。Fig.10 から明らかなように離幅は 5.1 N を境にビッカース圧こんの対角線幅からずれ、離幅は荷重とともに急激に増加している。この 5.1 N はまた Fig.4 に示したように急激に AE 信号が増加する荷重に対応している。また、5.1 N のときの引っかかり深さは TiC 表面から 3.5 μ m の位置であり、TiC/WC-Co 界面に達していない。Fig.9 に示した荷重 10.4 N の引っかかりきずは引っかかり深さが界面に達している場合であるが、離幅は一定している。Fig.11 は TiK α 線および WL α 線を用いた

Fig.9 Scratch grooves of 5 μ m CVD-TiC/WC-Co at loads of 4 N, 5.1 N, 10.4 N and 19.6 N, respectively. The right hand side photos show the enlarged ones on the left hand side.

Fig.10 Load dependence of the average detached width for 5 μm CVD-TiC/WC-Co. The scratch depth is shown for the load.

TiC の場合もはく離機構は従来のそれとは異なると思われる。

IV. 考 察

以上の結果から PVD-TiN, CVD-TiC/WC-Co 合金においては(1)引っかかり試験による AE 信号の発生は膜のはく離, クラックの発生に対応し, 特に膜のはく離がおけると AE 信号の発生頻度が高くなること, (2)引っかかりによる溝の幅ははく離がおける荷重からビッカース試験によって求めた対角線長さからずれ, 大きくなること, (3)臨界荷重における引っかかり深さは膜/基板界面に達しておらず, 膜厚の 1/2~3/5 の所であること, (4)CVD-TiC, PVD-TiN でははく離後の組織が異なることなどが明らかとなった。

引っかかり法による膜のはく離は圧子が膜を貫通して膜/

Fig.11 X-ray maps of TiK α and WL α for the scratched surface.

EDS による面分析を示している。5.1 N でははく離は引っかかり溝の周辺部に部分的に見られるが, 10.4 N ではほぼ引っかかり溝全体にはく離が認められる。臨界荷重の定義にあいまいさがあるため, どの荷重を臨界荷重とするかは任意性があるが, 少しでもはく離が観察された荷重とすると 5.1 N が CVD-TiC(5 μm)/WC-Co 合金の臨界荷重となり, そのときの引っかかり深さは表面から 3.5 μm ではく離は引っかかり溝の周辺部でおきていると言うことができる。CVD-TiC(10 μm)/WC-Co 合金の場合も同様に臨界荷重は 12.7 N となりこのとき AE 信号は急激に増加すること, また引っかかり深さは 5.5 μm となることわかった。このことから PVD-TiN/WC-Co 合金の場合と同様 CVD-

基板との界面を引っかくときにおけるとされている⁽¹¹⁾。しかし本実験で見たように膜のはく離は圧子が膜を貫通し界面に達していなくともおけることは明らかである。したがって膜のはく離過程が従来の考え方と同様の過程でおっているかは明らかではない。セラミックスは一般に破壊靱性値が小さく, ビッカース圧子の圧入によりクラックが圧こんの周りから導入されることは良く知られている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。圧子圧入によるクラックには, 圧入時に導入されるメディアム/ラディアルクラック系⁽¹²⁾と除荷的に導入されるラテラルクラック系⁽¹³⁾とがある。本実験では CVD-TiC 膜の場合のように引っかかりによりはく離が中心部分ではなく溝周辺に見られることより圧子先端での圧縮力でおこってい

るとは考え難い。すなわち界面ではなく離が膜表面に対して平行に入ることの意味しているからクラックは圧子圧入によるラテラルクラックの導入と極めて類似した現象と考えられる。もし以上のように界面ではなく離が引っかかり試験の圧子の移動後おこるとすると、すなわち離が圧子の除荷によるラテラルクラックによるとすると、圧子が界面に達していかとも離がおこることや離がかなりずしも引っかかり溝の中心部分でおこらず周辺部でおこることも理解できる。圧子圧入により生じる圧こんの周りの応力状態や除荷時の塑性変形/弾性変形境界に発生する応力など複雑なためその解析は多くなされていない。Chiang ら⁽¹⁴⁾の計算は数少ないうちの 1 つの例である。それによるとラテラルクラックの発生原因となる圧子圧入による除荷時の塑性変形/弾性変形境界に発生する表面に垂直に働く力が計算され(Ref.14 の A5 式)、塑性変形域の表面から深さ方向への大きさの約 1/2 のところでその応力が最大になることを示した。Chiang らの計算は単一物質内のしかも圧子圧入の場合で、本実験の場合の 2 層構造でしかも圧子を動かす場合には直接適用することはできないが、この系で離機構を知る上で重要であると考えられる。

Fig.12 は 10 μm TiN/WC-Co 合金を 10.4 N の荷重で引っかかりを試料端まで行なったときの SEM 観察結果を示している。PVD-TiN は劈開破面の様相を示し、また TiN の界面付近に界面に平行にクラックが観察されることがわかる。このことは、PVD-TiN の成長組織が柱状であるため粒界がクラックを阻止する働きをしないことを示している。また界面に平行に観察されたクラックは上述のはく離機構から引っかかり圧子の通過後の除荷の過程で導入されたラテラルクラックで、10.4 N 荷重における表面に垂直な引っ張り応力の最大となる位置に対応すると考えられ、PVD-TiN/WC-Co 合金界面はこの位置よりわずかに深い位置にあるが、界面での接着強度が最大値よりわずかに小さい応力であるため離がおこったと思われる。他方 CVD-TiC の成長様式は粒状であり、そのためクラックの伝播が TiC の粒界を伝わっておこることは、Fig.13 の CVD-TiC/WC-Co 合金の引っかかり試験後の SEM 観察

Fig.12 Electron micrograph of 10 μm PVD-TiN/WC-Co after scratching. The crack is seen in TiN parallel to the interface (arrow).

Fig.13 Electron micrograph of 10 μm CVD-TiC/WC-Co after scratching.

からわかる。また、ラテラルクラックが圧子直下より塑性変形/弾性変形境界より発生することから、TiC で引っかかり溝周辺にはく離が観察されやすいと考えられる。

また PVD-TiN, CVD-TiC 膜ともに臨界荷重は膜厚が増加するにつれて増加していたが、これは膜厚とともに離強度が増加することとは対応しない。なぜなら硬度が膜厚によってほとんど変化しないから膜厚が増加して荷重が増加したとしても単位面積当たりの圧力は変わらず、変化するのは塑性変形域の大きさであるからである。すなわち界面ではなく離をおこすためには、界面深さでの引張り応力がはく離強度を越える必要がある。膜厚が増加すれば界面までの距離が増加し、したがって圧子を深く押入れなければ界面ではなく離に十分な塑性変形/弾性変形領域を形成できない。このことが臨界荷重の膜厚依存性を与えていると考えられる。

V. 結 言

WC-Co 合金基板上に PVD 法で蒸着した TiN および CVD 法で蒸着した TiC についてピラミダル圧子を用いて引っかかり試験を行なった。その結果次のことが明らかとなった。

(1) 引っかかり試験によって検出される AE 信号はコーティング膜のはく離やクラックに対応し、特に離がおこると AE 信号の発生頻度が高くなる。この結果はまた EDS 分析によって確かめられた。

(2) AE 信号の荷重依存性が急激に増加する点を臨界荷重と呼ぶと、引っかかりによる溝幅は臨界荷重以上でビッカース圧こんの対角線長さからずれが大きくなる。

(3) 臨界荷重における引っかかり深さはすべてのコーティング膜の場合について膜厚の 1/2~3/5 の所であり、圧子は界面まで達していない。

(4) PVD-TiN 膜のはく離は界面部および TiN 膜中に及ぶ一方、CVD-TiC 膜のはく離は界面部の引っかかり溝の端におこり TiC 中に広くひろがることはなかった。

(5) 以上のことは引っかかり試験のとき圧子の通過にとも

なう除荷過程でのラテラルクラックの導入に関係すると考えられた。

文 献

- (1) 土居 陽, 土井良彦: 日本金属学会会報, 22(1983), 8.
- (2) 金原 繁: 金属表面技術, 37(1986), 469.
- (3) 金原 繁: 薄膜の基本技術, 東京大学出版会, (1976).
- (4) A.J.Perry: Thin Solid Films, 107(1983), 167.
- (5) M. T. Laugier: Thin Solid Films, 117(1984), 243.
- (6) I.Lhermitte-Sebire, R.Colmet, R.Naslain, J. Desmaison and G.Gladel: Thin Solid Films, 138(1986), 221.
- (7) 劉 正堂, 越後谷淳一, 須藤 一, 塚本哲治: 日本金属学会誌, 52(1988), 859.
- (8) 須藤 一: 材料試験法, 内田老鶴圃, (1976).
- (9) 山本 勉, 蒲地一嘉: 日本金属学会誌, 49(1985), 120.
- (10) 鈴木 寿, 松原秀彰, 松尾 明, 渋谷邦夫: 日本金属学会誌, 49(1985), 773.
- (11) P.Benjamin and C.Weaver: Proc. Roy. Soc., 254A(1960), 163.
- (12) B.R.Lawn, A.G.Evans and D.B.Marshall: J. Am. Ceram. Soc., 63(1980), 574.
- (13) D.B.Marshall, B.R.Lawn and A.G.Evans: J. Amer. Ceram. Soc., 65(1982), 561.
- (14) S.S.Chiang, D.B.Marshall and A.G.Evans: J. Appl. Phys., 53(1982), 298.