研 究

PVD, CVD 被覆超硬合金の比較*

土 井 良 彦**, 土 居 陽**
小 林 暁 徳**, 飛 岡 正 明**

Yoshihiko Doi, Akira Doi, Mitsunori Kobayashi, Masaaki Tobioka: The Comparison Between the Coated Cemented Carbides by the CVD Process and the PVD Process.

The strength and adhesive character of coated cemented carbides by the PVD process were compared with those by the CVD process. It was found that the bending strength of coated carbides by the PVD was the same as the uncoated substrate, though the bending strength of those by the CVD was considerably lower than the uncoated substrate. The strength of the adhesion between the coated layer and the substrate was discussed, and the steel milling with the coated cemented carbides was also discussed.

(Received November 10, 1982)

I 緒 言

CVD 法 (Chemical Vapor Deposition 化学蒸着法) による被覆超硬合金 (Coated Cemented Carbides…以下 CCC と略す) はここ数年急速に普及し, 旋削加工工具の中心的位置を占めるに至っている。しかし, CVD 法による CCC は母材の超硬合金に比較して強度低下は避けられず^{1~4)}, 鋼のフライス切削のように厳しい断続切削にはあまり使用されていない。一方, PVD 法 (Physical Vapor Deposition 物理蒸着法) による CCC については, 強度低下が見られないため, 断続切削に強く, 鋼のフライス加工においても優れた性能が期待されている。本研究では PVD と CVD 法による CCC について, 強度, 膜の密着度について比較すると共に, これら差異に基づく切削性能上の特徴について比較してみた。

II 実 験 方 法

(1) コーティング法

CVD は 1000°C において, $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$ および必要に応じ N_2 の混合ガスの減圧下 (50 Torr 前後) で行う一般的な方法を用いて, TiC , Ti(CN) を蒸着した⁵⁾。PVD は真空中 (10^{-4} Torr 程度) で C_2H_2 ガス及び N_2 ガスを導入すると共に, Ti を電子銃を用いて蒸発させ, これらガスを中間電極の作用でプラズマ状態とし Ti(CN) を蒸着させた。又基板の方には -500 V の電位を与え, イオン化した C, N, Ti が加速されると共に Ti(CN) が合成されるようにした⁶⁾。

(2) 抗折力テスト (Transverse Rupture Strength…以下

TRS と略す)

コーティング膜の厚みを変化させて TRS を測定した。TRS の測定は, 8(幅)×30(長さ)×4(厚み) mm のテストピースを用い, 20 mm スパンで行った (JIS 規格に準じた)。

さらに, 破壊時に発生する AE 信号 (アコースティックエミッション信号) を試験機ヘッドに取り付けた AE センサーにより検出し, CCC の破壊機構の検討を行った³⁾。

(3) 密着度テスト

HRA (ロックウェル硬度計の A スケール) の圧子で荷重を増加させていき, 圧痕の周辺のコーティング膜の剝離状況を観察し, 密着度を比較した。又破面の SEM 観察についても調べた。

(4) 切削による磨耗・損傷テスト

① 4 構材による断続切削により耐久損性を比較した。

② 鋼フライステスト: PVD, CVD でコーティングしたものと無処理のもので比較テストを行い, 欠損状況, 摩耗状況を比較した。

III 実験結果と考察

III-1 被覆超硬合金 (CCC) の抗折力 (TRS) テスト

Fig. 1 は CVD 法, PVD 法でコーティング膜の厚みを変化させた時の TRS の変化を調べたものである。それぞれ母材の強度を 100% としてそれぞれの変化を百分率で示した。CVD の場合は既に報告されている如く, コ

* 昭和55年11月本協会秋季大会にて一部発表, 昭和57年11月10日受理。

** 住友電気工業株式会社, 〒664 伊丹市昆陽北1-1-1

Fig. 1. Relation between transverse rupture strength and coating thickness.

●, ▲ TiC coated; ○, □, △ Ti(CN) coated

Photo. 1 The microstructure of coated cemented carbide by CVD.

ーティング膜厚の増加と共に TRS は低下する。Photo. 1 に本実験で用いた CVD 法による CCC の代表的組織を示す (Fig. 1 の□——□に対応) が, photo. 1 で見る限り, CVD 法による CCC においてもコーティング膜と母材の界面には脆化層はほとんど認められない。従って, CVD 法による CCC の強度の低下は程度の差はあれ, 母材の超硬合金の特性, 被覆物質 (Fig. 1 では, Ti (CN) および TiC⁴⁾ の両者で検討) さらには, コーティング膜と母材との界面の脆化層の厚さにかかわらず本質的なものと考えられる。一方, PVD 法の場合は膜厚が増加しても TRS は変化しない。(Fig. 1 に示すとおり, 変化しないというよりは, 若干上昇している。) このことは PVD 法の大きな特徴となる性質であり, CVD 法とは本質的に異なる点であり, 従来からの CVD 法による CCC の断続切削に耐え得ないという大きな欠点を解決するものである。次に Fig. 2 に TRS 試験時に発生した AE 信号を示す。CVD 法による CCC に於ては, 破壊応力の 60% 程度より, AE 信号の増大が認められるのに対し, PVD 法による CCC に於ては, 破断時まではほと

(a) 6μ TiC coated by CVD

(b) 3.5μ Ti(CN) coated by PVD

Fig. 2 The A. E. during bending test of coated cemented carbide.

A. E. : HPF**300 KHz, LPF**1MHz, gain 20dB

* the bending stress relative to the uncoated substrate

** HPF:high pass filter, LPF:low pass filter

んど AE 信号の増大は認められず, 破断時にのみ AE 信号が認められた。CVD 法による CCC に於て, 破断応力の 60% の応力をかけ, AE 信号の増大が認められた試料を, 試料から応力を除いて取り出し, その断面を切断して引張側表面近傍の調べた結果を Photo. 2 に示す³⁾。コーティング膜を貫通し母材にまで到達するクラックが生じており, TRS 強度の低下がうかがえる。

Ⅲ-2 CVD と PVD で TRS が違う理由

CVD 法による CCC と PVD 法による CCC とで TRS が異なる理由として, コーティング膜が母材より相当大きな熱膨張係数を持つことから, 被覆処理時に, コーティング膜に引張応力が残るが, CVD 法に比較し

Photo 2. The crack initiated at the surface of the coated cemented carbide by CVD during bending test.

て PVD 法では処理温度が相当低いので、残留引張応力が少ないのでコーティング膜が破壊しにくいことも考慮せねばならないが、ここではコーティング膜と超硬合金との接着強度の観点から考えてみる。

CVD の場合は既に指摘されている如く膜の厚み C_I 、膜と母材の境界に脱炭により生ずる脆化相の η 相の厚み C_{II} とすると、強度 σ は $\sigma^{-1} - \sigma_0^{-1} = k(C_I + C_{II})^{1/2}$ (σ_0, k は定数) という関係になる⁴⁾ ことが知られているが、このことは、単に被覆膜だけでなく、母材の一部を加えたものが、クラックとして働き、強度低下をもたらすことを意味している。即ち膜と母材が、CVD 法による処理温度が 1000°C という高温であるため、化学的に拡散層を形成し、強固に結合していること。さらにはコーティング膜の強度が母材の超硬合金と比べて 1/4~1/5 と低いため、まずコーティング膜という脆化層が破壊すると、発生したクラックは、コーティング膜を貫通し、母材にまで達するが、これが notch 効果となり、母材本来の強度以下で破壊することを示している。このことは、Fig. 2 の AE 信号の状況、さらには Photo. 2 のコーティング膜を貫通した、クラックの発生状況からもうかがえる。なおコーティング膜が大きい程 notch 効果も大であり、コーティング膜の厚さの増加にしたがって強度は低下する。PVD の場合は、処理温度が低く、CVD のような母材と膜との間の拡散層が形成されないため、膜と母材との結合は、CVD に比べ、弱いと考えられ、この場合は膜の破壊が起る前に、膜が母材から剥離が起るか（この場合には Fig. 2 の AE 信号はコーティング膜の破壊によると考えられる）、又は膜の破壊が起っても、発生したクラックが母材に到達せずにミクロ的に膜が母材から剥離する（この場合、Fig. 2 の AE 信号はコーティング膜の破壊に対応するのではなく、クラックがコーティ

ング膜を貫通し、母材にまで到達することに対応すると考えられる。）ため、notch 効果による強度低下はなく、母材の強度がそのまま保たれると考えられる。なお Fig. 1 に見られるように、実際には PVD 法による CCC の TRS は、母材の強度よりも若干の増加が認められ、この理由は不明であるが、PVD 処理を行うことによって母材表面に存在した研削加工時の残留応力の状況に何等かの変化が生じているのではないかと考える。

III-3 コーティング膜の密着強度

コーティング膜と母材との密着強度は、実際に切削加工時に工具刃先にかかる応力から考えて 10 数 kg/mm² ~ 数 10 kg/mm² にも達すると考えられ、CVD 及び PVD 法による CCC の TRS 試験片の破面の SEM 写真を観察しても、マクロ的にはコーティング膜と母材は一体で破壊しており、膜の剥離はいずれも認められない⁶⁾。一般に、このような密着強度の非常に強固なコーティング膜と母材との間の密着強度を定量化することは、非常に困難であり、TRS の低下などで推定する以外ほとんど方法は確立されていないが、前節で推定した、CVD, PVD による CCC の膜の密着強度の差異の一つの説明として実験を行った。Photo. 3 は HRA の圧子の周辺を観察したものである。CVD の場合は荷重が小さい時から放射状の亀裂が発生し、荷重の増大と共に亀裂の長さも長くなる。亀裂の長さは 90 kg 荷重の時 PVD の場合の 5 倍になる。一方 PVD の場合は亀裂長さは母材と変ら

Photo. 3 Adhesion test of cemented carbides by HRA indenter.

HRA indenter loads; (a) PVD: 72 kg, CVD: 60 kg
(b) PVD, CVD: 90 kg

The arrow shows the area where the coated layer is peeled off.

ず、荷重を増加していくと圧痕のもりあがりの開始部に膜の剝離が生じる。Photo. 3 の PVD 90 kg 荷重の場合は、この剝離状態を示している。このように CVD は亀裂が長く、表面強度が低下していることがわかる。一方 PVD は表面の強度は亀裂の長さからみて母材と変わらないが、密着強度は CVD に劣ることがわかる。

Ⅲ-4 断続旋削テスト

P-30 超硬合金に、CVD, PVD 法にてそれぞれ、Ti (CN) を 3.5μ 被覆したものを、テストに用いた。なお比較のため、未処理の P-30 超硬合金および、P-40 超硬合金に、CVD 法にて Ti(CN) を 3.5μ 被覆したのも、あわせ用いた。被削材は SCM 435 (HS $\approx$ 40 に調質したもの) で形状は、外径約 200 mm、長さ 1000 mm のもので、10 mm 幅の溝が 4 本あるものを用いた。断面形状及び切削条件は Fig. 3 に示した。切削チップは 0.10 $\sim$ 0.15 mm $\times$ 25° のチャンファーをつけた (CVD による CCC では、さらに刃先強度の向上をはかるためチャンファー加工後 0.01 $\sim$ 0.03 mm の丸ホーニングを行ったものも実験に加えた。) 上にコーティングした SNMN 432 (12.7 $\times$ 12.7 $\times$ 4.8 mm で刃先の R が 0.8 mm のもの) を用いた。なお、切削条件は周速 80 m/min、切り込み 2 mm、送り 0.2 mm/rev とした。テスト結果を Fig. 3 に示す。CVD による CCC では、母材の種類にかかわらず未処理超硬合金に比べて短時間で欠損し、著しい工具靱性の劣化を示した。一方 PVD による CCC は、未処理超硬合金より長時間の切削に耐えた。これは Fig. 1 にも示されたごとく、CVD による CCC では強度が大幅に低下しているのに反し、PVD による CCC では強度が維持されているのに加え、このような切削条件下一般の超硬合金では欠損は主として切刃への被削材の溶着現象によると考えられているが、切削時の溶着現象がコーティング膜により防止されたもので、このために TRS

(NOTE) T: denotes 0.10-0.15mm $\times$ 25° chamfered edges
S: denotes T-chamfered plus 0.01-0.03mm round edges

Fig. 3 Cutting time until failure in interrupted turning test. Cutting condition; work material, SCM435; tool, FN11R-44A holder; insert, SNMN432; velocity=80m/min.; feed=0.2mm/r; depth=2mm.

では母材と同じであるが、断続切削では靱性が向上したと考えられる。なお CVD による CCC は、強度低下から溶着現象以前に欠損していると考えられる。

Ⅲ-5 フライス切削テスト

フライス切削は機械的な応力のサイクルと熱的なサイクルが組合さって工具は厳しい条件に立たされることになる。Photo. 4 に示すとおり、このような過酷な切削条件下では、CVD による CCC は、刃先強度が不足しているため瞬時に欠損してしまうのに比べ、PVD による CCC では強度の低下がないため、14 分間切削しても正常な摩耗を示している。次に Fig. 4 および photo. 5 は

Photo. 4 The breakage of the cutting edge by steel milling. Cutting condition; work material, S50C(3 plates of 32 mm width are piled up); tool, ϕ 150 mm DPG cutter; insert, SPCH42 (0.1-0.15 $\times$ 25° chamfered); velocity=180m/min.; feed=0.28 mm/t.; depth=2 mm.

Photo. 5 The wear of the steel milling. Cutting condition; the same as Fig. 4.

Fig. 4 The wear of steel milling. Cutting condition; work material, carbon steel ($H_s=50$); tool, $\phi 150$ mm DNF cutter; insert, SNG434 ($0.10-0.15 \times 25^\circ$ chamfered); velocity = 155 m/min.; feed = 0.22 mm/t; depth = 3 mm.

PVD による CCC と、未処理超硬合金との比較を示しているが、このような長時間にわたる切削においても、Ti(CN) をコーティングしたことによる耐摩耗性の顕著な向上と、刃先強度が未処理超硬合金と遜色のないことがわかる。なお、鋳物フライス切削においては、CVD による CCC が実用化されており、超硬合金に比べて優れた耐摩耗性を示し、その寿命はほぼコーティング膜の剝離によることが知られているが、PVD は密着度が悪いので鋳物を断続切削した時には CVD より剝離しやすい傾向がある。このように CVD と PVD はそれぞれ切削工具として違った特徴を持っており、その特徴を生かした使い方が必要である。

IV 結 語

PVD と CVD により Ti(CN) の被覆超硬合金を作成して若干の性質を比較検討し、以下の結果を得た。

(1) 被覆超硬合金の強度は CVD では低下し、その程度はコーティング膜厚が増大するに従って大きくなるが、PVD では膜厚によらず母材の強度が維持される。この理由は CVD はコーティング膜と母材との密着度が良いためにコーティング膜の破壊が notch 効果となり、母材強度以下で破壊するに反し、PVD ではコーティング膜と母材との密着度が CVD に比べると下まわるため膜破壊が起こる前に剝離が起こるか、又は膜破壊が起こっても notch 効果が出る前に剝離が起こるかのいずれかであり、母材の強度が被覆合金でも維持されると考えられた。

(2) PVD による被覆超硬合金では、母材の強度が維持されるため、従来の CVD による被覆超硬合金では困難であった厳しい断続切削が可能であり、鋼のフライス切削等の分野で好結果を示す。

なお、コーティング膜と母材の密着強度の定量化、ならびに PVD による CCC における、コーティング膜と母材の密着強度を CCC の強度の低下をきたさずに向上させる検討を続けたい。

文 献

- 1) W. Schintlmeister, O. Pacher, K. Pfattinger and T. Raine: J. Electrochem. Soc., **123** (1976), 924.
- 2) K. G. Stjernberg: 5th European Sympo. on P/M (1978), 365.
- 3) 浅井, 飛岡, 土井, 高橋: 精密機械, **47** [10] (1981), 1229.
- 4) 鈴木, 林: 粉体および粉末冶金, **28** [7] (1981), 257.
- 5) 山本, 飛岡, 浅井, 土井, 高橋: 住友電気, [113] (1978).
- 6) M. Kobayashi, and Y. Doi: Thin Solid Films, **54** (1978), 67.
- 7) 小林, 土居, 森, 土井: 粉体粉末冶金協会昭和55年度秋季大会講演概要集, 64.