研 究

CVD 法によって TiC と Al_2O_3 を複層被覆した 超硬合金の被膜組織と抗折力*

林 宏爾**, 鈴木 寿***, 土井 良彦****

Koji Hayashi, Hisashi Suzuki and Yoshihiko Doi: Microstructures of Coated Layer and Transverse-Rupture Strength of Cemented Carbides Coated with TiC and Al_2O_3 by CVD Process

The transverse-rupture strength of WC-10%Co alloy double coated with TiC and Al_2O_3 (total thickness, $<14\text{ }\mu\text{m}$) by CVD process was mainly investigated in the temperature range from room temperature to 1273K. The results obtained were compared with those of the alloy singly coated with TiC.

The number density of cracks observed on the surface of coated layer after CVD was larger in double coated layer. The room temperature strength of double coated alloys decreased with increasing total thickness of layer and it was equal to that of singly coated alloys having the same thickness of layer. The strength of two sorts of coated alloys varied as a function of test temperature as follows: it dropped with increasing test temperatures up to about 873K; then increased at the higher temperatures in the range from 873 to 1173K; and dropped again above 1173K, showing the same strength as that of substrate at 1273K. The strength dependence of coated cemented carbides on test temperatures was in good contrast with that of substrate.

(Received March 17, 1984)

I 緒 言

著者らはすでに、CVD (化学蒸着) 法によって炭化チタン (以下 TiC と略記) を被覆した超硬合金について、被膜組織、被膜/母材間の界面部組織、合金の室温強度などについて詳細な検討を行ってきた^{1,2)}。実用の被覆合金としては、この種の単層被覆合金ばかりではなく TiC/TiN, TiC/ Al_2O_3 などのような複層被覆合金もあるが、複層被覆合金については関係報文がまだ見られていない。よって、ここでは TiC/ Al_2O_3 複層被覆合金を例に、被膜組織、合金強度 (室温~1273 K) などを調べ、単層被覆合金の結果と比較・検討した。

II 試料調製および実験方法

母材としては、現象を把握やすくするため既報^{1,2)}と同様に WC-10%Co 単合金 (粒度, $1.5\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。合金炭素量は、普通、(WC+結合相) 2 相域の高炭素と低炭素の 2 種としたが、一部遊離炭素を含む母材も用いた。各合金とも、焼結後、HIP 処理し、研削して JIS 試片 ($4\times 8\times 25\text{ mm}^3$) とした後、これに約 1270 K で CVD 法 (TiC 被覆の場合は $\text{TiCl}_4+\text{H}_2+\text{CH}_4$ 混合ガスを、 Al_2O_3 被覆の場合は $\text{AlCl}_3+\text{H}_2+\text{CO}_2$ 混合ガスを使用) により TiC/ Al_2O_3 を複層被覆した。ここで被膜厚さは、

TiC 2~12 μm , Al_2O_3 2~4 μm とした。参考試料として、TiC のみを 2~12 μm 単層被覆した試料も作った。いずれの試料も、被膜/母材間に生じる層^{1,2)}については、その生成を出来るだけ抑制した。なお付記すると、本研究では TiC 被膜上に Al_2O_3 を被覆する場合、両被膜の接着を十分に目的で界面に約 0.7 μm の Ti(B, N) を配した。

各試料について、まず被膜/母材間の界面部組織、被膜の組織、被膜中の亀裂などを光学顕微鏡により調べた。この時、亀裂の観察は必ずしも容易でなかった。TiC 被膜の場合は軽く表面を研摩後村上試薬で食刻し、 Al_2O_3 被膜の場合は CVD 状態のまま沸騰リン酸で食刻し、亀裂幅を拡大して観察を容易にした。 Al_2O_3 被膜の観察にはとくに偏光顕微鏡を用いた。次に室温から 1273 K までの抗折力試験をクロスヘッド・スピード約 $8.3\times 10^{-3}\text{ mm/s}$ で行い、抗折力に及ばず TiC 被膜と Al_2O_3 被膜の合計厚さ ($d_{\text{TiC}}+d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) および試験温度の影響を詳しく調べた。

* 昭和59年5月本協会春季大会にて発表、昭和59年3月17日受理。

** 東京大学生産技術研究所、〒106 港区六本木7-22-1。

*** 東京大学工学部金属材料学科、〒113 文京区本郷7-3-1。

**** 住友電気工業(株) 〒664 伊丹市昆陽北1-1-1。

Photo. 1 An example of microstructures near the interface between coated layer and substrate. Etched in Murakami's reagent. (a) singly coated with TiC, (b) double coated with TiC and Al_2O_3 .

Ⅲ 実験結果

Photo. 1 には、被膜/母材間の界面部組織の例を低炭素母材について示す。複層被覆合金 (b) の界面部には η 相がほとんど見られず、TiC 被膜厚さが同一である TiC 単層被覆合金 (a) の場合は約 $0.5\mu\text{m}$ の η 層が生じている。前者 (b) の場合、 η 層がほとんど生じなかったのは、TiC 被覆中に生じた η 層が、次の Al_2O_3 の被覆過程 ($1270\text{K} \times 18\text{ks}$) で母材内部から界面部へ炭素が供給されることにより分解したためとしてよい。

Photo. 2 Surface microstructure of Al_2O_3 layer coated onto low carbon (LC) and high carbon (HC) substrates. Thickness of TiC layer (d_{TiC}) is $6\mu\text{m}$. $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ is indicated.

Photo. 2 には、 Al_2O_3 被膜の表面組織 (CVD 状態) を示す。 Al_2O_3 の結晶粒度は $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が大きくなるほど、また母材の炭素量が少なくなるほど、増大する傾向にある。なお下地の TiC 被膜の組織は、 Al_2O_3 被覆を行ってもほとんど変化しないことを確かめた。

Photo. 3 には $d_{\text{TiC}} = 6\mu\text{m}$ の TiC 被覆合金およびその上にさらに $2 \sim 4\mu\text{m}$ の Al_2O_3 を被覆した合金 (低炭素) について、CVD 状態において被膜表面に生じていた亀裂を示す。いずれの被膜にも亀裂が生じているが、その密度は TiC 単層被膜の場合よりも TiC/ Al_2O_3 複層被膜の方が大となり、同一 d_{TiC} の下では $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が大 (合計厚が大) となる程亀裂密度は減少する。この現象は、母材の炭素量が変化しても同様であった。Photo. 4 には d_{TiC} を $3 \sim 10\mu\text{m}$ と変化させ、 $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を $2\mu\text{m}$ 一定とした時、 Al_2O_3 被膜中に生じていた亀裂を示す。 d_{TiC} が大 (合計厚が大) となるほど、 Al_2O_3 被膜中に生じる亀裂の密度は減少する。TiC 単層被覆合金の場合は、 $2 \sim 3\mu\text{m}$ では被膜中に亀裂を生じず、それ以上の厚さになると、 d_{TiC} が大となるほど亀裂密度が増加する²⁾ので、複層の場合は単層の場合と異なっている。なお、 Al_2O_3 被膜に生じた亀裂は、Photo. 5 に示すように、容易に TiC 被膜にまで伝播し、常に母材との界面で停止していた。

次に各試料について室温抗折力 (σ_m) を測定し、結果を $d_{\text{TiC}} + d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ との関係で Fig. 1 に示した。ここで η 層または Ti(B, N) 層の厚さ $0.5 \sim 0.7\mu\text{m}$ は被膜の合計厚さに加算した。なお、Fig. 1 において σ_m を $d_{\text{TiC}} + d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ との関係で示したのは、TiC 単層被覆合金では σ_m と d_{TiC} との間に強い相関が成立する (被膜中の亀裂の応力集中によって母材が破壊) ことが分かっている。

Photo. 3 Microcracks observed on the surface of coated layer after CVD, as a function of $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Al_2O_3 is coated on TiC layer of $6\mu\text{m}$.

Photo. 4 Microcracks observed on the surface of coated layer after CVD, as a function of d_{TiC} . $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ is kept at 2 μm .

Photo. 5 Microcracks observed on the cross section of coated layer, showing that cracks formed in Al_2O_3 layer penetrate to TiC layer and stop at the interface.

る^{1,2)}からである。Fig. 1 より、被覆合金の強度は単層、複層を問わず $d_{\text{TiC}} + d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の増加と共に減少し、同一の $d_{\text{TiC}} + d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の下では、両被覆合金は、母材の炭素量が一定ならば、同一強度を示すとみなされる。すなわち複層被覆合金の破壊機構と単層被覆合金のそれとは同様であり、界面部近傍の母材の強度も両被覆合金間でとくに変わらないことが分かる。

次に主な試料について 1273 K までの高温強度を調べ、結果を Fig. 2 に示した。図には母材（低炭素）の強度も示した。これによると、被覆合金の高温 σ_m は複層、単層被覆を問わず $d_{\text{TiC}} + d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が大となる程全体的に低下する。しかし、母材が 2 相合金の場合は、 σ_m は 873 ~ 973 K までは低下し、その後は上昇し、1173 K 以

Fig. 2 Effects of test temperature on σ_m of coated alloys. Results of substrate are also shown.

上の温度で再び低下する。遊離炭素を含む母材の場合は、2 相合金の場合と異なり、高温となる程 σ_m は低下する。併示した母材（低炭素 2 相合金）の σ_m と被覆合金のそれを比べると、約 1173 K よりも低温では被覆合金の方が低強度であるが、それ以上の温度では母材の強度に近づき、1273 K では母材の強度と被覆合金の強度はほとんど一致する。

Photo. 6 は、973 K と 1173 K で抗折破壊した単層被覆合金 ($d_{\text{TiC}} = 3 \mu\text{m}$) と複層被覆合金 ($d_{\text{TiC}} = 3 \mu\text{m}$, $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2 \mu\text{m}$) について、張力面破面近傍における亀裂の発生状況を示す。Photo. 6 には、参考の為に両被覆合金を室温で抗折破壊した場合の亀裂も示した。TiC 単層被覆合金 (a) の場合は CVD 状態で被膜に亀裂が生じていない（既述）が、抗折破壊後は、試験温度によらず多数の亀裂が応力に直角方向に生じる。 d_{TiC} が厚い単層被覆合金の場合は予め亀裂が生じているが、抗折破壊後は、やはり直線状亀裂が発生した。複層被覆合金 (b) の場合は、Photo. 4 ($d_{\text{TiC}} = 3 \mu\text{m}$) と比較すると明らかのように、抗折破壊によって亀裂密度はとくに増加していないようであった。これは予め多数の亀裂が生じていたからであろう。これに対し、CVD 状態で亀裂密度

Fig. 1 Effect of thickness of coated layer on room temperature transverse-rupture strength (σ_m) of singly and double coated alloys.

Photo. 6 Microcracks observed on coated layer after transverse-rupture test. (a) d_{TiC} is $3 \mu m$, (b) d_{TiC} is $3 \mu m$ and $d_{Al_2O_3}$ is $2 \mu m$. Test temperatures are indicated.

Photo. 7 Stable crack growth regions (R-regions) observed on the fracture surface of specimens. Test temperature, 1173 K. (a) singly coated alloy with TiC, (b) double coated alloy with TiC of $6 \mu m$ and Al_2O_3 of $2 \mu m$.

が少ない試片 ($d_{TiC} + d_{Al_2O_3}$ が大きい試片) については、抗折破壊によって亀裂密度は増加したが、その亀裂は単層被膜の場合と異なり、必ずしも直線状のものではなかった。ここで各亀裂は、室温の場合と同様、母材との界面で停止していることが確かめられた。

次に、高温抗折破壊した試片について破面観察を行った。これによると、両被覆合金の破面は、いずれも約 873 K までは、室温の場合と同様、亀裂が被膜/母材界面部から不安定伝播した形態を示したが、約 973 K 以上では界面部から R 領域 (亀裂の安定成長領域)³⁾ が生じていることが分かった。超硬合金の高温破壊時には、R 領域が生じ、これがある寸法に達すると不安定伝播することは良く知られている³⁾。Photo. 7 には 1173 K で抗折破壊した両被覆合金の破面組織の例を示した。被覆合金の R 領域寸法は、複層、単層被覆合金間では、被膜厚さ一定の下ではほとんど差が認められなかった。そして両被覆合金の R 領域寸法は、母材のそれと比べて、973~1173 K の温度範囲では小さくなり*、1273 K ではほぼ同じとなった。

* 被覆合金の R 領域は、被膜中の亀裂による応力集中に基づいて形成される(後述)ので、被覆しない合金に生じる R 領域よりも凹凸が減少する。上記の現象はこのことと関係していると考えられたが、詳細はここで割愛する。

以上の被膜中亀裂と破面観察の結果より、被覆合金の高温破壊は、約 873 K までは室温破壊と同様、低応力下で被膜中に生じた亀裂または CVD 状態で被膜中に生じていた亀裂が、 σ_m の応力下で母材内部へ不安定伝播することによって起こるとして良い。そして約 973 K 以上での破壊は、 σ_m 以下の応力下で、被膜中亀裂下の界面部から R 領域が形成され、これが σ_m の応力下で不安定伝播することによって起こると考えられた。

IV 考 察

以上により、(1)CVD 状態で観察される被膜中の亀裂密度は TiC/Al_2O_3 の複層被覆合金の方が TiC 単層被覆合金よりも大きい。(2)複層被覆合金の抗折力は、同一膜厚の下では、単層被覆合金と同一であり、また膜厚の増加と共に減少する。(3)被覆合金の高温抗折力は、膜厚が大きいくれ全体的に低下する。そして母材が 2 相合金の場合は、抗折力はある温度までは低下し、さらに高温では上昇し、再び低下するという特徴ある変化を示し、1273 K の高温では母材の強度とほぼ同一となる、などが分かった。

はじめに CVD 状態で被膜中に生じている亀裂について考える。これは、CVD 後の冷却過程で被膜中に熱応

力(張力)が生じるためと思われる²⁾。熱応力の値に対しては、温度差の外に被膜と母材の熱膨張係数、被膜のヤング率が関与するが、TiC と Al₂O₃ の熱膨張係数はそれぞれ約 8.0×10^{-6} , $7.9 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ で、ヤング率はそれぞれ約 460, 380 GPa^{5,6)} である。ここで母材の熱膨張係数は $5.5 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ ⁷⁾ である。故に、TiC/Al₂O₃ 間に配した Ti(B, N) 層は極めて薄いのでその影響が無視できると考えられるので、両被膜中に熱応力(張力)が生じることは確かであるが、その値は TiC と Al₂O₃ とで大差がないと見積られる。したがって単層被膜に比べて複層被膜の方が亀裂が生じやすかったのは、Al₂O₃ 被膜の破壊強度が TiC 被膜よりも小さいことを示す。

一方、 d_{TiC} 一定の下で $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を増加させた場合や $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 一定の下で d_{TiC} を増加させた場合は、被膜中の亀裂密度は減少した。これは、熱応力の値が被膜の厚さ方向に対して均一ではなく、界面部から離れるほど減少するためと考えられた。TiC 単層被膜の場合に d_{TiC} が大となるほど亀裂が生じ易かった²⁾のは、 d_{TiC} が増加するほど TiC 粒度が大となることと被膜表面部の W 濃度が減少 (W は母材から拡散) するなどによって、膜の強度が低下するためと考えられた²⁾。

次に σ_m について考える。室温の σ_m が $d_{\text{TiC}} + d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の増加と共に低下した理由は、既報¹⁾の TiC 単層被膜の場合と同様であるので、ここでは述べないこととし、以下主として母材が 2 相合金の場合の高温 σ_m について考える。既述のように、この場合も室温の場合と同様、低応力下で被膜中に生じた亀裂または既存の亀裂が母材中に伝播することによって起こるので、 σ_m は、

$$\sigma_m = \sigma_0 / (1 + \sqrt{2a/\rho})$$

の条件式⁸⁾で定まると考えられる。ここで σ_0 は母材の本質的強度 (一種の亀裂の伝播抵抗): a は約 873 K 以下の低温では被膜中に生じる亀裂の深さ、すなわち $d_{\text{TiC}} + d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ に等しく、それ以上の高温ではこの値に R 領域寸法を加えたもの: ρ は亀裂先端の有効曲率半径である。そこで、まず 873 K 以下の低温で母材がほとんど塑性変形を示さないことは、R 領域が生じないことから明らかである。故に上式における ρ と a はほぼ一定と考えられるが、 σ_0 は高温となるほど低下する⁹⁾。よって、上記温度範囲で σ_m が高温となるほど低下したのは、 σ_0 の低下に主な原因があるとして説明できる。

しかし約 873 K 以上では、塑性変形しやすくなる (R 領域が生じる) ため、 ρ も a も著しく増大する。勿論のこと σ_0 はさらに低下する。しかしそれら因子の中では ρ の増加の寄与がとくに大きく、亀裂先端の応力集中が減少するために、約 873~1173 K の高温では σ_m が高温となるほど上昇したと考えられた。しかしさらに高温になると、R 領域の寸法増加がより著しくなり、 a に

対する $d_{\text{TiC}} + d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の寄与が無視できるようになる。したがって被覆合金の σ_m は母材の σ_m とほとんど同じとなり、ある温度以上で被覆合金の σ_m は再び減少することになる。なお、母材が遊離炭素を含む 3 相合金の場合は、 σ_m は温度と共に低下し 1073~1173 K で最大値を示さなかったが、これは上記の考察によると、遊離炭素を含む母材は、2 相合金母材よりも R 領域の寸法が大きくなるためと考えられるが、実際にもそうであることを確かめた。これは、遊離炭素の存在によって母材が低強度となるため、その分だけ R 領域が成長しやすくなったものと思われるが、詳しくは検討が必要である。

さて、1173~1273 K の高温で被覆合金の強度が母材合金の強度にほぼ一致する現象は、以下の理由により、工業的に重要な知見となる。すなわち、工具刃先温度がそのような高温となる切削条件下では、被覆合金の強度は被覆しない合金と同一でありながら、耐酸化性が優れ、さらに、被削材にもよるが、一般に耐磨耗性、耐融着性が優れることになるからである。母材として 2 相合金を用いれば、873~1173 K の温度範囲で被覆合金の強度が上昇する現象も重要な知見となる。被覆合金を鋼の重切削工具などに応用すると、優れた特性を示すと言われるが、これは上記の現象に関係があると思われた。

附言すると、Al₂O₃ 被膜は TiC 被膜に比べて亀裂を生じやすいことから、TiC/Al₂O₃ 複層被覆合金は TiC 単層被覆合金に比べて工具刃先の耐久損耗性が劣るのではないかと考え、種々検討したが、結果的に、そのような現象は生じないことが確かめられた。すなわち、本研究の抗折力試験結果と良く一致した。

V 総 括

CVD 法によって、TiC と Al₂O₃ を複層被覆 (TiC 2~10 μm , Al₂O₃ 2~4 μm) した WC-10%Co 超硬合金 (HIP 処理合金) について、被膜/母材間の界面部組織、被膜組織、被膜中に生じる亀裂、室温から 1273 K までの抗折力などを、TiC 単層被覆合金と比較しながら基礎的に調べ、以下の結果を得た。

- (1) 複層被覆合金の被膜/母材間に生じる γ 層の厚さは、TiC 単層被覆合金のそれよりも薄くなった。また、Al₂O₃ 被膜の結晶粒度は、被膜厚さが大きくなるほど、また母材の炭素量が少なくなるほど増大する傾向にあった。
- (2) TiC/Al₂O₃ 複層被膜中に CVD 状態で生じている亀裂は、TiC 単層被膜の場合よりも多かった。これは、Al₂O₃ 被膜が TiC 被膜に比べて低強度であるためと考えられた。
- (3) 複層被覆合金の室温抗折力は、単層被覆合金の場合と同様、膜厚と共に低下する。そしてその抗折力は同一被膜厚さの下では、試験温度によらず単層被覆合金と同様となった。これは、複層被覆合金の破壊も、単層被覆

合金と同様に、被膜中に生じる亀裂が母材内部へ伝播することによって起こるからである。

(4) 被覆合金（母材は2相合金）の高温抗折力は、温度上昇と共に約 873 K までは低下するが、それ以上の温度では上昇し、約 1173 K よりも高温では再び低下する。そして約 1273 K の高温では母材の強度とほぼ同一となった。これらの現象は、高温となる程母材の強度は低下する、亀裂先端の有効曲率半径は大きくなる、約 873 K 以上の高温では亀裂の安定成長領域が生じるなどの諸要因を考慮すると、説明が可能であった。被覆合金の強度が高温では母材の強度にほぼ等しくなる現象は、工業的に極めて注目すべきものと思われた。

なお、本研究に助力された徳武安衛君(芝浦工大学生)に感謝する。

文 献

- 1) 鈴木, 林: 粉体および粉末冶金, **28** (1981), 257.
- 2) 林, 鈴木, 土井: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 136.
- 3) 鈴木, 林, 谷口: 日本金属学会誌, **40** (1976), 732.
- 4) 飯田, 大野ら: 物理定数表, 朝倉書店, (1973), 199.
- 5) 鈴木, 林, 松原: 日本金属学会報, **22** (1983), 312.
- 6) サムソノフ監修: 酸化物便覧, 日・ソ通信社 (1971), 224.
- 7) P. Schwarzkopf and R. Kieffer: Cemented Carbide, Macmillan Co., N/Y (1960), 149.
- 8) H. Suzuki and K. Hayashi: Planseeber. P/M **23** (1975), 24.