研 究

C/N 比の異なる炭窒化チタンを PVD 被覆した WC-Co 超硬合金の性質*

鈴木 寿**, 松原 秀彰**
松尾 明**, 渋谷 邦夫***

Hisashi Suzuki, Hideaki Matsubara, Akira Matsuo and Kunio Shibuki: Some Properties of WC-Co Cemented Carbide Coated by PVD Process with Titanium Carbonitride Having Different C/N Ratios.

The titanium carbonitrides, Ti(C, N), with different C/N ratios were coated on HIP-treated WC-Co substrates by PVD process at 773 K. The transverse-rupture strength of coated specimens and the properties such as hardness and resistance to oxidation of coated layer were studied in relation to C/N ratios.

The hardness of coated layer decreased with decreasing C/N ratio. The strength of coated specimens was not almost affected by C/N ratios. The abrupt decrease in the strength was observed, when the specimens were annealed at temperature of about 1173 K. This showed that each layer was lacking in the thermal stability. It was found that the resistance to oxidation of the layer varied according to C/N ratios, and it became worst at C/N ratio of 2/8. A further study on this subject, however, is needed.

(Received June 30, 1984)

I 緒 言

著者らは、これまで物理蒸着 (PVD) 法によって窒化チタン (TiN)、炭窒化チタン (Ti(C,N))、炭化チタン (TiC) などを被覆した WC-Co 超硬合金について、一連の基礎研究を行ってきた¹⁻⁴⁾。そして被膜と母材間の界面組織、被覆合金の強度に及ぼす被膜厚さ、母材の Co 量および PVD 後の焼鈍の影響、PVD 被覆合金の破壊機構などについて多くの新しい知見をえてきた。

ところで TiC, C/N 比がほぼ 4/6 の Ti(C,N) および TiN 被膜を被覆した合金の強度を調べた既報の結果⁴⁾によると、3 種の被膜間に多少の差が見られたが、これについてはもう少し検討の余地があると思われた。そこで本研究では C/N 比を種々変化させた Ti(C,N) 被覆合金について、強度以外にも組織、硬さ、耐酸化性などを詳しく調べ、PVD 法による Ti(C,N) 被覆合金の性質を C/N 比との関係で明確にしようとした。

II 試料調製および実験方法

母材としては、被覆合金の強度のばらつきを抑えるために、既報¹⁻⁴⁾と同様、HIP 処理をへた WC-(10, 20) %Co 中炭素合金を用いた。これに表面研削を行って JIS 試片の形状とし、イオン・プレーティング装置⁴⁾

(ホローカーソード型、温度は 773 K) を用いて厚さ (d) 約 10 μm までの Ti(C,N) 被膜を被覆した。Ti(C,N) 中の C/N 比は 10/0, 8/2, 6/4, 4/6, 2/8, 0/10 と変化させたが、そのような被膜を形成させるためには PVD 時の N_2 および C_2H_2 の分圧をそれぞれ適切に変化させた。C/N 比は被膜の格子定数測定の結果から定めた。

各被膜について、まず組織、硬さ (H_V 、荷重は 0.98 N)、被覆合金の抗折力 (σ_m) などを調べ、それらと C/N 比との関係を検討した。ここで σ_m の測定は PVD 状態と PVD 後 1173 K で 3.6 ks 以内の各時間真空焼鈍した状態とで行った。 $d \approx 10 \mu\text{m}$ の被膜をつけた各試料について、1023~1073 K、大気中における酸化試験も行った。

III 実験結果

Photo. 1 には被膜の断面組織例 ($\text{HF} + \text{HNO}_3$ 混液で食刻) を示す。ここで TiC, 4/6 の Ti(C,N), TiN 被膜については既報⁴⁾で示したので略した。これより C/N が大きくなると、食刻しにくくなり、組織がやや不鮮明となるが、いずれの C/N 比でも被膜は二重の積層になっ

* 昭和59年6月30日受理。

** 東京大学工学部金属材料学科、〒113 文京区本郷7-3-1

*** 東芝タンガロイ(株)、〒210 川崎市幸区塚越1-7

Photo. 1 SEM structures of Ti(C,N) layer coated by PVD at 773 K in relation to C/N ratios. Etched in HF plus HNO₃ solution.

ていることが分かる^{4)*}。そして積層の間隔はほぼ同等であるが、被膜の直角方向に生じる微細な柱状晶は、C/N 比が小となるほどその径が増加するようである。すなわちより粗粒組織となるが、これは被膜の成長速度 (C/N 比が小となるほど小) に関係するのか、他の理由によるのか、ここでは分からなかった。

Fig. 1 には、PVD 状態における被膜の H_V と C/N 比との関係を示した。これは、母材として 10%Co 合金を用い、 $d=4$ および $8\mu\text{m}$ の被膜表面に H_V 圧痕を印加してえられた結果であるが、 $d=8\mu\text{m}$ の場合は H_V が母材の影響を受けにくくなり全体的に高くなっている⁴⁾。いずれにしても Fig. 1 によれば H_V の大小関係は明らかであり、C/N 比が小さくなるほど被膜の H_V は低下する (TiC および TiN の H_V はそれぞれ 3200, 2000⁵⁾)。C/N 比が小となるほど低硬度となることに対しては、そのような被膜は柱状晶が粗粒となる (Photo. 1) ことが多少関係しているかもしれない。ここでどの被膜の場合も H_V 圧痕周辺部にほとんどき裂を生じなかった^{1~4)}。

以下被覆合金の σ_m を調べた。Fig. 2 には 10 および 20%Co 母材にそれぞれ $d=3$ および $6\mu\text{m}$ の各被膜を被覆したときの σ_m と C/N 比との関係を示す。これより、いずれの母材、 d においても C/N 比が 4/6 付近で σ_m が優れる傾向にあるが、その程度はわずかであるこ

Fig. 1 Effects of C/N ratios on hardness of coated layer on WC-10%Co substrate. Thickness of layer (d), shown.

Fig. 2 Effects of C/N ratios on transverse-rupture strength (TRS) of coated specimens.

とが分かる。すなわち既報⁴⁾の結果は正しいとしてよい。なおここで、同一母材の場合は d が減少するほど、また同一 d の場合は低 Co 母材ほど σ_m が高くなるが、この理由は既報^{2,3)}で述べた通りである。Photo. 2 は被膜の破面組織の例であるが、いずれの被膜も柱状晶の界面にそって割れることが示される。なお抗折破壊時、どの被膜も母材が破壊する瞬間までは、被膜中にき裂を生じることにはなかった^{1~4)}。

Fig. 3 には、1173 K $\times$ (0.3~3.6) ks 焼鈍後の σ_m を 10%Co, $d=3\mu\text{m}$ の場合について例示した。PVD 状態の σ_m は 3.6 ks 以内の 0.3 ks という短時間の焼鈍によっても著しく低下する (C/N 比により低下量は変わらず) ことが分かる。すなわち PVD 被膜は熱的に極めて不安定であることが明らかである。3.6 ks 焼鈍の強度は 0.3 ks 焼鈍の場合よりもさらに 0.2~0.3 GPa 低下するが、このときの強度は C/N 比によって変わらないと見做された。焼鈍後の被膜の破面組織は略したが、PVD 状態よりも柱状晶界面にそう破壊がより明瞭になるようであった。またこの場合、被膜には σ_m よりもかなりの低荷重下で、き裂を生じることを認めた⁴⁾。

* 幅の広い積層は Ti 源の移動 (本研究で用いた PVD 装置では、Ti 源が静止型でなく、移動型となっている) に関係して生じたものであり⁴⁾、黒い層の方が白い層よりも N が富化されていると考えられる。しかし被膜の X 線回折結果によると、両層の回折ピークが分離できないので、その程度はわずかと思われた。

Photo. 2 An example of fracture surfaces of coated layer.

Fig. 3 Effects of annealing time at 1173 K on TRS of coated specimens.

次に被膜の耐酸化性を調べた。ここでは d が最大でも約 $10\mu\text{m}$ と薄いことを考慮し、スケール (TiO_2 層) の厚さ測定を行った。1023 K で 7.2 ks および 1073 K で 3.6 ks 酸化した時のスケールの厚さを、各被膜について Fig. 4 に示した。これによると、いずれの場合も TiC, TiN 被膜の耐酸化性はほぼ同等に優れるが, Ti(C, N) は C/N 比が減少するほど耐酸化性が低下し, C/N $\approx$ 2/8 において最も耐酸化性の劣ることが分かる。ここでこのような傾向は, ① PVD 被膜を酸化前に (1173~1373)K $\times$ 3.6 ks の真空中または Ar 気流中焼鈍*を行っても, ② PVD 時に C_2H_2 圧力/ N_2 圧力比を一定として合計圧力を変化させても, Ti 蒸発量やバイアス電圧を変化させても, ③ 積層組織を示さないように調製した被膜⁴⁾ についても, ④ 酸化前に各被膜をラップ仕上げ

Fig. 4 Effects of C/N ratios on thickness of scale (TiO_2 layer). Each coated layer ($d \approx 10\mu\text{m}$) is oxidized in air at indicated temperatures and times.

Fig. 5 Thickness of scale vs. time curves.

した場合でも、同様に見られた。これらの結果は PVD 被膜が熱的に不安定である(既述)こととか、マクロ組織(柱状晶の径、積層組織)が C/N 比によって変化することなどは、耐酸化性に影響を及ぼさないことを示していると思われる。Fig. 5 には各被膜を 1073 K で酸化させた時のスケール厚さと酸化時間との関係を示した。いずれの被膜もスケールは時間に対しほぼ放物線的に増加していることが分かる。Photo. 3 には 1073 K $\times$ 3.6 ks の酸化後の被膜およびスケールの破面組織例を示した。TiC, TiN 被膜の場合はスケールが粒状組織を示し、スケールと被膜との界面(スケールの前進面)にはそれぞれ脆弱な層(矢印、研磨時に破壊して残留しにくい)およびポアを生じている層(矢印)が存在する。ここで前者の脆弱層は TiC の酸化反応によって生じた C または CO ガスが残留している層に対応し^{6,7)}、他は TiN の酸化反応によって生じた N_2 ガスに基づくと思われる⁸⁾。他方、2/8 の Ti(C, N) 被膜の場合はスケールが柱状晶状となり、界面には前述のポアなどが生じない。TiC と TiN 被膜を除くと、C/N 比が小となるほどスケールは柱状晶組織となりやすく、酸化生成物は界面に生じにくくなった。

* 各 PVD 被膜に (1173~1373)K $\times$ 3.6 ks 焼鈍を施すと、その格子定数はいずれもわずかに低下した。例えば 2/8 被膜の $d(220)$ は 0.1505 nm から 0.1501 nm へ低下した。このことは PVD 被膜中には C または N が侵入型に固溶していることを示唆する。

Photo. 3 An example of fracture surfaces of coated layer partially oxidized at 1073 K for 3.6 ks.

IV 考 察

C/N 比の異なる種々の Ti(C,N) 被膜を PVD 法によって被覆した WC-Co 超硬合金について被膜の組織、硬さ、合金抗折力、被膜の耐酸化性などを調べた結果、被膜の硬さは C/N 比が小となるほど低下するのは当然のことと思われたが、合金抗折力は C/N 比が約4/6の間でわずかに上昇した。しかし全体的には C/N 比によって強度はほとんど変わらず、また 1173 K の焼鈍でどの被膜も、同程度に速やかな強度低下を示した。また C/N 比が小となるほど被膜の耐酸化性が低下し、ほぼ C/N 比が2/8でそれが最も劣化することが示された。

はじめに合金強度を考える。PVD 被覆合金の破壊は被膜が破壊した瞬間に生じるので、そのとき各被膜に生じる弾性歪を ϵ_{ci} とすると、 ϵ_{ci} は母材表面に生じる弾性歪にほぼ等しくなり、各被膜を被覆した合金の抗折力を σ_{mi} とすると、 $\sigma_{mi} \approx k\epsilon_{ci}$ (k は Co 量に依存する定数) となる^{2,3)}。故に所定の母材に対し σ_{mi} が C/N 比によってほとんど変化しなかったという本研究結果は、C/N 比が変化しても各被膜の ϵ_{ci} がほぼ一定であったことを示す (ϵ_{ci} は C/N 比が4/6近辺でわずかに大きくなった)。Photo. 2 によると、どの被膜も柱状晶の界面から破壊しているので、その界面強度が何らかの方法で改良されれば、 ϵ_{ci} が増加し、被覆合金の強度が改良されるのは当然のこととなる。

次に 1173 K における短時間の焼鈍で、どの被覆合金の σ_m もほぼ同程度に著しく低下した (PVD 被膜は熱的に極めて不安定) ことについて考える。これは既述のように、焼鈍により被膜が脆化し、 σ_m よりも低荷重下で被膜にき裂を生じるようになったのが原因である^{1~4)}が、そうすると脆化の理由が問題となる。これについては、PVD 被膜は非平衡状態で形成されるので、多くの格子欠陥を含み、それが焼鈍時に回復する過程で界面を脆化させたものと思われる。しかしこれを裏付ける結果

はここでえられなかった。焼鈍を行うと被膜が粗粒化し、それによって脆化するとして既報⁹⁾の結果は、正しくないもので、訂正したい。1173 K×0.3 ks の焼鈍では被膜の粗粒化がほとんど起こらないことが確かめられたからである。

次に酸化試験の結果を考える。Fig. 5 の結果によると、いずれの C/N 比の場合も、スケール中の酸素 (O) の拡散に律速されてスケールが形成されていると思われる。被膜の酸化に対しては、被膜の熱的安定性や組織が影響しないであろうことについては Fig. 4 に関連して既に述べた。したがってスケール中の O の拡散には、① スケールの欠陥構造 (O²⁻ 空孔の量)、② スケール中のマクロ欠陥 (ポア、クラック) ③ スケールに作用する圧縮応力、④ スケールの結晶組織などが影響すると考えられる。そこで①についてはスケールの格子定数測定を行ったが、C/N 比による有意差は認められなかった。②についてはスケールの表面・断面組織を調べたが、C/N 比による差はないと思われた。③に関してはこれを求めるための応力測定は行わなかったが、④に関しては耐酸化性が悪い場合ほど柱状晶が発達したことを考えると、C/N 比が減じるほど (TiC と TiN は別)、スケールに対する圧縮応力が減少した可能性がある。しかしこの詳細は分からなかった。いずれにしても耐酸化性が低下する場合ほど、スケールが柱状晶となりやすかったことは確かであるので、このような場合は柱状晶の界面を通して O または反応生成物である C, N の拡散が助長されたものと思われる。TiC や TiN 被膜ではスケールが粒状となったので、反応生成物である C, N が外部に拡散・放出されにくくなり、それぞれが界面に残留するようになって、耐酸化性が向上したのであろう。

以上の通りであるので、C/N 比に基づく被膜の耐酸化性の変化については、それが C₂H₂ を用いる製造法に起因するものなのか、用いたガスの不純物に基づくものなのか、さらには 2/8 被膜などで何故に柱状晶のスケール

を生じやすかったのかなどについては、本研究の範囲内でこれを説明することができなかった。しかし上記の現象は工業的にみても見逃すことができない重要な現象と思われたので、ここでは問題提起の意味を含めて、敢えて結果をとりまとめた。

V 総 括

C/N 比の異なる Ti(C,N) 被膜を PVD 法 (773 K, ホローカソード型) によって被覆した WC-Co 合金の強度ならびに被膜の性質について調べ、以下の結果をえた。

- (1) 被膜の硬さは C/N 比が大となるほど優れた。
- (2) 被覆合金の強度は、母材の Co 量および被膜厚さを一定とすれば、C/N 比によってほとんど変化しなかった (C/N 比 $\approx$ 4/6 の中間組成でわずかに上昇)。これは被膜破壊時の弾性歪が C/N 比によってほとんど変わらなかったことを示す。各被膜は柱状晶の界面にそって破壊したので、柱状晶の界面強度が改良されれば、被覆合金の強度は上昇する可能性がある。
- (3) 被覆合金の強度は、被膜の C/N 比によらず、1173 K で 0.3 ks 程度の焼鈍を行っただけで、著しく低下することが分かった。すなわち PVD 被膜は C/N 比

によらず、熱的に極めて不安定であることが示された。

- (4) 被膜の耐酸化性は、TiC と TiN においてはほぼ同等に優れ、この両被膜を除くと C/N 比が減少するほど劣化し、C/N 比がほぼ 2/8 で最も劣化した。そして生じるスケール (TiO₂ 層) は TiC, TiN の場合に粒状組織となるのに対し、C/N 比が減少するほど柱状晶が発達した。C/N 比が減少するほど耐酸化性が劣化する理由を種々検討したが、本研究ではこれを十分に明らかにすることができなかった。

文 献

- 1) 鈴木, 林, 松原, 渋谷: 日本金属学会誌, **48** (1984), 214.
- 2) 鈴木, 松原, 林, 渋谷: 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, 松原, 渋谷: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), 55.
- 5) G. V. Samsonov and I. M. Vinitiskii: *Handbook of Refractory Compounds*, IFI/Plenum, (1980).
- 6) W. W. Webb, J. T. Norton and C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **103** (1956), 112.
- 7) 蜂須賀, 小林: 粉体粉末冶金協会超硬合金分科会資料, No. 169, (1981).
- 8) 鈴木, 松原, 林: 日本金属学会誌, **46** (1982), 651.

新 入 正 会 員

(昭和60年4月2日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会員 番号	専 門	勤 務 先	現 住 所
木 村 信 夫	千葉工業大	37	12068	金属工学科	252 綾瀬市早川2743-1 東洋曹達工業㈱新材料研究所機能性金属研究室 0467(77)2211	220-01 神奈川県津久井郡城山町若葉台3-7-3 0427(82)7034
行政 敏 秋	京 都 大	41	73008	冶 金	506-11 岐阜県吉城郡神岡町鹿間三井金属鉱業㈱神岡鉱業所 0578(2)2211	506-11 岐阜県吉城郡神岡町夕陽丘 0578(2)4691
北 條 信 良	北海道大	38	55028	無機材料	616 京都市右京区太秦巽町1番地三菱自動車工業㈱ 075(872)3111	617 長岡京市河陽が丘1丁目25-4 075(954)1981
駒 谷 光 豊	九 州 大	49	15088		103 中央区日本橋本町1-2近基ビル6F ㈱光正 03(270)0301	271 松戸市上本郷3171 0473(64)9046
森 繁 樹	(在学中)		65036		468 名古屋市天白区久方2-12-1 豊田工業大学大学院 工学研究科	468 名古屋市天白区久方2-2第2久方寮 052(802)4383
松 下 純 一	(在学中)		61085	無機材料	468 名古屋市天白区久方2-12-1 豊田工業大学大学院 052(802)1111	468 名古屋市天白区久方2-2 豊田工大第2久方寮 052(802)1120
鈴 木 久 男	名古屋大	57	23057	無機材料	468 名古屋市天白区久方2-12-1 豊田工業大学 052(802)1111	457 名古屋市南区芝町187メゾン若葉7号 052(821)8725
天 柏 壽 也	大阪工大	42	01084	機 械	551 大阪市大正区南恩加島町7-1-22 久保田鉄工㈱素形機研究第1部 06(551)7831	630 奈良市神姫町181-6 0742(61)4723