研 究

PVD 法によって Ti(C,N) を被覆した Ti(C,N)-Mo₂C-Ni

サ ー メ ッ ト の 性 質*

鈴木 寿**, 松 原 秀 彰**
松 尾 明**, 洪 木 邦 夫***

Hisashi Suzuki, Hideaki Matsubara, Akira Matsuo and Kunio Shibuki: Properties of Ti(C, N)-Mo₂C-Ni Cermets Coated with Ti(C, N) by PVD Process.

The Ti(C, N) layer (C/N $\approx$ 4/6) was deposited by PVD process at 573~853 K on the TiC_{0.7}N_{0.3}-Mo₂C-Ni substrates having transverse-rupture strength as high as 2.5~2.8 GPa. The interface structure between layer and substrate, transverse-rupture strength, residual stresses in the layer, cutting performance, etc. were studied for the PVD coated specimens.

The η phase did not appear near the interface even after annealing the coated specimens. The strength of coated specimens was the same as that of substrate when the PVD temperatures became lower. The strength of specimens sharply decreased by annealing with increasing the annealing temperature. These results on the strength were almost similar to those in case of coated WC-Co alloys previously reported. The strength of coated alloys, i.e. coated cermets and cemented carbides, was well explained, considering the facts that residual compressive stresses were produced in the layer and they varied according to the PVD and annealing temperatures. It was proved that cutting performance of coated specimens was superior to that of uncoated specimens.

(Received February 19, 1985)

I 結 言

著者らはこれまで PVD (イオンプレーティング) 法によって TiC, Ti(C,N), TiN などを被覆した WC-Co 超硬合金について、被膜/母材間の界面部組織; 被覆合金の強度に及ぼす膜厚, Ti(C,N) の組成, PVD 温度さらには焼鈍の影響; 被覆合金の破壊機構; 被膜/母材間の密着性などを系統的に調べ、多くの基礎的知見をえてきた^{1~6)}。しかし現在までのところ PVD 被覆した TiC 基サーメット (合金) に関する研究は見当たらない。この理由はよく分からないが、例えば、サーメットの強度は超硬合金よりもかなり低い (耐久損性が劣る) ので、切削条件にもよるが、被覆を行った効果が現れにくい; サーメットはもともと耐摩耗性と耐溶着性などに優れるのでとくにそのような処理を必要としないなどによるものと思われる。

しかし最近、サーメットの強度は窒素添加による組織の微粒化と、HIP 後の再焼結法により著しく上昇することが示された^{7~9)}。また組成的にも工具の設計面でも多くの改良がなされてきているので、それらを併せ考えると、サーメットの応用はさらに開けると思われる。そう

すると、高強度サーメットに PVD 被覆した工具は耐摩耗性、耐溶着性が一層改良され、サーメットの応用拡大に役立つであろう。CVD (化学蒸着) 被覆サーメットは、結合相が Ni であるため、被膜形成が難しく、その上著しい強度低下を招くことはよく知られていることである^{10,11)}。

以上により本研究では、新しい試みとして、高強度の TiC_{0.7}N_{0.3}-Mo₂C-Ni 合金に対して、C/N $\approx$ 4/6 の Ti(C,N) を PVD 被覆した時の被覆合金の諸性質を、既報の結果^{1~6)} をふまえて、まず調べ、次に鋼の切削性能を検討した。

II 試料調製および実験方法

市販の TiC_{0.7}N_{0.3}, Mo₂C, Ni 粉を用い、中炭素の TiC_{0.7}N_{0.3}-20.6%Mo₂C-17.7%Ni および TiC_{0.7}N_{0.3}-19.1%Mo₂C-23.7%Ni 合金を、0.13 kPa の N₂ 中で、1673 K $\times$ 3.6 ks の条件で焼結し、次に HIP 処理 (100 MPa の Ar 中、1673 K $\times$ 3.6 ks)、その後再焼結処理

* 昭和60年本協会春季大会にて発表, 昭和60年2月19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.

(0.13 kPa の N₂ 中, 1673 K×3.6 ks⁷⁻⁹) をへて, ポアや Ni プールが組織中に生じない高強度サーメット母材を調製した. ここで抗折力は低 Ni および高 Ni 合金でそれぞれ約 2.5, 2.8 GPa であった. これらの値は既報の値⁷⁻⁹よりもやや低いが, 従来の TiC 基合金の強度 (たかだか 2.0 GPa) に比べると著しく優れる.

次に母材の表面を研削後, 研磨して 4×8×25 mm³ の試片とし*, これにホローカソード型イオンプレATING装置を用いて C/N≒4/6 の Ti(C,N) 被膜を普通は約 5 μm 厚さ被覆した. この時 PVD 温度は 573, 773, 853 K と変化させた. PVD 被覆合金については焼鈍も行ったが, この時の焼鈍条件は真空中, (923~1273)K×3.6 ks とした. 他方, 蒲地ら¹²⁾によると超硬合金上に PVD 被覆した TiC, TiN 被膜中には圧縮残留応力が生じるとされ, 齊藤ら¹³⁾は Ta, Mo, インコネル, ステンレス基板上に PVD 被覆した TiC 被膜中にはやはり圧縮残留応力 (≦5.0 GPa) が存在するという. それ故本研究でも PVD 被膜中に生じる残留応力を検討することにし, これには 2θ-sin²ψ 法を採用した. 本法によると残留応力 (σ_r) は次式で示される.

$$\sigma_r = -\{E \cot \theta / 2(1+\nu)\} (d2\theta / d \sin^2 \psi) \dots \dots \dots (1)$$

ここで E, ν はそれぞれヤング率, ポアソン比, θ はブラッグ角である. ここで TiCo_{0.4}Ni_{0.6} の E は TiC と TiN が全率固溶体型であることから 330 GPa と見積り (TiC と TiN の E はそれぞれ 450, 250 GPa¹⁴⁾), ν については TiC, ZrC, WC など多くの炭化物の ν が 0.19 である¹⁵⁾ ことから, この値を採用した. また θ としては TiCo_{0.4}Ni_{0.6} の (422) 面のそれを主として用いた (CuK α 使用).

各被覆合金について界面部組織, 抗折力, 破壊の起源, 被膜中の残留応力, 被膜/母材間の密着性 (スクラッチ試験による)⁶⁾などをまず調べ, 最終的には低 Ni 合金を用いての断続切削 (正面フライス) および連続切削 (旋削) を行い, それぞれ被覆合金の耐欠損性, 耐摩耗性を調べた.

II 実験結果

Photo. 1 には PVD 温度を 773 K として, 高 Ni 母材に TiCo_{0.4}Ni_{0.6} を被覆した時の, PVD 状態および PVD 後焼鈍 (1173 K×3.6 ks) した時の被膜/母材間の界面部組織を示した. ここでは村上氏試薬による食刻後の組織を掲げたが, PVD 状態でも焼鈍後でも界面部に異常は認められない. すなわち, PVD 被覆した WC-Co 超硬合金母材の場合は焼鈍を行うと界面部に η (Co₃W₅C) 相が現れた¹⁻⁴⁾が, サーメットの場合は η (Mo, Ti, Ni, C よりなる M₆C 型複炭化物)¹⁶⁾相を生じなかった. これは, サーメットの 2 相域の幅が WC-Co 合金に比べて著しく広い¹⁷⁾ためと思われる. しかし, サーメットの場合でも焼鈍中または PVD 時に母材中の C が被膜中に移動

Photo. 1 Microstructures near the interface between deposited Ti(C,N) layer (C/N≒4/6) and TiCo_{0.4}Ni_{0.6}-19.1%Mo₂C-23.7%Ni substrate. Substrate surface was polished. (a) as-PVD state, (b) annealed at 1173 K after PVD. Etched in Murakami's reagent.

することの可能性は否定できない.

Fig. 1(a, b) には被覆合金の抗折力 (σ_m) と PVD 温度との関係を示した. (a) の低 Ni 合金母材の場合は, PVD 温度が 773 K 以下では被覆合金のそれと同様となるが, 853 K では被覆合金の σ_m は母材のそれよりも低下する. (b) の高 Ni 合金の場合は低 Ni 合金の場合よりも σ_m が全体的に優れ, PVD 温度が 573 K では被覆合金の σ_m は母材のそれとほとんど変わらず, それ以上の温度では高温となるほど被覆合金の σ_m が低下する. そこで破面観察を行ったところ, いずれの合金も被覆合金の強度が母材より低下する場合は, 被膜から破壊が進行し, そうでない場合は母材から破壊が進行した.

Fig. 2 には, 773 K で PVD 被覆した高 Ni 合金を各温度で 3.6 ks 焼鈍した後の被覆合金の平均 σ_m を示す. 図には比較のため, 本研究の場合と PVD 条件, 焼鈍条件を同一とした被覆 WC-10%Co 合金 (結合相の体積率は高 Ni 合金と同じ) の結果も示した. サーメットも超硬合金も σ_m は焼鈍温度の上昇と共に低下する. しかしサーメットの σ_m は PVD 状態および焼鈍温度が低い場合, 超硬合金よりも低い, 1173~1273 K の高温焼鈍後は逆に高強度となる; また約 1173 K 以上の高温焼鈍後は超硬合金の σ_m は焼鈍温度によらずほぼ一定になるが, サーメットでは高温となるほど低強度となるなどが分かる.

ここで超硬合金の強度が 1173 K 以上で焼鈍温度に依存しなくなるのは, 破壊機構が 1173 K 以下の場合と異なり, CVD 被覆超硬合金のそれと同様 (σ_m 以下の低応力下で被膜にき裂発生) となるからである^{2,3)}. そこで高温焼鈍後の PVD 被覆サーメットを既報^{2~4)}と同様の手

* ここで研磨母材を用いたのは, 被覆 WC-Co 合金の結果⁶⁾によると, 研削母材の場合は表面に変質層を生じ, これによって切削試験時の被膜の密着性が劣化したからである. ただしこの密着性の差は抗折試験の結果には現れない.

Fig. 1 Transverse-rupture strength of specimens in relation to PVD temperatures. Thickness of deposited layer, 5 μm . (a) $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{-}20.6\%\text{Mo}_2\text{C-}17.7\%\text{Ni}$, (b) $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{-}19.1\%\text{Mo}_2\text{C-}23.7\%\text{Ni}$ substrates. PVD temperatures are indicated.

Fig. 2 Transverse-rupture strength of annealed specimens in relation to annealing temperatures. The $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{-}19.1\%\text{Mo}_2\text{C-}23.7\%\text{Ni}$ specimens coated with Ti(C, N) , used. Results of $\text{WC-}10\%\text{Co}$ specimens coated with Ti(C, N) are also shown.

法で σ_m 以下の応力 ($\leq 0.98 \sigma_m$) を負荷後除荷し、張力面のスパン中心付近において被膜にき裂を生じるか否かを調べた。その結果、サーメットでは超硬合金と異なり、 $0.98 \sigma_m$ の応力下でも焼鈍温度 ($\leq 1273 \text{ K}$) によらずき裂の発生は見られなかった。すなわち PVD 被覆サーメットは、高温焼鈍を行っても PVD 状態の被膜と同様、被膜にき裂を生じた瞬間に試料全体が破壊することが分かった。

そこで PVD 状態および各温度で焼鈍後の試料の被膜表面にビッカース圧子 (荷重, 0.98 N) を印加し、圧痕周辺部の組織をサーメットと超硬合金とで比較した。1173~1273 K 焼鈍後の結果を Photo. 2 に示したが、サーメットでは圧痕隅部にき裂を生じないのに対し、超硬合金ではそうでない。なお、PVD 状態および焼鈍温度が 1073 K 以下の場合、両合金とも圧痕隅部にき裂を生じなかった。以上の結果は、同一被膜を異種母材

Photo. 2 Vickers hardness indentations (load, 0.98 N) on Ti(C, N) layer of annealed specimens after PVD. (a) $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{-}19.1\%\text{Mo}_2\text{C-}23.7\%\text{Ni}$, (b) $\text{WC-}10\%\text{Co}$ specimens. Annealing temperatures, indicated.

に被覆していることを考えると、1173~1273 K 焼鈍後に被膜中に生じる残留応力 (熱応力) の種類または大きさが、母材の種類によって異なることを示す。 $\text{TiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$, $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{-}19.1\%\text{Mo}_2\text{C-}23.7\%\text{Ni}$ 合金および $\text{WC-}10\%\text{Co}$ 合金の熱膨張係数は、 TiC , TiN , Mo_2C , Ni , WC , Co のデータ [それぞれ 7.95, 9.35, 8.55, 13.3, 3.87, 12.5 ($\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)]^{14,18)} を用い混合則に従って計算すると、それぞれ 8.8, 9.2, 5.3 ($\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$) となるので、サーメット上の被膜には圧縮応力が、超硬合金上の被膜には引張応力が作用していそうである (後述)。

そこで、PVD 状態および焼鈍後の被膜について残留応力 (σ_r) を求めた。Fig. 3 には Fig. 2 に対応させて、残留応力と焼鈍温度との関係を示した。図には上記の熱膨張係数と既述の弾性係数とを用いて求めた熱応力の計

Fig. 3 Residual stresses in Ti(C,N) layer measured by $2\theta\text{-sin}^2\psi$ method, in relation to annealing temperatures. Calculated values are also shown. Refer to Fig. 2.

算値も示した。実測値を見ると、①PVD 状態および焼鈍状態のいずれの場合も、母材の種類によらず被膜には負の σ_r が存在し、 $|\sigma_r|$ は焼鈍温度の上昇と共に減少する、② $|\sigma_r|$ は PVD 状態でも焼鈍状態でも常にサーメットの方が超硬合金よりも大となるなどが分かる。③については、サーメットの方が超硬合金よりも熱膨張係数が大きいからと思われる。以上により、高温焼鈍後にサーメットの被膜にき裂を生じなかった (Photo. 2) のは、サーメットの方が超硬合金よりも $|\sigma_r|$ が大きかったためといえる。しかし予想に反して超硬合金上の被膜 (焼鈍後) には張力は生じていなかった。このことは 1173~1273 K の高温で 3.6 ks の焼鈍を行っても十分に回復しなかったことを示すが、この理由については検討が必要である。また図は略すが、PVD 状態の $|\sigma_r|$ はいずれの母材においても PVD 温度が低くなるほど大となった (最大約 5 GPa)。このように極めて大きな $|\sigma_r|$ が生じる理由、焼鈍によって $|\sigma_r|$ が減少する機構などについても検討が必要である。なおここで付記しておきたいことは、Fig. 3 に示した実測値および計算値は、用いた E , ν , 熱膨張係数などの値が必ずしも正確でない (TiC, TiN などの E , 熱膨張係数の値は研究者によって異なっていること; 混合則を仮定したこと; ν については TiN の値が明らかでないで、TiC の値を採用したこと) ので、定量的な数値ではないということである。

次にスクラッチ試験を行い被膜の密着性を調べた。ここで研削試料も念のために調べたが、サーメットの場合も超硬合金の場合⁶⁾と同様、研摩母材の方が優れた。そして研摩母材の時の密着性は Ni 量や PVD 温度によって変わらないようであった。そこで以下、低 Ni 被覆合金 (研摩母材) を用いて切削試験を行った。Fig. 4 は鋼板 (SCM 440) をフライス切削した (強制送りアップ試

Fig. 4 Results of intermittent cutting tests for coated TiCo.7Ni0.3-20.6% Mo₂C-17.7% Ni specimens and substrates (uncoated). Cutting conditions: work, SCM440; speed, 1.6 m/s; depth of cut, 1.5 mm; tip geometry, 12.7×12.7×3.2 mm³ (CIS, SPP422); dry cutting.

験⁹⁾ ときの刃先の耐欠損性を示す。図には PVD 温度が 573, 773 K; 膜厚が 2, 5 μ m の場合を示した。また比較のため被覆なしの母材の結果も示した。これによると、被覆試料の耐欠損性は PVD 温度、膜厚によらず母材のそれとほぼ同等であり、PVD 被覆によってサーメットの耐欠損性は劣化しないことが分かる。これは、Fig. 1 (a) において PVD 温度が 573~773 K では被覆 (5 μ m 厚さ) によって強度低下を示さなかったで、合理的な結果と思われる。

Fig. 5 は鋼 (S 48 C) を旋削したときの摩耗量と切削時間との関係である。上図はフランク摩耗、下図はクレタ摩耗を示す。これより、いずれの耐摩耗性も PVD

Fig. 5 Frank wear (V_B)- and crater depth (K_T)-cutting time (t) curves for coated specimens and substrate (uncoated). Thickness of deposited layer, indicated. Refer to Fig. 4. Cutting conditions: work, S48C; speed, 2.7 m/s; depth of cut, 1.5 mm; feed, 0.3 mm/rev.; tip geometry, 12.7×12.7×4.8 mm³ (CIS, SNP432); dry cutting.

被覆によって著しく向上し, また膜厚が大となるほど耐摩耗性が優れることが明らかである. なお膜厚を一定とした場合, 耐摩耗性は PVD 温度によってほとんど変化しないことを確かめた.

IV 考 察

得られた諸結果のうち, まず界面部組織や被膜の密着性などについては, 既に述べた通りであるので, とくに問題がないと思う. 切削試験(研摩母材使用)の結果については, 耐摩耗性が予想通り著しく向上し, しかも耐久損傷性が被覆によって劣化しないという, 工業的にも注目すべき結果が得られた. ここで後者の現象は, 既にふれているように, 被覆合金の σ_m が優れたからであろう.

そこで以下, 被覆サーマットの σ_m を考察する. Fig. 6 には WC-10%Co, $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ -19.1% Mo_2C -23.7%Ni 合金および $\text{TiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ 被膜の応力(σ)-歪(ϵ)直線を, 弾性変形を仮定して, 模式的に示した. ただしこの模式図は既報^{2~4)}のそれと異なり, $\text{TiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ 直線については被膜中の残留圧縮応力(σ_r)が存在していることを考慮して示した. 点線は σ_r が作用していない場合であり, ϵ_c はこの場合の被膜の破壊歪を示す. そうすると, σ_r に基づく弾性歪を ϵ_r とおけば, σ_r 存在下での被膜の破壊歪は $(\epsilon_c + |\epsilon_r|)$ となる. そこで今, 被覆合金を抗折試験に供すると, スパン中心部では被膜と母材の表層部は同一弾性歪を生じるが, 被膜の破壊歪 $(\epsilon_c + |\epsilon_r|)$ がサーマット母材の破壊歪 (ϵ_{cermet}) よりも小さい場合は, 被覆合金は被膜から破壊する. そしてその時の抗折力は $\sigma_m(1)$ となり, σ_r が存在しない場合の $\sigma_m(2)$ よりも優れるようになる. この考えに基づく, σ_m に及ぼす PVD 温度の影響

Fig. 6 Schematic drawing of stress (σ)-strain (ϵ) relations of WC-10%Co, $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ -19.1% Mo_2C -23.7%Ni substrates and $\text{TiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ layer. As for $\text{TiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}$ layer, two straight lines are shown depending on the cases with or without residual compressive stress (σ_r).

響は, PVD 温度が低下するほど $|\sigma_r|$ が増加したので, 被膜から破壊が進行する場合に限り, σ_m は PVD 温度が低下するほど上昇することになる. 事実 Fig. 1 (a, b) の高温側(被膜から破壊)ではそのようになっている.

他方, $(\epsilon_c + |\epsilon_r|)$ が ϵ_{cermet} よりも大きい場合は, 被覆合金の破壊は母材から進行する. そしてこの場合は被覆合金の強度は母材の強度と等しくなるはずであるが, Fig. 1(a, b) の低温側で被覆合金の強度と母材のそれとが等しくなったのは, 今述べた条件が充たされたためとしてよい. 低 Ni 合金では 773 K 以下の PVD 温度で, 高 Ni 合金ではより低温の 573 K の温度で被覆合金の強度が母材と等しくなったのは, 高 Ni 合金の方が他より母材の強度が優れる (ϵ_{cermet} が大) ためとして理解できる. なお, 母材として超硬合金を用いた場合の方がサーマット母材の場合より $(\epsilon_c + |\epsilon_r|)$ が小さいにもかかわらず, PVD 状態の σ_m が優れたのは, 超硬合金の弾性係数がサーマットに比べて著しく大(直線の傾斜大)のためである.

次に焼鈍後の強度を考える. 焼鈍温度の上昇と共に両被覆合金とも強度低下を示した (Fig. 2) が, これは Fig. 3 を考慮すると高温焼鈍を行うほど $|\sigma_r|$ が減少するためとしてよい. ところで 1173~1273 K の焼鈍を行うとサーマットの方が超硬合金よりも高強度となった. これは Fig. 3 に示したように高温焼鈍後もサーマットの被膜の方が $|\sigma_r|$ が著しく大きくなったためにサーマットは被膜から破壊が進行し, 超硬合金では $|\sigma_r|$ の値が小さいために, 結果的に被膜は CVD 被膜の破壊機構に従ったからと考えられる.

以上は PVD 被覆サーマットの強度についての考察であるが, 既報^{2~4)}の PVD 被覆超硬合金の強度の説明では, σ_r を考慮しなかった. すなわち, まず CVD 被覆合金に比べて PVD 被覆合金の方が優れる理由としては, PVD 被膜は組織が微細なためにその ϵ_c が大きくなり, したがって被膜が破壊した瞬間に試料全体が破壊するからとした. 次に PVD 温度の影響は, PVD 温度が低下するほど ϵ_c が増加するために σ_m が上昇するとし; 焼鈍の影響については焼鈍温度の上昇と共に被膜が脆化し ϵ_c が減少するためと考えた. しかし母材が超硬合金の場合もサーマットの場合も, PVD 状態で被膜に生じる残留圧縮応力 ($|\sigma_r|$) は極めて大きく, 焼鈍によってもそれは容易に消滅しなかった (Fig. 3). 故に被覆合金の強度に対しては, 母材の種類によらず, ϵ_c の影響も入っていると考えるが, 本研究で示したように主として σ_r が影響していると思われた. したがって既報^{2~4)}で述べた強度の説明には σ_r の影響を考慮する必要がある. この詳細については, 別報¹⁹⁾を参照されたい.

以上要するに PVD 被覆サーマットは, PVD 温度をしかるべく低下させることによって, その優れた母材の強

度が保たれ*, 耐欠損性を損うことなく, 著しく耐摩耗性が向上することが本研究により明らかとなったが, この結果は今後のサーメットの応用にあって注目すべき結果となろう. 高温焼鈍後の強度がサーメットの方が超硬合金よりも優れたことも注目すべき結果と思う.

V 総 括

HIP 後再焼結処理を行ってえられた高強度の TiCo_{0.7}N_{0.3}-20.6%Mo₂C-17.7%Ni および TiCo_{0.7}N_{0.3}-19.1%Mo₂C-23.7%Ni 合金母材 (いずれも中炭素の研摩母材) に対し, イオンプレーティング (PVD) 法により, PVD 温度 573~853 K の条件で, Ti(C,N)(C/N $\approx$ 4/6) を被覆した試料, PVD 後真空中, (923~1273)K $\times$ 3.6 ks の条件で焼鈍した試料について被覆合金の諸性質, 切削性能などを調べ, 以下の諸結果をえた.

(1) 被覆合金の界面部には, 被覆 WC-Co 超硬合金の場合と異なり, 高温で焼鈍した後も η (Mo, Ti, Ni, C よりなる M₆C 型複炭化物) 相は認められなかった. これはサーメットの 2 相域幅が超硬合金よりも広いことに関係しよう.

(2) 被覆合金の抗折力は, PVD 温度を, 低 Ni 合金では 773 K, 高 Ni 合金では 573 K 以下とすると母材の抗折力と一致し, 被覆による強度低下を示さない. PVD 温度をより高温にすると, 母材よりも低強度となる. そして被覆合金の破壊はそれぞれ母材内部および被膜から進行した.

(3) 焼鈍後の被覆合金の抗折力は焼鈍温度が高くなるほど低下するが, 焼鈍温度が約 1073 K 以上になると, サーマットの方が超硬合金よりも高強度となる. 被覆サーメットの破壊機構は焼鈍温度を 1173~1273 K と高くしても, PVD 状態のそれと同様, 被膜が破壊した瞬間に試料全体が破壊するというものであった.

(4) PVD 被膜には, PVD 温度によらず残留圧縮応力 (σ_r) が作用し, $|\sigma_r|$ は PVD 温度が低くなるほど大となった (最大約 5 GPa). そしてこのように大きな σ_r が存在するために, PVD 被膜が CVD 被膜に比べて破壊しにくいと考えられた.

(5) しかし焼鈍を行うと $|\sigma_r|$ は焼鈍温度が高くなるほ

ど減少し, またサーメット母材の場合は超硬合金母材の場合よりも, PVD 温度, 焼鈍温度によらず $|\sigma_r|$ が大となった. これはサーメットの熱膨張係数が超硬合金のそれよりも大きいことによる熱応力の差に原因がある. 高温焼鈍後の被覆サーメットの強度は被覆超硬合金よりも優れたが, これは上記の $|\sigma_r|$ の差に基づく.

(6) PVD 被覆したサーメット (PVD 温度は 573, 773 K) の切削試験の結果によると, 被覆によって耐欠損性が損われずに著しく耐摩耗性が向上することが示された.

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) 鈴木, 松原, 松尾, 渋谷: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), 205.
- 6) 鈴木, 松原, 松尾, 渋谷: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), 270.
- 7) 鈴木, 松原, 齊藤: 日本金属学会誌, **48** (1984), 1011.
- 8) 鈴木, 松原, 齊藤: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), 305.
- 9) 鈴木, 松原, 近藤, 齊藤: 粉体および粉末冶金, **33** (1986), 43.
- 10) W. Schintlmeister, O. Pacher, K. Pfaffinger and T. Raine: J. Electrochem. Soc., **123** (1976), 924.
- 11) 寺田, 土屋: 粉体粉末冶金協会昭和58年度秋季大会講演概要集, 32.
- 12) 蒲池, 山本: 日本金属学会昭和59年度秋期大会講演概要集, 303.
- 13) 齊藤, 渡辺, 田中, 稲川, 伊藤: 日本金属学会昭和59年度春期大会講演概要集, 93.
- 14) G. V. Samsonov and I. M. Vinitskii: *Handbook of Refractory Compounds*, IFI/Plenum, (1980).
- 15) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, N.Y., (1971).
- 16) 鈴木, 松原, 浅野: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), 301.
- 17) 鈴木, 林, 松原: 日本金属学会会報, **22** (1983), 312.
- 18) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, 1983.
- 19) 鈴木, 松原, 松尾, 渋谷: 日本金属学会誌, **49** (1985), 773.

* 母材の強度が著しく低い場合も母材の強度は保たれるが, ここではその様な場合は対象としていない. 耐欠損性が劣るからである. 他方, PVD 温度を低下させれば, 超硬合金の場合も母材から破壊が進行するが, これについては既に述べている⁹⁾.