研 究

硫化水素を含む CVD 雰囲気を用いての WC- β -Co 超硬合金上への Al₂O₃ 被覆植木 光生^{☆1}, 児玉 浩亨^{☆1}, 鈴木 壽^{☆2}^{☆1} 東芝タンガロイ㈱, 〒210 川崎市幸区塚越1-7.^{☆2} 千葉工業大学工学部, 〒275 習志野市津田沼2-17-1.CVD Coating of Alumina Film on WC- β -Co Cemented Carbide by Using Hydrogen Sulphide Contained AtmosphereMitsuo Ueki^{☆1}, Hiroyuki Kodama^{☆1} and Hisashi Suzuki^{☆2}^{☆1} Toshiba Tungaloy Co., Ltd., 1-7 Tsukagoshi Saiwai-ku, Kawasaki 210.^{☆2} Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Narashino 275.

Received January 21, 1993

The characteristics such as growth rate, microstructure and quality of Al₂O₃ film coated on WC- β -Co cemented carbide (having TiC and TiN thin films) were investigated as a function of H₂S content in CVD atmosphere. It was found that the growth rate of Al₂O₃ film sharply increased; the columnar structure of the film was promoted; the sulphur content in Al₂O₃ film increased; the difference in film thickness between edge and flat of specimen decreased with increasing H₂S content. It was noticed that the strength of Al₂O₃ film and adhesive strength between Al₂O₃ and TiN-TiC films would lower by using H₂S contained atmosphere.

1 緒 言

化学蒸着(CVD)法により,炭化チタン(TiC),窒化チタン(TiN),アルミナ(Al₂O₃)などの硬質物質を順次被覆したWC- β -Co超硬合金は,切削工具として広く用いられているが,一般にCVD被膜の厚さは,工具のエッジ部と平坦部とは異なり,前者の方がより厚くなる現象がある。そしてこれはAl₂O₃被膜の場合,特に顕著である。これらの理由は必ずしも明らかではないが,そのようなCVD被覆超硬合金を切削工具に用いると,切削性能を損なう恐れがある。そのためと思われるが,Al₂O₃被膜の厚さを工具の場所によらずほぼ均一にする方法として,被覆時の反応ガス中にH₂Sガスなどを添加する方法が提案されている¹⁾。しかしその詳細は分からない。よって,本研究ではH₂Sガスを添加して得られるAl₂O₃被膜について,その成膜速度,組織,性状などを検討した。

2 試料および実験方法

母材超硬合金にはWC-9mass% β -7mass%Co(β :TiC/TaC/WC=22/33/45の固溶体)高炭素合金を用いた。試験片は便宜的にJIS抗折力試験片の形状(4×8×25mm³)とし,試料表面はラップ仕上げした。実際の工具では切れ刃のエッジ部は直角になっていないが,ここでは抗折力試験片のエッジ部を工具のエッジ部と見なすことにした。被膜は通常のCVD法により,母材側から厚さ1 μ mのTiCおよび1 μ mのTiNを被覆した後,Al₂O₃を被覆する3層構成とした。このような3層構造とするのは,母材とTiC被膜および次の被膜相互間の密着性を向上させるためであり,本法は広く採用されている。

Al₂O₃のCVD被覆時の反応ガスは,その基本組成を2.3vol%AlCl₃,2.8vol%CO₂,残部をH₂とし,これにH₂Sを総ガス量に対し(0-0.84)vol%の範囲で添加した。総ガス

の流量は21.5ℓ/min, 圧力は105Torr, CVD温度は1000℃とした。以上の条件下で, ① H_2S 添加量によらず CVD時間を一定とした試料, および② H_2S 添加による Al_2O_3 被膜の性質の変化を調べるために CVD時間を調整して, 平坦部の Al_2O_3 被膜厚さをほぼ5 μm 一定とした試料を作った。なお本研究では, 得られる Al_2O_3 被膜はすべて $\kappa-Al_2O_3$ とした*。

各試料につき, 試験片長手方向ほぼ中心部の断面においてエッジ部および平坦部の Al_2O_3 被膜厚さ (それぞれ A, B) および A/B比の測定; その部分での被膜破面組織の SEM 観察; エッジ部および平坦部のそれぞれにおいて, 被膜表面からの Al_2O_3 中 S 含有量の分析 (EPMA); 平坦部の Al_2O_3 被膜厚さを5 μm 一定とした各試料について表面硬さの測定, スクラッチ試験などを行った。

* 著者らの結果によると, $AlCl_3$ に対する CO_2 量を理論値以上とすると $\alpha-Al_2O_3$ が生成し, 他方 H_2S 添加量の増加と共に $\kappa-Al_2O_3$ が生成し易くなった。ここでは, H_2S 添加による被膜の性質変化の検討を容易にするため, $AlCl_3$ に対する CO_2 量を理論値よりやや減じ, H_2S 無添加の場合でも $\kappa-Al_2O_3$ が生じるようにした。ここで, $\kappa-Al_2O_3$ の結晶系は斜方晶; $a=0.469nm$, $b=0.818nm$, $c=0.887nm$ 。²⁾

3 実験結果

Fig. 1は CVD時間を5h一定として, H_2S の添加量を変化させた場合のエッジ部と平坦部の Al_2O_3 被膜厚さ (それぞれ A, B) および A/Bを調べた結果を示す。A, B共に反応ガス中への H_2S 添加量が約0.3%までは著しく増加する (Al_2O_3 の成膜速度が大きくなる) が, H_2S 添加量をそれより増加させると, 被膜厚さはほぼ一定 (やや減少) となる。A/Bは H_2S 添加量の増加と共に減少し, H_2S 量が約

Fig. 1 Thickness of coated Al_2O_3 film as a function of H_2S content in CVD atmosphere. A, near edge; B, on flat. A/B is also shown.

Photo. 1 SEM microstructures of fractured surface of coated films, as a function of H_2S content in CVD atmosphere.

0.3%以上ではその減少がほぼ飽和する。上記は CVD時間を5hとした場合の結果であるが、これより短時間としても長時間としても、A、Bおよび A/Bは、Fig. 1と同様の傾向を示した。すなわち A、Bは H_2S 量を一定とすると、時間に対してほぼ比例関係にあった。

Photo. 1には試験片のほぼ中心部における被膜の破面 SEM 組織例を掲げた。各写真共下方から上方に向かって順次、母材、TiC、TiN、 Al_2O_3 被膜となっている。 H_2S 無添加の場合は、 Al_2O_3 被膜の破面は比較的平滑で、 Al_2O_3 結晶の異方性は特に認められないが、 H_2S 添加量の増加と共に Al_2O_3 被膜は粗大な柱状晶から成るようになる。またこの傾向はエッジ部の方がより著しいように観察され、 H_2S 添加により、エッジ部、平坦部の Al_2O_3 被膜の成膜速度が大きくなることによく対応している。Photo. 2には、Photo. 1の H_2S 添加試料の組織を高倍率で示した。これより Al_2O_3 結晶が CVD反応のごく初期から柱状に成長していることがよく分かる。

次に反応ガス中への H_2S 添加量を変化させた場合、エッジ部と平坦部とで Al_2O_3 被膜中の S 含有量がどのように変わるかを Al_2O_3 被膜表面から測定し、Fig. 2を得た。結果は必ずしも定量的とは思えないが、図によると、 H_2S 添加量の増加と共に、 Al_2O_3 被膜中の S 量が増加し、S 量はエッジ部の方がより多量となる。またエッジ部の S 量は、 H_2S 含有量約0.3%以上で飽和の傾向にある。ここで、

エッジ部での S 含有量が常に平坦部より多くなるのは、エッジ部の方が、以下に述べるように、成膜速度が大きいために、反応ガス中の S が平坦部よりも多量に格子中に組み込まれるからであろう。やがてエッジ部で S 含有量が飽和の傾向を示すのは、それ以上多量の S は Al_2O_3 格子中に固溶できないからであろう。詳細はよく分からない。ここで成膜速度がエッジ部で平坦部より大となるのは、エッジ部では反応ガスが母材表面で直接界面反応

Fig. 2 Sulphur content in Al_2O_3 films at edge and flat of specimens, as a function of H_2S content in CVD atmosphere.

Photo. 2 SEM microstructures with high magnification. Refer to Photo. 1.

を起こすことにより Al_2O_3 が析出するのに対し, 平坦部ではガス中の反応物質や H_2S が界面 (表面) に向かって拡散し, この過程に律せられて, 母材表面上に Al_2O_3 が析出するためと考えられる³⁾。

次に念のため, 各 H_2S 添加量で CVD 時間を調整して平坦部での Al_2O_3 被膜の厚さを約 $5\mu\text{m}$ 一定とした試料について, 表面をラップ仕上げした後, 硬さ (Hv; 荷重, 25gf) 測定とスクラッチ試験を行って, H_2S 添加による Al_2O_3 被膜の性質変化を調べた。まず硬さについては, Al_2O_3 被膜の厚さが極めて薄いことによると思われるが, H_2S 添加量や, エッジ部, 平坦部のような測定場所による変化はほとんど認められなかった。

Photo. 3 にスクラッチ試験結果の一例を示した。これは H_2S 添加量が 0.14% と 0.56% の試料の平坦部について, 荷重を 7 および 10kgf として試験した時の結果である。 H_2S 添加量が 0.14% の試料では荷重 10kgf になると条痕の縁が破壊するようにになるが, いずれの荷重でも被膜の剥離は認められない。 H_2S 添加量, 0.56% の試料では荷重 7kgf ですでに条痕の縁が破壊し; 10kgf ではそれが著しくなり, 同時に被膜が剥離して下地の TiN が露出する。被膜の剥離は条痕の縁においても見られた。これらの結果は, H_2S 添加量が多いほど被膜の強さや密着性が低下することを示唆する。 H_2S 添加による被膜の性質変化については, 今後引き続き詳しく検討する予定である。

4 考 察

以上の結果によると, 反応ガス中への H_2S 添加により

Al_2O_3 の成膜速度が大となることおよび A/B が小となることが注目された。以下これらの現象を考える。まず, H_2S 添加によって Al_2O_3 の成膜速度が大となることについては, 本研究の場合, 反応ガスとして AlCl_3 , H_2 および CO_2 ガスを用いているので, CVD 反応は次の (1), (2) 式で示され, 結果的に (3) 式のようになる。

すなわち, (3) 式の反応は, (1) 式によって生じた H_2O が (2) 式のように AlCl_3 と反応して Al_2O_3 が生成すると考えるものである⁴⁾。したがって H_2 と CO_2 との反応を経ることなく, 直接 H_2O を用いて (2) 式の反応により Al_2O_3 を CVD 被覆することも可能となる。しかし, 著者らの結果によるとこの場合は反応速度が極めて大となり, Al_2O_3 が粉末状に生成したり, 被膜が生成してもその厚さの制御が困難になることなどが分かっている⁵⁾。故に, 一般的には H_2O を用いずに, H_2 と CO_2 を用いていると思われる。そこで AlCl_3 と H_2O との反応速度が非常に大きいこと (前述) と, H_2S 添加により成膜速度が大となること (本結果) を併せ考えると, H_2S が (1) 式の反応を促進する一種の触媒作用を呈するのではないかと考えられた。しかし Fig. 1 の結果によると, H_2S 量約 0.3% 以上で被膜厚さがほぼ一定 (やや減少) となった。これは H_2S が触媒作用を呈するとしても, この作用は H_2S 量約 0.3% に限界があることを示すようであるがよく分からない。なお H_2S 約 0.3% 以上で被膜厚さがやや減少するがこの理由も分から

Photo. 3 Results of scratch tests on Al_2O_3 films. H_2S content in CVD atmosphere, varied.

ない。

次に、反応ガス中に H_2S を添加することによってエッジ部と平坦部での Al_2O_3 被膜の厚さ比(A/B) が小となったことについて考える。CVD法による成膜速度の律速過程は、すでに触れている通りであり、一般に $A>B$ となる。そして本研究の場合は反応ガス中の H_2S 量が増加するにつれて、 $A>B$ の関係を保ちながら A も B も大となり、B の成膜速度は A のそれに接近する。そして H_2S 無添加の場合よりも A/B が著しく小さくなる。ここで H_2S 添加によって B の成膜速度が A のそれに近付くのは、エッジ部では平坦部よりも Al_2O_3 中の S 量が大となる (Fig. 2) ため、成膜速度が抑えられるのかも知れないが、よく分からない。本研究では上記のように不明な点が数多く残された。これらの点については今後詳しく検討することにする。

5 結 論

WC- β_1 -Co 超硬合金への Al_2O_3 -CVD 被覆 (TiC, TiN, Al_2O_3 の 3 層被覆) に関し、反応ガス中に H_2S を添加した場合の、 Al_2O_3 被膜の成膜速度、組織、性状などを H_2S 添加量との関係で調べ、以下の諸結果を得た。

1) 反応ガス中への H_2S 添加により、 Al_2O_3 の成膜速度が著しく大となったが、これは添加 H_2S が、反応ガス中で

H_2O の生成を促進するためではないかと思われた。試験片のエッジ部と平坦部での Al_2O_3 被膜の厚さをそれぞれ A, B とすると、 $A>B$ の関係にあるのは当然であるが、CVD ガス中に H_2S を添加すると、所定条件下で A, B 共に大となり、かつ A と B との成膜速度の差が小さくなるために A/B が減少することが分かった。

2) 反応ガス中に H_2S を添加すると、 Al_2O_3 被膜の組織は柱状晶状となる。

3) H_2S 添加量が多いほど、 Al_2O_3 被膜の強さや下地との密着性が低下するようであった。

文 献

- 1) サンドビック・アクチボラグ：特許出願公告 昭62-3234.
- 2) S. Vuorinen, J. Skogsmo: Thin Solid Films, **193/194** (1990) 536.
- 3) 林真輔, 平井敏雄：薄膜の作製・評価とその応用技術ハンドブック (フジ・テクノシステム) 第2編第2章 第1節, (1984) 292.
- 4) E. Fredriksson, J. Carlsson: Surface and Coating Tech., **56** (1993) 165.
- 5) 植木ら：未発表.