TiC, TiN, TiCN, TiCNO, CVD コーティング膜の 水熱酸化腐食[†]

管 野 善 則* 八 島 正 知**

垣 花 真 人** 吉 村 昌 弘**

Hydrothermal Corrosion of CVD Coated TiC, TiN, TiCN, TiCNO Films

by

Yoshinori KANNO*, Masatomo YASHIMA**, Masato KAKIHANA**
and Masahiro YOSHIMURA**

Wet corrosion by high temperature-high pressure water has been studied on CVD coated Ti base ceramic films (thickness ca. 10 μm , TiC, TiN, $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}\text{O}_{0.1}$) at 300~680°C under 100 MPa for 2 h. The order of corrosion resistance was obtained as $\text{TiN} > \text{TiCN} > \text{TiCNO} > \text{TiC}$ from the X-ray diffraction analysis of scale layers and the reaction ratio calculated from the weight gain. The order was discussed on the volume ratio ϕ defined by Pilling-Bedworth, the internal stress within the coated films, and the dissolution behavior of gaseous species at the interface of ceramic film-oxide scale. The oxide scale crystallized as anatase in TiC and transformed into rutile at higher temperatures. On the other hand, rutile deposited directly in other samples having a higher corrosion resistance.

Key words: TiC, TiN, TiCN, TiCNO, CVD film, Wet corrosion by high temperature-high pressure, Surface layer, Internal stress, Corrosion resistance

1 緒 言

切削加工過程では切削に使用する工作機械と切削工具の性能が相俟って、加工能率や加工精度の向上が期待できる。耐摩耗性を向上させるため、超硬合金、ハイス等の母材に CVD, PVD 法により TiC, TiN 膜を、コーティングしたセラミック被覆工具が広く使用されている^{1)~3)}。また旋削における PVD 被覆ハイス工具 (TiCN) は切削速度や送りを大きくすることができるとも明らかになっている⁴⁾。切削加工における工具の摩耗過程は、工具のすくい面および逃げ面における接触圧力、温度が非常に高い、などの特徴をもつ。

菊地らは超硬合金母材に PVD コートした TiC, TiN 膜の場合、TiN (硬さ $H_v=2100$) は TiC より化学的に安定なため耐すくい面摩耗に優れているが、TiC ($H_v=3000$) より軟らかいため逃げ面の耐摩耗性はやや劣ると報告している¹⁾。また、Hale と Graham は TiC, Al_2O_3 膜の耐摩耗性について比較し、 Al_2O_3 ($H_v=2300$) の硬さは TiC の硬さより劣るが、熱化学的に安定しており、高速切削において長寿命をもつとしている²⁾。

ここでは苛酷環境下でのセラミックコーティング膜の摩耗特性を知るために、極端環境として高温高压水中での TiC, TiN, TiCN, TiCNO, CVD コーティング膜の酸化腐食挙動を比較検討した。

2 実 験 方 法

2・1 試料

20 mm $\times$ 3 mm $\times$ 3 mm の短冊状試料の超合金母材 (P-20) に TiC, TiN, $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$, $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}\text{O}_{0.1}$ 膜をそれぞれ、10 μm , 9 μm , 10 μm , 9 μm , CVD 被覆した (東芝タンガロイ社製、コーティング過程の詳細は貞廣らの論文⁵⁾を参照)。この際、膜厚が増大するとチップングや被覆のはく離が生じやすくなるため、膜厚は 10 μm 前後の値を目安とした。

2・2 水熱酸化腐食試験

上記試料をアセトン中で超音波洗浄し、乾燥後、秤量し、再蒸留水 10 μl とともに金製のカプセル (外径 3 mm ϕ , 肉厚 0.15 mm, 長さ 30 mm) に入れた。カプセルの底はアーク溶融し、上部は平らにつぶして折り曲げ、気体や液体は隙間から出入りできるが、固形物はこぼれないようにした。

† 原稿受理 平成 4 年 10 月 30 日 Received Oct. 30, 1992

* 正 会 員 山梨大学教育学部化学教室 〒400 甲府市武田, Dept. Chem., Yamanashi Univ., Takeda, Kofu, 400

** 東京工業大学工業材料研究所材料プロセス部門 〒227 横浜市緑区長津田町, Res. Lab. of Eng. Mat., Tokyo Inst. of Tech., Midori-ku, Yokohama, 227

このカプセルをテストチューブ型圧力容器中で、再蒸留水を注入して加圧し、温度 300°C~680°C、圧力 100 MPa で水熱処理した。温度は圧力容器外壁にセットした熱電対により測定し、圧力容器内部との温度差はあらかじめ検定しておき、処理温度とした。約 15°C/min で昇温し、設定温度で 2 h 保持した後、圧力容器を冷水中に浸漬して急冷した。回収した金カプセルは乾燥後、重量測定に供し、次式により重量増加率 ($\Delta W/W$) から反応率を求め、酸化反応の目安とした。

$$\text{反応率} = \frac{\Delta W}{W} \times \frac{M_X}{M_{\text{TiO}_2} - M_X} \times 100 (\%)$$

(M =分子量, X =TiC, TiN, TiCN, TiCNO)

さらに表面が腐食された試料を取出し、平板モノクロメーターを使用して、薄膜 X 線回折 (CuK α , 40 kV, 40 mA) により結晶相を同定した。

3 結果と考察

TiC および TiN 腐食試験による X 線回折の結果を Fig. 1 に示す。TiC 膜は (200) 配向をなし金属光沢灰色をしているが、303°C 処理により部分的に黒変する。399°C 処理で、さらに黒変部分が増大し、481°C 処理で酸化生成物がアナターゼとして析出してくる。587°C 処理で TiC は完全に消失し、アナターゼからルチルへの相転移が進行していた。さらに 681°C 処理においてルチル結晶は成長しはく離が見られた。

TiN 膜は (111) (220) 面が共に発達し、黄褐色をなしている。貞廣らは TiN 膜が 6 μm と薄い場合は、弱

い (111) 配向を示し、13 μm と厚くなるにつれて、(220) 配向に移ると報告している⁵⁾。したがって 9 μm の本試料は、その中間状態にあると考えられる。

他方、西田らは RF イオンプレーティングにより形成した TiN 皮膜は (200) 配向を示し、作製条件によってもその配向性は変化はしないと報告している⁶⁾。したがって、CVD 法の方が作製プロセスによって、皮膜の配向性に多様性が生じるのであろう。

腐食後の TiN 試料は、295°C 処理において表面の一部がわずかに変色し、387°C において、さらに進行し、Fig. 1 に示したように 468°C で黄褐色は完全に消え、表面全体が黒変した。しかし酸化生成物の結晶相は析出していない。さらに 565°C 処理の場合、完全に酸化反応が進行し、微量のルチル結晶が現れ、655°C 処理で、ルチル相が著しく成長し、微量の TiN も残存していた。

吉村らは TiC および TiN 粉末と高温高压水との反応は前者の場合、式 (1), (2) の競合反応、後者では式 (3) の反応が進行することを明らかにした⁷⁾。

また式 (1), (2) は 100 MPa, 3 h の場合、420°C 以上で進行し、アモターゼが生成し、500°C を超えるとルチルが溶解析出機構により析出してくる。さらに 600°C 以上では TiC は消失するとしている。TiC 膜においてもほぼ同様な酸化挙動を示していた。

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of TiC(A) and TiN(B) coated films treated at various temperatures under 100 MPa H₂O for 2 h.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of TiCN(C) and TiCNO(D) coated films treated at various temperatures under 100 MPa H₂O for 2 h.

平均粉径 $9\mu\text{m}$ の TiN 粉末と高温高压水との反応の場合, 480°C 以上で式(3)の反応が生じ, ルチルと微量のアメターゼが析出し, それ以上の温度ではルチルのみが生成していた⁷⁾. TiN 膜では, さらに高温の 565°C で TiN の酸化により少量のルチルが最初に生成し, アメターゼが見られない. したがって, 比較的高温で初めて結晶相として析出する場合, 非晶質から直接ルチルとして結晶化するものと推察される.

Fig. 2 に TiCN および TiCNO の腐食試験結果について示す. TiCN 膜は (111) 配向性を示し, 表面が黒光沢をなしている. $387, 468^\circ\text{C}$ と処理温度を上げても TiO_2 の結晶相は見当たらず, さらに高温の 565°C 処理で少量のルチルが最初の酸化物として析出, さらに 655°C で大半がルチルと化し, ごく微量の (111) 配向の状態の TiCN が観測された.

TiCNO 膜は (111) 配向性を示し黒光沢をなしているが, 399°C , 481°C 処理により (111) 面強度が著しく減少し, 最強ピークが (220) 面に変化していた. さらに 587°C での水熱酸化によりルチルが初相として析出し, (220) 配向を示す TiCNO 相も観測される. 681°C 処理で酸化層が母材よりはく離してきた. TiCNO 相は完全に消失し, ルチル相のみが認められた.

Fig. 3 に反応率の温度による変化の例を示す. 水熱条件下での耐酸化性は X 線の結果とも対応させると

の順に耐酸化性が低下している. 以下, この序列が生ずる原因について考察する.

Ti の窒化物と炭化物は同じ結晶型 (面心立方, NaCl 型構造) をなし, C, N, O はともに格子に入り浸入型化合物を生成する. 例えば, Ti-N 系では $\text{TiN}_{0.42}$ から $\text{TiN}_{1.16}$ の組成範囲で化合物が存在し, N の数の増加につれて格子定数が直線的に増加し, $\text{TiN}_{0.7}$ で完全格子を示し, それ以下では N が不足し, それ以上では Ti 格子に欠陥が存在し, Ti の不足分は 4% であると言われている⁸⁾.

Fig. 3. Reaction ratio plotted against temperature under 100 MPa H_2O for 2 h.

酸化によって生成される膜のち密さは酸化反応に大きな影響を与える. 膜のち密さを知るパラメータとして Pilling-Bedworth が定義した容積比 ϕ がある.

$$\phi = \frac{\text{酸化物の容積}}{\text{窒化物・炭化物の容積}} = \frac{Md}{mD}$$

M : 酸化物の分子量, m : 窒化物・炭化物の分子量, D, d はそれぞれ酸化物および窒化物・炭化物の密度である.

$\phi > 1$ の場合, ち密な膜となり, $\phi < 1$ で多孔性な皮膜が生じ酸化剤との接触を断つことができない.

as-received の試料の X 線回折パターン⁹⁾の 2θ 値のシフト量および正四面体型共有結合半径 ($\text{C}=0.77\text{ \AA}$, $\text{N}=0.70\text{ \AA}$, $\text{O}=0.66\text{ \AA}$) の値より 4 種類の試料の格子定数の順番は以下とみなされる.

また密度 d は

の順となる. したがって ϕ の序列は生成物を (A; アメターゼ, R; ルチル) とした場合

となる. ϕ の序列は (A) の序列とは異なり, これらのグループの化合物では生成膜の多孔度の差は支配的な要因ではないものと推察される.

山本と蒲地は CVD, PVD コートした TiC, TiN 超硬合金の表面残留応力に関する研究の中で, PVD 法によるコーティング層には圧縮応力が作用し, CVD 法によるコーティング層には引張り応力が作用することを示した¹²⁾. 1273K でコートした場合, TiC 層には約 0.74 GPa , TiN には 0.70 GPa , TiCN には 1.14 GPa の引張り応力が作用していた¹²⁾. 一般に内部応力はコーティング膜形成時の温度に影響され, 高温で処理する CVD 法では引張り, 低温の PVD 法では圧縮応力に変化するものと考えられている¹³⁾.

一方, 微量の O が侵入した $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}\text{O}_{0.1}$ の場合, 体積膨張が生じ, 引張り応力は若干減少するものと考えられる. コーティング膜内に存在する引張り応力は耐酸化性に負の効果を及ぼすと考えられ, 応力の観点からは, 耐酸化性は $\text{TiN} > \text{TiC} > \text{TiCNO} > \text{TiCN}$ の順に減少すると予測される. しかし, この序列も (A) の序列と合致していない.

従来, 炭化物・窒化物の酸化では, 非酸化物-酸化物界面で生成する気体の影響が大きく作用することが指摘されている⁷⁾. TiC 粉末と高温高压水との反応における律速過程は TiC- TiO_2 界面における TiO_2 核の生成およびそれに引続いておこる成長 (界面反応律速) であり, TiN 粉末の場合, 拡散律速で異なるメ

カニズムにより腐食が進行する。すなわち、TiC 表面上に生成した無定形 TiO_2 層が、結晶化の際、TiC- TiO_2 界面に蓄積されていたメタン、二酸化炭素などの分子径の大きいガス種により破壊されると考えられている。一方、TiN 粉末ではアンモニア、水素などの分子径の小さい生成ガス種が無定形 TiO_2 に溶解するために、TiN- TiO_2 界面に蓄積しないとされている。⁷⁾したがって定性的な解釈ではあるが、(A) の序列が生じた理由として、コーティング膜と TiO_2 との界面に存在するメタン、二酸化炭素などが耐酸化性を著しく低減化したと推察され、C を多く含むコーティング膜の低い耐酸化性と何らかの関係をもつのであろう。さらに微量の酸素が格子間に侵入した $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}\text{O}_{0.1}$ の場合、格子の熱化学的安定性が若干 TiCN よりも低下したものと考えられる。

最近、石川らは¹⁴⁾湿潤 Ar 雰囲気における Si_3N_4 焼結体の高温酸化に関する研究の中で、多量の水素が発生する場合、 $\text{SiO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{H}_2\text{O}$ の活性酸化が生じ、酸化保護膜（シリカ）が破壊されやすくなると述べている。したがって本研究でも水素が発生し、酸化膜の破壊を引起こし、水熱条件下における腐食に微妙に影響を与えた可能性がある。

一般に酸素による乾食酸化理論は¹⁵⁾Wagner, Mott¹⁶⁾により発展してきたが、高温高压水による酸化については不明の部分が多い。さらに詳しい酸化反応機構の追求により耐酸化性の序列を明らかにする必要がある。

4 ま と め

超硬合金母材上に CVD コーティングした TiC, TiN, TiCN, TiCNO 膜の高温高压水による酸化腐食について調べた。腐食層の X 線回析結果および重量増加率 ($\Delta W/W$) より算出した反応率の温度変化より耐酸化性の序列は $\text{TiN} > \text{TiCN} \geq \text{TiCNO} > \text{TiC}$ の順に低下することが判明した。この序列の生ずる原因について、酸化膜のち密さを知るパラメータ ϕ の値、

セラミックコーティング層の内部応力、さらには発生するガスの種類の観点から考察した。腐食層は酸化により生成した非晶質 TiO_2 が低温から析出した場合、アメターゼとなり、さらに温度が上昇するにつれてルチルに転移した。しかし、比較的高温で初めて結晶化した場合、非晶質から直接ルチルとして析出した。

試料を提供していただいた東芝タンガロイ(株)に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 菊池則文, 杉沢泰次郎, 金属表面技術, **31**, 60 (1980).
- 2) T. E. Hale and D. E. Graham, Am. Soc. Metals, 175 (1980).
- 3) 山岸憲一郎, 竹腰幹夫, 金属, **51**, 18 (1981).
- 4) Y. Doi, A. Doi, M. Kobayashi and Y. Mori, Am. Soc. Metals, 193 (1980).
- 5) 貞廣孟史, 栗田広明, 今村昭嗣, 材料, **40**, 102 (1991).
- 6) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生, 金属表面技術, **37**, 346 (1986).
- 7) 吉村昌弘, 早川 信, 宗宮重行, セラミックス論文誌, **97**, 1339 (1989).
- 8) I. E. Campbell 編, 高温工学, 河嶋千尋監訳, p. 195 (1963) コロナ社
- 9) N. B. Pilling, R. B. Bedworth, J. Inst. Metals, **29**, 529 (1923).
- 10) L. Pauling, The nature of the chemical bond (3rd, ed.) (1960) Cornell Univ. Press.
- 11) JCPDS カード
- 12) 山本 勉, 蒲地一嘉, 日本金属学会誌, **49**, 120 (1985).
- 13) 金原 榮, 馬場 茂, 松田七美男, 応用物理, **53**, 228 (1984).
- 14) 石川 誠, 竹内信行, 石田信吾, 若松 盈, 渡部公士, 材料, **41**, 547 (1992).
- 15) C. Wagner, Z. Phys. Chem., **B-21**, 25, 42 (1933).
- 16) N. E. Mott, Trans. Faraday Soc., **35**, 1175 (1935); **36**, 472 (1940); **43**, 429 (1947).