CVD 法で被覆した TiC 膜の残留応力と 強度評価に関する X 線的研究†

田 中 啓 介* 伊 藤 登史政**
秋 庭 義 明* 石 井 高 博***

X-Ray Study on Residual Stress and Strength of TiC Thin Films Coated by CVD Method

by

Keisuke TANAKA*, Toshimasa ITO**, Yoshiaki AKIYAMA* and Takahiro ISHII***

Thin films of titanium carbide (TiC) were coated on various substrates such as cemented carbide (WC-Co) with different cobalt contents, ferritic and austenitic steels by the chemical vapor deposition (CVD) method. Thin films did not have strong texture. The residual stress in thin films was measured by the $\sin^2\psi$ method of X-ray stress measurement. The residual stress was tensile for WC-Co substrates, while compressive for steel substrates. The residual stress was nearly uniform within the film thickness for the cases of WC-Co substrates, while it had rather steep distribution for the cases of steel substrates. The magnitude of the residual stress increased in proportion to the mismatch of the coefficient of thermal expansion (CTE). The measured stress was more compressive than the prediction by CTE mismatch. Under the uniaxial applied stress, the stress in the thin film was biaxial because of the mismatch of Poisson's ratio, and increased in proportion to the applied strain as predicted from the elasticity relation of coated layers. At high applied strains, the stress in the thin film measured by X-rays did not increase because of cracking. The tensile fracture strength of TiC films on WC-Co substrates was found to be around 750 to 800MPa. This value is about twice the fracture strength of bulk materials.

Key words: X-ray stress analysis, Residual stress, Thin films, Titanium carbide, Loading stress, Fracture strength

1 緒 言

金属材料の表面にセラミックスを被覆する表面改質技術は、工具や金型等をはじめとして、耐磨耗性や耐食性、耐熱性を向上させる目的で機械部品などに広く用いられている。この場合、熱膨張係数の違いによる熱応力のほか、微視構造に起因する真応力が残留する。薄膜中の残留応力は、被覆膜の破壊やはく離の強度と密接に関係するため、その実体の把握が重要である。多結晶薄膜の残留応力測定法としては、X線法が広く用いられ結晶方位がランダムな場合ばかりでなく繊維配向をする場合の測定法も提案されている。^{1)~4)}

X線法では、残留応力ばかりでなく負荷応力も測定できるので、X線法によって膜の弾性特性や破壊強度の検討も可能であり、実際に数種の膜に適用されている。^{5)~7)}

本研究では、硬質膜として工具などに広く使用されている炭化チタン (TiC) を、化学的蒸着法 (CVD 法) により種々の熱膨張係数の異なる軟鋼、機械構造用合金鋼、ステンレス鋼およびコバルト含有量の異なる WC-Co 超硬合金に被覆し、X線法を用いて膜中の残留応力を測定した。ついで、外力を負荷したときの膜応力の変化を

X線法で測定するとともに、膜の破壊強度について検討した。

2 実 験 方 法

2・1 材料および試験片

基板材料は軟鋼 (JIS SS400)、機械構造用合金鋼 (SNCM439)、ステンレス鋼 (SUS304) および WC-Co 超硬合金である。これらの基板の研削仕上げ面に後述の CVD 法により TiC 膜を被覆した。なお、WC-Co 合金は、コバルト含有量が mass% で 3, 7, 10, 15, 25 の 5 種類である。Table I に基板の機械的性質を示す。WC-Co の Co の体積率は、WC の密度 $15.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、Co の密度 $8.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ として mass% より計算した。⁸⁾ 基板のヤング率とポアソン比は 4 点曲げ試験により求めた。また、TiC の機械的弾性定数は、単結晶の弾性定数⁹⁾ ($C_{11} = 514.5 \text{ GPa}$, $C_{12} = 105.9 \text{ GPa}$, $C_{44} = 178.8 \text{ GPa}$) よりランダムな方位を持つ多結晶の値を Kröner モデル¹⁰⁾ により算出した。熱膨張係数 (CTE; Coefficient of thermal expansion) は、WC-Co については、WC 相を $5.2 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、Co 相を $12.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ として、Wakashima ら¹¹⁾ の式で算出した。その他はカタログ値である。

† 原稿受理 平成 14 年 10 月 10 日 Received Oct. 10, 2002

* 正 会 員 名古屋大学大学院工学研究科機械工学専攻 〒464-8603 名古屋市千種区不老町, Dept. of Mech. Eng., Nagoya, Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

** 学生会員 名古屋大学大学院 〒464-8603 名古屋市千種区不老町, Graduate Student, Nagoya, Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

*** いすゞ自動車(株)藤沢工場 〒252-0806 藤沢市土棚, Fujisawa Plant, Isuzu Motors Limited, Tsuchidana, Fujisawa, 252-0806

Material		CTE ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	Young's modulus E (GPa)	Poisson's ratio ν
TiC		7.6	437	0.199
WC- mass%Co	3 (5.1)	5.4	601	0.205
	7 (11.7)	5.8	569	0.222
	10 (16.3)	6.0	534	0.212
	15 (23.6)	6.4	480	0.226
	25 (36.9)	7.2	404	0.236
SS400		11	207	0.282
SNCM439		11	204	0.282
SUS304		16	196	0.294

Method	Parallel beam method
Characteristic X-ray	Fe-K α
Diffraction plane	TiC (331)
Diffraction angle (deg)	154.6
Filter	Mn
Irradiated area (mm ²)	25
Scanning speed (deg/min)	1
Preset time (sec)	2
X-ray Young's modulus (GPa)	433
X-ray Poisson's ratio	0.202
Stress constant (MPa/deg)	-709

Fig. 1. Integrated intensity of TiC film deposited on WC-25mass%Co.

Fig. 2. 2θ - $\sin^2\psi$ diagram for TiC film on various substrates.

ここで ν は TiC のポアソン比であり, Table I 中の値を用いた. この値は図中の交点とほぼ一致する.

Fig. 3 には各材料について測定された残留応力を, 熱膨張係数の差 $\Delta\alpha$ に対して示す. ここで, $\Delta\alpha$ は膜の CTE から基板の CTE を引いた値である. また, CTE のミスマッチによって生ずる熱残留応力は応力緩和が生じないとする次式で求められる.

$$\sigma_{\text{them}} = E\Delta\alpha\Delta T/(1-\nu) \quad (2)$$

ここで, E は膜の機械的ヤング率とポアソン比である. また, ΔT は成膜温度と室温の差である. これに, Table I の値を代入して求めた応力と $\Delta\alpha$ の関係を図中の直線で示す. 図より, 測定された残留応力値は式 (2) による予測より圧縮側となっており, その差は $\Delta\alpha$ が負に大きくなるほど大きい. 実測値が計算値より少し圧縮側となるのは, 真応力の寄与によるものと考えられる.

3・2 膜中の応力の負荷ひずみによる変化

被覆材に Fig. 4 に示すような, 被覆材の基板に 4 点曲げにより 1 軸応力を加え, そのときの膜応力を X 線測定した. このとき引張り面に添付したひずみゲージにより負荷ひずみ ϵ_A を測定した. まず, Fig. 4 に示すように被覆材の基板に 1 軸応力を加えた場合の薄膜中の応力状態について検討する. 基板の面内ひずみを ϵ'_{11} , ϵ'_{22} とし, 膜

Fig. 3. Variation of residual stress of TiC films with CTE mismatch.

Fig. 4. Thin films coated on the substrate under uniaxial tension.

内のそれらを ϵ'_{11} , ϵ'_{22} とする. 1 軸応力 σ_A を x 軸方向に加えた場合, 膜と基板は接着されているため, ひずみが等しいので次式が成立する.

$$\epsilon'_{11} = \epsilon'_{11} = \epsilon_A \quad (3)$$

$$\epsilon'_{22} = \epsilon'_{22} = -\nu_s \epsilon_A \quad (4)$$

ここで, ϵ_A はひずみゲージで測定されるひずみであり, ν_s は基板のポアソン比である. 膜中の面内応力 σ_{11} , σ_{22} は, 平面応力であるので次式が成立する.

$$\sigma_{11} = \frac{E}{1-\nu^2} (\epsilon'_{11} + \nu \epsilon'_{22}) = \frac{1-\nu\nu_s}{1-\nu^2} E \epsilon_A \quad (5)$$

$$\sigma_{22} = \frac{E}{1-\nu^2} (\epsilon'_{22} + \nu \epsilon'_{11}) = \frac{\nu - \nu_s}{1-\nu^2} E \epsilon_A \quad (6)$$

このように基板に 1 軸の応力を加えても, ポアソン比のミスマッチにより膜は 2 軸応力となることが予想される. 上式は負荷ひずみによる応力の変化量であり, 実際には残留応力がこの値に重畳する.

弾性範囲のひずみを加えた場合の 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の例を Fig. 5 に示す. ここで, (a) が負荷方向 (x 軸方向) で (b) がそれに垂直な横方向 (y 軸方向) である. 負荷方向に関して, 負荷ひずみを加えた場合も直線近似が可能であり, かつひずみとともに直線勾配は小さくなる. ここで, 直線はほぼ一点を中心に集まるが, このときの $\sin^2\psi$ は, Fig. 2 の場合と異なり, 0.2 から 0.25 である. ここで式 (5), (6) を用いると次式となる.

$$\sin^2\psi = \frac{\nu}{1+\nu} \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{\sigma_{11}} = \frac{\nu}{1+\nu} \frac{1+\nu-\nu_s-\nu\nu_s}{1-\nu\nu_s} \quad (7)$$

この式を用いると WC-25mass%Co 材では, $\sin^2\psi$ が 0.160 となる. よって Fig. 5 (a) 中での直線群の交点が, Fig. 2 中の交点より小さくなることが説明できるが, 上の式では残留応力を無視しているので絶対値は一致しない. 一方, Fig. 5 (b) の横方向は, 傾きがあまり変わらず負荷ひずみとともに高回折角側に平行移動する.

Fig. 6 (a), (b) に 4 点曲げ試験の結果得られた X 線測定応力と負荷ひずみの関係を示す. また図中には式 (5), (6) から得られる予測直線を同時に示す. ただし SS400 材では基板はひずみ負荷によって塑性変形すると考え, 基板のポアソン比が 0.50 としたときの直線も示す. また予測式 (5), (6) は負荷ひずみによる応力の変化量であり, 図中ではこれに残留応力を加えた. まず, Fig. 6 (a) の WC-25mass%Co 基板では応力は負荷ひずみ ϵ_A とともに変化しその変化挙動は予測直線とほぼ等しくなる. さらに負荷ひずみを増加させるとある値以上では引張り応力の増加は見られなくなる.

負荷試験と平行して行ったレプリカ観察により得られ

(a) Longitudinal

(a) WC-25mass%Co

(b) Transverse

(b) SS400

Fig. 5. 2θ - $\sin^2\psi$ diagram for TiC film with applied strain.

Fig. 6. Change of X-ray stress with applied strain in TiC film.

た、き裂が最初に確認されたひずみを矢印で示す。このように、き裂は応力が増加しなくなる以前に発生していた。さらにひずみを負荷するとそれらのき裂の全長は長くなり、数も増加した。このように、き裂が形成されたために、膜中の応力は増加しなくなったと考えられる。

Fig. 6 (b)の SS400 基板の場合では同様な傾向が得られる。ここで σ_{22} に着目すると、(a)と同様に負荷ひずみが小さい領域では基板のポアソン比を 0.282 としたときの直線に従う。さらに負荷ひずみを増加させると、基板のポアソン比が 0.5 としたときの直線に従った。なお、図中に示すようにレプリカ観察によるき裂の発生が最初に確認されたときの応力は圧縮であった。

基板が異なった場合に対しても負荷試験を行ったが、同様な傾向が認められた。実験で得られた、負荷試験における膜中の最大応力の X 線測定結果を Table III にまとめる。成膜処理過程において既にき裂が生じていた WC-3 および 7mass%Co 材では初期残留応力を記した。ここで、最大応力を膜の破壊応力と見なすと、WC-Co 基板ではばらつきはあるものの破壊応力はほぼ一定である。また、鉄鋼基板の場合の破壊応力は WC-Co 基板よりも小さな引張であるが、これは後述のように残留応力が分布

Table III. Maximum tensile stress measured in TiC film.

Substrate	Maximum stress (MPa)
WC-Co (Covt%)	3 (822)
	7 (618)
	10 783
	15 754
	25 803
SS400	379
SNM439	159
SUS304	227

() Initial residual stress

していることに起因しており、WC-Co 基板の 750 ~ 800MPa が TiC 膜の破壊強度と考えられる。この WC-Co 基板の場合の値は Ueki¹³⁾ による HIP で製造したバルクの TiC の曲げ強さ 420MPa よりも大きく、薄膜の方が強度が倍程度高くなる。

Fig. 7 には Fig. 6 で行った実験をもとに、負荷ひずみが WC-Co 基板では $200 \sim 300 \times 10^{-6}$ まで、鉄鋼基板では約 2000×10^{-6} までの場合に求められた、負荷ひずみに対する X 線測定した長手方向の応力の変化率と負荷応力の変化率との比を、CTE ミスマッチに対して示す。こ

Fig. 7. Change of $\Delta\sigma_x/\Delta\sigma_A$ with difference of CTE.

ここで、負荷応力の変化率の計算には Table I 中の弾性特性を用いて式 (5) から算出した。成膜後き裂が認められない場合にはだいたい 1 に近いが、成膜時にすでにき裂が存在する WC-3 および 7mass%Co 材の場合には、それぞれ 0.5 および 0.8 程度と他と比較して小さくなる。これは、膜中のき裂のため、式 (5) で求められる応力が伝

(a) WC-Co substrates

(b) Steel substrates

Fig. 8. Distribution of residual stress in TiC film deposited on various substrates.

わっていないことに対応する。このように X 線的に弾性範囲での X 線応力と負荷応力の関係を求めることから逆に膜のき裂の状態が評価できる。

3・3 膜中の残留応力の分布

Fig. 8 には膜を逐次研磨することによって得られた残留応力と膜表面から深さ方向への距離の関係を示す。(a) の WC-Co 基板では膜中の応力はほぼ一定であった。それに対して (b) の鉄鋼基板では圧縮残留応力の大きさが表層から徐々に減少していく。そして初期残留応力のほぼ等しい SS400, SNCM439 基板では界面付近での残留応力は約 -1000MPa の圧縮残留応力となった。SUS304 基板ではそれらよりも大きな圧縮応力であった。このように界面に近づくほど残留応力が緩和している理由は成膜温度が 1273K という高温のため基板の変態や基板の塑性変形によるものと考えられる。

この結果をもとに前項の負荷試験の X 線測定応力の挙動を検討する。Fig. 8 (a) の WC-Co 基板の場合では膜中の応力が一定であることから、膜表面からの測定応力が膜中の応力を代表している。このため X 線法によって測定された値 750 ~ 800MPa が TiC 膜の破壊強度とみなされる。一方 Fig. 8 (b) の鉄鋼基板の場合、X 線応力が圧縮であるのにき裂が認められたが、これは膜と基板の界面付近では膜応力がすでに引張に転じており、そこからき裂が生じたと考えられる。また、鉄鋼基板で膜の破壊強度が小さくなるのは、膜中の残留応力分布に起因する。そのため鉄鋼基板の TiC 膜の破壊強度の測定のためには、残留応力分布も含めた検討が必要である。

3・4 SEM による表面観察

Fig. 9 に TiC 膜面の SEM 観察結果を示す。(a) は WC-3 mass%Co 材の成膜段階での状態、(b) は WC-25mass%Co 材の負荷前、(c) は WC-25mass%Co 材の負荷後、(d) は SS400 材の負荷試験後のものである。ここでは紙面横方向が試験片長手方向で負荷応力方向と一致している。(a) の WC-3mass%Co 材でのみ成膜段階でき裂が観察された。このように成膜段階でのき裂には方向性がない。これは膜に対して残留応力が等方的に作用しているからである。

一方 (b) では成膜後にき裂が観察されていないが、(c) のように負荷方向に垂直にき裂が認められた。4 点曲げによる主応力垂直方向にき裂が生じたと考えられる。一方、(d) に示すように初期残留応力が大きな圧縮である鉄鋼基板でも、負荷後は主応力垂直方向にき裂が生じた。また、レプリカ観察では垂直方向以外のき裂は確認されず、初期残留応力が約 -2000MPa の大きな圧縮でも成膜段階ではき裂が生じていない。また、レプリカ観察によると負荷ひずみの増加とともにき裂も長くなり、数も増加した。

4 結 言

種々の超硬合金および鉄鋼に、CVD 法により TiC 薄膜を形成した。残留応力および負荷応力を $\sin^2\psi$ 法により X 線測定した。得られた結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) 膜中の残留応力は、CTE ミスマッチより予測さ

(a) WC-3mass%Co, Before loading

(b) WC-25mass%Co, Before loading

(c) WC-25mass%Co, After unloading

(d) SS400, After unloading

Fig. 9. Scanning electron micrographs of TiC films.

れる熱残留応力と同様に、ミスマッチに比例して変化するが、絶対値はやや圧縮側であった。また、引張り残留応力が測定された WC-3 および 7mass%Co 基板材では成膜段階でのき裂が認められた。

(2) 膜中の残留応力分布は WC-Co 基板ではほぼ一定であった。それに対し鉄鋼基板では界面に接近するにつれ圧縮応力が減少した。これは成膜時における基板の変態や降伏によるものと考えられる。

(3) 4 点曲げ試験における膜中の応力は、負荷ひずみが小さい範囲でほぼ線形的に増大する。き裂のない試験片では、負荷ひずみに対する増加の挙動は、薄膜材の変形挙動による予測と一致する。

(4) 負荷ひずみが大きくなると、膜中の X 線応力は増加しなくなるがこれは膜中に亀裂が生じたためである。

(5) X 線法で測定した WC-Co 基板上の TiC 膜の引張破壊応力は、およそ 750MPa ~ 800MPa であった。この破壊応力の値はバルクの値の 2 倍程度である。

参 考 文 献

- 1) 日本材料学会編, “X 線応力測定”, p. 54 (1981) 養賢堂.
- 2) K. Tanaka, K. Ishihara and Y. Akiniwa, Adv. X-Ray Analysis, **39**, 251 (1997).
- 3) K. Tanaka, Y. Akiniwa, T. Ito and K. Inoue, JSME Inter. J., **A42**, 224 (1998).
- 4) T. Hanabusa, Mater. Sci. Res. Inter., **5**, 63 (1999).
- 5) 田中啓介, 顧 青萍, 御厨照明, 秋庭義明, 日本機械学会論文集, A-62, 2734 (1996).
- 6) K. Tanaka, T. Ito, Y. Akiniwa, H. Kimachi and Y. Miki, Mater. Sci. Res. Intern., **6**, 231 (2000).
- 7) K. Tanaka, T. Ito, Y. Akiniwa, T. Ishii and Y. Miki, Mater. Sci. Forum, **404-407**, 703 (2002).
- 8) 田中啓介, 松井元康, 田中 拓, 材料, **42**, 96 (1993).
- 9) R. Chang and L. J. Graham, J. Appl. Phys., **37**, 3778 (1966).
- 10) E. Kröner, Z. Phys., **151**, 504 (1958).
- 11) K. Wakashima, M. Otsuka and S. Umekawa, J. Comp. Mater., **8**, 391 (1974).
- 12) 田中啓介, 峰 典明, 鈴木賢治, 川瀬良一, 材料, **40**, 96 (1991).
- 13) M. Ueki and H. Endo, ISIJ Int., **32**, 943 (1992).