セラミック硬質被膜の弾性定数と残留応力に関する研究[†]

金子堅司* 米谷 茂*
安岡 学** 友田 裕 康***

Study on Elastic Constants and Residual Stress of Ceramic Hard Films

by

Kenji KANEKO*, Shigeru YONETANI*, Manabu YASUOKA** and Hiroyasu TOMODA***

Recently, for the purpose of increasing the wear resistance of tools, the hard ceramics, TiC or TiN, are coated by the PVD technology on the surface. The physical properties of such deposited thin films differ from those of the bulk materials.

In this study, the TiC or TiN films deposited to various thickness on the stainless steel substrate are prepared. The elastic constants of each film in the single and double layers are measured by the mechanical and the X-ray diffraction method. It is found that the elastic constants measured by the X-ray diffraction method are higher than that by the mechanical method. And then, the elastic modulus and compressive residual stress of each layer in the double-layer coatings are somewhat lower than that of single-layer coatings because of decrease in the texture and the internal strain.

Key words : Elastic constants, Residual stress, TiC, TiN-PVD film, Preferred orientation, Internal strain, Double-layer coating, X-ray diffraction method

1 緒 言

近年、自動車エンジン部品や工具などの鋼材は、その耐摩耗性を高める為、表面にTiC、TiN等のセラミックの硬質被膜を蒸着することが行われている。蒸着した被膜は、一般に数 μm 程度の薄膜であり、その物理的性質はバルク状のものと異なる。また、被膜の組織は、集合組織も生じて複雑であり、大きなひずみや残留応力が生じている。このような硬質被膜の耐摩耗性や強度を評価する上で、被膜の弾性定数や残留応力を精度よく知ることが有意義なことと考えられる。これに関連した研究は従来から多く行われており、近年でも松英、英らは、被膜厚さと残留応力の関係や熱処理効果などについて検討している。^{1)~3)}しかし、検討に用いた弾性定数は機械的な値や理論計算によって求めた値であり、実験的に求めたX線の弾性定数ではない。さらに、集合組織と残留応力の関係についての検討ではX線の弾性定数が考慮されていない。

また、工具などの被膜には、実際は複層の状態のものが用いられているが、複層被膜した場合の検討については、未だあまり報告されていない。ここではステンレス鋼の基地にTiC、TiNの被膜を数種の厚さに蒸着したもののについて、単層状態、および複層状態のときのその機械的性質を調べる目的で、各層の弾性定数と残留応力を

測定した。また、これらの値に及ぼす組織の影響についても検討した。

2 試験片および実験方法

2・1 試験片

引張試験片は、母材にSUS316鋼板を用い、表面にイオンプレATING法によってTiCあるいはTiNの単層被膜処理を行ったものと、TiC、TiNの二種類を組み合わせた二重層被膜処理を行ったものである。引張試験片の形状はFig. 1に示すように、平行部の幅5mm、長さ30mm、厚さ0.1mmの薄板で、これの両面に単層被膜処理と二重層被膜処理を行ったものである。被膜厚さの測定は、球研磨法を用いた。これは、直径20mmの鋼球にダイヤモンドペーストを塗り、V溝を有するシャフトを

Fig. 1. Shape and Dimensions of Specimen.

[†] 原稿受理 平成 14 年 10 月 9 日 Received Oct. 9, 2002

* 正 会 員 東京理科大学工学部機械工学科 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂, Dept. of Mech. Eng., Tokyo Univ. of Science, Shinjuku-ku, Tokyo, 162-8601

** (株)不二越クリーンサーモ事業部 〒930-0965 富山市不二越本町, Nachi-Fujikoshi Corp., Fujikoshihon-machi, Toyama, 930-0965

*** 川崎重工工業(株)プラントビジネスセンター火力プラント部 〒136-8588 東京都江東区南砂, Thermal Power Plant Dept. Power Plant & Industrial Plant Eng. Div., Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Koto-ku, Tokyo, 136-8588

介して鋼球を回転させて球面の研磨痕を作り、リング状に現れた被膜断面の内外径を測定し、幾何学的な関係から被膜厚さを決定する方法である。この方法で各被膜試験片について両面をそれぞれ五箇所測定し、その平均値を被膜厚さとした。被膜厚さを Table I に示す。

2・2 弾性定数測定

均一層の応力は、一様応力状態にあると仮定すると、機械的方法によって求められる弾性定数と、物理的方法によって求められる弾性定数は一致する。しかし一般に、蒸着した被膜は、層内にランダム方位を持った組織と、特定の優先方位を持つ集合組織で構成されているため、ランダム方位面の応力と集合組織面の応力とは異なる。これは、ランダム方位面と集合組織面の弾性定数が異なることに起因する。実際、全結晶粒に一様の応力状態になっていると仮定する Reuss の方法⁴⁾によって求めた理論的な弾性定数は、TiN のランダム方位 (210) 面では 434 GPa であるのに対し、集合組織 (111) 面では 408 GPa、TiC のランダム方位 (210) 面では 454 GPa であるのに対し、集合組織 (112) 面では 442 GPa となり、互いに異なる。そこで、弾性定数を測定するためには、組織的な違いの影響も考慮して行う必要がある。ここでは機械的方法によって全方位の平均の弾性定数を求め、物理的方法として X 線を用いて、組織内部における特定方位を持たないランダム方位面の平均の弾性定数を求める。

2・2・1 機械的方法 被膜材について引張試験法を用いて機械的な弾性定数を求める。被膜材が引張荷重 P_x を受けているとき、試験片の長手方向を縦方向 (x 方向)、これに面内直角方向を横方向 (y 方向)、厚さ方向を z 方向とする。そして試験片の両面の中央にひずみゲージを縦方向と横方向の 2 方向について貼り、0.5kgf ずつ 2.0kgf から 7.0kgf まで荷重を増やす引張試験を行う。このとき試験片平行部の幅を w 、外層被膜 ($i=2$)、内層被膜 ($i=1$) および母材 ($i=0$) 厚さを t_i 、縦弾性係数を E_i 、ポアソン比を ν_i 、引張試験による試験片全体の平均のポアソン比を k とする。また、被膜材および母材の各方向の応力を σ_{xi} 、 σ_{yi} 、 σ_{zi} 、ひずみを ε_{xi} 、 ε_{yi} 、 ε_{zi} とし、式 (1) の関係

$$\varepsilon = \varepsilon_{xi} + \varepsilon_{yi} + \varepsilon_{zi} = \frac{1-2\nu_i}{1-\nu_i} \cdot (\varepsilon_{xi} + \varepsilon_{yi}) \quad (1)$$

を用いることで、一般に応力は以下の式 (2)～(4) で表される。

$$\varepsilon_{xi} = \frac{E_i}{(1-\nu_i^2)} \cdot (\varepsilon_{xi} + \nu_i \varepsilon_{yi}) \quad (2)$$

$$\varepsilon_{yi} = \frac{E_i}{(1-\nu_i^2)} \cdot (\varepsilon_{yi} + \nu_i \varepsilon_{xi}) \quad (3)$$

$$\varepsilon_{zi} = 0 \quad (4)$$

ここでは、次の力のつりあいの式が成り立つとしている。

$$(\sigma_{x0} t_0 + \sigma_{x1} t_1 + \sigma_{x2} t_2) \cdot w = P_x \quad (5)$$

$$(\sigma_{x0} t_0 + \sigma_{x1} t_1 + \sigma_{x2} t_2) \cdot w = 0 \quad (6)$$

$$\varepsilon_{yi} = k \cdot \varepsilon_{xi} \quad (7)$$

ここで

$$A = \frac{E_0}{1-\nu_0^2} \cdot (1-\nu_0 k) \cdot t_0 + \frac{E_2}{1-\nu_2^2} \cdot (1-\nu_2 k) \cdot t_2 \quad (8)$$

$$B = \frac{E_0}{1-\nu_0^2} \cdot (\nu_0 - k) \cdot t_0 + \frac{E_2}{1-\nu_2^2} \cdot (\nu_2 - k) \cdot t_2 \quad (9)$$

$$C = \frac{P_x}{\varepsilon_x \cdot w} - A \quad (10)$$

とおくと、内層被膜の弾性定数 E_1 、ポアソン比 ν_1 は次のように求めることができる。

$$E_1 = \frac{B \cdot (1-\nu_1^2)}{(k-\nu_1) \cdot t_1} \quad \nu_1 = \frac{B-C \cdot k}{B \cdot k - C} \quad (11)$$

この式を使って各層の弾性定数を求めるに際し、以下のような方法を用いた。まず初めに、二重層被膜を単層被膜と考えることで二重層被膜の平均弾性定数が実験的に求められる。このとき、外層被膜厚さが一定で、内層被膜厚さを変化させた各厚さに対する平均弾性定数の関係図が得られる。これを外挿し、内層被膜厚さ 0 としたときの弾性定数を求めると、一定厚さの外層被膜の弾性定数が求められる。これを各厚さのものについて同様に求め、これを用いて先の式より内層被膜の弾性定数を求めた。

2・2・2 物理的方法 物理的方法は、X 線により材料を構成している各結晶粒に弾性応力が加わったとき、結晶内の特定の面間距離移動を測定することによって応力を求める方法である。

実験は引張応力を負荷した状態でひずみゲージによって試験片の長手方向とこれに垂直方向の二方向のひずみを測定しながら、X 線応力測定装置 (理学電機 MSF-2M) によって試験片長手方向の回折角 2θ を ψ 一定法で測定する。このとき、特性 X 線に Co-K α 線を用い、 $2\theta \sin^2 \psi$ 線図において比較的直線性が得られた TiC 被膜、TiN 被膜の (420) 面の回折線プロファイルを測定し、Muller が用いた以下の式⁵⁾を利用した。

$$\varepsilon_{\phi, \psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \cdot \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} \cdot \frac{(1+\nu) \cdot (1-k)}{1-\nu \cdot k} \cdot \sigma_1 \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \varepsilon_{\phi, \psi}}{\partial \sin^2 \psi} = \frac{\cot \theta_0}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial \sin^2 \psi} \cdot \frac{\partial 2\theta_{\phi, \psi}}{\partial \sigma_1} \cdot \frac{\pi}{180} = \frac{1+\nu}{E} \cdot \sigma_{\phi}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{\phi, \psi}}{\partial \sigma_1} = \frac{\cot \theta_0}{2} \cdot \frac{\partial 2\theta_{\phi, \psi=0}}{\partial \sigma_1} \cdot \frac{\pi}{180} = -\frac{\nu}{E} \cdot \frac{(1+\nu)(1-k)}{1+\nu \cdot k} \quad (13)$$

Table I. Thickness of Single-layer Film. (μm)

TiC Film	1.8	2.3	2.4	4.8	6.3
TiN Film	1.6	3.1	3.8	4.2	5.3

Table II. Thickness of Double-layers Film. (μm)

Outer TiN Film	1.8	3.4	1.4	3.0
Inner TiC Film	1.4	1.6	3.0	3.4

Table III. Thickness of Double-layers Film. (μm)

Outer TiC Film	1.4	3.1	1.5	2.0
Inner TiN Film	1.7	2.1	3.4	3.4

ここで座標軸を試験片表面付近にとり, z 方向を表面に垂直な方向にとったとき, 極座標で表した (ϕ, ψ) 方向に垂直な格子面のひずみを $\varepsilon_{\phi, \psi}$, $\phi = 0$, $\psi = 90$ 方向の主応力を σ_1 , X 線の弾性定数を E , ν とする.

混合組織では加わる応力はランダム方位部分と集合組織部分では異なる. 従って, 各試験片全体の応力は機械的方法によって求めた弾性定数を用いて求め, 種々の応力状態における $2\theta \sin^2 \psi$ 線図を基に $2\theta \sigma$ 線図を求めることでランダム方位部分の変形に基づく弾性定数を求めた. この値は, X 線照射部において集合組織部分やランダム方位部分でそれぞれ変形を生じているが, この中のランダム方位部分の変形に基づく弾性定数である.

2・3 残留応力測定

集合組織を持っている被膜では, 残留応力の発生原因は次の3種類に分けることができる.

(1) 蒸着後の冷却で, 基底と蒸着材との熱膨張の差に起因する残留応力

(2) 厚さ方向に不均一な構造欠陥による応力

(3) ランダム組織と集合組織との相互に作用する応力
機械的に測定される残留応力は, (1), (2)を含めたものであるが, X 線による測定では, (1)~(3)を含めたものが求められるため両者は異なる.

X 線により測定する残留応力は, 材料を構成している結晶体の格子面間隔の変化から測定する. 被膜表面のランダム方位面の残留応力 σ_r は式 (14) によって求められる.

$$\sigma_r = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (14)$$

ここで, θ_0 , E , ν は各々標準 Bragg 角, X 線の弾性定数である. また, $\partial(2\theta)/\partial(\sin^2 \psi)$ は, X 線応力測定装置により測定 (Co-K α 線, $2\theta = 120 \sim 170^\circ$) した結果から $2\theta \sin^2 \psi$ 線図を求め, その平均勾配とした.

集合組織を有する被膜の残留応力測定については, 従来, 多くの検討がなされており, $2\theta \sin^2 \psi$ 線図においても直線とはならないことがよく知られている. 本研究でも Fig. 2 に示す通りとなり, 必ずしも直線とはいえないが, 被膜表面から数 μm での平均応力に対応するものとしてその平均勾配を採用した.

Fig. 2. Relationship between Diffraction angle 2θ and $\sin^2 \psi$ of TiC.

3 実験結果および考察

3・1 単層被膜の弾性定数と残留応力

3・1・1 集合組織と内部ひずみ TiC, TiN 単層被膜の弾性定数と残留応力を考える前に X 線的方法によって集合組織の検討を行う.

ステレオ投影で (110) 面を投影スクリーンに平行に置いた TiC の (110) 正極点図を Fig. 3 に示す.

これより組織の成長による優先方位を表す集合組織は X 線の回折強度がもっとも強く表れている (112) 面に集積が見られることがわかる (TiN は (111) 面に集積が見られた).

また, Fig. 4 に示す通り, 被膜厚さの増加に伴い, 集合組織の集積が多くなっていることがわかる.

ここで, 集合組織の集積部分の強度と X 線回折測定のプロファイルによって得られる回折強度の関係を Fig. 5 に示す. 結果は右上りの直線となり, 両者は傾向が等価であることがわかる. よって, 以後, 集合組織の集積程度は回折強度で考えることとする.

次に, ランダム部の内部ひずみを考える. X 線回折測定により得られる回折線プロファイルの拡がりから, 装置による回折線の拡がりを除去して得られる半幅幅値⁶⁾は, 内部ひずみと particle size によるものであると仮定

Fig. 3. Pole Figure of TiC Single-layer Film. (6.3 μm)

Fig. 4. Relationship between Intensity by Pole Figure and Thickness of TiC or TiN.

Fig. 5. Relationship between Intensity by Pole Figure and Intensity by Profiles of TiC or TiN.

する Williamson-Hall の方法⁷⁾から得られる内部ひずみと結晶内の乱れに起因するランダム方位面の半幅値の関係を Fig. 6 に示す。本実験の Hall プロットによる内部ひずみは装置の補正をしていないので、正確な内部ひずみを表していない。ただし、各試験片ごとの相対的な内部ひずみの差異を表すものとして使用した。

この結果から両者は傾向としては等価であるため、以後、内部ひずみの評価は半幅値で代用することとする。

3・1・2 弾性定数 機械的および物理的方法によって求めた TiC 単層被膜における弾性定数の測定結果を Fig. 7 に示す。この結果から被膜厚さが増加すると弾性定数は減少することが分かる。また、機械的方法によ

Fig. 6. Relationship between Internal Strain and FWHM (420) of TiC or TiN.

Fig. 7. Relationship between Young's Modulus and Thickness of TiC.

て求めた弾性定数よりも、物理的方法によって求めた (420) 面の弾性定数の方が大きな値となっていることがわかる。これらは集合組織の影響によるものと思われる。すなわち、蒸着時間が長くなると、集合組織が成長し、その体積割合は増大する。

TiC 被膜, TiN 被膜の各集合組織部分の (112) 面, [111] 方向の弾性定数は、全粒子に一律な応力が加わると仮定した Reuss モデル⁹⁾によって求めた結果、各々 442GPa, 408GPa であるのに対し、ランダム方位部分 (420) 面の各々の弾性定数は 454GPa, 434GPa である。これより、集合組織部分の弾性定数は、ランダム部分の弾性定数より小さいことがわかる。そのため、集合組織部分の増加に伴い、この被膜層全体としての弾性定数も低下することになると考えられる。

3・1・3 残留応力 X 線的方法によって求めた TiC 単層被膜 (420) 面における残留応力の測定結果 (Fig. 8) から、被膜厚さが増加すると、残留応力は減少することがわかる。つまり、集合組織が多くなると残留応力は小さくなることになる。

これは、集合組織部分の弾性定数がランダム方位部分の弾性定数より小であるために、ランダム方位部分に大きな圧縮残留応力が発生しても、弾性定数の差により集合組織部分でランダム方位部分の圧縮ひずみが吸収され、結果としてランダム方位部分の応力が緩和され则认为られる。

また、焼なまし処理 (400℃, 保持 1.5 時間) を行った被膜についても残留応力の測定を行った。近年、松英、英らより報告があった結果³⁾と同様、焼なまし処理前に比べ、残留応力は低下する結果が得られた。これは、焼なまし処理前に比べ集合組織は少なくなるが、ランダム組織部分での焼なまし処理効果の影響により、内部ひずみが小さくなり、焼なまし処理後の被膜の弾性定数と残留応力は焼なまし処理前の値に比べ小さくなると考えられる。

3・2 複層被膜の弾性定数と残留応力

被膜の弾性定数と残留応力は、蒸着順の違いに基づく熱負荷履歴の違いによる影響で組織が異なると考えられるため、ここでは複層被膜の外層被膜と内層被膜とに分けて説明する。

Fig. 8. Relationship between Compressive Residual Stress and Thickness of TiC (420).

3・2・1 外層被膜の弾性定数と残留応力 外層被膜 TiC (内層被膜 TiN) について, 外層被膜厚さと機械的弾性定数 (ヤング率, ポアソン比) との関係についての測定結果を Fig. 9 に, X 線の弾性定数 (ヤング率, ポアソン比) の測定結果を Fig. 10 に, 残留応力の測定結果を Fig. 11 にそれぞれ示す。

これらの結果から, 外層被膜 TiC の弾性定数 (ヤング率, ポアソン比) および残留応力は, 単層被膜のものに比べ, 小さな値になることがわかる。

そこで, Fig. 12 に示すように, 内部ひずみの状態を表す半価幅値と集合組織の集積程度を示す最大強度との対応を考える。これを見ると外層被膜は単層被膜に比べ,

Fig. 9. Relationship between Young's Modulus and Thickness of TiC by the Mechanical Method.

Fig. 10. Relationship between Young's Modulus and Thickness of TiC by the X-ray.

Fig. 11. Relationship between Compressive Residual Stress and Thickness of TiC.

Fig. 12. Relationship between Intensity (112) and FWHM (420) or TiC.

集合組織の集積程度および内部ひずみともに小さいことがわかる。

この原因としては, 単層被膜においては SUS316 鋼表面に蒸着したが, 複層被膜ではセラミック材表面に蒸着を行うので, 核発生および成長が遅れ, 集合組織が少なくなるが, ランダム組織部分の影響により内部ひずみも減少したと考えられる。これにより弾性定数 (ヤング率, ポアソン比) と残留応力が共に減少する結果となる。

3・2・2 内層被膜の弾性定数と残留応力 内層被膜 TiC (外層被膜 TiN) について, 内層被膜厚さと機械的弾性定数 (ヤング率, ポアソン比) の関係についての測

Fig. 13. Relationship between Young's Modulus and Thickness of TiC by the Mechanical Method.

Fig. 14. Relationship between Young's Modulus and Thickness of TiC by the X-ray Method.

定結果を Fig. 13 に、X 線の弾性定数（ヤング率、ポアソン比）の測定結果を Fig. 14 に、残留応力の結果を Fig. 15 にそれぞれ示す。

ここで参考値として、外層被膜処理を行うとき、外層被膜処理が行われないようにした（焼なまし処理）TiC 被膜の試験片についても同様に実験を行い、結果を示す。

これらの結果から、内層被膜および焼なまし処理後の単層被膜の弾性定数（ヤング率、ポアソン比）および残留応力は単層被膜のものに比べ小さな値になることがわかる。

これに関連して、Fig. 16 に示すように単層被膜の場合と同様、複層被膜の場合も被膜厚さの増加と半価幅値の減少はよく対応し、被膜厚さの増加によって内部ひずみはやはり減少している。

一方、最大強度については、内層被膜の場合測定するのが困難である。そこで、Fig. 17 に示す焼なまし処理後の単層被膜の最大強度を測定した結果から類推して、半価幅値の増大に伴い最大強度は減少すること、すなわち集合組織の集積が少なくなることがわかるので、内層被

Fig. 15. Relationship between Compressive Residual Stress and Thickness of TiC.

Fig. 16. Relationship between FWHM (420) and Thickness of TiC.

Fig. 17. Relationship between Intensity (112) and FWHM (420) of TiC.

膜は外層被膜の蒸着に際し、焼なまし処理を受けて集合組織の集積が少なくなり、内部ひずみも減少した結果、弾性定数と残留応力が減少したと考えられる。

4 結 言

SUS316 基材の表面にイオンプレーティング法によって蒸着した TiC, TiN の単層被膜および複層被膜について弾性定数、残留応力を調べた結果、以下の点が明らかとなった。

(1) 被膜の組織は、被膜厚さが増加すると集合組織が多くなり、内部ひずみは小さくなる。このとき、被膜の弾性定数は減少し、圧縮残留応力も減少する。これは、単層被膜および複層被膜に共通して観察される。

(2) 複層被膜にした場合、外層被膜は単層被膜に比べ、弾性定数と圧縮残留応力が減少する。また内層被膜も、焼なまし処理効果によって弾性定数、圧縮残留応力が減少する。

参 考 文 献

- 1) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **44**, 1121 (1995).
- 2) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 材料, **45**, 1119 (1996).
- 3) 松英達也, 英 崇夫, 池内保一, 三木靖浩, 米谷英治, 材料, **49**, 735 (2000).
- 4) A. Reuss, A. Angew. Math. Mech., **9**, 49 (1929).
- 5) Franz Bollenrath, Viktor Hauk u. Erhard H. Muller, Z. Metallkde. Bd.58, 76 (1967).
- 6) 加藤誠軌, “X 線回折分析”, p.247 (1990) 内田老鶴圃.
- 7) G. K. Williamson and W. H. Hall, ACTA METALLURGICA, **1**, 22 (1953).
- 8) D. S. Rickerby, Surface and Coatings Technology, **36**, 661 (1988).
- 9) A. J. PERRY, Thin Solid Films, **170**, 63 (1989).