活性化反応蒸着法による金を分散した 炭化チタン被膜の構造と機械的性質*

榎 本 祐 嗣**

(昭和52年1月13日 受理)

Structure and Mechanical Properties of Gold-Dispersed Titanium
Carbide Film Prepared by Activated Reactive Evaporation
Yuji ENOMOTO

(Mechanical Engineering Laboratory, 12-1 Igusa-4-chome, Suginami-ku, Tokyo)

(Received January 13, 1977)

Gold dispersed-titanium carbide films have been prepared by the activated reactive evaporation technique developed by Bunshah and Raghuram. The structure of the film was examined by means of a scanning electron microscope, a X-ray diffractometer, and an electron probe micro-analyzer. On the other hand, the hardness and wear rate of the specimens were measured as a function of the gold content of the evaporant with a micro-vickers hardness tester and an Ohgoshi-type wear testing machine, respectively.

It was confirmed that the hardness measured vertically to the surface of the film was larger than that measured vertically to the cross section of the film. This is probably due to the coarse columnar structure of the film. The wear rate of TiC-Au coated onto SUS 304 was found to be of the order of 10^{-8} mm²/kg, which is about one hundredth of the wear rate of a non-coated one.

1. はじめに

CRDをはじめとしてさまざまな湿式表面硬化技術が開発され、機械工業の分野において耐摩耗性や疲労強度の改善に実績をあげている。そのなかで最近、活性化反応蒸着¹⁾、反応性イオンプレーティング²⁾³⁾あるいは化成スパッタなど活性ガスと蒸発金属を反応蒸着させるPVD法による表面硬化法に関する報告が多い。

被覆材料としては、炭化チタンが高硬度で耐熱性もすぐれているところから、蒸着条件や被膜の性質などについて良く調べられており^{4,5,6)}、切削工具への応用例もある⁷⁾。MovchanとDemchishin⁸⁾の提唱した構造分類によれば、炭化チタンの場合、700℃以下でゾーン1(テーパー状構造)、それ以上でゾーン2(柱状構造)をしている⁹⁾。

しかしこのような構造の被膜は機械的強度にも異方性を生ずるであろうし、厚膜では高い脆性を示す。また最近では大気中高温下で耐摩耗性、疲労強度、耐熱撃性などの向上を求める応用面からの要請も少なくない。そのためなんらかの方法で炭化チタン被膜の機械的性質の改善をせまられることになる。Bunshahら¹⁰⁾はTi-10% Niロッドを電子ビーム加熱しアセチレン中で反応蒸着させTiC + Niサーメット膜を生成しているが、これは上記の目的に沿う一方法であると考えられる。さらにこのようなサーメット膜生成法の開発により、目的にかなう表面処理材料の選択範囲が広がることになる。

この報告では、耐酸化性があり潤滑性被膜としても利用されている金を炭化チタンに分散させた被膜を活性化反応蒸着法(ARE法)で生成し、蒸着条件と被膜の構造および機械的性質との関連性について調べた結果を述べる。

* 昭和51年11月27日 第17回真空に関する連合講演会で発表

** 機械技術研究所(東京都杉並区井草4-12-1)

2. 実験装置と方法

実験装置は Fig. 1 に示すように Bunshah¹⁾ の開発した ARE 法を適用できる様に通常のベルジャ径 500mm の蒸着装置を改造したもので、225° 偏向の 5 kW 電子ビーム蒸発源を備え、ハース容量は 3 cc である。また 30 mm 角の基板をタンタルヒーターで約 800°C まで加熱できる。蒸発材料としてチタン-金合金の濃度を変えて用意するのは難しいので、チタンブロック (16 mmφ × 15 mm) に放電加工法で約 1 mmφ の穴をあけ、それに金線を埋め込み、穴数を変えて蒸発金属中の金組成比を変え析出膜の組成を変化させた。突き抜け穴の場合には、ガス出しのための電子ビーム予備加熱時に、金がさきにとけて比重が大きいために下方に流れ出るので 2~3 mm の底をつけた。

蒸着条件は次のように選んだ。すなわち、蒸発材中の金重量比は 0 から 13.3%、基板温度は約 700°C、加熱時の到達真空度は $2.5 \sim 9 \times 10^{-5}$ Torr、アセチレンガス圧* $3.5 \sim 6.5 \times 10^{-4}$ Torr、電子ビーム電力 2.5~3.9 kW の範囲で変化させた。また基板には SUS 304 もしくは予め加熱して脆くしたタングステン板を用いた。

得られた被膜の表面および破断面の様子を走査電子顕微鏡で、配向性および相を X 線回折で、また硬さは 25 g 荷重で微小ビッカース硬さを膜表面方向および研磨断面方向から測定し、耐摩耗性については、大越式迅速摩耗試験機を使用した比摩耗率の測定を行った。

3. 実験結果と考察

蒸着条件と実験結果の一部をまとめて Table 1 に示した。得られた被膜の厚みは 10 ミクロン前後で蒸着速度は

平均 1.2 ミクロン毎分であった。析出膜の成分を X 線マイクロアナライザーで調べたが正確な定量分析は行なわなかった。被膜の機械的性質と膜組成との関連には、便宜的に蒸発材の組成を代用した。

3.1 X 線回折

アセチレンガス圧 6.5×10^{-4} Torr、電子ビーム電流 380 mA (−10 kV)、基板加熱温度 700°C の蒸着条件で、蒸発材中の金重量比を 0, 4.7, 12.6% と変えて生成された被膜の X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。W=4.7% の場合、Au 相はまだ顕著なピークとしてあらわれていない。W=12.6% になると TiC 相の他にみられるピーク (白抜で示す) は Ti_3Au 相のピークとほぼ一致し、Au 相とは一致しない。別の蒸着条件で作成した試料 (TA6) についても同様のパターンが得られている。

3.2 走査電子顕微鏡観察

Fig. 3 (a) と (b) の左の 2 枚の写真はタングステン基板上の炭化チタン被膜の表面と破断面の 2 次電子像を示している。この被膜の蒸着条件はアセチレンガス圧 7.3×10^{-4} Torr、電子ビーム電流 0.23 A、基板温度 710°C である。表面は 1μ 程度の比較的大きな丸みのある粒から成り、さらにその中にはもっと小さな粒がみられる。破断面はかなり粗く、柱状構造を呈している。

一方、同図の右 2 枚は試料番号 TA 5 の被膜表面と破断面の 2 次電子像である。表面は TiC 膜と比べれば凹凸も少なく、角ばった粒からなり微細化している。また破断面も粗くはなく、はっきりした柱状組織はみられない。なお、X 線マイクロアナライザーによる TiC+Au 被膜 (#TA 1~6) の研磨断面を AuL_{α} で線分析を行なった結果、金は厚み方向にほぼ均一に分散していることが

Fig. 1 Schematic view of ARE system.

Table 1

No.	$P_{C_2H_2}$ Torr	I_{eb} A	T_s °C	λ	D_1 μ/min	$\bar{W}$ %
TC 1	3.5×10^{-4}	0.38	710	—	—	0
TC 2	6.5×10^{-4}	0.39	700	14.0	1.8	0
TC 3	6.5×10^{-4}	0.38	700	16.3	1.7	0
TA 1	3.5×10^{-4}	0.25	715	16.5	—	5.0
TA 2	6.5×10^{-4}	0.38	710	9.0	1.1	3.5
TA 3	6.5×10^{-4}	0.38	715	9.0	0.8	4.7
TA 4	6.5×10^{-4}	0.40	700	11.0	1.6	7.0
TA 5	6.5×10^{-4}	0.38	700	10.9	1.4	12.6
TA 6	3.5×10^{-4}	0.25	700	11.9	—	13.3

$P_{C_2H_2}$: C_2H_2 gas pressure, I_{eb} : Electron beam current, T_s : Substrate temperature, λ : Film thickness, D_1 : Deposition rate, $\bar{W}$: Au wt% in evaporant,

* アセチレンガス圧の高いところ ($10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr) でマクラウドゲージにより電離真空計を比較校正して求めた値を使用している。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the film: (A) #TC 3, (B) #TA 2, and (C) #TA 5.

Fig. 3 Surface (a) and fracture cross sectional views (b) of TiC and TiC-Au films.

確かめられた。

3.3 被膜の硬さ

被膜の表面および断面方向から荷重25gで微小ビッカース硬さを測定した。圧痕のエッジが明確になるように表面および断面は酸化アルミ懸濁液 (0.3μ) で研磨し、また表面方向からの測定には素地の影響が、また断面方

向からの測定には端の影響がないよう膜厚が圧痕径の1.5倍以上であることを確かめた。Fig. 4 にビッカース硬さと蒸発材中の金重量比との関係を示す。金を3.5% 分散させた試料 (TA 2) については炭化チタン被膜の硬さとほぼ同程度であるがそれ以上になると分散量の増加とともにほぼ単調に減少している。

3.4 耐摩耗性試験

大越式迅速試験機を使用し大気中常温乾燥状態で耐摩耗性試験を行なった。平板 (SUS 304) に炭化チタンと炭化チタン-金サーメット膜を10μ程度蒸着し、回転する円板 (SK 2 鋼製半径 $r=15\text{mm}$, 厚み $B=3\text{mm}$) により摩擦する。すべり速度毎秒1.6m, 摩擦距離 (l_0) 66.6m, 最終荷重 (P_0) は19.8kgおよび2.2kgにかえて実験した。得られた摩擦痕の幅 (b_0) を実測すると比摩耗量 (W_s) は次の式から求まる。

$$W_s = B b_0^2 / 8 r p_0 l_0.$$

実験結果を Fig. 5 に示すように、比摩耗量は金重量比

Fig. 4 Microhardness as measured vertically to the film surface ($H_v^{(\perp)}$) and to the cross section ($H_v^{(\parallel)}$) against the gold content in the evaporant.

Fig. 5 Wear rate as a function of gold content in the evaporant.

の増加とともに増加しているが、その変化は大きくない。なお蒸着しない SUS 304 と SK 2 との同じ摩擦条件下での比摩耗率は約 4×10^{-6} mm²/kg であり、TiC ないし TiC-Au 被膜処理により比摩耗率を約 1/100 低減する。またこれらの値は CVD 法により生成された炭化チタン被膜の同様な試験法による比摩耗率とほぼ同じである¹¹⁾。常温における試験、基板材料や相手試験片(円板)の硬さを変えたときの影響などについてはさらに実験が続けている。

4. 結 論

チタンブロックに金線を埋め込んだ試料を蒸着材料に用い、活性化反応蒸着法により比較的容易に金組成比の異なる炭化チタン-金サーメット膜を生成出来る。被膜中、金はほぼ一様に分散しており、X線回折の結果チタンと金が金属間化合物を形成していることが認められた。TiC-Au 被膜の表面と破断面は TiC 膜に比べ微細化した構造を示し、結晶粒の大きさは金を分散させることにより小さくなるようである。このように金を分散させることにより、炭化チタンの結晶粒成長が抑えられれば Hall-Petch 則から、分散させる金属の機械的性質の影響が現われない、小さい組成比の領域で、機械的性質の

優れた被膜の生成が期待される。しかし本実験の硬さおよび比摩耗率の測定からはそれほどすぐれた特徴を示す結果は得られていない。すなわち、硬さは金重量比の増加とともに減少し、一方比摩耗率は漸増する傾向を示している。

〔文 献〕

- 1) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram: J. Vac. Sci. Technol. **9** (1972) 1385.
- 2) Y. Murayama: J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) 818.
- 3) S. Komiya and K. Tsuruoka: J. Vac. Sci. Technol. **13** (1976) 520.
- 4) A. C. Raghuram and R. F. Bunshah: J. Vac. Sci. Technol. **9** (1972) 1389.
- 5) 黄燕 清: 金属, **45** (1975) 45.
- 6) 鶴岡一侑, 河野 昌: 真空, **19** (1976).
- 7) 中村一男, 稲川幸之助: 金属, **45** (1975) 35.
- 8) B. A. Movchan and Demchishin: Fiz. Metal. Metalloved. **28** (1969) 653.
- 9) R. F. Bunshah: J. Vac. Sci. Technol. **11** (1974) 633.
- 10) R. Nimmagadda and R. F. Bunshah: J. Vac. Sci. Technol. **12** (1975) 585.
- 11) 岡本重威: 潤滑, **17** (1972) 57.