気相被覆による工具材料の変革

土 居 陽* 土 井 良 彦**

1. は じ め に

工具材料への要求特性としては、耐磨耗性をはじめ、準静的機械強度、疲労強度、破壊靱性、耐塑性変形性、耐スポール性、被加工物との化学的親和性ならびに耐酸化性などが挙げられる。これらの諸特性間の重みの程度は、切削用途か耐磨用途かの用途分類によっても、また使用条件によっても異なるが、総じて、これらの諸特性を同時に満足せねば、優れた工具材質たり得ないといって過言でなからう。そのため、工具材質の開発と改良が積極的に継続され、炭素鋼、合金鋼、ダイス鋼、高速度鋼(ハイス)などの工具鋼をはじめ、ステライト、超硬合金、サーメット、セラミック、CBN 焼結体、ダイヤモンド焼結体などが誕生したが、何といても1960年代末より登場し、過去10数年間に一気に需要を拡大したコーティング工具が、工具材質面での改良に果たした役割は大きい。コーティング工具とは、一般には超硬合金の表面にTiC、Ti(C, N)、 Al_2O_3 などの硬質無機化合物(硬質セラミック)を、気相反応を利用して蒸着被覆した工具を指すが、最近ではハイスの表面処理にも、この被覆法が利用されるようになり、ハイスコーティングまたはコーテッドハイスなどと呼ばれている。このような工具材質を切削工具として用いる場合の適用領域を模式的に図解すれば図1のようになる。コーティング工具の適用領域から分かるように、その汎用性の広さは他に類を見ない。その理由として、このような被覆型工具は既知の工具材質の組み合わせにより、単一材質では矛盾するよ

うな要求特性を満足させ得ること、さらに、基材となる工具の形状を維持させた状態で、単層もしくは複層に耐磨耗性の良い物質を被覆できるといった利点により、工具形状の設計面で大幅な制約を付加しないこと、等が挙げられる。

図1 各種切削工具材質の適用領域模式図。

たとえば、超硬合金の表面に、TiC、Ti(C, N)あるいは Al_2O_3 などを数 μm ないし10 μm 程度被覆すれば、耐磨耗性と耐熱塑性変形性ではサーメットやセラミックスに肉迫し、強度と靱性は後2者を凌駕するといった理想的な汎用高速切削工具となる。また、ハイスの上に、TiC、Ti(C, N)、TiNなどのセラミックを被覆すると、ハイスの靱性をほとんど犠牲にすることなく、耐磨耗性と耐高温塑性変形性を飛躍的に高めることが可能となる。

最近では、単に既存材料を組合わせるだけでなく、被覆層の材質特性に見合った基材材質の設計や、基材の材質特性に見合った被覆層の材質と構造(たとえば異種材質層の重ね合わせによる複層化など)の開発にも力が注がれるようになってきている。被覆法としても、CVD法(化学蒸着法)およびPVD法(物理蒸着法)等の気相法だけでなく、塩浴浸漬法も用いられているが、被覆材質の多様

* 住友電気工業株式会社研究開発本部伊丹研究部主任研究員

** 住友電気工業株式会社研究開発本部伊丹研究部部長

Vapor Deposition Technique Revolutionizes the Tool Material: Akira Doi, Yoshihiko Doi (Itami R & D Department, Sumitomo Electric Ind. Ltd., Itami)

Keywords: coating, ceramics, thin films, chemical vapor deposition, physical vapor deposition, indexable cutting inserts, carbide, carbonitride, nitride, oxide, cemented carbide, high speed steel, tool materials

1982年7月1日受理

性、膜特性の制御性の点で、やはり気相法に軍配が上げられよう。

本解説では、筆者らが、気相被覆法と被膜材質の改良により進めてきた工具材料開発を例にとりながら、「気相被覆による工具材料の変革」について説明を行いたい。

2. 気相被覆工具の性能

(1) 超硬工具への気相被覆

気相被覆型工具として最も早くから登場したのは、TiC コーティング工具である。1969 年に Krupp-Widia 社が、超硬合金の上に TiC を CVD 法により $5\mu\text{m}$ 前後被覆した切削用チップ[†]を発表したのが製品化第 1 号であるが、Metallgesellschaft 社が鋼の耐摩耗性を改良する目的で、鋼への TiC コーティングを CVD 法で開発して以来、既に 20 年も経過していた。

Krupp 社に続いて、同年 Sandvik 社が TiC コーティングチップを市販するにおよび、幅広く使用されるようになった。初期の製品には、下地の超硬合金と TiC 被膜の境界に「相」と呼ばれる脆化層が数 μm の厚みで存在していたが、超硬合金の組成と CVD 技術の改良に工夫が成されて、脆化層のほとんど存在しないコーティングチップに改良されていったことが、その普及を決定的なものにした。Sandvik 社に続き、国内外の超硬工具メーカーから同類のコーティングチップが販売され、被覆物質も TiC だけでなく、TiN、Ti(C, N) あるいは Al_2O_3 と多岐に渡るようになった。また、膜の構造も単層だけでなく複層のものが登場し、母材の超硬合金にも一段と工夫が凝らされるようになった。たとえば、超硬合金の表面部に、数十 μm の深さに渡り靱性の高い層を形成させると、硬質被膜から発生するき裂の伝播を阻止する効果があり、耐摩耗性を犠牲にすることなく靱性を向上させることができる⁽³²⁾。図 2 には、以上のようにして改良が続けられたコーティングチップの、組織的变化の状況を示した。

コーティングチップが従来の超硬合金チップに比べて、性能面でどの程度改善されたかの 2、3 の例を表 1 に記す。最近では、これらの例に示したような一般の荒取り旋削加工には、超硬合金よりもコーティングを用いるのが標準となっているので、超硬合金との工具寿命比較データを、切削加工現場で採ること自体難しくなってきた。表 2 には Ti(C, N) コーティングの使用現場に、 Al_2O_3 コーティングを持ち込み比較テストを行った例を

示すが、さらに工具寿命が改善されていることが分かる。

超硬工具への被覆方法としては、現在でも CVD 法が主流である。その主たる理由は、基材の超硬合金に耐熱性があり、CVD 処理が通常行われる 1273 K 付近の加熱によっても変質されにくいこと、PVD に比べて一般に処理コストが安いこと、等に求められる。こうしてみると、超硬合金への気相被覆処理法としては CVD 法が理想的のように思えるが、意外な欠点がある。それは、高温処理のため、超硬合金基材と蒸着被膜層との間に相互拡散を生じ、複合体としての強度が、数十%程度劣化してしまう問題である^{(1)~(3)}。図 3 は抗折試片($w8 \times d4 \times L25\text{ mm}$)に TiC を蒸着被覆した後の抗折強度を、蒸着膜の厚みに対しプロットしたもので、CVD 法により蒸着した TiC 膜が、あたかも「切欠き効果」を与えているかの如く挙動し⁽⁴⁾、強度の低下を招いていることが分かる。

このような CVD 法の欠点により、切刃形状を鋭くして加工する用途や、切削と空転が繰り返され機械的および熱的衝撃が強く働くフライス加工などの用途では、刃先の欠損が顕著となるため、満身に使うことができない。筆者ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾は、この問題の解決を図るため、より低温で TiC などの硬質化合物の膜を蒸着被覆する研究を重ねた。その結果、イオンプレーティング法を用いれば、可能であることが分かった。同方法により TiC 膜を超硬合金の表面に被覆しても、強度は低下しない。すなわち、CVD 法とは異なり、膜厚を大きくしても抗折強度は低下せず Ar イオンによる下地表面のボンバードに起因するためか、むしろ若干の強度上昇がみられる。この様子を、CVD の場合と併せて、図 3 に示した。このようなイオンプレーティング法による PVD の特徴が、一体何に起因するのかについては、議論の別れるところであるが⁽⁶⁾、PVD 法により被覆した膜と母材の超硬合金が、化学的相互拡散を伴わずに結合していることが何等かの形で関係しているものと考えられる。いずれにしても、PVD 法によるコーティングチップを、フライス加工用途で使用すると、図 4 に示すように、既存の超硬に比べ耐摩耗性に勝り、しかも耐チッピング性や耐欠損性に優れたコーティングチップたり得ることが分かっている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

(2) ハイス工具への気相被覆

ダイス鋼やハイスなどの工具には、従来から種々の表面処理が行われ、かつ、実用化されている。ホモ処理、浸炭窒化処理、イオン窒化処理などに加えて、TD 処理などが代表的なものである。工具表面に硬質膜を被覆さ

[†] 使い捨て型の切削工具を指す。一般にスローアウェイチップと呼ばれている。

図2 コーティングチップ断面組織

(a) 初期のもの, (b) 最近のもの, (c) さらに改良が加えられたもの, (d) 最外層が Al₂O₃ のもの.

せるという処理は、この内では TD 処理だけといえる。この処理は、硝酸または硼砂の塩浴中に、V 族金属 (V, Nb, Ta など) の炭化物を混じ、1273 K 付近で被処理体

を浸漬させ、数 μm の炭化物被覆を形成させる処理である。一方 TD 処理が V 族金属の炭化物被覆に限定される問題もあって、TiC, TiN, Ti(C, N) などの被覆が行える CVD 処理も検討され、一部で実用化されている。しかりに CVD 法では、TD 処理と同様、処理温度が 1273 K 近傍で、ハイスの焼戻し温度を超えるため、後工程の熱処理が不可避となる問題、さらにはハイス工具に共通する鋭利な刃先を殺さずに硬質被膜を平滑かつ均一に蒸着被覆することが技術的に非常

表1 TiC, Ti(C, N) コーティングと超硬合金との工具寿命比較例.

ツーリング	被削材 ①加工物名 ②材質	使用工具 ③チップ	切削条件 V:速度 f:送り d:切込	使用結果
	①ドライブシャフト ②S53C (HrC23~24)	③ TNMM 433 ENW	V=2m/s f=0.4~0.5mm/回転 d=2~3mm	0 50 100% TiCN コーティング 超硬 P10
	①ハウジング ②SC46	③ TNMG 331 ENG	V=1.3m/s f=0.1~0.15mm/回転 d=0.5~1mm	0 50 100% TiCN コーティング 超硬 P20
	①ロール ②鋳鋼	③ SNMM 854 ENW	V=1.4m/s f=0.8mm/回転 d=10mm	0 50 100% TiCN コーティング 超硬 P20

表2 Al_2O_3 コーティングと $Ti(C,N)$ コーティングとの工具寿命比較例.

ツーリング	被削材 (加工物番号 と材料名)	使用工具 (チップ)	切削条件 V : 速度 f : 送り d : 切込	使用結果 (寿命比)
	① フライ ホール ② FC 30	③ TNMA 333	$V=1.7\sim3.3\text{ m/s}$ $f=0.15\sim0.30\text{ mm/回転}$ $d=2\sim3\text{ mm}$ 湿式切削	0 50 100% アルミナコーティング TiCN コーティング
	① クラッチ ハブ ② S58C	③ CNMG 432 ENZ	$V=36\text{ m/s}$ $f=0.4\text{ mm/回転}$ $d=2.5\text{ mm}$ 湿式切削	0 50 100% アルミナコーティング (A社) アルミナコーティング (B社) TiCN コーティング (B社)

に難しい問題, 等がある. 浸炭
または窒化処理, あるいはイオ
ン窒化では上記のような問題が
少ないが, これらの処理で得ら
れる被処理体の硬度は, 高々
 $Hv \cong 1400 (\text{kgf/mm}^2)$ であり,
 TiC の硬度に比べはるかに低
い.

これに対して, 超硬合金の場

表3 コーテッドハイスの性能例.

例	使用工具	加工物	切削条件	寿命比較 (対ハイス)	寿命比較 (対ハイス)
1	スパイラルエンド ミル $\phi 22$ (4枚刃)	部品 (耐熱鋼, Hs225) みぞ入れ	$V=0.2\text{ m/s}$ $f=0.05\text{ mm/刃}$ $d=6\text{ mm}$ 湿式 (水溶性)	コーテッドハイス ハイス	16/1 (16/1)
2	ホブ $\phi 75$	キャリア (SC材, Hs260)	$V=0.5\text{ m/s}$ $f=0.8\text{ mm/回転}$ $d=3.2\text{ mm}$ 湿式	コーテッドハイス 窒化処理 ハイス	1200倍 (300倍) (200倍)
3	段付ドリル $\phi 32 \times \phi 40$	ボールジョイント (S48C, HsC25前後)	$V=0.25\sim0.3\text{ m/s}$ $f=0.2\text{ mm/回転}$ 湿式	コーテッドハイス 窒化処理 ハイス	1200倍 (300倍) (200倍)
4	鏡形バイト	部品 (S25C相当)	$V=1.7\text{ m/s}$ $f=0.3\text{ mm/回転}$ $d=7\text{ mm}$ 湿式 (不水溶性)	コーテッドハイス ハイス	700倍 (300倍以下)
5	ヴィックスバイト	クランクシャフト (S55C) ピン部外径加工	$V=0.17\text{ m/s}$ $f=0.7\text{ mm/回転}$ 湿式 (水溶性)	コーテッドハイス ハイス	9000 - 20000 (1200倍)
6	ステッキバイト	(S12C)	$V=0.58\text{ m/s}$ $f=0.05\text{ mm/回転}$ $d=3\text{ mm}$	コーテッドハイス ハイス	9000 - 20000 (1200倍)

図3 抗折強度と膜厚の関係.

●はPVD, ○, △, □, ◇はCVDのデータを示す. (†)は清水, 竹村, 土居, 土井による未発表データを示す. PVDによる強度上昇はArイオンによる超硬合金表面のスパッター効果によるものと思われる.

図4 フライス切削でのCVD, PVDコーティングチップの性能比較⁽⁵⁾ (CVDは逃面最大摩耗幅が0.3mm以上でチップングしている. 切削条件は次の通り. 被削材: SCM3, カッター径: $\phi 150\text{ mm}$, 鋸角: $+8^\circ$ (軸方向), $+0^\circ$ (径方向), リード角: $+15^\circ$, チップ型番: SPG422, 切削速度: 3 m/s , 切込み: 3 mm , 送り: 0.18 mm/回転 (刃)).

図5 再研削を行ったときの耐摩耗性⁽⁷⁾.

合と同様イオンプレーティングにより TiC , $Ti(C,N)$, TiN などを数 μm 被覆したハイスは, 後処理が不要であり熱変形の心配も少なく, また鋭利な刃先の切味が低下する問題も少ない. こうして処理したギャクッター, ホブおよびエンドミルなどは, 未処理品に対し, 表3に示す通り高寿命化する. 特に削面再研削タイプの工具では, 被覆処理後に再研削しても工具寿命は高寿命のままに維持される (図5参照). 超硬工具の場合と同様, ハイスの場合でも, イオンプレーティング法によるPVD処理により母材の強度が低下することはない. 図6は, その裏付けとなるデータの1例である.

図6 断続切削における耐チッピング性⁽⁷⁾.

3. 気相被覆法について

工具の表面処理に用いる気相被覆法としては、CVD法とイオンプレーティングによるPVD法が主であり、蒸発速度の大幅に異なる合金や、気相合成の難しい化合物および混合物などの蒸着に適したスパッタリング、 Si_3N_4 やa-Siの被覆または膜合成に利用されているプラズマCVDなどは、工具用途に実用化されていないようである。表4に、CVDとPVDの代表的なものを分類しておいた。

表4 各種気相被覆法の比較(CVD, PVD)。

気相被覆方法	被覆物質	加熱温度(K)	蒸発源	蒸着速度* (10^{-9}m/s)
CVD	Me , Me_xB_y , Me_xC_y , Me_xN_y , Me_xO_y , Me_xS_y etc	723~2273	金属ハロゲン化合物 金属水素化合物 有機金属化合物	0.33~83.3
プラズマCVD	同上	573~1473	同上	0.33~83.3
真空蒸着	Me	$\geq R.T.$	金属	1.67~1250
イオンビーム蒸着	同上	同上	同上	0.17~167
イオンプレーティング	Me , Me_xB_y , Me_xC_y , Me_xN_y , Me_xO_y , Me_xS_y etc	同上	金属 および 金属化合物	0.5~833
スパッタリング	同上および金属間化合物, 合金, 混合物など	同上	金属 合金 金属化合物	0.17~16.7

Me: 純金属, Me_xB_y : 硼化物, Me_xC_y : 炭化物, Me_xN_y : 窒化物, Me_xO_y : 酸化物, Me_xS_y : 硫化物

* 蒸着速度の最大値は金属を蒸着被覆する場合に限り得られると考えて良い。

(1) CVD

工具への硬質薄膜被覆法としてのCVD法は、Ⅳ, Ⅴ, Ⅵ族金属のハロゲン化合物を約300 K~1000 K程度に加熱し、 H_2 ガスをキャリアガスとして用いてバブリングしながら気化させて、 CH_4 , H_2 , N_2 , CO_2 などのガスを炉内に導入し化学反応を起させる反応蒸着法である。

工具用途を含め実際の製品に应用されている種々の

CVD反応例を、参考として表5にまとめて記す。

CVDにおける析出反応機構について杉山⁽⁸⁾は、固体触媒上での気体反応に析出物の結晶化過程が加わったものとして理解すれば良いとして、析出過程を以下のように分類し説明を行っている。

- 基材表面への原料ガスの拡散
- 基材上への原料ガスの吸着
- 基材上での吸着化学種間の表面反応
- 析出すべき粒子の「適当な表面位置への拡散」, 「核形式」ならびに「低エネルギー格子点への組込み(たとえばkinkなど)」
- 気相へ戻るべき生成物の脱離
- 生成物のバルクへの拡散

CVDの化学反応は、基材と気相の境膜拡散層での触媒的接触反応を通して起る必要があり、もしそうでなければ気相-気相による反応で粉末が生成されてしまう⁽⁹⁾。また析出の駆動力は、反応ガスの化学平衡を基準とした過飽和度である。例えばABなる化合物を析出させるCVD反応でのA元素に関する過飽和度は、供給ガスの熱力学的平衡から求まるAの分圧： p_A^V を、ABなる化合物(固体)の反応温度でのAの平衡蒸気圧： p_A^S で割った値： $\alpha = p_A^V / p_A^S$ で定義される。

析出する化合物の性状は、反応温度、反応に寄与する

化学種の過飽和度、その反応温度での粒子の表面拡散速度と核生成速度などに依存する。例えば、過飽和度が大きく基材温度も高い条件では、一般に析出結晶は粗粒かつ配向性が強くなる⁽¹⁰⁾。また、析出粒子の核生成は速いが表面拡散の遅い条件を選べば、微粒多結晶またはアモルファス状の析出層が得られ、その逆の条件では粗大柱状多結晶の析出層となり易い⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾。

表5 代表的な CVD 反応例.

被 覆 材	反 応 例
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \xrightarrow[1173 \sim 1373 \text{ K}]{\text{H}_2} \text{TiC} + \text{HCl}$
TiN	$\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2 + (\frac{1}{2})\text{N}_2 \xrightarrow{1073 \sim 1273 \text{ K}} \text{TiN} + 4\text{HCl}$
$\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$	$\text{TiCl}_4 + x \cdot \text{CH}_4 + (1-x)/2 \cdot \text{N}_2 + 2(1-x) \cdot \text{H}_2 \xrightarrow{1173 \sim 1373 \text{ K}} \text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x}) + 4\text{HCl}$
$\text{Ti}(\text{B}_x\text{N}_{1-x})$	$\text{TiCl}_4 + x \cdot \text{BCl}_3 + (4+3x)/2 \cdot \text{H}_2 + (1-x)/2 \cdot \text{N}_2 \xrightarrow{1073 \sim 1273 \text{ K}} \text{Ti}(\text{B}_x\text{N}_{1-x}) + (4+3x) \cdot \text{HCl}$
B	$\text{BCl}_3 + (\frac{3}{2})\text{H}_2 \xrightarrow{1223 \sim 1473 \text{ K}} \text{B} + 3\text{HCl}$
Si	$\text{SiH}_4 \xrightarrow{723 \sim 1273 \text{ K}^*} \text{Si} + 2\text{H}_2$
Si_3N_4	$3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow[1573 \sim 1773 \text{ K}]{\text{H}_2} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$ $3\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + 4\text{N} \xrightarrow[973 \sim 1073 \text{ K}]{} \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{HCl} + 6\text{H}_2$ $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \xrightarrow[673 \sim 1073 \text{ K}]{} \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2^{**}$
Al_2O_3	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 + 3\text{CO}_2 \xrightarrow{1123 \sim 1373 \text{ K}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 3\text{CO}$

* a-Si をプラズマ CVD で作成するときは $RT \sim 773 \text{ K}$ で行う.

** この反応もプラズマ CVD では $RT \sim 773 \text{ K}$ で行う.

図7 代表的な CVD 設備.

工具の CVD に用いられる生産設備は、図7に示すような外熱式反応炉にガス供給および排気装置を取り付けたものが最も一般的である。既に述べたように、反応状態により生成される化合物の膜性状が大きく変化するため、反応状態の変動要因となる反応炉の幾何学的因子が、膜質にどのように影響するかについて十分に考慮する必要がある⁽⁹⁾。ガスの反応熱を無視し、装填物なしの状態を想定し、炉内ガスの温度分布を計算で求めた結果の1例を図8に示すが、ガスの組成によっては相当大きい温度分布が生じうること示唆している。

(2) PVD

ここでは反応性イオンプレーティングを指すことに

図8 CVD 炉内ガス温度分布解析結果.

(a) 計算に用いた CVD 反応管の形状.

(b) 混合ガス温度と炉内位置の関係.

(反応管外壁は、ガス導入口を除き 1273 K に加熱し、導入ガス温度は 473 K を仮定。TiCl₄, H₂, N₂ 混合ガスの導入による TiN 蒸着の場合についての解析例。塚本、中野、藤森、土居による未発表データに基づく)

なるが、金属を電子銃で熔融気化すると共に一部イオン化させ、次いで真空容器内に導入した反応ガスの共存下で中間(プローブ)電極に数十ないし数百Vの電圧を印加することによりイオン化を促進させ、さらに被処理体を取付けた基板と蒸発源の間に数百ないし千V程度の加速

(2) TiN

TiN は元来硬度が余り高くなく($H_v(0.5\sim 1\text{ N})\cong 2000$), 機械的コスリ摩耗に対しては TiC に劣勢である。しかし耐酸化性に勝り、また鉄材との反応性も低いので、耐摩耗性だけでなく高温下での化学的安定性や鉄材等との耐焼付き性が要求される用途には、TiC よりも適している。切削工具としては TiN 単独で利用することは少なく、後述するように、TiC, Ti(C, N) などとの多層にして用いることが多い。TiN は外観が金色で美麗であるので、製品イメージをあげる目的で利用される場合も多い。

(3) Ti(C, N)

TiC の耐摩耗性と TiN の化学的安定性を併せ持つ物質として、TiC と TiN の固溶体がある。この物質は厳密には $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})_z$: ただし、 $0 < x < 1$, $z \approx 1$ と表わされ、 x の値により、特性が変化する。一般に $x=0.3\sim 0.7$ の範囲の組成が工具の被膜用として適しているようであるが、超合金用には最下層を超合金との密着性の良い TiC 被膜とし、その上に Ti(C, N) を被覆したり、またさらにその上に TiN を被覆したり、いわゆる多層コーティングチップの中間層として Ti(C, N) が利用されることもある。ハイス工具用としても、TiC と同様に Ti(C, N) が被覆される場合が多い。

(4) Al_2O_3

Al_2O_3 の常温硬度は $H_v(0.5\sim 1\text{ N})=2300$ 程度で TiC のそれに比べ低いが、773 K 以上ともなればこの関係は

逆転する。CVD 法で Al_2O_3 を直接超合金の表面に被覆することは難しく、通常は炭化物、炭窒化物、窒化物、あるいは硼窒化物などを介して被覆する。こうして被覆した Al_2O_3 膜を TEM で観察すると⁽²⁰⁾、図 11 に示すような緻密に接合した多結晶体から成っていることが分かる。ほぼ理論密度に緻密化焼結させた Al_2O_3 焼結体ですら、数 nm から数十 nm の大きさの pore が存在しており⁽²¹⁾、それに比して CVD で得られた Al_2O_3 膜は、局部的ではあれ、非常に緻密な組織を有することが分かる。また、CVD 反応での Al_2O_3 の核生成状態を観察すると、下地として蒸着した膜の材質またはその形態により、その上に蒸着被覆する Al_2O_3 の核生成形態が著しく左右されることが図 12 から分かる。

Al_2O_3 を PVD で被覆させた工具は実用化されていない。いずれにしても、酸化の心配がなく、鉄などとの反応性が低い Al_2O_3 コーティングチップが、高速切削加工用途に急速に普及しつつあることは疑う余地がない。しかし Al_2O_3 固有の欠点である脆さが、衝撃が強くなる塑性加工用途用工具などへの適用を阻んでいるといえよう。

5. む す び

切削工具、それも超合金のスローアウェイチップにおいて、急速に実用化が進んだ硬質無機化合物の気相被覆処理は、単に超合金にとどまらず、ハイスやダイス鋼などへの表面処理としても用いられている。また、近年では切削用途だけでなく、塑性加工用途へも応用が進み

図 11 Al_2O_3 多結晶体の透過電子顕微鏡写真。

図 12 (a) TiC, (b) TiN および (c) Ti(B,N) の蒸着膜上での Al_2O_3 の核生成状態⁽²⁰⁾。
(白い部分が Al_2O_3 粒子。下地の蒸着膜は予め研摩し、 Al_2O_3 は 1273 K-300 s CVD で蒸着)
(a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti(B,N)}$

つつある。硬質材料に限らず化合物全般についての気相合成被覆に対象を広げたとしても、その利用が工具用途における程積極的に進められた例も少ないと思われる。

蒸着技術としては、CVD 法とイオンプレーティングによる PVD 法のみが工具用途として実用化されているに過ぎないといつて過言でなからう。膜と基材との接合状態が寿命支配因子となることが多い工具用途では、密着性に難があるスパッタリングは、限られた用途は別として、利用されていない。また、プラズマ CVD による CVD の低温化が試みられ⁽²²⁾、半導体分野ではシリコンデバイスの最終パッシベーション用 Si_3N_4 膜の形成などに実用されているが、基礎研究^{(23)~(25)}は別として、工具分野での実用化は検討されていない⁽²⁶⁾。

蒸着させる物質や蒸着被膜の構造も、将来はさらに多岐にわたるようになると思われる。ダイヤモンド^{(27)~(31)}や CBN の気相合成被覆も夢でなくなりつつある。

このように超硬合金上への TiC 蒸着に始まった気相被覆による工具材料の変革には目覚ましいものがあるが、さらに幅広い用途に適した良質の硬質膜を合成する研究が進むものと思われる。

文 献

- (1) V.K.Sarin and J.N.Lindstrom : Proc.6th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, (1977), 389.
- (2) K.G.Stjernberg : 5th European Symp. on P/M, (1978), 365.
- (3) K.G.Stjernberg : Metal Science, May (1980), 189.
- (4) 鈴木 寿, 林 宏爾 : 粉体および粉末冶金, **28** (1982), 257.
- (5) Y.Doï, A.Doï, M.Kobayashi and Y.Mori : Proc. Intern. Conf. Cutting Tool Materials, American Society for Metals, (1980), 193.
- (6) 小林晁徳, 土居 陽, 森 良克, 土井良彦 : 粉体粉末冶金協会秋期大会概要集, (1980), 64.
- (7) 広松良男, 土井良彦, 小林晁徳, 高橋宣裕 : 住友電気, **113**(1978), 191.
- (8) 杉山幸三 : 材料科学, **15**(1) (1978), 9.
- (9) 高橋武彦, 伊藤秀章 : 金属材料, **16**(12) (1976), 10.
- (10) J.M.Blocher Jr. : J.Vac. Sci. Technol., **11** (1974), 680.
- (11) R.F.Bunshah and A.C.Raghuram : J.Vac.Sci. Technol., **9** (1972), 1385.
- (12) M.Kobayashi and Y.Doï : Thin Solid Films, **54**(1978), 67.
- (13) S.Komiya and K.Tsuruoka : J.Vac. Sci. Technol., **13**(1976), 520.
- (14) 村山洋一, 松本政之, 柏木邦宏 : 応用物理, **43** (1974), 687.
- (15) A.C.Raghuram and R.F.Bunshah : J.Vac. Sci. Technol., **9**(1972), 1389.
- (16) A.Münster and W.Ruppert : Z.Electrochemie, **57**(1953), 564.
- (17) H.Gass and H.E.Hintermann : Proc. 4th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, (1973), 563.
- (18) V.K.Sarin : Proc. 7th Int. Conf. on Chemical Vapor Deposition, (1979), 476.
- (19) S.Vuorinen and A.Horsewell : J.Mat. Sci., **17** (1982), 589.
- (20) 中野 稔, 西川 武, 藤森直治, 土居 陽 : 日本金属学会講演概要, (1981・11月), 335.
- (21) A.Doï, T.Nishikawa and A.Hara : Proc. Int. Conf. on Science of Hard Materials, held in Wyoming, (1981), to be published.
- (22) R.G.G.Swann, R.R.Mehta and T.P.Cange : Solid State Electronics, **114**(1967), 713.
- (23) M.Komura, Y.Kanzaki and O.Matsumoto : J.Less Common Metals, **75**(1980), 1.
- (24) N.J.Archer : Thin Solid Films, **80**(1981), 221.
- (25) N.Fujimori, A.Doï, Y.Doï and Y.Shimizu : to be published in Thin Solid Films, paper presented to the Intern. Conf. Metallurgical Coatings and Process Technology, San Diego, April (1982). Observation and Characterization of TiC and TiN Films obtained by Glow Discharge Technique.
- (26) 河野 昌 : 金属材料, **16**(12) (1976), 38.
- (27) S.Aisenberg and R.Chabot : J.Appl. Phys., **42** (7) (1971), 2953.
- (28) E.G.Spencer, P.H.Schmidt, D.C.Joy and F.J.Sansalone : Appl. Phys. Letters, **29**(2) (1976), 118.
- (29) C.Weissmantel : Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surfaces, Vienna, (1977), 1533.
- (30) B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov and B.V.Derjagin : J.Crys. Growth, **52**(1981), 219.
- (31) 松本精一郎, 瀬高信雄 : 炭素材料学会第 8 回年会予稿集, (1981), 70.
- (32) 浅井 毅, 飛岡正明, 土井良彦, 高橋宣裕 : 精密機械, **47**(10) (1981), 1229.