PVD法によって、TiNあるいはTiCを被覆した
超硬合金における破壊靱性の比較

伊 藤 亨*, 肥 田 昭*

A Comparison of Fracture Toughness in Cemented Carbide
Coated with TiN or TiC by PVD

Toru ITO* and Akira HIDA*

The fracture toughness K_{IC} of cemented carbide (WC-Co) coated with TiN or TiC by PVD was measured by the Vickers hardness indentation method. It was found that the fracture toughness of the TiN-coated specimens showed a tendency to decrease with annealing at 1273K in a vacuum, whereas that of TiC-coated specimen increased.

Key Words : Fracture Toughness, Cemented Carbide, TiN or TiC, PVD Process

1. 緒 言

被覆材料において、基材、皮膜間の密着性、あるいは接合性を高める手段の一つとして元素の拡散を利用する方法がある。この方法は工具などのように過酷な条件下で使用する場合は特に有効な手段と言える。筆者¹⁾らはこれまで、TiNを被覆した超硬合金について、真空焼鈍（以後焼鈍とのみ記す）前後における残留応力あるいは機械的性質などについて、検討を重ねてきた。その結果、元素の拡散のうち炭素の基材から膜側への拡散は、接合性を高める反面、皮膜の機械的性質の劣化に強い影響を及ぼすことがわかった。このような事実から本実験ではTiNと炭素の拡散挙動が異なるTiCについてこれまでのTiNの場合と同様の実験を試み、焼鈍前後における機械的性質、特に破壊靱性（ K_{IC} ）について比較検討した。その結果、両者の間には、明瞭な差異が認められたのでそれらの結果について、報告する。

2. 実験方法

2. 1 試験片

基材としてWC-5.5%CoとWC-9.0%Coの超硬合金を用い、焼結後ダイヤモンドホイールにて研削し、4.5×8×25mmの寸法に仕上げた。この基材合金に773Kの処理温度にて、N₂ガスを導入し、およそ1.5μmのTiN膜をイオンプレーティング法により、被覆した。TiCの場合はC₂H₂ガスを使用し槽内圧を1.4×10⁻²Paとした。蒸着速度をおよそ0.08μ/minで行った。膜厚はTiNの場合と同様1.5μmとした。

2. 2 焼鈍

各試験片の焼鈍処理は、温度を1273Kとし、2.7×10⁻²Pa中にて3.6ks行った。

2. 3 破壊靱性（ K_{IC} ）

試験片の破壊靱性の測定には簡便である圧痕法^{2), 3)}を採用し、次式を用いて計算した。

$$(K_{IC} \phi / H_s^{1/2}) (H/E \phi)^{2/5} = 0.035 (l/a)^{-1/2}$$
.....(1)

H : ビッカース硬さ l : クラック長
φ : 拘束係数 (= 3) E : ヤング率
a : 圧痕径 / 2

2. 4 EPMAおよびX線回折

焼鈍前後における皮膜、基材界面近傍における成分元素(W, C, Co, Ti)の拡散挙動についてはEPMA(日本電子(株)製8600)による線分析を実施した。分析は比較のため、各成分元素ごとに同一条件で行った。また、各試験片の表面状態を把握するためにX線回折図形も観察した。管球はCuターゲットで、回折線の単色化にはカーボンのモノクロメータを使用した。

3. 結果及び考察

表1には基材にTiN、あるいはTiCを被覆した試験片の焼鈍前後における K_{IC} の測定結果を示した。この表から明らかなようにTiNを被覆した場合とTiCを被覆

Table 1 Fracture toughness of coated cemented carbides before and after annealing.

	As-coated		Annealed	
	TiN	TiC	TiN	TiC
WC-5.5%Co	14.6	14.8	13.5	15.6
WC-9.0%Co	23.5	22.8	19.6	23.0

*近畿大学 理工学部 (〒577 大阪府東大阪市小若江3-4-1)
Fac. of Sci. & Tech., Kinki Univ. (4-1, Kowakae 3-chome,
Higashiosaka-shi, Osaka 577)

Fig. 1 Profiles of characteristic X-ray from C, Ti, W and Co near the interface of TiN-coated WC-5.5 %Co alloys.
(a) as-coated (b) annealed

した場合とでは焼鈍前後における K_{10} に、明らかに差があることがわかった。すなわち、TiNを被覆した試験片のうち Co 量が5.5%のものでは焼鈍前に14.6あったものが焼鈍後13.5にやや低下した。Co 量が9.0%のものでは焼鈍前に23.5であったものが焼鈍後19.6となり、およそ17%の低下を示した。これに対し TiCを被覆した場合、いずれの試験片においても K_{10} はほとんど低下を示さなかった。すなわち、Co 量が5.5%の基材の場合、焼鈍前14.5であったものが焼鈍後も15.6あり、焼鈍によって、ほとんど値の変化を示さなかった。9.0%Coの試験片の場合も同様に、TiNを被覆した場合と違って、焼鈍後はほとんど、 K_{10} の低下は見られなかった。超硬合金に TiCを被覆したものについては、貞廣ら⁴⁾も焼鈍後の抗折強度を測定し、低下しないことを報告している。これらの結果から、TiNとTiCとでは、界面近傍に

Fig. 2 Profiles of characteristic X-ray from C, Ti, W and Co near the interface of TiC-coated WC-5.5 %Co alloys.
(a) as-coated (b) annealed

おける元素拡散挙動が異なることが考えられるので、EPMAによる界面近傍の線分析を行って見た。その結果を図1及び図2に示す。図1はTiNを被覆した試験片について焼鈍前後における界面近傍の成分元素の拡散挙動を調べた結果である。同図中(a)Coのプロファイルに見られるように強度が大きく変化しているのは基材がWCとCoの焼結合金であり、その組織中にWC相とCo相がさまざまな形で分散しているためである。また(b)におけるCoのプロファイルの強度が小さいのは、その分析領域にたまたまWCの粒子が連続して存在し、結合相であるCoが少なかったことによるものである。この結果からTiNを被覆したものは焼鈍によって炭素が基材部から皮膜TiN中に拡散しているのがわかる。他の元素はわずかに拡散が認められるものの、皮膜中へ深く拡散しているものは炭素が最も顕著である。これに対し、図2から明らかにTiCを被覆した試料では、Coが基材から皮膜へ拡散しているのが観察される。

この元素拡散の相違が上述の焼鈍前後の K_{IC} の違いとなって現れてきたものと思われる。すなわち、TiN皮膜の場合、基材中に存在する固溶炭素が拡散によって容易にTiN皮膜中に固溶しTi(C,N)となり、次第にその靱性を低下させてゆくものと思われるが、このとき同時に界面近傍における基材側の炭素濃度の低下により η 相(後述)が出現する。しかしEPMAなどのプロファイル上にはこの界面の微妙な炭素濃度の変化はとらえにくい。その理由は基材界面には炭素量が豊富なWC相が多く存在するからである。また同様のことはCoについても言えるがCoの場合は後述のX線回折によってある程度把握できる。ただ炭素の場合、顕微鏡組織的には容易に確認できるのでこの点に関しては、機会を改めて詳述するつもりである。TiCの場合はこのようにはならず、拡散してくる元素がCoであるためTiNの場合のような靱性の低下をもたらさないであろう。次に、焼鈍前後の表面状態を把握するためにX線回折図形を観察し

てみた。その結果、膜のピークはTiN、TiC何れの場合も(111)配向であった。またTiNの場合焼鈍後 η 相(Co_6W_6C)のピークが現れていた。このことは基材側から膜側への炭素の拡散の結果を示すものである。また同相は、硬脆層であるためその出現も焼鈍後の K_{IC} を低下させる一因となるであろう。他方TiCの場合、焼鈍後 $\beta-Co(111)$, (200)などのピークの増大が見られ、このことが K_{IC} の低下を阻止していることも考えられる。

(Received July 27, 1993 ; Accepted October 6, 1993)

文 献

- 1) 伊藤 亨, 蒲地一嘉, 山本 勉; 材料, 35, (394), 743 (1986)
- 2) N. Nihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman ; *J. Mater. Sci.*, 1, 13 (1982)
- 3) 新原皓一; セラミックス, 20, (1), 12 (1985)
- 4) 貞廣孟史, 村上 弘, 渋谷邦夫; 日本材料学会第24回X線材料強度に関する討論会講演論文集, p.80 (1987)