チャージ間の TiN および TiC 皮膜特性評価

— X線法による残留応力測定の有効性 —

中沢 洋二*, 浅見 克敏*, 佐藤 仁志**

Evaluation of Characteristics of TiN and TiC Films between Charges

— Effectiveness of Residual Stress Measurement by X-ray Technique —

Youji NAKAZAWA*, Katsutoshi ASAMI* and Hitoshi SATOH**

In a previous paper, it was reported that when the critical load (L_c) obtained by scratch testing in TiN-PVD and TiC-CVD films differed according to the charge, the surface residual stress (σ_r) measured by X-ray technique also differed. This implied that it might be possible to evaluate non-destructively differences in hard film characteristics between charges by measuring the surface residual stress by X-ray technique. This paper reports on the correlation between L_c and σ_r for two charges of TiN-PVD and TiC-PVD films in which the thickness was varied by varying the number of coatings. A linear relation between L_c and σ_r was observed in both films, and it was therefore concluded that the measurement of residual stress by X-ray technique is effective in evaluating nondestructively the differences in hard film characteristics between charges.

Key Words: Hard Film, Residual Stress, Charge, X-ray Technique, Scratch Test

1. 緒 言

前報¹⁾において、硬質皮膜のスクラッチ試験結果がチャージ間で異なると、皮膜表面の残留応力にも差があることを報告した。すなわち、硬質皮膜の特性がX線法による残留応力測定により非破壊的に評価できる可能性を指摘した。チャージにより硬質皮膜特性が異なることは、実用上、重要な問題であり、それが非破壊試験により評価できれば非常に有益と言える。

そこで本報では、コーティング回数により膜厚を変えた TiN 皮膜および TiC 皮膜を 2 チャージ用意し、スクラッチ試験より得られる L_c 値と X 線法により測定される皮膜表面の残留応力との関係を検討した。その結果、 L_c 値と残留応力の間に一義的な関係が認められ、X 線法による残留応力測定はチャージ間の硬質皮膜特性の違いを非破壊的に評価する手法として有効であると判断されたので報告する。

2. 試 験 片

基板材 (12.4×12.7×4.8mm) には表面を粒度 #5000 の砥石で鏡面仕上げした切削工用具超硬合金 K10 種を用い、それに PVD による TiN 皮膜および CVD による TiC 皮膜をそれぞれ被覆した。

PVDは蒸着装置に日本真空技術㈱の IPB-45/45 を用い、イオンプレーティング (HCD法) により HCD 電流 600A、真空度 8×10^{-4} Torr ($=1.07 \times 10^{-1}$ Pa)、反応炉内温度約 773K で行った。CVD は東芝タンガロイ㈱の MCVD-450 を用い、熱 CVD 法により H_2 ガス雰囲気 500 Torr ($=6.67 \times 10^4$ Pa)、反応炉内温度約 1273K で行った。なお、CVD の場合、生成された皮膜の表面粗さが粗いため、ダイヤモンドペースト (粒径 $0.25 \mu\text{m}$) を用いて表面を鏡面に仕上げた後、試験に供した。

試験片としては、PVD および CVD による 1 回のコーティングで約 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ の皮膜を被覆し、このようなコーティングを 1 ~ 4 回繰り返すことで膜厚を約 $2 \sim 10 \mu\text{m}$

Table 1 Coating condition, thickness, L_c (B) and residual stress of hard films used.

Charge	Film	Method	Coating number	Thickness / μm	L_c (B) / N	Residual stress / GPa
1	TiN	PVD	1	2.0	21	-0.51
			2	3.8	32	-0.77
			3	6.2	35	-1.08
			4	9.7	52	-1.77
	TiC	CVD	1	3.0	67	0.26
			2	6.0	59	0.81
			3	9.1	44	0.99
2	TiN	PVD	1	1.8	—	-3.74
			2	5.5	19	-0.49
			3	6.0	21	-0.71
			4	9.7	26	-0.74
	TiC	CVD	1	2.9	49	1.40
			2	3.7	47	1.54
			3	6.3	46	1.57

* 武蔵工業大学 (〒158 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)
Musashi Inst. of Tech. (28-1, Tamazutsumi 1-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)

** 武蔵工業大学 大学院 (〒158 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)
Graduate School, Musashi Inst. of Tech. (28-1, Tamazutsumi 1-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)

に変えたものを2チャージ準備した。以後、チャージ1およびチャージ2と称する。表1に被覆条件と断面のSEM観察から求めた膜厚を示す。

3. 実験方法

3. 1 スクラッチ試験

スクラッチ試験には前報¹⁾と同様、中沢ら²⁾によって開発されたAEカウンと圧子曲げ荷重(摩擦力)が同時に計測できる試験機を用いた。試験は試験片の移動速度0.16mm/s、圧子の荷重負荷速度1.67N/sで行った。試験回数は各皮膜とも10~15回としたが、それらの試験結果に差はほとんどみられず、後述の L_c 値にはその平均値を採用した。

スクラッチ試験によって生じた条痕の観察はSEMで行い、皮膜はく離の確認にはEPMAによるタングステン(W)の面分析を利用した。

3. 2 残留応力測定

皮膜表面の残留応力測定は、理学電機³⁾製ロータフレックスを用いたX線法により行った。測定条件を表2に示す。前報¹⁾において同一試験片内の3箇所を測定したところ、残留応力の値に差はほとんど見られなかったため、今回の測定は1箇所とした。残留応力としてはスクラッチ方向のものを求め、X線弾性定数を決める際の皮膜の特性値(ヤング率 E 、ポアソン比 ν)はTiN皮膜³⁾に

$E=415\text{GPa}$ 、 $\nu=0.19$ 、そしてTiC皮膜³⁾に $E=459\text{GPa}$ 、 $\nu=0.16$ をそれぞれ採用した。

4. 実験結果及び考察

4. 1 スクラッチ試験

両皮膜ともスクラッチ試験結果の状況は前報¹⁾の結果と基本的に変わるところはなかった。従って本報では、スクラッチ試験結果を模式図で示し、以下にその概略を簡単に述べる。

TiN皮膜について、SEM観察およびEPMAによるWの面分析結果に基づくスクラッチ条痕、ならびにAEカウンおよび曲げ荷重と垂直荷重との関係を模式化し、図1に示す。チャージやコーティング回数によらず、これらはほぼ同じ傾向を示した。すなわち、A点で条痕内部にき裂が発生し始め、B点で貝殻状のはく離が生じる。そして、C点ではく離が及んでいない皮膜部分を再び圧子が引っかかり始める。その後は同様な過程を繰り返す。一方、AE波はA点に対応したところからカウントされはじめる。一方、曲げ荷重はB点に対応したところで急激に減少し、C点に対応したところから再び上昇する。その後、曲げ荷重は同様な挙動を繰り返す。なお、チャージ2の1回コーティングの場合、垂直荷重100Nまでの試験では皮膜はく離が生じず、AE波や曲げ荷重にこのような変化は認められなかった。また、チャージ2の4回コーティングしたものは、はく離前にき裂の発生が認められず、AE波もはく離過程でのみ計測された。しかし、皮膜の貝殻状のはく離とそれに対応した曲げ荷重の変化は他と同様であった。このようにスクラッチ条痕の様相とAE波や曲げ荷重の状況は前報¹⁾と同様、良く対応していた。

TiC皮膜に関する同様の模式図を図2に示す。この皮膜の場合、チャージやコーティング回数によらず、条痕の様相やAEカウンおよび曲げ荷重と垂直荷重との関係はすべて同じ傾向を示した。すなわち、AE波はA点に対応したところから検出され始める。A点付近の条痕を見ると、ヘアクラックが条痕の外側に観察されるだけ

Table 2 X-ray elastic constant and diffraction condition.

Method	Parallel beam method	
	TiN	TiC
Film		
Characteristic X-ray	Cu-K α	Cu-K α
Diffraction plane	(333)/(511)	(333)/(511)
Filter	Ni	Ni
Tube voltage (kV)	40	40
Tube current (mA)	300	300
Irradiated area (mm)	0.5×2	0.5×2
Scan speed (deg/min)	1.0	1.0
Peak 2 θ (deg)	141.46	141.46
ϕ angle (deg)	0, 19, 27, 33, 39, 45	
Stress constant (MPa/deg)	-1079	-1958

Fig. 1 Schematic illustration of SEM micrographs of scratch trace and relation between AE count and/or bending load and vertical load in TiN-PVD films.

Fig. 2 Schematic illustration of SEM micrographs of scratch trace and relation between AE count and/or bending load and vertical load in TiC-CVD film.

Fig. 3 Relation between $L_c(B)$ and thickness of TiN-PVD film.

Fig. 4 Relation between $L_c(B)$ and thickness of TiC-CVD film.

でなく、前報¹⁾と同様、それより以前に微細なヘアクラックがすでに発生している。そして、B点に対応したところで曲げ荷重は急激に上昇し、条痕の外側に三角形の小さなく離が認められるようになる。その後、C点に対応したところからは圧子が皮膜下の基板材をこすり始め、曲げ荷重は微小な上下動を繰り返す。このようにヘアクラックの発生時をAE波から検出することはできなかったが、皮膜はく離と曲げ荷重の状況は前報¹⁾と同様良く対応していた。

そこで、皮膜のはく離が始まるB点の垂直荷重、すなわち皮膜のはく離強度 $L_c(B)$ 値を表1に、そして、 $L_c(B)$ 値と膜厚の関係を図3 (TiN皮膜) と図4 (TiC皮膜) に示す。コーティング回数によって膜厚を厚くすると、TiN皮膜の $L_c(B)$ 値はほぼ直線的に増加し、TiC皮膜は逆に減少する傾向がみられる。また、両皮膜ともチャージによって $L_c(B)$ 値は異なり、チャージによる皮膜特性の違いが明らかに認められる。

4. 2 残留応力測定

残留応力の測定結果を表1に示す。まず、その発生状況を見ると、TiN皮膜は膜厚によらず圧縮(負)である。一方、TiC皮膜はすべて引張(正)であり、このような結果は田中らの報告⁴⁾とも一致している。

なお、残留応力の正負を皮膜と基板の熱膨張係数 (TiN皮膜⁵⁾: $9.35 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, TiC皮膜⁵⁾: $7.40 \sim 7.95 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 超硬合金⁶⁾: $5.1 \sim 6.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) の違いから考えると、両皮膜とも引張残留応力が発生することになる。従って、TiC皮膜の結果は皮膜と基板の熱膨張係数の違いで説明できるが、TiN皮膜は説明できない。この理由は、TiN皮膜の場合、被覆物質のN原子が侵入型原子として皮膜内に侵入するために膨張し、その膨張が基板によって抑制されることで圧縮残留応力が生じた⁷⁾ものと考えられる。

次に、膜厚に注目した結果を、図5 (TiN皮膜) と図6 (TiC皮膜) に示す。TiN皮膜の場合、100Nまでのスクラッチ試験で皮膜はく離が見られなかったチャー

Fig. 5 Relation between residual stress and thickness of TiN-PVD film.

Fig. 6 Relation between Residual stress and thickness of TiC-CVD film.

Fig. 7 Relation between L_c (B) and residual stress in TiN-PVD film.

Fig. 8 Relation between L_c (B) and residual stress in TiC-CVD film.

ジ2の1回コーティングを除き、膜厚が厚くなるほど圧縮残留応力は増す。一方、TiC皮膜では膜厚が厚くなるほど引張残留応力が増す。このように膜厚によって残留応力が変化することは、上述の L_c 値の結果とよく対応している。

4. 3 L_c (B) 値と残留応力の関係

4. 1および4. 2で得られた L_c (B) 値と残留応力との関係を見たのが図7 (TiN皮膜) および図8 (TiC皮膜) である。これらの図には前報¹⁾の結果も併せてプロットした。両皮膜ともチャージや膜厚によらず、 L_c (B) 値と残留応力の間に負の一義的な関係が認められる。すなわち、皮膜表面の残留応力が圧縮の場合はその値が小さくなるほど、また引張の場合はその値が大きくなるほど L_c (B) 値

は直線的に低下する。これは、皮膜表面に発生する残留応力が圧縮の場合は皮膜の破壊(き裂、はく離)を抑制し、引張の場合は助長するためと考えられる。

なお、どのような因子がチャージ間の残留応力の大きさを支配しているのか、またこのような関係が本皮膜以外にも成り立つか否かは、現在のところ不明である。これらが明らかにされれば、より良い皮膜を安定して供給することが可能となり、今後の詳細な検討が望まれる。

以上のことより、チャージ間の硬質皮膜特性の違いをX線法により測定した皮膜表面の残留応力から非破壊的に評価することは可能と判断される。

5. 結 言

コーティング回数により膜厚を変えたTiN-PVD皮

膜および TiC-CVD 皮膜について、チャージ間の硬質皮膜特性の違いが X 線法により測定される皮膜表面の残留応力から評価できるか否かを検討した。その結果を要約すると以下のようである。

(1) スクラッチ試験より得られる $L_c(B)$ 値と X 線法により測定された皮膜表面の残留応力との間には負の一義的な関係が認められ、TiN-PVD 皮膜では圧縮残留応力が小さくなるほど、また TiC-CVD 皮膜では引張残留応力が大きくなるほど $L_c(B)$ 値は低下する。

(2) 従って、X 線法による硬質皮膜の表面残留応力測定はチャージ間の特性の違いを非破壊的に評価する有効な手法と言える。

最後に、供試材の作製をしていただくとともに、幅広く御指導下さいました㈱オーネックスの大屋廣茂社長および岡本伸一氏に心から感謝の意を表します。また、この実験に協力された当時武蔵工業大学 4 年生の細田誠君、

松川安樹君、二挺木昌夫君、ならびに島田恵二郎君、高橋誠之君に心から感謝します。

(Received March 28, 1994 ; Accepted June 20, 1994)

文 献

- 1) 中沢洋二, 佐藤仁志, 浅見克敏, 杉山好弘; 表面技術, **44**, 938 (1993)
- 2) 中沢洋二, 浅見克敏, 杉山好弘; 材料試験技術, **37**, (11), 224 (1992)
- 3) B. Eigenmann ; IKM 005,113 (1992)
- 4) 田中啓介; 日本機械学会論文集 (A 編), **59**, 505 (1993)
- 5) 鈴木 寿, 林 宏爾, 松原秀彰; 日本金属学会報, **22**, (4), 312 (1983)
- 6) 山本 勉, 伊藤 享, 蒲地一嘉; 日本金属学会誌, **50**, 320 (1986)
- 7) 鈴木 寿, 松原秀彰, 松尾 明, 渋谷邦夫; 日本金属学会誌, **49**, (9), 773 (1985)