

新居浜高専 正 ○松英達也 徳島大学工 正 英 崇夫
新居浜高専 正 池内保一

1 はじめに

被覆材の中で、TiN および TiC 被覆材は耐摩耗性や耐食性に優れていることから切削工具表面など様々な分野において使用されている^{1)~3)}。このため TiN および TiC 被覆材の使用環境は、高温となる場合が多くなる。しかし、被覆材の使用環境としての高温条件下での報告はあまりなされていない。筆者らはイオンプレーティング法の一つであるマルチアーク PVD 法 (以下 M-A 法) で成膜された TiN および TiC 皮膜について、熱処理により皮膜の配向性および残留応力値が変化していくことを明らかにしている⁴⁾。

本研究では、熱 CVD 法により成膜された TiN および TiC 被覆材に熱処理を加えることによって、皮膜の配向特性および残留応力値がどのような影響を受けるか調査した。また、M-A 法による TiN および TiC 被覆材についてもさらに詳しい調査を行った。

2 実験方法

2・1 試験片

本研究では、基板材料としてばね鋼 (SUP3) を用いた。基材は 20 × 12 × 4(mm) の形状に加工し、表面を試験片長手方向に研削仕上げした。その後、真空炉中 873K で 2 時間の焼鈍しを行いひずみを除去した。TiN および TiC 皮膜は M-A 法と熱 CVD 法を用いて成膜した。表 1 は TiN および TiC 皮膜の成膜条件を示す。皮膜は基板の片面に作成し、膜厚はすべて約 5μm であった。

2・2 X線応力解析法

通常、X線応力測定を行う場合には $\sin^2 \psi$ 法が用いられるが、後述するように M-A 法による TiN および TiC 皮膜は [111] 軸、熱 CVD による TiN 皮膜は [100] 軸の優先配向性を有するため $\sin^2 \psi$ 法を適用することができない。前報⁴⁾で述べたように結晶学的方位関係⁵⁾を考えた場合、特定の 2 方向の格子面間隔 d を測定することにより次式を用いて応力算出が可能である。

$$\sigma_{\phi} = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{d_{\psi 1} - d_{\psi 2}}{d_{\psi 1}} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2} \quad (1)$$

ここで、立方晶である TiN および TiC 皮膜では <111> 配向の場合、{111} 面が 70.5° の角度で交差することから TiN222 回折を使用して $\psi_1=0^\circ$ および $\psi_2=70.5^\circ$ を測定した。<100> 配向の場合に

Table 1 Conditions of TiN and TiC depositing.

Name of specimen	Film	Film thickness (μm)	Depositing temperature (K)	Coating method
I	TiN	5	523	M-A (PVD)
II	TiC			
III	TiN	5	973	CVD
IV	TiC		1173	

Table 2 Elastic properties and thermal expansion coefficient of film⁶⁾

Material	Young's modulus E(GPa)	Poisson's ratio ν	Thermal expansion coefficient ($10^{-6}/K$)
TiN	250	0.19	9.35
TiC	315	0.069	7.6

は {210} 面の結晶学的方位関係から TiN420 回折を使用し $\psi_1=26.6^\circ$ および $\psi_2=63.4^\circ$ の測定を行い応力を算出した。熱 CVD 法による TiC 皮膜は集合組織を有していないことから通常の $\sin^2 \psi$ 法を用いて応力評価を行った。

表 2 は TiN および TiC の物理定数と熱膨張係数を示す⁶⁾ X線の弾性定数は回折面依存性を示すことが考えられる。しかし、TiN および TiC 皮膜の X線の弾性定数は測定されていないため、本研究では X線の弾性定数として機械的に求められている弾性定数値を代用した。

2・3 熱処理方法

熱処理としては、被覆材の酸化による影響を避けるために真空炉中 (1×10^{-3} Pa) で 473 ~ 1473K の間を 200K ごとに温度を上昇し、各加熱温度で 1 時間保持し炉冷した。残留応力測定は、各段階ごとに行った。

3 実験結果および考察

これまでの研究において、M-A 法における TiN および TiC 皮膜は強い [111] 軸優先配向性を持ち、TiN 皮膜には約 -5.5GPa、TiC 皮膜は約 -7.0GPa の強い圧縮残留応力が存在する⁴⁾。

熱 CVD 法による TiN 被覆材は [100] 軸優先配向性を有しており、成膜された状態では約 -1.0GPa の圧縮残留応力が存在していた。また、TiC 皮膜には約 -1.2GPa の圧縮残留応力が存在していた。

次に、熱処理による皮膜の残留応力の変化挙動について調査を行った。図1は、M-A法と熱CVD法におけるTiNおよびTiC皮膜の各熱処理温度において測定された残留応力値と皮膜と基板の熱膨張係数差による熱残留応力値の計算結果をまとめたものである。M-A法ではTiN皮膜は加熱温度が上昇するに従い急激に圧縮残留応力が減少している。そして、加熱温度1100K付近において極小値をとり、その後、さらに加熱温度が上昇すると再び残留応力は圧縮側に増加し、熱残留応力とほぼ同じ値をとる。また、TiC皮膜はTiN皮膜と同様の傾向を持つが残留応力の最下点は加熱温度1300KとTiN皮膜の場合よりも高温となっている。

熱CVD法によるTiN皮膜では、加熱温度の上昇とともに若干の圧縮残留応力の増加が見られる。TiC皮膜は1300Kまでの熱処理において残留応力値がほとんど変化しない。しかし、それ以上の加熱温度になると残留応力の緩和が生じる。

図2はM-A法と熱CVD法におけるTiNおよびTiC皮膜の熱処理における組成比の変化を示している。M-A法のTiN皮膜では加熱温度の上昇に従いN/Ti比が1:1に近づいているのがわかる。これは、TiN皮膜の残留応力はNとTiの組成比が1:1のときに極大値をとる⁷⁾ことから、加熱温度1100Kまでの皮膜の圧縮残留応力値の減少は熱処理によって成膜過程に生じた皮膜中のひずみが除去されるためと考えられる。また、熱CVD法のTiN皮膜における熱処理による圧縮残留応力の増加についてもN/Ti=1に近づいたためと理解することができる。

M-A法のTiC皮膜では、1300Kまでの熱処理においてC/Ti比はほぼ1:1であり圧縮残留応力の減少はTiN皮膜と同じく成膜過程に生じた格子ひずみが除去されたためと考えられる。これに対し、熱CVD法によるTiC皮膜は熱処理において組成比は加熱温度の上昇とともにC/Ti=1の方向に変化するが、残留応力値にはほとんど変化がみられなかった。

4. おわりに

(1)M-A法によるTiNおよびTiC皮膜には約-5.5および-7.0GPaの強い圧縮残留応力が存在する。熱CVD法によるTiNおよびTiC皮膜には約-1.0および-1.2GPaの圧縮残留応力が存在する。

(2)皮膜中の残留応力は、M-A法によるTiN皮膜の場合1073K、TiC皮膜では1273Kまでの熱処理により圧縮残留応力が減少する。また、それ以上の加熱温度では再び圧縮側に増加する。熱CVD法によるTiNおよびTiC皮膜は熱処理において圧縮残留応力のわずかな増加がみられる。

(3)M-A法と熱CVD法によるTiNおよびTiC皮膜の組成比は加熱温度の上昇に伴い1:1に近づく傾

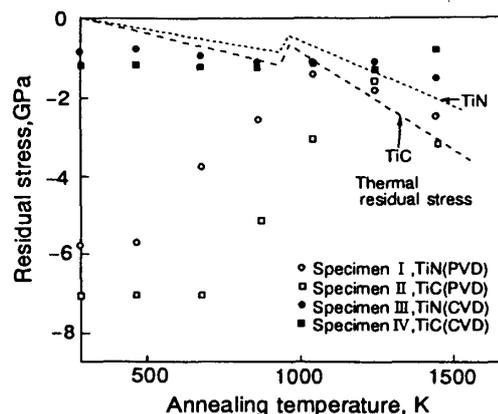


Fig.1 Change in residual stress with increasing annealing temperature.

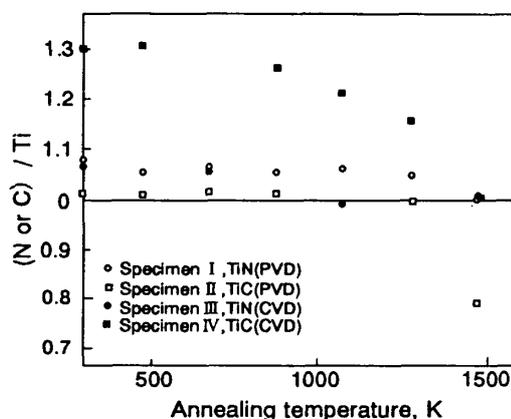


Fig.2 Change in (N or C)/Ti ratio with increasing annealing temperature.

向がある。しかし、TiC皮膜の場合では1300K以上の加熱において急激にC/Ti値が減少する。

参考文献

- (1) 表面技術協会編 “PVD・CVD皮膜の基礎と応用”, (1994) 槇書店.
- (2) A.J.Perry, V.Valvoda, P.Rafaja, P.L.Williamsun and B.D.Sartwall, *Metallurgical Coatings and Thin Films*, 1, 180(1992).
- (3) A.Erdemir and C.C.Cheng, *J.Vac.Sci.Technol. A9* (3), May/June(1991).
- (4) T.Matsue, T.Hanabusa, Y.Ikeuchi, *Thin Sol. Films*, 281-282, 344-347(1996).
- (5) 松村源太郎訳, “新版カティX線回折要論”, p.69 (1987) アグネ.
- (6) 日本金属学会編, *金属データブック*, p.275,(1993) 丸善.
- (7) 三木靖浩, 荒木弘治, 谷口正, 近藤喜之, 薬師寺正雄, 第32回X線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, 226(1996).