

ORIGINALS (3)

SUS 304, SUS 321 ステンレス鋼表面に 蒸着した TiC 膜の密着性

土佐 正弘・吉原 一紘・武井 厚・新居 和嘉

科学技術庁金属材料技術研究所 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(1984年4月12日受理)

Adherence of TiC films on SUS 304 and SUS 321 Stainless Steels

Masahiro TOSA, Kazuhiro YOSHIHARA, Atsushi TAKEI and Kazuyoshi NII

National Research Institute for Metals 2-3-12, Nakameguro Meguro-ku, Tokyo, Japan

(Received April 12, 1984)

When SUS 304 is heated in vacuum the surface is covered with a monolayer of sulfur. In case of SUS 321, however, TiC precipitates on the surface. In this report, the effect of these surface compositions of stainless steels on the adherence of TiC coating films was investigated in order to improve the adherence. TiC was deposited on SUS 304, SUS 321 and preheated SUS 321 by means of an activated reactive evaporation. Adherence of TiC on these steels was evaluated by thermal cycling test. The crack growth behavior in the coated layer showed that TiC films adhered best to preheated SUS 321 and secondly best to SUS 321 and worst to SUS 304. The depth profile showed that adherence depended on the depth of intermediate layer between TiC films and stainless steels. This intermediate layer was the thickest between TiC films and preheated SUS 321. The relaxation mechanism of thermal stress was explained with the thickness of the intermediate layer.

1. 緒 言

近年、耐熱耐摩耗性に優れた材料として、その表面をセラミックスで被覆した金属材料が注目されている。これは金属の持つ大きな靱性とセラミックスの持つ優れた耐熱耐摩耗性を組み合わせた表面複合化材料である。この材料における問題点は金属とセラミックス被覆膜の密着性である。この密着性を向上させることが表面複合化材料開発の重要な課題となっている。

密着性を左右するものは金属とセラミックス被膜の界面とその近傍の領域の組成であろう。金属同士やガラス上の金属膜の密着性を高めるために、界面反応や酸化物層生成などを利用し、界面領域を制御することを試みた例はいくつか報告されている¹⁾。しかしながら金属とセラミックス被膜の密着性を検討した例は少なく、この研究は実用上の観点からも早急に解決しなくてはならない問題であろう。

金属表面に被覆する一般的なセラミックスに TiC が

ある。TiC は耐摩耗性に優れており、超硬合金との密着性も良いので工具鋼の被覆に用いられたり、また、耐照射損傷性が優れているので核融合炉第一壁の被覆材として検討されている。

Greene らは高速度鋼の表面に TiC を RF スパッタ法で被覆し、スクラッチ法を用いて密着性を評価^{2)~4)}した。この場合、密着性は界面における複合酸化物中間層の厚みが厚い程優れており、この厚みを拡大するためには高バイアス電圧を基板にかければよいことを示した。

そこで本研究では界面における組成を制御し密着性の改善をはかるべく、真空中加熱において表面析出物や偏析物の異なる2種類のステンレス鋼に TiC を蒸着して、界面組成と密着性の関係を調べる。

2. 実 験

2.1 試 料

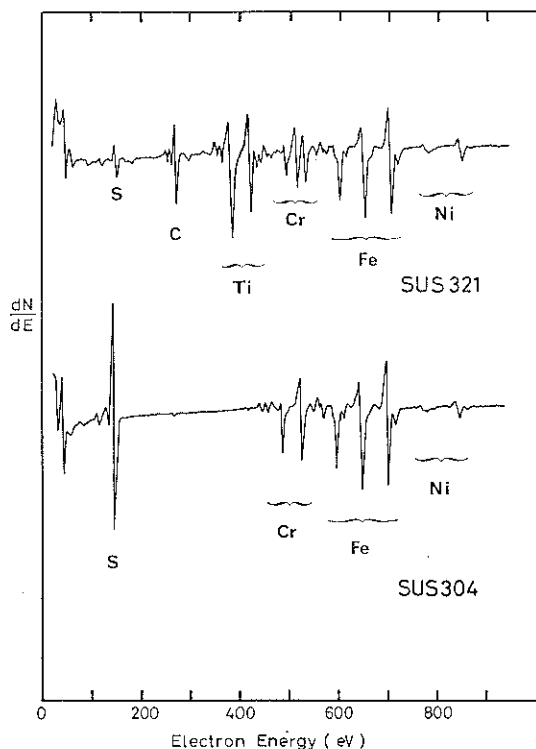
実験に用いたステンレス鋼は市販の SUS 304 と SUS 321 の2種類である。ステンレス鋼の組成を Table 1 に

Table 1 Chemical composition of steels (mass %)

	C	Si	Mu	P	S	Ni	Cr	Ti	O
SUS 304	0.070	0.51	0.99	0.033	0.008	8.60	18.12	—	0.008
SUS 321	0.037	0.81	0.93	0.033	0.006	9.81	17.29	0.42	0.006

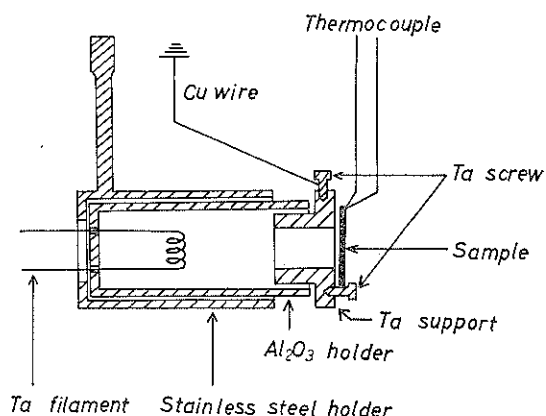
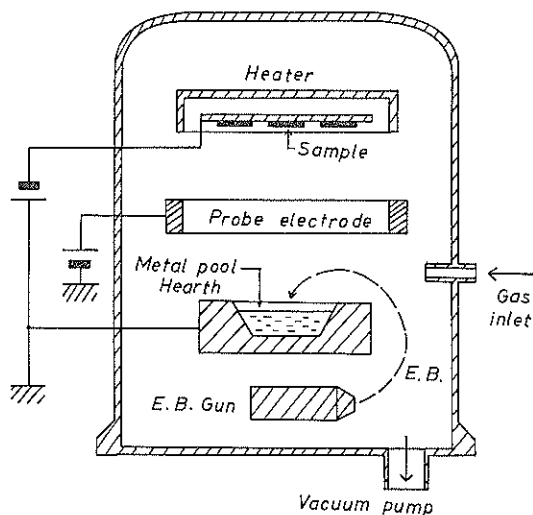
示す。SUS321 には Ti が 0.42% 含まれているが、SUS 304 には Ti は含まれていない。この Ti の有無によって SUS 321 と SUS 304 を真空中で加熱すると表面に異なる元素や化合物が濃化する^{5), 6)}。Fig. 1 は SUS 304 と SUS 321 を真空中 1100 K で 24 時間加熱した後のオーグメントスペクトルである。Fig. 1 に示される様に SUS 304 では表面に S が偏析し、SUS 321 の表面には TiC が析出し、24 時間後には約 0.02 μm の厚さの層になり、かつ、表面近傍から内部へ向って TiC が徐々に低下していく分布を形成することが報告されている⁶⁾。

試料は市販の厚さ 0.8 mm の SUS 304 鋼板及び SUS 321 鋼板を 10mm 平方に切り出し、エメリー紙、アルミナで研磨し、アセトン中で超音波洗浄を行った。こうして作製した試料のうち SUS 321 の試料の一部は、あらかじめ真空中 (10^{-8} Torr 以下) で 1100 K で 24 時間加

**Fig. 1** The Auger spectrum of SUS304 and SUS321 after annealing at 1100 K for 24 hrs

熱保持し、その表面に TiC を析出させておいた。加熱は Fig. 2 に示される加熱ホルダーに試料を取り付け、AES 装置 (PHI 製) に入れ、 10^{-8} Torr 以下の真空中に引き、試料裏面への電子衝撃により行った⁷⁾。温度調節は試料表面にスポット溶接した Pt-Pt/Rh 熱電対を用いて行った。

こうして作製した SUS 304, SUS 321, 及び TiC を析

**Fig. 2** Apparatus for sample heater holder**Fig. 3** Apparatus for ion plating

出させた SUS 321 の 3 種類の試料を基板として TiC を蒸着した。TiC のステンレス鋼試料への蒸着はイオンブレーティング法^{8),9)}で行なった。装置の概略図を Fig. 3 に示す¹⁰⁾。装置下部のハース内の Ti ブロックを 270° 偏向の電子ビームによって C_2H_2 ガス中で熔融蒸発させ、TiC を基板上に蒸着させた。さらにハース上部に設置されているプローブ電極に 50 V の正の電圧をかけてガスのイオン化を促進させた。また基板には 4 kV の負の電圧がかけられている。基板温度は Ta のヒーターを用い 673 K に加熱し、 C_2H_2 分圧は 5×10^{-4} Torr とした。蒸着速度は約 $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ であった。ステンレス鋼に蒸着する TiC の膜厚は、約 $0.1 \mu\text{m}$ と約 $1.5 \mu\text{m}$ の 2 種類とした。膜厚は表面あらさ計 (小坂研究所製) にて測定した。こうして作製した TiC 膜は X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$ 線) によれば (111) 面が配向しており、EPMA 分析の結果からは、 $\text{TiC}_{0.87}$ の非化学量論組成であることがわかった。

2.2 熱サイクル試験

密着性の一般的な測定法¹¹⁾¹²⁾にはスクラッチ法などがあるが、本実験では、試料に加熱冷却サイクルを与え、TiC/ステンレス鋼界面に、熱膨張係数の差により発生する熱応力に起因する割れの形状から密着性を評価した。この熱サイクル試験は、TiC の酸化を防ぐために高真空中 (10^{-8} Torr 以下) で行い、Fig. 4 に示す様に、1100 K まで加熱し、この温度で 30 分間保持した後、10 分間、フィラメント電源を切って冷却するサイクルを 4 回繰り返した。加熱装置は Fig. 2 に示した。熱サイクル試験後、SEM によって生じた割れの形状を観察した。

2.3 界面の成組

TiC を $0.1 \mu\text{m}$ 蒸着したステンレス鋼について深さ方

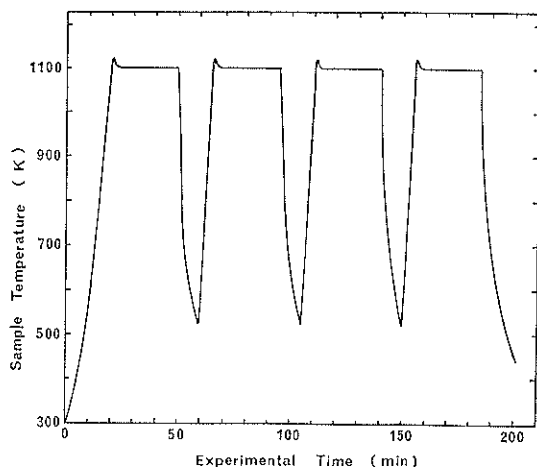


Fig. 4 Schematic temperature profile for thermal cycling test

Table 2 Relative sensitivity factors (S_M)
 $S_{Ag}=1(E_{Ag}=356 \text{ eV})$

Element	eV	S_M
S	152	0.81
C	272	0.20
Ti	418	0.44
O	510	0.50
Cr	529	0.32
Fe	703	0.20
Ni	848	0.27

向の組成分布を測定した。すなわち、ステンレス鋼に蒸着した TiC の表面をアルゴンイオンスパッタリングしながらオージェ分析 (加速電圧; 3 kV, 電流密度; $0.6 \text{ A}/\text{m}^2$, ビーム径 $100 \mu\text{m}$) を行った。オージェ分析における各元素の原子濃度は、Table 2 に示す各元素に対する相対感度表¹³⁾を用いてオージェピーク高さを補正して求めた。ただし、この方法はオージェピークの形状が元素の結合状態によって異なることや、オージェ電子の脱出深さ等を考慮しておらず測定値はおおよそその表面第一層の組成である¹⁴⁾。ここで TiC の蒸着膜の厚さを約 $0.1 \mu\text{m}$ としたのは、これ以上の厚さの TiC を蒸着した場合にはアルゴンイオンスパッタリングによる深さ方向の分析に時間がかかりすぎ、また、これ以下の膜厚の TiC を蒸着する場合には蒸着膜を均一に形成させることがむずかしいからである。

3. 結 果

3.1 割れの発生挙動

TiC を約 $1.5 \mu\text{m}$ 蒸着したステンレス鋼の熱サイクル試験後の表面の SEM 像を Fig. 5 に示す。いずれのステンレス鋼の TiC 膜にも割れが生じていることがわかる。これは下地のステンレス鋼と TiC 蒸着膜の熱膨張係数 α に差 ($\alpha_{\text{TiC}} \approx 8.0 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ ¹⁵⁾, $\alpha_{\text{Stainless steel}} \approx 20.0 \times 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$ ¹⁶⁾) があるために熱サイクル試験により生じた熱応力が割れを引き起こすからである。しかしながら、生じた割れの形状はステンレス鋼の種類や加熱処理の有無によって異なっていることがわかる。SUS 304 に蒸着した TiC の割れの幅は、およそ $3 \mu\text{m}$ くらいであるが、SUS 321 に蒸着した TiC の割れの幅は約 $1 \mu\text{m}$ である。そして、あらかじめ加熱処理した SUS 321 に蒸着した TiC の割れは、SUS 304 上の TiC と SUS 321 上の TiC の割れと比べ、その幅が一番狭く、ほとんど伝播しておらず、非連続であることが観察される。すなわち、前処理した SUS 321 に蒸着した TiC, 前処理なしの SUS 321 に蒸着した TiC, そして SUS 304 に蒸着した

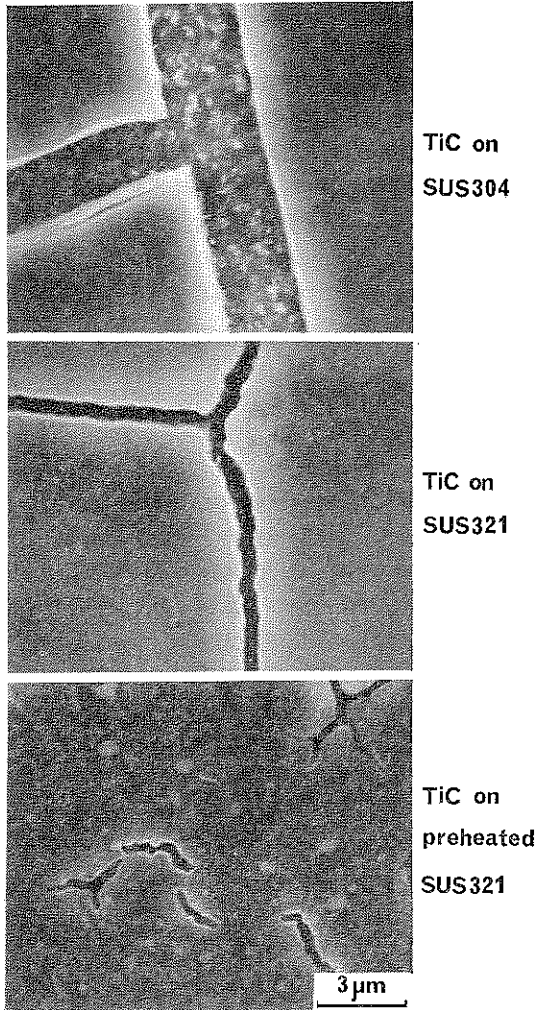


Fig. 5 The SEM photos of TiC coated stainless steels after thermal cycling test

TiC の順に割れがはいりにくく、この順にステンレス鋼と蒸着した TiC の界面に働く熱応力が緩和されていると考えられる。そこでこの熱応力が緩和される機構と界面組成の影響を調べるために、TiC 蒸着膜と下地ステンレス鋼の界面とその近傍の組成分布を測定した。

3.2 界面近傍の組成分布

TiC を約 $0.1\mu\text{m}$ 蒸着したステンレス鋼の表面をアルゴンイオンスパッタしながらオージェ分析を行った。Fig. 6 にスパッタリングによる各元素 (Ti, C, O, Fe, Cr, Ni) のオージェピーク高さの変化を示す。TiC 蒸着膜の表面をスパッタすると、はじめは TiC のピーク高さが一定値を保ち続ける。この領域が蒸着した TiC 層である。なお、若干の酸素が TiC 層内に含まれていることもわかる。さらにスパッタし続けると、ほとんど同

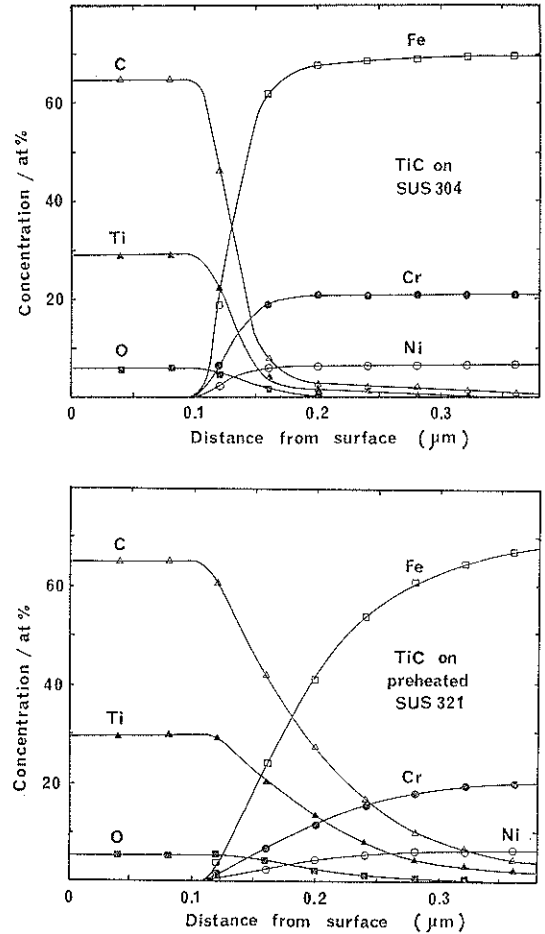


Fig. 6 The change in Auger peak heights of depth profile by sputtering TiC coated stainless steels

時に C, Ti, O のピークが減少しはじめ、新たに Fe, Cr, Ni のピークが出現し、スパッタ面の一部がステンレス鋼に達したことを示している。その後、スパッタし続けると、C, Ti, O のピークがさらに減少し、ゼロに接近する一方、Fe, Cr, Ni のピークは増加し続け、一定値になる。この時点で TiC 膜は完全にスパッタによって除去されたことになる。この深さ方向の組成分布の形状は SUS 304 に TiC を蒸着した場合とあらかじめ真空中で加熱し表面に TiC を析出させた SUS 321 に TiC を蒸着した場合とで比較すると、界面近傍の組成分布が明らかに異なっている。SUS 304 に TiC を蒸着した場合は各元素がほぼ同時に界面近傍において急激に変化している。これはあらかじめ加熱しない SUS 321 の場合も同様であった。なお、各元素のピークが変化する領域は $0.1\mu\text{m}$ 程度であるが、これは表面をスパッタする時には、表面は一層ずつスパッタされているわけで

はないためであり、材料表面に単層の吸着物が存在する場合でもスパッタするとその吸着物のオージェピークは時間とともに指数関数的に減少する¹⁷⁾。したがって、TiC/ステンレス鋼に明確に境界が存在している場合でも、スパッタリングしながらオージェ分析を行えば、各元素のオージェピーク変化は界面では傾きを持つ形状を示す。

4. 考 察

ステンレス鋼に TiC を蒸着する場合、その密着性は下地ステンレス鋼との界面の組織や構造に左右される。あらかじめ真空加熱処理してその表面に TiC を析出させた SUS 321 に TiC を蒸着した場合が熱サイクルを加えても最も割れがはいりにくく、次いで SUS 321 に TiC を蒸着した場合で、一番割れ幅が大きいのは、SUS 304 に TiC を蒸着した場合である。この割れのはいりやすさの差の原因を調べるために、ステンレス鋼に蒸着した TiC の表面をアルゴンイオンスパッタしながらオージェ分析することで界面とその近傍の組成分布を求めた。前処理した SUS 321 に TiC を蒸着した場合に比べ、TiC/ステンレス鋼界面付近における各元素の変化の形状がゆるやかであり、TiC がステンレス鋼中に分散する広範囲の中間層が形成されている。この中間層が熱サイクル試験によって生じた熱応力の緩和に役立ち、界面における剪断力の発生が抑制され、割れが伝播、拡張しにくくなり、したがって TiC 膜が安定になり密着性が向上したと考えられる。

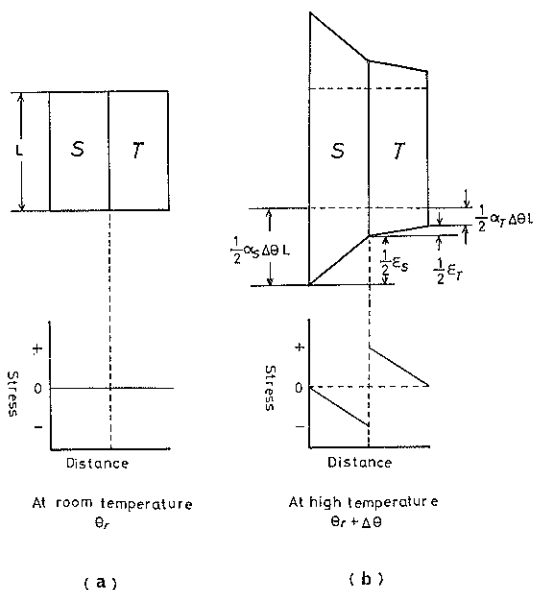


Fig. 7 Thermal strains and stresses in TiC-stainless steels

そこで TiC/ステンレス鋼界面付近における組成分布を持つ中間層の厚さの違いが、熱サイクル試験時に TiC とステンレス鋼の熱膨張係数の差によって発生する熱応力の緩和にいかなる影響を及ぼしているのか、簡単なモデルを用いて検討した。単純化するために熱サイクル試験の加熱冷却のサイクルのうち加熱時に発生する熱応力のモデルを考える。熱膨張係数の差によって生じる熱応力やその分布は、Douglass が求めており¹⁸⁾、TiC を蒸着したステンレス鋼についても同様なモデルを用いて検討する。

直接、ステンレス鋼表面に TiC 蒸着膜が存在する場合を考えると、加熱時の変形や応力の分布は Fig. 7 のようになる。Fig. 7(a) では、室温 θ_r で長さ L の TiC を蒸着したステンレス鋼を示してある。S はステンレス鋼、T は TiC 蒸着膜を示す。試料内には応力は存在しない。試料を加熱して $\Delta\theta_r$ だけ温度を上げると Fig. 7(b) の様に熱応力が発生する。ただし膨張する方向は長さ方向のみとし、また TiC/ステンレス鋼界面と反対側の TiC 及びステンレス鋼表面では応力はゼロであると仮定した。 α_s はステンレス鋼の熱膨張係数、 α_T は TiC の熱膨張係数で、前述したように $\alpha_s > \alpha_T$ であるからステンレス鋼の方が TiC よりも膨張係数が多い。したがって TiC/ステンレス鋼界面では、剪断応力が生じる。これは TiC 側の界面では ϵ_T だけ膨張し、ステンレス鋼側の界面では ϵ_s だけ収縮するからである。

次に、Fig. 8(a) に示されるように TiC 蒸着膜とス

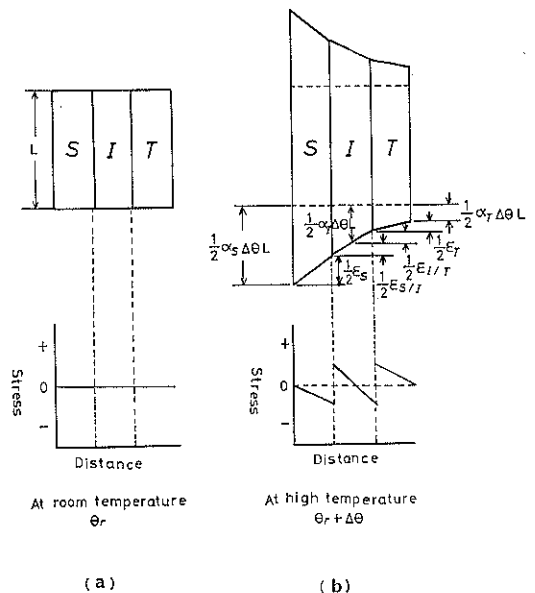


Fig. 8 Thermal strains and stresses in TiC-stainless steels with intermediate layer

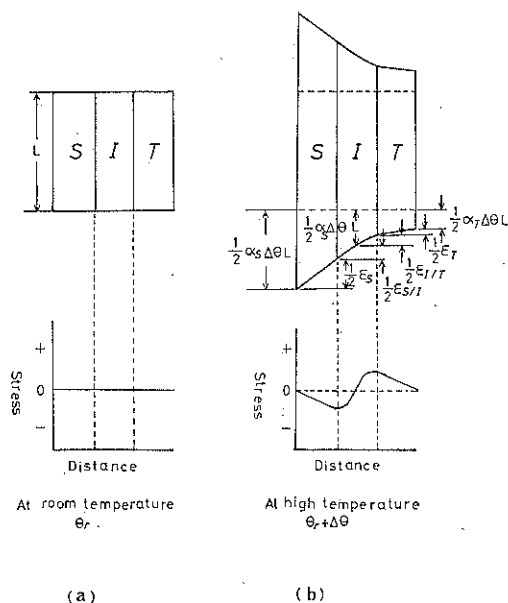


Fig. 9 Thermal strains and stresses in TiC-stainless steels with distributing intermediate layer

テンレス鋼の間に、ステンレス鋼中に TiC が分散する中間層 I が存在する場合を考える。この中間層を仮定したのは熱応力緩和を簡単に説明するためであり、TiC の組成の割合が連続的に変化するのでこの中間層の熱膨張係数の大まかな平均値 α_I は便宜上 $\alpha_S > \alpha_I > \alpha_T$ と仮定する。この試料を加熱すると Fig. 8(b) のような応力分布が得られる。中間層の TiC 側では引張応力が働き $\epsilon_{I/T}$ だけ伸び、中間層のステンレス鋼側では圧縮応力が働き $\epsilon_{I/S}$ だけ縮み、各界面には剪断応力が生じる。しかしながら、中間層はその熱膨張係数が TiC とステンレス鋼の中間の値をとるので、各界面における熱膨張の差は、中間層のない場合よりも小さくなり、各界面に働く剪断応力も低下する。このような中間層を TiC とステンレス鋼の間に形成することで各界面に発生する熱応力を緩和することができる。

さらに、この中間層内における組成分布が均一ではなく、中間層の TiC 側からステンレス鋼側に向かって徐々に TiC の濃度が減少していく場合を考える。すなわち Fig. 9(a) に示される試料を加熱すると Fig. 9(b) に示される応力分布が考えられ、各界面に生じる剪断応力はかなり小さくなり、TiC 膜、中間層、ステンレス鋼全体にわたるなめらかな応力分布が形成される。これは、各界面およびその近傍において、組成変化がゆるやかであるために、熱膨張係数 α やヤング率 E の変化もなめかになるからである。したがって、密着性の可否に大き

な影響を与える界面の剪断力を小さくできるので、界面において急激な組成変化を示す中間層の場合よりも、中間層内に組成分布が存在する場合の方が密着性が優れている。ここで組成分布の存在する中間層の厚みによって中間層内に形成される応力分布を求める。この中間層を厚さ Δl のいくつかの層に分割し、任意の層の間、例えば i 番目と $(i+1)$ 番目の層の間に生じる剪断力 S_i は $S_i = W_{i+1} - W_i$

$$(1)$$

$$= \Delta l (\epsilon_{i+1} E_{i+1} - \epsilon_i E_i) \quad (2)$$

$$= \Delta l \{ (\epsilon_i + \Delta \epsilon) (E_i + \Delta E) - \epsilon_i E_i \} \quad (3)$$

$$= \Delta l (\epsilon_i \Delta E + E_i \Delta \epsilon) \quad (4)$$

$$(\because \Delta \epsilon \Delta E \approx 0)$$

(ここで、 W ；引張力、 E ；ヤング率、 ϵ ；歪)

で求められ、中間層内の i 番目の層と $(i+1)$ 番目の層の間に生じる剪断力は、歪 ϵ とヤング率 E の差、すなわち、組成の差に依存することが示される。中間層内に組成分布が形成される場合には、その組成変化の差が小さい程、すなわち組成分布層が厚い程、中間層内に生じる応力が抑制され、密着性が向上する。SUS 321 を真空中で加熱した場合の TiC の分布は丁度この条件を満たす。

また、未処理の SUS 321 に TiC を蒸着した場合の割れは連続的であり、加熱処理した SUS 321 に TiC を蒸着した場合よりも密着性は劣っている。しかし、その幅は SUS 304 に TiC を蒸着した場合よりも狭いことが示された。これには次の理由が考えられる。

真空中で加熱すると SUS 304 の表面には S が偏析するが、SUS 321 の表面には TiC の析出層が形成され、さらに TiC の濃化層が表面近傍に形成される。TiC 蒸着した未処理の SUS 321 を真空中で加熱した場合も、SUS 321 と蒸着した TiC の界面のステンレス鋼側に TiC が濃化すると考えられる。したがって、この濃化層の存在により、SUS 304 に TiC を蒸着した場合よりも熱応力が緩和され SUS 321 の TiC の割れの幅が SUS 304 の TiC の割れの幅より狭くなるのであろう。ただ、この様に TiC の濃化層である中間層が、熱サイクル試験による加熱中に形成されるために、あらかじめ加熱処理した SUS 321 に TiC を蒸着した場合に比べて加熱時間が短いために熱応力を緩和する中間層は薄く熱応力がそれ程緩和されないで、未処理の SUS 321 に蒸着した TiC の割れは連続的になり、密着性が劣化したものと考えられる。

このように加熱処理をしてステンレス鋼表面及び表面近傍に TiC を析出分散させて TiC を蒸着する方法は、ターゲットの組成を変えながらスパッタ蒸着して組成分布のある中間層を形成した場合¹⁹⁾ のように高い内部応力

による中間層の強度の劣化などは見られず、すぐれた被覆法であると考えられる。

なお、本研究では密着性の評価を熱サイクル試験によって蒸着膜に生じた割れの形状から判定したが、この方法は被覆膜と下地金属間の接合力を測定するものではないが、実用上の観点からは広い意味での密着性の評価の手法の一つと考えられる。

5. 結 言

(1) TiCをイオンプレーティング法を用いて、SUS 304, SUS 321, そして、あらかじめその表面に TiC を析出させておいた SUS 321 の3種類のステンレス鋼に蒸着し、これらを熱サイクル試験によって、界面組成と密着性の関係を調べ、界面組成を制御することで密着性の改善を検討した。

(2) 熱サイクル試験の結果、TiC膜に生じた割れの形状を評価することで、その密着性は、加熱処理した SUS 321, SUS 321, SUS 304 の順に優れていることが明らかになった。

(3) 密着性の差の要因は、TiCの表面をスパッタしながら TiC とステンレス鋼の界面近傍のオーグジュ分析を行い、その組成変化を測定することで明らかになった。すなわち前処理した SUS 321 ではステンレス鋼と TiC の間に組成分布を持つ中間層が存在し、この中間層が熱応力の緩和に寄与していることが、簡単なモデルを用いて説明することができた。また SUS 321 では真空中でおこなう熱サイクル中の加熱によって組成分布を持つ中間層が形成されるが、この中間層の厚みは加熱処理した SUS 321 の場合よりも薄いので密着性は劣っている。しかし、このような中間層を形成しない SUS 304 の場合よりも密着性が良いことが示された。

(4) 熱サイクル試験により蒸着被膜に生じた割れの形状から密着性を判定する方法は、直接的に蒸着被膜と下地金属間の接合力を測定するものではないが、実用上の観点からは広い意味での密着性の評価手法の一つと考えられる。

文 献

- 1) D.S. Campbell; *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill (1970) 12-1.
- 2) J.E. Greene and M. Pestes; *Thin Solid Films* **37** (1976) 373.
- 3) J.E. Greene and J.L. Zilko; *Surface Science* **72** (1978) 109.
- 4) J.L. Mukherjee, L.C. Wu, J.E. Greene and H.E. Cook; *J. Vacuum Science Technology* **12** (1975) 850.
- 5) 吉原一紘, 新居和嘉; 日本金属学会誌 **46** (1982) 494.
- 6) 吉原一紘, 新居和嘉; 日本金属学会誌 **46** (1982) 963.
- 7) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉; 日本金属学会誌 **43** (1979) 409.
- 8) R.F. Bunshah and A.C. Raghuram; *J. Vacuum Science Technology* **9** (1972) 1385.
- 9) R.F. Bunshah and A.C. Raghuram; *J. Vacuum Science Technology* **9** (1972) 1389.
- 10) 武井 厚, 小泉 裕, 新居和嘉, 山崎道夫; 防食技術 **31** (1982) 208.
- 11) H.K. Pulker, A.J. Perry and R. Berger, *Oberfläche Surface* **23** (1982) 118.
- 12) K.L. Mittal, *Adhesion Measurement of Thin Films*, ASTM STP 640 (1978).
- 13) Physical Electronics Industries Inc. *Data Sheet* 7315 (1978).
- 14) 志水隆一, 越川考範, 後藤敬典; 真空 **18** (1975) 415.
- 15) 長谷川正義; ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社 (1976) 430.
- 16) データブック 高触点化合物便覧, 日ソ通信社 (1977) 211.
- 17) P.W. Palmberg and H.L. Marcus, *Trans. ASM* **62** (1969) 1016.
- 18) D.L. Douglass, *J. The Less-Common Metals* **5** (1963) 151.
- 19) J.L. Vossen, J.J. O'Neill, Jr., O.R. Mesker and J.A. James, *J. Vacuum Science Technology* **14** (1977) 85.