

1% C-5% Cr ロール鋼へのイオンミキシング法による TiN 被膜の形成と耐摩耗性の向上

論文

和中 宏樹*・木村 達巳*・下村 順一*
上田 修三*2・佐藤 守*3・藤井 兼榮*3

TiN Film Formation on a 1% C-5% Cr Roll Steel by Ion Beam Implanted Vapor Deposition and the Resulting Improvement of the Wear Resistance

Hiroshige WANAKA, Tatsumi KIMURA, Junichi SHIMOMURA,
Syuzo UEDA, Mamoru SATOU and Kanenaga FUJII

Synopsis:

The metallurgical structure and wear resistance of TiN film formed on 1%C-5%Cr roll steel specimens by Ti vapor deposition with N ions implantation were studied. The main results obtained are as follows: 1) The color of film varies depending on the evaporation rate of Ti and the electric current density of N ions. 2) The X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) investigation detected TiN in the golden film and metallic Ti and TiO₂ in the silver film. 3) Measurements using a scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray indicated that the concentration of Ti and Fe varies over the distance of a few hundred nm in the boundary zone between the base metal and the coated film. 4) The adhesion of golden film is better than that of silver one. 5) The two-cylinder-type wear resistance test results showed that the golden TiN film significantly improves wear resistance of 1%C-5%Cr roll steel.

Key words: protective coating; rolling; wear; surface analysis; ion mixing.

1. 緒 言

最近の冷間圧延の高速・強圧下指向と連続化・同期化のすう勢に対して、ワークロールの長寿命化を目的とする耐摩耗性向上のための、成分系や熱処理プロセスの研究が活発である^{1)~3)}。しかし、昨今目覚ましい進歩がみられる金属表面への硬質被膜形成技術を、ロールの表面処理に応用することによる、飛躍的な寿命延長の期待は大きい。イオンプレーティング法、スパッタリング法等のPVD (Physical Vapor Deposition) 法については、TiNをはじめとする種々の被膜がすでに工具等に、広く実用されてきた。

また、被膜の密着性がより優れているといわれるイオン注入やイオンミキシング法がとくに注目されるようになり、これらを用いた被膜の構造や耐摩耗性に関する研究結果もいくつか発表^{4)~9)12)~15)}されている。Nイオン注入の耐摩耗性に及ぼす影響について、OLIVER ら⁸⁾

は1% C-15% Cr 鋼では効果がなく、0.2% C-12% Cr-0.9% Mo ステンレス鋼では向上効果がみられることを述べている。また、岩木ら¹²⁾は低炭素鋼へのイオン注入は硬さを増加させるとともに摩擦係数を低下させることを示した。

一方、イオンミキシング法の耐摩耗性向上効果については、CHAN ら¹³⁾が Fe への Si 被膜、朝日ら⁴⁾が Al-Si 合金への TiN 被膜を用いて明らかにしている。しかし、イオンミキシング法によるロール鋼への TiN 被膜の形成並びにその耐摩耗性に関して、従来系統的研究がほとんど行われておらず、実用上重要な被膜形成条件とその構造についての調査も十分でない。

本研究では、ロール鋼を母材としてまずNイオンの注入並びに Ti 原子の照射条件と被膜の組成や構造との関係、母材-被膜境界部の構造などについて、XPS、SEM-EDX、グロー放電スペクトル等を用い詳細に観察した。被膜の形成に当たっては、摩耗特性の調査に実機

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 12 月 28 日受付 (Received Dec. 28, 1987)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*2 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Mizushimakawasakidori Kurashiki 712)

*3 大阪工業技術試験所 (Government Industrial Research Institute)

ロールを模擬した回転型摩耗試験機を用いることを考慮して、イオンミキシング装置内にリング試験片回転装置を装着させ使用した。従来の研究では、照射対象体が平板であったが、本研究では回転円筒体であることは一つの特徴である。続いて、種々の照射条件の被膜について、密着性や耐摩耗性を調べ、照射条件、被膜の構造、耐摩耗性等の関係について考察した。

2. 実験方法

2.1 被膜形成母材の準備

母材は実ロールの組成と製造プロセスに合わせて製作し、表面硬さを HV 800 としたものである。組成は Table 1 に示す a 鋼, 1% C-5% Cr-0.3% Mo 鋼である。主な熱処理工程は、980°C, 5h 焼ならし(炉冷)→850°C, 6h-700°C, 3h 2段球状化焼なまし→950°C, 4h 油焼入れ→690°C, 6h 焼もどし(空冷)を経て、所定のリング試験片に加工後、950°C, 10 min 油焼入れ→110°C, 48h 焼もどし(空冷)を付与するものである。最後段の焼入れ焼もどし処理は、実用ロールにおける表面焼入れ焼もどしに相当している。

なお、a 鋼の耐摩耗性を Mo を増量することにより改良した Table 1 に示す b 鋼, 1% C-5% Cr-0.9% Mo 鋼及び c 鋼, 1% C-5% Cr-1.4% Mo 鋼を本実験における耐摩耗性に関する無被膜の比較材として用いた。これらも上述と同様の工程で熱処理を付与したものであり、表面硬さを a 鋼に合わせて HV 800 にするために、最後段の焼もどし時間を変化させて製作した。

2.2 イオンミキシング法

最大加速電圧 40 kV, 最大加速電流 0.4 A, ビーム径 150 mm のイオン源と容量 10 kW の電子ビーム加熱方式の蒸発源をもち、さらにロータリーポンプ並びにターボモレキュラーポンプを装着する日立製 IX-40-400 型イオンミキシング装置を用いた。照射試験片は 2 円筒回転式摩耗試験に充当することを考慮してリング状とし、この円周表面全体に均一に被膜を形成させるためリング試験片回転装置を設計・製作し、前記装置内に装着した。Fig. 1 に示す方向で N イオン注入並びに Ti 蒸着を同時に行つた。試験片は円周表面を $R_a 0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ に研磨仕上げした $30 \phi \times 16 \phi \times 3 \text{ mm}^3$ 及び $70 \phi \times 40 \phi \times 42 \text{ mm}^3$

の 2 種類であり、前者は主に耐摩耗試験に、後者は被膜構造等の調査に用いた。

照射時の回転速度は外径 30, 70 mm 試験片のいずれも 12 回/min, イオン源及び蒸発源からの距離は、外径 30 mm 試験片でそれぞれ 540 及び 240 mm である。N イオン照射量は、N イオン加速電圧を 30 kV に設定し、N イオン加速電流密度を $1 \sim 13 \text{ A/m}^2$ に変化させ、さらに Fig. 1 に示すスリット幅を調整することにより制御した。Ti 蒸着量は膜厚計による測定で電子銃電流密度を調整することにより、蒸着速度を $1 \sim 8 \text{ nm/s}$ に変化させ、さらに処理時間を変え調整した。なお、蒸発材料としては純度 99.99% の Ti を用いた。また、N イオン照射中の真空度は $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ とした。

N イオン照射と Ti 蒸着の各種の条件を組み合わせ、種々の組成及び膜厚をもつ被膜を作製した。最大被膜厚さは $8 \mu\text{m}$ である。照射条件の設定に当たっては、あらかじめリング試験片として同鋼種、同形状のダミー材を並列に置き、イオン照射を直接受けけない部分の表面に熱電対を接触させて表面温度を連続して測定し、照射条件と試験片表面温度の関係並びに表面温度と母材表層直下の硬さの関係を明らかにした。照射条件は母材の硬さ低下が認められない範囲で設定した。最大照射面温度は 480°C であつた。試験片温度の上昇は試料ステージの水冷により防止した。

また、プレスパッタエッチングは N イオンを用い、加速電圧、加速電流をそれぞれ 10 kV, 0.05 A に設定し、3 min 行つた。照射完了に当たっては、まず Ti 蒸着を停止し、その後アフタースパッタリングとして N イオン注入を 1 min 本照射条件で続けた。

2.3 被膜の組成と構造の調査

被膜物質の同定や組成調査に当たっては、Co-K α 線を用いた X 線回折による結晶構造の決定、励起 X 線源に

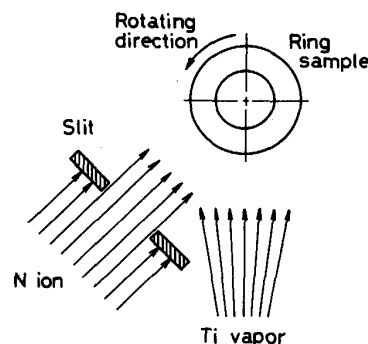


Fig. 1. Ti vapor deposition with simultaneous implantation of N ions on the surface of a rotating ring specimen.

Table 1. Chemical compositions of roll steels used (mass %).

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	
a	5Cr-0.3Mo steel	0.96	0.66	0.41	0.15	5.10	0.32
b	5Cr-0.9Mo steel	1.05	0.63	0.40	0.15	5.11	0.87
c	5Cr-1.4Mo steel	1.03	0.64	0.40	0.15	5.07	1.37

Al-K_α 線をビーム径 3 mm で用いた XPS 法による Ti, N の結合状態の分析及び電子ビーム径 2 μm の EPMA 法などによる元素濃度分布の測定を組み合わせ用いた。なお XPS 法の場合、表面状態のほか、4 kV の Ar イオンによるスパッタエッチングを行い被膜内部の状態も調べた。

さらにグロー放電管発光分光分析法 (GDS) により表面層をスパッタしながら深さ方向の濃度分布も調べた。被膜-母材境界部の構造は、エネルギー分散型 X 線分析機 (EDX) を付帯する走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、SEM 像、Ti の特性 X 線像の観察、Ti 及び Fe の 1 次元濃度分布の測定により調べた。

2.4 耐摩耗性並びに密着性試験

耐摩耗性は Fig. 2 に示す 2 円筒式 (西原式) 摩耗試験機を用い、試験片 30 φ×16 φ×3 mm³ について、ロール間接触面圧 (ヘルツ応力) 980 MPa, 回転速度 770 rpm, すべり率 20%, 3% 鉱物油エマルジョン潤滑の実機冷延用ロールに合わせた条件で試験し、試験前後の試験片の重量変化により評価した。なお、相手材としては表面硬さを冷間圧延材を想定して、HV 200 に調整した 0.45% C 鋼 (JIS S 45 C) を用いた。被膜の密着性についても同じ試験機と試験片及び相手材を用い、ヘルツ応力 980 MPa, で 10⁴ 回転後の剥離の有無を調べるとともに重量測定を行った。

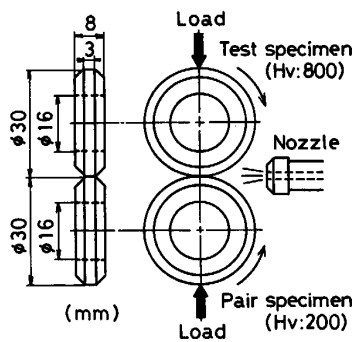


Fig. 2. Two cylinder type wear resistance testing machine.

3. 実験結果

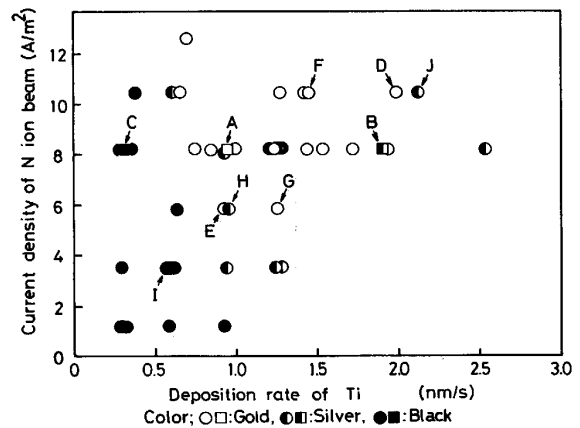
3.1 イオンミキシング条件と形成被膜の色調

N イオンのビーム電流密度、すなわちイオンの時間当たりの投入量と Ti の蒸着速度を変化させ、N イオン流の幅と処理時間の制御により形成した種々の被膜の色調を Fig. 3 に示す。ここで、Ti の蒸着速度は Ti の蒸着量をモニターする膜厚計を用いることによる計算値である。

被膜の色調はイオンミキシング条件により変化し、金色、銀色及び黒色に大別される。本実験の条件内では、N イオンの電流密度が 8 A/m² 以上では幅広い Ti 蒸着速度で金色被膜が得られている。Ti 蒸着速度が 1.0 nm/s 以上では N イオン電流密度の増加に従い、おおむね黒色、銀色、金色の順で色調が変化し、Ti 蒸着速度が大きいほど小さい N イオン電流密度で黒色から銀色へ変わる。銀色から金色への変化には大きな N イオン電流密度が必要である。すなわち、被膜の色調は N イオン電流密度と Ti の蒸着速度の比率に影響されるといえる。

3.2 被膜の色調と組成

Fig. 3 の図中 A, B 及び C に示される金色、銀色及び黒色被膜をもつ試験片について、XPS により被膜物質の表面及びスパッタリング処理後の内部の原子結合状



The specimens denoted by A ~ C and D ~ I are subjected to a metallurgical study and a wear resistance test, respectively.

Fig. 3. Effects of ion mixing conditions on the color of film.

Table 2. Metals and compounds detected by XPS.

Color of film	Ion mixing conditions	Substances detected	
		Top surface	10 nm under the top surface
Gold	Ti vapor : 0.96 nm/s N ion : 8.2 A/m ²	TiN, TiO ₂	TiN, TiO ₂ , Metallic Fe, Fe ³⁺
Silver	Ti vapor : 1.9 nm/s N ion : 8.2 A/m ²	Metallic Ti, TiO ₂	Metallic Ti, TiN or TiO ₂ , Metallic Fe, Fe ³⁺

態を調べた。金色及び銀色被膜の測定結果をまとめて、Table 2 に、金色被膜の XPS スペクトルを Fig. 4 に示す。金属 Ti, TiN 及び TiO₂ として存在する Ti の結合エネルギーはそれぞれ 454, 455 及び 458 eV である。

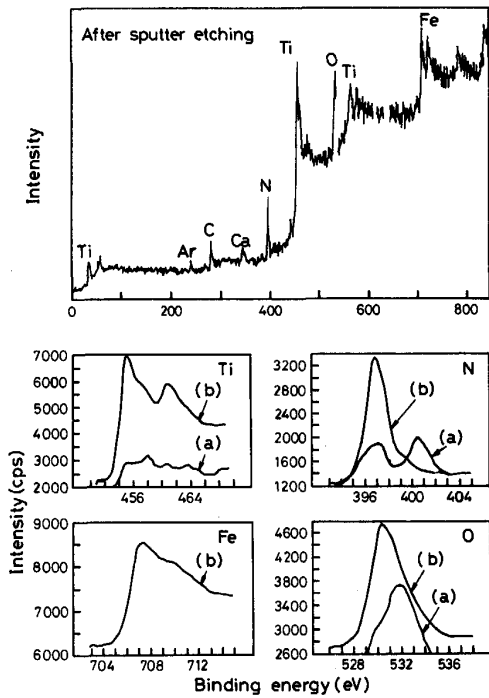
得られたスペクトルは次の事柄を示している。金色被膜は最表面、内部とも主に TiN であるが、かなりの

TiO₂ も観察されている。銀色被膜は最表面、内部のいずれにおいても金属 Ti の存在が明瞭であり、これに加えて最表面では TiO₂、内部では TiO₂ または TiN が存在し、これらの混合物質であるといえる。金色被膜、銀色被膜のいずれにも内部に金属 Fe と Fe³⁺ がみられる。また、黒色被膜は主に TiO₂ で形成されており、金属 Ti や TiN の存在は少ない。

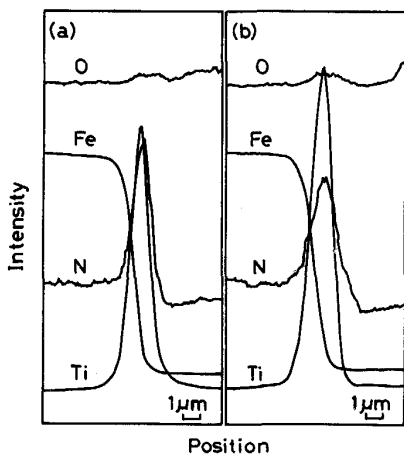
また、いずれの被膜にも、スパッタリング前のスペクトルが示すように、最表面で N に関して 400.4 eV のピークが示す Na₂ N₂O₂ 等の吸着物が、O に関しては Ti あるいは Fe の酸化物のほか、531.9 eV のピークが示す H₂O, CO 等の吸着物が検出されている。これらは 10 nm のスパッタリングで消失している。なお、Fig. 4 に示すように C のピークも現れており、C が混入しているといえる。

Ti の蒸着量のモニターによる膜厚計指示で、ほぼ等しい膜厚をもつ金色並びに銀色被膜の元素分析を、試料の断面について、EPMA によりビーム径 2 μm で行つた。その結果、いずれの被膜においても Fig. 5 に示すとおり、Ti 及び N については明瞭に、O についてはわずかに存在が観察された。Ti の蒸着速度が大きい銀色被膜は、それが小さい金色被膜に比べ Ti 強度は大きく、N 強度は小さい。XPS による結果では Table 2 に示すとおり、銀色被膜での TiN の形成が不明確であつたが、EMPA の結果は同一被膜で TiN の形成の可能性を示唆している。

一方、被膜の X 線回折の結果では、Fig. 6 に示すとおり、金色被膜における TiN の形成は明瞭であるが、銀色被膜では TiN ピークはきわめて弱いことから、TiN は少ないと考えられる。

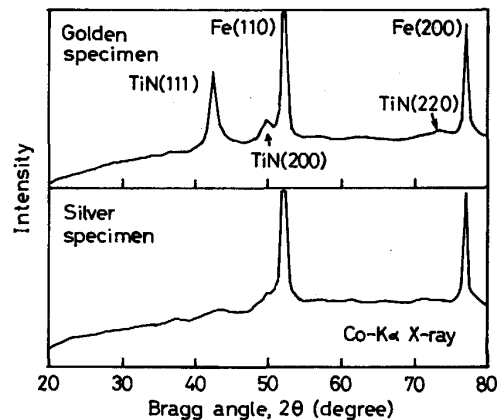


(a) Before sputter etching (b) After sputter etching
Fig. 4. X-ray photoelectron spectra from the golden specimen denoted by A in Fig. 3.



a) Golden film (Ti vapor deposition rate : 0.96 nm/s)
b) Silver film (Ti vapor deposition rate : 1.9 nm/s)
Each left side of (a) and (b) corresponds to base plate. Golden and silver specimens are those denoted by A and B in Fig. 3, respectively.

Fig. 5. Distribution of Ti and N in the film and the base metal measured by EPMA for two differently colored film with the same thickness.



Golden and silver specimens are those denoted by A and B in Fig. 3.

Fig. 6. X-ray diffraction spectra from golden and silver films.

3.3 母材-被膜の境界部の観察

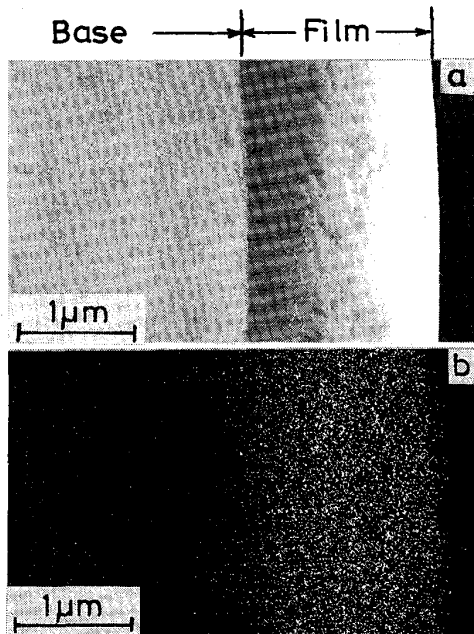
Photo. 1 にみられるとおり, Ti の特性 X 線ドットの密度は被膜部と母材部の境界域で高密度から低密度へ, さらに母材のドット密度, すなわち連続 X 線に起因するバックグラウンドへ連続的に変化している. 見かけの遷移領域は 50~500 nm にわたっている.

Photo. 2 は母材-被膜境界部にみられる Ti と Fe の分布を SEM-EDX により調べた結果である. EDX が示す Ti と Fe の強度の見かけの遷移領域の幅は, 電子ビーム径 50 nm とビームの試料内での拡がりの影響を受けて, 実際の遷移領域よりも拡大されていることが考えられる. しかし, 被膜表面での Ti 強度の立ち上がり

の幅約 0.3 μm に比べ, 境界部での見かけの遷移領域の幅は約 0.8 μm と広く, また濃度も連続的に変化していることを考慮すると, ビーム径等の影響を差し引いても, 境界には原子濃度の遷移層が存在するといえる.

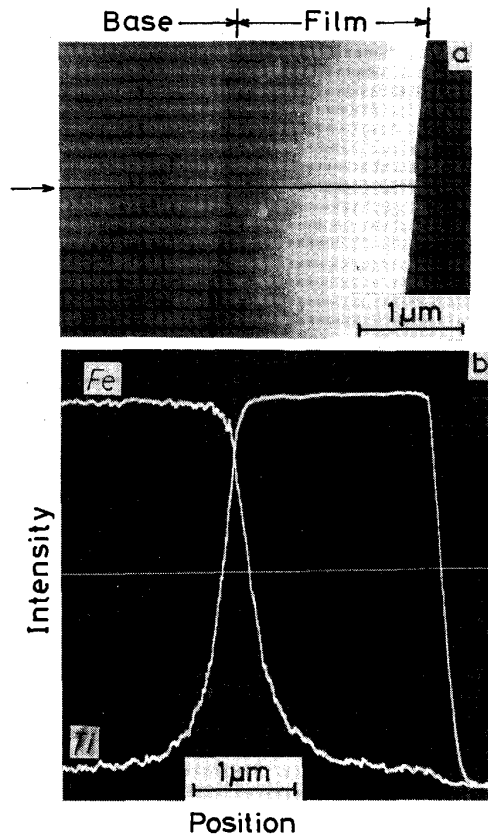
3.4 被膜の密着性と耐摩耗性

被膜の密着性と照射条件の関係を明らかにするため, N イオン電流密度を一定とし, 被膜の下層と上層で Ti



a : SEM image b : Ti characteristic X-ray image

Photo. 1. Ti concentration in the boundary zone between the base metal and the film of golden specimen D shown in Fig. 3.



a : SEM image b : EDX image
Beam diameter : 50 nm → : Scanning line

Photo. 2. Distribution of Ti and Fe in the boundary zone between the base metal and the film of the golden specimen D shown in Fig. 3.

Table 3. Effects of ion mixing conditions on adhesion.

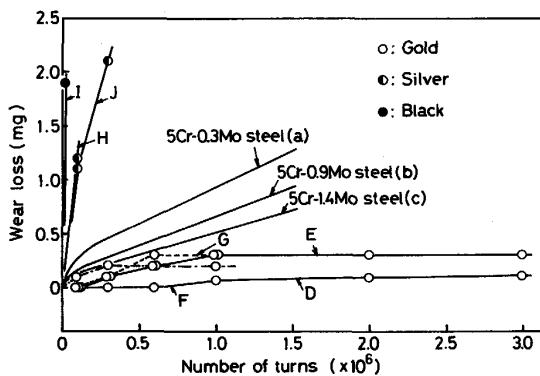
No. of specimen		1	2	3	4	5
Pre-sputtering conditions		10 kV, 1.2 A/m ² , 3 min				10 kV, 1.2 A/m ² , 15 min
Ti vapor deposition rate (nm/s)	Lower layer	1.27	1.27	2.54	1.90	1.27
	Upper layer	1.27	2.54	1.27	1.90	1.27
Film thickness (μm)		1.27	1.27	1.27	2.90	1.27
N ion current density (A/m ²)		8.2				
Color (Appearance)		Gold	Silver	Gold	Silver	Gold
Result	Flaking	Not occurred	Not occurred	Not occurred	Occurred	Not occurred
	Wear loss (mg)	0.2	0.2	0.2	0.6	0

の蒸着速度を変化させ、また異なつたプレスパッタ条件で種々の被膜を形成した。密着性は2・4で示したように摩耗試験機を用いて調べた。照射条件、形成被膜の色調並びに試験結果をまとめてTable 3に示す。

試験片 No. 1 には下層、上層とも金色呈色条件、No. 2 には下層は金色、上層は銀色呈色条件、No. 3 にはNo. 2 とは逆に下層が銀色、上層が金色呈色条件、No. 4 には下層、上層とも銀色呈色条件となる Ti 蒸着速度を選択した。下層、上層の少なくとも一方が金色呈色条件であることが、密着性すなわち耐剥離性の向上のために必須であるといえる。また、プレスパッタ処理は密着性に対して3 min で十分効果を発揮し、処理時間の延長の効果は少ない。

次に種々の色調をもつ試験片について、2円筒式摩耗試験機を用い、2・4に示した条件で摩耗試験を行つた結果をFig. 7に示す。図中、測定点なしの実線は、5% Cr-0.3% Mo 系の実用ロールと5% Cr-0.9% Mo 系及び5% Cr-1.4% Mo 系の改良型耐摩耗ロールの無被膜試験片の成績である。

金色被膜をもつ試験片の摩耗減量は、 10^6 回転後においてもきわめて少なく、無被膜で最も良好な5% Cr-1.4% Mo 系ロール鋼に比べても著しく少ない。被膜形成は5% Cr-0.3% Mo 鋼を母材として行つているので、金色被膜をもつ記号D~Gで示される4試験片の結果を、無被膜5% Cr-0.3% Mo 鋼の成績と比較すると、被膜の耐摩耗性向上効果が明瞭である。なお、金色被膜をもつ試験片D及びEの 3×10^6 回転後の成績は、摩耗がほとんど進行していないことを示している。一方、銀色及び黒色を示す被膜をもつ試験片H、I及びJでは、非常に低い回転数で著しい摩耗がみられる。試験後の試験片表面の観察からこの現象は、被膜の剥離に起因する



The marks D~J correspond to those shown in Fig. 3
(a), (b), (c): Non coated

Fig. 7. Wear resistance of variously colored films formed on a 1% C-5% Cr steel by ion mixing technique.

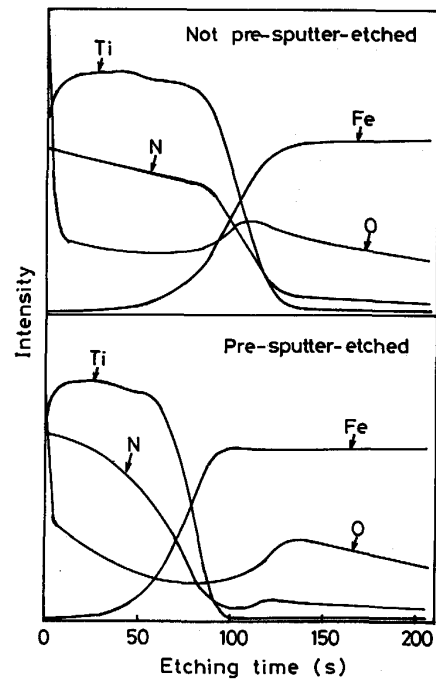
ことがわかつた。

4. 考 察

4.1 照射条件と被膜の組成

Fig. 4 及び 6 並びに Table 2 から、金色被膜は主に TiN、銀色被膜は主に金属 Ti と TiO_2 、さらに黒色被膜は主に TiO_2 である。これらの組成は Fig. 3 のとおり、Ti の蒸着速度と N イオン電流密度に支配される。N イオン電流密度が十分に高い場合に、約 0.6 nm/s 以上の Ti 蒸着速度で Ti 原子と N 原子が、TiN 形成の化学量論的比率を満足する十分な量となり、照射面温度 480°C で TiN が形成されると考えられる。Ti 蒸着速度に対して N イオン電流密度が小さい場合、上記の化学量論的比率に対して Ti が過剰となり、金属 Ti が多量形成されることになる。

$0.9 \times 50 \times 80 \text{ nm}^3$ の板状試験片について、膜厚 $3 \mu\text{m}$ の金色被膜を作製し、GDS を用いて被膜の膜厚方向の Ti, N, O 及び Fe の分布を調べた結果を Fig. 8 に示す。プレスパッタを行つた場合の、母材-境界部での O の存在と、プレスパッタの有無にかかわらず、被膜最表面の O の濃化が明らかである。被膜における TiO_2 の形成は、母材表面に付着する酸化物や被膜表面の酸化物、イオン照射時のイオン銃内及び真空チャンバー内に残存する



Pre-sputtering: 10 kV and 1 A/m^2 for 3 min
N ion implantation: 30 kV and 3.5 A/m^2
Ti vapor deposition rate: 2.0 nm/s

Fig. 8. Glow discharge spectra from golden specimens.

O₂ 及び H₂O の影響を受けていると考えられる。残存 O₂ は N₂ のイオン化において、同時にイオン化され照射されるものであり、N イオン電流密度が小さい場合には、照射イオンの主成分が O となり、容易に TiO₂ が形成され黒色被膜となると考えられる。

4.2 母材-被膜境界部の構造と密着性

適切な条件で形成された被膜は TiN を主成分とし、摩耗試験においても容易に剥離しないことは 3.4 に述べた。ところで、イオンミキシング法による被膜の形成と母材-被膜境界部の構造については、最近朝日ら⁴⁾ による主に Al-Si 合金に TiN 被膜を形成した場合に関する研究があり、ミキシング層の生成が指摘されている。

本実験において、Photo. 2 に示した SEM 像、EDX による線分析結果から、3.3 で記述したとおり境界部では 0.8 μm の厚さで原子濃度の遷移層が存在する。TiN 被膜と試料埋込樹脂の間での Ti からの特性 X 線の強度は、0.3 μm の範囲で鋭角的に立ち上がっていることから、電子線の試料内での拡がりは多くても 0.3 μm 程度であることがわかる。従って、少なくとも厚さ 0.5 μm のミキシング層が形成されているとみてよい。また、TiN 被膜-樹脂間での Ti 濃度の変化が鋭角的、直線的であるのに比べ、ミキシング層での Ti 及び Fe 濃度の変化はゆるやかである。この事実は TiN 被膜-ミキシング層-母材に、元素濃度の不連続的な変化のないことを示している。この点がイオンミキシング法により形成された TiN 被膜が耐剥離性に優れている理由である。

ミキシング層の形成に影響を与える因子として、Ti 蒸着前のプレスパタリングや高速イオン注入による試料温度の上昇がある。プレスパタリングは酸化物などによる表面汚れを除去するために行うものであり、Fig. 8 に示すとおり本実験においても効果がみられた。また、2.2 に述べたように、イオン注入により試料温度は注入後期には 480°C 程度に達する。HIRANO ら¹⁰⁾ によれば、Fe 中での Ti の拡散係数 D_{Ti} は $6.8 \times 10^{-3} \exp(-62400/RT)$ m²/s であり、BUSBY ら¹¹⁾ によれば、Fe 中での N の拡散係数 D_N は $1.2 \times 10^{-7} \exp(-15600/RT)$ m²/s である。従って、拡散距離を \sqrt{DT} で見積もると、480°C で 10 min 保持した場合の Ti 及び N の拡散距離はそれぞれ 2 nm 及び 329 μm と計算される。すなわち、N についてはミキシング層の形成に対して、母材表面の温度上昇に基づく拡散の寄与が大きいためといえる。一方、Ti については温度上昇に基づく拡散の効果はきわめて小さい。

次に銀色及び黒色被膜試験片が 3.4 に示したとおり、小回転数で急激な摩耗を起こす状況が、被膜-母材界面

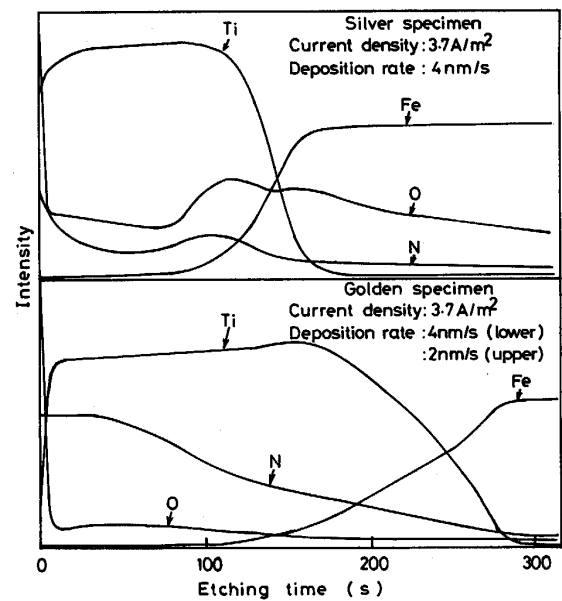


Fig. 9. Glow discharge spectra from silver and apparently golden specimens. Lower spectrum shows the one from silver film (lower layer) and golden film (upper layer).

での剥離に基づくとみられるので、その原因を明らかにするため銀色被膜試験片を用いて、GDS 測定による被膜から母材への深さ方向の Ti, Fe, N 及び O の濃度変化を調べた結果を Fig. 9 の上図に示す。

金色被膜試験片についての同様の測定結果は、Fig. 8 の下図のとおりであり、境界部での Ti, Fe, N のミキシング層の形成に加えて、被膜から境界部、さらに母材にかけて Ti 及び N 濃度の漸次釣合いのよい連続的減少並びに O 濃度の減少が観察された。これに対して、銀色被膜試験片は Ti については同様の現象を示したが、N は濃度が低く表層を除くと深さ方向での変化が小さい。O は境界部で深さ方向における濃度分布の最高値を示し、被膜から母材への濃度変化の不連続部を形成しているといえる。境界部での TiO₂ の生成が推察される。

また、Table 3 の No. 3 の下層が銀色、上層が金色呈色条件で照射された試験片が、密着性に問題を生じない理由を調べるため、この被膜についても GDS 測定を行った結果を Fig. 9 の下図に示す。Ti, N とも被膜全厚にわたって前述の金色被膜と同様の濃度分布をとり、とくに N が上層形成時に下層まで浸透し、下層も金色呈色条件を満足するに至っていることがわかる。

以上の諸現象から、銀色被膜の剥離性は境界部での TiO₂ の生成と密接な関係があることが指摘でき、耐摩耗性の向上には、1) TiN の形成、2) ミキシング層の形成、3) 被膜→境界部→母材における Ti 及び N 濃度の連続的減少、4) 境界部での特定元素例えば O の濃

化による異相例えば TiO_2 の生成の回避, すなわち不連続部の生成の回避, 等が重要であると考えられる。

5. 結 言

イオンミキシング法による回転体への TiN 被膜の形成と 2 円筒式摩耗試験機による密着性並び耐摩耗性について次の事柄が明らかになった。

1) 被膜の色調は Ti の蒸着速度と N イオン電流密度の影響を受け, 金色, 銀色, 黒色などを呈するが, N イオン電流密度が一定値以上では, 幅広い Ti 蒸着速度で金色が得られる。

2) X 線回折の結果, 金色被膜は TiN として同定されるのに対して, 銀色被膜における TiN は明瞭でない。XPS によると被膜の最表面, 内部とも金色被膜では TiN が, 銀色被膜では金属 Ti が検出されている。銀色被膜の内部では TiO_2 も観察される。

3) SEM の Ti 特性 X 線像並びに SEM-EDX 像では, 明らかに Ti の母材部への拡散がみられ, 濃度を減少しながら数百 nm に及んでいる。また Fe の被膜への拡散もあり, ミキシング層が形成されている。

4) 金色被膜は銀色被膜より密着性が良好である。

5) 金色被膜材の耐摩耗性は, ヘルツ応力 980 MPa, 回転数 10^6 以上の条件下で, 現用化学成分系ロールはもちろん, 改良化学成分系ロールに比べても飛躍的に改善されている。一方, 銀色及び黒色被膜材では, 同上応力下できわめて低い回転数で剥離を起こし, 耐摩耗性は

わるい。

6) 耐摩耗性の向上には, TiN の形成, ミキシング層の形成, 境界部での O 等特定元素の濃化の回避が重要である。

文 献

- 1) 木村達巳, 大堀 学, 腰塚典明, 上田修三: 鉄と鋼, 72 (1986), s 302
- 2) 同上, S585
- 3) 木村達巳, 石井正武, 腰塚典明, 上田修三: 鉄と鋼, 73 (1987), S1371
- 4) 朝日直達, 萩野谷三男, 佐藤 忠, 橋本 勲: 金属表面技術, 38 (1987), p. 329
- 5) 岩木正哉: 真空, 26 (1983), p. 189
- 6) 岩木正哉: 防食技術, 32 (1983), p. 174
- 7) 高橋勝緒, 岡部芳雄, 岩木正哉: 日本化学会誌 (1983), p. 784
- 8) W. C. OLIVER, R. HUTCHINGS and J. B. PETHICA: Metall. Trans. A, 15 (1984), p. 2221
- 9) 佐藤 守, 藤本文範: 応用物理, 53 (1984), p. 195
- 10) K. HIRANO and Y. IPPISHI: J. Jpn. Inst. Met., 32 (1968), p. 815
- 11) P. F. BUSBY, D. P. HART and C. WELLS: J. Met., 8 (1956), p. 686
- 12) M. IWAKI, Y. OKABE, S. NAMBA and K. YOSHIDA: Nucl. Instrum & Methods, 189 (1981), p. 155
- 13) W. K. CHAN, C. R. CLAYTON, R. G. ALLAS, C. R. GOSSETT and J. K. HIRVONEN: Nucl. Instrum & Methods, 209/210 (1983), p. 857
- 14) B. D. SARTWELL: J. Mater. for Energy Systems, 8 (1986), p. 246
- 15) M. SATOU, Y. ANDOH, K. OGATA, Y. SUZUKI, K. MATSUDA and F. FUJIMOTO: Jpn. J. Appl. phys., 24 (1985), p. 656