

技術論文

鋼材製造工具へのセラミックスドライコーティング技術の適用

Apprication of the Ceramics Dry Coating Technology to Steel Materials Production Tools

神 田 修*
Osamu KANDA千 田 麗 太
Reita CHIDA奥 井 利 行
Toshiyuki OKUI黒 田 篤 彦
Atsuhiko KURODA

抄 録

環境問題と鋼材製造コストパフォーマンスの観点から、セラミックスドライコーティング技術を活用した鋼材製造工具の高機能化と高寿命化の研究開発が近年盛んに行われている。プラズマ CVD プロセスを用いて、高硬度かつ高密着性を有するダイヤモンドライクカーボン膜 (DLC) を冷間圧延ワークロールの表面に形成させた事例を紹介した。ニッケル箔冷間圧延試験の結果、ワークロール表面への凝着が抑制された他、表面性状に優れたニッケル箔が得られることが判明した。

Abstract

From the viewpoint of environmental problem and cost reduction about steel materials production, the research and development that the high life of the steel materials production tools using the ceramics dry coating technology aimed at becoming it are carried out flourishingly. This report introduces the result that Diamond-like carbon films (DLC) of high hardness and high adhesive strength were prepared by plasma CVD process on the work roll for cold rolling. As a result of cold-rolling examination of the nickel foil, it was confirmed that the adhesion to the work roll surface was controlled and the nickel foil superiority in a surface property was provided.

1. 緒 言

鋼材製造工具の代表例として、切削加工用工具、鍛造工具あるいは圧延用ワークロールなどが挙げられ、これら母材は WC 系超硬合金やダイス鋼、ハイス鋼などの工具鋼で構成される。いずれの工具共に高強度、さらに高耐食性が要求され、工具母材表面の耐摩耗性、耐脆性あるいは加工発熱時の平滑性を担保させるために様々な表面改質方法が採られている。表面改質方法として、超硬合金では各種成膜方法に拠る硬質皮膜処理、また工具鋼では同処理に加え、浸炭法と窒化法、さらにショットピーニング法などが適用され、これまでも高機能表面改質法として盛んに研究開発が行われている^{1,2)}。

近年、鋼材側の高強度かつ高耐食性、さらに高精度仕上げ等の各ニーズ拡大に伴い、工具側への改善要求が益々高まっている。しかしながら、従来の表面改質法では必ずしも十分な工具性能が得られない場合がある。筆者らは係る技術課題を受け、表面改質組成の選択領域が広く、さらに熱処理条件の自由度が高いセラミックスドライコーティン

グ技術に着目し、硬質皮膜処理の適用域拡大を進めている。本報では、従来品よりも比較的長尺な寸法を有する被膜工具への適用可能性を探るべく、冷間圧延ワークロールを被膜供試体とした表面改質研究事例を紹介し、ロール摩耗や凝着あるいは圧延材表面性状不良などの工具表面に関する基本課題の改善に向けた指針検討の一助とする。

2. 実験方法

2.1 表面改質に供した被膜用ワークロールの形状と化学組成

図 1 に被膜用ワークロールの形状と概寸を示す。シャンク部分を含めると全幅は 1m 超、重量は 20kg 超となり、ドライコーティングに供される被膜体としては比較的大型かつ重量品の範疇と言える。当該ワークロールはステンレス鋼の他、ニッケルなど特殊鋼材の圧延用途にも使用されている。被膜される領域は両端のシャンク部分を除く圧延摺動部の全域である。また、圧延摺動部の表面硬度はビッカース硬さで 800 以上、同表面の算術平均粗さは 0.06 以下に制御される。

* 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 主幹研究員 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒 660-0891

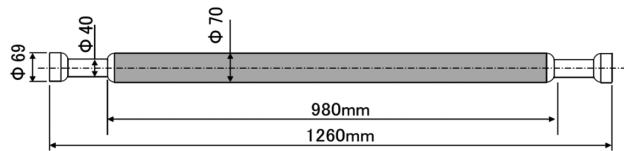


図1 DLC 成膜用圧延ワークロールの形状
Shape of the work roll for DLC film deposition

表1 ワークロール組成
Chemical compositions of the work roll

	Fe	C	Si	V	Cr	Mn	Co	Ni	Mo	W	Cu
mass%	Bal.	0.97	0.55	0.02	3.14	0.40	0.03	0.28	0.26	0.02	0.07

表1に被膜用ワークロールの化学組成を示す。所定の焼き入れ、焼き戻しを経て、硬質の高合金炭化物が均一に分散されて成る微細マルテンサイト相を主構造とする鍛鋼品である。

2.2 ワークロール表面に施すセラミックスドライコーティング膜の選択方法

冷間圧延ワークロールへのセラミックスドライコーティングの目的は、圧延摺動時のワークロール摩耗と被圧延材成分の凝着を抑制することである。これらの両立に拠り、ワークロールの使用寿命、ならびに被圧延製品の表面仕上がり性状の改善が期待される。ワークロール摩耗を抑えるには表面に施される皮膜がワークロール母材よりも高硬度であること、そして被圧延材成分の凝着抑制には当該皮膜が被圧延材と非親和性であることが必要である。さらに望ましくは圧延時の摩擦力を抑えるべく、当該皮膜が可能な限り低い摩擦係数を有することが有効と考えた。これらの諸物性を有するセラミックスドライコーティング膜として、筆者らはダイヤモンドライクカーボン (= Diamond Like Carbon, 以下 DLC と略) を検討した。

DLC は超合金焼結体なみの高硬度であり、摩擦係数もアルミナなどの金属酸化物皮膜よりも小さいことが最大の特徴である。化学組成は炭素が主成分で、原料ガス由来の水素を微量含む他、意図的に若干の金属元素を強化粒子として含ませる場合がある。構造はダイヤモンド構造 (sp^3 結合) とグラファイト構造 (sp^2 結合) から成るアモルファス構造であることが知られる³⁾。近年は成膜装置技術発展に伴い、ダイヤモンド構造比が高い超高硬度皮膜の他、クロムや珪素を炭素結合マトリックスへ取り込んだ硬質皮膜も実用化され、その結果、各種摺動鋼材部品の耐摩耗性や耐焼き付き性が飛躍的に改善されるなど、製造業全般に大きな成果をもたらしている^{4,5)}。

図2(a)にダイヤモンド／グラファイト／水素系の状態図を示す³⁾。上述の DLC 諸物性はダイヤモンドとグラファイトの構造比の他、原料ガスに由来する水素成分比に拠ってほぼ決定されるが、DLC の適用目的や用途に応じて個々に

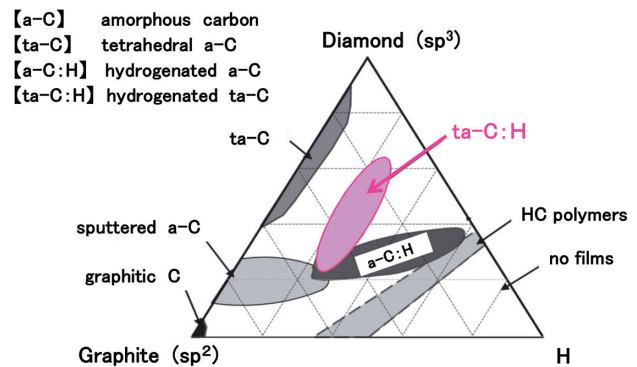


図2(a) ダイヤモンド - グラファイト - 水素系状態図
Ternary phase diagram of amorphous carbon

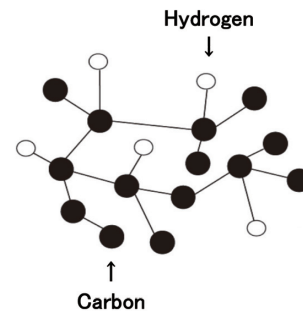


図2(b) ダイヤモンドライクカーボンの構造模式図
Structure of diamond-like carbon (DLC) films
(mixture of diamond structure and graphite structure)

設計される場合が多い。筆者らは設計目的が高硬度化と低摩擦係数であることを念頭に、水素化テトラヘドラルアモルファスカーボン (ta-C:H 型) と称される組成領域の DLC を選択した。図2(b)に水素を含む DLC の構造模式図を示す。

2.3 ta-C:H 型 DLC の成膜方法

DLC の成膜条件として、被膜用ワークロールの焼き戻し条件や形状、寸法に鑑み、低温型 CVD 装置を使用した。図3に DLC 成膜に供した CVD 装置^{6,7)}の概要を示す。ワークロールは表面をウェット洗浄後、両端シャンク部がマスキングされ、成膜炉内回転ステージに直立させた状態で固定された。その後、炉内は高真空状態に置かれ、成膜が開始された。成膜は次の三段階で行われた。

- (1) 還元性ガス（アルゴンと水素）によるワークロール表面のスケール層除去工程
- (2) DLC とワークロール母材の間に配される金属炭化膜の形成工程
- (3) アセチレンガスを原料とした DLC 膜の形成工程

炉内の成膜温度は 200℃ 未満に抑え、ワークロールの装填と成膜完了後の取り外し時間を含め、上述の三段階工程は概ね6時間程度で行われた。

図4にワークロール表面の成膜構造として、ワークロール母材表面へ直接 DLC を成膜した場合とワークロール母材と DLC の間に中間層を配した場合の比較図を示す。一

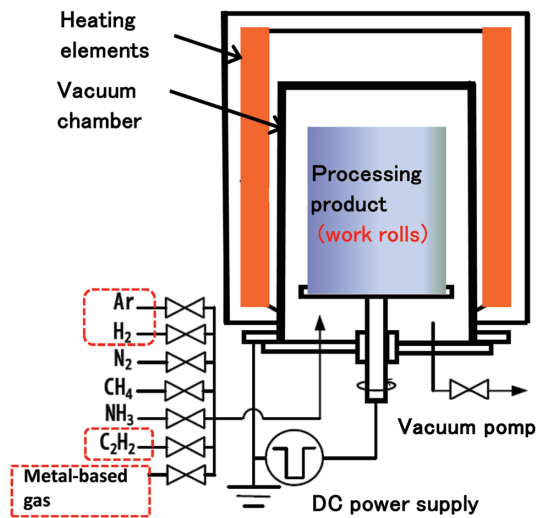


図3 DLC成膜に供したCVD装置の概要
CVD equipment for DLC film deposition

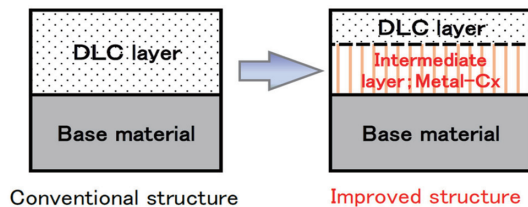


図4 ワークロール表面の成膜構造
Film formation structure of the work roll surface

般に、DLCは従来タイプの金属窒化膜や金属炭窒化膜よりも被膜母材界面の密着力が脆弱であり、成膜層上面に過度の応力が負荷された場合、容易に剥離することが知られている⁹⁾。本試作ではDLCと被膜母材の界面密着力を強化させる工夫として、DLCと被膜母材の双方に対して化学的親和性を有する金属炭化膜を中間層として設けた。なお、中間層には工具硬質膜機能を担わせる意図は無いため、膜厚は最大100nmに留めている。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 ワークロールとDLCの界面密着力に及ぼす金属炭化膜中間層の影響

金属炭化膜中間層をワークロール母材とDLCの接着界面に設けた結果、密着力の顕著な改善効果が認められた。図5に密着力に及ぼす金属炭化膜中間層の膜厚の影響を示す。密着力はスクラッチ試験法⁹⁾に拠るが、DLCの成膜層が一部あるいは完全にワークロール母材から剥離し、同母材表層の露出が確認された荷重を以て、密着力と定義した。中間層を設けない場合、密着力は30Nに留まり、DLCは硬質膜として十分な機能を発揮できない可能性がある。しかし、中間層の膜厚増加に伴って、密着力は増加し、中間層膜厚が100nmの場合、密着力は48Nに改善され、摺動上の問題が懸念されないレベルに至ることが判った。なお、中間層とDLCを含めた硬質膜の総膜厚は約1.5 μ mに制御

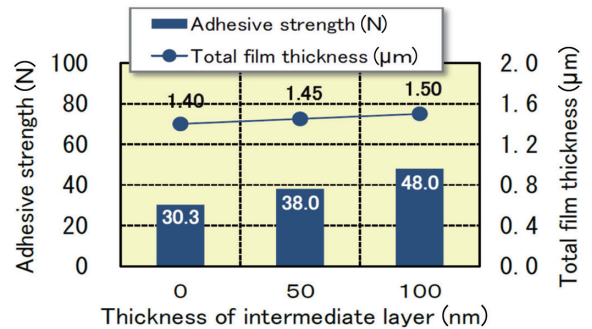


図5 中間層形成による密着力の改善効果
Improvement effect of the adhesive strength by intermediate layer

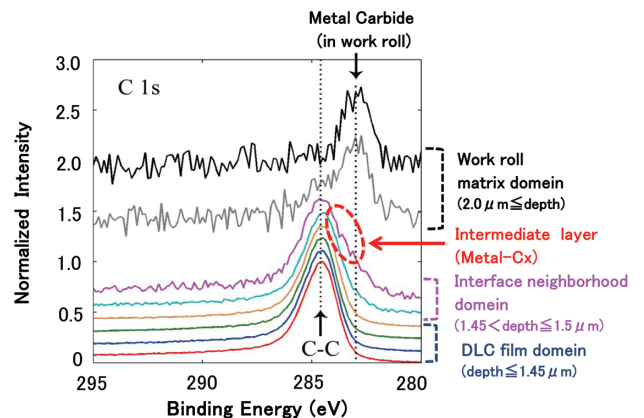


図6 XPSによる深さ方向の炭素1s軌道エネルギー解析結果
Carbon 1s orbital energy analysis result of the depth direction by XPS

された。

次に、金属炭化膜中間層の密着力への化学的寄与を探るべく、X線光電子分光法（XPS）に拠る炭素1s軌道電子スペクトルを測定した。図6に密着力が最も高値であった供試体、すなわち中間層厚みが100nmの場合の表面深さ方向の解析結果を示す。285eV付近は炭素・炭素結合に由来し、DLC層が当該値に相当する。一方、283eV付近は金属炭化物に由来し、本供試体では金属炭化膜中間層とワークロールに含まれる金属炭化物の析出粒子が当該値に相当する。金属炭化膜中間層の存在位置に相当する深さ1.45 μ mから1.50 μ m領域では、DLC層と金属炭化物の狭間に相当する283eVから285eV付近で両化合物層に由来する強度変動が認められた。当該挙動は金属炭化膜中間層がDLC層とワークロール母材の双方に対し、化学結合を有したためと見られる。これらの化学的結合がDLC層とワークロール母材層の接着界面で所謂、アンカー効果を生じさせた結果、密着力が改善されたと考えられた。

3.2 ワークロールへのDLC成膜結果

前項の金属炭化膜中間層の設計適正化を経て、冷間圧延試験に供するワークロールの表面にDLC成膜を実施した。図7にDLC成膜後のワークロール断面構造走査型電子顕

微鏡 (SEM) 写真を示す。写真中央部分が DLC 成膜層である。ワークロール表面に均一かつ均質に成膜層が形成され、ワークロール接着領域の緊密性も良好と見る。

図8に DLC 成膜後のワークロール外観写真を示す。圧延摺動部の全面にグレー光沢色調の DLC 層が成膜され、目視の結果、表面不良などの問題は特に認められなかった。なお、両端シャンク部分は成膜時にマスキングされるため、当該部分への成膜処理は施されていない。表2にワークロール表面へ成膜された DLC の性能を纏める。膜厚は $1.5\mu\text{m}$ で工具硬質保護膜として十分な値である。算術平均粗さや摩擦係数は十分に小さく、DLC の所期物性を満足するレベルにある。密着力は 48N を示し、高荷重圧延試験にも抗する機械強度であることを確認した。DLC 成膜層内部の機械強度はナノインデンテーション法¹⁰⁾に拠り、成膜層表面から深さ $1\mu\text{m}$ 部位のナノ硬度とヤング率を測定した結果、十分な硬質膜機能を有することが判明した。

3.3 DLC 成膜層が施されたワークロールによる冷間圧延試験結果

DLC 成膜層が硬質膜として施されたワークロールを用いて冷間圧延試験を進めた。冷間圧延機は新日鐵住金(株)直

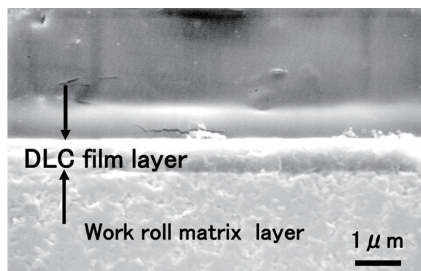


図7 ワークロール断面構造 SEM 写真
SEM microphotograph of the work roll sectional structure

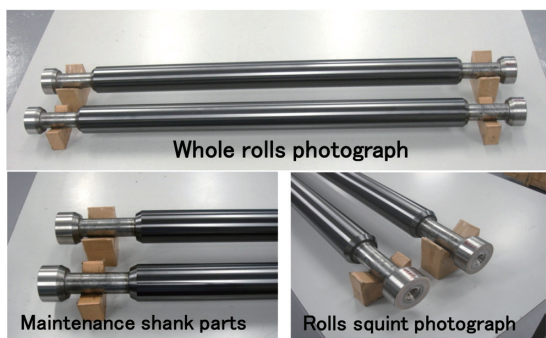


図8 DLC 成膜後のワークロール外観写真
Work rolls appearance photograph after the DLC film deposition

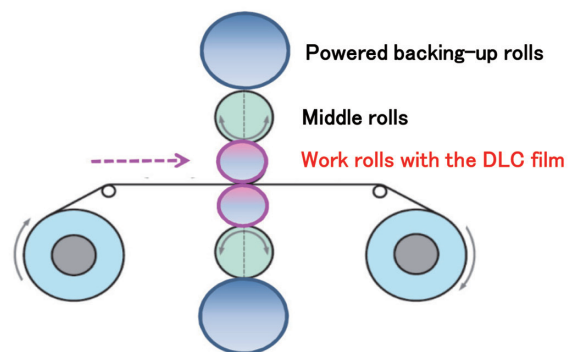
江津製造所の6段式精密冷間圧延機を使用し、被圧延試験材として純ニッケル箔を圧延した。図9(a)に冷間圧延機の装置外観、図9(b)に冷間圧延機内部のロール構成図を示す。圧延開始前の寸法が、 0.193mm 厚 $\times$ 610mm 幅の純ニッケル材を用意し、これを圧延速度 $20\text{m}/\text{分}$ 、目標荷重 100ton にて、板厚 0.10mm に制御されるまで圧延を行った。

図10に全長 300m の純ニッケル箔を冷間圧延した際の板厚変化量と圧延荷重プロファイルを示す。入側板厚から出側板厚は圧下率換算で 50% 近くに及ぶが、本圧延試験では1回の圧延で所定の板厚に制御されることが判った。図11に冷間圧延試験後のワークロールとニッケル箔の表面状態を示す。表面改質処理が施されない従来ワークロールで同様の圧延試験を行った場合、ワークロール摺動部位には明らかな凝着層の形成が確認されたのに対し、DLC 成膜層が施された改良ワークロールでは圧延試験前後で特に大きな表面性状変化は認められなかった。また、圧延された純ニッケル箔の形状や表面状態に問題無く、DLC 成膜層が施されたことによる工具機能改善効果が得られたと判断される。

図12に DLC 成膜層が施された改良ワークロール、表面



(a) Precision cold-rolling mill for finish rolling of thin steel sheets



(b) Rolls constitution of the precision cold-rolling mill

図9 圧延試験に使用した冷間圧延機
Cold-rolling mill used for a rolling examination

表2 ワークロール表面へ成膜された DLC の性能
Characteristics of DLC film on work rolls

Color tone	Film thickness	Surface roughness	Friction coefficient	Adhesive strength	Nano-indentation		Insulation resistance
					Hardness	Young's modulus	
Gray	$1.5\mu\text{m}$	0.046	0.130	48N	20GPa	190GPa	$\geq 1\text{M}\Omega\text{-cm}$

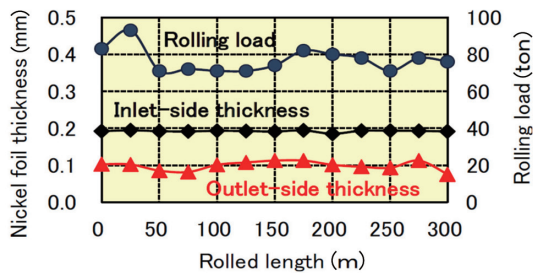


図10 ニッケル箔圧延後の入側，出側の板厚変化
Thickness amount of change of the nickel foil in the rolling process

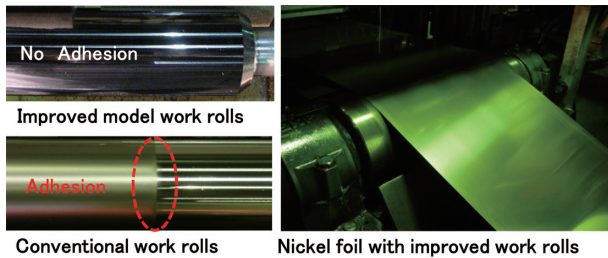


図11 冷間圧延試験後のワークロールとニッケル箔の表面状態

Surface state of the work rolls and the nickel foil after the cold-rolling examination

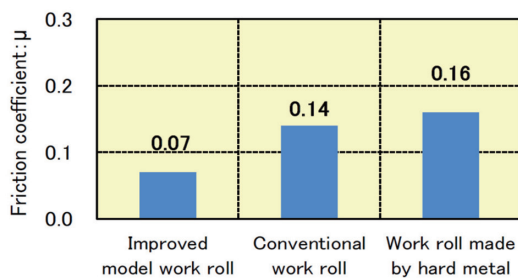


図12 各種ワークロールの圧延解析結果
Analysis results of the friction coefficient of the work rolls

改質処理が施されない従来ワークロールならびに超硬合金焼結体製ワークロールで前記圧延試験を行った場合の摩擦係数の比較を示す。摩擦係数はワークロールへの押し付け力と摩擦力から計算される圧延解析に基づく。DLC 成膜層が施された改良ワークロールの摩擦係数は他のロールと比べて、低位に抑えられることが判った。摩擦係数の低さによる圧延摺動面の高潤滑性能が凝着抑制のみならず、高能率圧延に寄与したことが考えられた。

4. 結 言

これまでは比較的小型の鋼材製造工具への適用が中心であったセラミックスドライコーティング技術の拡大と展開を図るべく、長尺寸法から成る冷間圧延ワークロールにDLC 硬質膜を施した結果、凝着や摩耗などの工具表面基本課題の改善に向けた所期指針を得ることができた。今後、本報技術に基づき試作された工具の耐久性などを確認すると共に、成膜組成や成膜方法のさらなる検討による工具機

能向上とコストパフォーマンス改善を推し進める方針である。

謝 辞

ワークロールへの硬質膜形成に際しては、(株)オンワード技研ならびに千代田交易(株)の関係各位に多大なるご助力を賜りましたこと、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 池永勝：熱処理. 51 (1), 4 (2011)
- 2) 河田一喜：素形材. 48 (6), 53 (2007)
- 3) Ferrari, A. C., Robertson, J.: Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (362), 2477 (2004)
- 4) 中東孝浩：事例で学ぶ DLC 成膜技術. 初版. 東京, 日刊工業新聞社, 2003, p.114
- 5) 赤理孝一郎, 岩村栄治：R&D Kobe Steel Engineering Reports. 50 (2), 2 (2000)
- 6) Tarayama, N.: J. Plasma Fusion Res. 87 (8), 548 (2011)
- 7) 河田一喜：表面技術. 53 (11), 732 (2002)
- 8) 淵上健児 ほか：石川島播磨技報. 43 (4), 109 (2003)
- 9) Hintermann, H. E.: J. Vac. Sci. Technol. B2 (4), 816 (1984)
- 10) 中上明光, 川上信之：R&D Kobe Steel Engineering Reports. 52 (2), 74 (2002)



神田 修 Osamu KANDA
先端技術研究所 基盤メタラジー研究部
主幹研究員
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



千田麗太 Reita CHIDA
直江津製造所 製造部 技術室



奥井利行 Toshiyuki OKUI
鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部
上席主幹研究員



黒田篤彦 Atsuhiko KURODA
チタン・特殊ステンレス事業部
チタン・特殊ステンレス技術部
上席主幹(部長格) 工学博士