

Cr 注入軟鋼の摩擦, 硬さと注入した Cr の深さ分布

岩木 正哉, 吉田 清太

理化学研究所 〒351 埼玉県和光市広沢 2-1

(1981年6月5日受理)

Friction, Hardness and Depth Profiles of Chromium Implanted Mild Steel

Masaya Iwaki and Kiyota Yoshida

The Institute of Physical and Chemical Research, Hirosawa 2-1, Wako, Saitama, 351

(Received June 5, 1981)

A study has been made of the friction and hardness of chromium implanted mild steel. Ion implantation was performed with doses of $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm² at 50~150 keV. energies The friction coefficients and the Vickers hardness of Cr-implanted specimens were measured with a Bowden-Leben type friction testing machine and a micro-Vickers hardness tester, respectively. All tests were carried out at atmospheric room temperature. The friction coefficients had a tendency to decrease as the Cr fluence increased, but were independent of the acceleration energy. As the dose increased, the Vickers hardness increased at a lower normal load than 10 gf. Concentration profiles of Cr were measured by secondary ion mass analysis in order to investigate the surface layer depth which contributes to friction and hardness properties. The Cr profiles showed abnormally high concentrations of oxidized chromium down to 200 Å from the surface, not predicted by the range theory, and which are supposed to cause a decrease in the friction coefficients and an increase in the hardness.

1. はじめに

加速したイオンを固体材料の表面層に添加して表面層の特性を変えるイオン注入法は, 半導体素子作成における不純物ドーピング技術として, シリコンにおいてはすでに確立されてきている¹⁾。この方法を金属材料の表面層改質に使用するという試みは, すでに 1970 年代初頭から行われていた^{2,3)}。

金属へのイオン注入に関する研究は, 注入材の物理的性質をはじめとして, 機械的性質, 化学的性質における基礎的研究から応用的研究にいたるまで広範囲にわたって行われている⁴⁾。なかでも鉄鋼への窒素イオンの注入に関しては, 工具鋼に应用され, 耐摩耗性における実用試験においては良好な結果が得られている⁵⁾。これは鉄の窒化層が形成された結果であると考えられている。しかし, 酸性の酢酸系溶液中での電気化学的性質において

は未注入試料とほぼ同様な性質がみられ, 窒素注入によって電気化学的特性の大きな変化は認められなかった⁶⁾。また, 高温酸化においても良好な結果は得られていないようである⁷⁾。

一方, 代表的合金であるステンレスと注入鉄との比較をする上で重要な Cr のイオン注入については, Ashworth らによって古くから調べられている。彼らは, 酢酸系中性溶液中における電気化学的性質を調べ, Cr 注入鉄は不活性化することを示した⁷⁾。また, McCafferty らはベアリングへ Cr をイオン注入し, Cl を含む油を用いて耐食性試験を行っている⁸⁾。われわれも Cr 注入鉄の電気化学的性質について報告してきた^{9,10)}。その結果, 150 keV, 1×10^{17} Cr/cm² 注入した鉄は Fe-18%Cr と同様な性質を示した。しかし, Cr 注入鉄の摩擦現象や硬さについての報告はみあたらない。

ここでは, 軟鋼へ Cr を種々の注入条件でイオン注入

し、ビッカース硬さや摩擦係数の変化量の測定結果について述べる。さらに、これらの結果と Ni, Cu を注入した場合¹¹⁾を比較して Cr のイオン注入効果について検討する。また二次イオン質量分析法で測定した注入イオン分布とこれらの性質の関係について述べる。

2. 実験方法

2.1 試料作成

イオン注入に使用した試料は市販の軟鋼 (SPCC) である。この試料の不純物については参考文献 12) を参照されたい。注入前に試料をシリコンカーバイド、 2μ アルミナを用いたバフ研磨で仕上げ、トリクレン中で超音波洗浄した。

イオン注入は理研 200 kV 注入装置を用いた¹³⁾。注入条件は加速電圧 50, 100, 150 kV, 注入量 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, イオン電流密度 $1 \sim 2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。注入中の基板温度はイオンビーム自身により室温から数百度に上昇した。注入中の真空度は約 1×10^{-8} Torr であった。なお、摩擦係数の測定における関係から、すなわち、注入面と未注入面を区別するために試験片の半分をアルミ箔でマスクして注入している。

2.2 摩擦係数の測定

摩擦係数の測定には、Fig. 1 に示すような Bowden-Leben 型の摩擦試験機を用いた。注入材の相手材は、注入材よりも強い炭素鋼 (S 45 C) 棒で、その先端は半径 2 mm の半球に仕上げたものである。使用した荷重は主に 60, 120, 180 gf であり、すべり速度は 2.7 mm/s で一定とした。摩擦力は棒を支える板バネの変位を歪みゲージにより測定した。イオン注入による摩擦係数への明確な変化を得るために、棒と試料の接触部分を未注入領域から注入領域へ向って連続的に滑らせた。なお、以上の摩擦試験は大気中、室温、無潤滑下で行った。

2.3 硬さの測定

ビッカース硬さの測定にはデジタル計測顕微鏡 (赤

石製作所 DME) 付極軽荷重微小硬度計 (赤石製作所 MVK-1) を用いた。測定に使用した荷重は 1.5, 3, 6, 11, 21 gf であり、加重速度は 0.034 mm/s であった。荷重をかけた時間は 15 秒である。なお、硬さへのイオン注入効果を明らかにするために、硬さの測定はできるだけ近い注入領域、未注入領域で行った。

2.4 注入イオン分布の測定

分布測定には二次イオン質量分析装置 (Commonwealth Scientific 社製, ISMA) を用いた¹⁴⁾。加速電圧は約 7 kV であり、ビーム電流は 30 μA である。注入イオン分布における濃度は、測定した母材元素の鉄 (M_{Fe}) と注入したイオン種 (M_{I}) の二次イオンの相対電流比 ($\text{M}_{\text{I}}^+/\text{M}_{\text{Fe}}^+$) によって表示した。また、深さは最終深さを荒さ計、または、干渉顕微鏡で測定し、スパッタ時間の配分によって各深さを決定した。通常のスパッタ率は 20~30 $\text{\AA}/\text{min}$ であった。

3. 実験結果

3.1 摩擦特性

Fig. 2 に荷重 120 gf で未注入領域から Cr 注入 ($1 \times 10^{16} \text{ Cr}/\text{cm}^2$, 100 keV) 領域にかけて滑らせた時の摩擦トレースの例を示す。縦軸は摩擦力で横軸は滑らせた時間では滑り距離に対応している。試料の摩擦トラックスは肉眼でみえるキズを発生しているが、摩擦トレースは Cr 注入によって摩擦力は減少し、また、Stick-slip 効果もわずかに減少することを示している。この試料における摩擦力と荷重とは 60~180 gf の荷重範囲で直線関係にあり、この傾きが摩擦係数 (μ) である。得られた未注入属の摩擦係数 (μ_u) は 0.56 であり、Cr 注入属の摩擦係数 (μ_i) は 0.46 である。

未注入金属の μ_u が試料によって 0.5 から 0.6 に変動するため、摩擦係数の相対変化量 ($\Delta\mu$) を次のように定義した。

$$\Delta\mu = (\mu_i - \mu_u) / \mu_u$$

種々の注入量、加速電圧で注入した試料の $\Delta\mu$ を Fig. 3 に示す。Cr 注入材における $\Delta\mu$ は Cr の注入量の増加とともに減少するが、加速電圧による影響はあまり明らかではない。

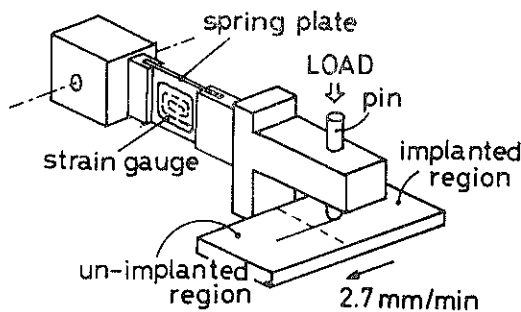


Fig. 1 Bowden-Leben type friction testing machine.



Fig. 2 Friction trace for specimens with $1 \times 10^{16} \text{ Cr}/\text{cm}^2$ at 100 keV. The applied load is 120 gf.

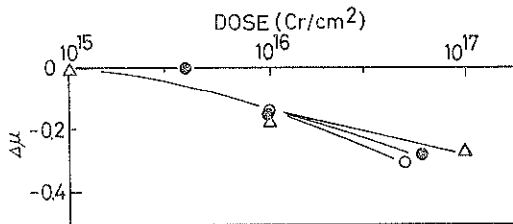


Fig. 3 Relative change in friction ($\Delta\mu$) as a function of dose in the case of Cr implantation. Acceleration energies were 50($\circ$), 100($\bullet$) and 150 keV ($\triangle$).

3.2 硬 さ

Fig. 4 に 150 keV 種々の注入量で Cr をイオン注入した軟鋼の硬さに関する荷重依存性を示す。未注入材においても高荷重のときよりも低荷重側で硬くなっている。この表面硬化の原因は、表面の加工層の効果によるものであると考えられる。なお、1 kgf のピッカース硬さは 110 kg/mm² 以下であった。

未注入材と注入材の硬さの違いは低荷重側で明瞭であり、11 gf 以上の荷重では認められない。荷重約 10 gf でピッカース硬さ 180 程度のとき圧痕の深さは約 1.5 μ m であり、これは注入層の 10 倍の深さに対応する。荷重 1.5 gf の時には Cr 注入材は未注入材に比べ 50% 以上硬くなっている。このときの圧痕の深さは約 0.3 μ m であり、これは注入層の 3 倍程度である。このため、実際の表面硬さはさらに大きくなっていると考えら

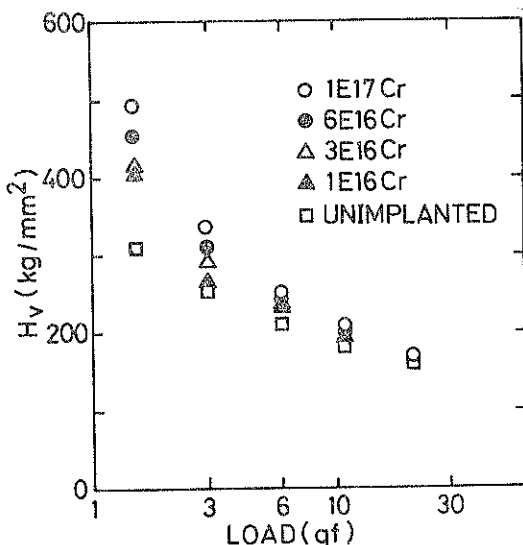


Fig. 4 Vickers hardness as a function of normal load on Cr implanted and un-implanted regions. Ion implantation was made with 10^{16} (1 E 16)~ 10^{17} /cm²(1 E 17) at 150 keV.

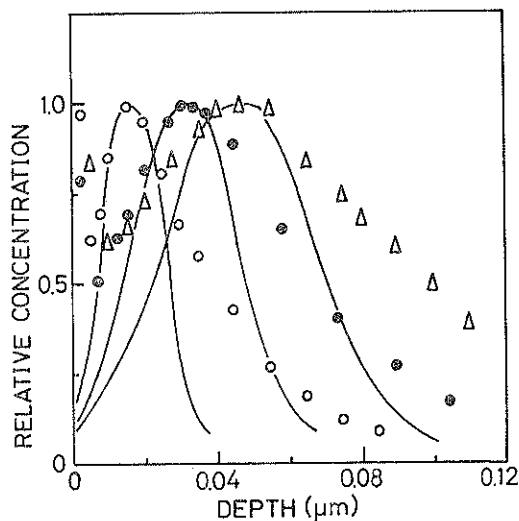


Fig. 5 Concentration profiles of Cr implanted in iron with 5×10^{15} /cm² at 50 keV($\circ$), with 10^{16} /cm² at 100 keV($\bullet$) and with 1.5×10^{16} /cm² at 150 keV($\triangle$).

れる。この硬さの増加傾向は注入量の増加とともに大きくなっている。この硬さの増加傾向は摩擦係数の減少と対応している。

3.3 注入した Cr の分布

Fig. 5 に軟鋼へイオン注入した Cr の深さ濃度分布を示す。注入条件は 50 keV で 5×10^{15} /cm², 100 keV で 1×10^{16} /cm², 150 keV で 1.5×10^{16} /cm² である。これらの条件における各加速電圧における各注入量の選択は、注入中のスパッタリング効果が無視でき、また、最大濃度がほぼ等しくなるように行った。濃度は母材の鉄の二次イオン電流に対する Cr の電流比として求め、最大濃度を 1 として相対的に表示した。図中の実線は飛程理論から計算される分布を示す¹⁵⁾。

Cr の分布の特色は二つのピークをもつことである。第一のピークは表面近傍にあり、このピークは飛程理論では予測されないものである。また、濃化の度合は加速エネルギーの明瞭な依存性がみられない。この表面濃化層にある Cr は光電子分光法で状態分析した結果、酸化した状態であることがわかった。第二のピークは飛程理論で予測される深さにある。

第二のピークより深い領域において Cr は飛程理論で予測されるよりも深くまで侵入している。このような深い侵入は鉄へイオン注入した Ni や Cu でも認められた現象である¹²⁾。この現象はイオン注入によって発生する格子欠陥とイオンビーム電流による温度上昇によって引き起こされる増速拡散であると思われる。

4. 検 討

4.1 摩擦係数と硬さについて

Cr イオンの注入によって軟鋼の摩擦係数は減少し、一方、硬さは増加した。この摩擦係数と硬さとの関係は、一般には、Bowden の近似式として、次式のように示される¹⁶⁾。

$$\mu = F/P = A_r \tau / A_r p = \tau / p$$

ここに、 μ =摩擦係数、 F =摩擦力、 P =荷重、 A_r =実接触面積、 τ =凝着部のせん断強さ、 p =降伏圧力である。この式が示すように、摩擦係数は接触している二つの物質において、弱い方の材料のせん断強さを金属の降伏圧力で割ったものとして表現される。なお、本実験における弱い方の材料とは注入材として用いた軟鋼と考えられる。この式における降伏圧力は硬さで近似できるから、硬さの増加は摩擦係数の減少を導びくことになる。一方、せん断強さが小さくなくても、摩擦係数の減少をおこすことになる。Hartley らは、Sn を注入した鉄において摩擦係数の低下の原因を弱い酸化膜形成によるせん断強さの減少によるものであると提唱している¹⁷⁾。しかしながら、Cr 注入では明らかにピッカース硬さの増加がみられたため、摩擦係数の減少はせん断強さの減少によるものではなく、硬さの増加によって起ると考えられる。

Fig. 6 は Ni, Cu 注入材のように摩擦係数を増加させ

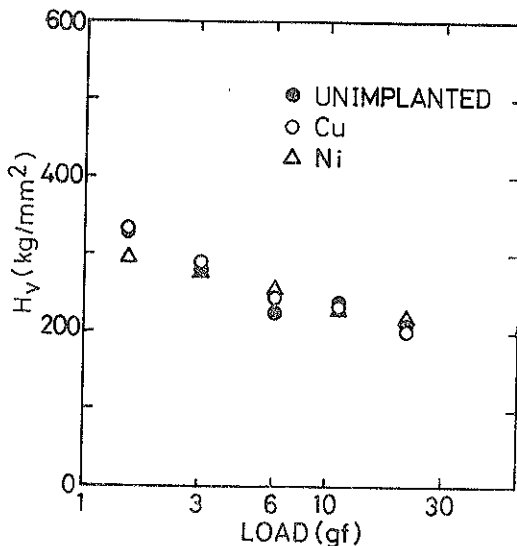


Fig. 6 Vickers hardness as a function of normal load in the case of Cu and Ni implantations. Ion implantation was carried out with 10^{17} Cu/cm² at 150 keV and with 6×10^{16} Ni/cm² at 100 keV.

るものについての硬さの荷重依存性を示す。Cu, Ni のイオン注入は 1×10^{17} Cu/cm² (150 keV), 6×10^{16} Ni/cm² (100 keV) で行った。注入材は未注入材とほぼ同じピッカース硬さを示し、Ni, Cu イオン注入による硬さへの効果は認められなかった。また、Cu を注入した S25C の硬さを注入層の横方向から測定した結果、明らかに注入層寄りの硬さは低下していることがわかった。したがってごく薄い表面層のやわらかい層は、表面からの硬さ測定ではバルクの硬さの影響が大きく、注入層の硬さ測定は困難であることを示している。ともかく、注入層の摩擦特性には、注入層の硬さが大きく影響していると考えられる。

4.2 摩擦、硬さ特性と深さ分布

Cr 注入材の摩擦係数は前述したように母材に比べ減少し、この変化量は注入量の増加とともに大きくなるが、加速電圧依存性についてはあまり明瞭ではない。加速電圧に対する依存性が弱いという現象は摩擦係数を増加させる Cu 注入の場合と大きく異なっている。すなわち、Cu 注入材においては、摩擦係数の増加は注入量の増加とともに、また加速電圧の減少とともに大きくなっている¹¹⁾。この違いは、注入したイオンの分布に明瞭に見受けられる。注入した Cu の分布は、ほぼガウス分布を示し、また、Cu は単体の状態で存在していた。しかし、Cr の注入イオン分布は Cr の表面濃化を示し、かつ、酸化した状態で存在していた。したがって、Cr 注入材における摩擦係数の減少や硬さの増加は、表面に濃化し、酸化した状態の Cr が引き起していると考えられる。

Cr の表面濃化現象を調べるために、注入イオン分布の前処理依存性について検討した。前処理した試料はバフ研磨のみのもの、さらにこの試料を純化した H₂ 中で 700~750°C、2 時間の熱処理をしたもの、これをさらに 5% HF + H₂O₂ で 10 秒間化学エッチしたものである。イオン注入は、これらの 3 種の試料を並べ、150 keV、 5×10^{16} Cr/cm² で行った。注入イオン分布の測定結果を Fig. 7 に示す。試料表面の色が異なっていることから表面酸化膜の形態がかなり異なっていると考えられたが、これらの試料の Cr の分布はかなり良く一致している。

また、注入イオン分布の注入量依存性についても調べた。注入電圧は 150 keV で、注入量は 1.5×10^{16} , 6×10^{16} , 1×10^{17} /cm² の 3 種類である。これらの注入イオン分布を Fig. 8 に示す。図から明らかなように濃化現象自体は、注入量に関係なく起っているが、濃化層に存在する Cr の量は高注入量ほど多い。

以上のように、酸化した Cr 濃化層形成の度合は、注

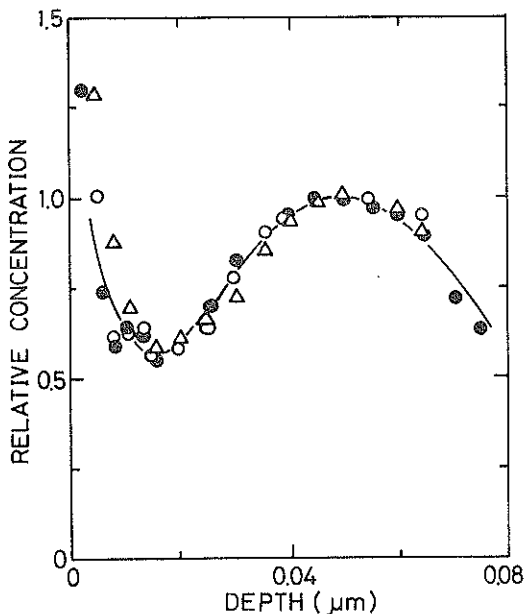


Fig. 7 Concentration profiles of Cr implanted specimens which were treated variously before implantation.

- △; mechanical polishing by a buffing wheel, A
- ; annealing the specimen, A, in H_2 atmosphere, B
- ; chemical etching the specimen, B, in 5% HF + H_2O_2

入量に依存し、加速エネルギーの明瞭な依存性はみられない。この傾向は摩擦係数の減少傾向と対応している。したがって、摩擦係数の減少は、注入表面層 200 Å 程度に形成される酸化した Cr の濃化層によって起されると思われる。

5. 結 び

軟鋼板へ Cr をイオン注入し、その摩擦係数を Bowden-Leben 型摩擦試験機で測定し、また、その硬さを超軽荷重ピッカース硬度計で測定した。Cr のイオン注入は 50, 100, 150 keV の加速エネルギー、 $10^{15} \sim 10^{17}$ Cr/cm² の注入量で行った。これらの試料の摩擦特性と硬さ特性を注入した Cr の分布と比較し検討した。これらの結果をまとめると次のようになる。

- (1) Cr の分布は飛程理論で予測される深さと表面近傍の二カ所にピークをもつ。
- (2) 表面近傍のピークは注入量に依存し、加速エネルギーには依存しない。また、濃化層の Cr は酸化している。
- (3) Cr 注入によって摩擦係数は減少し、その減少

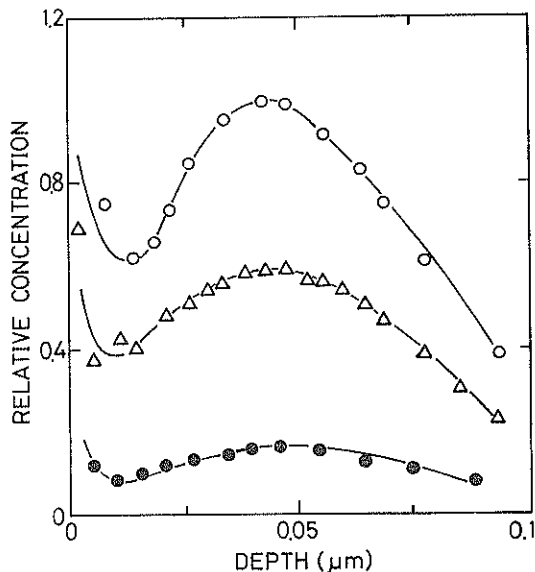


Fig. 8 Concentration profiles of Cr implanted iron with doses of 1.5×10^{16} (●), 6×10^{16} (△) and 1×10^{17} /cm² (○) at 150 keV.

量は注入量の増加とともに大きくなる。また、この性質は明瞭な加速エネルギー依存性を示さなかった。

- (4) Cr 注入によって表面層は硬くなり、硬さの増量は注入量の増加とともに増大する。

以上の結果より Cr 注入による摩擦係数の減少や硬さの増加は表面から 200 Å の間に存在する濃化した Cr の酸化状態が起していると考えられる。

文 献

- 1) 難波進編著: イオン注入技術 (エレクトロニクス技術全書 8) 工業調査会 (1975).
- 2) S. T. Picraux, E. P. EerNisse and F. L. Vook: *Applications of Ion Beams to Metals*, Plenum Press, New York (1973).
- 3) J. F. Ziegler: *New Uses of Ion Accelerators*, Plenum Press, New York (1975).
- 4) J. K. Hirvonen: *Ion Implantation*, Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 18, Academic Press, New York (1980).
- 5) G. Dearnaley: *Materials in Engineering Applications* 1 (1978) 28.
- 6) K. Takahashi, Y. Okabe and M. Iwaki: *Nucl. Instrum. & Methods*, **182** (1981) 1009.
- 7) V. Ashworth, D. Baxter, W. A. Grant and R. P. M. Procter: *Corros. Sci.* **16** (1976) 775.
- 8) E. McCafferty, G. K. Hubler and J. K. Hirvonen: *Proc. of the 1978 Tri-Service Conf. on Corrosion* (eds. M. Levy and J. Brown) Metals and Ceramics Information Center, Ohio (1979) 435.

- 9) Y. Okabe, M. Iwaki, K. Takahashi, H. Hayashi, S. Namba and K. Yoshida: *Surf. Sci.* **86**(1979) 257.
- 10) 岡部芳雄, 岩本正哉, 高橋勝緒: *真空* **23** (1980) 438.
- 11) M. Iwaki, H. Hayashi, A. Kohno and K. Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 31.
- 12) M. Iwaki, S. Namba, K. Yoshida, N. Soda, T. Sato and K. Yukawa: *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 1089.
- 13) 岩本正哉, 河野彰夫, 曾田範宗: *潤滑* **24** (1979) 353.
- 14) 岩本正哉: *アイオニクス* **30** (1978) 10.
- 15) J. Lindhard, M. Scharff and H.F. Schiott: *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.* **33** (1963) 14.
- 16) F.P. Bowden and D. Tabor: *The Friction and Lubrication of Solids* (Oxford University Press, Pt II, 1963).
- 17) N.E.W. Hartley, G. Dearnaley and J.F. Turner: *Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials*, (ed. B.L. Crowder) Plenum Press, New York (1973) 423.