

表面拡散法による表面改質技術とその応用

中 田 一 博, 松 田 福 久

溶接学会誌 第 56 卷 第 6 号 別刷

昭和 62 年 9 月

1987年9月

技術資料

既存材料の新素材化シリーズ

表面拡散法による表面改質技術とその応用*

中 田 一 博**, 松 田 福 久**

Surface Modification Techniques by Surface Diffusion Processes and Their Applications*

by Kazuhiro Nakata** and Fukuhisa Matsuda**

キーワード：表面改質，表面拡散浸透法，表面硬化処理，窒化，浸炭，硼化

1. はじめに

炭素鋼，低～高合金鋼を中心とした機械構造用材料の表面硬化，耐摩耗性，耐焼付性等を目的とした，いわゆるトライボロジー分野での表面改質処理の大部分は古くから知られている浸炭，窒化，ボロン化（硼化）処理で行われている。しかし，これらの処理法においても，経済性，表面改質層の特性の向上，また新しい素材の出現等に対応するために，次々と新しい技術が開発されて来ている。ここでは，現在最も注目されている最新の処理技術について述べる。

2. 表面拡散（浸透）法 （窒化，浸炭，ボロン化）の現状

表面拡散法は材料表面より，窒素（N），炭素（C），ボロン（B）等を拡散浸透させ，これらの化合物層，化合物析出層，固溶体層を材料表面に形成させるものである。このため，形成層の耐剥離性などは CVD，PVD 法

の薄膜コーティング法よりも一般的には優れている。また形成層の厚さは数十 μm から数 mm までであり，上述の薄膜コーティング法と肉盛等の厚膜コーティング法との中間に位置するものである。表 1 はこれら表面拡散法の各種処理方式，各種材料への適用性に関する研究・応用状況を示す。処理法ではボロン化の実用化，処理方式ではプラズマ放電方式化，材料的には非鉄金属への適用が今後の検討分野であり，また発展分野と思われる。表 2 に各種金属材料の表面硬化の可能性を示す。ほとんどの金属は合金化等の方法により表面拡散法で表面硬化が可能である。アルミニウム（Al）は研究室レベルでは特殊な前処理を行うことにより後述のプラズマイオン窒化法で硬化できると報告されている¹⁾が，工業的にはまだ困難なようである。

3. プラズマ（イオン）窒化法

図 1 にプラズマ窒化の原理（鉄鋼を対象）を，図 2 にその装置略図を示す。1～10 Torr の $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガ

表 1 浸炭，窒化，ボロン化の各処理方式と各種材料への適用性に関する研究・応用状況

処理法	処 理 方 式				材 料			
	固体 (粉末)	塩 浴	ガ ス	プラズマ	鉄 鋼	特 殊 鋼 (ステンレス鋼)	Ni, Co 基 合 金	非鉄金属
浸 炭	△	◎ △	◎ △	○ △	◎ △	×	×	△
窒 化	—	◎ △	◎ △	◎ △	◎ △	○ △	△	○ △
ボロン化	△	○ △	△	△	○ △	△	△	△

◎：実用化，○：一部実用化，△：十分な研究有，△：研究不十分，
×：研究・実用化ほとんど無

*原稿受付 昭和61年10月9日
**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member,
Osaka University, Welding Research
Institute

表2 窒化, 浸炭, ボロン化法による各種金属材料の表面硬化の可能性

Base materials		Diffusion coating process for surface hardening		
		Nitriding	Carburizing	Boronizing
Steel and Ferro materials		○	○	○
Non-Ferrous material	Reactive and Refractory metals (IVa, Va, VIa groups)	○	○	○
	VIII group metals (Ni, Co)	× (○)	× (-)	○
	Ib group metals (Au, Ag, Cu)	× (○)	× (-)	× (○)
	Al	× (×)	× (-)	× (×)

○: Possible, ×: Impossible, -: Not determined
(): In case of alloying of special element to base metal

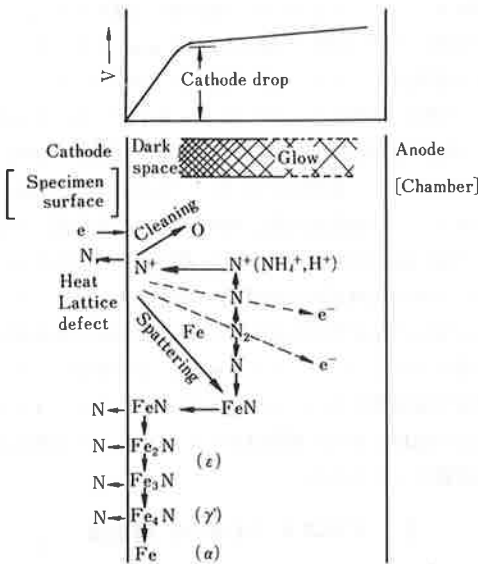


図1 プラズマ窒化法による窒化機構の説明図

ス中で被処理物を陰極, 真空容器壁を陽極として数百ボルトの直流電圧を印加し, この間に異常グロー放電を発生させる。イオン化された N^+ , NH_4^+ ($i=1\sim5$) は陰極降下部で加速されて試料表面に衝突し, そこで窒素の伝達を行うとともに, イオンのスパッタリング作用により試料表面からたたき出された鉄原子はプラズマ中の窒素と結合して FeN を形成し, 再び試料表面に吸着されたのち, 順次低次の窒化物に変化しながら窒化が進行するといわれている²⁾。またイオンの衝突により試料が直接加熱されるため, ヒーター等の加熱装置は不要であり, さらにそのスパッタリング作用により表面清浄化が行われるため, ステンレス鋼等の表面不動態皮膜も簡単に除去される。表3³⁾に従来窒化法との比較を示す。本法では従来法に比して, 脱公害, 省エネルギー, 試料の変形

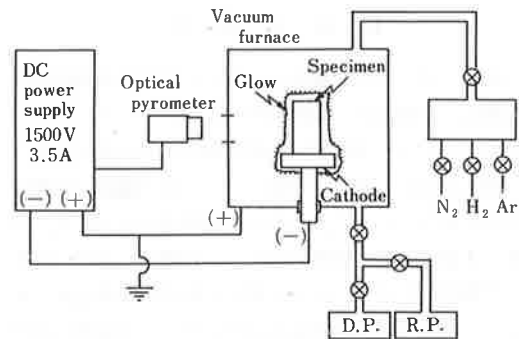


図2 プラズマ窒化装置概略図例

が小さい等の優れた点が多い。表4⁴⁾に代表的な材料のプラズマ窒化後の表面硬化状況を示す。鉄鋼やステンレス鋼では $Fe-N$ 系における $\alpha + \gamma' - Fe_4N$ 共析温度(590℃)以下で処理されるが, 高融点金属や Ni, Co 基合金ではより高温での処理が適している。また雰囲気中の還元作用のために水素が10~50%程度混合されるが, チタンなどのように水素脆化を示す材料では純 N_2 中で行う必要がある。表5⁵⁾は代表的なプラズマ窒化適用部品を示す。特殊用途としてチタンでは窒化チタン (TiN) による黄金着色化による装飾品への適用例がある。

4. プラズマ (イオン) 浸炭

浸炭法においてもプラズマ放電方式のプラズマ浸炭法が最近開発されて来ている。基本的にはプラズマ窒化法と同一原理であり, プロパン (C_3H_8) ガスが主に使用される。しかし, 処理温度が950℃前後と高いため試料加熱用補助ヒーターが必要である。表6⁶⁾に従来法との比較を示す。従来法に比して, 経済性, スリット・細孔内の浸炭性, 小さな変形, スケーリングの発生防止等で優れている。浸炭法は本来鉄鋼の高炭素マルテンサイト

表 3 各種窒化法の比較³⁾

		プラズマ窒化法	塩浴窒化法	ガス軟窒化法	ガス窒化法
原 理	温度	真空炉内でグロー放電を起こさせ、N ₂ 、H ₂ および他のガスの単独または混合ガスの雰囲気中で窒素を拡散させる。アンモニアガスの場合 2 NH ₃ → N ₂ + 3 H ₂	XCN, XCNO, X ₂ CO ₂ (X: アルカリ金属) 浴中での反応による N, C の拡散 (例) air 2 XCNO + O ₂ → 2 XCNO 熱分解 2 XCNO → CO + 2 N + X ₂ 2 CO → C + CO ₂	RX ガス50%, NH ₃ ガス50%の雰囲気中でN, Cを鋼に拡散させる。 2 NH ₃ → 2 N + 3 H ₂ 2 CO → C + CO ₂	NH ₃ ガス雰囲気中でNを拡散させ、親窒素元素と窒化物をつくる。 2 NH ₃ → 2 N + 3 H ₂
	適用鋼種	全鋼種	全鋼種	全鋼種	窒化鋼
処 理 条 件	温度	350~570°C(一般)	560~580°C	560~580°C	500~540°C
	時間	放電現象により自然15 min~20 h(一般)	外部電気加熱15 min~3 h(一般)	外部電気加熱15 min~6 h(一般)	外部電気加熱40~100 h(一般)
条 件	窒化剤	N ₂ , H ₂ , 浸炭性の単独または混合ガス	XCN, XCNO (X: アルカリ金属)	RX ガス, NH ₃ ガス	NH ₃ ガス
	部分窒化	非常に容易	難	難	難
管 理	放電電圧、電流	容易	ソルト組成、ソルトの分析 やや難	NH ₃ の分解度、露点 普通	NH ₃ の分解度普通
	ひずみ	極小	小	比較的小さい	若干あり
公 害	処理後洗浄	不要	安全実施要	要	不要
	排水、油処理	不要	要	要	不要
作 業 環 境	有害物質	まったくなし	廃ソルト	燃焼ガス	燃焼ガス
	作業環境	非常によい	よくない	普通	普通
ポ ー ラ ス	ボ ー ラ ス	まったくなし	出やすい	出る可能性あり	なし
	最表面層の単相化	r', ε の単相化可能	不可	不可	不可
消 費 量	(1)ガス, (2)塩浴電力	(1): 極少 中	(2): 普通 多	(1): 多 多	(1): 多 多

表 4 各種金属材料のプラズマ窒化後の表面硬化状況⁴⁾

材 料	処 理 条 件 温度×時間×圧力×ガス (°C) (h) (Torr)	硬 さ (Hv)			硬化層厚さ (μm)
		表面硬さ (Hv _s)	母相硬さ (Hv _B)	硬化率 (Hv _s /Hv _B)	
非 鉄 金 属	Ti Ti 6 Al 4 V V Mo 900×1×6×(Pure N ₂)	850	190	4.5	20
		860	330	2.6	≤20
		600	260	2.3	200
		1020	280	3.6	10
鉄 鋼	S 15 C SCM 440 SACM 1 500×4×5×(N ₂ :H ₂ =4:1) 500×4×5×(N ₂ :H ₂ =4:1) 500×5×5×(N ₂ :H ₂ =1:3)	200	120	1.7	600
		620	300	2.1	200
		1200	320	3.8	100
ステンレス鋼	SUS 304 SUS 430 550×3×6×(N ₂ :H ₂ =1:1)	1300	210	6.2	95
		1170	160	7.3	115
Ni 基 合 金	In-600 In-713 C 700×3×6×(N ₂ :H ₂ =1:1)	780	250	3.1	<20
		830	390	2.1	<20
Co 基 合 金	UMCo 650×3×6×(N ₂ :H ₂ =1:1)	1000	350	2.9	30

表 5 プラズマ窒化法の適用部品例⁵⁾

自動車・エンジン	クランクシャフト、カムシャフト、各種ギヤ、タイミングスプロケット
金 型	押出用、引抜用、鍛造用、プレス用、ダイカスト用、粉末冶金用、プラスチック成形用
工 具	バイト、カッター、リーマ、ドリル、タップ、パンチ、ダイ
圧 延 機	ロール、ドライブ軸、スプライン軸
工 作 機 械	主軸、ラック、ピニオン、ギヤ
射 出 成 形 機	射出成形用スクリー、シリンダー、プランジャー、スリーブ
そ の 他	油圧機械部品、船舶用部品、焼結材、鋳鉄

表6 各種浸炭法の比較⁶⁾

項目	プラズマ浸炭	真空浸炭	ガス浸炭
炉型式	真空, グロー放電利用抵抗炉 (C ₂ H ₆)	真空雰囲気抵抗炉 (CH ₄)	電気炉/燃焼炉 (RX ガス他)
機種	3機種 (120~350 kg/b) バッチ型	5~6機種 (10~500 kg/b) バッチ型	各種 バッチ/大型連続型
利用範囲	多目的利用可	窒化を除き多目的利用可	浸炭(窒化)専用
品質面に及ぼす影響 ・浸炭層の性質 ・表面の清浄度 ・結晶粒度 ・ひずみの発生 ・耐摩耗性 ・スリット・細孔等の浸炭 ・脱炭層の発生 (拡散工程で)	普 優 普通 少ない 良 優 なし	普 優 粗大となりいったん調質 やや大きい 良 良 なし	普 可 普通 やや大きい 可 可 あり
浸炭温度	930~960°C	1038°C	<930°C
浸炭に要する時間	約1h	約1h	>2h
浸炭効率	20~30%	<20%	10~20%
浸炭防止対策	マスク	マスク	防浸材
操作性 ・炉操作 ・Cの制御性 ・附帯設備 ・その他	ボタン操作 放電時間・ガス流量 高圧直流電源 クイックスタート可能	ボタン操作 ガス圧(パルス) ガス制御系 クイックスタート可能	ボタン操作/自動連続 変成ガスC濃度 変成炉 クイックスタート困難 シーズニング必要
作業環境	優	優	可
省資源の面から ・消費電力量 ・消費ガス量	やや多い きわめて少ない	やや多い きわめて少ない	やや (燃焼炉の場合液) 少ない (体燃料の消費大) きわめて多い
ランニングコスト	約50¥/kg	約80¥/kg	約100¥/kg~
維持費	小	中	大
信頼性	よい, 細部にも入る	浸炭むら, 高温浸炭 細部に入りにくい	雰囲気露点の control 難モニタリングによる 自動調整可

表7 代表的なボロン化法と処理条件(鉄鋼)¹²⁾

種類	温度 (°C)	時間 (h)	硬化層深さ (mm)
1. 固体ボロン化法 { ボロン粉末と炭化ボロンあるいはフェロボロン+アルミナ +塩化アンモニウム	950~1050	3~5	0.1~0.3
2. 電解ボロン化法 { 溶融ホウ砂 (電流密度 3 A~25 A/dm ²) { 溶融ホウ砂+無水ホウ酸 (電流密度 20~25 A/dm ²)	700~950	1~6	0.1~0.4
	900~950	2~4	0.15~0.35
3. 溶融ボロン化法 { 溶融ホウ砂+炭化ボロンあるいはフェロボロン { 溶融塩 (BaCl ₂ +NaCl)+炭化ボロンもしくはフェロボロ ンシアン化ナトリウム+ホウ砂 (三元硬化法)	950~1000	3~5	0.17~0.38
	950~1000	1~3	0.06~0.25
	600~800	1~5	0.1~0.5
4. ガスボロン化法 { 水素+ジボラン { 水素+三塩化ボロン	800~850	2~4	0.05~0.20
	750~950	3~6	0.05~0.25

表8 各種金属の固体ボロン化後の表面硬化状況¹³⁾

材 料	処理条件 温度×時間 (°C)×(h)	硬 さ (H _v)			硬化層厚さ (μm)	形 成 し た ボロン化合物
		表面硬さ (H _{VS})	母相硬さ (H _{VB})	硬 化 率 (H _{VS} /H _{VB})		
(IV _a)	Ti Zr Hf 1000×24	3300	200	16.5	10	TiB ₂ , TiB
		2960	160	18.5	15	ZrB ₂
		1540	290	5.3	10	HfB ₂
(V _a)	V Nb Ta 1000×6	2960	260	11.4	20	VB ₂
		2200	130	17.0	10	NbB ₂
		2700	150	18.0	30	TaB ₂
(VI _a)	Cr Mo W 1000×6	2190	210	10.0	20	CrB ₂
		2410	290	8.3	30	Mo ₂ B ₅ , δ-MoB
		2250	440	5.1	30	WB, W ₂ B
(VII _a)	Mn 950×6	1700	1040	1.6	70	Mn ₂ B, MnB
(VIII)	Fe Co Ni 950×3	1350	120	11.3	30	FeB, Fe ₂ B
		1300	290	4.5	50	Co ₂ B
		800	150	5.3	80	Ni ₂ B

化による表面硬化現象を利用したものであるが、最近では高荷重下の耐磨耗性を向上させるために、表面層に硬い炭化物分散析出層を形成させる方法が注目されてきており、このような目的にあった鋼材の開発も進められている⁷⁻⁸⁾。しかし、一方非鉄金属への適用はほとんど行われていない。

5. ボロン化(硼化)法

本法は窒化、浸炭に比して硬い表面硬化層が得られるが、基礎・応用研究、実用化はともに大幅に遅れている。しかし、ボロン化合物は一般に高導電性や熔融金属の溶浸・反応に対する高い耐性等の特徴的な性質⁹⁾を有するものが多く、このため近年特に注目されている¹⁰⁻¹¹⁾。表7¹²⁾に代表的な処理方式と鉄鋼の処理例を示す。また表8¹³⁾に各種金属の固体ボロン化後の表面硬化状況を示す。Hv 2000~3000 程度の高い表面硬度が容易に得られる。また本法では軟質金属である金、銀、銅合金の表面硬化も可能である¹⁴⁻¹⁵⁾。

6. その他の元素拡散法¹⁶⁻¹⁸⁾

代表的なものにシリコナイジング(Si)、カロライジング(Al)、シュラダイジング(Zn)、クロマイジング(Cr)等があり、耐熱・耐酸化性(Si, Al, Cr)、耐食性(Al, Zn, Cr)、耐磨耗性(Cr, Si)等の多機能の目的で使用される。また、N, C, B との複合拡散法も研究されている。

7. おわりに

表面拡散法はその処理法およびその目的において多岐にわたっており、このため本稿では特にトライボロジー

分野に限定して簡単な説明を行った。各処理法の詳細については本文中に挙げた文献を御参照願いたい。

参 考 文 献

- 1) 太刀川ら：第73回金属表面技術協会講演概要, p. 150 (1986).
- 2) 山中：イオン窒化法, 日刊工業新聞社, 1976.
- 3) 熱処理, 26 (1986) 1, p.63.
- 4) F. Matsuda et al: Trans. JWRI (大阪大学溶接工学研究所英文報告, 12 (1983) 2, 273.
- 5) 浦尾：高温学会誌, 9 (1983) 5, 170.
- 6) 熱処理, 26 (1986) 1, 64.
- 7) 阿部：三菱製鋼技報, 18(1984) 1-2, 24.
- 8) 内藤ら：熱処理, 26 (1986) 4, 157.
- 9) ゲ・ヴェ・サムソフら：高融点化合物便覧, 日ソ通信社, 1979.
- 10) J. of Less Common Metals, 117 (1986), 1-434 (The 1984 International Symposium on Boron, Borides, Carbides, Nitrides and Related Compounds).
- 11) P. A. Dearnly et al: Surface Engineering, 1 (1985) 3, 203.
- 12) 金属表面技術便覧, 1979, 1146 (金属表面技術協会編).
- 13) F. Matsuda et al: Proceedings of The 1st International Conference on Surface Engineering (1985), p.56-1~12, The Surface Engineering Society.
- 14) F. Matsuda et al: Trans. JWRI, 13 (1984) 1, 67.
- 15) F. Matsuda et al: Trans. JWRI, 14 (1985) 1, 55.
- 16) ゲ・ヴェ・サムソフ：高融点被覆, 1975, 日ソ通信社.
- 17) ゲ・ヴェ・ゼムスコフら：金属材料の複合拡散浸透法, 1982, 日ソ通信社.
- 18) ゲ・ヴェ・ポリセノークら：金属化学熱処理便覧, 1983, 日ソ通信社.