

拡散浸透技術によるハイブリッド化

中 田 一 博, 松 田 福 久

溶接学会誌 第 57 卷 第 4 号 別刷

昭和 63 年 6 月

1988年6月

4 拡散浸透技術によるハイブリッド化*

Hybridization of Materials by means of Diffusion Technique*

中 田 一 博**, 松 田 福 久**

Kazuhiro NAKATA**, Fukuhisa MATSUDA**

キーワード: 拡散浸透法, 表面改質, プラズマ窒化, プラズマ浸炭, プラズマ浸硫, 金属浸透法, カロライジング, クロマイジング, シリコナイジング

1. はじめに

近年, 材料の表面改質が新しい技術分野として注目されている。これは材料の表面層もしくはその一部分の性質を変化させて, 材料内部は素材の性質そのまま, 表面層にのみまったく新しい性質, もしくはより優れた性質を有する改質層を形成させようとする方法である。これにより素材の持つ諸性質(機械的, 化学的性質など)をより高めたり(高機能化), また複合化(多機能化)を行う点で“材料のハイブリッド化”技術の一分野を形成していると言えよう。表面改質は非常に広範囲な技術分野の総称であるが, 表面改質層を材料の表面上に形成するか, また材料表面から内部にかけて形成するかによって, コーティング法と表面拡散浸透法に大別される。本報ではこのうち表面拡散浸透法による表面改質法について, 特に機械・金属工学関係に限定して最近の処理技術とその応用例を紹介する。

2. 表面拡散浸透法とは

本法は, 金属の表面よりその内部へ各種元素を熱化学的に拡散浸透させ, その浸透域において母相金属(もしくはその合金元素の一部)と浸透元素を反応させることにより, その領域に固溶体,

緻密な化合物, 化合物分散析出層, もしくはこれらの複合層を新たに形成させる技術の総称である。通常この表面改質層の厚さは数十 μm ~数 mm であり, CVD や PVD などの薄膜コーティング法と肉盛法などの厚膜コーティング法の中間に位置する。母相金属と浸透元素との組み合わせをうまく選択することにより, 表面改質層の特性(改質層の組成は平衡状態図より推定可能)に各種の機能を持たせることができる。現在, 主に用いられている浸透元素とそれによって得られる改質層の代表的な目的機能は機械・金属工学関係では表 1 のようになる。浸透元素を原子半径の大小で分けると, 原子半径の小さなものとして, 非金属元素グループの窒素, 炭素, ボロン, 硫黄があり, それぞれ窒化, 浸炭, ボロン化(硼化), 浸硫法と

表 1 表面拡散浸透法で得られる表面改質層の特性

表面改質層の特性	浸透させる元素
表面硬化 耐摩耗性	ボロン, 窒素, 炭素 クロム, シリコン, チタン, バナジウム, タンタル, モリブデン, タングステンなど
耐食性	ボロン クロム, シリコン, アルミニウム, チタン, バナジウム, タンタル, モリブデン, タン グステンなど
耐熱 耐高温酸化性	クロム, シリコン, アルミニ ウム, ベリリウムなど
耐候性	亜鉛, カドミウムなど
装飾性	窒素

*原稿受付 昭和63年2月15日

**正 員 大阪大学溶接工学研究所 Member,
Welding Research Institute of Osaka
University

表 2 表面拡散浸透法の各種処理方式

処 理 方 式		加熱方式
固 体 法	粉末法 (金属粉末)	放射加熱 高周波加熱 抵抗加熱
	ペースト法 (金属粉末+溶媒)	
	コーティング法 (溶射, 各種メッキ, 圧延, 鑄造)	
	粉末バック法 (金属粉末+ハロゲン化合物+アルミナ粉末など)	
液 体 法	塩浴法 { 無電解 (溶融物) 電 解 (電解質溶液)	放射加熱
	純ガス (窒素, アンモニア, メタン, プロパンなど) +不活性ガス (水素, アルゴン, ヘリウムなど)	
ガ ス 法	金属ハロゲンガス (塩化物, フッ化物, 臭化物, よう化物)	放射加熱 高周波加熱 抵抗加熱
	金属水素化合物 (シラン, ジボランなど)	
	金属アルキル化合物	
	プラズマ法	

呼ばれており, また酸素 (内部酸化法) も利用されることがある。これに対し, 原子半径の大なる元素は主に金属元素となるために金属浸透法とも呼ばれる。代表的な元素にアルミニウム, クロム, 亜鉛, シリコンなどがあり, それぞれカロライジング, クロマイジング, シェラダイジング, シリコナイジングと呼ばれる。

表面拡散浸透法は浸透元素の物質状態によって表 2 のように分類される。処理技術 (処理工程の自動化, 改質層の特性制御性, 低コスト化など) の観点からはグロー放電加熱を利用するプラズマ (イオン) 方式が最も進んだ処理法である。しかし, この方式では浸透元素が容易にガス状で得られることが前提条件となるために, その実用化は窒化と浸炭法に限定されているが, その他の元素に対するプラズマ方式化も実用化研究が進められている。

3. プラズマ方式による非金属元素浸透法

3.1 プラズマ窒化法

プラズマ方式ではグロー放電加熱を用いるが, グロー放電は表面浸透法にとっては極めて有益な次の特徴を有している。すなわち, ①プラズマによって化学反応が活性化される (活性化作用)。②陰極表面へのイオン衝突によって陰極自体がその表面から均一に加熱される (均一加熱作用) とともに③陰極表面がスパッタリングされ, 表面の吸着・付着物や酸化皮膜などが取除かれる (清浄化作用)。プラズマ窒化法やプラズマ浸炭法ではこれらの特徴がうまく利用されている。プラズマの発生には直流および高周波グロー放電など種々の方法があるが, 装置が簡単なことやコスト面か

ら, 主に直流グロー放電が利用される。

プラズマ窒化法を例にとり, その原理を説明すると図 1¹⁾ のようになる。被処理物を陰極, 真空炉壁を陽極として, N_2+H_2 混合ガス (133~1333 Pa) 中でこの間に数百 V の直流電圧を印加すると, この間でグロー放電 (異常グロー放電) が発生し, これによって雰囲気ガスの一部はイオン化され, $N^+, H^+, N_2^+, H_2^+, NH_4^+ (=1-3)$ イオンや中性ラジカルが作られる。このうち, イオンは陰極降下電圧によって加速され, 陰極表面に衝突する。このときイオンの運動エネルギーは熱エネルギーに変換され, 陰極は表面から均一に加熱 (発熱) されるため, 被処理物を加熱するためのヒーターは不要となる。また同時に陰極表面物質の一部はスパッタリング作用によって表面から叩き出

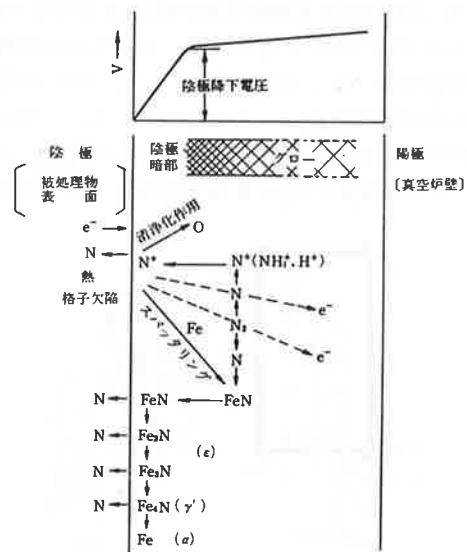


図 1 プラズマ窒化法の窒化機構説明図 (鉄鋼を対象)

される。これによって陰極表面はクリーンな表面になり、窒素の拡散が容易となる。

さてプラズマ窒化法の窒化機構としては、熱力学的拡散、イオン衝撃による直接伝達、表面反応もしくは堆積による表面窒化物層を通しての拡散などが考えられている。鉄鋼材料の窒化では図1に示すように表面に堆積した窒化物層を通しての拡散が支配的とされている。すなわち試料表面から叩き出されたFe原子と窒素(いずれも活性化された状態にある)が反応して、まず高窒素濃度の窒化物(FeN)を形成し、これが表面に吸着・堆積したのち、より安定的な窒化物($Fe_{2-3}N \rightarrow Fe_4N$)に変化しながら窒素が試料内部に拡散していく¹⁾。これに対し、チタンでは表面反応により形成された窒化物層を通しての拡散が支配的と言われている²⁾。浸透させたい元素の原料ガスを窒素に代って用いることにより、各種元素のプラズマ方式による浸透処理が可能となる。なお雰囲気中には通常H₂が混合されるが、これは雰囲気中の微量O₂の還元作用の働きをし、純N₂よりもN₂+H₂の方が窒化速度は著しく速くなる³⁾。

図2に市販プラズマ窒化装置の模式図を示す。本法は塩浴法やガス法などの従来方式に比して脱公害(NH₃ガスやシアン浴を使用しない)、省エネルギー(外部加熱装置不要)、試料の変形が小さいなどの優れた点が多く⁴⁾、また真空処理のためにTiなどの活性金属の窒化が容易に行える。さらにスパッタリング作用によってステンレス鋼やAl合金の表面不動態皮膜が除去されるために、従来方式では極めて困難であったこれらの材料の窒化処理が行える特徴があり、これらのため現在では本法は窒化法の主力となっている。一般に鉄鋼材料では450℃前後からFe-N共折温度(590℃)までの比較的低温域で処理される。窒化層

の硬さは約H_v500~1200、その厚さは0.5~0.6mmまでであり、Cr, Ti, Alなどの窒化物生成元素を合金元素として多く含むほど硬さは上昇するが、逆に硬化域は減少する。非鉄金属材料では周期率表のIVa, Va, VIa族に属する金属や合金は容易に窒化硬化され、H_v600~1000程度の硬さが得られるが、処理温度は800~1000℃の高温処理となる^{5, 6)}。またNiやCoは純金属では窒化されないが、窒化物生成元素であるTi, V, Crなどを合金化すると比較的容易に窒化硬化される⁶⁻⁹⁾。またAlは雰囲気中の酸素濃度を十分に下げ、Arイオンによるプレスパッタリングを行うことで500℃前後の処理温度で表面にAlN層(H_v1000~1300)を形成させることができる⁹⁾。

プラズマ窒化法は現在では炭素鋼、合金鋼、ステンレス鋼、工具鋼などからなる耐摩耗性・耐焼付性を要求されるあらゆる種類の機械部品、工具、金型類の表面硬化法として利用されている。また上記の非鉄金属材料への適用も、特にTi合金を中心に進んでいる。これは軽量化のためにTi材料の機械部品への適用が増加していることと、TiNの黄金着色化による装飾品への応用のためである。また、Mo合金では窒化による高強度化にも利用される¹⁰⁾。さらに、鉄鋼材料の窒化材は表面に圧縮残留応力が発生するために疲労強度を高める効果もある¹¹⁾。

3.2 プラズマ浸炭法

浸炭(焼入)法は鉄鋼材料の表面硬化法として古くから用いられており、現在では主としてガス浸炭および真空浸炭法が利用されている。これに対し、プラズマ浸炭法はまだ実用化の始まったばかりの新しい処理法である。図3¹²⁾は本法の原理図を示す。基本的には前述のプラズマ窒化法と同一原理であり、試料を陰極とし、炭素供給用ガスとしてメタンやプロパンを用い、これとH₂, Arとの混合ガス(133~2666 Pa)中でグロー放電を発生させ、これによりイオン化された活性化炭素(C⁺)を利用して急速浸炭を行うものである。処理温度が900~1000℃と高いために試料加熱用補助ヒーター(カーボン製)が必要であり、さらに焼入槽が装備される。なおカーボンヒーターの代わりに補助陰極を試料の周囲に配置し、この間にホローカソード放電を発生させることにより、低い放電電圧で試料温度を高温まで上昇させる方法も考案されている¹³⁾。

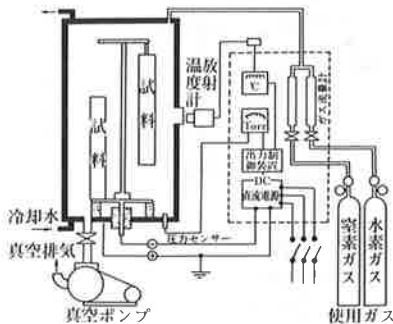


図2 市販プラズマ窒化装置模式図例

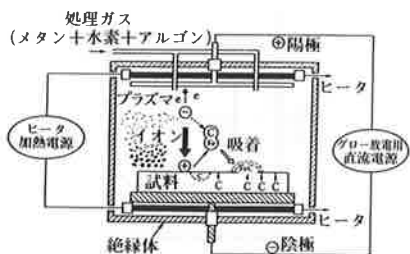


図 3 プラズマ浸炭装置の概略図例

本法の特徴は従来方式と比較すると、省エネルギーであること、従来方式で用いる変成ガス (CO₂, H₂O が少量含まれている) を使用しないために浸炭層の性質をそこなう粒界酸化や表面異常層の発生がまったくないこと、減圧処理のためにすすの発生がないこと、またプラズマにより細孔やスリット内面の浸炭性に優れているなどの点がある¹²⁾。本法の用途は現状では鉄鋼材料の表面硬化処理に限定されており、このためプラズマ窒化法と競合するが、プラズマ浸炭法では硬化層の硬さは窒化層には劣るものの、3~6 mm という厚い硬化層 (H_v 450 以上) が容易に得られる特徴がある。また、従来の表面硬化法ではうまく特性の出せなかった高 Mn 非磁性鋼 (窒化では磁性を帯びる) や焼結高合金鋼などの新しい材料の表面硬化処理法として満足のゆく結果が得られている¹²⁾。さらに、一般に浸炭法では浸炭後の焼入処理によりマルテンサイト組織を得て表面硬化を行っているが、これに対し、母相中の合金元素と浸透炭素を反応させて、その表面層に硬い炭化物分散層を形成させる処理法 (CD 浸炭法) が最近注目されており、このための新しい鋼種も開発されて来ている^{14, 15)}。しかし非鉄金属材料に対する適用例はまだない。

3.3 プラズマボロン化法

金属の表面よりボロンを拡散浸透させて、その表面に硬いボロン化合物層や化合物分散層を形成させる方法がボロン化 (硼化) 法である。周期率表の IVa, Va, VIa, VII, VIII 族金属およびその合金はすべて本法により表面硬化され、その表面硬さは Ti の H_v 3300 を最高に、大部分が H_v 2000 前後の高い値を示す¹⁶⁾。また、ボロン化合物は単に硬度が高いのみならず、電気伝導度が金属と同程度か、Ti や Zr ではむしろ母相以上に高いことや、熔融金属に対して高い耐性を示すなどの特異な性質を有するものが多く¹⁷⁾、この点から最近特

に注目されている。また適当な表面硬化法のない Au, Ag, Cu に対しても適当な合金化によって表面硬化が可能となる¹⁸⁻²⁰⁾。図 4 にボロン化後の Au 合金の表面硬さと合金元素量との関係を示す。合金元素としては Ti, Cr, Mn, V, Co などが適している。しかし、現在実用化されている処理法が固体法 (B や B₄C 粉末) や塩浴法 (硼砂, 硼酸, KBF₄ など) が主であり、また処理温度も 800~1000°C と高いために、その実用化は著しく遅れている。これに対し最近ではボロンのハロゲン化合物や水素化合物を用いたプラズマボロン化法の研究も進んできている¹⁷⁾。例えば BCl₃+H₂ 混合ガスを用いた Fe や Ti のプラズマボロン化処理では、500°C と従来方式よりも数百度も低い処理温度にもかかわらず、それぞれ FeB 層および Ti₃B₄ 層の形成が可能となる²¹⁾。

3.4 プラズマ浸炭法

硫黄を用いる表面拡散浸透法に浸炭窒化法がある。これは鉄鋼や鋳鉄材料の表面より窒素とともに硫黄を拡散浸透させることにより、その表面部に硬い窒化層を形成し、さらにその最表面層に硫化鉄 (FeS) を主体とした軟質層を形成させるものである。FeS が固体潤滑剤的作用をして摩擦係数を低下させ、焼付きによる凝着摩擦を防止することにより被処理物の摺動摩擦特性を改善する。その摩擦係数は単なる窒化処理材の値のさらに 1/2 以下にまで低下すると言われている。従来処理法には塩浴法 (NaCN+Na₂S₂O₃ など) やガス法 (H₂S+NH₃) がある。プラズマ方式²²⁾では 3.1 で述べたプラズマ窒化法において雰囲気ガス中にさらに H₂S を 1~3 vol% 添加するだけで処理が可能であり、処理条件もほとんど同一である。

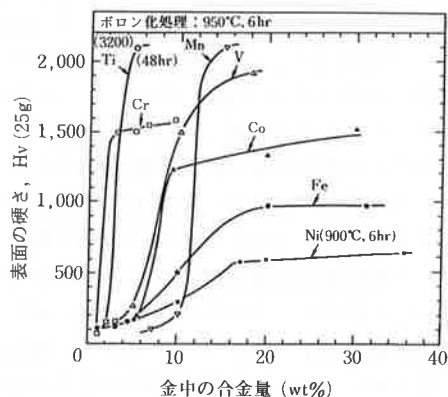


図 4 金合金のボロン化層の硬さに及ぼす合金添加量の影響 (固体ボロン化法)

3.5 プラズマ内部酸化法

母相材料に比して酸化物生成能が著しく高い元素を少量合金化した材料に対して、その表面から酸素を拡散浸透させて、その表面層や内部に合金元素の酸化物を微細分散させる方法が内部酸化法であり、高温強度の優れた分散強化型合金を得ることができる²³⁾。Cu 合金や Ag 合金に対する内部酸化処理が良く知られており、析出させる酸化物は、例えば前者では Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 など、また後者では CdO , MgO などがある。これら材料では内部酸化によって材料の高温強度が著しく改善されるため、スポット溶接用電極や電気接点材料などに用いられている。内部酸化法は酸化剤を用いる固体法が主として利用されるが、プラズマ方式でも可能なことが最近の研究で明らかにされた²⁴⁾。これはマイクロ波による O_2+N_2 プラズマを利用するもので、高い反応性を有する酸素ラジカルや酸素イオンの存在が内部酸化層の形成に関与すると言われている

4. 金属浸透法

浸透金属元素と母相金属とを反応させて、材料表面に両者の合金層（主に金属間化合物層）を形成させる方法である。浸透金属の機能は母相金属との組み合わせによって変化するが、その一般的な機能はすでに表1で示したようになる。このうち実用化されているものには、特に Al, Cr, Si などの浸透金属による耐高温酸化・高温腐食性の改善効果を利用するものが多い。

処理法には固体法（金属粉末、粉末バック、ペースト、コーティング法）、塩浴法（電解、無電解）、ガス法（金属ハロゲンガス、主に塩化物）がある²⁵⁾。このうち工業的に広く利用されているのは粉末バック法であり、その原理図を図5に示す。被処理物は浸透させる金属粉末に、さらに NH_4Cl などのハロゲン化合物からなる活性化剤と Al_2O_3 粉末などの不活性化剤（粉末の焼結防止作用）を混合した浸透剤中に埋められ、加熱される。活性化剤は金属粉末と反応してまずその塩化物蒸気を作り、これが試料表面に運ばれてそこで発生の金属として析出し、さらに内部へ拡散浸透して表面層に化合物層を形成する。このように蒸気相を介するプロセスのために単なる粉末法よりも反応速度は速くなる。

金属浸透法の代表的な応用例としては Ni 基耐

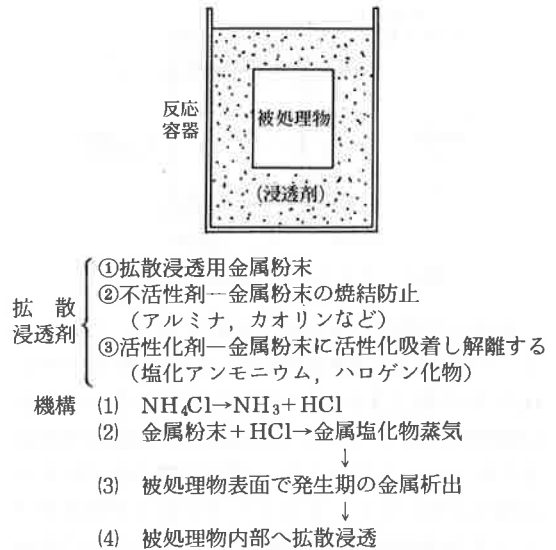


図5 粉末バック法による金属浸透法の原理図

熱合金製のタービン動翼の耐高温酸化・腐食性を改善するためのカロライジング（Al 浸透）処理がある。図6は拡散層の組織を示す²⁶⁾。表面層には Al に富む NiAl 相が形成され、この層が最表面に耐高温酸化性に優れた緻密な Al_2O_3 膜を作り出す。クロマイジングも同様な効果を示す。またカロライジングは炭素鋼や Cr-Mo 鋼の耐硫化水素応力腐食割れ性を著しく改善する効果もある²⁷⁾。シリコナイジングは重油焼燃ボイラ用鋼の耐バナジウムアタック性や高融点金属である Nb や Mo などの耐高温酸化性を著しく改善する²⁷⁾。

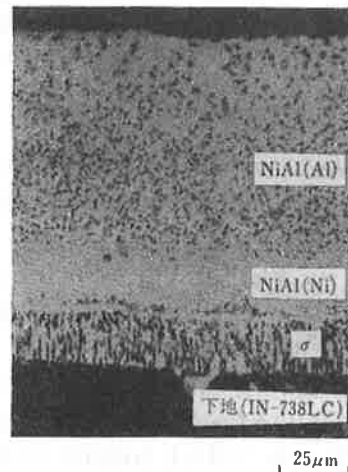


図6 カロライジング処理後の Ni 基超合金 (IN-738 LC) の Al 浸透層の組織

これはその表面層に耐高温酸化性に優れた金属シリサイドが形成されるためである。セラダイジングは主として鉄鋼材料の防食のために利用され、単なる亜鉛コーティング層に比して母相との密着性が優れている²⁸⁾。また Al 合金の防食法としては最も高い防食効果を示す²⁹⁾。金属浸透法の特殊な応用例として超電導化合物である Nb₃Sn や V₃Ga の細線製造がある³⁰⁾。2 相分離合金である Cu-Nb 合金を線引き後、その表面より Cu 母相中へ Sn を浸透させ、Nb とのみ反応させて Nb₃Sn に変える方法である。

さらに金属元素同志もしくは金属元素とボロン、炭素などとの複合浸透法も研究されている³¹⁾。

5. おわりに

表面拡散浸透法は古典的な粉末パック法から最近のプラズマ法まで多くの処理法があり、一般に CVD や PVD 法に比して簡単で低コストは技術であり、かつ拡散元素と母材との適当な組み合わせを考えれば、新しい機能を有する表面改質層を次々と生み出すことが可能な楽しみの多い技術である。最後に本稿で引用させて頂いた文献の著者にお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 山中：イオン窒化法，日刊工業新聞社，(1976)。
- 2) 松本：超 LSI 時代のプラズマ化学，工業調査会 (1983)，35。
- 3) 曾根：熱処理，23 (1983) 1，1。
- 4) 日本熱処理技術協会：熱処理，26 (1986) 1，63。
- 5) エス・エス・キバリソフ：高融点金属の窒化，日ソ通信社 (1972)。
- 6) F.Matsuda, K.Nakata et al : Trans. JWRI, 12 (1983) 2, 273.
- 7) 松田, 中田, 真喜志 : 溶接学会論文集, 5 (1987) 4, 452.
- 8) *ibid.*, 投稿中.
- 9) T.Arai et al : Proc. Int. Conf. on Ion Nitriding, 1986, ASM, 37.
- 10) A. K. Mukherjee et al : J. Less-Common Metals, 2 (1960), 392.
- 11) 高瀬：鉄と鋼，66 (1980) 9，1423。
- 12) 長田：溶接協会表面改質技術研究委員会資料，SWS-62-2，(1987)。
- 13) 朝日ら：日本金属学会講演概要，94 (1984)，143。
- 14) 阿倍：三菱製鋼技報，18 (1984) 1-2，24。
- 15) 内藤：熱処理，26 (1986) 2，157。
- 16) F.Matsuda, K.Nakata et al : Trans. JWRI, 13 (1984) 2，295。
- 17) P. A.Dearnley et al : Surface Engineering, 1 (1985) 3，203。
- 18) F.Matsuda, K.Nakata et al : Trans. JWRI, 12 (1983) 1，97。
- 19) *ibid.*, 13 (1984) 1，67。
- 20) *ibid.*, 14 (1985) 1，55。
- 21) A. Raveh et al : Thin Solid Films, 108 (1983), 39。
- 22) 山口ら：熱処理，27 (1987) 4，200。
- 23) 高田：熱処理，24 (1984) 2，39。
- 24) 桑原ら：熱処理技術協会講演予稿集，24 (1987)，39。
- 25) 金属表面技術協会編：金属表面技術便覧，日刊工業新聞社，(1979)。
- 26) 近崎ら：鉄と鋼，69 (1983)，1014。
- 27) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善，1982，213-248，258-265。
- 28) ゲ・ヴェ・ポリセノークら：金属化学熱処理便覧，日ソ通信社，1981，184。
- 29) 服部ら：軽金属，38 (1988) 1，35。
- 30) 戸叶ら：日本金属学会々報，22 (1983)，488。
- 31) ゲ・ヴェ・ゼムスコフら：金属材料の複合拡散浸透法，日ソ通信社，1978。