



技術解説

軟質非鉄金属の表面硬化の試み

中田一博*, 松田福久**

1. はじめに

非鉄金属材料は鉄鋼材料にはない種々の特性を有しているものが多く、このため機能材料として多方面で用いられてきている。このうち、アルミニウム (Al)、銅 (Cu) 及び金 (Au) などは軟らかい金属材料として知られており、このことは逆にこれらの材料の耐摩耗性や耐傷性が著しく劣っていることになる。もし、内部の特性はそのまま、これらの材料の表面層のみの硬化処理が可能となり、耐摩耗性や耐傷性が改善されれば、これら材料の新しい用途が開けてくるものと考えられる。

鉄鋼材料では拡散浸透法の一つである浸炭法や窒化法のような簡便で効果的な表面硬化処理法が確立されている。しかし、これら軟質材料ではこのような拡散浸透法では表面硬化処理はほとんど不可能と見なされてきたこともあって、これまでこのような材料の表面硬化処理に関する積極的な研究は行われてきていない。このため、これらの材料に対しては鉄鋼材料におけるような簡便な表面硬化法はまだ確立されていないのが現状である。

本稿では、従来技術である拡散浸透法の見直しを行い、発想の転換を計ってこれらの軟質金属材料の表面硬化処理に適用した例と、またさらに、最近注目されている新しい表面改質技術であるレーザービームによる表面合金化処理法を適用した例について、主として著者らの研究結果を中心に紹介する。

2. 拡散浸透法による表面改質層の形成¹⁻³⁾

*中田一博 (Kazuhiro NAKATA), 大阪大学溶接工学研究所, 溶接機器部門, 助手, 溶接工学

**松田福久 (Fukuhisa MATSUDA), 大阪大学溶接工学研究所, 溶接機器部門, 教授, 工学博士, 溶接工学

2.1 拡散浸透法

表面改質法は表1に示すように拡散浸透法とコーティング法に大別される。拡散浸透法は各種の元素を材料表面よりその内部に拡散浸透させて、そこに図1に示すような母材と浸透元素との間で固溶体層、析出層及び化合物層を形成

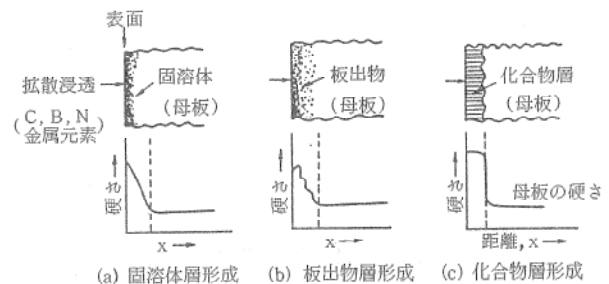


図1 拡散浸透法における代表的な表面改質層の形成組織とその硬さ分布の模式図

させ、これらの形成相に表面改質機能を持たせるものである。拡散浸透は熱平衡的に行われるために、このような改質層の形成組織は平衡状態図より予測することができる。これに対してコーティング法ではその名のとおり、材料表面に母材とはまったく異なる物質をコーティングし、このコーティング物質の性質をそのまま表面改質層の機能とするものである。前者では表面改質層/母材間の密着性は一般的には良好であるが、後者では問題となることが多い。

拡散浸透法は表面改質技術のなかでは古典的な技術になるが、浸透元素と母材との組合せをうまく選択することにより、種々の新しい特徴ある表面改質層を簡単な装置と低コストで形成することができる魅力ある技術である。さらに、拡散浸透法においても近年ではプラズマ雰囲気中での拡散浸透法が開発され、既にプラズマ窒化法(イオン窒化法とも呼ばれる)は鉄鋼材料の表面改質処理法として十分な実績を有し、またプラズマ浸炭法は現在実用化段階に達している。

表1 一般的な表面改質法の分類

方法	膜, 層厚	手 段	使用 母 板	特 徴
拡散浸透法 (母材に拡散, 合金化)	拡散層 (100~ 200 μ m)	浸炭(C) 窒化(N) ボロン化(B) (拡散速度大)	鉄鋼, 非鉄	長所 (工業的廉価 大面積同時可能 表面層深い) 欠点 (母板の選定必要 高温処理)
		シリコナイジング(Si) カロライジング(Al) シェラダイジング(Zn) クロマイジング(Cr) W, V, Nb, Ti, Mo, Ta, Be, Cd, Cu, P, Sb (拡散速度小)	鉄鋼, 一部非鉄	
コーティング法 (母材上に 異種材膜)	薄膜 (5~ 10 μ m)	物理的方法(PVD) 真空蒸着(熱蒸着) スパッタ(単純および反応性スパッタ) イオンプレーティング	鉄鋼, 非鉄 セラミックス, ガラス, プラスチック など	(厚みの制御容易 被膜種類大 低温処理) (大面積困難 高価)
		化学的方法(CVD)(800~1000 $^{\circ}$ C) (熱分解, 水素還元, 酸化, 気相反応, 重合) プラズマCVD, 光CVDも含む		(厚みの制御容易 大面積可) (高温 ガスの取扱い)
	厚膜 (10mm)	溶射 肉盛, 溶着 クラッド その他	鉄鋼, 非鉄 その他	工業的廉価 薄膜困難
表面焼入れ法 (母材まま, 浸炭)	<数mm	浸炭焼入れ 非浸炭焼入れ	鉄鋼(マルテン サイトの利用)	工業的廉価 炭素, 合金鋼のみ 大面積同時可

表2 拡散浸透法による各種金属の表面硬化の可能性

材 料	表面拡散浸透法			
	窒化	浸炭	硼化	
鉄 鋼	○	○	○	
非鉄金属	活性・高融点金属 (IVa, Va, VIa族金属)	○	○	○
	VIII族金属	× (○)	× (-)	○
	Ib族金属	× (○)	× (-)	× (○)
	アルミニウム(Al)	× (○)	× (-)	× (×)

○: 表面硬化可能 ×: 表面硬化不可 -: 未調査
(): 特殊元素を添加した合金の場合
(): 特殊なプラズマ窒化法による

さらに、プラズマボロン化法も実用化研究が進められている。

表2は各種純金属の浸炭、窒化、ボロン化法による表面硬化の可能性を示す。鉄鋼材料及び周期律表IVa, Va及びVIa族金属はこれらの方法で表面硬化が可能である。耐熱合金の基材として知られているニッケル(Ni)とコバルト(Co)はボロン化法では硬化できるが、窒化法では硬化できない。また、金、銀、銅はいずれもこれらの方法では表面硬化はできない。Alについてはいずれの方法でも困難であるが、

プラズマ窒化法を用いることにより研究室段階での表面硬化が可能となっている。

しかし、純金属に対しては表面硬化ができなくても、特殊な合金元素を適量添加することにより表面硬化が可能となる場合がある。以下にその二、三の例を示す。

2.2 拡散浸透法の適用例

2.2.1 ボロン化法による金合金及び銅合金の表面硬化^{4, 5, 6)}

図2はボロン化法(固体法)による金合金の表面硬化処理の原理を示す。予め金中に硬いボロン化合物を形成しやすい合金元素を添加して

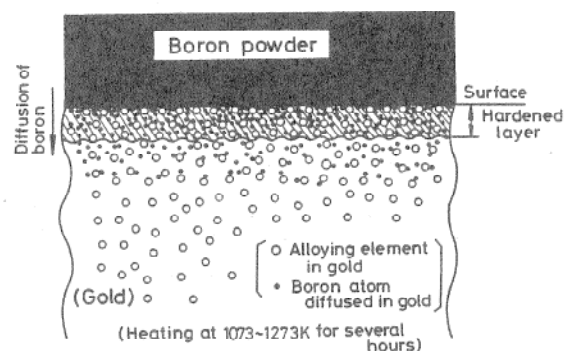


図2 固体ボロン化法による金合金の表面硬化の模式図

おき、その金合金試料をボロン粉末中に埋め込み、不活性ガス中で加熱することにより表面よりボロン元素を拡散浸透させて、そこにボロン化合物分散析出層を形成させるものである。

図3はボロン化処理後の試料表面硬さと合金元素の種類及び添加量との関係を示す。クロム(Cr)やチタン(Ti)では数%の少量添加で高い表面硬さが得られる。

また、図4は同様の方法によるCu-Ni合金の表面硬さとNi量及び処理温度との関係を示す。ボロン化法による表面硬化には約10~30%以上のNi量が必要である。図5はその時の代表的なマイクロ組織を示す。ボロン化合物としてNi₂Bが分散析出した組織を呈し、Ni量の増加に伴うボロン化層の硬さ増加はこのボロン化合物の析出量の増加に基づくものである。なお、

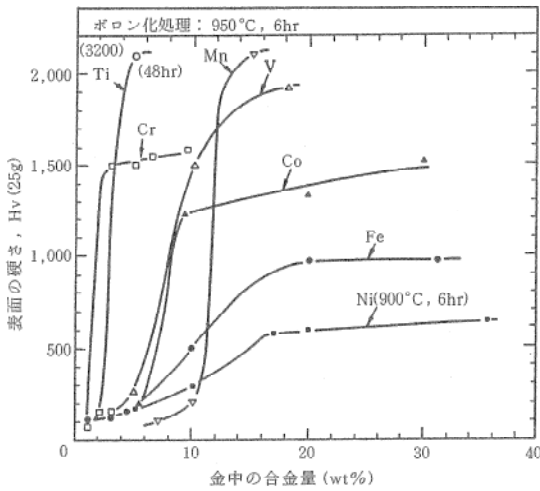


図3 金合金のボロン化層の硬さに及ぼす合金添加量の影響

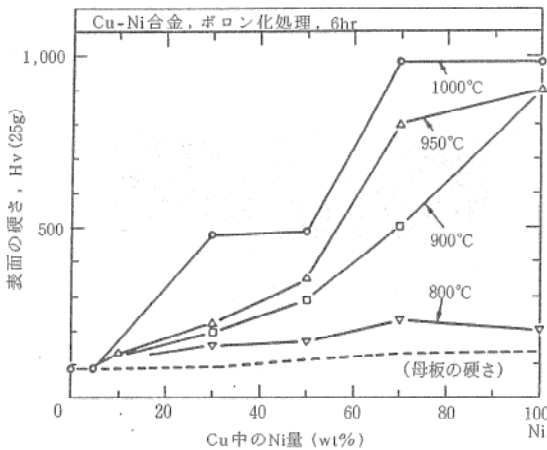


図4 Cu-Ni合金のボロン化層の硬さに及ぼす合金Ni量の影響

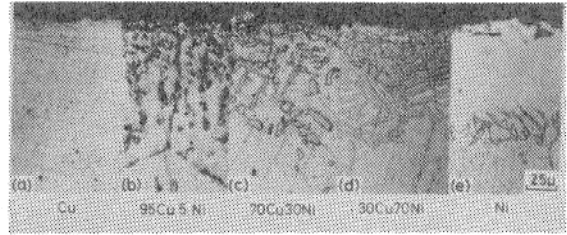


図5 Cu-Ni合金のボロン化層のマイクロ組織 (950°C × 6h)

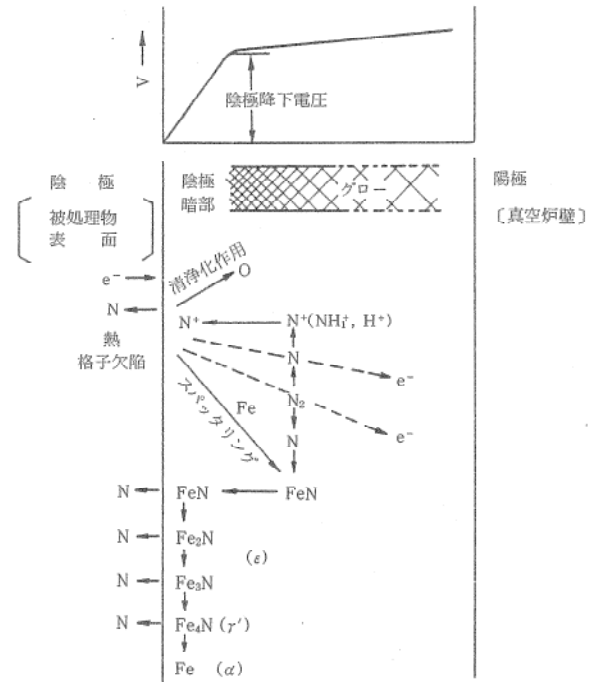


図6 プラズマ窒化法の原理図(鉄鋼の場合)

銀ではマンガン(Mn)を合金化することによりボロン化法により表面硬化が可能となる⁷⁾

2.2.2 プラズマ窒化法によるNi合金の表面硬化⁸⁾

図6はプラズマ窒化法の原理図⁹⁾を示す。プラズマ窒化はガス圧数 Torr の N₂+H₂ 雰囲気中で窒化硬化しようとする試料を陰極、真空炉壁を陽極として数百Vの直流電圧を印加することにより、この間にグロー放電を発生させて表面窒化を行う方法である。従来の液体やガス窒化法に比して省エネルギー、窒化速度の迅速化、無公害処理などの数多くの利点を有しており、現在、窒化法の主力となりつつある方法である。

純ニッケルは窒化硬化はできないが、これに適当な窒化物生成元素を添加しておくことで窒化硬化が可能となる。図7は各種の窒化物生成元素を添加したNi合金のプラズマ窒化後の表面硬

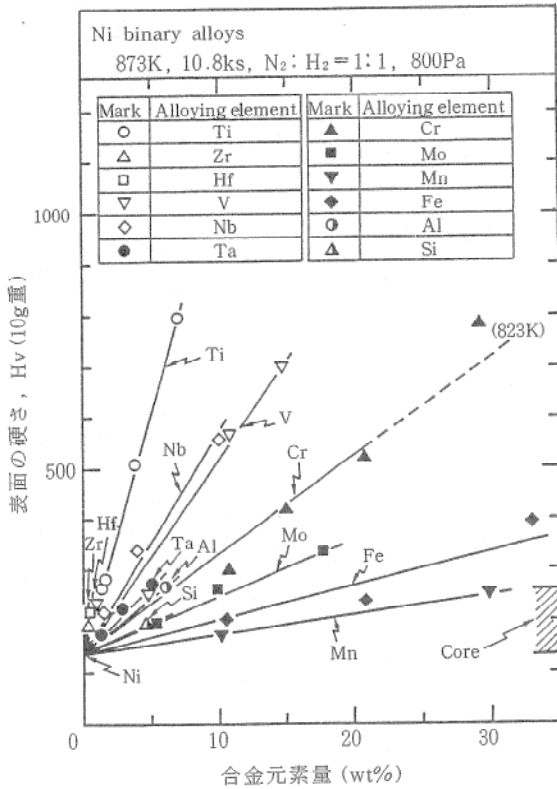


図7 Ni合金の窒化層の硬さに及ぼす合金添加量の影響

さと合金添加量との関係を示す。これより合金元素として、Ti、バナジウム (V)、タンタル (Ta)、Cr などが有効であることがわかる。X線回折やTEM観察により、窒化層中には極めて微細な窒化物が分散析出し、これらが著しい格子歪をもたらしていることが確認されており、このため表面硬化したと考えられている。

銅及び金合金に対してもプラズマ窒化法による表面硬化が可能であり、銅に対してはTi、Mn¹⁰⁾、金に対してはCr、V、Fe、Mn¹¹⁾が有効な添加元素である。

3. レーザ合金化法による表面改質層の形成

3.1 レーザ合金化法

レーザー合金化法は高エネルギー密度のレーザービームを用いて試片表面層を局部的に表面溶融し、その溶融池に金属、合金及びセラミックスなどを直接添加してこれらの添加物質と試片母材とを半ば強制的に溶融・混合して、母材とは異なる合金化層をその表面に形成するものである¹²⁾。拡散浸透法では母材全体を高い処理温度に加熱する必要があるので、レーザー合金化法は熱影響を受ける部分は溶融部とその周囲に

限定される。また前者では形成組織は熱平衡的に形成されるものに限定されるが、後者では非平衡層(非晶質層)やセラミックス複合化層なども形成できる特徴がある。また、後者の方が前者よりも一般に厚膜表面改質層を形成できる。

3.2 アルミニウムへのセラミックスのレーザー合金化¹³⁾

アルミニウム (Al) の表面硬化法としては硬質アルマイトや硬質クロムメッキが知られており、また研究的にはプラズマ窒化法でも可能である¹⁴⁾が、その硬化層厚さは数 μm から十数 μm までである。これに対して、レーザー合金化法では数百 μm 単位の厚膜表面硬化層の形成が可能となる。

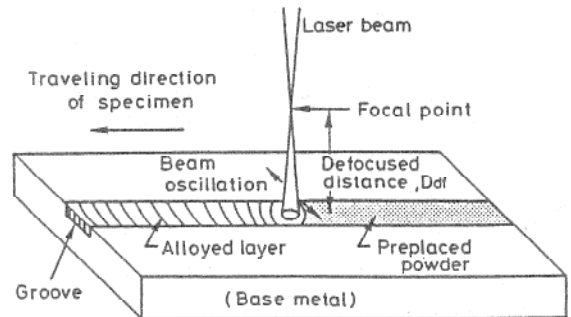


図8 レーザ合金化法(粉末塗布法による)の模式図

図8は高出力のCO₂レーザービームを用いた粉末塗布法によるレーザー合金化法の模式図を示す。母材として工業用純Alを用い、これにTi、B、Ti系各種セラミックス (TiB₂、TiC、TiN、TiSi₂)の合金化実験を行った。B、TiB₂、TiSi₂では特に滑らかな合金化層が得られる。

図9はTiB₂合金化層のマイクロ組織を示す。合金化層はAlマトリックス中にTiB₂粒子が緻密に分散した複合層を形成しており、また、母材Alとは完全に一体化している。

合金化層厚さは合金化物質、粉末塗布厚さ、レーザー照射条件によって異なるが、0.5~1.5mmと厚く、拡散浸透法では得られないような厚膜合金化層が得られる。いずれの粉末でも母材Al (Hv約30)よりも硬化するが、特にセラミックス粉末であるTiC、TiN、TiB₂の合金化層ではそれぞれHv1200~2000、Hv1000、Hv300~600と著しく高い硬さが得られた。

表3は検討した合金化粉末に対して得られた合金化層の特性をまとめたものであるが、検討

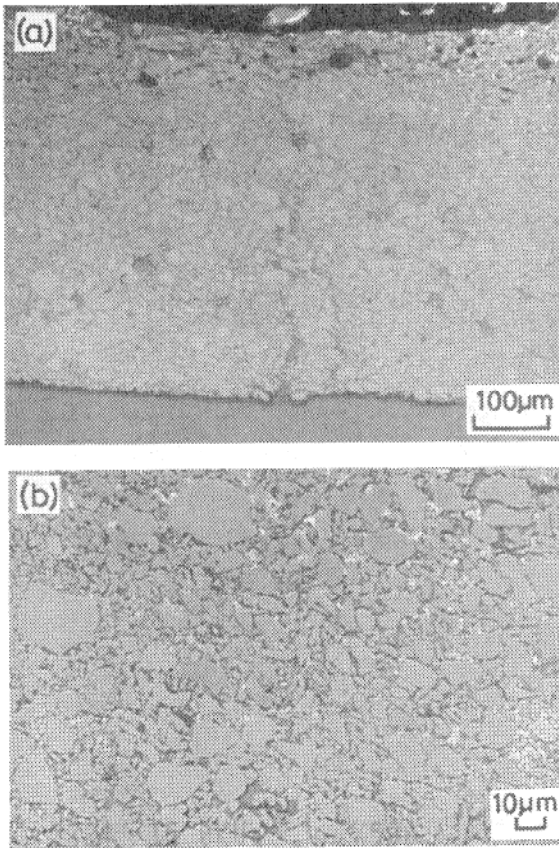


図9 TiB₂粉末を合金化した工業用純Alのレーザー合金化層の断面マイクロ組織

した範囲内ではAlに対する合金化物質としてはTiB₂、TiSi₂が適当であった。

3.3 銅へのボロンのレーザー合金化¹⁵⁾

Alと同様の手法により、10%キュプロニッケル板表面にボロン(B)のレーザー合金化を行った。図10は合金化層断面のマイクロ組織を示す。

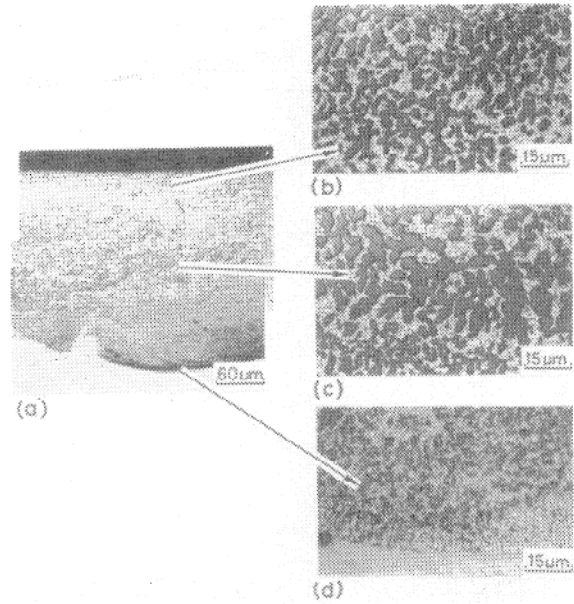


図10 ボロンを合金化した10%キュプロニッケルのレーザー合金化層のマイクロ組織

非常に硬いボロン粒子(Hv2600)がCuマトリックス中にボライドであるNi₃Bと供に分散した組織を呈しており、母材とも完全に一体化されている。合金化層の硬さは主にボロン粒子の分散密度に依存し、レーザー照射条件やボロン添加量を変化させることにより、Hv500~2000程度まで変化させることができ、またその耐磨耗性も母材の約百倍まで改善された。

4. おわりに

これまで表面硬化が不可能と考えられてきたようなAlをはじめとした軟質金属材料に対し

表3 各種合金化物質に対する工業用純Alのレーザー合金化層の特性

合金化粉末	表面形態	硬さ (Hv)	厚さ	評価結果
B	なめらか	200—2800	0.5	○
Ti	割れ	400—500 100(分散部)	0.85	△
TiB ₂	なめらか	300—600	0.45	◎
TiC	割れ	1200—2100	0.5	△
TiN	割れ 十 穴	900—1000	0.4	△
TiSi ₂	なめらか	100—150 約600(塊状部)	1.0	○
TiO ₂	—	—	—	×

* レーザ照射条件

** ×: 合金化層できず, △: 不良, ○: 良, ◎: 優

ても、発想の転換を計ることによってそれが可能となることを、主として著者らの検討結果を例にとり説明させて頂いた。将来、この種の技術により新しい複合新素材の創製が可能になればと考えている。本稿が表面改質、材料開発分野でのなんらかのヒントを与えることができれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 中田, 松田: 溶接学会誌, 56(1987), 333-337.
- 2) 中田, 松田: 溶接学会誌, 57(1988), 224-229.
- 3) 中田: 溶接技術, 35 (1987), 107-118.
- 4) F. Matsuda, K. Nakata et al: Trans. of JWRI, 12 (1983), 97-104. (大阪大学溶接工学研究所英文報告)
- 5) F. Matsuda, K. Nakata et al: Trans. of JWRI, 13 (1984), 67-75.
- 6) F. Matsuda, K. Nakata et al: Precious Metals 1984, International Precious Metals Institute, 131-145.
- 7) F. Matsuda, K. Nakata et al: Trans. of JWRI, 14 (1985), 55-61.
- 8) 松田, 中田ら: 溶接学会論文集, 6 (1988), 436-441.
- 9) 山中: イオン窒化法, 日刊工業新聞社, (1976).
- 10) 松田, 中田ら: 溶接学会全国大会講演概要, 40 (1987), 202-203.
- 11) 松田, 中田ら: 同上, 42(1988), 160-161.
- 12) 梅原: 日本金属学会会報, 27(1988)10, 766~774.
- 13) 松田, 中田: 溶接学会全国大会講演概要, 44 (1989), 174-177.
- 14) 太刀川ら: 金属表面技術協会講演概要, 73(1986), 150.
- 15) 松田, 中田ら: 溶接学会全国大会講演概要, 44 (1989), 170-173.

