素材構成元素の蒸気圧差を利用した 表面改質技術の開発

多田 薫¹⁾ 久恒 善美²⁾ 藤原 鉄雄³⁾
山本 正夫¹⁾ 河合 光雄⁴⁾

1. は じ め に

機器の高機能化、長寿命化、低コスト化等の要求から、部品表面のみに機能層を形成させる表面改質技術が注目されている⁽¹⁾。その方法として古くは浸炭、溶射、めっきがあり、最近ではCVD(化学蒸着)、PVD(物理蒸着)、イオン注入等の技術が開発されている。これらの表面改質法は耐食性や耐摩耗性に優れた改質層を安価な素材表面に付着・形成させる技術である。しかしながら、改質層の剝離、膜組成や膜厚の均一性、製造コスト、特に複雑形状への対応などに問題があり、実用範囲が限定されている。

筆者らは、これらの問題を解決できるような新しい表面改質技術として、従来の発想とは全く異なり、材料を構成する元素の蒸気圧の差を利用し、素材自身の表面を改質する技術を開発した。

2. 開 発 の 経 緯

蒸気圧の大きく異なる元素から構成される素材を高温に加熱すると、蒸気圧の高い元素が表面から優先的に揮散し、素材とは異なる組成をもった変質層を素材表面に形成することができる。さらに、素材組成、熱処理条件(雰囲気、温度、時間等)を制御することにより、表面に形成される変質層を高機能化することも可能になると考えられる。

この様な考えをFe-Cr-Mn系合金に適用した⁽²⁾。揮散を促進するため真空雰囲気下でFe-Cr-Mn合金を加熱処理(揮散処理)し、加熱前後の素材表面のEDX分析値を比較した。結果の一例を表1に示す。FeおよびCrに比較し蒸気圧の高いMnの濃度は、揮散処理によって低下することがわかる。一方、揮散処理後のFe濃度およびCr濃度は素材濃度に比べ増加しているが、これはMn濃度

表1 揮散処理前後のEDX分析結果の一例。

	(wt%)		
	Mn	Cr	Fe
揮散処理前(素材)	20.1	20.6	Bal.
揮散処理後(揮散条件: 1100°C-1 h)	14.8	24.0	Bal.

表2 揮散物質のICP発光分析結果の一例。

(mg)		
Mn	Cr	Fe
1.4	0.02	0.02

の低下により相対的に増加したものと考えられる。なお、揮散処理後の表面Mn濃度は雰囲気条件に依存することもわかった。表2に揮散物質を捕捉し、ICP発光法により分析した結果の一例を示す。FeおよびCr量に比べMn量は2桁高く、揮散処理時にMnが素材から優先的に揮散したことを示している。

Fe-Cr-Mn系合金では図1に示すように σ 相の存在が知られている⁽³⁾。 σ 相は他の金属間化合物と同様に溶解加工が困難であるが、上に述べたような揮散現象を利用して材料表面にこの σ 相を単相で形成することを試みた。すなわち、加工性が良好なFe-Cr-Mn系合金を素材としてこれを高温に加熱し、表面から蒸気圧の高いMnを揮散させ、表面のみを σ 単相の組成に変動させることを試みた。

図1 700°CにおけるFe-Cr-Mn合金の平衡組織図⁽³⁾。

* (株)東芝

1) 総合研究所主任研究員 2) 総合研究所研究員 3) 総合研究所研究主務 4) 横浜金属部品工場部長
Development of Surface Modification by Vaporization;
K. Tada, Y. Hisatsune, T. Fujiwara, M. Yamamoto,
M. Kawai (Toshiba Corporation)

1991年1月31日受理

図2 揮散処理前後の X 線回折パターン。

このため、素材組成および揮散処理条件の最適化を行った。図2に組成を最適化した Fe-Cr-Mn 系合金を1100°Cで揮散処理し、試料表面の X 線回折を行った結果を素材と比較して示す。γおよびσの混合相からなる素材を揮散処理することにより、素材表面をσ単相とすることが可能であることがわかった。

3. 改質層の特性

揮散処理によりσ相からなる表面改質層を形成させた上記 Fe-Cr-Mn 系合金試料の断面写真を図3に示す。また、主要構成元素の EDX 分析結果およびビッカース硬度測定結果を表3に示す。

1100°C, 3 時間の揮散処理により、およそ 50 μm の厚さの改質層が素材表面に均一に形成されることがわかった。本技術は素材自身の物理的性質を利用しているため、表面改質層の均質性が得られると考えられる。また、改質層には空隙などの欠陥は観察されず緻密であり、揮散処理後も

図3 表面改質した Fe-Cr-Mn 合金の断面組織。

表3 素材と表面改質層の EDX 分析および硬さ測定結果。

	化学組成 (wt%)				硬さ (Hv)
	Mn	Cr	Ni	Fe	
素 材	20.7	21.9	4.1	Bal.	355
表面改質層	15.1	24.2	4.0	Bal.	940

揮散条件：1100°C-3 h

平滑な表面が得られることがわかった。一方、揮散処理により Mn 濃度は素材の20.7%から15.1%に低下、逆に Cr 濃度は増加するが、この組成変化に伴って引き起こされる相変化は図1の平衡状態図からも予想されるものである。表3に示したようにσ相からなる改質層の硬さは Hv900 以上であり、本技術によれば Hv350 の素材を加熱処理するだけで、図4に示すように高速度鋼よりも硬く、窒化層と同等の硬さをもつ改質層で素材表面を覆うことができる。

揮散処理温度および時間を変えた場合に形成される表面改質層の厚さ、EDX 分析値および硬さを調べた。処理温度の上昇や時間とともに改質層は厚くなるが、その組成および硬さは処理温度や時間に依存せず、揮散処理条件を制御すれば任意の厚さの表面改質層が得られることがわかった。

スカッフ試験により求めた動摩擦係数とスカッフ値を各種表面改質処理材と比較して図5に示す。図には参考のた

図4 各種材料の硬さの比較。

図5 各種表面改質処理材の比較。

め耐摩耗材料として FC25 と組み合わせ広く使用されている SPH の結果も示した。本技術を適用した表面改質層の摩擦係数は SPH や TiN 被覆層、窒化層の1/2以下と小さく、摺動特性に優れている。また、スカッフ値は SPH の5倍、TiN 被覆層や窒化層の2倍と耐焼付き性にも優れていることがわかる。さらに、本技術を適用した表面改質層は素材との成分的な不連続性がないことから期待されるように、素材との密着性にも優れることがスクラッチ試験によりわかった。

4. ま と め

材料を構成する元素の蒸気圧の差を利用した新しい表面改質技術を開発した。本技術によれば、複雑形状であっても、あらかじめ部品形状に加工した素材を加熱処理するだけで、表面に均一に改質層を形成することができる。Fe-

Cr-Mn 系合金では、 H_v900 以上の高硬度な表面改質層を数 $10\ \mu\text{m}$ の厚さ形成できることから、耐摩耗性が必要とされるような各種摺動部品や金型、ノズルなどへの用途開発を現在進めている。

なお、特許は特開昭63-241111他7件であり、平成2年の注目発明に選定された。また、米国で1件成立(Patent No. 4854978), EPC にも出願中である。

文 献

- (1) 山科俊朗, 日野友明: 日本金属学会会報, **27** (1988), 949.
- (2) 久恒善美, 藤原鉄雄, 多田 薫: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1990), 313.
- (3) P. Schafmeister and R. Ergang: Arch. Eisen., **12**(1938-39), 507.