冶金的手段による鋼の耐摩耗性向上

——炭化物，窒化物富化——

新 井 透*

1. は じ め に

鋼や鋳鉄の耐摩耗性向上にはその組織中に含まれる炭化物の量を多くすれば良いという考え方は古くからあったであろう。それは炭化物は硬い，硬ければ摩耗しにくいという論法によるものであったと考えられる。1970年頃までの我が国の工具鋼の耐摩耗性の評価には高速度鋼，超硬合金，砥石などの工具鋼と同等以上の硬さをもつものが一般には摩擦の相手材として選ばれていたのはこの考え方と無縁ではないと思われる。1967年に企業にはいって，超硬合金に匹敵するあるいはそれに勝る耐摩耗性を持った鋼を作る夢を持ってしまった私の採った手法も，結局はいかにして，より硬い種類の炭化物あるいは窒化物，硼化物を多量にかつ，機械的特性を害せぬように微細に分布させるか，に基づいていた。

最初に行ったのが肉盛技術を利用した高炭素-高合金元素(Ti, V, Nb, Ta など)の高速度鋼の低級鋼上への局部溶製⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾と WC を含んだ，あるいは含まない Ni 基自溶性合金の溶射である。自溶性合金を溶射後に再溶融させると硼化物粒が組織中に分布し，高速度鋼を上回る耐摩耗治具類の耐久性を発揮することは私自身にも驚きであったが，この合金が我が国に入ったばかりの当時ではこれを信用してくれる人は少なかった。その後放電被覆，噴霧粉の固化⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾，高エネルギー熱源による局部的な溶融⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾による炭化物の微細化，富化および窒化，酸化，ボライディング⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾などの表面処理の利用などの研究を行った。一方，1951年頃にドイツの Dr. W. Ruppert が開発した耐摩耗性用 CVD による TiC, TiN 被覆技術の我が国への紹介が1960年過ぎに行われた。また同じ時期に日常慣れ親しんでいた熱処理用の塩化物

浴で TiC が鋼に形成されたとの文献⁽¹¹⁾も入ってきた。これらの知識と前述のような研究の経験がもとになって，熱エネルギーによる結合，拡散のような冶金的现象のみを利用した炭化物，窒化物の被覆技術にたどり着いた。CVD にしろ，この技術にしる形成される層の厚さは 10 μm 以下程度の薄いものであるが，この薄さが広範囲の実用化に向けての努力の意欲を損なうことはなかった。塑性加工の対象である軟らかい金属を相手にした摩耗試験を実施したことによって，炭化物富化の工業的価値は硬いことから想定されるひっかき摩耗特性の改善よりも相手材料の凝着を起こしにくくする(耐凝着摩耗特性および焼付き性の改善)ことにある⁽¹²⁾と考えるに至っていたからである。

この技術は1970年頃より実用化され，今なお用途は拡大している。また現在にいたるまで層形成の現象，機構の調査，解明，処理技術の改善，処理材特性の調査が続けられている。本稿ではこの被覆技術について，層形成に関する現象を中心に紹介する。

2. 被覆層形成原理と方法

炭化物形成元素，窒化物形成元素(以下 CFE, NFE と書く)が含まれる高温の処理剤(塩浴，金属浴，ガス)と，C, N を含む材料，すなわち基材が接触した状態に保つと，基材表面で CFE, NFE と C, N がその小さな生成自由エネルギーのために結合して炭化物，窒化物が形成される。そして基材内部からの C, N の拡散補給によって時間とともにこれは厚い層に成長して，CVD, PVD と同様に基材上に緻密な層が堆積される。この機構に基づいて，CVD, PVD に対比させた用語として我々は TRD (Thermo-reactive deposition and

* 1993年度日本金属学会谷川・ハリス賞受賞者；株式会社豊田中央研究所顧問(〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41-1) Improvement of Wear Resistance of Steels by the Metallurgical Ways-Enrichment of Carbides and Nitrides; Tohru Arai (Toyota Central Research & Development Laboratory, Inc, Aichi)

Keywords: surface modification, thermo-reactive deposition and diffusion, carbide coating, nitride coating, salt bath, fluidized bed, powder packing, borax bath, chloride bath

1993年10月4日受理

diffusion, 熱反応析出・拡散)法と呼んでいる。同じ機構による層の形成はCVDによる炭化物被覆でも反応初期には行われているが、この現象のみで厚い層を形成させることによって、設備の簡単さや層厚さのコントロールの容易さなどの工業的利点が生まれる。

塩浴剤には塩化物や硼砂が使用できる。もともと塩浴浸漬炭化物の形成は1950年頃のCampbellら⁽¹³⁾によるクロマイジングを初め、1960年頃にいくつか報告されているが⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、塩化物を浴剤としていたために、健全な炭化物層の形成が容易でなく、さらに需要もありあがっていなかったこともあって工業技術としては成り立たなかったと考えられる。前述のような経過から行ったボライディングの研究で、その一つの方法として用いた硼砂浴ならば鋼基材の焼入れ温度で極めて容易に安定して炭化物層を形成できることを見いだして、初めて工業技術として成立できたのである。塩化物が使用しにくいのは蒸気圧が高く、また酸素の影響を受けやすいためであるが、この欠点は低い処理温度ならば回避できる。したがって、硼砂の融点より低い鋼の焼戻し温度での窒化物被覆には塩化物浴を用いることができる。これらの浴にCFE, NFEを配合するにはこれらを含んだ金属⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、酸化物⁽¹⁸⁾、ハロゲン化物⁽¹⁸⁾の粉末を添加するか、電解によって溶け込ませる⁽¹⁹⁾。

この塩浴を保持するレトリと加熱源が塩浴炉の基本的構成である。硼砂の場合には耐酸化性の良い耐熱鋼を用いる限り、保護雰囲気は不要である。塩化物浴の場合には低温では保護雰囲気は不要であるが、高温では実際上必要である。

その生成機構の深い論議は行われていなかったようであるが、粉末バック法による鋳鉄などのクロマイジングでは十分な厚さの緻密なCr炭化物層が形成されることが古くから報告されている。Cr粉またはFe-Cr粉と NH_4Cl などのハロゲン活性剤(工業的には Al_2O_3 のような中性剤が必要)の混合物から、加熱によって発生したハロゲン化Cr蒸気の反応によって析出したCrが基材中に拡散して固溶体層を形成するのがクロマイジングであるが、基材中にCが多ければTRD反応によって基材上に炭化物層を作るわけである。この粉末バック法では耐摩耗の用途には不可欠な鋼基材の焼入れ硬化が困難であることから、塩浴と似た特性を持つ微粉の流動層を用いた炭化物被覆⁽²⁰⁾⁻⁽²⁸⁾も実用化した。粉末バック法には基材と粉末を入れる箱と適当な加熱炉、流動層には反応剤供給装置および廃ガス処理装置が付属された一般の鋼焼入れ用流動炉が用いられる。しかしガスを発生するための処理剤は共通で、CFE, NFEを含んだ金属粉とハロゲン化物である。

なお、上記において高温、低温の言葉を用いたが、高温とは鋼の焼入れ温度に相当する温度、低温とは鋼の高温焼戻し温度に相当する温度を指している。低温での処理は鋼の焼戻し温度での合金鋼の窒化における合金窒化物の形成やPb浴におけるZrN層形成などの現象に着目して後に開発された

ものである。

3. 層形成現象、機構

(1) 形成される層の組成と反応前線

図1に一例を示すように形成された炭化物層はCFEとCからなり、基材成分はほとんど含まれていない⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。X線回折ではシャープな回折線を示す⁽¹⁶⁾。このことは基材中にCFEが拡散し、基材成分との固溶体を作ったあとにCと結合して炭化物に変化するのではなく、CVDやPVDと同じように常に最表面で反応が進行し、基材上に堆積する形で層が成長することを意味している。窒化物形成の場合にも同様である⁽²⁹⁾。“deposition, 析出”と称する所以であり、基材内部に拡散して層を形成する一般の拡散処理とは全く異なる場所である。クロマイジング処理において、鋼基材内に炭化物層が形成されるという主張もあるが⁽²³⁾⁽²⁴⁾、上記および鋳鉄や巨大炭化物粒を含む鉄合金基材で黒鉛⁽²⁵⁾、あるいは炭化物粒⁽²⁶⁾を旧表面位置のマーカーとした観察結果から、

図1 SK4 基材上に形成されたバナジウム炭化物層の断面組織とEPMA線分析結果⁽¹⁷⁾。

Cr も含めてこれら炭化物層は基材表面上に形成されると結論せざるを得ない。また、炭化物層が形成された後でもその成長のための CFE と C との結合は基材表面でなく、炭化物層表面で行われることは後述の基材表面近傍の炭化物粒のモルホロジーが、被覆時間とともに変化しない事実や異なる炭化物の多層被覆⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾、窒化した鋼上での窒化物層(内側)と炭化物層(外側)の複合層形成⁽³⁰⁾での結果から明らかである。

(2) 形成層、基材間に生ずる拡散

前項で示したように基本的には処理剤中の CFE, NFE と基材中の C, N とのみで層が作られるが、鋼の焼入れ温度のような高温での被覆では拡散現象による元素の移動が種々の形で見られる。一つは基材成分の形成層中への拡散である。鋼基材に形成された V, Nb の炭化物には基材からの Fe や合金元素(W, Mo, Cr, V など)の溶入量は僅かであるが、Cr 炭化物の場合には Fe が相当量固溶し、とくに基材側では Fe, Cr 合金炭化物に変化している⁽¹⁷⁾。Co, Ni 合金が基材となると形成層のなかに Co や Ni が入り、これらに富んだ炭化物や化合物を作る⁽³¹⁾⁻⁽³⁴⁾。Ni 基材への Nb は典型的なもので、外層に Ni_3Nb 、内層に Ni を含んだ NbC が形成され、 Ni_3Nb 層は NbC とともに時間に対して放物線的に成長する。V や Ta では Nb の場合のような明確な 2 層にはならないが、VC 層は均一な組織でなく、X 線回折で Ni_3V 、 Ni_3Ta が検出される。また、Co-C 基材では NbCo_3 、TaCo が検出されている。

炭化物層からの CFE の基材中への拡散も行われる。鉄系

基材における C 量、温度と形成層の関係を調べてみると、Cr の場合には高温側、低 C 側(例えば S45C, 1273 K)に固溶体層または炭化物(外側)と固溶体(基材側)の複合層が容易に発生する⁽¹⁷⁾⁽³⁵⁾。V の場合にも範囲は狭いが発生し、Nb の場合はそれ以上に発生しにくい⁽³⁵⁾。この場合時間とともに固溶体層と炭化物層の両方が成長するので炭化物層を通して基材側に CFE が拡散していることは明らかである。炭化物種類による差は炭化物生成の ΔG° および各元素の Fe への固溶のしやすさによるのであろう。基材への CFE の拡散は鋼基材への Mn 炭化物形成、Ni-C 基材への Fe, Cr, V 炭化物形成でも認められている⁽³²⁾。

セラミックスへの被覆ではこのような拡散現象はほとんど見られないが窒化鋼への高温炭化物被覆では N の固溶層に V が拡散するようである⁽³⁰⁾。

(3) 処理剤中の反応

(i) 硼砂浴

塩浴法では添加物から塩中に溶解出した CFE, NFE の原子が層形成に関与し、熔融塩はその移送剤の役割を果たすのであるが、硼砂の場合には添加物と硼砂の反応を考慮しなければならない。硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)は熔融状態では B_2O_3 と Na_2O に分離していると考えられ、電解あるいは還元剤によって B_2O_3 から生じた B が金属基材中に拡散して、その硼化物を形成させるボライディング処理に使用される。この観点からまず、純金属または合金の粉末の形で加えた添加元素と形成される層の関係を見たのが図 2(a)である。この図では同時

図 2 硼砂浴に添加された元素と形成された層の種類の関係を酸化物生成変化により整理(1273 K, (a) 鋼基材⁽³⁶⁾, (b) Si_3N_4 基材⁽³⁷⁾).

に炭化物形成のし易さの尺度として炭化物生成の標準自由エネルギー変化 ΔG° を縦軸にして、高炭素鋼に形成された表面層の種類を示してあるが、Ta, Mn を除いては酸化物生成の ΔG° 値で硼化物が形成されるか否かが整理できた⁽³⁶⁾。しかし、 Si_3N_4 を基材とすると図 2(b) のように Cr の場合にも ΔG° の小さい元素の場合と同じように BN が Si_3N_4 上に形成された⁽³⁷⁾。これらは ΔG° が B_2O_3 のそれより小さくても、比較的近い場合には平衡常数で支配されて少量の B が浴中に存在することを意味しているだろう。

炭化物形成の ΔG° が小さくても、酸化物形成の ΔG° が小さければ、硼化物の形成が同時に起こるので、鋼へのこれらの炭化物層の形成のための浴剤として硼砂は不適當である。しかし、基材として B が拡散しない炭素質材料を用いると Ti や Ta⁽³⁶⁾、SiC を用いると Ta の炭化物⁽³⁷⁾ のみからなる層が形成される。また炭化物形成の ΔG° が小さい W では Co-C, Ni-C 合金を基材にした時のみ W 炭化物 (M_6C) の形成が見られた。また、 B_2O_3 を還元せず炭化物生成の ΔG° も大きい Mo, Ni, Co の場合には Fe 基材には Ni, Co が、Co-C, Ni-C 基材には Fe が拡散浸透して固溶体の形成が認められた。

これらのことから B_2O_3 を還元しない添加元素は硼砂中に溶解し、硼砂を輸送剤として基材表面に到達することが明らかであるので、添加元素の溶解について考える。我々の研究で用いた添加物は被覆温度より高い融点と高い密度を持っているので、浴中に浮遊した、あるいは浴底に堆積した添加物表面から徐々に CFE, NFE が溶解することになる。したがって、添加物サイズが十分な量の溶解に要する時間に影響する。ちなみに硼砂への溶解度については我々の研究を追試した H. C. Child らは飽和量に達するまでに 1223~1323 K で Fe-Nb 粉添加浴で 72 ks 以上、また VC 厚さから見た熟成所要時間として 1273 K の V_2O_5 、Al 添加浴で 108~144 ks 要すると報告している⁽³⁸⁾。また彼らは 1323 K で V, Nb, Cr の溶解度はそれぞれ 2.8, 3.9, 4.5 質量%と報告している。また溶解は金属原子のままでなく、まず浴中の O によって酸化物になった後に溶解するだろうと彼らは考えている。硼砂は多少とも水分を含んでいるし、大気中での浴の作製、保持の間に大気から O が容易に入ることは確かである。

また、彼らは Fe-V 粉添加浴、 V_2O_5 添加浴および V_2O_5 と還元剤の添加浴を用いた実験から Fe-V 粉添加浴の水溶残渣中に V_2O_3 が検出される場合と V_2O_5 が検出される場合があり、VC 層は V_2O_5 が検出される浴では形成されず、 V_2O_3 が検出される浴でのみ形成されることを示している。Fazluddin ら⁽³⁹⁾ もこれを支持しているし、我々の研究結果とも一致している。また我々は光音響分光法で Cr^{3+} , Cr^{2+} が認められる浴では Cr 炭化物が形成され、 Cr^{6+} になると形成されなくなることも認めている。

V_2O_5 のみを添加した浴では VC 層は形成されず、還元剤の同時添加が必要であるが、還元剤は同時に B_2O_3 をも還元

できるので、両者の配合割合が重要である。還元剤/酸化物の比が小さすぎれば、層は形成されず、大きすぎれば硼化物が形成される。CFE の酸化物とその酸化物生成の ΔG° より ΔG° が大きい金属の組合せ、例えば V_2O_5 と Cr, Nb_2O_5 と Cr, Ta_2O_5 と Cr でも、Cr と同時に V, Nb, Ta を多量に含む炭化物層が形成されることも認められている⁽⁴⁰⁾。

(ii) 塩化物系浴

$\text{NaCl}_2\text{-CaCl}$ 浴を用いた低温処理のみに塩化物系浴の実用性を認め、これを主な研究対象とした関係で、我々は塩化物系浴中での CFE, NFE の挙動にはあまり注目していないが、これについては析出挙動に関連して既に種々の検討がされている⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴⁴⁾。

硼砂浴では形成が認められていない W, Mo の炭化物、窒化物も塩化物浴では形成されるが、このように W, Mo の層の形成挙動が異なる理由として、W, Mo の溶解限の差が考えられる。塩化物系浴でも炭酸塩を加えると溶解量が増し、W, Mo の炭化物層の生成がより容易になるとの報告がある⁽⁴⁵⁾。

(iii) 粉末パックおよび流動層

クロマイジングに始まって、V⁽⁴⁶⁾, Nb⁽⁴⁷⁾, Ti⁽⁴⁸⁾ などの炭化物層を粉末パック法で作る報告がしばしば見られる。CFE を含む金属粉末に活性剤としてハロゲン化物、最も一般的には NH_4Cl を加え発生する CFE のハロゲンガスの熱分解、置換、還元などの反応によって生じた CFE と基材中の C で炭化物層を作るが、その反応は CVD のそれと類似しており、すでに多くの検討がされている。我々の流動層法では流動ガスとして炭化物被覆ではアルゴン、窒化物被覆では窒素を用いる点で、活性剤、雰囲気が多少異なっているが、反応の大筋には差はないであろう。なお我々は KBF_4 を用いると NH_4Cl よりもより容易に広範囲の炭化物層を作ることができることを確かめている。

ところで粉末法では一般に金属粉と活性剤の混合粉を用いなければならないと信じられているようであるし、この制約を越えた研究結果はほとんど見当たらないが、V, Nb, Cr それぞれの酸化物と KBF_4 で V, Nb, Cr の炭化物が形成されること⁽⁴⁹⁾および Cr_2O_3 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , Ta_2O_5 と Cr, V, Nb, Ti の鉄合金粉末の種々の組合せで、全く活性剤を用いなくとも、酸化物と合金粉末の CFE の複合炭化物層が形成されることが確かめられている⁽⁵⁰⁾。この場合の反応についてはさらに検討を要する。

(4) 処理剤と形成される炭化物、窒化物

表 1 には現在までにこの方法で形成が確認あるいは形成の可能性が高いと認められた炭化物層および窒化物層の種類を示している。一部の炭化物や窒化物では CFE/C あるいは NFE/N の量比の異なる 2 種の炭化物、窒化物が形成される傾向がある。硼砂浴では添加剤量を増しても V_2C , WC, W_2C のような CFE/C 比の大きい炭化物は形成されないが、塩化

表 1 TRD 法で形成された炭化物層および窒化物層.

被覆層		炭化物層			窒化物層		
基 材		C, Fe-C, Ni-C, Co-C, SiC			窒化鋼, Si ₃ N ₄		
被覆法		硼砂浴浸漬	塩化物浴浸漬	粉末バック流動層浸漬	硼砂浴浸漬	塩化物浴浸漬	流動層浸漬
被覆温度		高温	高温	高温	高温	高温, 低温	高温, 低温
層 形 成 元 素	Ti	TiC	TiC	TiC	*	TiN	TiN
	Zr	*	—	ZrC	*	ZrN	ZrN
	Hf	*	—		*		
	V	VC	VC, V ₂ C	VC, V ₂ C	VN	VN, V ₂ N	VN
	Nb	NbC	NbC	NbC	NbN, Nb ₄ N ₃	Nb ₂ N	NbN
	Ta	TaC	TaC		*	TaN	
	Cr	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆	*	CrN, Cr ₂ N	CrN, Cr ₂ N
	W	M ₆ C	WC, W ₂ C	M ₃ C, M ₆ C	*	W ₂ N	WN, W ₂ N
	Mo	—	MoC	M ₃ C	—	Mo ₂ N	MoN, Mo ₂ N
	Mn	Mn ₇ C ₃	—	Mn ₅ C ₂	*	Mn ₄ N	

(注) 高温, 低温はそれぞれ鋼の焼入, 高温もどし程度の温度, —: 形成されていない, *: 硼化物形成, 空欄: 未実験, M: 層形成元素および Fe.

物浴や粉末法では容易に形成されるように方法, 処理剤などによって形成されるものがことなる場合がある. 硼砂と塩化物での差は CFE の溶解限の差によるのであろう.

複数の CFE, NFE が処理剤に含まれていると, 合金炭化物, 合金窒化物が形成される. 例えば (V, Nb)C の被覆は VC, NbC の被覆に比べていくつかの利点があり, 実用化されている.

また, 処理剤には不純物が存在し, 基材によってはその影響が著しい. 塩浴法の浴容器として耐熱鋼製を用いると, Fe が溶解するし, 鉄合金粉を添加剤とすると Fe も同時に添加される. 鋼基材ではこの場合でも Fe がほとんど含まれない炭化物層が形成されるにかかわらず, 超硬合金⁽⁵¹⁾や Co-C⁽⁵²⁾, Ni-C 基材^{(32) (52)}では多量の Fe が V, Nb, Cr 炭化物中に含まれる. これは Fe の炭化物生成の ΔG° が Co や Ni のそれよりも小さく, Co, Ni 基材にとっては Fe もまた CFE であることによるのであろう. レトルトからは Ni, Cr も溶解し, 特に Cr は CFE, NFE であるから層中には複合炭化物, 窒化物の形で入りやすいはずである. 鋼基材への VC 被覆の際に Cr 炭化物の層が基材側に形成されるのが認められている.

(5) 層成長速度の支配因子

(i) 処理温度と時間の影響

図 3⁽⁵³⁾は硼砂および流動層における時間と SK4, SKD11 基材上の V 炭化物層の厚さの関係である. 炭化物厚さ d と時間 t (s) の間に放物線則が見られ,

$$d^2 = Kt \quad (1)$$

で表される. 温度を変えたこのようなデータから次式における見かけの活性化エネルギー Q

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

を S45C, SK4, SUJ2, SKS3 を用いて 1123~1273 K の範囲

図 3 バナジウム炭化物層厚さと被覆処理時間の関係⁽⁵³⁾(硼砂浴および流動層浸漬, 1273 K, SK4 および SK11 基材).

で求めると VC では 184~200 kJ/mol の値となった. SK4 について求めた NbC についての Q は 209 kJ/mol, S45C, SK3 について求めた Cr 炭化物の Q はそれぞれ 180, 159 kJ/mol⁽¹⁷⁾で, これらの値は粉末バック法⁽⁵⁴⁾, CVD⁽⁵⁵⁾および拡散対⁽⁵⁶⁾で求められたこれらの炭化物中の C 拡散の Q とほぼ同水準で, 炭化物中の C 拡散速度で炭化物層の成長は支配されていると判断される.

(ii) 処理剤組成の影響

CFE, NFE や活性剤の添加量が一定値を越えると層厚さが増大しなくなる^{(57) (58)}. これは C の基材からの拡散による補給量が制限されるからである. 処理剤中の C と反応しう

ある。

基材中に存在する炭化物粒の炭化物生成の ΔG° が添加剤中の CFE の ΔG° より小さければ、炭化物粒上には直接の核発生、成長では炭化物層が形成されないことは前述の通りであるが、この被覆法で多層被覆を行ってみると、この関係が成り立たないことがわかった。すなわち V, Nb, Cr の炭化物層を任意の組合せ、順序で容易に作ることができるのである⁽⁵⁹⁾。また CVD による TiC 層上にも本被覆法で VC が形成されることも確かめられている。このように溶解、凝固で作られた炭化物粒と被覆で作られた炭化物層ではその上への炭化物層の成長に関して全く異なる挙動を示す。これは炭化物の構造や層成長の機構に関する興味ある現象である。

基材の寸法が十分に大きくなければ、層の成長による消費を補うだけの C, N が基材内部から補給されないので、成長速度は層厚さの増大とともに著しく低下し、基材全体の C, N のすべての消費によって停止する。これは基材厚さの小さい場合以外にも浸炭鋼、窒化鋼に見られる現象である。例えば、窒化鋼では初期には窒化物層が形成されるが、N が消費尽くされると以後は窒化物層上に炭化物層が成長する⁽³⁰⁾。

(iv) 層の種類の影響

形成層の種類によって成長速度は異なるはずであるが、前述の活性化エネルギーに大きな差がないことからわかるように V, Nb, Cr の炭化物層の間では、あまり大きな差はない。ところが、図 4 のように硼砂浴で SiC 上に形成された Cr 炭化物層は他に比べて、著しく厚い事実がある⁽⁶⁰⁾。塩化物浴ではこのような現象は見られない。この原因については

図 4 硼砂浴と塩化物(BaCl₂, CaCl₂ 混合)浴で形成された炭化物層厚さ(被覆処理時間 7.2 ks, SiC, SK4 基材)⁽⁶⁰⁾。

調査していないが、Si₃N₄, SiC の場合とともに基材中の Si が形成された Cr 炭化物層を通して硼砂浴中に溶出しているように観察されることと関係がある可能性がある。炭化物層と窒化物層の差に関して特筆されるのは低い被覆温度の場合である。低温では窒化層の成長速度が著しく大きい現象を利用して窒化鋼に窒化物層を形成する技術が実用化された。

(6) 核発生と層成長

CVD や PVD に比べて本被覆法は二つの特徴を持っている。その一つは昇温速度が大きいので小さな試片を用いると秒オーダーの時間での成長挙動が観察されることである。もう一つは C, N の供給速度が層成長とともに低下するために層厚さ方向で成長挙動の変化が生ずることである。硼砂浴中での成長はまず(1)全表面に 0.1 μm 以下の微粒の発生、(2) 1~2 μm 径の粒状晶の発生、(3)、(2)が全面を覆った部分に、極めて微細(0.03 μm 程度)な粒が発生、平滑な表面の形成、(4) 柱状晶、粒状晶の成長によって起こる。各段階とも温度が高い程速く、例えば SK4 への V 炭化物被覆において(2)は 1098 K で 20 s, 1283 K で 5 s, (3)は 1098 K で 1.8 ks, 1283 K で 60 s 処理の試片ですでに認められた。上記(1)~(3)の段階では試片質量は時間とともに放物線的に増加し、拡散によって律速されていると判断された。

図 5 は各温度、各浸漬時間の試片に生じた炭化物層の厚さとその試片の VC 回折線(VC 以外の V 炭化物の回折線は見られなかった)の $I(111)/I(200)$ を示したものである。各温度で時間を 3~4 種類に変えて SK4 基材上に生成した層の破面観察では成長初期に生じた VC 粒がその後の長時間浸漬の間に再結晶していないと判断されるので、この図は厚い炭化物層内における優先方位の厚さ方向での変化と見ることができる。このような優先配向の変化や粒状晶の大きさが基材側から表面に向かってしだいに大きくなっている事実は本被覆法に特徴的なものであろう。

この図には他の鋼および SiC 基材の結果も示してあるが、明確なことは S45C, SK4 の炭素鋼, SKD11, SKH51 の合金鋼および SiC で、また炭素鋼、合金鋼では 1173 K 付近を境として低温と高温で著しく異なることである。破面モロロジーは SK4 でしか観察していないが、SK4 において(4)で作られた部分には 1098 および 1133 K では柱状晶、1183 および 1283 K では等軸晶が成長していたが、これは強い優先配向の有無と対応しているであろう。このような差は基材中に存在する炭化物の種類およびそのオーステナイトへの固溶挙動に関係している可能性がある。ちなみに Mlynarczak らは熱処理条件によって Fe₃C の形態を変化させた鋼への粉末パック法 VC 被覆において昇温過程で Fe₃C 上に VC がまず発生するため、その存在形態が成長初期のモロロジーを著しく支配することを認めている⁽⁴⁶⁾。

SK4 への Cr 炭化物層の形成における核発生、成長の過程は VC 炭化物のそれと大きな差がないようであるが、(4)で生

図5 種々の浴温度、被覆処理時間で形成されたVC層の厚さとVC回折線 $I(111)/I(200)$ の関係(硼砂浴、(a)炭素鋼基材、5 s~72 ks、(b)合金工具鋼基材、300 s~72 ks、(c) SiC 基材、172.8 ks)。

成した部分は1083, 1173, 1273 Kのどの温度でも非常に微細な柱状晶を示していること、この基材近くの柱状晶がその後の処理時間中に再結晶してやや大きい柱状晶に変化することなどが異なっている⁽⁶¹⁾。またNb炭化物では(2)の2~4 μm径のきれいな球状の粒の成長が1173 K, 36 ksあるいは1223 K, 21.6 ksのような長時間まで続き、数μm厚程度に成長させた後でもその表面には粒の形を反映した凹凸が残っていた。また優先成長方位は鋼基材とSiC基材で著しく異なっていた⁽⁶²⁾。

窒化物セラミックスおよび窒化鋼基材状への窒化物層の成長挙動についてはまだ検討が進んでいないが、 Si_3N_4 への硼砂浴によるNbN層形成の場合にはやはり温度および時間に伴う優先配向の差が認められている⁽⁶³⁾。

前述のように鉄の黒鉛や鋼基材中の一部の炭化物粒上には直接に核発生・成長が行われるが、核発生密度等には差が認められる。

合金炭化物層では厚さ方向にCFE量が複雑に変化している。この変化の機構についてはまだ解明されていない。層が形成された後に厚さ方向でのCFEの拡散移動を考えなければ説明できない状況もあるが⁽²⁸⁾、層表面でCが特定のCFEと結合する比率が変化していることも確かである⁽²⁷⁾。

4. 被覆材の特性

溶射材や焼結材に見られるような気孔を持たず、超硬合金に不可欠な金属層も含まない炭化物や窒化物の薄い層が基材上に強固に結合している。このような工業材料はCVDや本

被覆法によって初めてこの世に出現した。したがって表面およびバルクの両方においてその特性評価は興味の大い、工業上も重要な課題であった。この観点から種々の特性の調査をCVD, PVD被覆材と比較しながら検討してきたが、紙数の関係で大略の結論のみを紹介する。

耐摩耗、耐焼付き特性は予想どおり、各種の鋼に比べて格段の差がある⁽⁶⁴⁾⁻⁽⁶⁸⁾。超硬合金に比べても⁽⁶⁵⁾⁽⁶⁷⁾⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁰⁾、また焼結セラミックスに比べても⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁹⁾⁻⁽⁷¹⁾、同等以上の結果を示すことが普通で、トライボロジー特性に関してはダイヤモンド、cBNを除けば最高級と言える。ただしその特性を発揮させるには、十分滑らかに仕上げる必要のあることも確認された⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁹⁾。耐食性も相当に優れている⁽⁷²⁾。またCr系のみであるが耐酸化性も良好である⁽⁷³⁾。

硬い、脆い炭化物で被覆されることによって機械的性質が低下すると考えがちであるが、耐衝撃性、曲げ強度ともほとんど低下しない⁽⁷⁴⁾。疲労強度はやや低下する傾向があるが、これは基材鋼に生ずる引張応力に起因し、炭化物形成で消費されたCを基材内部から拡散補給する為の加熱保持で著しく回復する⁽⁷⁵⁾。曲げにしろ、疲労にしろ、炭化物層内でなく、基材内でのクラック発生が破壊の原因であり、炭化物の存在は応力条件によっては基材クラック発生を遅らすことによって強度をかえって上げる⁽⁷⁶⁾。基材が1%程度以上塑性変形すると、炭化物層にクラックが発生するが⁽⁷⁷⁾、弾性変形の範囲では 10^7 回の繰返し応力でも炭化物層にはクラックは発生しない⁽⁷⁸⁾。ただし超硬合金基材では炭化物層形成の為のC減少が脆い η 相を発生させやすく、強度は多少とも低下する。

本被覆法で形成される炭化物の密着性は安定して優れている⁽⁷⁹⁾。密着性不良を招く被覆や前加工上の要因がPVDと異なりほとんどないからである。その他、ヒートチェック性、熱衝撃性、切削性能⁽⁸⁰⁾、耐熔融アルミニウム性⁽⁸¹⁾などの調査が行われ、いずれも優れた結果となっている。

このように優れた表面特性を持つ表面層が基材の強度の大きな低下なしに、基材に強固に結合していることによって、この材料は極めて工業的に優れたものになっている。

5. 本被覆技術の実用性と実用状況

硼砂浴を用いた炭化物被覆の工業的利用を開始したのはDr. W. Ruppertによって開発されたCVDが日本でちょうど実用に入った頃であった。そしてTiNを主体とするPVD被覆もほどなく実用に入った。これらの蒸着技術で作られた被覆層と本法で生成された層は、硬い基材上に、緻密な、薄い層のマイクロ的な構成は同一であり、層種類ともに炭化物系、窒化物系セラミックスと言う点で共通しているため、被覆材の特性、したがって表面硬化の用途も実用効果もおおざっぱには同一である。

しかし言うまでもなく被覆層形成機構、装置、方法は全く異なるので、実用性の見地からは相当に異なった点がある。本被覆法は冶金的手段のみに基づいているので、被覆のための設備は簡単である。また特に塩浴法の場合には被覆操作は熱処理作業そのものである。流動層法でも被覆温度からの冷却以後は熱処理である。したがって本被覆法の実施者は熱処理技術者でなければならない。そうでなければ鋼基材の熱処理品質を確保できないし、同時に基材に最適の熱処理を行うことによる基材選定の大きな自由度が活かされない。CVD、PVDでも鋼基材の熱処理は必要であるが、被覆操作とは一般に切り離された工程である。一方、被覆層の厚さ、組成、組織、したがって実用特性に関係して管理すべき処理パラメータが少なく、被覆には高度の専門知識、技能は不要である。そのためには溶剤、流動層剤が長期にわたって安定した能力を持つことすなわち寿命の長いことが前提であるが、塩浴法に関しては硼砂を溶剤に用いる限りは全く保護雰囲気を用いなくてもこれは十分に満たされている。塩化物その他の塩では困難である。流動層も十分に寿命は長い。

大きい欠点は炭化物、窒化物以外の被覆が不可能なことである。また多層被覆は溶剤を順次変えることによって可能であるが、合金炭化物、合金窒化物の選択には制限がある。したがって各種の被覆が必要な機能性被覆には不向きで、対象はトライボロジー特性や耐食性を要求する機械構造材に限られよう。これらの用途には密着性が優れているために、PVDに比べて厚い被覆で実用できる利点はあるが、前述した核発生、初期成長の挙動から見て、1 μm 以下のような薄い被覆に問題があるだろう。低温での核発生、初期成長の詳細な検討が必要である。

本法は今日まで大きな工業的利益をもたらしているが、これについては使用者からのものも含めて多くの報告がある。それによれば、超硬合金はもとより鋼基材への炭化物被覆金型が超硬合金製の数～数十倍の寿命をもつことが普通に見られる。最近では重量的には恐らく10%内外であろうが、個数的に圧倒的に多いのは機械部品で、その基材は軸受鋼を含む構造用鋼である。これはCVD、PVDと著しく異なる点である。機械部品以外の用途はCVD、PVDと同じく、金型、刃物、耐摩耗治具などの生産道具であり、これまで工具鋼、超硬合金クロムめっき、窒化が用いられていた対象である。

6. 結 言

鉄系金属中の炭化物や窒化物を増加させることはそのトライボロジー特性の向上に有効であり、その究極である100%炭化物、窒化物の被覆を拡散、熱結合のような冶金学的現象の利用で実現できた。この方法はCVDやPVDに比べて簡単な装置、操作の特色をもち、処理材の特性も劣らない。

ここではこの方法における層形成に関連する現象に焦点をおいて、これまで説明されていることを紹介したが、我々のこれまでの検討では説明し得ない現象もあるし、まだ検討にすら着手していない事項も残っている。そして将来、より多くの研究者にはこの問題に関わっていただきたいと切望している。

本稿では、この被覆法の実用に関する情報はほとんど盛り込めなかったが、種々の技術雑誌に多くの実用事例が報告されているので、ご参照いただきたい。

文 献

- (1) 近藤正男, 新井 透: 日本金属学会誌, **30**(1966), 112.
- (2) 近藤正男, 新井 透: 日本金属学会誌, **30**(1966), 118.
- (3) 近藤正男, 大沢真澄, 新井 透, 熊谷真一郎: 日本金属学会誌, **30**(1966), 124.
- (4) 近藤正男, 大沢真澄, 新井 透, 熊谷真一郎: 日本金属学会誌, **30**(1966), 129.
- (5) 新井 透, 小松 登: 鉄と鋼, **58**(1972), 899.
- (6) 新井 透, 小松 登: 鉄と鋼, **58**(1972), 1246.
- (7) 新井 透, 小松 登: 鉄と鋼, **61**(1975), 241.
- (8) 新井 透, 小松 登: 日本鉄鋼協会81回講演大会概要集, '71-S125.
- (9) 鳥井強三, 朝倉 巽, 仲川政宏, 小松 登, 新井 透, 遠藤淳二: 鉄と鋼, **59**(1973), 1287.
- (10) 新井 透, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, **38**(1976), 949.
- (11) A. N. Minkevich, A. G. Gvozder Извест. Вузев Меран, (1960), 151.
- (12) 新井 透, 小松 登: 鉄と鋼, **59**(1973), 738.
- (13) I. E. Campbell, V. D. Barth, R. F. Hoeckelman, B. W. Gonser: J. Electrochem. Soc., **96**(1949), 262.
- (14) A. W. Schlechten, M. E. Straumanis, G. B. Gill: J. Electrochem. Soc., **103**(1956), 395.
- (15) S. T. Shin, M. E. Straumanis, A. W. Schlechten: J. Electrochem. Soc., **104**(1957), 17.
- (16) 新井 透, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, **39**(1975), 247.

- (17) 新井 透, 藤田浩紀, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, **40**(1976), 925.
- (18) 新井 透, 杉本義彦, 水谷正義, 小松 登: 日本金属学会誌, **41**(1977), 332.
- (19) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 日本金属学会誌, **41**(1977), 68.
- (20) 武田裕正, 中西和之, 太刀川英男, 新井 透: 第32回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (1991), 47.
- (21) T. Arai, J. Endo and H. Takeda: Proc. Int. Congr. 5th Heat Treat. Mater., (Oct. 1986), Budapest, Vol. III, 1335.
- (22) K. Nakanishi, H. Takeda, H. Tachikawa and T. Arai: Congress Book of Heat & Surface '92, 8th Int. Congr. Heat Treat Mater., (Nov. 1992), Kyoto, 507.
- (23) Z. Glowacki and W. Kaluba: Metal Trans., **13A**(1982), 753.
- (24) Z. Glowacki, K. Jozwiak and W. Kaluba: Arch. Eisenhüttenwes., **52**(1981), 32.
- (25) 新井 透, 守山重雄, 杉本義彦: 鋳物, **60**(1988), 104.
- (26) T. Arai: Thin Solid Films, **229**(1993), 171.
- (27) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登: 日本金属学会誌, **41**(1977), 438.
- (28) 藤田浩紀, 新井 透: 表面技術, **42**(1991), 116.
- (29) 佐藤 明, 杉本義彦, 太田幸夫, 中西和之, 新井 透: 第30回日本熱処理技術協会講演大会概要集, (1990), 47.
- (30) 杉本義彦, 新井 透: 熱処理, **32**(1992), 284.
- (31) 杉本義彦, 新井 透: 金属表面技術協会第63回學術講演大会要旨集, (1981), 166.
- (32) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, **30**(1970), 646.
- (33) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, **27**(1976), 180.
- (34) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術, **28**(1977), 107.
- (35) 新井 透, 高田保夫, 藤田浩紀: 第18回日本熱処理技術協会學術講演大会予稿集, (1984), 51.
- (36) 新井 透, 小松 登: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿, (1976), 94.
- (37) 新井 透, 及川初彦: 日本金属学会春期大会一般講演概要, (1987), 362.
- (38) H. C. Child, S. A. Plumb and J. J. McDermott: Proc. Int. Conf. Heat Treat. '84, Metals Soc., (May 1984), London, 5.1.
- (39) S. B. Fazluddin, A. Koursaris, C. Ringas and K. Cowie: Material Week '92, ASM Int., (Nov. 1992), Chicago.
- (40) 新井 透, 藤田浩紀, 小松 登: 日本金属学会春期大会講演概要, (1979), 71.
- (41) 細川一夫, 上田益造, 田村今男: 日本金属学会誌, **41**(1977), 94.
- (42) 小浦延幸, 菅野 威, 米田 登: 金属表面技術, **30**(1980), 137.
- (43) 沖 猛雄, 谷川 純: 溶融塩, **25**(1982), 115.
- (44) 沖 猛雄: 表面, **27**(1989), 592.
- (45) 細川一夫: 熱処理, **20**(1980), 130.
- (46) A. Mlynarczyk and K. Jastrzebski: Neue Hütte, **25**(1980), 259.
- (47) F. Hoffmann and O. Schaab: HTM, **32**(1977), 4.
- (48) G. H. Meier, C. Cheng, R. A. Perkins and W. Baker: Surface and Coating Techn., **39/40**(1989), 53.
- (49) 特願昭55-185206.
- (50) 特願昭55-147985.
- (51) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術協会第63回學術講演大会要旨集, (1981), 168.
- (52) 新井 透, 杉本義彦, 小松 登: 金属表面技術協会第64回學術講演大会要旨集, (1981), 104.
- (53) 武田裕正, 中西和之, 太刀川英男, 新井 透: 第32回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (1991), 47.
- (54) R. Bernst: Neue Hütte, **16**(1971), 362.
- (55) 高橋武彦, 杉山幸三, 富田健介: 金属表面技術, **18**(1967), 264.
- (56) 藤川良道, 孫 鳳 根, 三宅正宜, 佐野忠雄: 日本金属学会誌, **34**(1970), 1259.
- (57) T. Arai: Surface Modification Technologies III (Proc. 3rd Int. Conf.), TMS, (August 1989), Neuchatel, 587.
- (58) 新井 透: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演概要, (1989), 177.
- (59) 藤田浩紀, 新井 透: 表面技術, **42**(1991), 1019.
- (60) 新井 透, 及川初彦: 第26回窯業基礎討論会講演要旨集, (1988), 195.
- (61) 新井 透, 守山重雄, 藤田浩紀, 杉本義彦: 金属表面技術協会第76回講演要旨集, (1987), 60.
- (62) 新井 透, 及川初彦: 第27回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (1988), 53.
- (63) 新井 透, 及川初彦: 昭和63年度日本セラミックス協会年会予稿集, (1988), 444.
- (64) 堂田邦明, 土屋能成, 新井 透: 昭和63年度日本セラミックス協会年会予稿集, **59**(1993), 2232.
- (65) 新井 透, 土屋能成: 塑性と加工, **24**(1983), 201.
- (66) T. Arai and Y. Tsuchiya: Metal Transfer and Galling in Metallic Systems (Proc. Symp. ASTM), (1986), 197.
- (67) 河合 望, 堂田邦明, 安田彰男: 日本機械学会論文集(C編), **50**(1974), 1664.
- (68) 後藤善弘, 若杉昇八: 塑性と加工, **30**(1989), 246.
- (69) 堂田邦明, 鵜飼直行, 土屋能成, 新井 透: 日本機械学会論文集(C編), **58**(1992), 951.
- (70) 村川正夫, 古閑伸裕: 塑性と加工, **33**(1992), 1184.
- (71) 佐藤準一, 山本利治, 望月善一, 川口直孝: 潤滑, **29**(1984), 775.
- (72) 新井 透, 大林幹男, 遠藤淳二, 小松 登: 金属表面技術協会第48回學術講演大会要旨集, (1973), 148.
- (73) 新井 透, 大林幹男, 遠藤淳二, 小松 登: 金属表面技術協会第46回學術講演大会要旨集, (1972), 134.
- (74) 新井 透, 太田幸夫, 小松 登: 鉄と鋼, **72**(1986), 1198.
- (75) 猿木勝司, 堀田昇次, 藤田浩紀, 新井 透: 材料, **37**(1988), 770.
- (76) 堀田昇次, 伊藤勇一, 猿木勝司, 新井 透: 第35回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (1992), 43.
- (77) 猿木勝司, 堀田昇次, 新井 透: 材料, **38**(1989), 77.
- (78) 堀田昇次, 猿木勝司, 新井 透: 第30回日本熱処理技術協会講演大会講演概要集, (1990), 53.
- (79) T. Arai, H. Fujita and M. Watanabe: Thin Solid films, **154**(1987), 387.
- (80) 大庫和孝, 藤田浩紀, 新井 透: 昭和54年度精機学会秋季大会學術講演論文集, (1979), 39.
- (81) 土屋能成, 川浦宏之, 新井 透, 橋本欣次, 稲垣彦市: 日本鋳物協会第120回全国講演大会概要集, (1992), 74.

略 号

- CVD: chemical vapor deposition, 化学蒸着法.
 PVD: physical vapor deposition, 物理蒸着法.
 TRD: thermo-reactive deposition and diffusion, 熱反応析出拡散.
 CFE: carbide forming element, 炭化物形成元素.
 NFE: nitride forming element, 窒化物形成元素.