

直流グロー放電プラズマによる炭素鋼の表面合金化

Surface alloying of carbon steels using DC glow discharge plasma

潘 俊 徳*・徐 重*・范 本 恵*・古 鳳 英*
藤 田 大 介**・本 間 禎 一**

J.D. Pang, Z. Xu, B.G. Fang, F.Y. Gu, Daisuke FUJITA and Teiichi HOMMA

1. 緒 言

二、三十年来、多くの学者は¹⁾貴重な金属材料を節約するために、炭素鋼の表面に合金層を形成させることによってその表面の耐食性、耐酸化性、および耐摩耗性が向上することに注目してきた。それ以来、この表面合金化の研究はそれぞれの目的に応じて各種行われている。

従来の表面合金化処理法としては固体(粉末)金属浸透法、溶融塩法、溶融塩電解法²⁾、TD法、イオン注入法、レーザー表面合金化法などがある³⁾。また、近年プラズマ技術の進歩によって表面に超硬被覆層を形成させる方法として新たにプラズマCVD、PVD、プラズマ溶射法もあらわれた^{4,5)}。

しかしこれらの方法のなかには次のような欠点がある。

- 1) 固体(粉末)金属浸透法、溶融塩法および溶融塩電解法は金属の消費量が多く、また労働条件が悪く、大気汚染がある。
- 2) イオン注入法およびレーザー表面合金化法は設備が複雑で処理面積が小さい。
- 3) プラズマCVD、PVD法は表面に形成される被覆層が薄い。
- 4) プラズマ溶射法によって形成される被覆層は基盤との接合力が弱い。

本研究は直流低圧グロー放電プラズマを用いて炭素鋼基板表面に単一元素(Cr, Ti, Al, W, Moなど)もしくは多元素(Cr-Ni, Mo-W, Cr-Ni-Mo)の合金層の形成を行い、この合金層の形成に影響を及ぼす因子を探ることを目的としている。

2. 実験方法

2-1 実験装置

従来用いられてきたDC低圧グロー放電プラズマ装置の原理図をFig. 1(A)に示す。真空容器中にアノードと

カソードの電極をセットし、両電極間に直流電圧を印加する。アノードとカソードの間にグリッド電極を設置する。このグリッド電極は付着させたい金属のソースとして用いられ、これにかかるセルフバイアスを可変抵抗によって調節している。グリッド電極は浸透させたい金属の線や板でさまざまな形状に加工したものをを用いる。スパッター率の向上のためグリッド極に交流電流を流して加熱する。

本研究ではこの手法に新しい改良を加えて実験を行った。その装置の原理図をFig. 1(B)に示す。アノードと

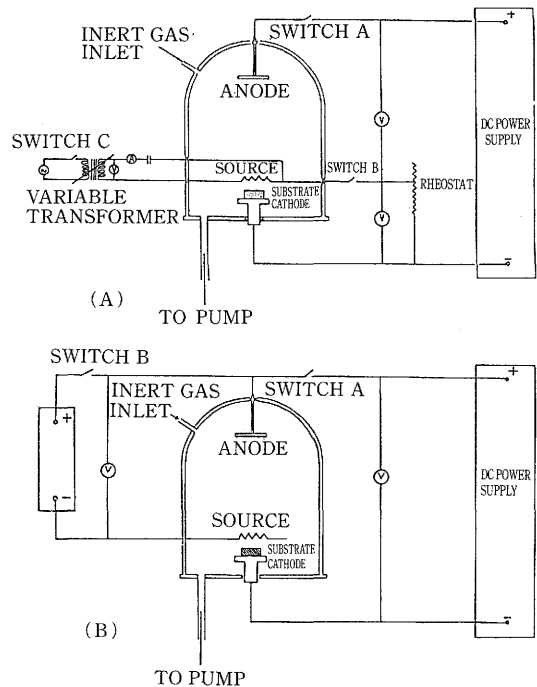


Fig. 1 Schematic representations of apparatus; (A) old type, (B) new type

*中国山西省 太原工業大学

**東京大学生産技術研究所 第1部

カソード、アノードとグリッド電極間に独立に直流電圧を印加している。この結果、両電極間に任意のバイアスをかけることができ、条件の選択の幅がひろがった。また、プラズマも安定に発生する。さらにグリッドにかけるバイアスをかえることによりグリッドの温度を十分に高くできるので従来のようなグリッド加熱機構は必要としない。

装置は直径400mmφ高さ400mmのガラス製のベルジャーで、アノードとカソード間の距離は200mm、グリッドとカソード間の距離は30~40mmである。排気系はロータリーポンプだけである。

2-2 実験条件

実験条件は下記のとおりである。

- 1) アノードとカソード間の印加電圧は、850V~950V (主に900V)、アノードとグリッド間の印加電圧は、200~250V (主に200V) とした。
- 2) 真空容器の到達真空度は 10^{-3} Torrであり、Ar導入時の圧力は1 Torrとした。金属浸透は 10^{-1} Torr~5 Torrで可能である。
- 3) 試料は大きさが $10\phi \times 10t$ mmで、#1010 (0.10wt% C)、#1020 (0.20wt% C)、#1045 (0.45wt% C)、#1080 (0.80 wt% C) 炭素鋼である。
- 4) 試料の温度は850°C~1100°Cの間で変化させた。
- 5) 試料の処理保持時間は3~6hとした。
- 6) 浸透させる系として単一元素系ではCr, Al, Tiなどを、多元素系ではW-Moなどをグリッド材として用いた。

た。

2-3 実験方法

装置を 10^{-3} Torr程度まで真空に引いた後、系内にArガス (1 Torr) を導入し、アノードとカソード間に直流電圧を印加してグロー放電を発生させた。これによってイオン化したAr⁺などを試料付近の強い電位勾配を利用して加速し、高速度で試料表面に衝突させる。このときにAr⁺のもつ運動エネルギーは熱エネルギーに変換し、試料を加熱させる。試料温度が所定の温度に達したら、アノードとグリッド間にバイアス電圧を印加して、同様にアノード・グリッド間にもグロー放電を発生させた。グリッド電極を構成する金属元素はスパッタリングによってイオンあるいはラジカルになって試料表面に付着する。試料温度は十分に高いので付着した金属元素は拡散によって内部に浸透する。この作用によって試料の表層に合金層が形成される。

3. 実験結果および考察

3-1 低圧グロー放電による単一金属元素の浸透

単一金属元素の浸透実験はAl, Ti, Cr, Mo, Wを行った。すべての元素で合金化に成功した。浸透元素および基盤の種類によって浸透層の厚さ、濃度分布に違いがみられた。ここでは典型的なTiを浸透させた場合について報告する。Fig. 2(A)は1050°Cで#1010炭素鋼に対して3時間、Fig. 2(B)は同じく1050°Cで#1045炭素鋼に対して5時間、Tiを浸透させた時の断面顕微鏡写真である。上

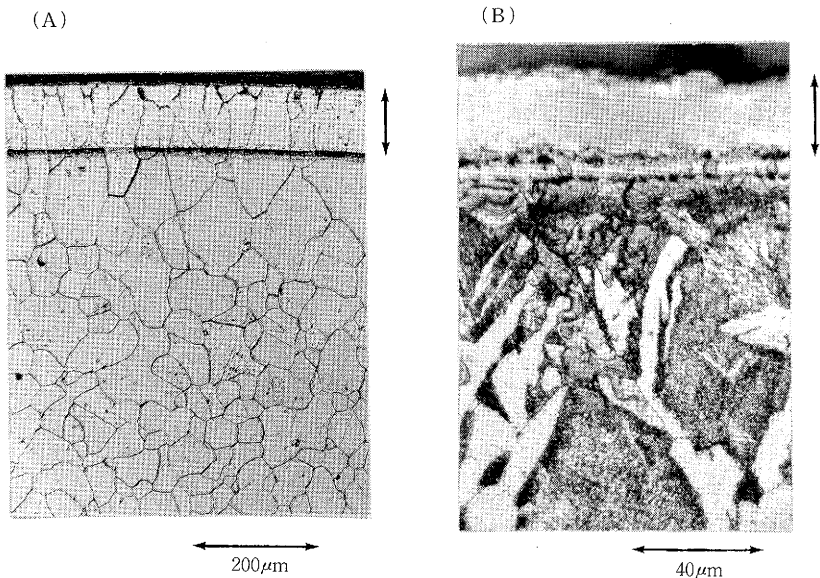


Fig. 2 Microstructures of alloyed layers formed on carbon steels by ion Titanium
(A): steel #1010, 1050C, 3hours, ×100 (B): steel #1045, 1050C, 5hours, ×500

研 究 速 報

部の矢印で示した部分が浸透層であり、基板との界面が明瞭にわかる。浸透層の組織は(A)と(B)とは異なっている。(A)では基板の結晶粒と連続した結晶粒が見られるが、(B)では見られない。この浸透層における組成の深さ方向分布をEPMA(電子線マイクロアナライザー)を用いて調べた結果をFig. 3(A)(B)(C)に示す。#1010の場合(Fig. 3(A)), 表面Ti濃度は約5wt%に達し深くなるにつれて単調に減少する。約160 μm から遷移層と思われる領域があり、約170 μm より減少の傾きがより急になる。Fe-Ti状態図⁹⁾によれば、1050°CにおけるTiの固溶度は α 相にたいしては3.85wt%, γ 相に対しては0.62wt%であることから次のように考えられる。1050°C

においては、表面から約160 μm までは合金化により相変態した α 相であり、160 μm から170 μm は混在相(α 相+ γ 相)、170 μm 以下は γ 相である。この α 、 γ 相の混在した領域がFig. 2で示した界面であると考えられる。このようなTiの浸透が拡散によって進行したと仮定すると、薄膜拡散源に対するFickの第二法則の解はつぎの式により与えられる。

$$C(x, t) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

ここで、 x は表面からの距離、 D は拡散係数、 t は加熱時間、 α は拡散前に表面に存在したTiの量である。両辺の対数をとると次の式になる。

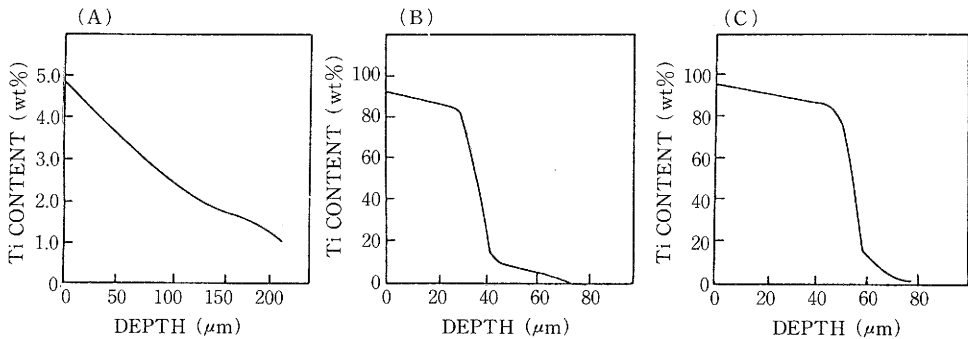


Fig. 3 Distribution of Ti in alloyed layer (A): steel #1010, 1050C, 3hr. (B): steel #1045, 1050C, 5hr. (C): steel #1080, 1000C, 4hr.

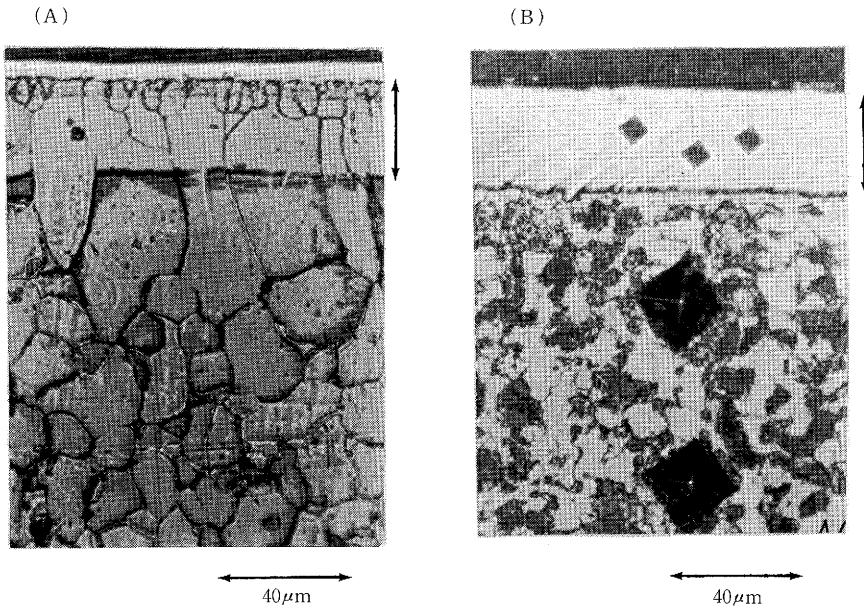


Fig. 4 Microstructures of alloyed layers formed on carbon steels by ion W-Mo metalizing (A): steel #1010, 950C, 3hr., $\times 500$ (B): steel #1045, 950C, 4hr., $\times 500$

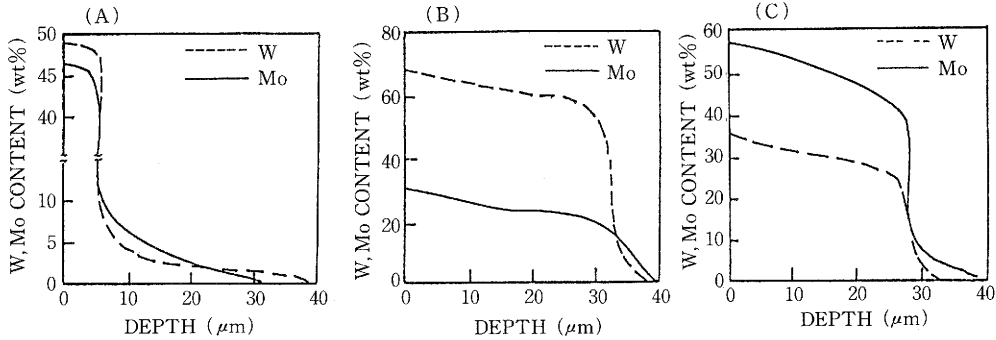


Fig. 5 Distributions of W and Mo in alloyed layer (A): steel #1010, 950C, 3hr. (B): steel #1045, 950C, 4hr. (C): steel #1080, 950C, 5hr.

$$\ln C = \ln A - \frac{x^2}{4Dt} \quad (2)$$

Fig. 3(1)よりln C vs. x²をプロットしその直線の傾きからDが求められる。この結果、D=1.2×10⁻⁸cm²/sが得られた。この値はこの温度におけるTiの体積拡散係数~10⁻⁹cm²/sよりも約10倍ほど大きい。これは粒界拡散や転位を通したパイプ拡散等によるものと推定される。

一方、炭素量の多い#1045、#1080の場合はこれとは全く異なった濃度の深さ分布を示す(Fig. 3(B)(C))。表面から約30μmまではTiの濃度が100%に近い(注意 この場合金属元素のみで濃度を表している)。この領域は拡散により界面に達したバルクの炭素とTiとが反応してTiCを生成した(Ti+C=TiC)いわゆる反応層である。バルク炭素濃度が大きいほうが反応層の厚さが大きいことから、反応速度は界面に達する炭素量で律速されているといえる。TiCは高硬度、高融点、耐食性も高いなど基板の炭素鋼よりも優れた性質を有しており、こうした手法によっても表面改質が可能であることが示唆される。

3-2 低圧グロー放電による複数金属元素の浸透

複数金属元素の浸透としてはW-Mo、Cr-Ni、Cr-Ni-Mo等をおこなったが、ここではW-Moについて報告する。Fig. 4(A)は#1010鋼に対して950°Cにおいて3時間、Fig. 4(B)は#1045鋼に対して950°Cにおいて4時間、W-Moの浸透を行った後の断面顕微鏡写真である。炭素濃度が比較的低い場合(A)、最上部に白色の薄い領域があり、その下部に合金拡散層が見られる。炭素濃度が比較的高い場合(B)、上部には白色の領域のみが見られ、合金拡散層は見られなかった。写真(B)における黒い正方形はピッカース試験をした圧痕である。浸透層のピッカース硬度は約2000kg/mm²に達し、W-Moの浸透によってかなり表面層が硬化したことを示す。この浸透層における深さ方向濃度分布をTiの場合と同様にEPMAで調べた(Fig. 5(A)(B)(C))。炭素濃度にかかわらず

表面金属元素はWとMoのみであり、これらは炭化物を形成していた。炭素濃度が大きくなると、この炭化物の厚さは増大し、またWとMoの比率が変化した。つまり最上部の白色の領域は反応層(W+C=WC、2Mo+C=Mo₂C)である。WC、Mo₂Cのピッカース硬度はおおの2400、1500kg/mm²であることから反応層は両者(WC、Mo₂C)の混合層と考えられる。その生成はTiの場合と同様の機構によると思われる。バルクの炭素が界面で浸透元素と反応して炭化物を形成する。この炭化物は界面から表面側に成長していくため、バルクと連続した結晶粒は見られない。この炭化物との界面よりバルク側方向へは、W、Moの濃度が単調に減少し、拡散による合金化層を形成している。

4. 結 論

低圧直流グロー放電プラズマによって炭素鋼に対して単一金属元素(Al、W、Mo、Ti、Cr等)および複数金属元素(W-Mo、Cr-Ni等)の表面合金化を試みた。表面浸透層には2種類あり、反応層と拡散層である。その厚さは浸透温度、浸透時間および炭素濃度によって変化する。反応層は浸透金属元素とバルクの炭素とが反応して生成した炭化物であり、一般に硬度、耐食性、耐磨耗性が向上したと思われる。(1988年10月28日受理)

参 考 文 献

- 1) A.H. 明克維奇; 鋼の化学熱処理, (中国機械工業出版社, 1965)
- 2) 不二越熱処理研究グループ; 知りたい熱処理, (ジャパンマシニスト社, 1980)
- 3) 杉山幸三; 金属表面技術, 35, 538 (1984)
- 4) 岡田雅年; 金属表面技術, 35, 2 (1984)
- 5) Z. Xu, F.Y. Gu, J.D. Pan and B.H. Fang; Surface Engineering, 2, 103 (1986)
- 6) Ortrud Kubaschewski; "IRON-Binary Phase Diagram", (Springer-Verlag, Berlin 1982)