

表面硬化処理の種類とその応用

Surface Hardening Processes—Their Characteristics and Applications

中 田 一 博

溶接学会誌 第63巻 第4号 別刷

平成6年6月

実 用 講 座

表面硬化処理の種類とその応用*

Surface Hardening Processes—Their Characteristics and Applications*



中 田 一 博**

by Kazuhiro Nakata**

キーワード：表面硬化処理，表面焼入法，拡散浸透法，コーティング法，浸炭，窒化，CVD，PVD，めっき，硬化層特性

1. はじめに

激しい摩耗・摩擦下で使用される各種機械・金属部品のしゅう動部材や金属加工用部品，切削工具などでは，その耐摩耗性を高めるための手段として種々の表面硬化法が適用されてきている。

本稿では，機械・金属工業分野において実用化されている代表的な表面硬化法についてその種類と特徴を概説し，表面硬化法を選択する時の参考となるように努めた。なお，溶射および肉盛についてはすでに多くの解説がなされているので省略した。

2. 表面硬化法の種類とその特徴

機械・金属工業分野において実用化されている代表的な表面硬化法をまとめると表1のようなになる（溶射，肉盛は除く）。処理法の原理によりこれらは表面焼入法，拡散浸透法およびコーティング法に大別される。

図1はこれら3つの表面硬化層の形態の違いを示す。表面焼入法および拡散浸透法では被処理物の表面から一定深さの内部にかけて基材の性質そのものが改質されて硬化層が形成される。このため，基材と表面硬化層との間の剝離の問題はほとんどない。これに対して，コーティング法では被処理物の表面

上に新たにセラミックスなどの硬い物質が層状にコーティングされ，そのコーティング層が硬化層となる。このため基本的には基材はそのままの状態である。しかし，このような形態のために基材とコーティング層（硬化層）との間の密着性が重要となり，これが悪いと使用中に硬いコーティング層が簡単に剝離して，これがかえって重大なトラブルを引き起こす場合がある。

各硬化法の特徴を記すと次のようになる。

(1) 表面焼入法

鉄鋼にのみ適用可能である。材料の表面層のみを鋼のオーステナイト域温度に加熱し，直ちに急冷す

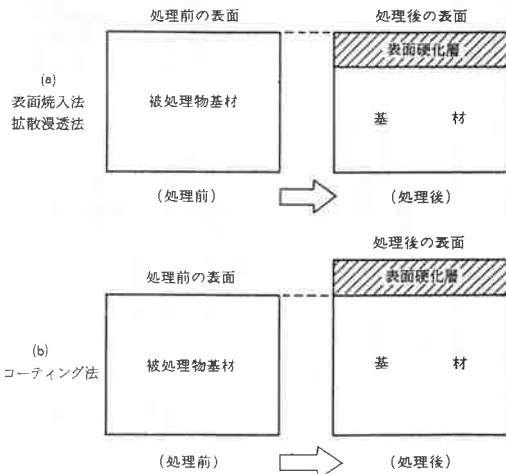


図1 処理法による表面硬化層の形態の相違

*原稿受付 平成6年4月14日

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

表1 機械・金属工業分野において実用化されている代表的な表面硬化法の特徴とその適用例 (但し、溶射、肉盛は除く)

表面硬化法	通用材料	硬化層の硬さ	硬化層の厚さ	処理温度	処理品の形状	処理コスト	長所	短所	適用製品例
表面焼入法	高周波焼入	Hv 700~900 (マルテンサイト)	1~2 mm	処理部の温度は850~1000°C以上(局所加熱)	若干の制約あり	低	局所加熱焼入	大きなひずみ、変形製品ごとのコイル設計	一般機械構造用部品(耐摩耗性部品)
	レーザ焼入		0.5~1 mm		各種	高	極小部焼入可 自己冷却焼入	高コスト	自動車部品など(クランクシャフトなど複雑な部品)
	電子ビーム焼入		1~2 mm		各種	高	極小部焼入可 自己冷却焼入	高	高コスト 真空室中での処理
拡散浸透法(熱化学的)	ガス浸炭 真空浸炭 ブラズマ 浸炭	Hv 700~900 (鉄鋼) 非鉄金属は その炭化物の 硬さがmax.	1~2 mm (鉄鋼)	850~1050°C (鉄鋼) {非鉄はこれ よりも高温}	各種	低	低コスト	高温酸化の問題	一般機械構造用部品(耐摩耗性部品)
			20~200 μm (非鉄金属)		若干の制約あり	低	炭化物析出高濃度 炭化が可能	—	—
	塩浴窒化 ガス窒化 ブラズマ 窒化	Hv 800~1300 (鉄鋼) 非鉄金属は その窒化物の 硬さがmax.	0.5~1 mm (鉄鋼)	450~570°C (鉄鋼) (非鉄はこれ以上)	各種	低	酸化は炭化よりも低 速処理の為ひずみ、 炭化少	シアン基浴の分解 処理設備が必要	自動車部品(シャフト、ギヤなど)金型、切削工具(バイト、タッパン、リーマ、タッパ、パンチ)工作機械(主軸、ラックなど)、射出成形機(スクリュー、スリーブなど)
			~0.5 mm (鉄鋼) ~100 μm (非鉄)		若干の制約あり	やや高	←(無公害型)	塩浴、ガス法よりも 多少コスト高	—
TDプロセス	鉄鋼(中・高炭素、工具鋼など)	Hv 3000 (VC) Hv 1500 (Cr-C)	数~数十 μm	850~1050°C	各種	低	高硬度 密着性良好	切削工具、金型、耐摩耗性機械部品	
CVD	各種	Hv 2000~3000 (TiN-TiC, W-C)	20~300 μm (材料による)	900~1000°C (鉄鋼) (非鉄はこれ以上)	各種	低	高硬度	適用鋼種が限定、 もしくは前処理必要	ダイカストピン、金型、線引きダイスのインサート
			数~10 μm (TiNなど) 0.2~0.5 mm (W-C)	900~1000°C (TiNなど) 500°C (W-C)	各種	高	高硬度 優れた密着性	硬化層の靱性に 要注意	—
コーティング法	ブラズマCVD	Hv 2000~3000 (TiN-TiC)	数~10 μm	500~600°C	若干の制約ありも適用範囲広い	高	熱CVDよりも低温 処理	ハログンガス 取扱装置必要	金型 (適用例少)
	イオン プレー ティング	Hv 2000 (TiN) Hv 1500 (Cr-N)	数~数十 μm	100~500°C	制約大 (単純形状のみ)	高	高硬度 低温処理 CVDのようなハログンガスを 使用しない	—	切削工具など 自動車部品 (Cr-N)
	スパッタ リング	Hv 2000~2500 (TiN) Hv 1500~2000 (Cr-N)	数~10 μm	—	—	—	—	—	—
めっき	クロム めっき	Hv 500~1000	0.05~0.1 mm	約 50°C	各種	低	低コスト	めっき膜速処理 装置が必要	一般汎用部品
	無電解 ニッケル めっき	Hv 500~1100	0.2~0.3 mm	40~90°C	各種	クロム めっき よりも高	均一被覆 複合分散めっき	—	金型、ゲイス、ノズル、シャフト、ロール、ピストンなど

ることによりその部分に硬いマルテンサイト組織を形成する方法である。マルテンサイト組織の硬さは鋼の炭素含有量の増加とともに高くなるが、炭素鋼では約 0.5% 以上では約 Hv 900 に飽和する。硬化層の厚さは 1~2 mm と表面硬化法の中では最も厚いものが得られる。また加熱は表面層のみの局部加熱のために基材内部の靱性はそのまま保たれる。

高周波焼入法は高周波誘導コイルにより材料表面層に誘導電流を発生させ、そのジュール熱により加熱する方法であり、主として水冷による焼入を行う。低コストのために最も多量に適用されている方法であるが、コイル設計や製品のひずみ、変形の防止には経験が必要とされる。

レーザー焼入や電子ビーム焼入では CO₂ レーザや YAG レーザビームもしくは電子ビームを材料表面に一定時間照射し、オーステナイト域にまで加熱するだけで、材料内部への熱伝導により急冷され（自己冷却作用）、表面硬化層が得られる。エネルギー密度が極めて大きなビーム熱源では加熱に要する入熱量が小さいために水冷などの強制冷却が不要となる。このため高周波焼入に比してクリーンな処理であり、かつ製品のひずみ、変形は小さい。処理コストが高いこともあり、精密部品や複雑形状部品への適用が図られている。なお、レーザービームでは大気中での連続処理が可能であるが材料表面へのビーム吸収率を増加させるための表面処理が必要である。また電子ビーム焼入では高真空室内での処理となるが、その反面、極めてクリーンな雰囲気下での処理であり、酸化などの問題はない。

(2) 拡散浸透法

基材表面から熱化学的に各種元素を拡散浸透させ、同時に基材物質と反応させて硬化層を形成する方法である。拡散元素と基材との適当な組み合わせにより鉄鋼以外にも多くの非鉄金属材料に適用できる。しかし、表面焼入法での局部加熱とは異なり、製品全体が高い処理温度にさらされる欠点がある。

実用的に用いられている代表的な方法は浸炭（拡散元素：炭素）と窒化（窒素）であり、これら以外には硼化（硼素）や TD プロセス（金属元素）も利用されている。

硬化層厚さはいずれも拡散元素の浸透深さにほぼ対応し、その概算値は \sqrt{Dt} （但し、D：処理温度での拡散係数、t：処理時間）で与えられるが、実用上の最大厚さは表 1 に示すようである。

浸炭と窒化を比較すると、鉄鋼の場合には、浸炭

では硬化層の硬さと厚さは表面焼入法とほぼ同じであるが、窒化では硬化層の硬さは浸炭よりも高く、逆に硬化層厚さは薄くなる。さらに窒化では処理温度が浸炭よりもかなり低いために製品のひずみ、変形は小さい。非鉄金属の場合にはチタン、ジルコニウム、タンタルなどの周期率表の IV~VII 族に属する遷移金属およびその合金ではそれぞれの炭化物、窒化物が表面層に形成されるために、その硬さが硬化層の最大値となる。

浸炭は鉄鋼では炭素量が 0.2% 以下の低炭素鋼に主として適用されている。表面層の炭素濃度を炭素の拡散浸透により高めてから焼入することにより、表面層にのみマルテンサイトによる硬化層を形成する。内部は低炭素のために硬さが低く、比較的靱性の良い材料が得られるが、さらに靱性改善のための焼もどし処理が行われる。

ガス浸炭はプロパンや天然ガスと空気との混合ガスから作られる変性ガス（CO+H₂+N₂+CH₄+CO₂）を浸炭ガスとして用いるもので低コストである。真空浸炭はメタン、プロパンを用いる減圧下（数百 Torr, 1~3×10⁴ Pa）の処理であり、すずの抑制や酸化防止に効果的である。プラズマ浸炭は数 Torr（数百 Pa）のプロパン+水素中での直流グロー放電プラズマ中における処理であり、炭化物分散層を形成する高濃度浸炭やオーステナイト系ステンレス鋼への適用も可能である。

窒化法にはシアン基塩浴を用いる塩浴窒化（タフトライド法）、アンモニアガスを用いるガス窒化および窒素と水素との混合ガス中（数百 Pa）でのグロー放電プラズマ中処理を行うプラズマ窒化（イオン窒化）がある。この順に処理コストは高くなるが、プラズマ窒化は無公害という特徴がある。

TD プロセスは硼砂に Fe-V や金属 Cr などを添加した塩浴を用い、鉄鋼表面からバナジウム (V) やクロム (Cr) を浸透させ、鉄鋼中の炭素と反応させて表面層に密着性に優れた VC や Cr-C 系の高硬度の炭化物層を形成する方法である。炭素含有量の多い中・高炭素鋼に用いられる。

硼化は硼素（ボロン）を含む塩浴、ガスもしくはプラズマ雰囲気中で硼素を表面から浸透させ、その表面層に基材成分の硼化物層を形成する方法であり、高硬度の硬化層が得られる。多くの非鉄金属への適用が可能である。

(3) コーティング法

処理雰囲気により湿式法と気相（乾式）法に分け

られる。前者はいわゆるめっきであり、代表的なものに硬質クロムめっきやニッケル (Ni) めっきがある。硬質クロムめっきは低コストでかつ膜質も良好なために一般汎用部品に多量に用いられている。しかし公害規制のためにシアンを含む廃めっき液処理の問題をかかえている。ニッケルめっきは Ni-P, Ni-B を主成分とする無電解法が高い硬度を示し、またさらにこの膜中に SiC などのセラミックス粒子を分散させた複合めっきはクロムめっきよりも高コストではあるが、耐摩耗、耐熱性に優れているために自動車部品を中心に用いられている。

後者の気相法には CVD (化学的蒸着法) と PVD (物理的蒸着法) がある。実用的な硬質被膜にはチタン (Ti) 系セラミックスである TiN, TiC, Cr-N などが用いられている。高硬度 (Hv 1500~3000) ではあるが、膜厚が厚くなると剝離や膜の欠けの問題がでてくるので数~10 μm までの厚さが用いられる。

CVD はガス (例えば TiN では TiCl_4 , N_2 , H_2 など) を用いる方法であるために、複雑形状の製品の表面にも均一な被膜を形成できる。しかし通常の熱 CVD では 900~1000°C の処理温度が必要であり、基材強度などの劣化対策が必要である。これに対してプラズマ CVD では、プラズマ浸炭や窒化と同様の方法によりプラズマ中での処理を行うことにより、処理温度を 500~600°C と窒化なみの低い温度にまで下げることができる。製品のひずみ、変形を抑制するために金型などへ適用されている。なお熱 CVD でも W-C 膜 (WF_6 ガス使用) は 500°C 前後での処理ができる。

もう 1 つの気相法である PVD は金属物質を蒸発させ、雰囲気ガスとの反応生成物をコーティングする方法である。蒸発法により、熔融蒸発させるイオンプレーティング法と溶融させずにプラズマ中でのアルゴンイオン衝撃により金属 (ターゲット) 材よりたたき出して利用するスパッタリング法がある (なお後者には真空アーク放電を用いて、局部的・瞬間的に熔融蒸発させる方法もある)。いずれも高真空室内での処理となるために高コストであるが基

板温度が 100~500°C の低温で処理できる利点がある。イオンプレーティング法では被膜の製品への付きまわりも比較的良好であり、主として TiN 膜が切削・加工工具を中心に適用されている。スパッタリング法では基板温度が 100~300°C とイオンプレーティング法よりもさらに低温での処理が可能であるが、より高コストのために単なる硬質膜ではなく複層膜や多機能膜としての適用が図られている。またこれらの PVD に対しては、将来的には硬質クロムめっきに代わる無公害の気相クロムめっき法としての展開も検討されつつある。

3. おわりに

本稿では機械・金属工業関係で実用化されている代表的な表面硬化法をごく簡単に紹介したが、ダイヤモンドなどの新しい硬質膜の実用化についても言及すべきであった。個々の処理法や硬化層・被膜特性の詳細については文献 (溶接学会関連、入門書) を挙げておくのでご参照願いたい。

参考文献

- 1) 日本鉄鋼協会編：表面改質による材料の高機能化技術，第 14 回白石記念講座 (1987)。
- 2) 中田，松田：最近の表面改質・機能化技術について，溶接技術，35-1 (1987)，67-77。
- 3) 中田，松田：表面拡散法による表面改質技術とその応用，本誌，56-6 (1987)，333-337。
- 4) 中田：表面拡散浸透法による最近の表面改質技術について，表面改質 Q&A，溶接技術，35-10 (1987) 107-118。
- 5) 平本：高エネルギー熱源によるハイブリッド化，本誌，57-4 (1988)，205-210。
- 6) 荒谷：PVD・CVD 技術による薄膜のハイブリッド化，本誌，57-4 (1988)，216-223。
- 7) 中田，松田：拡散浸透技術によるハイブリッド化，本誌，57-4 (1988)，224-229。
- 8) 不二越表面強化研究会：知りたい表面強化，ジャパンマシニスト社 (1988)。
- 9) 稲川：PVD 法による機能化材料，本誌，61-3 (1992)，180-186。
- 10) 大山：CVD 法による機能化材料，本誌，61-3 (1992)，187-193。
- 11) 山下：めっき法による機能性材料，本誌，61-3 (1992)，212-217。
- 12) 浦井，西川：Q&A レーザ加工，産報出版 (1993)。