

## 最近の金属材料の表面硬化処理技術

西本明生\* 丸山 徹\* 小林 武\*\* 赤松勝也\*\*

### Trends in Surface Modification Technology of Metallic Materials

Akio NISHIMOTO, Toru MARUYAMA, Takeshi KOBAYASHI  
and Katsuya AKAMATSU

#### 1. はじめに

金属材料の表面改質技術に筆者達が興味を持ったのは30年余り前である。それは、「金属材料の高機能化には、種々の元素を加え合金化することによる高級化への方法と、汎用されている低級材料に何らかの方法で可能な限り高い機能を付与する方法」の二極化があるということを教わった時からである。

第2次大戦後、あらゆる物資の不足時代に育った筆者達にとっては、この二極化のうち後者に大いに興味を持った。現在、材料の分野においてエコマテリアル化や地球環境の点から、資源を大切にしようとする運動が世界的に盛んに行われているが、これらの発想の中にもやはり材料の高級化と表面改質等を含む改善技術が含まれていることは衆知のとおりである。

さて、そのような考え方とともに、近年、材料の高機能化、高寿命化、高負荷化への要求が高まるにつれて、材料表面の処理技術の重要性が増加してきた。

これらの目的のために、従来より各種めっき、溶射、ほうろう、浸炭、窒化等の技術が広く適用されてきており、これらはある程度成熟した技術とみなされている。一方、エレクトロニクス分野において発達してきたイオン注入やPVD、CVD技術も材料の表面改質技術として確立した技術となってきた。本稿ではこれらの中で、主に金属材料の表面硬化処理技術について述べる。

最近の表面硬化処理技術の基本的な傾向をあげると、

#### (1) 二次元的処理から三次元的処理へ

従来の表面硬化処理は、目的の材料を一定の温度中に一定時間装入するという、いわゆる温度・時間の因子によるものが多かったが、これに圧力が関与した硬化処理技術が発達してきた。さらに熱エネルギーに加えて、プラズマなどの電氣的励起エネルギーを応用する技術が急速に発達してきている。

#### (2) 固体→液体→気体→電氣的エネルギーへ

表面層の化学組成を変化させることにより硬化させる技術などにおいて、その賦与剤として、固体から液へ、液体から気体へ、さらに電氣的エネルギーを応用する技術へ移行する傾向が著しい。

その他

#### (3) 複合熱処理による特性の向上

#### (4) システム化、標準化、コンピューター化等による品質の管理

等も当然のことながら考慮されてきている。

これらの傾向を踏まえながら、最近はいくつかの新しい表面硬化処理技術が開発されてきているが、これらの各種処理技術を大別すると、

#### ①表面層の化学組成を変えずに、その部分の組織のみを変化させる方法

#### ②表面層の化学組成を変化させる方法

#### ③表面層の上に種々の皮膜を被覆したり、形成させる方法

に分類できる。

本講ではこれらの技術のうち、主に金属材料の表面を硬化させるためのミクロ的な処理技術について紹介することにする。

原稿受付 平成19年10月15日

\*化学生命工学部 化学・物質工学科 准教授

\*\*化学生命工学部 化学・物質工学科 教授

## 2. 表面硬化処理技術の概要

現在応用されている各種処理方法の中には、既に成熟した技術とその技術から派生したり改善された技術がある。次に基本的ないくつかの処理技術の概要と最近の動向を述べる。

### 2.1 浸炭法

いうまでもなく、鉄に炭素が合金化されると機械的性質が向上する。これと共に焼入性がよくなるので鉄鋼材料の表面に何らかの手段で炭素を拡散浸入させる方法である。具体的な方法としては、賦与剤に固体や液体を用いるほか、もっとも広く用いられている方法は気体を用いる方法である。最近の話題としては、直接浸炭法、高温浸炭法、プラズマ浸炭法、高炭素浸炭法などがあげられるが、それぞれ長所や問題点を有しているようである。

### 2.2 窒化法

窒化法は浸炭法と異なり、焼入れによる硬化ではなく、生成した微細な窒化物による格子歪や窒素原子そのものによる格子歪により硬化する。加熱が低温のため変形が極めて少なく、耐摩耗性と耐食性に優れた特徴をもっている。具体的な方法としては、賦与剤に液体や気体を用いるほか、プラズマを用いる方法、さらに、最近の話題としては、ステンレス鋼への低温窒化処理により耐食性と耐摩耗性を向上させる技術があげられる。

### 2.3 高周波加熱焼入れ法

電磁誘導現象を利用して電気エネルギーを金属内で直接熱エネルギーに変えて発熱させる方法である。すなわち、磁界内に金属片を置くと電磁誘導によって起電力が発生し、これによる電流はジュール熱となり発熱する。

局部加熱、硬化層深さの選定が自由であるうえ、急熱急冷が可能であり、加熱後、電源を切れば、ただちに水などにより焼入れをすることができる。また電磁誘導による電流密度は金属の表面部において高いため表面層のみが焼入れられるという利点がある。

### 2.4 TD プロセス

豊田中央研究所で開発された溶融塩浸漬法、電解法及び粉末法などによる拡散表面硬化処理技術で、VC、NbC、CrC などの炭化物を被覆する技術である。

例えば、耐熱鋼製ポット中に入れた珊瑚砂を溶融後、形成させたい炭化物の粉末を添加し、この中に炭素を含む鋼、超硬などを浸漬し一定時間保持すると鋼の表面に  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  厚さの炭化物を形成させることができる。

### 2.5 浸硫及び浸硫窒化法

機械要素の摺動部は強靱さ、硬さと共に疲労強度や耐摩耗性に優れていることが必要である。しかし、表面硬化技術の宿命として、一般の硬化特性と潤滑特性は残念ながら両立しない。

硬化と共に潤滑性を向上させる技術として、固体潤滑剤の応用に期待がもたれている。表面硬化処理に関連した固体潤滑剤としては、浸硫法が従来より注目されている。特に、最近では潤滑剤としての硫化鉄と、その基地組織を同時に硬化させようとして下部層に窒化層を組合わせた浸硫窒化法に興味が持たれている。

もともと浸硫処理は、その目的が摩擦表面の焼付き、かじり防止にあるので、必要に応じて他の表面処理を施した部品に適用するとよい。

筆者が考える理想的な表面層は図1に示すように表面層が約  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  厚さの軟質層となり、その下部に厚い硬質層、そしてできれば更にその下部に拡散層が存在しているような硬化層である。

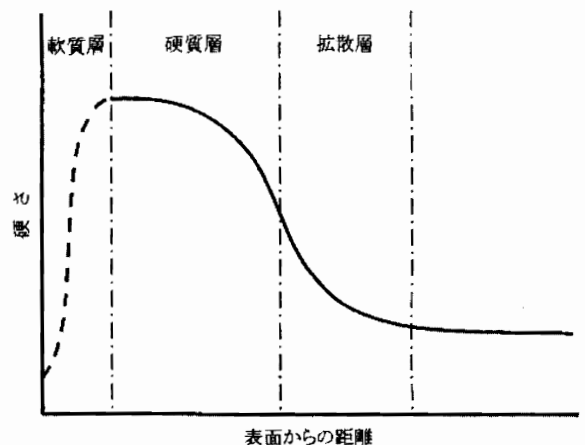


図1 潤滑性に優れた部品の理想的な硬さ曲線

### 2.6 ショットピーニング法

ショットピーニング法は硬い球状微粒子を高速で金属部品の表面に投射することにより、部品表面を硬化すると共に残留圧縮応力を付与し、主に金属部品の疲れ強さを向上させる目的で用いられている。特に、ばねや歯車など非常に硬い材料にも適用できる点で、工業上重要な表面硬化処理技術の一つとなっている。最近では数  $\mu\text{m}$  程度の微粒ショットによる効果の研究も行われている。

### 2.7 レーザー表面処理

レーザーを用いた表面処理としては、焼入硬化、合金化、グレージングなどがある。局部的な加熱であるため、処理品は歪まないほか、電源を切るとただちに周辺部に熱が吸収されるため焼入れた状態

(selfquenching) となり、冷却剤が不要である。

2.8 溶射法

耐摩耗性に優れた金属を、溶接または溶射によって鋼材表面に溶着させ、各種部品に耐摩耗性、耐食性、耐熱性に優れた硬質皮膜層を生成させる方法である。

溶着材料は種類が多く、硬質金属やセラミックスも用いられている。これらの粉末を熔融状態の粒子群とし、連続的に母材表面に高速で吹き付け積層させて皮膜を形成させている。

2.9 気相被覆法

気相被覆法には大別すると物理蒸着法（Physical Vapor Deposition：PVD 法）と化学蒸着法（Chemical Vapor Deposition：CVD 法）になり、共に硬質化合物皮膜を部品の表面に蒸着させる方法である。最近話題の DLC 膜もこれらの方法で生成させている。

PVD 法は皮膜の形成過程で原則として化学反応は生じず、電気エネルギーを均質に加えて励起・イオン化を生じさせ反応物質を被覆させる方法である。蒸着速度のコントロールも容易であり、非平衡的な化合物の形成など可能性の多い処理法である。

CVD 法は熱エネルギーを供給しながら熱分解合成などの化学反応を起こさせ、蒸気圧の低い元素や化合物を生成させて、これを鋼材などの固体表面に蒸着析出させる方法である。高温で処理を行うため、変形を問題とする部品、加熱により強度が低下する材料等への応用には注意を要する。

このほか、未だ研究開発中であるが三次元イオン注入技術並びにハイブリッド型注入・成膜技術が注目されている。いずれも種々の元素を三次元的に、しかも比較的厚膜状態で均一に成膜させることができる点で期待される表面改質法である。

2.10 DLC 被膜処理法

最近、表面改質法のなかで気相被覆法の一つである DLC 被膜処理法がとくに注目されている。表面改質法のトピックスとしてこの処理法をとりあげてみる。

(1) DLC 皮膜の性質

ダイヤモンドは地球上に存在する物質の中で最も硬く、また希少価値が高いことは言うまでもない。このような背景からダイヤモンドの合成化が種々の方法で試みられてきた。従来、人工ダイヤモンドは超高圧、高温化で合成されてきたが、1970年後半に CVD 法による化学反応を用いて、膜状のダイヤモンドが比較的簡単に合成されることが判明した。この研究以来、熱 CVD、プラズマ CVD、マイクロ波 CVD、直流プラズマ CVD、DC プラズマジェット CVD、アーク放電プラズマ CVD 等多くの方法により膜状のダイアモン

ド膜の合成が試みられてきた。このような一連の研究の中で、ダイヤモンド膜に近い性質を示すアモルファスカーボン膜である DLC（Diamond Like Carbon）がプラズマ CVD 法で合成されるに至った。この DLC 膜は平滑でダイヤモンドの硬い性質と、グラファイトの固体潤滑性に優れた性質を兼ね備えた、いわゆるトライボロジーの分野では理想的な性質を有していると言える。

DLC は水素を含む丁度ダイヤモンドとグラファイトの中間的構造を持つアモルファス構造を有することを特徴とする。表 1 に 3 つの物質の物性の比較を示す。また、表 2 に DLC 膜の特徴を示す。

表 1 DLC の動性比較

	DLC	多結晶ダイヤモンド	天然ダイヤモンド
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.7~1.8	3.52	3.52
ヌープ硬度(kg/mm <sup>2</sup> ) or ビッカース(Hv)	1500~9100 (1000~8000)	8000~10000	10000~12000
電気抵抗率(Ω・cm)	10 <sup>9</sup> ~10 <sup>14</sup>	10 <sup>10</sup> ~10 <sup>15</sup>	10 <sup>12</sup> ~10 <sup>15</sup>
熱伝導率(W/cmK)	0.2	6~10(400K)	22(Hb)
屈折率	2.0~2.4	2.3~2.4	2.4
ヤング率 (×10 <sup>3</sup> kg/mm <sup>2</sup> )	60	115	115
透過率	大	大	大
耐食性 (フッ酸：硝酸=1:1)	大	大	大
酸化開始温度(℃)	300~400	600	600

表 2 DLC 皮膜の主な特徴

耐 食 性	酸やアルカリに溶解しない
耐 摩 耗 性	ビッカース硬度が1500~2500と高く、耐摩擦摩耗に効果がある
低 摩 擦 係 数	無潤滑での摩擦係数が0.05~0.2に下がる
低相手攻撃性	相手材の損傷が低く押さえられる
離 型 性	軟質金属の凝着、焼き付きが減少する
超 平 滑 膜	基材の平滑性を損なわない
薄 膜	寸法精度を確保できる
絶 縁 性	大きな電気抵抗を示す

DLC はダイヤモンドライクと称されるだけに後述する各種製法や製造条件により HV1000~8000 のようになかなり幅広い硬さ分布を示すものの、硬さが汎用されているような CVD、PVD 法で得られる物質よりも硬いことが大きな特徴である。また、摩擦係数が低いこと、表面が平滑であることも摺動面に使用する時には大きな利点となる。

(2) DLC 皮膜の成膜法

DLC の成膜技術として、CVD 法、PVD 法およびレーザー法があげられるが、現在一般に量産型として使用されている方法は、イオン蒸着法および高周波放電プラズマ CVD 法である。その他、アークイオンプレーティング法、スパッタリング法も使用されている。

成膜法の原理を大別すると次のようになる。

(a) 高真空中で炭化水素系ガス ( $C_2H_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_6H_6$  など) をプラズマ放電によりイオン化し、炭化水素イオンを基板に印加した負のバイアス電圧により加速衝突させて成膜させる方法。この膜には若干の水素が含まれる。

(b) 固体炭素源からスパッタリングや電子ビームによる蒸発、陰極アーク放電を利用して成膜させる方法。汎用されている方法の概略を述べる。

#### (i) イオン化蒸着法

高真空中のアーク放電プラズマで炭化水素を分解し、プラズマ中でイオンや励起分子を基板に対して加速し、DLC 膜を形成させる。成膜温度は100～200℃、水素含有量は15%以下で比較的硬い。

#### (ii) 高周波放電プラズマ CVD 法

真空容器内に  $CH_4$  のような炭化水素ガスを導入して高周波放電によりプラズマ化し、基板上に DLC 膜を形成させる。成膜温度は200℃以下、水素含有量が30～40%と高い。硬さは比較的低い、面粗度が良い。

#### (iii) アークイオンプレーティング法

真空雰囲気中成膜形成材料(固体カーボン)をカソードとして、アノードとの間でアーク放電を発生させて成膜形成材料を蒸発イオン化し、基板上に DLC 膜を形成させる。成膜温度は200℃以下、水素含有量は少なく、硬い膜が得られる。

#### (iv) スパッタリング法

固体表面にイオンを衝突させ、この衝突により固体原子を弾き飛ばし、これを基板上に堆積させて DLC 膜を形成させる。成膜温度は250℃以下、硬い膜が得られる。

スパッタリング法で雰囲気中に反応性ガス ( $CH_4$ 、 $N_2$ 、 $O_2$  など) を入れるとともに、成膜形成材料の裏側に磁石を配置し、この磁場により形成材料の前面に高密度のプラズマを生成させるマグネトロンスパッタ源が開発されている。この時、磁場のバランスを意図的に崩すことにより基板に照射されるイオン量を増加させる方法がある。これをアンバランス・マグネトロンスパッタリング法 (UBMS) と称し、現在 DLC 膜生成法として注目されている。

### (3) DLC 皮膜の応用例

#### (i) 切削工具

切削工具の表面処理法としては一般に PVD 処理が主流であり、工具の種類によっては CVD 処理も適用されている。しかし、最近、ドリルやスリッターなどに DLC 処理が加えられている例が見られる。切削工具に DLC 皮膜が施される第一の理由は、アルミニウムや高分子材料等に対して離型性が良いことである。

その他工具の範疇には入らないが、電気カミソリの刃などにも応用され商品化されている。

#### (ii) 金型

DLC 皮膜の特徴は離型性がよく、金型と材料の凝着性が少ない点である。この性質を活かしてアルミニウムや銅合金、鋼材の各種塑性加工用金型などへの適用が進んでいる。その結果、加工面の性状の向上、長寿命化、無潤滑化等に寄与している。

応用例として、無潤滑打ち抜き加工、深絞り加工、プラスチックの成形、アルミニウム缶の成形、粉末の成形、ガラス成形用の金型などがあげられる。

#### (iii) 機械部品

優れた摺動性を活かして、各種機械部品に応用されている。しかし、その特性上一般には比較的軽荷重用の条件下で使用される場合が多い。具体的には、複写機に用いられている光導電性樹脂の表面に DLC 膜を被覆して耐摩耗性を付与したり、繊維機械、自動車のピストンなどへの応用、さらに、DLC 膜を一躍有名にした固体潤滑性能を活用したシングルレバー湯水混合栓があげられる。

#### (iv) 電子部品

電子機器のヘッドのように記録媒体と接触する部品や、駆動系の摺動部に応用されている。具体的には、磁気ハードディスク装置、ビデオのヘッド、家電製品の駆動部分、半導体製造装置などのように、潤滑性を目的とする場合と、音の伝播速度を増大させることを目的としたスピーカーの振動板などへの応用が試みられている。

## 3. おわりに

金属材料を素形材料として使用する場合、強靱性が必須条件であることはいうまでもない。しかし、均一な構造を有する金属材料においては、強度と靱性は相反する性質を持っている。この相反する性質を併せ持たせる方法の一つとして、材料の表面のみを強化・硬化させる表面硬化技術が挙げられる。

この技術の歴史は古く、種類也多岐にわたり、そしてそれぞれが既に成熟した技術であるようにも思える。

このような表面硬化技術の新しい傾向は1. で述べたが、具体的には表面層をできるだけ硬化させることは勿論、その下地もできるだけ硬化させること、そして、そこに必要に応じて傾斜的な組成をもたせるような処理法を検討することがこれからの課題であると思っている。