鉄鋼材料の表面処理と耐摩耗性

竹 内 栄 一*

Effect of the Surface Treatment on the Wear Resistance of the Iron and Steels

Eiichi TAKEUCHI

1. ま え が き

鉄鋼材料の表面処理には高周波焼入れや浸炭、窒化処理のようないわゆる熱処理による表面処理から、めつき、溶射、CVD や PVD あるいはイオン注入等を含めるとその範囲はきわめて広がる。また、摩耗についても同様で、その摩擦方式をみただけでもすべり、転がり、転がり-すべりがあり、これらのすべてを記述することは甚だ困難と考える。そこで本解説では比較的広域に解釈した場合の表面熱処理を中心に、すべり摩擦に対する耐摩耗性の改善について記述することとした。

耐摩耗性改善の観点から表面熱処理をみた場合、まずその一つの方法として摩擦面を硬化させることが有効と考えられ¹⁾、これについて最も普遍的に行われているものに高周波焼入れや浸炭硬化のごとき焼入硬化がある。またこれ以外の方法としては炭化物や窒化物のような硬質化合物により表面層を構成する方法が挙げられる。この場合、生成された化合物層は通常、マルテンサイトよりも硬質なものが多く、しかも非金属的物性をもつことから、組み合わせられる相手材料との間に摩擦の過程で生ずる凝着や溶着を起こりにくくしていることがいつそう耐摩耗性の改善に効果を表している。

つぎに軟窒化、酸窒化、浸炭窒化などのいわゆる窒化系の処理、浸炭処理、水蒸気による酸化被膜処理（通称ホモ処理）などにより表面に生成させた反応生成物は、必ずしも上述のような硬質化合物ではないが、それらのもつ非金属的物性が相手材料との間に凝着等の現象を抑制することから耐摩耗性の改善が可能とされている。

以下、上述の各種表面熱処理が耐摩耗性改善に及ぼす効果について述べる。

2. 焼入硬化層の耐摩耗性

摩擦面を焼入硬化することにより耐摩耗性を改善する方法は古くは浸炭硬化や高周波焼入れ、また最近では

レーザーやエレクトロンビームを利用した焼入れなどがあり、その手法にはかなりの相違がみられるが、基本的にはオーステナイト界域からの急冷にともなつて生ずるマルテンサイトの生成によるものである。

そこで、本項ではこれらの方法で生成された硬化層による耐摩耗性改善の観点から留意すべき 2、3 の事項について述べることにした。

2・1 残留オーステナイトと耐摩耗性

焼入れにともなつて表面付近に残留オーステナイトが生成されやすいことは周知である。ことに浸炭や浸炭窒化処理した鋼の表面付近は高炭素濃度であるにもかかわらず

試験片の熱処理: 750~900℃ の各温度で浸炭窒化後焼入れ、100℃ 焼もどし
 摩擦条件: $p=1.47\text{MPa}$ $v=3.40\text{ m/s}$ 供試油: パラフィン系 60 spin 油温: 20℃

図 1 浸炭窒化処理した鋼の摩擦面における硬さおよび残留オーステナイトと摩耗の関係

昭和 61 年 6 月 3 日受付 (Received June 3, 1986) (依頼解説)

* 東京熱処理工業(株)顧問 工博 (Tokyo Heat Treating Co., Ltd., 17 Kidogaoka Mooka Tochigi pref. 321-43)

らず、焼入温度は心部の機械的強さ、焼入ひずみあるいは結晶粒の微細化等を配慮して 850°C 付近から油焼入れすることが多い。このため表面付近には通常 20～30%の残留オーステナイトが生成され、これが表面硬さを低下させる原因の一つとなっている。ことに浸炭窒化処理したものにこの傾向が強く表れ、これが摩耗に影響を及ぼすことが容易に推察される。図1は S15CK 試料について 750～900°C の各温度で浸炭窒化処理したのち、その温度から油焼入れ、100°C 焼もどし処理したものの同士を組み合わせ、凝着摩耗が主体となつて起こる摩擦条件のもとで潤滑-すべり摩耗を行つたときの摩擦面の表面硬さあるいは残留オーステナイト量と摩耗の関係を表したものである。(ただし p : 接触圧力 (MPa), v : 摩擦速度 (m/s) を表す。) この結果から、処理温度すなわち焼入温度が高いものほど残留オーステナイトの生成量が多く、このため表面硬さは低下し、これにともなつて損耗も激しくなる²⁾。そこで、この現象を抑制し、耐摩耗性を改善するためには焼入後 Sub zero 処理を施すことにより残留オーステナイトをマルテンサイトに変態させたのち十分焼もどし処理することである。

しかしながら、残留オーステナイトの存在は摩耗に対して negative なことばかりではない。例えば、歯車などの損耗を対象として検討が行われる潤滑下での転動疲れ試験の場合、ピッチングを起こす以前の段階では損耗が著しく少なく、かつ表面付近に顕著な負荷を受けるため、いわゆる加工熱処理と類似した作用により残留オーステナイトはマルテンサイトに変態して硬化する。図2はその一例を示したものである³⁾。すなわち、浸炭窒化処理した SMn 420 相当鋼において、ヘルツ応力を

2180 MPa に一定とした場合、回転数 $10^7 \sim 10^8$ の間で残留オーステナイトは急激に減少し、消失する。また、回転数を $1.8 \sim 3.5 \times 10^6$ に一定とした場合、ヘルツ応力 2000 MPa より高負荷側で残留オーステナイトは急激に減少し、3000 MPa ではほとんどマルテンサイトに変態する。この現象がピッチングを起こす負荷応力あるいは回転数を増加させる。換言すると、残留オーステナイトが耐摩耗性の改善に有効に作用している。

これと類似した現象はすべり摩耗の場合にもみられる。事務機器等の構造材料として汎用されているベナイト鋼板において、ベナイトと 20～30%の過冷オーステナイトから成る 2 相混合組織をもつ鋼板を作製する。この場合、100% ベナイト組織のもの比べて軟質であるため加工が容易である。例えば約 20% のオーステナイトを残留させた硬さ HV 450 の SUP 6 に相当する厚さ 1 mm のベナイト処理鋼板は、これをプレス打抜加工することによりその断面において一部のオーステナイトが変態し、HV 500～600 に硬化する。つぎにその断面を摩擦面としてすべり摩耗を行うときは、摩擦条件により差異はあるが、上述の転動疲れの場合と同様な理由により残留オーステナイトのマルテンサイトへの変態がいつそう進行し、図3に示すごとく顕著な硬化現象が表れ、耐摩耗性の改善が認められた。(ただし、 l : 摩擦距離 (m) を表す。) しかしこの場合、摩擦熱により表面付近の温度がオーステナイト界域にまで達することが予測されるような条件下では、これによつて再び残留オーステナイトを生成する。表1は上述の実験から得た摩耗にともなう残留オーステナイトの挙動を示した一例で、摩耗試験前残留オーステナイト量 19.2% の鋼を、

試料: SMn 420 相当 処理: 900°C・10 h, 浸炭窒化 (0.8 %C, 0.3 %N), 油焼入れ 180°C・1 h 焼もどし
試験機: キャタピラ型転動疲れ試験機

図2 転動疲れ試験の進行にともなう残留オーステナイトの変化 (L. KIESSLING)

試料: 固定試験片 S15CK 830°C・1 h 浸炭窒化油焼入れ 200°C・1 h 焼もどし 硬さ: HV 750
回転試験片: SUP6 相当鋼 (20% オーステナイト+ベナイト 2 相混合組織)

図3 摩耗にともなう摩擦面の硬化現象

表 1 摩耗にともなう回転試験片摩擦面の残留オーステナイト量の変化

回 転 試 験 片	摩 擦 条 件			残 留 オーステナイト (vol%)	備 考
	接触圧力 (MPa)	摩擦速度 (m/s)	摩擦距離 (m)		
ベイナイト処理した SUP 6 相当鋼	—	—	—	19.2	耐 摩 耗 面
	0.98	0.70	2 000	0.4	低圧、中速条件
	0.98	4.00	2 000	17.2	低圧、高速条件
	9.80	0.30	2 000	0.9	高圧、低速条件
	9.80	4.00	2 000	11.6	高圧、高速条件

ただし、組み合わせた固定試験片は 830°C・1 h 浸炭窒化油入れ、200°C・1 h 焼もどした S15CK

固定回転試験片とも高周波焼入れ後各温度で 1 h 焼もどし
摩擦条件: $p=1.47$ MPa, $v=3.40$ m/s 供試油: パラ
フィン系 60 spin 油温: 20°C

図 4 高周波焼入れした鋼の焼もどし処理が摩耗に及ぼす影響 (固定試験片のみ図示)

摩擦熱による温度上昇が比較的少ないと思われる条件下で摩耗したものはほとんどがマルテンサイト化する。しかし、速度 4.00 m/s で摩耗したものは試験後 15% 前後の残留オーステナイトが同定され、このような条件下での損耗は著しく大きな値となり得ることを認めた⁴⁾。

2.2 残留応力と耐摩耗性

高周波焼入れのごとく急速加熱、冷却をともなう熱処理は表面付近に大きな圧縮応力が残留し、これが疲れ強さを向上させる要因となるため、高い疲れ限度を必要とする機械部品類に汎用されてきた。また、通常の熱処理と比較して相対的に低い炭素量の鋼でもあらかじめ前処理によってソルバイト組織としておけば高周波焼入れで十分な硬さ値が得られることから、耐摩耗性を要求されるものにもしばしば利用されてきた。

しかし、摩耗に対して表面付近に存在する残留応力は疲れとは逆にこれを促進させる傾向がみられ、このことについて十分理解しておく必要があり、幾つかの研究結果が報告されている^{5)~7)}。図 4 はソルバイト処理したのち高周波焼入れを施した S55C、Cr 鋼 (SCr 435)、Cr-Mo 鋼 (SCM 445)、Cr-B 鋼 (SCr 435+0.004%B 添

加) の固定試験片と高周波焼入れした回転試験片を組み合わせて潤滑-すべり摩耗を行つたときの焼もどし温度と摩耗の関係を示したものである⁸⁾。これによると、焼入れのままよりも焼もどしを施すことにより摩耗は軽減され、多くの鋼種は 150~200°C で焼もどし処理するとき最も損耗が低くなることを表している。このような現象は摩擦面付近の残留応力と硬さに起因するものと考えられる。すなわち、高周波焼入れのような急速加熱、冷却によつて生じた残留応力は加工応力や鍛造応力に比較して開放されやすく、例えば焼入れのままで約 -80 kgf/mm^2 の応力が焼もどし温度の上昇にともなつてほぼ直線的に減少し、400°C においてほとんど開放される。一方、焼もどし抵抗については普通焼入材と比較して小さく、焼もどし温度 100°C 付近までは焼入時の硬さを維持しているが、処理温度が高くなると急激に軟化する傾向がみられる。これら二つの現象が重複して焼入れ後 150~200°C で焼もどし処理したものに最も優れた耐摩耗性が表れたものと判断される。すなわち、この温度より低温側の焼もどしでは残留応力の減少が耐摩耗性の改善に有効に働き、逆に高温側では応力の開放はいつそう進行するが、同時に軟化傾向が顕著に表れ、これが損耗を大きくしているものとみることができ。

以上のような結果から耐摩耗性の改善を目的とする処理においては表面硬さを多少低下させても残留応力を除去するためにやや高温側で焼もどしを行うことが望ましい。

2.3 摩擦熱による軟化現象と耐摩耗性

焼入れによつて摩擦面を硬化させた場合、摩擦熱による軟化が起こり、これが損耗を大きくする原因となることが考えられる。図 5 および 6 は摩擦熱の影響を受けやすい Faville Le Vally 摩擦試験機を用い、浸炭硬化した SCM 415 のピンと V・ブロックを組み合わせて摩耗試験を行つたときの摩擦時間とピンの摩耗量ならびに摩擦面付近の硬さの変化を表したものである⁹⁾。これによると、ガス浸炭焼入れ焼もどし処理したピンの摩耗は摩擦時間の経過と共にほぼ直線的に増加するが、そのときのピンの摩擦面付近の硬さは摩擦熱のため軟化し、試験前 HV 700 付近であつたものが、試験時間 25 s 経過後は HV 400 まで軟化している。このような現象は機械部品の摩

試料の熱処理条件: ガス浸炭処理 930℃・4h 浸炭→930℃・40 min 拡散→830℃ 油焼入れ→160℃ 焼もとし
 ガス軟窒化処理 570℃・3h 処理 (NH₃50% Endo:gas)
 浸炭窒化処理 565℃・1.5h 処理 (低塩黄系塩浴使用)
 電解浸炭処理 190℃・10 min 処理
 摩擦条件: Faville Le Vally 摩擦試験機Ⅱ型使用
 初荷重: 1961N (200 kgf) 負荷増加速度: 245 N/s (25 kgf/s)
 摩擦速度: 0.10 m/s 摩擦量: ピンのくはみ面積

図 5 各種表面熱処理を施した鋼の摩擦推移曲線

ただし硬さ測定位置はピン摩擦痕端から0.10 mm離れた箇所

図 6 摩擦の継続にともなう表面硬さの変化

摩擦面にしばしばみられ、その対策として後述のごとく空化物のような化合物層の生成による硬化、もしくは図中に示す電解浸炭処理や MoS₂ のコーティングのごとき摩擦熱と密接な関係をもつ摩擦係数の低下のための表面処理が必要となる。

3. 非金屬的物性をもつた硬質化合物層の生成

摩擦面が金属同士の接触を起こすとき、その部分に凝着現象が発生し、いわゆる凝着摩耗となる。また、苛酷な条件下で同様な現象が生ずれば、これは溶着摩耗（焼つき）に進展する。このような現象を抑制する観点から摩擦面に非金屬的物性をもつ化合物で、しかもこれが硬

固定試験片: S45C ガスほう化処理
 回転試験片: S45C 900℃ 油焼入れ 580℃ 焼もとし

図 7 ガスほう化処理した鋼の非潤滑下における速度-摩擦特性曲線（固定試験片のみ図示）

質であるときは損耗が著しく減少するものと判断される。以下、表面に形成される各種化合物層の摩擦、摩耗について述べる。

3.1 ほう化層の耐摩耗性

ほう化処理法にはガス、塩浴（電解法も含む）、固体法の三つがあり、これらの処理法によって得られた FeB は約 HV 2000、その下層に存在する Fe₂B は HV 1600 前後の硬さをもっている。すなわち、この化合物層は著しく硬質であると共に非金屬的物性を持つことが特徴である。

図7はほう化処理した S45C の速度-摩擦特性曲線を示したものである。この場合、固定試験片にはほう化処理条件を変えて摩擦面が FeB と Fe₂B 単相から成る2種類を作製し、実験に供した。また、これらと組み合わせる回転試験片はソルバイト組織の S45C である。この実験において接触圧力を 0.49 Pa とした場合、摩擦面が Fe₂B より成るものの方が FeB のものより軟質であるにもかかわらず耐摩耗性に優れていることを認めた¹⁰⁾¹¹⁾。この現象は MÜLLERらの研究からも確認されている¹²⁾。この原因について検討した結果、Fe₂B は FeB に比べて低温、すなわち低速の摩擦被摩条件下で酸化されやすいこと、および素地を強化させるための熱処理で高温から急冷する際、FeB と Fe₂B の境界付近に微細なき裂が発生し、これが摩擦の過程で摩擦力の影響を受けて成長し、やがて破壊、脱落を起こして摩擦粉末となる。発生した摩擦粉末は直ちに摩擦面から脱落することなく、摩擦面間に介在するときはこれが原因となつてアブレシブ摩耗を起こし、いつそう損耗が激しく起こるものと判断される。

そこで CHATTERJEE-FISCHER らは固体法によるほう化処理において、ほう化剤となる B₄C の添加量を 2.5~10% に変化させ、900℃、5h の一定条件で処理を行ったときの表面における FeB の生成状態を観察した。その結果、固体剤中の B₄C 添加量が多くなるほど、また

被処理鋼中の合金元素の種類ならびにその含有量が多くなるほど FeB が生成しやすくなり、例えばステンレス鋼のごとく Cr を多量含有する鋼は B_4C を最小量の 2.5% 添加しても全面にわたって FeB の生成が認められる¹³⁾。

上述のごとくほう化処理した鋼の摩擦面にはきわめて硬質な FeB または Fe_2B が生成されるため処理後の加工が困難である。そこで耐摩耗性を損なわずこの問題を解決するため、Fe- Fe_2B 共晶組成から成る摩擦面を作り、これについて摩耗特性を検討した。その結果は図 8 に示すごとく Fe_2B 単相のものに匹敵する耐摩耗性が認められ、しかも Fe- Fe_2B 共晶の硬さは HV 500~800 で、この程度の硬さであれば十分研削等の加工が可能であるといえる¹⁴⁾。

3・2 炭化物層の耐摩耗性

炭化物はきわめて硬さ値の高いことから、耐摩耗性に優れていることは超硬合金に例をみるごとく周知である。したがって、摩擦面を炭化物被覆することは耐摩耗性を向上させるうえから有効な手段といえる。

現在、炭化物被覆を作る方法として実用化させているものに溶融塩を用いた炭化物拡散浸透法 (TD 処理法)、化学的蒸着法 (CVD 法)、物理的蒸着法 (PVD 法)、溶射法などが挙げられる。そこで本項では前三者について簡単にそのプロセス等を述べる。

溶融塩による炭化物拡散浸透処理のうち TD 処理法は最も著名である¹⁵⁾。この方法は $Na_2B_4O_7$ を主成分とする塩浴中に Ti, V, Nb, Cr など炭化物形成元素を添加し、おおよそ被処理鋼の焼入温度付近の温度で処理を行うもので、鋼の表面より浸入拡散した合金元素は鋼中の炭素と反応して炭化物を形成する。したがって、高炭素系の材料の処理に適している。しかし低炭素鋼の場合は前処理として浸炭により表面層を高炭素系としたのち処理を行えばよい。

TD 処理した鋼の摩耗は形成された炭化物の硬さに依存する傾向がみられる。新井らの行つた非潤滑-すべり摩耗実験によつて得た Ti, V, Nb および Cr 炭化物被

覆のうち HV 3 500 前後の硬さをもつ VC と TiC が最も優れた耐摩耗性を表し、NbC, Cr 炭化物の順に硬さ値が低くなるにしたがい、摩耗抵抗もこれに準じて低下する¹⁶⁾。

CVD 法による TiC コーティングは雰囲気中の炭化水素 (例えば CH_4) と $TiCl_4$ から還元された Ti を反応させて表面層に TiC を析出させるか、あるいは Ti と鋼中の炭素と結合させて表面層に TiC を生成させる。雰囲気中の炭化水素の代わりに窒素を用いるときは TiN が得られる。これらの処理は上述の TD 処理と同様、被処理材の焼入温度に相当する 800~1 200°C で行う¹⁷⁾。

一例として TiC コーティングを超硬合金の切削工具に施した場合、わずか 1.5 μm 程度の厚さでも耐久性の向上に明瞭な効果が表れ、TiC コーティングの厚さが増すにともなつて損耗は急激に減少する¹⁸⁾。

上述の TD 処理および CVD 法による炭化物被覆処理は、つぎに述べる PVD 法に比べて方向性が無いため均一なコーティングを施すことができ、しかも素地との密着性に優れている特徴を有する。しかしその反面、処理温度がオーステナイト界域であり、コーティング後は素地の機械的強さを向上させるため、あらためて熱処理を施す必要がある。したがって熱処理ひずみについて十分配慮しなければならない。この欠点を補う目的から最近低温で処理の可能な CVD 法が開発されつつある。

つぎに PVD 法による炭化物被覆とその耐摩耗性について述べる。この方法の一つであるイオンプレATING は他の PVD 法と比べて蒸着膜と素地との密着性が最も優れている。この方法により TiC コーティングを行うには真空槽内に導入した反応性ガスである炭化水素と蒸発された Ti は電極間で形成されたグロー放電空間において

の活性化反応が行われ、生成した TiC をマイナスに印加した被処理品上に蒸着させる。この場合、被処理品は蒸着膜の密着性をよくするため 550°C 前後に加熱して

図 8 ほう化処理した鋼の速度-摩耗特性曲線

おくことが望ましい。

このように PVD 法はフェライト界域で処理できることから、ひずみが少なく、高精度を要求されるホブ、カッターや金型のコーティングに適している。しかしその反面、蒸着膜の密着強さならびに均一性に難点があり、漸次これらの欠点を補う改良が加えられている¹⁹⁾。

3.3 窒化処理と耐摩耗性

NH_3 ガスによる鋼の窒化法が開発されてからすでに 60 余年が経過した。その間、窒化層のもつ特性を失うことなく、処理時間を短縮させるための努力がはられ、最近ではこの目的に沿った塩浴窒化、ガス軟窒化、イオン窒化あるいは酸窒化や浸硫窒化処理のごとく窒化と酸化または浸硫を同時に行う複合熱処理が普及し、実用に供されている。

耐摩耗性改善の観点から窒化処理をみた場合、おおよそつぎの二つに分類される。まずその一つは Al, Cr, Mo, V, Ti 等の合金元素を含有する鋼の処理で、処理により HV 1000 以上の硬質な表面層が得られ、これによつて耐摩耗性の改善ができるもの、他は上述のような高い硬さ値は得られないが、表面に生成された窒化物から成る層が相手材料との間に生ずる凝着や溶着現象を抑制する作用があり、これが優れた摩耗抵抗の原因となるものである。本項ではこのうち前者に属する窒化処理と摩耗の関係について述べる。

図 9 は 350～550°C の各温度で 16 h イオン窒化した Cr-Mo-V 窒化専用鋼ならびに 500°C・12 h および 450°C・30 h 処理した SKD 11 相当鋼の表面からの硬さ

図 9 イオン窒化処理した鋼の硬さ推移曲線 (EDENHOFFER, BEWLEY)

推移曲線を求めたものである。この結果は各鋼種とも 450°C で処理したものに最も高い硬さ値が得られた²⁰⁾。

また EDENHOFFER らは SCM 440 相当鋼について化合物層厚さを 4～6 μm 、拡散層厚さを 0.20 mm に一定としたときの処理条件（温度と時間）と摩耗の関係を求めた実験において 450°C・30 h 処理したものが最も損耗が少なく、処理温度の高いものほど耐摩耗性の低下することを明らかにしている。この現象は図 9 の結果から類推して、450°C 以上において処理温度が高くなるほど、表面硬さの低くなることに起因するものと判断される²⁰⁾。

図 10 は 20% $\text{N}_2\text{-H}_2$ の混合雰囲気中、500°C・5 h でイオン窒化処理した SCM 435 および S45C 固定試験片とソルバイト組織の S45C 回転試験片を組み合わせ、接触圧力を 0.49 MPa に一定としたときの速度-摩耗特性曲線を示したのである²¹⁾²²⁾。

この結果から、各鋼種の定常摩耗域における摩耗特性は類似した傾向を呈するが、摩擦面硬さは SCM 435 が HV 900～950、S45C は HV 450～500 であるため前者の方が比摩耗量の極大値がより高速側に表れ、その値も小さい。すなわち、SCM 435 の固定試験片では速度 2.00 m/s 付近に比摩耗量の極大値が表れ、その値が約 $1.34 \times 10^{-8} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$ であるのに対し、S45C の場合は極大値が 0.70 m/s 前後に観察され、その値も約 $3.5 \times 10^{-8} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$ となつた。しかし、これらの比摩耗量は非処理のものと比較して僅少であり、イオン窒化処理が摩耗抵抗の向上に有効であることを示している。

以上のような結果から、イオン窒化処理した SCM

試験片：固定 別記 (20% $\text{N}_2\text{-H}_2$, 0.27 kPa, 500°C・5h

イオン窒化)

回転 S45C (900°C 油焼入れ 580°C 焼もどし)

摩耗条件： $p=0.49 \text{ MPa}$ 非潤滑-すべり摩耗

図 10 イオン窒化処理した鋼の速度-摩耗特性曲線

435の耐摩耗性は摩擦面の硬さと、凝着や溶着現象の抑制に効果のある非金属的物性をもった化合物層の生成の両者に依存するものと考えられ、S45Cについては主として後者の性質により改善されるものと推察される。

4. 非金属的物性をもった化合物層の生成

前項においてイオン窒化処理したS45Cの耐摩耗性が、主として摩擦面を構成する化合物層が非金属的物性を持ち、これが相手材料との間に生ずる凝着や溶着現象を抑制することにより向上することを述べた。本項ではこれと同様な理由により摩耗抵抗を改善させる処理について記述する。

4.1 酸窒化処理と耐摩耗性

酸窒化処理は NH_3 と空気、酸素、過熱水蒸気等の酸化性ガスを混合させた雰囲気中、500~570°Cのフェライト領域で処理を行う方法である。ROGALSKIらはこの処理法を高速度工具鋼の焼もどし処理の過程で応用し、耐久性の優れた切削工具あるいは耐久性を損なうことなく鋼中の合金元素を節減できることを報告している²³⁾。

図11は NH_3 中に5%の空気を添加した雰囲気中で570°C・1.5h処理したときの表面層における酸素と窒素の分布を示したもので、最表面に両者の共存する酸窒化層が観察された²¹⁾²⁴⁾。また、図12は酸窒化処理した鋼の耐焼つき性をFaville Le Vally摩擦試験機で検討した結果である²⁵⁾。このときの実験では荷重増加方式を採用し、初荷重200kgf(1.96kN)、荷重増加割合25kgf/s(0.245kN/s)、摩擦速度0.10m/sとしてパラフィン系60スピンの潤滑下で行った。試験片の組合せはピンに540°C・1.5h酸窒化処理したS45C、SCM435およびSUS420を用い、V・ブロックには焼入れ焼もどし処理したSCM435(HRC30)を使用した。なお、比較のため上述と同一組成の焼入れ焼もどし材についても同様な

実験を行った。

これによると、非処理材は各鋼種とも荷重500kgf(4.9kN)付近で溶着を起こし、摩擦係数の急激な増加がみられる。しかるに、上述の条件で酸窒化処理したものはSUS420を除き、この試験機の最大荷重である3000kgf(29.4kN)においても溶着現象はみられず、耐焼つき性に優れていることを認めた。なお、SUS420の場合は摩擦熱の発生が著しく、ピンは軸方向に熱膨張を起こすため直径方向の減少が著しく、これが原因となつて高負荷側となるほど、負荷の増加割合が少なくなる

試験片：S45C (850°C 焼ならし 570°C・1.5h 酸窒化処理、 NH_3 5% 空気)

図11 酸窒化処理した鋼の表面層における酸素と窒素の濃度分布

図12 焼入れ焼もどしおよび酸窒化処理した鋼の潤滑下における耐焼つき性の比較

傾向が表れ、2 200 kgf (21.6 kN) 以上の負荷は困難となり、実験を中止した。しかしこの場合においても摩擦面の損傷は軽微であった。

4.2 浸硫窒化処理と耐摩耗性

荷重な条件下で起こる損耗に対し、優れた減摩効果をもたらす表面処理の一つとして浸硫窒化処理が挙げられる。この処理で最も普及している方法は少量の硫黄塩を添加した窒化性塩浴を使用する液体法で、処理温度は通常の塩浴窒化と同様 540~570°C が適当とされている。

図 13 はフランスの Hydromécanique et Frottement 研究所が開発した Sursulf と称する低硫黄系浸硫窒化処理を施した鋼の表面付近における窒素と硫黄の分布状態を表した一例で、表面より約 15 μm の厚さに両者の共存する浸硫窒化層が存在し、その下層に窒化層および窒素の拡散層が観察される²¹⁾²⁴⁾。しかしこの程度の硫黄濃度では X 線回折によつて硫化物を同定することは困難である。これに対し一般的に行われてきた高硫黄系に

試験片: S45C 処理条件: 565°C・1.5 h 浸硫窒化処理

図 13 低硫黄系浸硫窒化処理を施した鋼の表面層における窒素と硫黄の濃度分布

図 14 塩浴窒化および浸硫窒化処理した鋼の摩耗推移曲線

属する浸硫窒化法で処理した鉄鋼材料の表面層からは $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, Fe_3C の他に FeS , Fe_{1-x}S などの硫化物が検出された。なおこの場合、硫黄塩の添加量が多くなるにともなつて、いつそう顕著な多孔質層が表れ、かつ表面硬さは急激に低下する。このため一般には初期摩耗が激しいとされている。しかし観点を変えれば、この現象は必ずしも Negative な結果をもたらすことばかりではない。その一つとして、摩擦面間のなじみ性を短時間の摺動で改善し、容易に定常摩耗状態に達するため、この領域での摩耗抵抗は向上する²⁵⁾。図 14 はその一例で、低硫黄系塩浴による浸硫窒化ならびに塩浴窒化処理した SCM 435 をソルバイト組織の SCM 435 と組み合わせてトライボメーター²⁷⁾により接触圧力 47.6 MPa、摩擦速度 1.00 および 2.00 m/s のもとで距離 7 000 m まで継続して摩擦を行つたときの摩耗推移曲線を表したものである。これによると、表面付近に多孔質層がより多く存在する浸硫窒化処理材の方が塩浴窒化材と比べて明らかに初期摩耗は顕著に表れるが、定常摩耗状態に達してからの損耗は逆に小さくなり、総括的には前者の方が耐摩耗性に優れていることが確認された²⁸⁾。

つぎに浸硫窒化処理した鋼の耐焼つき性について検討した。図 15 にその結果を示す。すなわち、ピンに S45C を用い、これを焼ならし後低硫黄系および高硫黄系塩浴による浸硫窒化を施したもの、またこれと比較のため焼ならしのみ、および次項で述べる電解浸硫処理を施したものについて併せて検討した²⁹⁾。その結果、焼ならし材は実験開始直後、焼つきを生ずることが認められた。これに対し、低硫黄系浸硫窒化処理を施したものは 7 kN 強で焼つきにともなう摩擦係数の増加傾向がみられる。また、高硫黄系の塩浴で処理したものは表面に硫化物が生成されると共にその下層には窒化層が存在し、その硬さが HV 500 前後となつていることから焼つきを起こす荷重は約 16.5 kN の高負荷に達し、図 15 に示すような優れた特性が得られたものと判断される。し

図 15 浸硫系表面熱処理を施した銅の摩擦挙動 (耐焼つき性の比較)

かるに、電解浸硫処理した銅は表面より数 μm の厚さにわたって FeS が生成されているにもかかわらず、焼つきを起こす負荷は上記両者の中間に位置する。これはこの処理が焼入銅の焼もどしに相当する温度で行われるため、浸炭焼入れや高周波焼入れ材を処理するのが一般的であるにもかかわらず、本実験では他のものと同様、S45C 焼ならし材に処理したため下層の機械的強さが低く、図に示すような結果になったものと判断された。

換言すると、耐焼つき性の観点からは摩擦面に硫化物を生成させることが望ましい。しかし、耐摩耗性改善の立場からは必要以上に硫黄分の高い塩浴で処理することは多孔質層を成長させることとなるので、その使用状況を十分留意して処理法を選択する必要がある。

この他、浸硫窒化処理を含めて窒化系の表面熱処理を施した銅は前掲図 5 および 6 の結果からも明らかなように摩擦熱により表面温度がかなり高温に達することがあっても、窒化物の分解あるいは変質が生じない限りにおいてほとんど軟化しないことも耐摩耗性を改善する重要な因子の一つとなり得るものとみることができる。

4.3 電解浸硫処理と耐摩耗性

耐焼つき性が要求される機械部品類の摩擦面に硫黄化合物被膜を生成させておくことは効果的であることが知られている。したがって、苛酷な条件下で使用される潤滑油中には極圧剤と称する硫黄化合物が添加されている。これと同様な考え方から、あらかじめ上述のような特性を必要とするものに浸硫処理を施す目的で工業化されたプロセスが電解浸硫法である。この方法は前述の Hydromécanique et Frottement 研究所で開発したもので、複数のチオシアン酸塩浴中に被処理品を浸漬し、電解によって被処理品の表面に FeS の被膜を生成させるもので、図 16 はその一例として S45C を処理したときの表面付近に生成された浸硫層を EPMA で線分析した結果である²⁸⁾。この処理はおおよそ 190°C で 10 min 程度行うため浸炭焼入れや高周波焼入れなど、マルテンサイト変態によって硬化させたものを処理した場合でも硬

試験片: S45C 処理条件: $190^\circ\text{C} \cdot 10 \text{ min}$ 電解浸硫処理
図 16 電解浸硫処理した銅の表面層における硫黄の分布状態

ただし、ガス浸炭試料の有効硬化層: 1.0mm 表面、硬さ: HV 760~790
試験片: ピン: SCM415 別記表面処理 V-ブロック: SCM415 ガス浸炭焼入れ焼もどし
試験機: Faville Le Vally 摩擦試験機 II 型, $v=0.10 \text{ m/s}$

図 17 各種表面処理を施した銅の摩擦挙動

化層が軟化することはない。換言すると、この処理が 2 回目の焼もどしに相当することとなる。

図 17 は浸炭焼入れ材の耐焼つき性を改善する目的で種々の表面処理を施したのものについての焼つき試験結果を示したものである²⁹⁾。すなわち、浸炭後焼入れ焼もどしのみの材料はおおよそ 6.6 kN で焼つきを起こし、摩擦係数の急激な増加傾向がみられる。しかし、これよりリン酸塩被膜処理を施すときは焼つきの生ずる荷重が 7.65 kN 前後まで増加し、処理の効果が認められる。ま

らにこの前処理を施した材料にエポキシ樹脂をバインダーとする MoS_2 被膜をコーティングしたものは荷重 6 kN 付近より低荷重側で摩擦係数が 0.05 以下のきわめて低い値を呈する。しかし、より高負荷側では摩擦熱のためエポキシ樹脂の接着能力が消失し、 MoS_2 が脱落して減摩効果が失われ、11.3 kN 付近で焼つきを起こすことが認められた。これに対し、浸炭焼入後電解浸硫処理を施したものは実験の初期段階で摩擦係数が高く表れるが、荷重が増すにともなうて漸次減少し、7.5 kN 以上の高負荷側では摩擦係数が 0.08 前後まで低下し、15 kN 付近から部分的な焼つきの生成にともない摩擦係数の増加傾向がみられるようになる。

換言すると、電解浸硫処理によつて摩擦面に生成させた FeS 被膜は、その厚さがおおよそ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、焼つき防止に対する効果は上述の結果からも明かなようにこれで十分と考えられる。しかし、耐摩耗性を改善するためには前段階で行う浸炭焼入れや高周波焼入れ等が重要であり、このような処理を施したあとに電解浸硫処理を行うことによつてその効果が表れるものと判断される。

4.4 過熱水蒸気による酸化被膜の耐摩耗性

過熱水蒸気による酸化処理は摩擦面に緻密な Fe_3O_4 から成る酸化被膜を生成させることによつて酸化ならびに摩耗抵抗を改善しようとするものである。この処理加工において最も留意することは密着強さの優れた Fe_3O_4 を形成させることであり、このためには被処理品が処理温度に達するまで窒素中で加熱するか、あるいは短時間で処理温度に達するようにすることである。また、処理温度については被処理材または処理の目的によつて多少相違するが、必要以上の高温は避けるべきで、酸化被膜が厚くなるほどはく離を起こしやすくなるので注意が必要である。

この処理によつて得た鋼の耐摩耗性は、摩擦面に酸化被膜が存在する場合これが凝着作用を抑制し、優れた特性が得られる。しかし酸化被膜が消失すると非処理のものよりも損耗の激しくなる傾向がみられる。これは摩耗粉末として脱落した Fe_3O_4 が摩擦面間に介在してアブレシブ摩耗の原因となるためである³⁰⁾。

5. あ と が き

以上、鉄鋼材料のすべり摩耗における耐摩耗性改善を目的とした表面熱処理とその関連性について概説した。しかし、両者とも多岐にわたるため十分な記述ができな

かつたことは甚だ残念である。しかし、耐摩耗性改善についての基本的な考え方と方策について多くの場合共通することが多く、これを十分理解すれば技術的にある程度の対応が可能なものと考えられる。その意味で今回の解説が少しでも利用できれば幸甚である。

文 献

- 1) 摩耗データ収集報告(日本潤滑学会第 19 期摩耗研究会編)(1975 年 3 月)
- 2) 竹内栄一: 金属材料, **15** (1975), p. 20
- 3) L. KIESSLING: Heat Treatment of Metals (1980), p. 97
- 4) 竹内栄一, 中川威雄, 鈴木 清: 熱処理, **24** (1984), p. 253
- 5) 遠藤吉郎, 福田嘉雄, 井上源之助, 高宮脩武: 精密機械, **37**(1971), p. 496
- 6) 竹内栄一, 浅見和也, 磯尾仁義: 精密機械, **41** (1975), p. 990
- 7) 竹内栄一: 熱処理, **16** (1976), p. 146
- 8) 小川喜代一, 竹内栄一: 東京都立工業奨励館報告, **3** (1954), p. 61, **4** (1955)
- 9) 竹内栄一, 坂下武雄: 潤滑, **28** (1983), p. 397
- 10) 藤井京子, 片桐敏夫, 竹内栄一, 千葉和茂, 嵯峨卓郎: 日本金属学会誌, **40** (1976), p. 360
- 11) E. TAKEUCHI, K. FUJII and T. KATAGIRI: WEAR, **55**(1979), p. 121
- 12) H. MÜLLER and O. SCHAABER: Heat Treatment '73 (1973), p. 129
- 13) R. CHATTERJEE-FISCHER and O. SCHAABER: Heat Treatment '76 (1976), p. 27
- 14) 竹内栄一, 藤井京子, 片桐敏夫: 熱処理, **22** (1982), p. 156
- 15) 浸金属グループ: 豊田中央研究所研究報告 TR-28(1983)
- 16) 新井 透: 熱処理, **13** (1973), p. 176
- 17) 例えば, 高橋武彦, 伊藤秀章: 金属材料, **16** (1976), p. 10
- 18) 菊地則文: 金属材料, **16** (1976)12, p. 32
- 19) 河野 昌: 熱処理, **20** (1980), p. 244
- 20) B. EDENHOFFER and T. J. BEWLEY: Heat Treatment '76 (1976), p. 7
- 21) 竹内栄一, 藤木 栄: 熱処理, **20** (1980), p. 233
- 22) 竹内栄一, 野口奉夫, 佐藤吉彦: 熱処理, **22** (1982), p. 9
- 23) Z. ROGALSKI, J. WYSZKOWSKI, W. PANASIUK and J. LAMPE: Heat Treatment '76 (1976), p. 21
- 24) 竹内栄一, 田中康信: 熱処理, **20** (1980), p. 38
- 25) 竹内栄一: 潤滑, **25** (1980), p. 575
- 26) 竹内栄一: 日本金属学会誌, **35** (1971), p. 671
- 27) 桑山 昇, 阿部敏夫: 日本熱処理技術協会第 5 回学術講演大会予稿集 (1977 年 11 月), p. 5
- 28) 阿部敏夫, 竹内栄一: 実務表面技術, **29** (1982), p. 114
- 29) 竹内栄一: 未発表
- 30) 竹内栄一: 金属表面技術, **35** (1971), p. 671