

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780029295.3

[51] Int. Cl.

C23C 28/04 (2006.01)

C21D 1/18 (2006.01)

C23C 8/32 (2006.01)

C23C 8/38 (2006.01)

C23C 8/50 (2006.01)

C23C 8/56 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月5日

[11] 公开号 CN 101501247A

[51] Int. Cl. (续)

C23C 8/80 (2006.01)

C23C 14/32 (2006.01)

[22] 申请日 2007.7.30

[21] 申请号 200780029295.3

[30] 优先权

[32] 2006.8.9 [33] JP [31] 216577/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/064847 2007.7.30

[87] 国际公布 WO2008/018308 日 2008.2.14

[85] 进入国家阶段日期 2009.2.6

[71] 申请人 日本帕卡濑精股份有限公司

地址 日本国东京都

[72] 发明人 别府正昭 作田英久 森和彦

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李贵亮

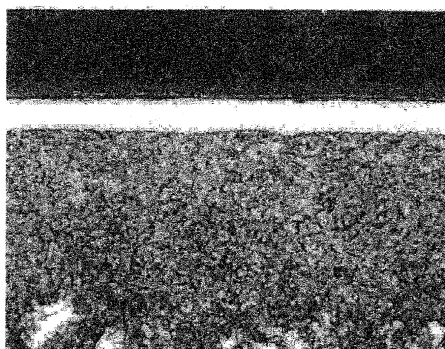
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称

钢铁部件的淬火方法、淬火钢铁部件以及淬火表面保护剂

[57] 摘要

本发明提供与以往相比，面压强度、耐磨耗性、弯曲疲劳强度等机械强度更优异的机械构造用零部件的表面硬化处理技术。淬火钢铁部件，其特征在于，在钢铁材料的表面有形成硬质氮化物层，作为其上层，进一步形成有含有选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中的至少 1 种的金属氧化物的无机化合物层。



1. 淬火钢铁部件，其特征在于，在钢铁材料的表面形成有硬质氮化物层，作为其上层，进一步形成有含有选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中的至少 1 种的金属氧化物的无机化合物层。

2. 根据权利要求 1 所述的淬火钢铁部件，其中，所述含有金属氧化物的无机化合物层还含有选自 Ca、Mg、Y、Sc 及 Ba 中的至少 1 种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的淬火钢铁部件，其中，所述硬质氮化物层是选自 Fe、Ti、Zr、Mo、W、Cr、B 及 Si 中的至少 1 种的氮化物。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的淬火钢铁部件，其中，所述无机化合物层中含有选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中的至少 1 种金属，该金属的换算合计在 $1\sim 2000\text{mg/m}^2$ 的范围内。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的淬火钢铁部件，其中，所述钢铁部件为在高面压领域使用的机械构造零部件。

6. 钢铁部件的淬火方法，其特征在于，使表面有硬质氮化物层的钢铁材料与含有包含选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中的至少 1 种元素的陶瓷前体的液体接触，然后进行淬火处理。

7. 根据权利要求 6 所述的钢铁部件的淬火方法，其中，所述含有陶瓷前体的液体还含有选自 Ca、Mg、Y、Sc 及 Ba 中的至少 1 种元素。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的钢铁部件的淬火方法，其中，所述淬火处理为高频淬火。

9. 淬火钢铁部件的制造方法，其特征在于，使表面有硬质氮化物层的钢铁材料与含有包含选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中的至少 1 种元素的陶瓷前体的液体接触，然后进行淬火处理。

10. 根据权利要求 9 所述的淬火钢铁部件的制造方法，其中，所述含有陶瓷前体的液体还含有选自 Ca、Mg、Y、Sc 及 Ba 中的至少 1 种元素。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的淬火钢铁部件的制造方法，其中，所述淬火处理为高频淬火。

12. 淬火表面保护剂，其特征在于，其为含有包含选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中的至少 1 种元素的陶瓷前体的液体。

13. 根据权利要求 12 所述的淬火表面保护剂, 其中, 所述含有陶瓷前体的液体还含有选自 Ca、Mg、Y、Sc 及 Ba 中的至少 1 种元素。

钢铁部件的淬火方法、淬火钢铁部件以及淬火表面保护剂

技术领域

本发明涉及面压强度、耐磨耗性、弯曲疲劳强度等机械强度优异的机械构造用零部件的表面硬化处理技术。

背景技术

为了提高机械强度，对铸铁、钢的机械构造零部件实施了氮化处理、软氮化处理、渗碳淬火、高频淬火等表面硬化处理。其中，已知通过氮化处理在最表面形成的氮化物层，耐滑动性优异、耐磨耗性强、进而抗烧蚀性高。但是，以往的氮化处理或软氮化处理，与渗碳淬火、高频淬火相比，硬化层深度较浅，面压强度、疲劳强度等方面仍有改善的余地。因此，近年来在开发复合硬化处理，即：发挥氮的特性，在氮化处理或软氮化处理之后，实施高频淬火使硬化深度加深，通过提高面压强度来提高疲劳强度的复合硬化处理。

但是，该复合处理，例如在专利文献 1~4 中，是对氮化处理获得的氮扩散层中的淬火组织的特性的利用，即通过利用抗回火软化性、抗裂纹性，期待提高面压强度、疲劳强度，而并没有利用在氮化处理中形成的氮化物层（化合物层）。当然上述公报中对于使氮化物层分解、消失的高频率处理条件进行了积极的讨论。即：在氮化处理后高频淬火中，淬火温度至少必须是形成奥氏体组织的温度 A_{c1} 变态点以上的温度，通常从 $750\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 的温度范围选择。在氮化温度 570°C 形成的氮化物层是铁和氮的结合，如果再加热到 650°C 以上就被氧化而分解，氮化物层的氮在最表面作为氮气而释放，在内部进行扩散的结果使氮化物层消失。该结果以往已做了报道（非专利文献 1）。

作为解决这种将通过氮化处理在表面形成的氮化物层直接进行高频淬火所引起的高温加热下的氮化物层的损伤、消失等问题的技术，专利文献 5 中公开了：在氮化处理后的表面上，覆盖 $1\sim 3\text{mm}$ 厚的以氧化硅为成

分的抗气体氮化·离子氮化剂、抗渗碳剂、抗氧化剂，再进行淬火的方法。

但是，该方法虽然可防止加热时的氧化现象，但因为必需 1mm 以上的厚膜，必然导致热传导性低，所以淬火时的冷却速度变得不充分，难于获得目标微细马氏体的硬度。此外，由于这种表面皮膜的摩擦阻抗大，所以必须在淬火处理后除去，生产效率不充分。

专利文献 1 日本专利第 3193320 号

专利文献 2 日本专利第 3327386 号

专利文献 3 日本专利第 3145517 号

专利文献 4 日本特开平 7-90364 号

专利文献 5 日本特开昭 58-96815 号

非专利文献 1 热处理 16 卷 4 号 P206 昭和 51 年

发明内容

因此，本发明的目的是：不仅要解决以往技术中的问题，防止淬火时硬质氮化物层的损伤、分解，而且要在不降低淬火时的冷却速度的情况下，在氮化物层复合含有特定组成的陶瓷进行强化，进一步提高其硬度、机械强度，在获得面压强度、疲劳强度的同时即使不除去保护层也可获得良好的滑动性。

本发明者对淬火表面保护剂的组成进行了精心的实验研究，即：在将表面形成了硬质氮化物层的钢铁部件进行淬火处理之前，在表面含浸或涂布淬火表面保护剂的方法中，虽然只用数 μm 以下的膜厚（附着量为数千 mg/m^2 以下），就可保护淬火时的氮化物层，淬火时的冷却速度没有问题，且淬火后即使不除去保护层滑动性也不降低的淬火表面保护剂的组成。

其结果发现，将含有包含从 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中选择的至少 1 种金属的陶瓷前体的淬火表面保护剂，用以往所不知的数 μm 以下的薄膜覆盖，也显示良好的氮化物保护效果，热处理后即使不除去保护膜也显示良好的滑动性能，进而发现通过使表面保护剂中含有从 Ca、Mg、Y、Sc 及 Ba 中选择的 1 种，可进一步改善氮化物保护效果。

此外，利用 EMPA 等对淬火后的皮膜进行断面组成分析，结果推定这些皮膜作为氮化物皮膜的上层而存在，一部分与氮化物进行复合或反应，

牢固结合，从而提高了保护效果、滑动效果，完成了本发明。

即本发明的“淬火钢铁部件”，其第一发明是：其特征在于，在钢铁材料的表面形成有硬质氮化物层，作为其上层，进一步形成有含有选自Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo及Al中的至少1种的金属氧化物的无机化合物层。第2发明是：如所述第1发明，其中，含有所述金属氧化物的无机化合物层，还含有选自Ca、Mg、Y、Sc及Ba中的至少1种。此外，第3发明是：如所述第1或第2发明，其中，硬质氮化物层是选自Fe、Ti、Zr、Mo、W、Cr、B及Si中的至少1种的氮化物。第4发明是：如所述第1发明~第3发明中的任一项发明，其中，所述无机化合物层中含有选自Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo及Al中的至少1种金属，该金属换算合计为1~2000mg/m²的范围。而且，第5发明是：如所述第1发明~第4发明中的任一项发明，其中，所述钢铁部件为在高面压领域使用的机械构造零部件。

此外，本发明的“钢铁部件的淬火方法”以及本发明的“淬火钢铁部件的制造方法”，使表面有硬质氮化物层的钢铁材料，与含有包含选自Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo及Al中的至少1种元素的陶瓷前体的液体（溶液中含有例如以选自氧化物、水合氧化物、离子、配位离子中的至少1种状态含有该元素的陶瓷前体）接触，然后进行淬火处理，优选所述淬火处理为高频淬火，含有所述陶瓷前体的液体（例如所述溶液），优选进一步含有选自Ca、Mg、Y、Sc、及Ba中的至少1种元素（例如以选自氧化物、水合氧化物、离子、配位离子中的至少1种状态含有该元素）。

此外，本发明的“淬火表面保护剂”，其由含有包含选自Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo及Al中的至少1种元素的陶瓷前体的液体（溶液中含有例如以选自氧化物、水合氧化物、离子、配位离子中的至少1种状态含该元素的陶瓷前体）形成，含有该陶瓷前体的液体（例如所述溶液），优选进一步含有选自Ca、Mg、Y、Sc及Ba中的至少1种元素（例如以选自氧化物、水合氧化物、离子、配位离子中的至少1种状态含有该元素）。在此，除可直接使用的类型外，使用时用溶剂稀释的浓缩型、添加溶剂的干燥型也包括在“淬火表面保护剂”的概念内（以下仅例示可直接使用的类型）。

根据本发明的淬火钢铁部件、钢铁部件的淬火方法、淬火钢铁部件的制造方法以及淬火表面保护剂，利用以往没有的薄膜可防止淬火时的硬质氮化物层的损伤、分解，所以在不降低淬火时的冷却速度的情况下，可获得可淬火的高硬度·机械强度。此外，因为即使不除去保护层也可获得良好的滑动性，所以与以往技术相比可提高量产性、实用性。

附图说明

图 1 为实施例 1 的钢材的淬火后的化合物层的断面照片。

图 2 为比较例 1 的钢材的淬火后的化合物层的断面照片。

图 3 为比较例 2 的钢材的淬火后的化合物层的断面照片。

具体实施方式

开始对本发明涉及的“淬火钢铁部件”的各要素进行详细说明。首先，作为本发明应用对象的钢铁材料没有特别限定，例如可例举碳钢、低合金钢、高合金钢、铸铁。特别优选的材料为高碳碳钢、低合金钢等。

本发明的钢铁材料表面的硬质氮化物层，只要是对钢铁进行表面处理（氮扩散处理、CVD、PVD 等）而形成的氮化物层，就没有特别限定，优选为选自 Fe、Ti、Zr、Mo、W、Cr、B 及 Si 中的至少一种的氮化物层，从量产性方面来看，其中最优选 Fe。作为 Fe 的硬质氮化物层的形成方法，优选 Tufftride（氰化钾盐浴）处理、帕卢索耐特（日文：パルソナイト）处理等的盐浴氮化处理、气体软氮化处理、离子氮化处理、等离子体氮化处理等任何氮化方法。此外，Fe 以外的硬质氮化物层的形成，优选利用等离子体 CVD、溅射法、离子镀膜等的 PVD 等方法。

本发明的无机化合物层，存在于钢铁材料表面的硬质氮化物层的上面，含有选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中的 1 种的金属氧化物作为主成分，进一步优选作为任意成分含有选自 Ca、Mg、Ba、Y 及 Sc 中的至少 1 种。前者的主成分，对耐氧化性、氮化物形成性能优异，优选的任意成分可期待有提高结晶的物性、稳定性的效果。

在此，含有选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中的至少 1 种的金属氧化物的无机化合物层优选还含有所述金属的氮化物。通过

使无机化合物层含有这些金属氮化物，可期待提高淬硬性、滑动性。并且，将含有该金属的陶瓷前体应用于硬质氮化物层上进行淬火时，因为对于该金属来说，氮化物是稳定的，所以该金属的一部分在淬火时，与来自硬质氮化物层的氮反应形成氮化物。因此，在这种情况下，含有该金属氧化物的无机化合物层必须含有氮化物。

所述无机化合物层，优选含有的选自所述金属组中的至少1种必须金属以该金属换算合计为 $1\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 。以该金属换算的合计低于 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 时，氮化物层的保护效果不充分，超过 $2000\text{mg}/\text{m}^2$ 时，滑动性、密着性降低，故不优选。此外，本说明书中的该数值，是形成该无机化合物层之后的该层中的该金属的量，该数值与淬火之前在钢铁表面上附着的陶瓷前体液中的金属量相同。此外，任意金属的量，优选为必须金属的约20%以下。

下面对本发明涉及的“淬火钢铁部件”的用途进行说明。本发明涉及的淬火钢铁部件，优选可在高压领域使用的淬火钢铁部件，优选的面压范围约为 $0.5\text{Mpa}\sim 3.5\text{Mpa}$ 。此外，对钢铁部件的形状、零部件种类无特别限定，例如可列举轴、齿轮、活塞、轴（shaft）、凸轮等。

接着对本发明涉及的“钢铁部件的淬火方法”及“淬火钢铁部件的制造方法”进行说明。本方法包括作为必须工序的对表面有硬质氮化物层的钢铁材料应用含陶瓷前体液体的应用工序、和将应用了所述液体的钢铁材料进行淬火处理的淬火工序。此外，本方法还可包括其他工序，例如用于除去在钢铁部件表面应用的陶瓷前体液的溶剂的干燥工序。此时，该干燥工序优选在淬火之前进行，可用自然干燥、加热干燥等方法。

在此，首先对应用工序进行说明，优选在淬火之前，使表面有硬质氮化物层（例如含氮化铁层）的钢铁材料和含有以选自氧化物、水合氧化物、离子、配位离子中的至少1种状态包含选自Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo及Al中的至少1种元素的陶瓷前体的溶液接触。在此，该溶液中除这些元素外，更优选进一步含有选自Ca、Mg、Y、Sc及Ba中的元素。作为接触方法，无特别限定，例如可以为喷雾、浸渍、刷子涂布、流涂、辊涂、电解析出等。

接着对淬火工序进行说明，本工序无特别限定，例如可列举盐浴淬火、火焰淬火、高频淬火等，最优选高频淬火。在此，作为淬火条件，例如为

低合金钢材料时，通常淬火设定在比材料的奥氏体化温度高 50~60℃的 900~930℃，因为在本发明中预先实施氮化处理，所以在可快速加热的高频淬火时，更优选设定为 800~850℃。

在此，应用于钢铁部件表面的陶瓷前体中的金属，在该淬火工序中，在该金属无氧化物形态时经过氧化物形成步骤，被烧结进行陶瓷化。此外，如上所述，因为该金属的氮化物形态比氧化物形态稳定，所以进行该淬火工序时，该金属和氮化物层的氮发生反应，也形成该金属的氮化物。

上述方法中使用的本发明涉及的“淬火表面保护剂”，优选为含有以选自氧化物、水合氧化物、离子、配位离子中的至少 1 种状态包含选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、W、Mo 及 Al 中的至少 1 种元素的陶瓷前体的溶液。这些金属中，作为主要成分，优选 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、W、Mo 及 Al 的氧化物、水合氧化物、离子、或配位离子，更优选在其中辅助性地添加 Ca、Mg、Ba、Y 及 Sc 的氧化物、水合氧化物、离子或配位离子。此外，作为含有陶瓷前体的液体（例如溶液）的溶剂，从安全性方面来看，优选水作为主要的溶剂，为了防止钢铁部件的腐蚀，更优选为中性~碱性。此外，溶液的固体成分的浓度无特别限定，优选 0.1~10wt%。

在此，作为本发明涉及的“淬火表面保护剂”的制造方法（陶瓷前体溶液制备方法），作为金属化合物的原料，可优选使用硝酸盐、醋酸盐、草酸盐等该金属盐、金属醇盐等。这些金属化合物原料，可直接在溶剂中稀释使用，也可通过水解、加热结晶等作为氧化物、水合氧化物的分散溶胶使用。此外，也可使用市售的这些金属氧化物溶胶。此外，本发明的淬火表面保护剂中，优选辅助性地含有溶胶的分散剂、稳定剂、湿润性提高剂、增粘剂等，其他有机/无机添加成分。

实施例

下面例举实施例对本发明的实施形态进行说明，但本发明得范围并不限于以下实施例。

<实施例 1>

作为基材，使用直径为 8mm、长度为 12mm 的 SCM440 调质材，将其表面脱脂洗涤后，在熔融盐浴中在 570℃进行盐浴软氮化处理（Tufftride

(氰化钾盐浴)处理:日本帕卡濑精株式会社(Nihon Parkerizing Co.,Ltd.)制)2小时,进行油冷却,在钢材表面形成了厚度为 $12\mu\text{m}$ 的由氮化铁组成的化合物层。

对于这样在表面上形成氮化铁层的钢材,进一步浸渍涂布(dipcoating)浓度为4%的氧化钛中性水分散溶胶(PALTITAN5603:锐钛矿+非晶态溶胶 日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制),除去多余的液体后,在 180°C 进行干燥。用荧光X射线分析装置测定Ti附着量,结果为 $150\text{mg}/\text{m}^2$ 。

对于这样在形成的氮化铁层上形成了含有氧化钛的无机化合物层的钢材,进一步使用高频淬火装置,以约 $150^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 的速度加热,施加 $850^{\circ}\text{C}\times 3$ 秒的高频率,迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例2>

作为基材,使用直径为20mm、长度为40mm的调质材(SCM440),将其表面脱脂洗涤后,在熔融盐浴中在 570°C 进行软氮化处理(Tufftride(氰化钾盐浴)处理:日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制)2小时,在钢材表面上形成厚度为 $10\mu\text{m}$ 的由氮化铁组成的化合物层。

对于这样在表面形成氮化铁层的钢材,进一步用刷子涂布含有浓度为8%的碳酸锆铵(第一稀元素化学工业株式会社(制))及氧化钇的涂布剂溶液后,在 150°C 进行干燥。用荧光X射线分析装置测定Zr和Y的附着量,结果Zr为 $850\text{mg}/\text{m}^2$ 、Y为 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 。

对于这样在形成的氮化铁层上形成了由含有锆及钇的氧化物形成的无机化合物层的的钢材,进一步使用与实施例1相同的高频淬火装置,施加 $800^{\circ}\text{C}\times 5$ 秒的高频率,迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例3>

作为基材,使用直径为8mm、长度为12mm的SCM440调质材,将其表面脱脂洗涤后,在熔融盐浴中在 570°C 进行软氮化处理(Tufftride(氰化钾盐浴)处理:日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制)2小时,在钢材表面形成厚度为 $12\mu\text{m}$ 的氮化铁层。

对于这样在表面上形成氮化铁层的钢材,进一步用刷子涂布浓度为10%的铝溶胶(铝溶胶200 日产化学工业株式会社制)后,使之干燥。

用荧光 X 射线分析装置测定 Al 附着量，结果为 $1300\text{mg}/\text{m}^2$ 。

对于这样在形成的氮化铁层上形成了含有氧化铝的无机化合物层的钢材，进一步使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 $850^\circ\text{C}\times 3$ 秒的高频率，迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例 4>

作为基材，使用直径为 8mm、长度为 12mm 的 SCM440 调质材，将其表面脱脂洗涤后，在熔融盐浴中在 570°C 进行软氮化处理（Tuffride（氰化钾盐浴）处理：日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制）2 小时，在钢材表面上形成厚度为 $12\mu\text{m}$ 的氮化铁层。

对于这样在表面上形成氮化铁层的钢材，进一步浸渍涂布含有浓度 3%的钼酸铵和 2%的钨酸铵的涂布剂溶液后，使之干燥。用荧光 X 射线分析装置测定 Mo 和 W 的附着量，结果 Mo 为 $150\text{mg}/\text{m}^2$ 、W 为 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 。

对于这样在形成的氮化铁层上形成了由含有钨及钼的氧化物形成的无机化合物层的钢材，进一步使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 $800^\circ\text{C}\times 5$ 秒的高频率，迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例 5>

作为基材，使用直径为 20mm、长度为 40mm 的调质材（SCM440），将其表面脱脂洗涤后，在熔融盐浴中在 570°C 进行软氮化处理（Tuffride 处理：日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制）2 小时，在钢材表面形成厚度为 $10\mu\text{m}$ 的氮化铁层。

对于这样在表面形成氮化铁层的钢材，进一步浸渍涂布浓度为 0.8% 的氢氧化铬（III）溶胶（将铬酸还原而制备）后，进行干燥。用荧光 X 射线分析装置测定 Cr 附着量，结果为 $25\text{mg}/\text{m}^2$ 。

对于这样在形成的氮化铁层上形成了含有氧化铬的无机化合物层的钢材，进一步使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 $850^\circ\text{C}\times 3$ 秒的高频率，迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例 6>

作为基材，使用直径为 8mm、长度为 12mm 的 SCM440 调质材，将其表面脱脂洗涤后，在熔融盐浴中在 570°C 进行软氮化处理（Tuffride（氰

化钾盐浴)处理:日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制)2小时,在钢材表面形成厚度为 $12\mu\text{m}$ 的氮化铁层。

对于这样在表面形成氮化铁层的钢材,进一步浸渍涂布含有浓度为3%的过氧钛酸溶胶和0.2%的草酸钙的涂布剂溶液后,在 250°C 使之干燥。用荧光X射线分析装置测定Ti和Ca的附着量,结果Ti为 $310\text{mg}/\text{m}^2$ 、Ca为 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 。

对于这样在形成的氮化铁层上形成了由含有Ti及Ca的氧化物形成的无机化合物层的钢材,进一步使用与实施例1相同的高频淬火装置,施加 $800^{\circ}\text{C}\times 5$ 秒的高频率,迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例7>

作为基材,使用直径为20mm、长度为40mm的调质材(SCM440),将其表面脱脂洗涤后,利用离子镀膜装置处理1小时,在钢材表面形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的由氮化钛形成的硬质氮化物层。

对于这样在表面形成氮化钛层的钢材,进一步用刷子涂布含有浓度为8%的碳酸锆铵(第一稀元素化学工业株式会社(制))及氧化钇的涂布剂溶液后,在 150°C 进行干燥。用荧光X射线分析装置测定Zr和Y的附着量,结果Zr为 $600\text{mg}/\text{m}^2$ 、Y为 $35\text{mg}/\text{m}^2$ 。

对于这样在形成的氮化钛层上形成了由含有锆及钇的氧化物形成的无机化合物层的钢材,进一步使用与实施例1相同的高频淬火装置,施加 $800^{\circ}\text{C}\times 5$ 秒的高频率,迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例8>

作为基材,使用直径为8mm、长度为12mm的SCM440调质材,将其表面脱脂洗涤后,用离子镀膜装置处理2小时,在钢材表面形成厚度为 $5\mu\text{m}$ 的由氮化铬组成的硬质氮化物层。

对于这样在表面形成氮化铬层的钢材,进一步浸渍涂布浓度为4%的氧化钛中性水分散溶胶(PALTITAN5603:锐钛矿+非晶态溶胶 日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制),除去多余液体后,在 180°C 进行干燥。用荧光X射线分析装置测定Ti附着量,结果为 $180\text{mg}/\text{m}^2$ 。

对于这样在形成的氮化铬层上形成了含有氧化钛的无机化合物层的钢材,进一步使用高频淬火装置,以约 $150^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 的速度加热,施加850

°C×3秒的高频率，迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例 9>

作为基材，使用直径为 8mm、长度为 12mm 的 SCM440 调质材，将其表面脱脂洗涤后，用等离子体 CVD 装置处理 3 小时，在钢材表面形成厚度为 3 μm 的由氮化硼形成的硬质氮化物层。

对于这样表面形成氮化硼层的钢材，进一步浸渍涂布浓度为 4% 的氧化钛中性水分散溶胶（PALTITAN5603：锐钛矿+非晶态溶胶 日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制），除去多余的液体后，在 180°C 进行干燥。用荧光 X 射线分析装置测定 Ti 附着量，结果为 160mg/m²。

对于这样在形成的氮化硼层上形成了含有氧化钛的无机化合物层的钢材，进一步使用高频淬火装置，以约 150°C/sec 的速度加热，施加 850°C×3 秒的高频率，迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例 10>

作为基材，使用直径为 20mm、长度为 40mm 的调质材（SCM440），将其表面脱脂洗涤后，利用离子镀膜装置处理 2 小时，在钢材表面形成厚度为 3 μm 的氮化锆层。

对于这样在表面形成硬质氮化物层的钢材，进一步浸渍涂布浓度 2% 的氢氧化钽及浓度为 0.3% 的氢氧化铌的溶胶溶液后，进行干燥。用荧光 X 射线分析装置测定钽的附着量，结果为 70mg/m²。

对于这样在形成的氮化锆层上形成了含有钽及铌的无机化合物层的钢材，进一步使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 850°C×3 秒的高频率，迅速用水冷却而进行淬火。

<实施例 11>

作为基材，使用直径为 8mm、长度为 12mm 的 SCM440 调质材，将其表面脱脂洗涤后，在熔融盐浴中在 570°C 进行软氮化处理（Tufftride（氰化钾盐浴）处理：日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制）2 小时，在钢材表面形成厚度为 12 μm 的氮化铁层。

对于表面形成氮化铁层的钢材，进一步浸渍涂布含有浓度 2% 的草酸铪的涂布剂溶液后，在 250°C 进行干燥。用荧光 X 射线分析装置测定 Hf 的附着量，结果 Hf 为 120mg/m²。

对于这样在形成的氮化铁层上形成了由含有 Hf 的氧化物形成的无机化合物层的钢材，进一步使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 $800^{\circ}\text{C} \times 5$ 秒的高频率，迅速用水冷却而进行淬火。

<比较例 1>

作为基材，使用与实施例 1 相同的碳钢材，将其表面脱脂洗涤后，在熔融盐浴中在 570°C 进行软氮化处理（Tufftride（氰化钾盐浴）处理：日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制）1 小时，在钢板表面形成厚度为 $12\ \mu\text{m}$ 的氮化铁层后，直接使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 $850^{\circ}\text{C} \times 3$ 秒的高频率，迅速用水冷却而进行淬火。

<比较例 2>

作为基材，使用与实施例 1 相同的碳钢材，将其表面脱脂洗涤后，在熔融盐浴中在 570°C 进行软氮化处理（Tufftride（氰化钾盐浴）处理：日本帕卡濑精株式会社(NihonParkerizingCo.,Ltd.)制）1 小时，在钢板表面形成厚度约为 $5\ \mu\text{m}$ 的氮化铁层。

对于这样在表面形成氮化铁层的钢材，进一步浸渍涂布以氧化硅为成分的抗渗碳剂溶液，除去多余的液体后，进行干燥。用荧光 X 射线分析装置测定 Si 附着量，结果为 $350\text{mg}/\text{m}^2$ 。

对于这样在形成的氮化铁层上形成了含有氧化钛的无机化合物层的钢材，进一步使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 $850^{\circ}\text{C} \times 3$ 秒的高频率进行加热后，迅速用水冷却进行淬火。

<比较例 3>

作为基材，使用与实施例 1 相同的碳钢材，将其表面脱脂洗涤后，利用离子镀膜装置处理 1 小时后，在钢材表面形成厚度为 $3\ \mu\text{m}$ 的由氮化钛形成的硬质氮化物层。进一步使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 $850^{\circ}\text{C} \times 3$ 秒的高频率，迅速用水冷却进行淬火。

<比较例 4>

作为基材，使用与实施例 1 相同的碳钢材，将其表面脱脂洗涤后，利用离子镀膜装置处理 1 小时，在钢材表面形成厚度为 $5\ \mu\text{m}$ 的由氮化铬形成的硬质氮化物层。进一步使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 $850^{\circ}\text{C} \times 3$ 秒的高频率，迅速用水冷却进行淬火。

<比较例 5>

作为基材，使用与实施例 1 相同的碳钢材，将其表面脱脂洗涤后，用等离子体 CVD 装置处理 3 小时，在钢材表面形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的由氮化硼形成的硬质氮化物层。进一步使用与实施例 1 相同的高频淬火装置，施加 $850^{\circ}\text{C}\times 3$ 秒的高频率，迅速用水冷却进行淬火。

(评价试验)

进行了上述处理的钢材，用微型切割机切断，用金属显微镜确认氮化物层的残存状态，同时用微型维氏硬度计测定最表面及距表面 0.1mm 处的断面的硬度。表 1 表示评价试验的结果。此外，图 1~图 3 表示实施例 1、比较例 1 及比较例 2 中的断面的金属显微镜照片。此外，图 1~图 3 的中央的白色部分是含有氮化铁的无机化合物层，其下部是钢铁基材部分。

[表 1]

No.	化合物层的残存状态	表面硬度[Hv]	深度 0.1mm 的硬度[Hv]
实施例 1	无变化	810	800
实施例 2	无变化	815	820
实施例 3	无变化	805	780
实施例 4	无变化	805	780
实施例 5	无变化	800	760
实施例 6	无变化	810	800
实施例 7	无变化	810	800
实施例 8	无变化	815	800
实施例 9	无变化	815	800
实施例 10	无变化	805	770
实施例 11	无变化	820	810
比较例 1	发生氧化分解、裂缝	650	450
比较例 2	发生裂缝	780	380
比较例 3	变色	740	580
比较例 4	变色	760	520
比较例 5	变色	740	560

由表可知，本发明的实施例 1~11，淬火后表面的氮化物层没有受到损伤而保留下来，表面硬度及距表面一定深度的断面的硬度也十分高。而与此相比，未进行保护层涂布的比较例 1，由氮化铁形成的化合物层进行了氧化分解，氮化物变成氧化物从而表面的硬度降低。另一方面，对于用 Si 氧化物形成保护层的比较例 2 而言，化合物层受到损伤而失去一部分，因 SiO_2 膜的热传导性差，所以没有获得充分的淬火效果，并且确认断面硬

度降低，故不优选。

本发明的钢铁部件的淬火方法、淬火钢铁部件、淬火钢铁部件的制造方法以及淬火表面保护剂，可应用于机器、汽车、工业机器、机床等的齿轮、轴、凸轮等零部件，工具、模具、轴承等要求硬度、耐磨耗性、疲劳强度的所有钢铁部件。此外，通过选择无机化合物层的组成，可同时赋予耐腐蚀性、粘结性、紧贴性、抗静电性，因此也可优选在所述用途以外的用途使用，所以在工业上可利用的范围广泛。

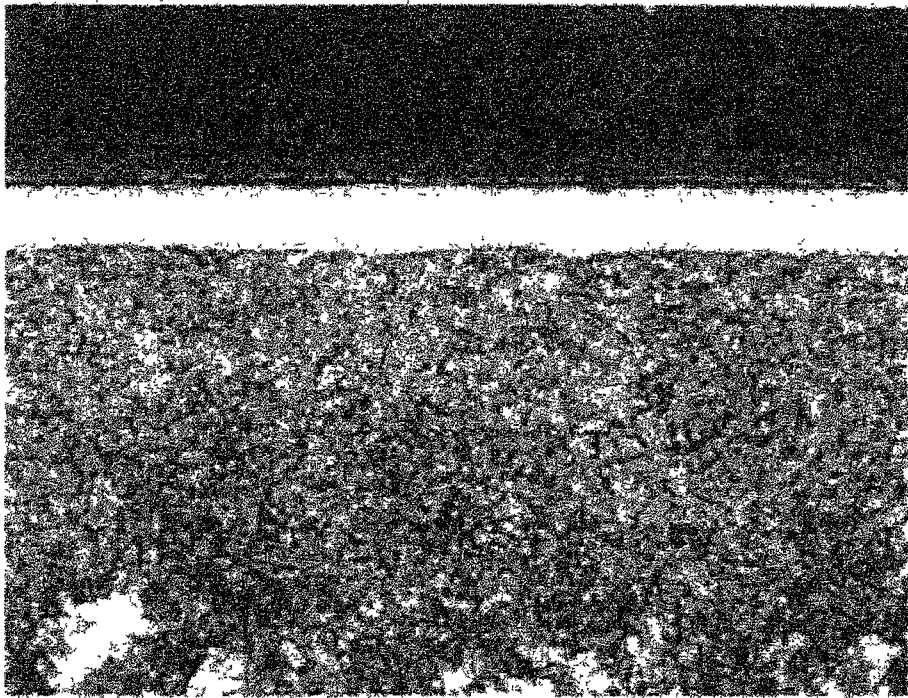


图 1

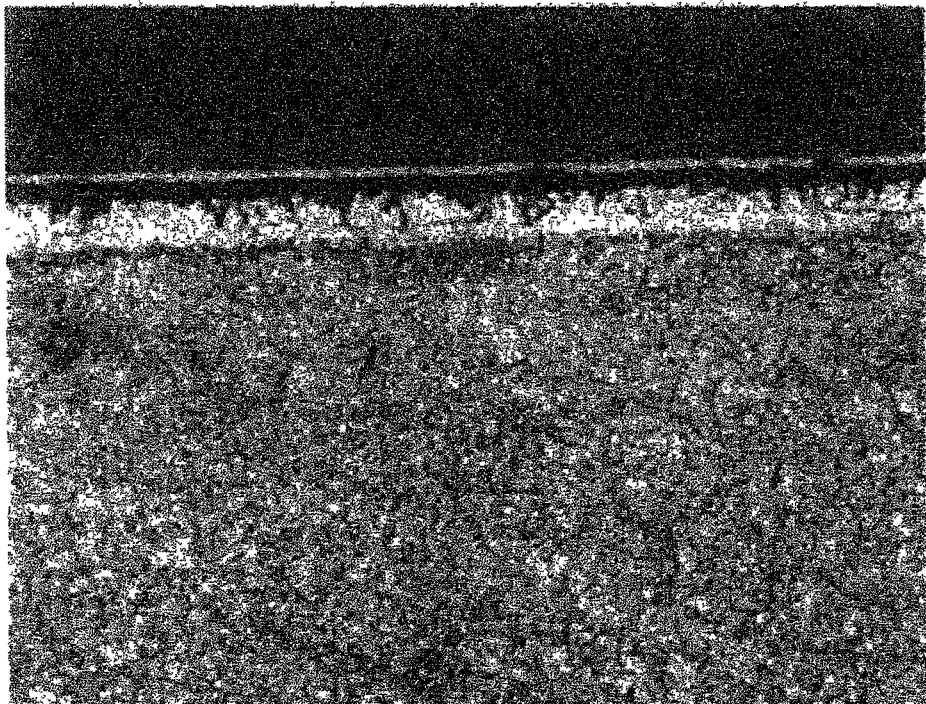


图 2

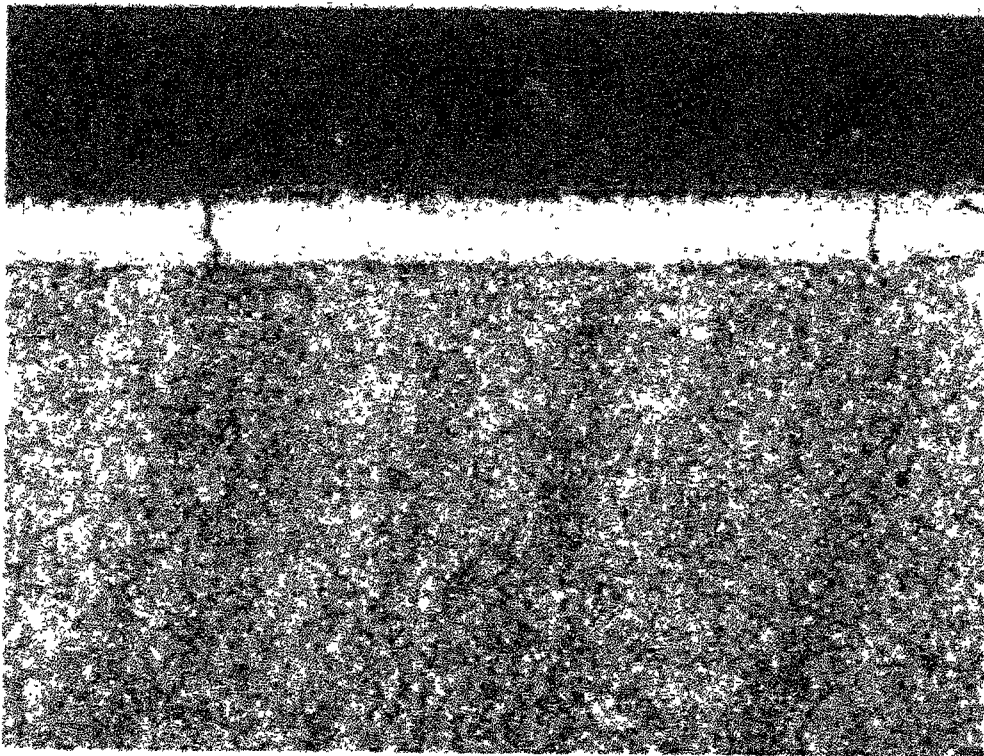


图 3