

粉末液相被覆法を用いたAl拡散浸透およびプラズマ窒化処理による炭素鋼および合金工具鋼の表面改質

村上 浩二*・西田 典秀*・長村 光造*²・友田 陽*³・鈴木 徹也*³

Surface Modification of Carbon Steel and Tool Steel by Aluminizing with Powder Liquid Coating and Plasma Nitriding

Koji MURAKAMI, Norihide NISHIDA, Kozo OSAMURA, Yo TOMOTA and Tetsuya SUZUKI

Synopsis : Powder liquid coating¹⁻⁵⁾ is applied as an aluminization technique for carbon steel (JIS S45C), and subsequent plasma nitriding for tool steel (SKD61). In this process, Fe_2Al_5 forms initially on S45C, and the intermetallic compound decomposes into α -Fe during heat treatment at 1273 K, excluding C atoms from the aluminized layer (α -Fe) to the substrate (γ -Fe). Aluminized layer of α -Fe including vanadium carbide particles is formed on SKD61 by heating at 1303 K, and the substrate transforms into martensite during N_2 gas flow cooling after heat treatment. By plasma nitriding of aluminized SKD61, hardness of HV1200–1600 is achieved at previously aluminized layer, exhibiting no detectable aluminium nitride but Fe_3N , Fe_4N , and highly strained α -Fe matrix in its surface XRD. Although the hardening mechanism of the modified layer is not clarified, it is suggested from XRD that the hardness is attributed to precipitation hardening by nitrides (ϵ - Fe_3N , γ' - Fe_4N) as well as solid solution hardening by Al.

Key words : aluminization, powder processing, heat treatment, plasma nitriding, carbon steel, tool steel

1. 緒言

鉄鋼材料の表面をAlで合金化させることにより、高い耐酸化性や耐摩耗性を付与する方法として、熔融めっき法や粉末パッキ法が一般に用いられている。近年、著者らはこれらに類似する簡便な方法として、粉末液相被覆法を考案した¹⁻⁵⁾。これは、鉄鋼材料表面にAl粉末とTi粉末（もしくはAl粉末と Al_2O_3 粉末）の混合スラリーを塗布して熱処理を行うという単純なものであり、これまでに高純度鉄とステンレス鋼においてその現象論的・速度論的議論を行った^{4,5)}。本プロセスでは、粉末混合比と熱処理温度・時間を調整することでAl濃度を適切に制御することが可能であるため、耐酸化性や耐摩耗性の向上に必要な高Al濃度領域から、工具鋼の表面硬化法として辻らが考案したAl拡散浸透+プラズマ窒化による表面硬化処理⁶⁻⁸⁾に必要な低Al濃度領域に至るまで、その適用範囲は広い。著者らは特に、後者の高硬度皮膜について、熔融Alに対する鉄鋼材料の耐溶損性を向上させるための表面改質法として、実用化を検討している。更に、Al拡散浸透処理を鉄鋼材料の焼入れ加熱保持段階において行うことで、表面改質に必要なとされるコストならびにエネルギーを削減することが可能となる。ここではJIS規格炭素鋼と合金工具鋼を

例に、得られる微細組織とその形成過程を報告する。

2. 実験方法

基板は機械構造用炭素鋼(JIS S45C Fe-0.45mass%C-0.25Si-0.75Mn-0.03P-0.035S)ならびに熱間工具鋼(SKD61 Fe-0.37C-0.1Si-0.5Mn-0.03P-0.03S-5.0Cr-1.0V-1.2Mo)で、いずれも焼鈍した棒材を $\phi 25$ – $t 5$ mmの円板に機械加工した試料を使用した。基板表面を#600の耐水研磨紙で磨いた後、アセトン中で0.3ksずつ2度超音波洗浄を行った。粉末は、粒径 $3\mu m$ 以下のアトマイズAl粉末、粒径 $38\mu m$ 以下の粉碎Ti粉末、粒径 $1\mu m$ の研磨用 Al_2O_3 粉末を使用した。S45Cに対しては、Al、Ti粉末をそれぞれ4、6g混合したものにエチレングリコールを5mL加え、毎分3,000回転のホモジナイザで0.6ks攪拌した混合粉末スラリーを用いてAl拡散浸透処理を行った。SKD61に対しては、Al、 Al_2O_3 粉末をそれぞれ3、7g混合したものにエチレングリコールを13mL加え、同様に攪拌したものをを用いた。いずれのスラリーも、単位面積あたりの正味の混合粉末塗布量が 45 mg/mm^2 となる様に塗布し、大気中473Kで3.6ks乾燥させた。粉末塗布基板を石英管内に設置し、 1.3×10^{-3} Paまで排気した後、昇温速度1.33K/sで赤外線による加熱を行っ

平成16年4月26日受付 平成16年7月28日受理 (Received on Apr 26, 2004, Accepted on July 28, 2004)

* 岡山県工業技術センター (Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301 Haga Okayama 701-1296)

* 2 京都大学大学院工学研究科 (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University)

* 3 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University)

た。所定時間加熱した後に加熱及び排気を停止し、炉内に窒素ガスを導入して試料を冷却(約 -2K/s)した。SKD61については、Al拡散浸透処理後にプラズマ窒化処理を行った。プラズマ窒化処理前の表面清浄処理として、混合ガス流量比 $\text{Ar}\cdot\text{H}_2=5\cdot5$ (全圧 $1.3\times 10^2\text{Pa}$)の雰囲気下で陰極上に設置した試料にグロー放電を発生させ、853Kで3.6ks加熱した。その後、作用ガスを $\text{N}_2\cdot\text{H}_2=7\cdot3$ (全圧 $3.9\times 10^2\text{Pa}$)に切り替え、853Kで14.4ksの窒化処理を行った。以後、例えばAl $T_1=4.6$ の混合粉末スラリーを使用し、Al拡散浸透処理を $T_{\text{Al}}\text{K}$ において $t_{\text{Al}}\text{ks}$ 行ったものを“(A)Al $T_1=4.6-T_{\text{Al}}\text{K}-t_{\text{Al}}\text{ks}$ ”と表記する。また、Al拡散浸透処理の後、プラズマ窒化処理を $T_{\text{N}}\text{K}$ において $t_{\text{N}}\text{ks}$ 行ったものについては“(A)Al $\text{Al}_2\text{O}_3=3\cdot7-T_{\text{Al}}\text{K}-t_{\text{Al}}\text{ks}-(\text{N})T_{\text{N}}\text{K}-t_{\text{N}}\text{ks}$ ”と表記する。改質された表面のX線回折強度(XRD)を $2\theta-\theta$ スキャン(CuK α 線, $\lambda=0.1542\text{nm}$)にて測定し、断面組織を光学顕微鏡で観察するとともに、電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)を用いて元素分析を行った。また、電子線背面散乱図形測定(EBSP)によって、Al浸透層の成長形態を調査するとともに、SKD61基板のAl拡散浸透+プラズマ窒化処理試料については、試験荷重98mNで深さ方向のVickers硬さ推移曲線を得た。

3. 結果と考察

3.1 S45C

Fig 1に、S45C(A)Al $T_1=4.6-1273\text{K}-0\text{ks}$ 処理材の表面XRDならびに断面EBSP測定によって得た粒界マップを示す。改質層表面には Fe_2Al_5 が存在するが、各ピークの強度比は粉末XRDで得られるものと異なり、粉末XRDでは $\text{Fe}_2\text{Al}_5(221)$ 面からの回折ピークが最も強いが^{9,10)}、Fig 1(a)では(002)面からのそれが最も強い。これは既報⁵⁾の高純度FeおよびFe-Cr合金の場合と同様で、 Fe_2Al_5 はその c 軸を基板面法線に揃えた、強い集合組織を示す。断面粒界マップ(Fig 1(b))において、 Fe_2Al_5 は表面から深さ約 $20\mu\text{m}$ に至る領域に存在し、その粒径は数 μm から $10\mu\text{m}$ 程度である。既報^{4,5)}によれば、融解したAlはTiと反応するとともに、その一部が基板表面に付着し、そこにFeが溶出して、 c 軸が成長方向に揃った Fe_2Al_5 からなる被覆層が形成される。この時、基板表面に付着していない溶融AlとTi粉末は直ちに反応し、余剰粉末として剥離する。その後、高純度Feの場合には Fe_2Al_5 中に $\alpha\text{-Fe}$ が不均一に核生成し、表面に向かって柱状成長する $\alpha\text{-Fe}$ 粒が観察されるが、Fe-Cr合金の場合には平坦な $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\alpha\text{-Fe}$ 境界が形成される。S45Cの場合は後者と同様の形態であり、C, Si, Mn等の添加元素が $\alpha\text{-Fe}$ の結晶粒成長と粒界移動に影響し、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5/\alpha\text{-Fe}$ 境界が高純度Feの場合に比べて平坦化したと予想される。また、基板組織はフェライト+パーライトであるが、セメントライト部から発生する菊池線強度が低いことと、電子線

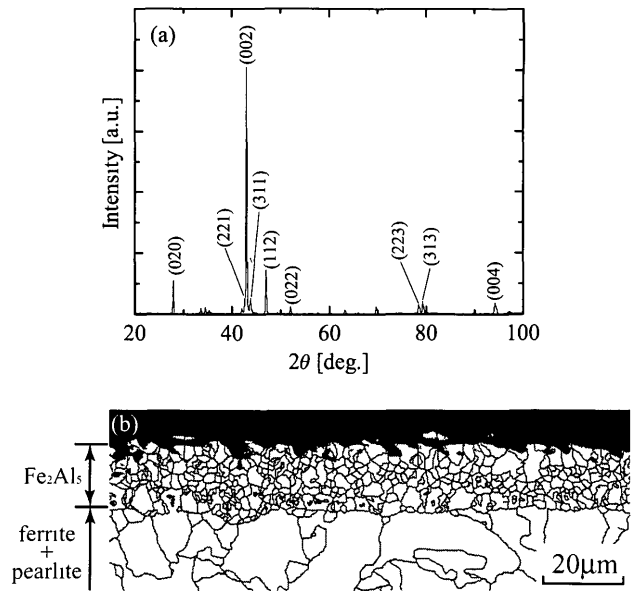


Fig 1 XRD and grain boundary map of S45C aluminized under condition of (A) Al \cdot Ti=4.6-1273K-0ks. (a) X-ray diffraction profile ($2\theta-\theta$ scan) of the modified surface, (b) cross-sectional grain boundary map.

の空間分解能が数百nmであることから、ほぼ全点 $\alpha\text{-Fe}$ として同定された。

熱処理時間の延長に伴い、 Fe_2Al_5 であった被覆層(Fig 1(b))は基板側へAlを供給するためにAl濃度が低下し、 FeAl_2 を経た後に $\alpha\text{-Fe}$ へと変態するとともに、拡散層が基板内部に向かって成長した。EPMA分析では、いずれの熱処理条件に対しても T_1 が改質層表面において検出される一方、改質層内部では検出されなかった。このことから、 T_1 の挙動は既報の高純度Feの場合と同じく、基板表面に付着するAl量を制御するが、改質層の成長には寄与しないと考えられる。Fig 2に、S45C 1273K-3.6ks処理材の断面光学顕微鏡像と線分析結果を示す。熱処理によって拡散層が成長した結果、3.6ksでは被覆層・拡散層ともに $\alpha\text{-Fe}$ となり、 $\alpha\text{-Fe}$ への固溶限界を超えたCは1273Kでオーステナイト状態である基板側へ押し出されて安定に存在する。被覆層/拡散層境界にはAlとFeの固有拡散係数の差に起因するポイドが発生するため、熱サイクルを伴う高温腐食環境において使用する場合には、低温もしくは短時間の拡散浸透処理を実施することが望ましい。Fig 2(b)において、拡散層/基板境界でのAl濃度ギャップは高純度Fe基板の場合よりも大きい。これは本系の主要元素であるFe, Al, Cの3元系状態図の1273K等温断面(Fig 3)¹¹⁾で模式的に示した拡散経路1(高純度Feの場合)および2(炭素鋼の場合)によって定性的に理解出来る。即ち、 $\gamma+\alpha 2$ 相領域の α 側境界線に沿って、C量の増加はAl量の増加を伴うため、系にCが存在することで、拡散層(α)終端は高純度Feの場合よりもAl濃度が増加した状態になったと考えられる。

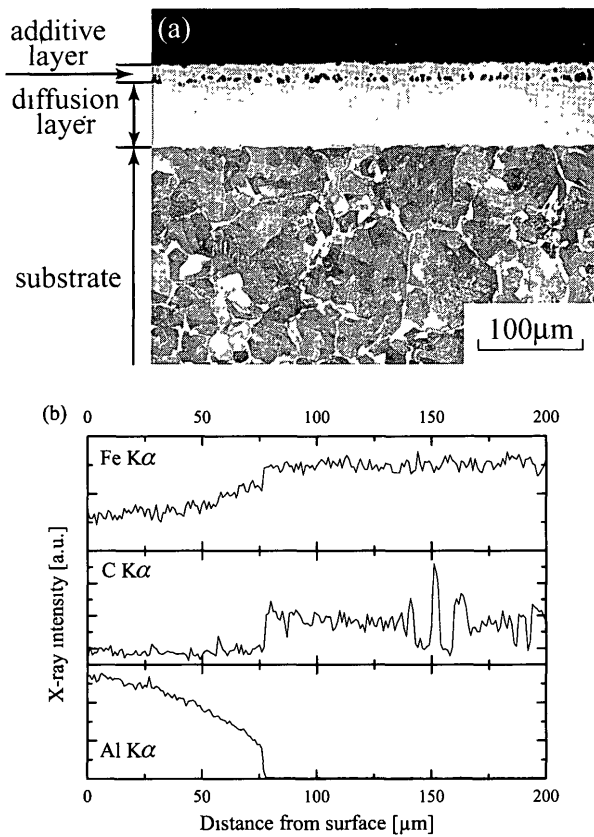


Fig. 2. Cross-sectional optical micrograph (a) and line analysis (b) of S45C aluminized under condition of (A) Al·Ti=4:6-1273K-3.6 ks.

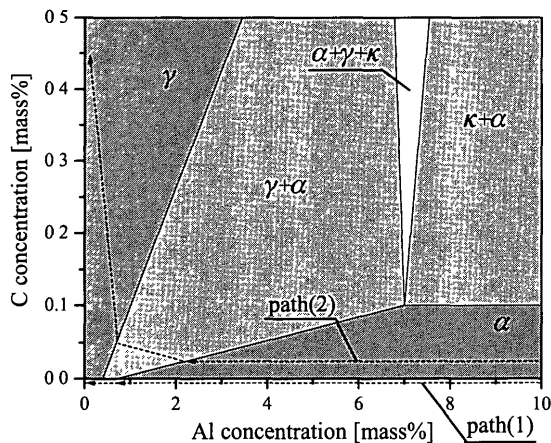


Fig. 3 Ternary phase diagram of Fe-Al-C system at 1273K and schematic diffusion paths: path (1) diffusion path for high purity Fe, path (2) for carbon steel, κ means $Fe_3AlC_{0.5-1.0}$.

3.2 SKD61

Fig. 4に、SKD61 (A) $Al \cdot Al_2O_3 = 3.7-1303K-3.6ks$ 処理材の断面イメージオリティマップと面分析結果を示す。被覆層及び拡散層はフェライト生成元素であるAlを含み、1303Kでの拡散処理中は α -Feであるためにマルテンサイト変態が起こらないが、基板は N_2 ガス冷却によってマルテンサイトに変態する。このため、Fig. 4(a)の様処理層ではイメージオリティ値が高い一方、基板では変態時に

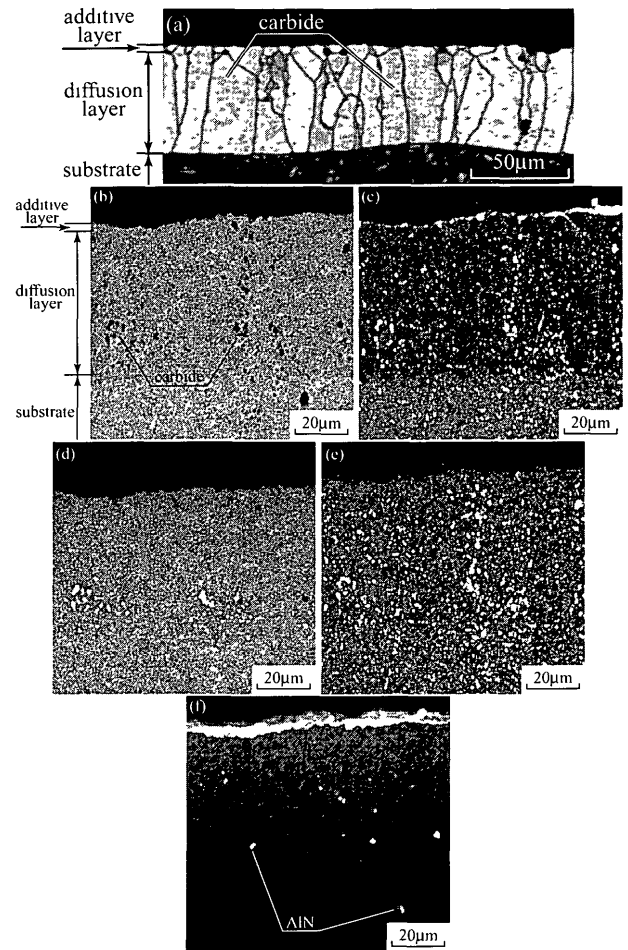


Fig. 4 Cross-sectional image quality map and area analysis of SKD61 aluminized under condition of (A) $Al:Al_2O_3 = 3.7-1303K-3.6ks$: (a) image quality map obtained by EBSP, (b) area analysis of Fe, (c) C, (d) Cr, (e) V, and (f) Al by EPMA

導入されたひずみにより、その値は低い。Fig. 4(a)の拡散層は基板内部へ柱状成長し、これは既報⁵⁾のFe-Cr合金基板を1273KでAl拡散浸透処理した際に得られた形態と類似しているが、Al拡散浸透処理温度(1303K)においてSKD61は γ -Feである一方、Fe-Cr合金は α -Feである点が異なっている。Fig. 4(a), (b)の拡散層中に見られる暗点は、Fig. 4(c), (e)との対応から主にV炭化物であり、炭化物形成能が高いことと α -FeへのC固溶度が小さいことから、1303Kにおいても母相に溶解せず、炭化物として存在していたと考えられる。Alの拡散に伴って γ -Feが α -Feに変態すると、 α -Feへの固溶限を超えるCは γ -Feに固溶、もしくは拡散処理温度においても安定に存在する炭化物を形成する。Fig. 4(d)において、拡散層の終端近傍でCr感度の高い領域が観察されることから、 γ -Fe中のC濃度がある程度高くなった時点で、VとCrの複炭化物が形成され、 α -Fe中に残留したと考えられる。また、Fig. 4(f)においてAl濃化点を分析したところ、同時にNが検出された。これらの点は拡散層に多く存在するのみならず、基板においても観察されていることから、元来基板に存在していたNと表面

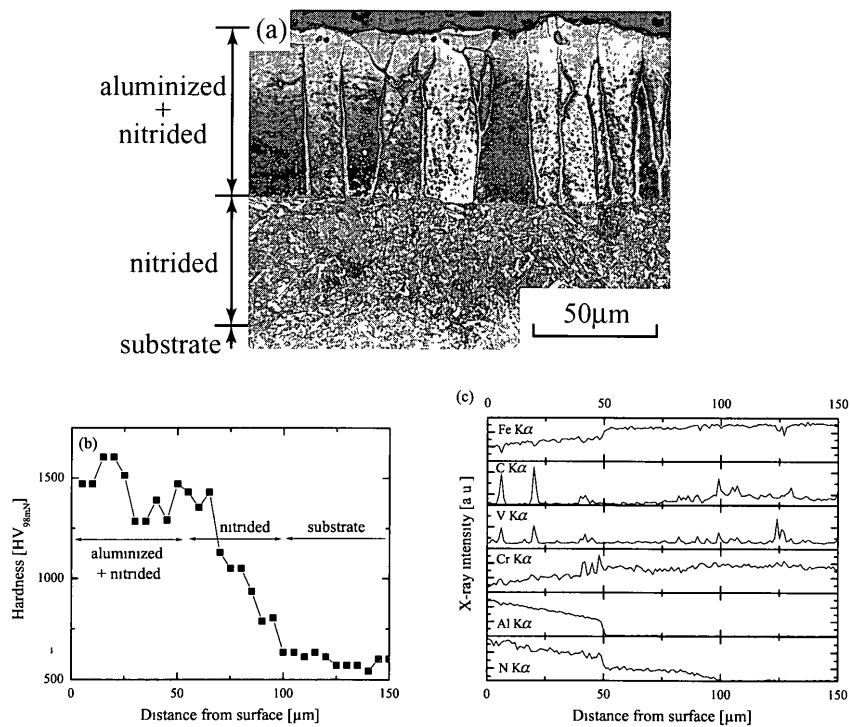


Fig. 5. Cross-sectional optical micrograph (a), hardness profile (b), and line analysis (c) of SKD61 aluminized and subsequently nitrided under condition of (A) Al·Al₂O₃=3·7-1303K-3.6ks-(N) 853K-14.4ks.

から供給されたAlによって生成したAIN⁵⁾、および製造時から基板内部に存在していたAINであると考えられる。

次に、SKD61(A) Al·Al₂O₃=3:7-1303K-3.6ks-(N) 853K-14.4ks 処理材断面の光学顕微鏡組織、硬さ分布、線分析結果をFig. 5に示す。Fig. 5(a)において、Al拡散浸透部は全て窒化されるとともに、基板部分にもNが拡散し、合計厚さ100µm程度の改質層が確認される。Fig. 5(b)はこの改質層断面の深さ方向硬さ推移曲線であり、Al拡散浸透+窒化層の硬さは炭化物の存在によるばらつきを示すものの、HV1200~1600の値をとり、窒化層ではHV1200程度から単調に減少して基板硬さ(HV570)に至る。Fig. 5(c)の断面線分析結果より、窒化処理後もV、Crの炭化物は残留するが、Alについてはその窒化物の存在を示す特徴的なプロファイルは得られておらず、サブミクロンもしくはnmオーダーの析出物が形成されていることが予想される。Fig. 6はプラズマ窒化処理前後の表面XRDであり、窒化処理前(Fig. 6(a))のα-Feピークは窒化処理後に拡がりを示すとともに(Fig. 6(b)中矢印)、窒化物相としてε-Fe₃N、γ'-Fe₄Nが同定された。2θ-2θスキャンジオメトリにおいて、FeへのCuKα線の侵入深さを吸収項(exp(-2µt/sinθ))が0.1となる深さ*t*で見積もると、2θ=2θ、100°においてそれぞれ約1.4µmとなるため、Fig. 6の情報は最表面から数µmの領域から得られたものと考えられる。ここで、線吸収係数の計算には断面の定量分析から求めたFe-3mass%Cr-6Al-6Nなる値、ならびにFeの密度7.87×10³kg/m³を用いた。Alの窒化物にはウルツ鉱構造AIN(空間

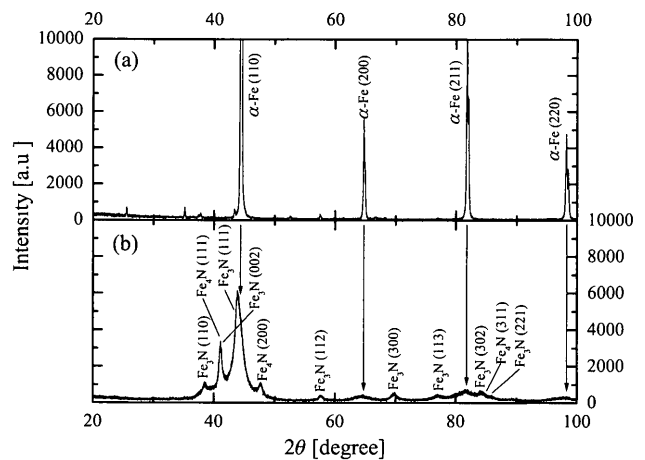


Fig. 6 X-ray diffraction profiles for the surface of SKD61: (a) aluminized under condition of (A) Al·Al₂O₃=3:7-1303K-3.6ks, (b) aluminized and subsequently nitrided under condition of (A) Al·Al₂O₃=3·7-1303K-3.6ks-(N) 853K-14.4ks.

群番号 186, *P*6₃*mc*, *a*=0.3110, *c*=0.4980 nm)¹³⁾ならびに圧力変態によって生じる岩塩構造AIN(空間群番号 225, *Fm* $\bar{3}$ *m*, *a*=0.4045¹⁴⁾, 0.3956¹⁵⁾)が存在するが、両者ともにその明瞭な回折ピークは確認されなかった。このことから、Alの存在状態としてXRDでは検出が困難な微細窒化物、GPゾーン、ε-Fe₃Nまたはγ'-Fe₄Nの溶質元素として複窒化物を形成している可能性が挙げられるが、Fe-Al合金のガスおよびプラズマ窒化処理材に関する研究事例¹⁶⁻¹⁸⁾では、ウルツ鉱構造のAINが生成し、それ以外の窒化物の生成は確認されていない。そこでは、窒化層のTEM観察ならびに

α -Fe母相の選択溶解によって抽出した窒化物のXRDから、窒化物の析出形態の観察ならびに結晶構造の決定が行われており、転位がウルツ鋳構造AIN析出の優先サイトになることに加え、析出に伴って母相の α -Feが降伏し、それに伴う転位の導入によって析出が進行するとされている。但し、これらはAl濃度が0.2~2mass%の合金に対して得られた結果であり、Al拡散浸透処理後の表面Al濃度が10at%程度である本系については、改質層表面に ϵ -Fe₃N、 γ' -Fe₄Nが生成する点を含めて、今後より詳細な検討が必要である。

4. まとめ

炭素鋼S45Cと合金工具鋼SKD61に対して、粉末液層被覆によるAl拡散浸透ならびにプラズマ窒化処理を行うことで、以下の結果を得た。

(1) Al拡散浸透処理の初期段階において、S45C表面にはFe₂Al₃がc軸を基板面法線に揃えて生成した被覆層が形成される。その後、被覆層から拡散層にAlが供給され、被覆層はAl濃度の低下に伴ってFeAl₂、 α -Feへと変態するとともに、 α -Feの拡散層が γ -Feの基板内部に向かって成長する。この時、 α -Feの固溶限を超えたCは γ -Fe側へ押し出されるとともに、拡散層終端部のAl濃度は系に存在するCの影響によって、高純度Fe基板の場合よりも高い値を示す。

(2) SKD61においても同様に α -Feの拡散層が柱状生成するが、Al拡散浸透処理温度(1303K)においても安定なV炭化物およびVとCrの複炭化物が α -Fe中に残留した組織が得られる。

(3) SKD61に対するAl拡散浸透処理後のプラズマ窒化

処理により、Al拡散浸透部が窒化されることでHV1200~1600の硬さが得られ、直下の窒化層ではHV1200から単調に硬さが減少し、基板硬さ(HV570)に至る硬さ推移曲線が得られる。改質層の表面XRDにおいて、窒化前の状態から大きくひずんだ α -Feならびに ϵ -Fe₃N、 γ' -Fe₄Nが同定されるが、Alの存在状態を特定することは困難で、ウルツ鋳構造としても岩塩構造としても有意な量のAINは確認されない。

文 献

- 1) 特許第3083292号.
- 2) N Nishida, Y Li, S Kunitsugu, K Murakami and T Kanadani *J Surf Sci Soc Jpn*, **52** (2001), 65
- 3) 特願2003-118421号.
- 4) K Murakami, N Nishida, K Osamura and Y Tomota *Acta Mater*, **52** (2004), 1271
- 5) K Murakami, N Nishida, K Osamura and Y Tomota *Acta Mater*, **52** (2004), 2173
- 6) S Tsuji, T Furusawa, T Saitou and M Kamata *J Jpn Inst Met*, **59** (1995), 726
- 7) S Tsuji *J Jpn Inst Met*, **63** (1999), 145
- 8) PN Bindumadhavan, S Makesh, N Gowrishankar, H K Wah and O Prabhakar *Surf Coat Tech*, **127** (2000), 252
- 9) M Ellner and J Mayer *Scr Metall Mater*, **26** (1992), 26
- 10) U Burkhardt, Y Grün, M Ellner and K Peters *Acta Crystall*, **50** (1994), 313
- 11) K Nishida Research Report, Faculty of Engineering, Hokkaido University, **48** (1968), 71
- 12) FR Marrel *J Iron Steel Inst*, **130** (1934), 419
- 13) R Ruh and A Zangvil *J Am Cer Soc*, **65** (1982), 260
- 14) H Vollstadt, E Ito, M Akaishi, S Akimoto and O Fukunaga *Proc Jap Acad B*, **66** (1990), 7
- 15) Q Xia, H Xia and A L Ruoff *J App Phys*, **73** (1993), 8198
- 16) VA Phillips and A U Seybolt *Trans Metall Soc AIME*, **242** (1968), 2415
- 17) H H Podgurski and H E Knechtel *Trans Metall Soc AIME*, **242** (1969), 1595
- 18) H H Podgurski and H E Knechtel *Trans Metall Soc AIME*, **242** (1969), 1603