

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	塩浴酸軟室化処理した鋼の表層組織とその機能特性
Title(English)	
著者(和文)	石塚はる菜
Author(English)	Haruna Ishizuka
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11557号, 授与年月日:2020年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹山 雅夫,小林 覚,西方 篤,木村 好里,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11557号, Conferred date:2020/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和二年度学位論文

塩浴酸軟窒化処理した鋼の表層組織とその機能特性

指導教員 竹山 雅夫 教授

小林 寛 准教授

東京工業大学

物質理工学院 材料系

石塚 はる菜

## 目次

第1章 緒論	1
1-1 金型の現状	1
1-1-1 自動車におけるアルミ部品の課題	1
1-1-2 アルミ鋳造金型に生じる損傷	1
1-1-3 熱間工具鋼の合金設計	2
1-2 窒化／軟窒化処理	2
1-2-1 窒化法	2
1-2-2 塩浴軟窒化法	3
1-2-3 窒化層に及ぼす合金元素の影響およびその成長	4
1-2-4 金型への軟窒化処理の適用	5
1-3 酸化処理	5
1-3-1 酸化処理の目的と方法	5
1-3-2 酸化層に及ぼす合金元素の影響およびその成長	6
1-4 酸軟窒化処理	7
1-5 本研究の概要と目的	8
1-6 本論文の構成	8
参考文献	10
第2章 酸軟窒化処理した熱間工具鋼における表層組織	24
2-1 緒言	24
2-2 実験方法	24
2-3 結果	25
2-3-1 表層組織	25
2-3-2 酸軟窒化処理により形成される表層の成長挙動	25
2-4 考察	26
2-5 結言	27
参考文献	28
第3章 酸軟窒化処理した熱間工具鋼における表層組織の特性評価	37
3-1 緒言	37
3-2 実験方法	37

3-2-1 試験片作製	37
3-2-2 摩擦摩耗試験	38
3-2-3 アルミ溶損試験	38
3-3 摩擦摩耗試験結果	39
3-3-1 表層組織	39
3-3-2 表層組織の摩擦摩耗特性	39
3-4 アルミ溶損試験結果	40
3-4-1 表層組織	40
3-4-2 表層組織のアルミ溶損特性	40
3-5 考察	40
3-5-1 耐摩耗性に及ぼす酸化層の影響	40
3-5-2 耐アルミ溶損性に及ぼす酸化層の影響	41
3-6 結言	42
参考文献	43
第4章 Fe-0.4mass%C 合金の酸軟窒化組織	58
4-1 緒言	58
4-2 実験方法	58
4-3 結果	59
4-3-1 酸軟窒化組織	59
4-3-2 表層の成長挙動	61
4-4 考察	62
4-4-1 二元系合金における酸化層の形成	62
4-4-2 二元系合金における表層の成長過程	63
4-5 結言	65
参考文献	66
第5章 Fe-0.4mass%C 合金の酸軟窒化組織に及ぼす合金元素の影響	79
5-1 緒言	79
5-2 実験方法	79
5-3 結果	80
5-3-1 表層組織に及ぼす合金元素 (Si, V, Cr, Mn, Mo) の影響	80
5-3-2 酸化層に及ぼす Si または Cr 添加の影響	81

5-4 考察	82
5-4-1 窒素化合物層に及ぼす合金元素の影響	82
5-4-2 酸化層に及ぼす合金元素の影響	84
5-5 結言	86
参考文献	88
第6章 金型の高性能化に向けた表層組織設計手法	103
6-1 緒言	103
6-2 実験方法	103
6-2-1 試験片作製	103
6-2-2 摩擦摩耗試験条件	103
6-3 結果	104
6-3-1 合金添加量にともなう表層組織の変化	104
6-3-2 摩擦摩耗試験結果	104
6-4 考察	105
6-4-1 酸化層に及ぼす合金添加量の影響	105
6-4-2 摩擦摩耗特性に及ぼす酸化層の組織の影響	106
6-4-3 金型の高性能化に有効な表層組織設計	107
6-5 結言	108
参考文献	109
第7章 結論	117
7-1 総括	117
謝辞	119

# 第 1 章

## 緒論

## 1-1 金型の現状

### 1-1-1 自動車におけるアルミ部品の課題

我が国の産業基盤の根幹をなす自動車産業の国際競争力の維持には、コストの低減が不可欠である<sup>(1)(2)</sup>。自動車を構成する主な材料は鉄鋼、アルミ合金および樹脂である<sup>(3)</sup>。地球温暖化への対策として、ますます厳しくなるCO<sub>2</sub>排出量の規制にともない、自動車業界では車両の軽量化が要求されている<sup>(4)~(6)</sup>。したがって、鉄よりも密度の小さいアルミ合金の自動車部品が増加すると考えられている<sup>(7)~(10)</sup>。

**Fig. 1-1** に自動車におけるアルミ合金部品の製造方法の割合を示す<sup>(11)</sup>。アルミ合金部品の大部分は、ダイカスト型および押出などの鋳造型によって製作されている。金型は素形材を均一な品質で安価に大量生産するためのマザーツールとして必要不可欠な存在であり、その寿命は製品のコストに直結する。したがって、アルミ合金部品の製造コストを低減するためには、金型を高性能化しその寿命を長くすることが必要不可欠である。

### 1-1-2 アルミ鋳造金型に生じる損傷

**Fig. 1-2** にアルミ鋳造金型の模式図を示す。アルミ合金の鋳造温度は773 K~973 K<sup>(12)~(14)</sup>であり、被鋳造材である熔融または半熔融状態のアルミ合金と接する部分で損傷がおこる。主な損傷は摩耗、溶損および熱疲労であり<sup>(15)~(17)</sup>、金型にはこれらの損傷が複合して生じる。金型においては、摩耗粉などによるアブレシブ摩耗や、アルミ合金との凝着摩耗がみられる。加熱により金型の表面が軟化すると、欠けや塑性変形による摩耗がおこりやすくなる。溶損とは、ダイカスト金型などに特有の損傷であり、熔融または半熔融状態のアルミ合金によって金型が浸食される現象である<sup>(18)~(22)</sup>。金型の表面の仕上げ不良、摩耗または後述するヒートチェックにより、アルミ合金が付着しやすい場所が形成される。そこに付着したアルミ合金と鋼中の鉄が反応すると、金属間化合物が形成される。この金属間化合物は硬さが高くじん性が低いため、熔融アルミ合金の流速により容易にはく離する。したがって、この金属間化合物の形成、成長およびはく離を繰り返す、溶損が進行する。熱疲労とは、金型の加熱および冷却にともない、表面にクラックが発生する現象<sup>(23)~(27)</sup>であり、そのクラックはヒートチェックやヒートクラックと呼ばれる。鋳造金型では、金型の冷却や製品の金型からの離型を目的として、鋳造サイクルごとに離型剤が塗布される。すなわち、高温のアルミ合金との接触および離型剤による冷却の繰り返しにより、金型の表面には熱応力が生じる。金型の表面と比べ、内部における温度変化は小さいことから、表面には亀甲状あるいは直線状の微細なクラックが発生する。さらに加熱時に発生する引張応力により、表面に発生したクラックが内部に進展する。クラックが深くまで伝ばすると、金型の大割れに至ることもある。

近年、鑄造サイクルの短縮化や特殊ダイカスト法が適用されており<sup>(28)(29)</sup>、金型の使用環境はますます過酷になっている。そのため、金型の長寿命化に向けて、これら特性のさらなる改善が必要である。しかし、耐摩耗性および耐アルミ溶損性と、熱疲労特性はトレードオフの関係にあることが知られている<sup>(30)(31)</sup>。そこで、本研究では、耐摩耗性および耐アルミ溶損性に着目することとする。

### 1-1-3 熱間工具鋼の合金設計

金型の材料には、焼入れ焼戻し処理を施し鉄を使用することを想定し、耐摩耗性や熱疲労特性が得られるように合金設計された熱間工具鋼が用いられている<sup>(31)~(33)</sup>。JISに規定されている熱間工具鋼を **Table 1-1** に示す。汎用的に使われている熱間工具鋼は SKD61 であるが、JIS 鋼以外にも多くの鋼種が各材料メーカーにて開発されている。熱疲労特性に有効なじん性や高温強度を重視するため、熱間工具鋼には 0.3~0.5% の炭素が含まれる。Si は軟化抵抗や高温クリープ特性の改善、Mo および V は二次硬化による耐摩耗性の向上を目的として添加されている。また、大きい物では数トンにも及ぶ金型の焼入れ性を向上させるため、Cr や Mn が添加されている。これらを基本として、さらに各特性に特化するように合金設計された改良鋼が開発されている。しかし、材料の改良だけでは金型への要求特性が満たせず、表面改質処理を適用するが多い。この処理は母相の軟化を抑制するために焼戻し温度以下で行う必要がある。また、処理により金型が変形しないようなひずみの小さい処理が求められる。そのため、一般には後述する窒化／軟窒化処理が適用されている<sup>(27)(32)(34)</sup>。なお、本論文における元素の濃度はことわりのない限り mass% とする。

## 1-2 窒化／軟窒化処理

### 1-2-1 窒化法

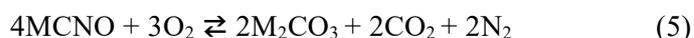
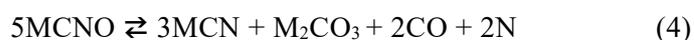
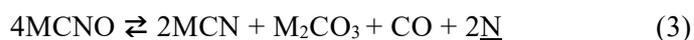
窒化は表面から窒素、軟窒化は窒素および炭素を侵入および拡散させて、鋼の表面を硬化させる処理である<sup>(35)(36)</sup>。通常、鋼の変態点以下の 773 K ~ 873 K で処理が行われる。**Fig. 1-3** に Fe-N 二元系状態図を示す<sup>(37)</sup>。863 K において、窒素は  $\alpha$ -Fe 相中に最大で約 0.115% 固溶する。固溶した窒素量が約 5.9% 以上では fcc 構造の  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1+z</sub> となり、約 7.7% 以上では hcp 構造の  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-y</sub> となる。**Fig. 1-4** に示すように、侵入型元素の窒素または炭素は fcc または hcp 構造の八面体位置に固溶する。この  $\epsilon$  相および  $\gamma'$  相からなる鉄炭窒化物は窒素化合物層と呼ばれる。**Fig. 1-5** に 823 K における Fe-N-C 三元系状態図を示す<sup>(38)</sup>。三元系においては、 $\epsilon$  相や  $\gamma'$  相の他に、 $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 相が存在する。823 K において、 $\epsilon$  相は約 3.8% 炭素を固溶できるが、 $\gamma'$  相は約 0.2% しか固溶できない<sup>(39)(40)</sup>。そのため、窒素と炭素を拡散させる軟窒化では  $\epsilon$  相が主体の窒素化合物層が形成されやすい。すなわち、純鉄や鋼に軟窒化

を施すと、表面には  $\epsilon\text{-Fe}_2(\text{N,C})_{1-y}$  相および  $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N,C})_{1+z}$  相が混在した窒素化合物層が形成され、その直下には  $\alpha\text{-Fe}$  相に窒素が固溶した窒素拡散層が形成される。また、この窒素化合物層と窒素拡散層を合わせた硬化層は窒化層と呼ばれる。炭素鋼または低合金鋼における窒素化合物層の硬さは 700 HV ~ 800 HV、合金鋼では 1000 HV ~ 1500 HV であり<sup>(35)</sup>、 $\epsilon$  相は  $\gamma'$  相よりも硬さが高い<sup>(41)(42)</sup>。Fig. 1-6 に窒化後の表面硬さに及ぼす合金元素の影響を示す<sup>(43)</sup>。この硬さの上昇は合金窒化物の析出強化に起因する。したがって、鋼に窒化/軟窒化処理を施すと、鋼材成分に応じて表面近傍の硬さが上昇し、耐摩耗性および疲れ強さが向上する<sup>(39)</sup>。

窒化/軟窒化処理には主にガス、塩浴およびプラズマが用いられている<sup>(35)(37)</sup>。現在では、コストや量産性に加え、環境負荷の観点からガス法が主流となっている。プラズマ法は環境への負荷が少ないことが利点であるが、コストや処理の均一性に劣ることから量産性の面で課題がある。一方、塩浴法は、コストや量産性はガス法と同等であるが、シアン化物を含有した廃水が排出されるため、環境の面で問題があった。しかし、処理前の洗浄が容易である点や難窒化材にも適用できるという利点から、現在も多く使われている。

### 1-2-2 塩浴軟窒化法

1923 年に A. Fry 氏によってガスを用いた窒化法が発表された<sup>(44)</sup>。この方法は処理に長時間を要し、窒化鋼のみに適用可能であった。そこで、窒化処理の拡大を目的に、1929 年に A.B. Kinzel 氏ら<sup>(45)</sup>によって、NaCN および KCN の共晶組成の塩浴を用いた窒化法が開発された。その後、1950 年代に広範な工業利用に向けた塩浴窒化の基礎研究が行われ、1960 年代にその技術が日本に導入された。この頃、シアン化物が塩浴成分や大気中の酸素によって酸化されてできたシアン酸塩によって窒化が促進されることがわかり、シアン化物、シアン酸塩および炭酸塩からなる塩浴組成が用いられた<sup>(46)~(48)</sup>。現在も同様の組成の塩浴を用いた軟窒化処理が行われている。この浴には環境に有害なシアン化物が含まれているため、塩浴軟窒化は環境への負荷が大きい処理であるといわれてきた。この塩浴中では以下の式(1)~(5)の反応がおこる<sup>(35)(47)~(49)</sup>。



M はカチオン成分であるナトリウムおよびカリウムである。この中で窒化の反応に寄与す

るのは式(3)および(4)のシアン酸塩の分解反応, 浸炭の反応に寄与するのは式(5)のブードア反応である. すなわち, 軟窒化の反応を促進するためには, 高い濃度のシアン酸塩が必要である. なお, 塩浴軟窒化処理は一般的な窒化法と同様に 773 K ~ 873 K で行われるが, その時間は長くても 5 h 程度である.

### 1-2-3 窒化層に及ぼす合金元素の影響およびその成長

軟窒化処理により得られる窒素拡散層および窒素化合物層は, Fick の第 2 法則に従った窒素の内方拡散によって成長することが, 多くの研究者により報告されている<sup>(35)(36)(42)(50)~(52)</sup>. Fig. 1-7 に軟窒化における組織の成長過程を示す<sup>(52)</sup>. 純鉄における軟窒化では, まず窒素と炭素の拡散によって  $\alpha$ -Fe 中に窒素および炭素が固溶した窒素拡散層が形成する. 773 K 以上では, 炭素と窒素の拡散速度は同等であるが,  $\alpha$ -Fe 中への炭素の固溶限が窒素に比べて低いため, ごく初期段階には  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C が析出する.  $\theta$  を核として  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C)<sub>1-y</sub> からなる鉄炭窒化物が形成する. その後,  $\theta$  中の炭素が窒素に置換され,  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C)<sub>1-y</sub> になると<sup>(53)(54)</sup>, 軟窒化の初期に形成した  $\theta$  は減少し, 窒素化合物層は  $\epsilon$  相が主体となる. さらに軟窒化時間が長くなると, 母相と  $\epsilon$  相との界面には炭素濃度の低い  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(N,C)<sub>1+z</sub> 相が形成する.  $\epsilon$  相中の炭素の拡散は窒素と比べて遅い<sup>(55)</sup>ためである. 以降は,  $\epsilon$  相,  $\gamma'$  相および窒素拡散層が窒素の内方拡散によって成長するため, それらの成長は放物線則に従うことが知られている. また, 窒素化合物層中の窒素濃度が高まると, 窒素化合物層中に固溶している窒素が N<sub>2</sub> ガスとして放出される<sup>(56)</sup>. この N<sub>2</sub> ガスの形成は, 原子の拡散が速く, エネルギーの高い粒界で優先的に起こる.

窒素拡散層および窒素化合物層の成長は, 窒素と合金元素との相互作用, 合金元素の濃度および窒化温度に依存する. Al, Si, Mn, Mo, V, Cr および Ti は窒化物形成元素と呼ばれ, これらの合金元素が含まれる鉄合金に窒化または軟窒化を施すと, Al<sup>(39)(60)</sup>, Si<sup>(39)(61)</sup>, Mn<sup>(62)(63)</sup>, Mo<sup>(64)(65)</sup>, V<sup>(66)(67)</sup>, Cr<sup>(68)(69)</sup>, Ti<sup>(70)(67)</sup>の合金窒化物が析出する. 窒素拡散層における合金窒化物の析出挙動に関しては多くの報告がある. 平岡ら<sup>(68)</sup>は, Fe-0.4 %C 合金をベースとし, Si, Ni, Cr, Mo, V, W および Co の添加量を変えたときの軟窒化後の表面の窒素濃度を調べ, Cr の添加によって最も窒素濃度が増加し, Si, Mo, V, W の添加によっても増加するが, Ni および Co はほとんど影響を及ぼさないことを示した. 磯川ら<sup>(69)</sup>は, Fe-0.2 %C 合金をベースとし, Mn, Cr, Mo, Al および V の添加量を変えたときの軟窒化挙動を調べ, 窒素化合物層の厚さは合金元素の添加量が増加すると減少すること, 窒素拡散層の硬さは Al によって最も高くなり, C, Mo, V による硬化はほとんどないことを示した. Tomio ら<sup>(70)</sup>は, Fe-0.6%C-1%M (M: Al, Cr, Mn, Si) 合金の窒化挙動を調べ, Al や Cr の添加によって表面硬さが大きく向上し, Mn や Si を添加してもあ

まり変わらないことを示した。表面近傍の硬さに及ぼす影響は Cr が最も大きいことは、多くの研究によって示されている。一方、合金窒化物を含む窒素化合物層に関しては、その厚さや硬さについての報告<sup>(35)(36)(39)</sup>がほとんどで、その成長挙動や合金窒化物の析出に及ぼす合金元素の影響が十分に解明されているとはいえない。

#### 1-2-4 金型への軟窒化処理の適用

鋼に軟窒化処理を施すと、表面には硬さの高い窒素化合物層が形成され、直下には傾斜的な硬さをもつ窒素拡散層が形成される。すなわち、軟窒化処理により、耐摩耗性およびじん性に優れた組織が形成される。窒素化合物層は母相と比べてアルミ合金との反応を抑制するため、耐溶損性が向上する<sup>(27)(71)(72)</sup>。窒素拡散層の耐溶損性は母相とほとんど同程度である。したがって、優れた耐摩耗性および耐溶損性を得るためには、厚い窒素化合物層が必要である。一方、熱疲労特性に対して、窒素拡散層はクラックの伝ばを抑制するが、窒素化合物層はクラックの起点となる<sup>(34)(62)(73)(74)(75)</sup>。窒素化合物層は母相に比べてじん性が低いため、窒素拡散層および母相の熱膨張による変形に追従できないことが一因である。したがって、優れた熱疲労特性を得るためには、窒素化合物層はできるだけ薄く、窒素拡散層のみが形成させる必要がある。

### 1-3 酸化処理

#### 1-3-1 酸化処理の目的と方法

窒化層上に酸化層を形成させるには、軟窒化処理後に酸化処理を施す方法と、軟窒化および酸化雰囲気にて処理を行う方法がある。以降、前者の処理を軟窒化+酸化処理、後者の処理を酸軟窒化処理と呼ぶ。一般に、窒化層上に酸化層を形成させるためには、軟窒化+酸化処理が用いられる。窒化層および酸化層を別工程で形成させるため、各層の制御が容易であるためである。後酸化処理は工業的にはガスまたは塩浴を用いて行われ<sup>(35)</sup>、623 K~823 K にて短時間で処理が施される場合が多い<sup>(35)</sup>。母相を軟化させず、前工程で形成させた窒化層の硬さを保つためである。したがって、Fe-O 二元状態図<sup>(76)</sup>からわかるように、表面には Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる酸化層が形成される<sup>(77)(78)</sup>。

鋼の表面に酸化層を形成させると、耐焼付き性や耐食性が向上する<sup>(79)~(81)</sup>。また、酸化層により耐摩耗性が向上し<sup>(82)(83)</sup>、鉄酸化層の中では FeO や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の耐摩耗性が高いことがわかっている<sup>(84)</sup>。表面の酸化層により、金属同士の凝着を抑制するためである。窒化層上に形成された鉄酸化層も同様に、耐摩耗性を向上させることがわかっている<sup>(85)(86)</sup>。一方で、Si や Cr の添加量を増加させると、酸化層の摩耗が促進されることが報告されている<sup>(87)~(89)</sup>。したがって、合金を含む酸化層の摩擦摩耗特性は体系的に整理されて

おらず，合金酸化層の耐摩耗性への影響が明らかになっているとはいえない．アルミ鋳造金型においては，表面の酸化層により耐アルミ溶損性が向上し，窒化層上に酸化層を形成させた場合は，酸化処理を単独で施した場合よりも耐アルミ溶損性が向上することが知られている<sup>(74)(77)(90)</sup>．これは，酸化物が高温においても安定に存在し，母相の鉄とアルミとの反応を抑制するためだと考えられている．

### 1-3-2 酸化層に及ぼす合金元素の影響およびその成長

高温での純鉄および鋼の酸化挙動は，Wagner<sup>(91)(92)</sup>によってその理論的基礎が構築された．その理論に基づき，多くの研究者によって，合金元素の酸化層に及ぼす影響が明らかにされている<sup>(93)~(95)</sup>．十分な酸素分圧下において，金属は酸素と結合し酸化物をつくる．すべての金属酸化物はイオン結合をもつため，酸化物を通してイオンや電子が移動する．金属が酸化物を通して移動し，酸化物の表面と雰囲気との界面で反応するか，あるいは酸素が酸化物と金属との界面に移動し，そこで反応することにより，酸化層が成長する．合金における酸化の場合，合金の種類により酸化物の結合エネルギーや酸化物中での易動度が異なり，形成される酸化物により成長挙動が異なる．合金表面に酸化層が形成される場合，酸化層中の酸素分圧は，雰囲気から合金側に向かって低下している．**Fig. 1-8**に Fe-Cr 合金における酸化層の構造を模式的に示す<sup>(96)</sup>．鉄酸化物は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  よりも平衡解離圧が大きいいため，合金表面に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層が形成され，外側には酸素分圧に従って鉄酸化物が形成される．しかし，Cr 濃度が低い場合や  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層が割れなどにより保護性をもたなかった場合には，内部酸化がおり，合金内部には三元系の Fe-Cr 酸化物が形成される<sup>(94)</sup>．合金に含まれる元素が多いほど複雑な構造の酸化層が形成されるため，実用鋼における酸化挙動は体系化されていない．また，623 K~823 K の比較的低温における酸化挙動の報告は多くない．

窒素化合物層上に形成する酸化層については数多くの報告<sup>(35)(36)(78)(97)</sup>があるが，その多くは耐食性や耐摩耗性に関する研究である．窒素化合物層の酸化挙動について，Jutte<sup>(98)</sup>らは 1 atm の  $\text{O}_2$  中で 573 K および 673 K における  $\alpha\text{-Fe}$  および  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$  の酸化挙動を調べ，酸化の初期では温度によらず， $\alpha\text{-Fe}$  上には  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ， $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$  上には  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が生成し，その後は鉄の外方拡散によって成長することを示した．Biroli<sup>(99)</sup>は 1023 K の大気下での X32CrMoV33 の酸化挙動を調べ，酸化の初期には  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$  が酸化されて  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{N}_2$  ガスが生成し，その後は鉄の外方拡散と酸素の内方拡散により， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{FeO}+\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$  からなる酸化層が形成されることを示した．Graat<sup>(100)</sup>らは  $10^{-5}\sim 10^{-4}$  Pa の  $\text{O}_2$  中で 300 K ~ 600 K における  $\alpha\text{-Fe}$  および  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$  の酸化挙動を調べ，いずれの場合もごく初期に  $\text{Fe}_{1-3}\text{O}$  が形成され，その後熱力学的に安定な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  となることを示した．このように，ある雰囲気における窒化層の酸化挙動は調べられているが，窒化層上の酸化物の構造については統一的な見

解は確立されておらず、その酸化層の構造および成長に及ぼす合金元素の影響を調べた研究はほとんど見当たらない。

#### 1-4 酸軟窒化処理

酸軟窒化は一工程で軟窒化層および酸化層が得られるため、従来と比べ工程の削減が可能であり、工業的に有意義な処理である。しかし、酸軟窒化処理においては、その組織の形成機構は完全には解明されておらず、雰囲気制御技術も確立されていないため、安定的に組織を制御することは難しい。近年、ガスやプラズマ法を用いた酸軟窒化処理の研究がなされているが、実用化には至った例は少ない<sup>(101)(102)</sup>。

そこで、塩浴を用いた酸軟窒化処理が注目されている。これは、酸化層、窒素化合物層および窒素拡散層が同時に形成される処理である。塩浴軟窒化では、シアン酸塩の分解により窒化と浸炭の反応がおこるが、式(3)および(4)からわかるように、反応生成物としてシアン化物が生じる。そこで、2000年代に塩浴の原料にシアン化物を含まない新たな塩浴法が開発された<sup>(103)</sup>。軟窒化反応にともない生成するシアン化物の濃度を極限まで低下させるため、シアン酸塩濃度を従来の塩浴よりも低くしている。シアン化物濃度が低いと鉄シアン錯体は生成されにくく、浴の大部分である炭酸塩であるため浴の酸素分圧は高いことから、最表面には酸化層が形成される<sup>(104)</sup>。Prenosil<sup>(105)</sup>は、ナトリウムおよびカリウムのシアン酸塩、シアン化物および塩化物からなる塩浴を用いて、853 K ~ 1003 Kにおける純鉄、炭素鋼および鋳鉄の軟窒化挙動を調べ、酸素分圧が高い塩浴においては、 $\epsilon$ 炭窒化物の表面にFeOが形成することを示した。しかし、シアン酸塩の濃度が低いと軟窒化の反応は遅い。そこで、軟窒化の能力を従来の塩浴と同程度とするため、酸軟窒化浴にはカチオンとしてナトリウムおよびカリウムの他にリチウムを添加した。Fajansの規則<sup>(106)</sup>によると、陽イオンが小さく正電荷が大きいほど、陰イオンを变形させる能力、つまり分極効果が大きい。すなわち、リチウムは、ナトリウムおよびカリウムと比べてイオン半径が小さいことから、分極効果が高く、陰イオンであるシアン酸イオンの分解を促進する。したがって、この酸軟窒化浴により、従来の塩浴と比べてシアン化物濃度が低いながらも同等の窒化の能力を有し、窒化層とともに表面には酸化層が形成される。Fig. 1-9に酸軟窒化および軟窒化処理した低炭素鋼の表面および断面の表層組織を示す。低炭素鋼における窒素化合物層の形成過程は報告されている<sup>(107)</sup>。また、最表面に形成される酸化層は、塩浴成分由来のリチウムを含んだ酸化物であることが報告されているが<sup>(104)</sup>、その結晶構造や形成機構については不明な点が多い。しかし、この酸化層は耐摩耗性を向上させることがわかっている<sup>(104)(108)</sup>。Fig. 1-10に酸軟窒化材と軟窒化材の摩耗量を示す<sup>(108)</sup>。酸軟窒化材の耐摩耗性は、軟窒化材と比べて3倍以上高い。そのため、自動車のしゅう動部品を中心に適用されている。しかし、金型へ

の適用実績はまだない。

### 1-5 本研究の概要と目的

リチウム添加した塩浴を用いて酸軟窒化処理した鋼の表面には酸化層が形成され、その酸化層は耐摩耗性に優れることがわかっている。したがって、この塩浴酸軟窒化処理を金型に適用すれば、金型の高性能化が期待できる。

そこで、本研究では、熱間工具鋼における酸軟窒化組織ならびにその耐摩耗性および耐アルミ溶損性を調べ、その組織の形成および成長挙動に及ぼす合金元素の影響を明らかにすることを目的とする。さらに、得られた知見を基に、金型の高性能化のための表層組織設計手法を提案する。

### 1-6 本論文の構成

本論文の構成を Fig. 1-11 に示す。

第1章「緒論」では、自動車部品を製造する金型の重要性および課題を示し、金型の長寿命化のためにはその耐摩耗性および耐アルミ溶損性の向上が重要であることを指摘した。従来金型に適用される表面処理について述べ、優れた耐摩耗性を付与させる酸軟窒化処理の金型への適用が期待されることを示唆し、本論文の意義、目的および構成を示した。

第2章「酸軟窒化処理した熱間工具鋼における表層組織」では、金型材料として代表される熱間工具鋼 SKD61 を用い、酸軟窒化処理により形成される表層組織とその成長挙動を、従来法（軟窒化＋酸化処理）と比較検討する。

第3章「酸軟窒化した熱間工具鋼における表層組織の特性評価」では、前章と同様、酸軟窒化材の耐摩耗性および耐アルミ溶損性を評価し、軟窒化＋酸化処理材の結果と比較検討する。

第4章「Fe-0.4 mass% C 合金の酸軟窒化組織」では、酸化層内層の形成過程を明らかにすることを目的に、合金元素を排除した Fe-C 二元系合金に酸軟窒化処理を施し、酸化層の形成過程を明らかにする。

第5章「Fe-0.4 mass% C 合金の酸軟窒化組織に及ぼす合金元素の影響」では、SKD61 に含まれる合金元素を単独で添加した Fe-0.4% C-2% M (M: Si, V, Cr, Mn, Mo) 三元系合金を用いて、酸軟窒化処理により形成される酸化層に及ぼす合金元素の影響を明らかにする。

第6章「金型の高性能化に向けた表層組織設計手法」では、三元系合金を用いて、酸軟窒化処理により形成される酸化層に及ぼす合金添加量の影響およびその耐摩耗性を評価する。さらに、これまで得られた知見から、金型鋼のさらなる高性能化のための表層組織設計手法を提案する。

第7章「結論」では，各章で得た知見を総括する．

## 参考文献

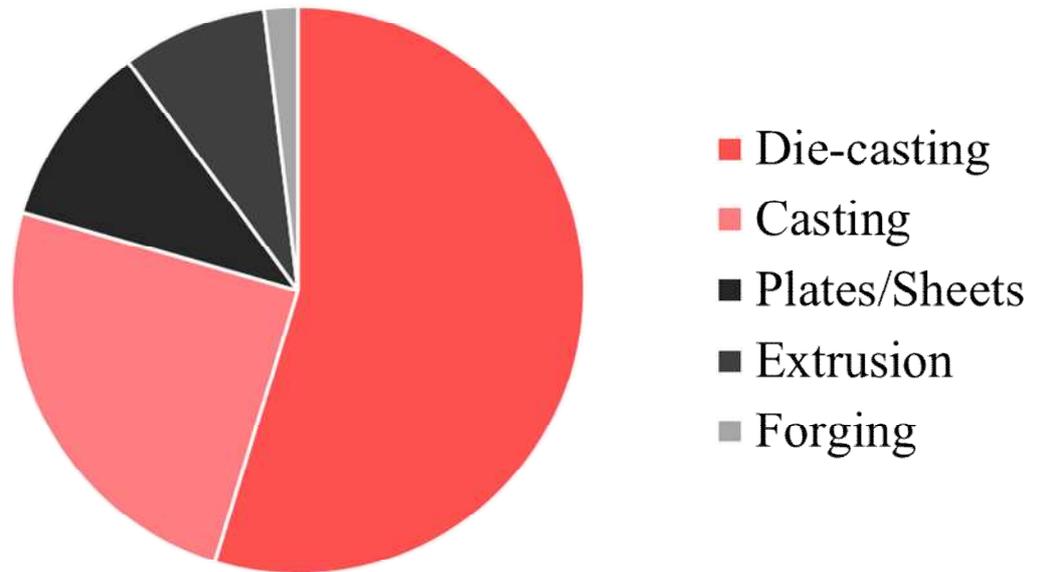
- (1) みずほ銀行産業調査部: 63, 3, p.146 (2019).
- (2) 高行男: JAMAGAZINE, 47, 3 (2003).
- (3) 伊藤進: 京都マネジメント・レビュー, 5, p.1 (2004).
- (4) M.A. Fentahun and M.A. Savaş: International Journal of Materials Engineering, 8, 3, p.40 (2018)
- (5) F. Henriksson: Introducing New Materials in the Automotive Industry, Linköping University Electronic Press, Linköping (2017).
- (6) 近田滋: 素形材, 49, 8, p.1 (2008).
- (7) 藤田誠人, 中島崇文, 池幡諭, 岡野翔運: 知的資産創造, 25, 4, p.46 (2017).
- (8) P. Blain: Steel Perspectives for The Automotive Industry, OICA (2012).
- (9) 朝倉昭男: UACJ Technical Reports, 2, p.96 (2015).
- (10) 櫻井健夫: 特殊鋼: 67, 5, p.29 (2018).
- (11) アルミニウム協会自動車アルミ化委員会 (2019).
- (12) 小畑克洋, 長澤政幸, 田村庸, 中道義弘: 日立金属技報, 32 p.30 (2016).
- (13) 中村元志, 加藤鋭次, 滝田光晴: 鋳物, 61, 7, p.495 (1989).
- (14) 菅野友信, 植原寅蔵: 軽金属, 1956, 20, p.81 (1956).
- (15) 奥野利夫, 田村庸: 鉄と鋼, 79, 9, p.1013 (1993).
- (16) 小森誠: 電気製鋼, 78, 4, p.331 (2007).
- (17) 西直美: 型技術, 33, 6, p.18 (2018).
- (18) 上田俣完, 新家光雄: 鋳物 50, 8, p.506 (1978).
- (19) 市川二郎, 須藤興一: 電気製鋼, 64, 3, p.152 (1993).
- (20) S. Shankar and D. Apelian: Metallurgical and Materials Transactions B, 33B, p.465 (2001).
- (21) M.S. Sidhu: LIQUID ALUMINIUM CORROSION CHARACTERISTICS OF CAST IRON AND STEEL, Ph.D. thesis (2012).
- (22) Y. Osawa, S. Takamori, T. Kimura, K. Minagawa and H. Kakisawa: Materials Transactions, 48, 9, p.2467 (2007).
- (23) 岩永省吾, 榊原雄二, 小長哲郎, 中村元志, 神谷孝則: 材料, 36, 405, p.604 (1987).
- (24) 田村庸, 浜小路正博, 長澤政幸, 市川二郎, 大藤孝, 水沢徳秋, 山下広: 熱処理, 36, 3, p.158 (1996).
- (25) 日原政彦: 熱処理, 41, 6, p.334 (2001).
- (26) J. Buckstegge, B. Gehricke and U. Reichel: Proceedings of the 6th International

- Tooling Conference, 2, Karlstad univ., Sep. 10-13, p.861 (2002).
- (27) 釜谷昌幸, S. Amine and S. Taheri: 日本機械学会論文集 A 編, 75, 751, p.343 (2009).
- (28) 西直美: 鑄造工学, 80, 12, p.677 (2008).
- (29) 坂元哲夫, 吉良慶二, 神戸洋史: 鑄造工学, 76, 4, p.283 (2004).
- (30) 佐々木英人, 西直美, 長澤政幸, 蓮野昭人: 鑄造工学, 87, 7, p.483 (2015).
- (31) 加田善裕: 特殊鋼, 63, 6, p.2 (2014).
- (32) 須藤興一: 電気製鋼, 60, 4, p.368 (1989).
- (33) 奥野利夫, 田村庸: 鉄と鋼, 79, 9, p.1 (1993).
- (34) 上原紀興, 磯川憲二, 関谷重信, 神谷久夫: 電気製鋼, 48, 1, p.4 (1977).
- (35) D. Liedtke, U. Baudis, J. Boßlet, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche and H.J. Spies 著, 宮本吾郎, 石田憲孝訳: 鉄の窒化と軟窒化, アグネ技術センター, 東京 (2010).
- (36) D. Pye, Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, Ohio (2003).
- (37) O.A. バニフ, 江南和幸, 長崎誠三, 西脇醇: 鉄合金状態図集, アグネ技術センター, 東京 (2001).
- (38) H. Du: Journal of Phase Equilibria, 14, 6, p.682 (1993).
- (39) 高瀬孝夫: 鉄と鋼, 66, 9, p.1426 (1980).
- (40) F.K. Naumann and G. Lanscheid: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 36, 9, p.677 (1965).
- (41) 枝村瑞郎, 牧村実, 梶川享志, 今井孝一, 古都敏, 鳴瀬悟: 日本金属学会誌, 42, 10, p.942 (1978).
- (42) 高瀬孝夫, 中村康彦, 高田良規: 鑄物, 46, 5, p.415 (1983).
- (43) C. Reardon: Metallurgy for the Non-Metallurgist, 2nd Edition, ASM International, Ohio (2011).
- (44) A. Fry: Stahl und Eisen, 43, p.1271 (1923).
- (45) B. Kinzel and J.J. Egan: Trans. AIME, Iron and Steel Div., 84, p.311 (1929).
- (46) Prenosil: Härtereiff-Techn. Mitt., 23, 3 p.216 (1968).
- (47) 小川喜代一: 金属表面技術, 18, 5, p.191 (1967).
- (48) 大黒貴: 金属表面技術, 16, 2, p.59 (1965).
- (49) J. Dossett and G.E. Totten: ASM Handbook, Volume 4A, Steel heat Treating Fundamentals and Processes, ASM International, Ohio (2013).
- (50) E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers: Thermochemical Surface Engineering of Steels,

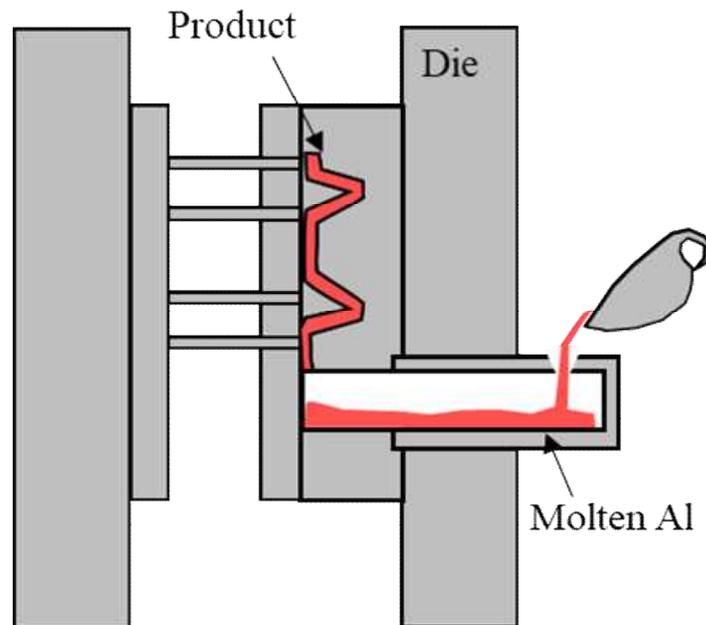
- Elsevier, Cambridge (2015).
- (51) 枝村瑞郎, 牧村実, 梶川享志, 今井孝一, 古都敏, 鳴瀬悟: 日本金属学会誌, 42, p. 942 (1978).
  - (52) T. Grefßmann: Fe-C and Fe-N compound layers, Ph.D. thesis (2007).
  - (53) E.J. Mittemeijer, W.T.M. Straver, P.F. Colijn, P.J. van der Schaaf and J.A. van der Hoeven: Scripta METALLURGICA, 14, p.1189 (1980).
  - (54) C.M. Fang, M.A. van Huis and H.W. Zandbergen: Scripta Materialia, 64, p.296 (2011).
  - (55) T. Woehrl, A. Leineweber and E.J. Mittemeijer: Metallurgical and Materials Transactions A, 44, p.2548 (2013).
  - (56) E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers: Surface Engineering, 3, 2, p.123 (1987).
  - (57) M.H. Biglari, C.M. Brakman, and E.J. Mittemeijer: Philos. Mag. A, 72, 5, p.1281 (1995).
  - (58) S.R. Meka, E. Bischoff, B. Rheingans and E.J. Mittemeijer: Philos. Mag. Lett., 93, 4, p.238 (2013).
  - (59) S.R. Meka, A. Chauhan, T. Steiner, E. Bischoff, P.K. Ghosh and E. J.Mittemeijer: Materials Science and Technology, 32, 9, p.883 (2016).
  - (60) Z. You, M.K. Paek and I.H. Jung: J. Phase Equilib. Diffus, 39, p.650 (2018).
  - (61) G.P. Huffman and H.H. Podgurski: Acta Metall., 23, 11, p.1367 (1975).
  - (62) Isheim and D.N. Seidman: Metallurgical and Materials Transactions A, 33A, p.2317 (2002).
  - (63) M. Pope, P. Grieveson and K.H. Jack: Scand. J. Metall., 2, p.29 (1973).
  - (64) S.S. Hosmani, R.E. Schacherl and E.J. Mittemeijer: Acta Mater., 53, 7, p.2069 (2005).
  - (65) M. Sennour, P.H. Jouneau and C. Esnouf: J. Mater. Sci., 39, p.4521 (2004).
  - (66) R.E. Schacherl, P.C.J. Graat and E.J. Mittemeijer: Z. fur Metallkd., 93, 5, p.468 (2002).
  - (67) D.S. Rickerby, A. Hendry and K.H. Jack: Acta Metall., 34, 10, p.1925 (1986).
  - (68) 平岡泰, 井上幸一郎: 電気製鋼, 78, p.307 (2007).
  - (69) 磯川憲二, 渡辺敏幸: 熱処理, 15, p.133 (1975).
  - (70) Y. Tomio, S. Kitsuya, K. Oh-ishi, K. Hono, G. Miyamoto and T. Furuhashi: Metallurgical and Materials Transactions A, 45A, 1, p.239 (2014).
  - (71) 日原政彦: 金型の品質向上のための材料選択と事例, 日本工業出版, 東京, (2014).
  - (72) D.C. Wen: ISIJ International, 49, 11, p.1762 (2009).
  - (73) 日本熱処理技術協会: 金型のヒートチェック研究部会 協働研究成果発表講演会資料 (1995).

- (74) S.H. Yeh, L.H. Chiu, W.C. Lo and C.L. Huang: *Materials Transactions*, 54, 7, p.1187 (2013).
- (75) 渡邊陽一, 浜崎敬一, 田村庸, 小森誠: 第 12 回型技術者会議 1998 講演論文集, p.158 (1998).
- (76) David R Gaskell: *Introduction to metallurgical thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (1981).
- (77) P. Jacquet, J.B. Coudert, P. Lourdin: *Surface and Coatings Technology*, 205, 16, p.4064 (2011).
- (78) Y. Li, L. Wang, D. Zhang, L. Shen: *Applied Surface Science*, 256, 13, p.4149 (2010).
- (79) 竹内栄一: *実務表面技術*, 27, 4, p.171 (1980)
- (80) 日根文男: *色材協会誌*, 54, 4 p.239 (1981).
- (81) S.H. Chang, T.P. Tang, K.T. huang and J.K. Chen: *ISIJ International*, 52, 3, p.499 (2012).
- (82) 竹内栄一: *金属表面技術*, 25, 1, p.31 (1974).
- (83) F.H. Stott and M.P. Jordan: *Wear*, 250, p.391 (2001).
- (84) J.L. Sullivan and S.S. Athwal: *Tribology international*, 18, 3, p.123 (1983).
- (85) S.H. Chang, Y.K. Lin and K.T. Huang: *Surface and Coatings Technology*, 207, p.571 (2012).
- (86) 河田一喜: *型技術*, 28, 3, p.54 (2013).
- (87) 五味伸幸, 塩田哲郎, 森川秀人: *電気製鋼*, 78, 4, p.299 (2007).
- (88) G.A. Fontalvo and C. Mitterer: *Wear*, 258, 10, p.1491 (2004).
- (89) B. Podgornik, B.Zuzek, F. Kafexhiu, V. Leskovsek: *Tribol Lett*, 63, 5, p.4 (2016).
- (90) 河田一喜: *Korea-Japan International Seminar on Die and Heatreatment Technology*, Busan, June 18th, p.34 (2014).
- (91) C. Wagner: *Z. phys. Chem.*, B21, p.36 (1933).
- (92) C. Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, 103, 11, p.627 (1956).
- (93) R. A. Rapp: *Metall. Trans. A*, 15, p. 765 (1984).
- (94) 西田恵三, 成田敏夫: *金属の高温酸化入門*, 丸善, 東京 (1988).
- (95) D. Young: *High temperature corrosion of metals*, Elsevier, oxford (2008).
- (96) 新居和嘉: *防食技術*, 26, 7, 389 (1977).
- (97) J.H. Sung, C.G. Lee, Y.Z. You, Y.K. Lee and J.Y. Kim: *Solid State Phenomena*, 118, p.131 (2006).
- (98) R.H. Jutte, B.J. Kooi, M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer: *Oxidation of Metals*, 48,

- 1 (1997).
- (99) Y. Birol: *Oxid Met*, 76, p.399 (2011).
- (100) P.C.J. Graat, M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer: *Z. Metallkd.*, 93, 6, p.532 (2002).
- (101) S. Hoppe: *Surface and Coatings Technology*, 98, 1-3, p.119 (1998).
- (102) H. Liu, J. Li, Y. Chai, W. Wei, J. Hu: *Surface and Coatings Technology*, 302, 25, p.22 (2016).
- (103) 天満屋元博, 中村文英, 佐藤徳雄, 澤野豊, 山村鉄也: *日本パーカライジング技報*, 15, p.39 (2003).
- (104) 中嶋康彦, 中村文英: *日本パーカライジング技報*, 18, p.3 (2006).
- (105) B. Prenosil: *Härtereiff-Techn. Mitt.*, 23, 3, p.216 (1968).
- (106) 田代仁: *窯業協會誌*, 66, 750, C187 (1958).
- (107) 平井勇也, 小松原健太, 星野新一: *日本パーカライジング技報*, 24, p.55 (2012).
- (108) 石塚はる菜, 平井勇也, 青木智幸, 渡邊陽一: *熱処理*, 55, 3, p.196 (2015).



**Fig. 1-1** Production value of dies, mold and press tools in 2018.



**Fig. 1-2** Schematic illustration of the die-casting machine.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Co
SKD 4	0.25-0.35	<0.4	<0.6	<0.03	<0.02	-	2.0-3.0	-	5.0-6.0	0.3-0.5	-
SKD 5	0.25-0.35	0.1-0.4	<0.6	<0.03	<0.02	-	2.5-3.2	-	8.5-9.5	0.3-0.5	-
SKD 6	0.32-0.42	0.8-1.2	<0.5	<0.03	<0.02	-	4.5-5.5	1.0-1.5	-	0.3-0.5	-
SKD 61	0.35-0.42	0.8-1.2	0.25-0.5	<0.03	<0.02	-	4.8-5.5	1.0-1.5	-	0.8-1.15	-
SKD 62	0.32-0.40	0.8-1.2	0.2-0.5	<0.03	<0.02	-	4.75-5.5	1.0-1.6	1.0-1.6	0.2-0.5	-
SKD 7	0.20-0.35	0.1-0.4	0.15-0.45	<0.03	<0.02	-	2.7-3.2	2.5-3.0	-	0.4-0.7	-
SKD 8	0.35-0.45	0.15-0.5	0.2-0.5	<0.03	<0.02	-	4.0-4.7	0.3-0.5	3.8-4.5	1.7-2.1	4.0-4.5
SKT 3	0.5-0.6	<0.35	<0.6	<0.03	<0.02	0.25-0.6	0.9-1.2	0.3-0.5	-	-	-
SKT 4	0.5-0.6	0.1-0.4	0.6-0.9	<0.03	<0.02	1.5-1.8	0.8-1.2	0.35-0.55	-	0.05-0.15	-
SKT 6	0.4-0.5	0.1-0.4	0.2-0.5	<0.03	<0.02	3.8-4.3	1.2-1.5	0.15-0.35	-	-	-

**Table 1-1** Chemical compositions of hot work tool steels on the JIS standard.

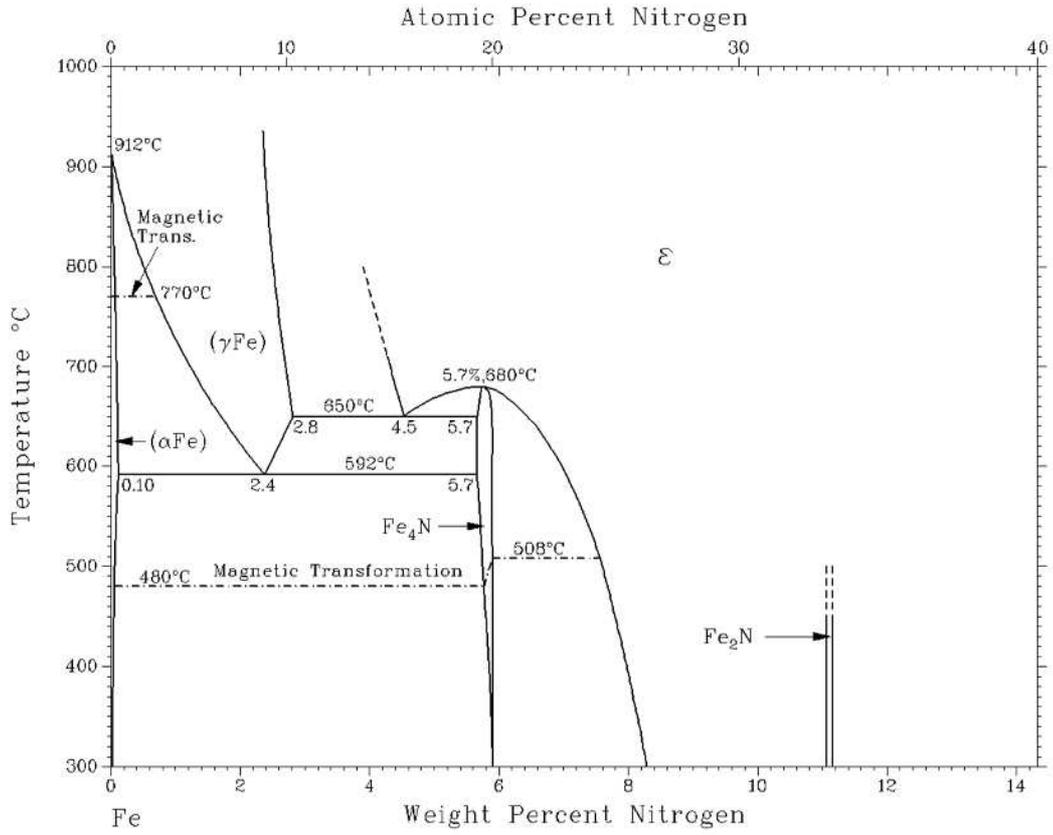


Fig. 1-3 Fe-N binary phase diagram

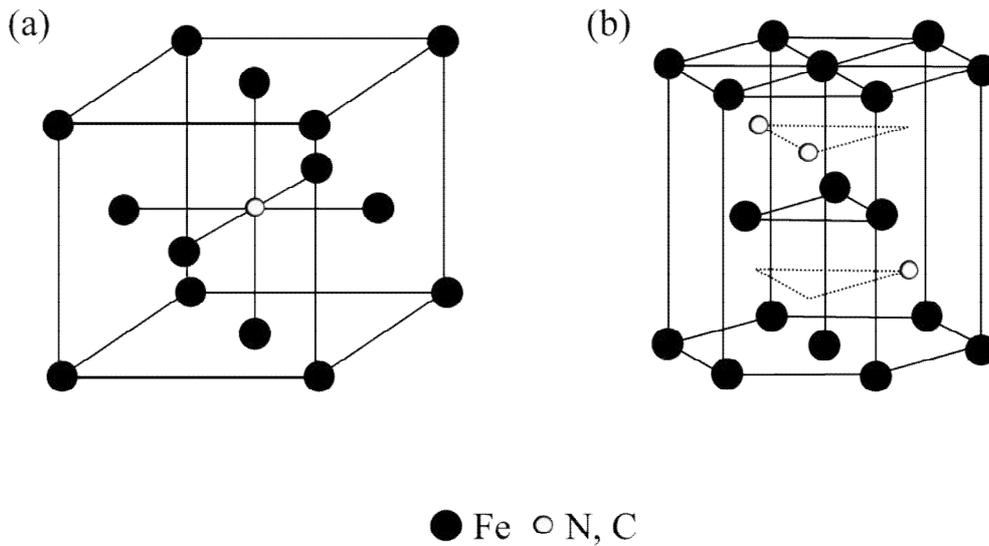


Fig. 1-4 Crystal structure of (a)  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(N,C)<sub>1+z</sub>, (b)  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C)<sub>1-y</sub>,

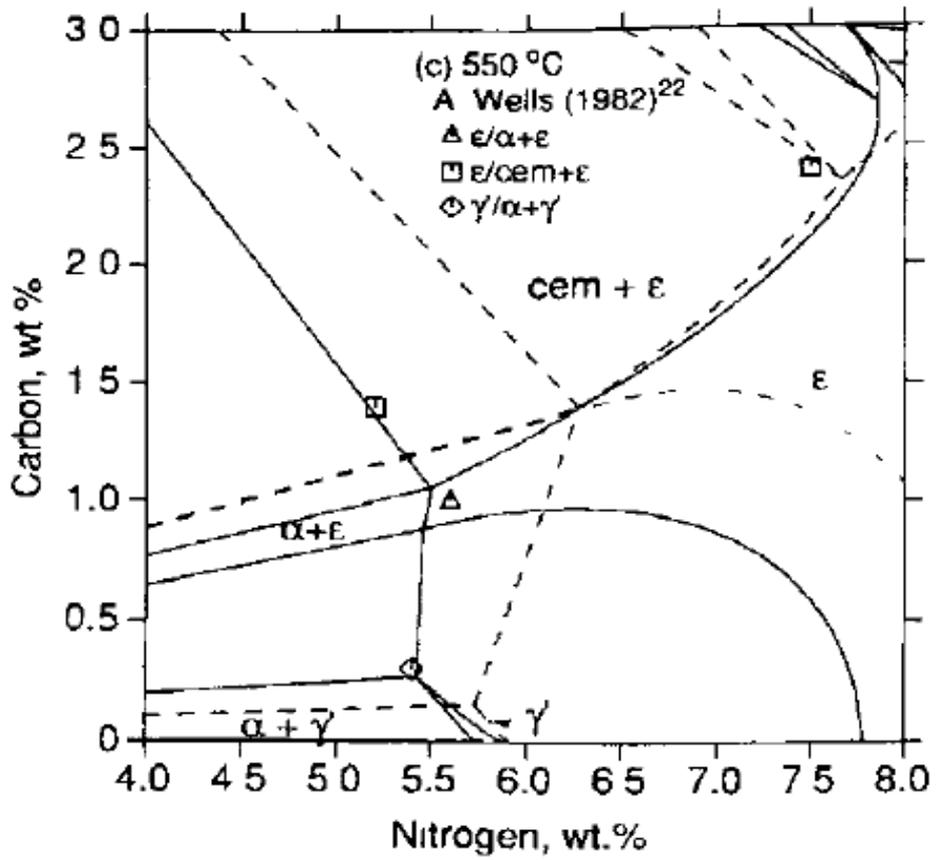


Fig. 1-5 Fe-N-C ternary phase diagram at 823 K

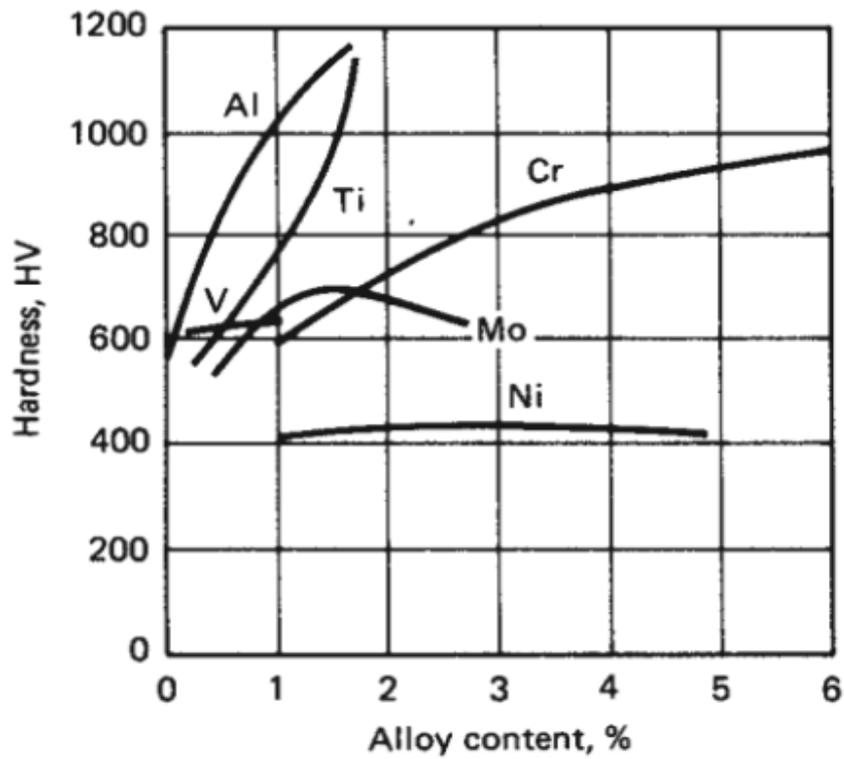
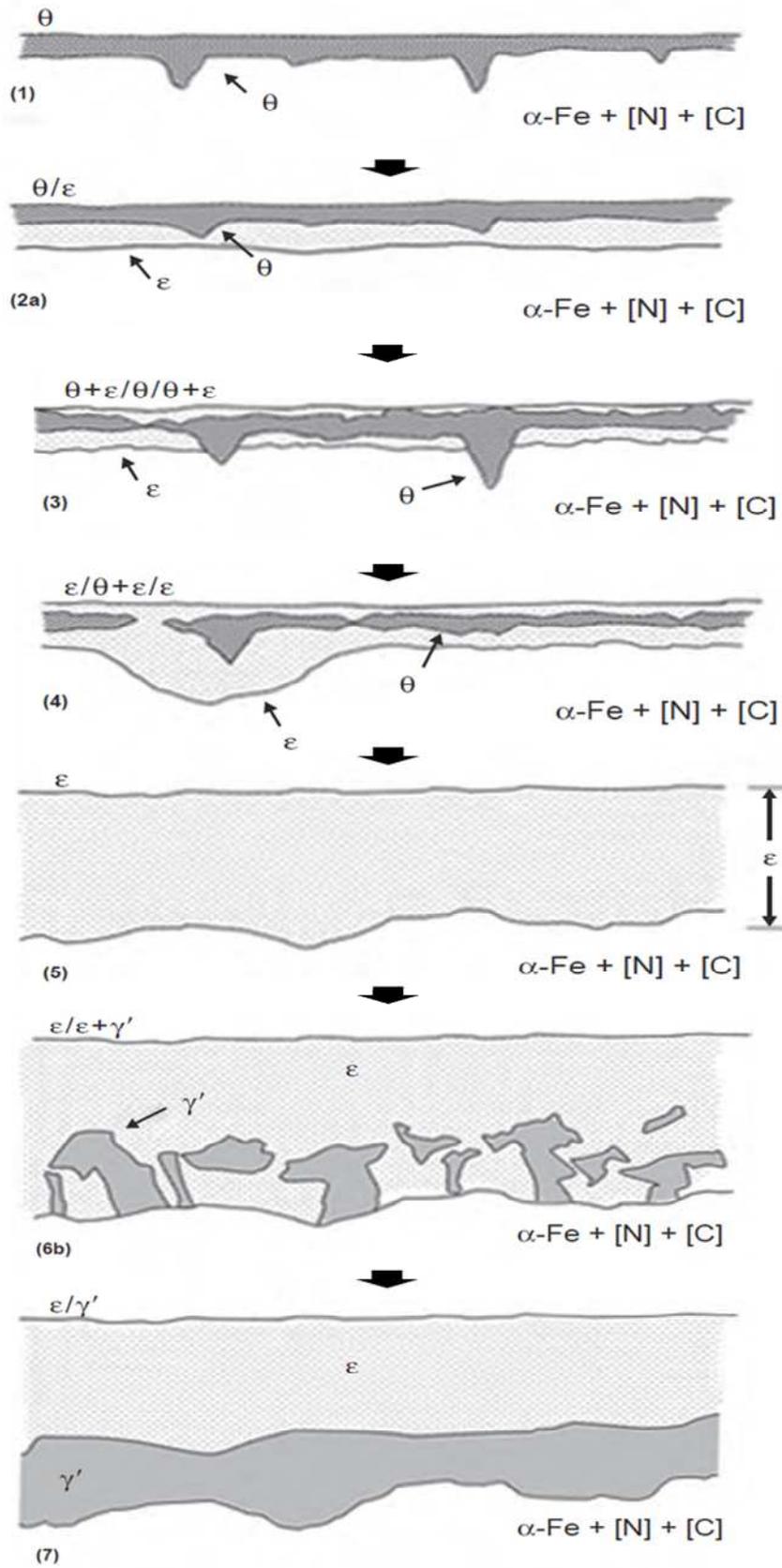
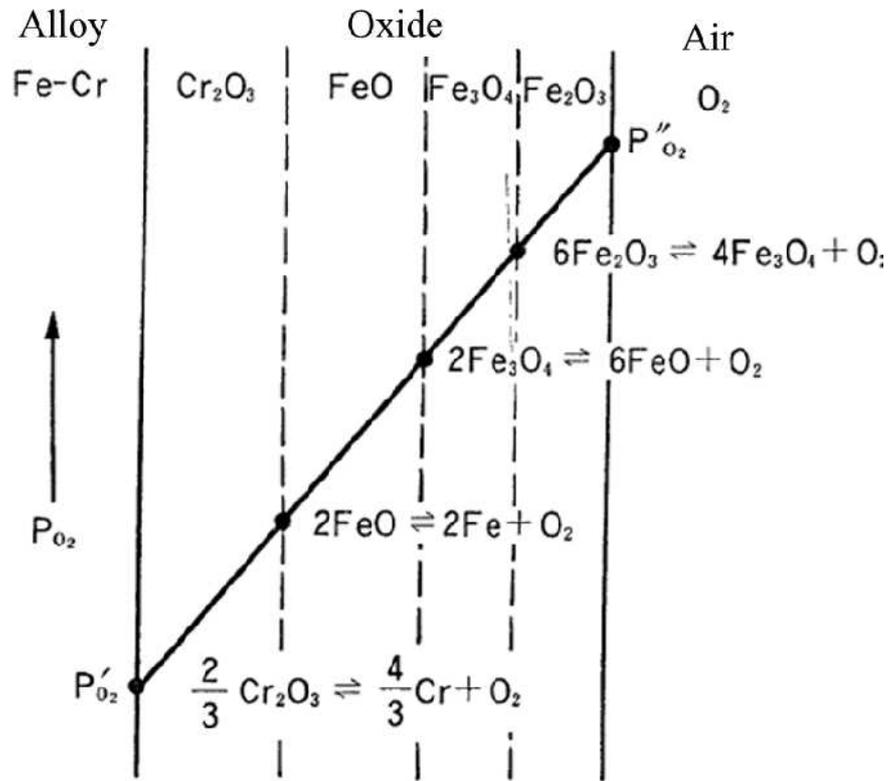


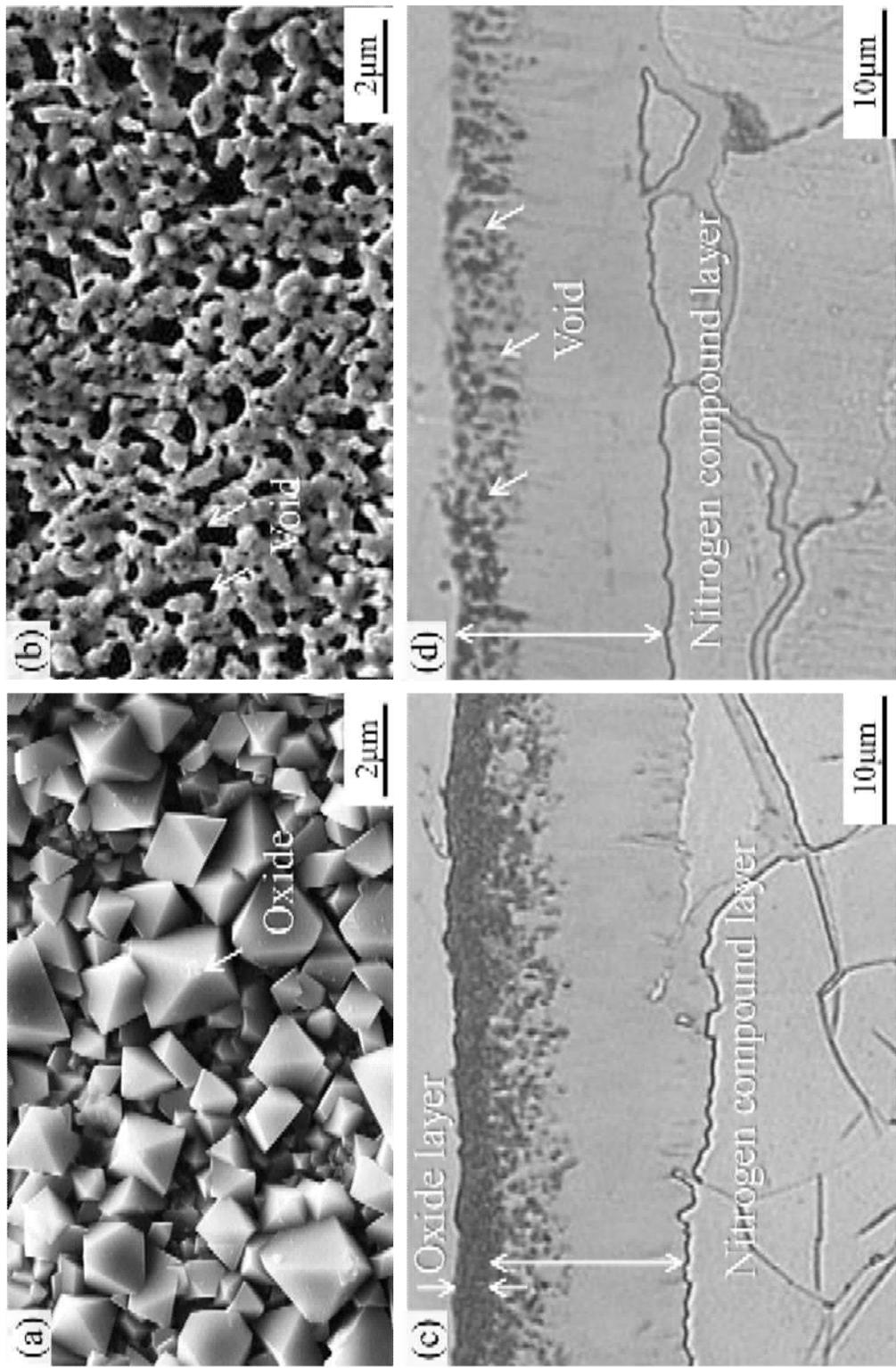
Fig. 1-6 Effect of alloying elements on surface hardness after nitriding



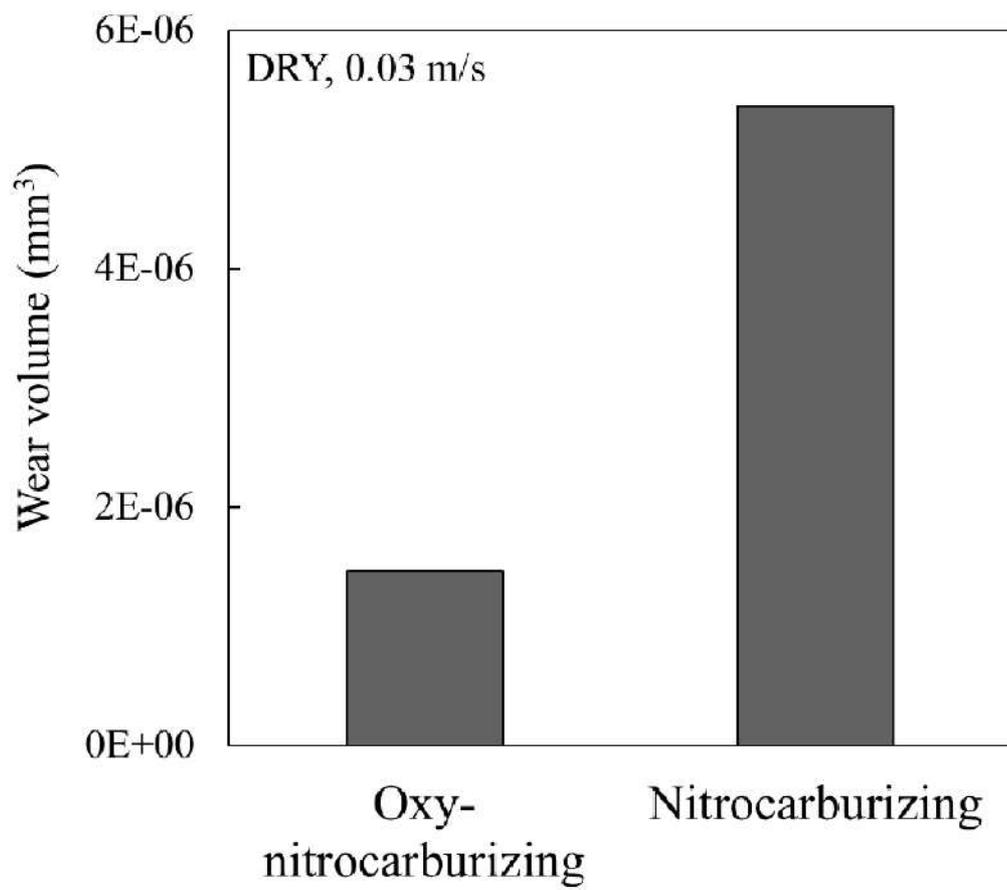
**Fig. 1-7** Schematic illustration of the progressive microstructural stages of compound layer formation and evolution upon nitrocarburizing a-Fe.



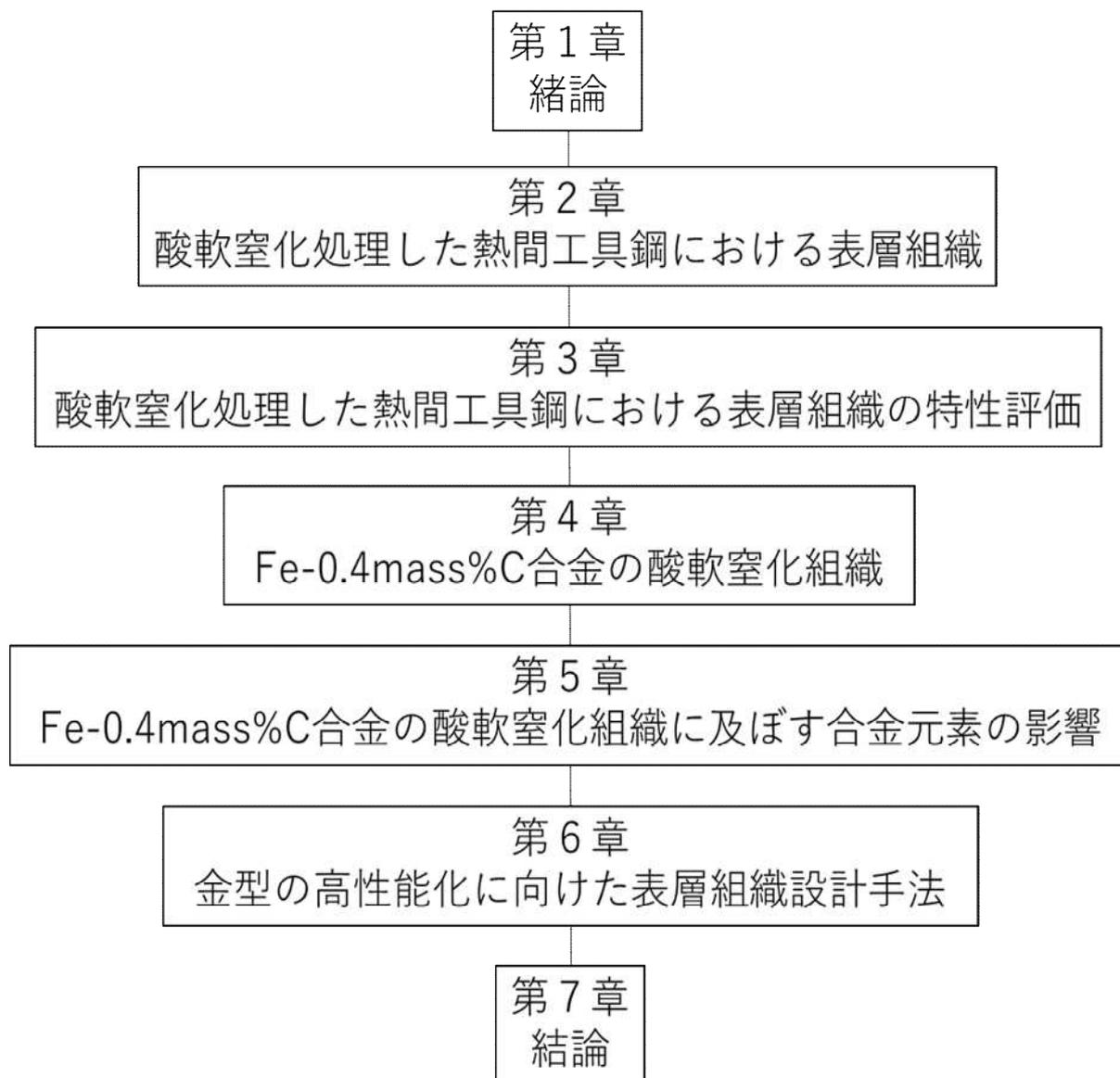
**Fig. 1-8** Schematic of thermodynamically stable structure of oxide layers on Fe-Cr alloy.



**Fig. 1-9** Microstructures of surface and cross-section in S15C (a)(c) oxy-nitrocarburized and (b)(d) nitrocarburized.



**Fig. 1-10** Wear volume of S15C oxy-nitrocarburized and nitrocarburized.



**Fig. 1-11** Flow chart of this thesis.

## 第2章

# 酸軟窒化処理した 熱間工具鋼における表層組織

## 2-1 緒言

第1章で述べたように、熱間領域で使用する金型の材料には JIS SKD61 が多く用いられている。SKD61 には焼入れ性や耐摩耗性の向上を目的として、Si, V, Cr, Mn および Mo が含まれている。これらの合金元素は窒化物や酸化物を形成するため、酸軟窒化処理により形成される表層組織に大きく影響すると考えられる。塩浴酸軟窒化処理した表層組織について、炭素鋼での報告はあるが<sup>(1)</sup>、合金元素を含む鋼に関する報告は見当たらない。そこで、SKD61 を用いて、酸軟窒化処理により形成される表層組織とその成長挙動を調べ、従来法である軟窒化後の酸化処理との違いを明らかにすることとした。

## 2-2 実験方法

試験片は市販の JIS SKD61 を用いた。Table 2-1 に化学成分を示す。熱処理は、実際の熱間工具鋼と同様に、1303 K で 20 min 焼入れ後、二次硬化を目的として 883 K で 2 回 120 min 焼戻しを行い、硬さを約 47 HRC とした。その後、機械加工にて直径 32 mm、厚さ 3 mm の円板試験片を作製し、800 番仕上げとした。処理には、炭酸塩、シアン酸塩およびシアン化物塩を含み、カチオンとしてリチウム、ナトリウムおよびカリウムを含む従来の酸軟窒化浴と、ナトリウムおよびカリウムを含む軟窒化浴の 2 種類を用いた。これら塩浴にて 823 K ~ 873 K で 0.1 h ~ 10 h 処理後、空冷した。塩浴での処理中は約 200 mL/h 空気の吹込みを行った。以降、これらの試験片を酸軟窒化材および軟窒化材とよぶ。軟窒化後の酸化処理（軟窒化+酸化）は、後軟窒化後の試験片の表面を研磨後、酸化浴にて 673 K で 0.25 h 保持した。酸化浴は硝酸塩をベースとした塩浴を用いた。第1章で述べたように、鉄酸化物の中では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の耐摩耗性が高く、密着性に優れた酸化層の厚さは 1  $\mu\text{m}$  程度<sup>(2)</sup>である。また、母相の焼戻しおよび軟窒化処理の温度以上で酸化処理を施すと、母相の軟化および固溶窒素の再拡散により硬さが低下してしまう。そこで、今回の軟窒化後の酸化処理は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を形成させる温度で、約 1  $\mu\text{m}$  の酸化層を形成させる条件にて行った。

組織の観察は光学顕微鏡および FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope) を用いた。元素分析は EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) および GD-OES (Glow Discharge-Optical Emission Spectrometry) を用いて行った。GD-OES の測定範囲は直径 4 mm とした。表層組織の結晶構造は XRD (X-Ray Diffraction) 測定装置を用いて、Co 管球で平行ビーム法にて入射角  $9^\circ$  で測定した。

## 2-3 結果

### 2-3-1 表層組織

823 K で 5.0 h 処理した酸軟窒化材および軟窒化材，さらに酸化処理を施した軟窒化 + 酸化材の表層組織を **Fig. 2-1** に示す．また，これらの表層組織の XRD スペクトルを **Fig. 2-2** に示す．各層の厚さは連続的に表面と平行に形成している部分を指す．酸軟窒化材には，表面から酸化層，窒素化合物層および窒素拡散層が形成していた．軟窒化材には窒素化合物層および窒素拡散層が形成しており，軟窒化 + 酸化材には，酸軟窒化材と同様，さらにその表面に酸化層が形成していた．軟窒化材の表面近傍の窒素化合物層中には表面から内部方向にポイドが観察されたが，酸軟窒化材においてはみられなかった．軟窒化 + 酸化材は，研磨によって窒素化合物層およびポイドの厚さが減少した．しかし，除去しきれなかったポイドが酸化層の直下に観察された．**Fig. 2-2** より，酸化層の結晶構造は，酸軟窒化材では FeO に類似した酸化物であり，軟窒化 + 酸化材では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であった．窒素化合物層はいずれの場合も軟窒化材と同様に ε - Fe<sub>2</sub>(N,C)<sub>1-x</sub> が主体であった．各処理条件にて形成された酸化層，窒素化合物層および窒素拡散層の結晶構造は，処理温度および時間によらず同様であった．また，酸軟窒化材の酸化層の厚さは，軟窒化 + 酸化材よりも著しく厚いことがわかった．酸軟窒化材の酸化層に着目すると，外層と内層で形態が異なる．そこで，表層組織について元素分布を測定した．**Fig. 2-3** に示すように，軟窒化 + 酸化材の酸化層からは Fe および O が検出された．しかし，**Fig. 2-4** に示すように，酸軟窒化材では，酸化層の外層は Fe および O からなるが，内層はさらに Si および Cr が濃化していた．**Fig. 2-5** に GD-OES による表面からの元素濃度分布を示す．酸軟窒化材には，塩浴成分である Li が拡散していることが明らかとなった．その濃度は，酸化層の外層および内層においては約 2% であり，窒素化合物層中にもわずかではあるが拡散していた．

### 2-3-2 酸軟窒化処理により形成される表層の成長挙動

**Fig. 2-7** に酸軟窒化材および軟窒化材における酸化層および窒素化合物層の成長挙動を示す．酸軟窒化材の酸化層および窒素化合物層は，時間と共に厚くなった．酸化層の成長は，外層に比べ内層の方が速かった．窒素化合物層の成長挙動は，軟窒化材と比較すると，初期の 1.0 h までは同等に成長するが，その後は著しく遅くなった．**Fig. 2-8** に酸軟窒化材における酸化層および窒素化合物層の厚さに及ぼす処理温度の影響を示す．処理温度が高いほど，両層の成長は速かった．また，873 K では，酸化層の成長の方が窒素化合物層の成長よりも速いことがわかった．したがって，酸軟窒

化処理が高温かつ長時間であるほど、酸化層および窒素化合物層は厚膜化するが、温度の効果がより顕著であることが明らかとなった。

## 2-4 考察

酸軟窒化によって、表面には外層と内層に分かれた酸化層が形成し、その直下には窒素化合物層および窒素拡散層が形成する。その酸化層の外層および内層は主にリチウムを含む FeO からなるが、内層には Si および Cr が濃化している。Si および Cr の酸化物は、窒化物よりも形成自由エネルギーが低く<sup>(3)</sup>安定である。したがって、熱力学的に考えると、酸化層の内層には Si 酸化物および Cr 酸化物として存在していると考えられる。しかし、速度論的には、Cr は窒素との親和性が強い<sup>(4)</sup>ため、CrN として存在することが考えられる。SKD61 には、V および Mo が添加されているが、これらの元素は酸化層にはほとんど影響しないことがわかった。V および Mo は焼戻し処理後に安定な合金炭化物を形成しているため、表面への拡散が遅いことが要因の一つであると考えられる。一方、軟窒化+酸化処理により、酸軟窒化材と同様の構成層が形成される。しかし、その酸化層は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> からなる単層であり、酸軟窒化材と比べ非常に薄く、窒素化合物層にはボイドが存在する。軟窒化処理において形成されたボイドが、研磨によってすべて除去できずに残存したためである。工業的にも表面の研磨の度合いは目視で決まるため、工程によっては実際の製品においてもボイドが残存していると考えられる。以上のことより、酸軟窒化材および軟窒化+酸化材の表層組織の模式図を Fig. 2-8 に示す。

Fig. 2-6 より、長時間の酸軟窒化処理では、従来の軟窒化処理に比べ、窒素化合物層の成長挙動が遅い。一般的な軟窒化において、窒素化合物層は窒素の内方拡散により成長することが知られている<sup>(4)(5)</sup>。したがって、SKD61 の表面に形成する酸化層が窒素の内方拡散を抑制すると考えられる。そのため、さらに長時間の処理を施すと、酸化層は厚膜化するが、窒素化合物層は薄膜化すると推察される。そこで、この酸化層がどこまで成長するのかを調べるため、823 K で 24 h 酸軟窒化処理を行った。24 h 処理後の外観および表層組織を Fig. 2-9 に示す。比較として 10 h 処理後の外観を示す。24 h 酸軟窒化後には、表層がはく離し、多数の凹凸が観察された。断面組織より、窒素化合物層は酸化されて薄くなり、酸化層が約 20 μm と非常に厚くなっていた。様々な処理温度および時間により作製した表層の厚さが異なる試験片を調べた結果、この酸化層のはく離は酸化層の外層および内層の合計の厚さに依存し、その厚さが約 10 μm よりも厚くなると、酸化層がはく離しやすくなることがわかった。したが

って、酸軟窒化処理した SKD61 においては、酸化層の外層および内層の合計の厚さは 10  $\mu\text{m}$  以内となるような処理条件を選択するべきであると考えられる。

また、酸化層の厚さは、軟窒化+酸化材よりも酸軟窒化材の方が明らかに厚い。これは、処理温度と酸化物の結晶構造に起因する。本実験における酸軟窒化処理の温度は 823 K であるが、軟窒化後の酸化処理の温度は 623 K と 200 K 低い。また、FeO または  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  からなる酸化層の成長は、Fe の外方拡散が律速であるといわれている<sup>(6)(7)</sup>。それぞれの酸化物中における Fe の拡散速度は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  よりもカチオン空孔の多い FeO 中の方が速い。したがって、酸軟窒化処理と同様の処理温度および時間で酸化処理を施したとしても、酸軟窒化材における酸化層の方が軟窒化+酸化材における酸化層よりも厚くなると考えられる。Fe-O 系状態図から、843 K 以上で処理すれば FeO が形成され、その成長速度は酸軟窒化処理における酸化層の成長と類似すると考えられるが、高温で処理するほど窒化層および母相の軟化がおこる。したがって、工業的には 1  $\mu\text{m}$  以下の酸化処理が施されている<sup>(8)(9)</sup>。

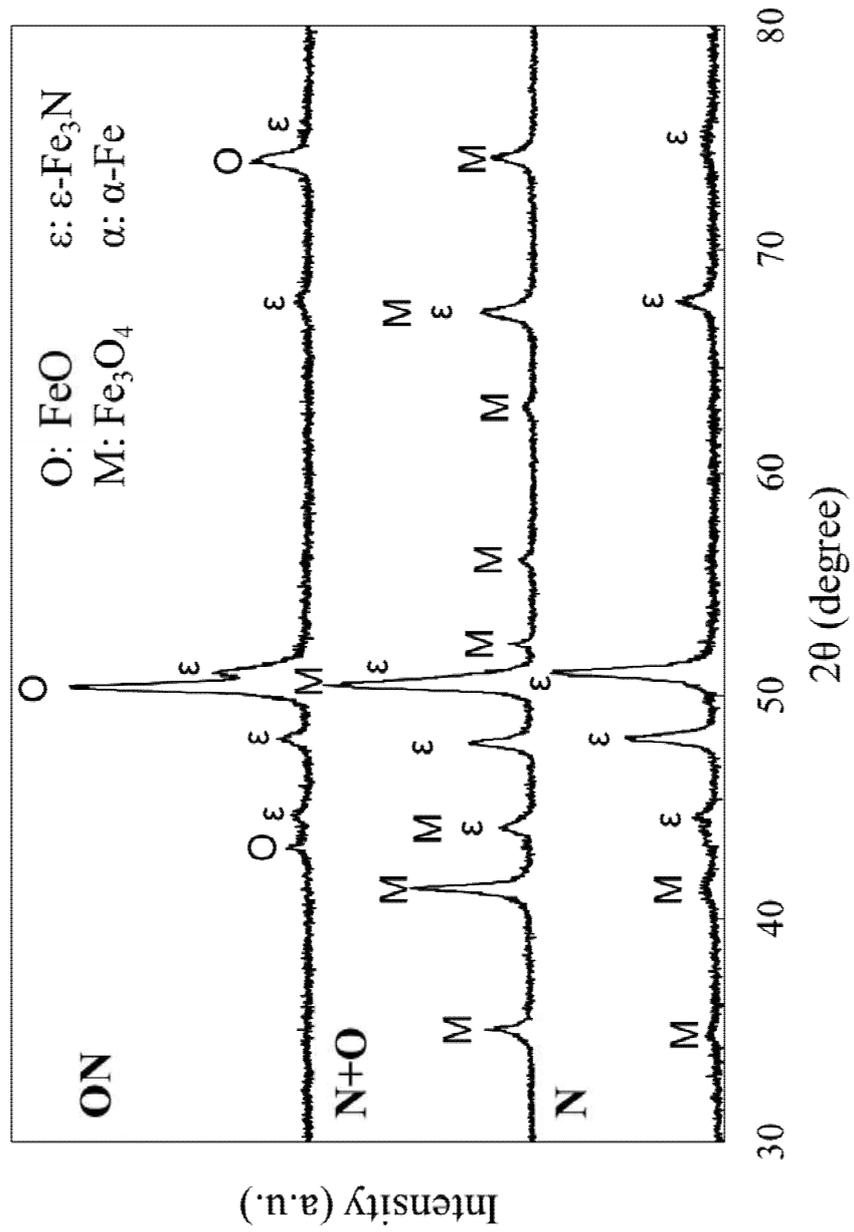
## 2-5 結言

熱間工具鋼である SKD61 を用いて、酸軟窒化処理により形成される表層組織とその成長挙動について、軟窒化後に酸化処理する従来法と比較して調べた結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) SKD61 に酸軟窒化処理を施すと、従来法と同様、表面から酸化層、窒素化合物層および窒素拡散層が形成される。
- 2) 従来法の酸化層は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単層であるのに対し、酸軟窒化処理の酸化層は、リチウムを含む FeO からなる外層とその FeO 中に Si 酸化物が存在する内層の二層となる。
- 3) 従来法の窒素化合物層中にボイドが存在するのに対し、酸軟窒化処理のそれは緻密である。
- 4) 酸軟窒化処理における酸化層および窒素化合物層は、酸軟窒化処理が高温かつ長時間であるほど厚膜化するが、温度の効果がより顕著である。

## 参考文献

- (1) 天満屋元博, 中村文英, 佐藤徳雄, 澤野豊, 山村鉄也: 日本パーカライジング技報, 15, p.39 (2003).
- (2) D. Liedtke, U. Baudis, J. Boßlet, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche and H.J. Spies: 鉄の窒化と軟窒化, アグネ技術センター, 東京, p.1 (2010).
- (3) 日本金属学会編: 改訂4版金属データブック, 丸善, 東京, p.106 (2004).
- (4) M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer: Thermochemical Surface Engineering of Steels, Elsevier, Cambridge, p.311 (2015).
- (5) D. Pye: Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, Ohio, p.1 (2003).
- (6) 西田恵三, 成田敏夫: 金属の高温酸化入門, 丸善, 東京 (1988).
- (7) D.J. Young: High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier, p.85 (2016).
- (8) M. Zlatanovic, N. Popovic, Z. Bogdanovb and S.Zlatanovic: Surface and Coatings Technology, 177–178, pp.277 (2004).
- (9) L.Shijing, M. Fanna, C. Wei, W. Wei and H. Jing: Acta Metallurgica Slovaca, 23, 3, p.251 (2017).



**Fig. 2-2** X-ray profiles of oxy-nitrocarbured (ON), oxidized after nitrocarburing (N+O) and nitrocarbured (N) SKD61.

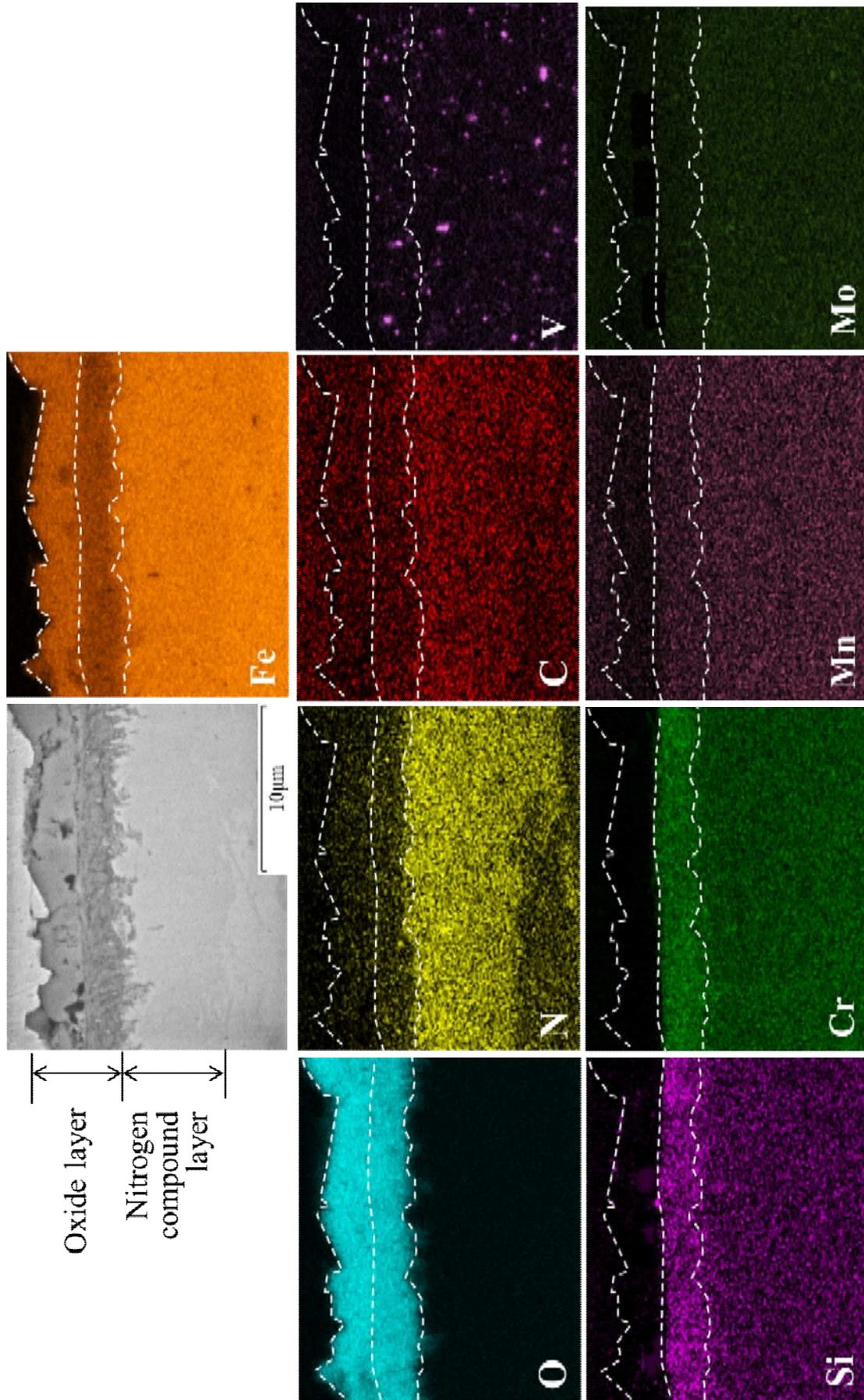


Fig. 2-3 SE image and the elemental maps of oxy-nitrocarburized SKD61..

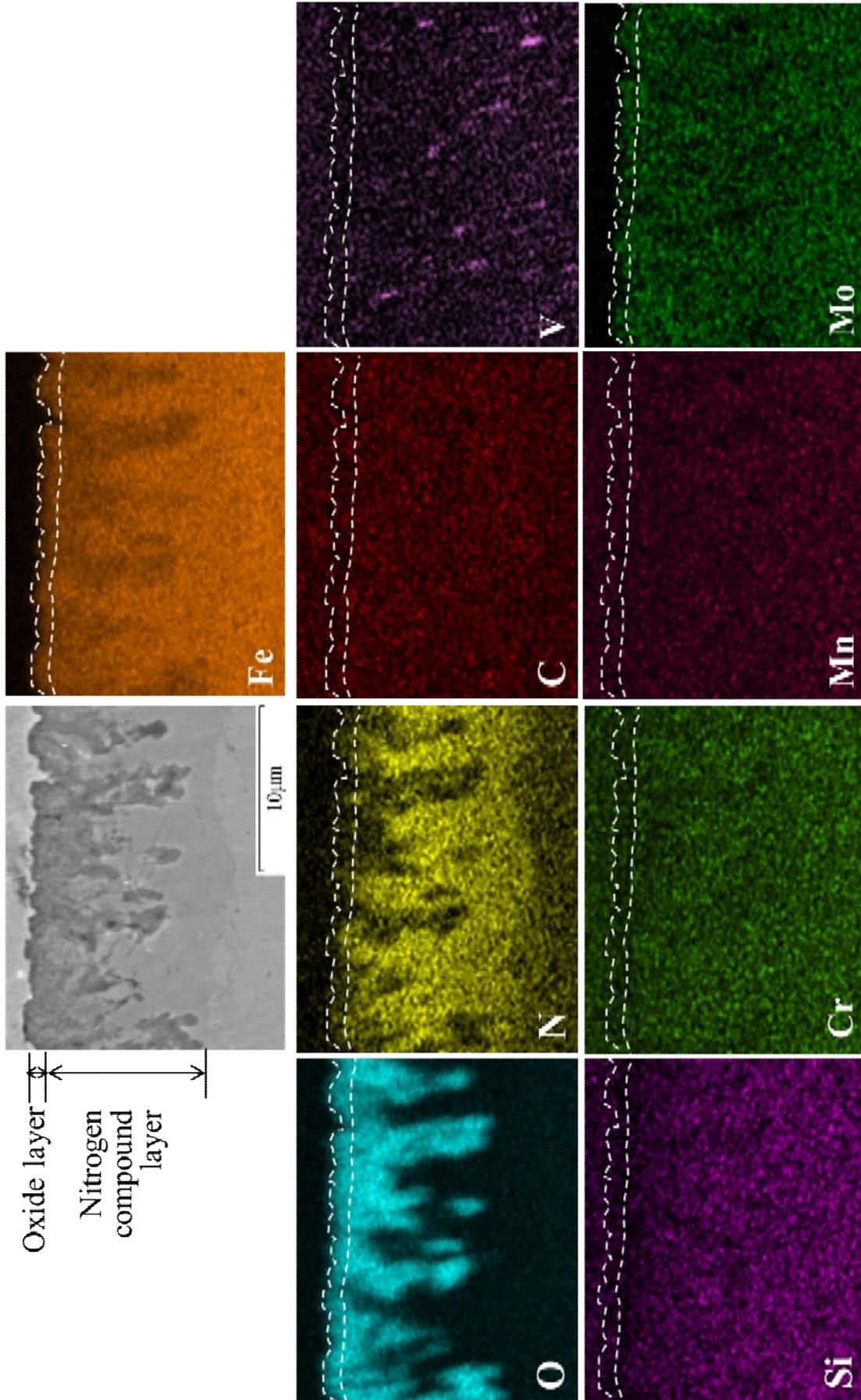


Fig. 2-4 SE image and the elemental maps of oxidized after nitrocarburizing SKD61..

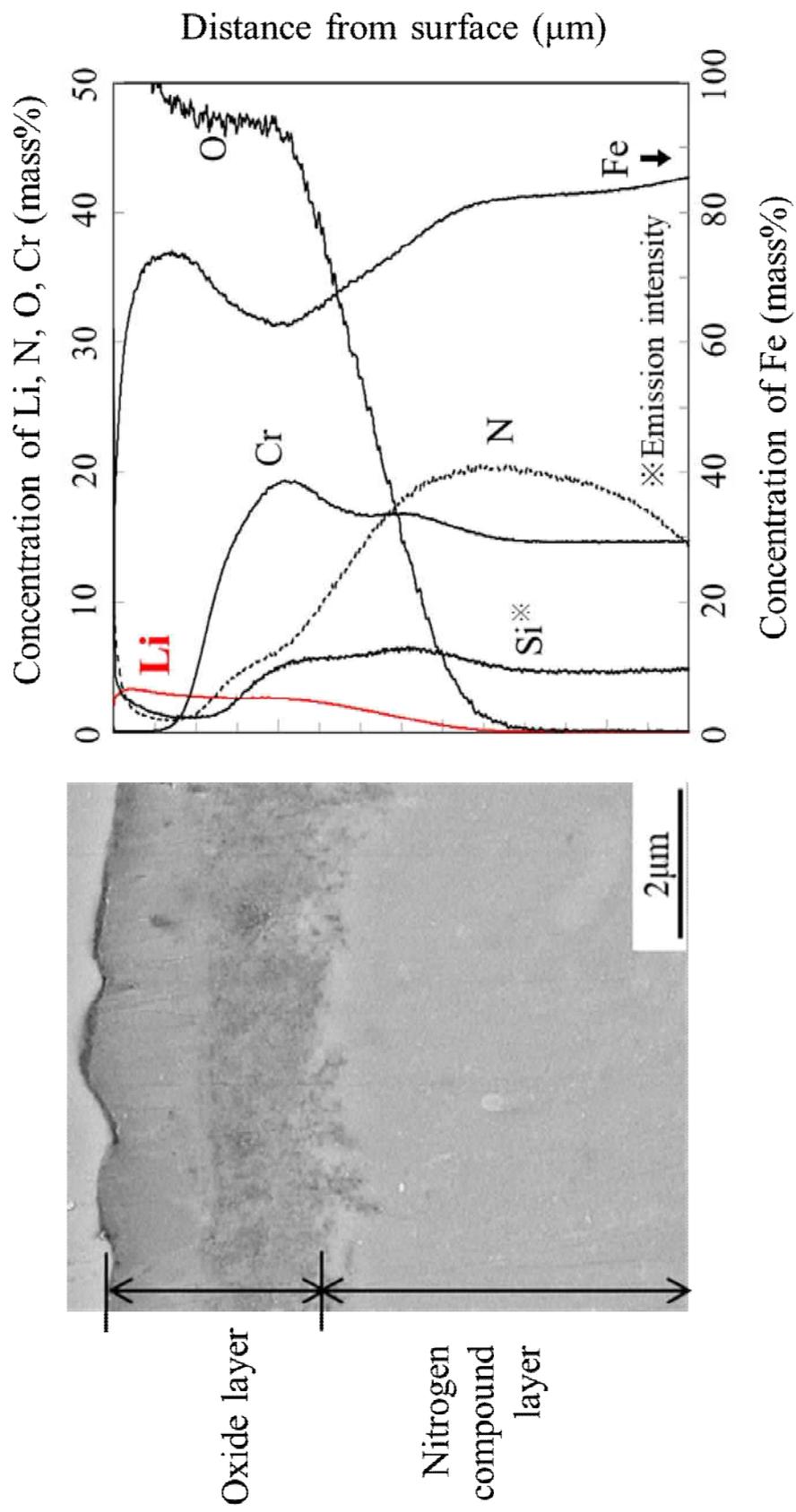


Fig. 2-5 SE image of SKD61 oxy-nitrocarburized and the distribution of elements from surface by GD-OES.

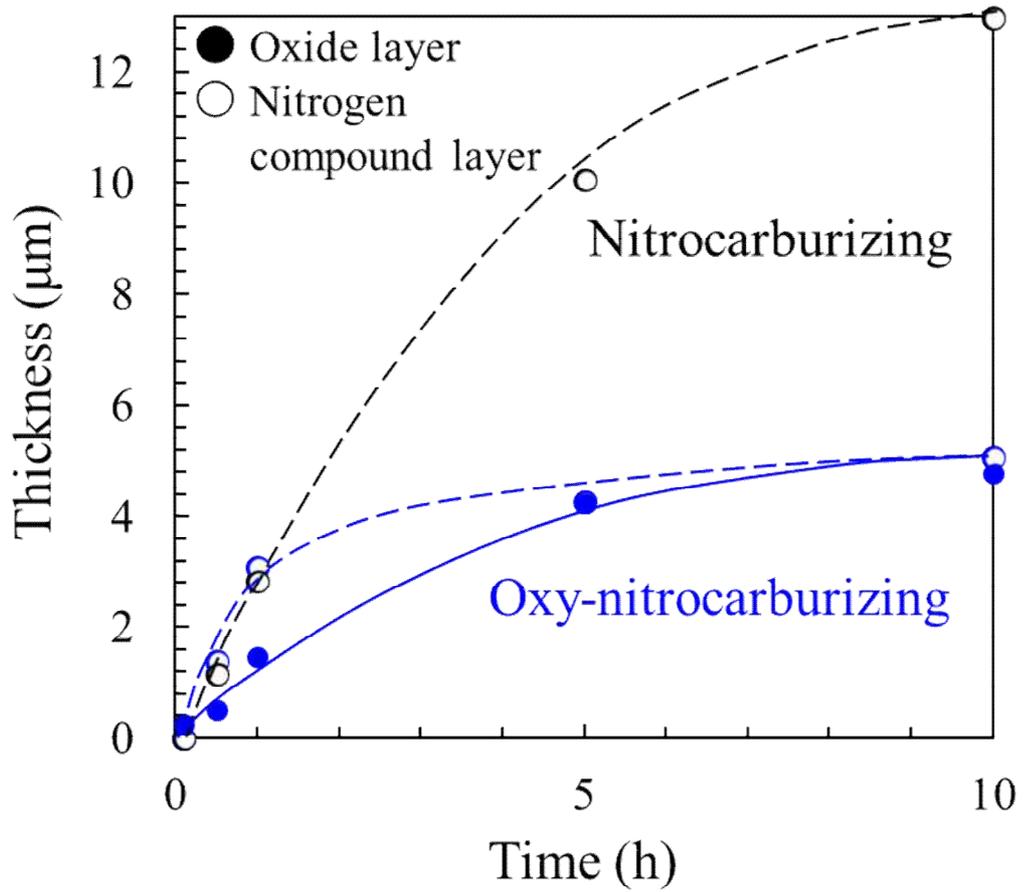


Fig. 2-6 Growth behavior of surface layers of in SKD61 oxy-nitrocarburized and nitrocarburized at 823 K.

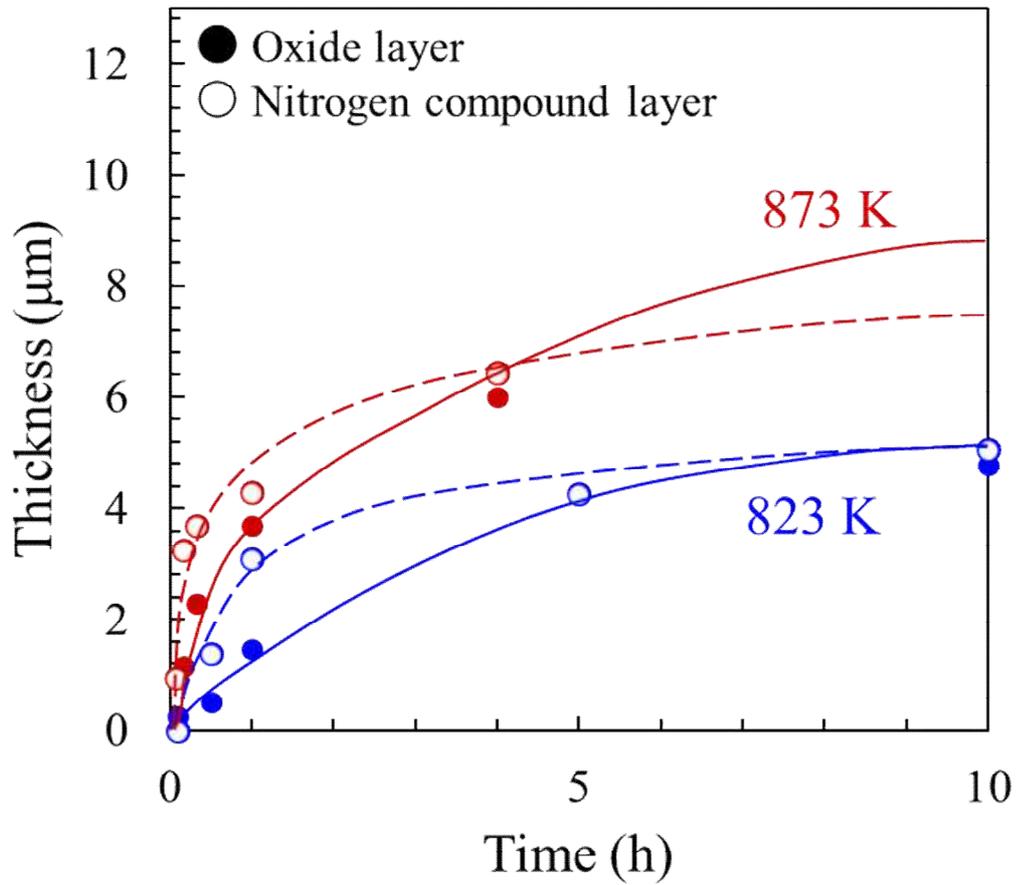
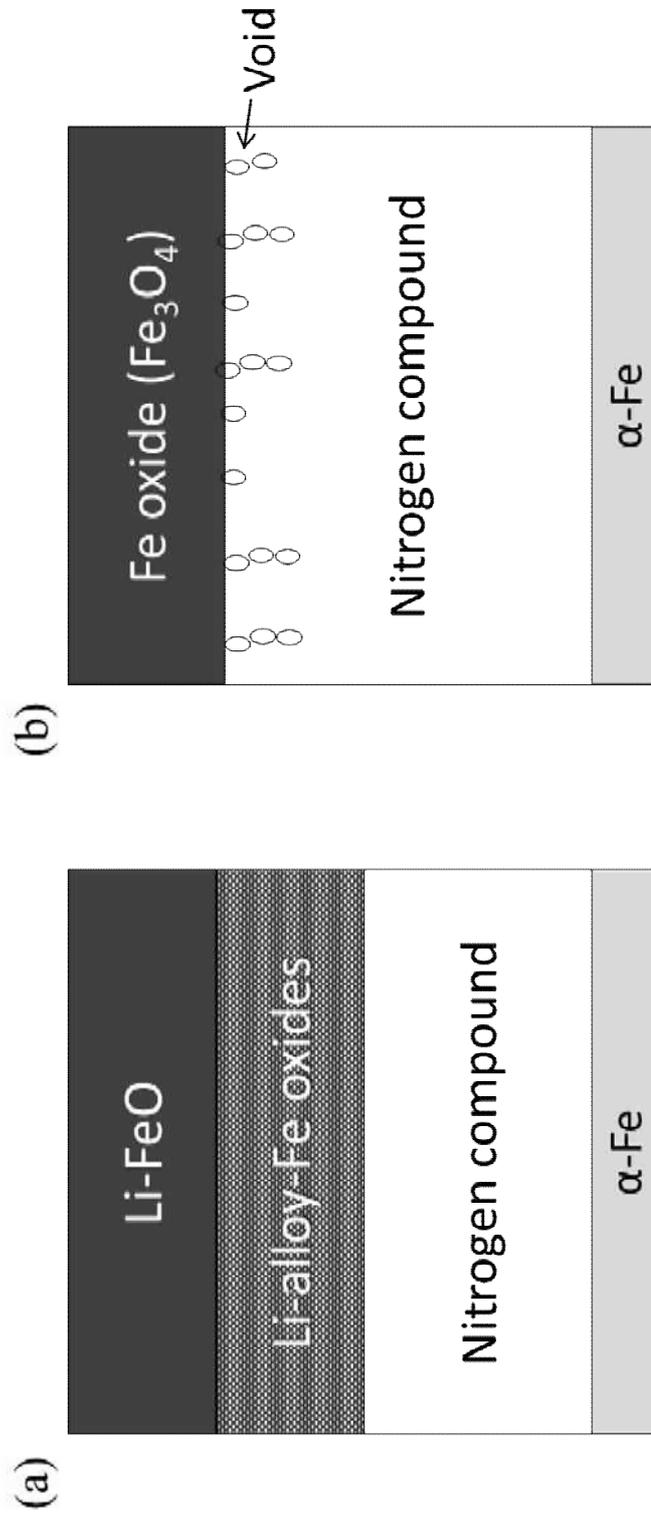
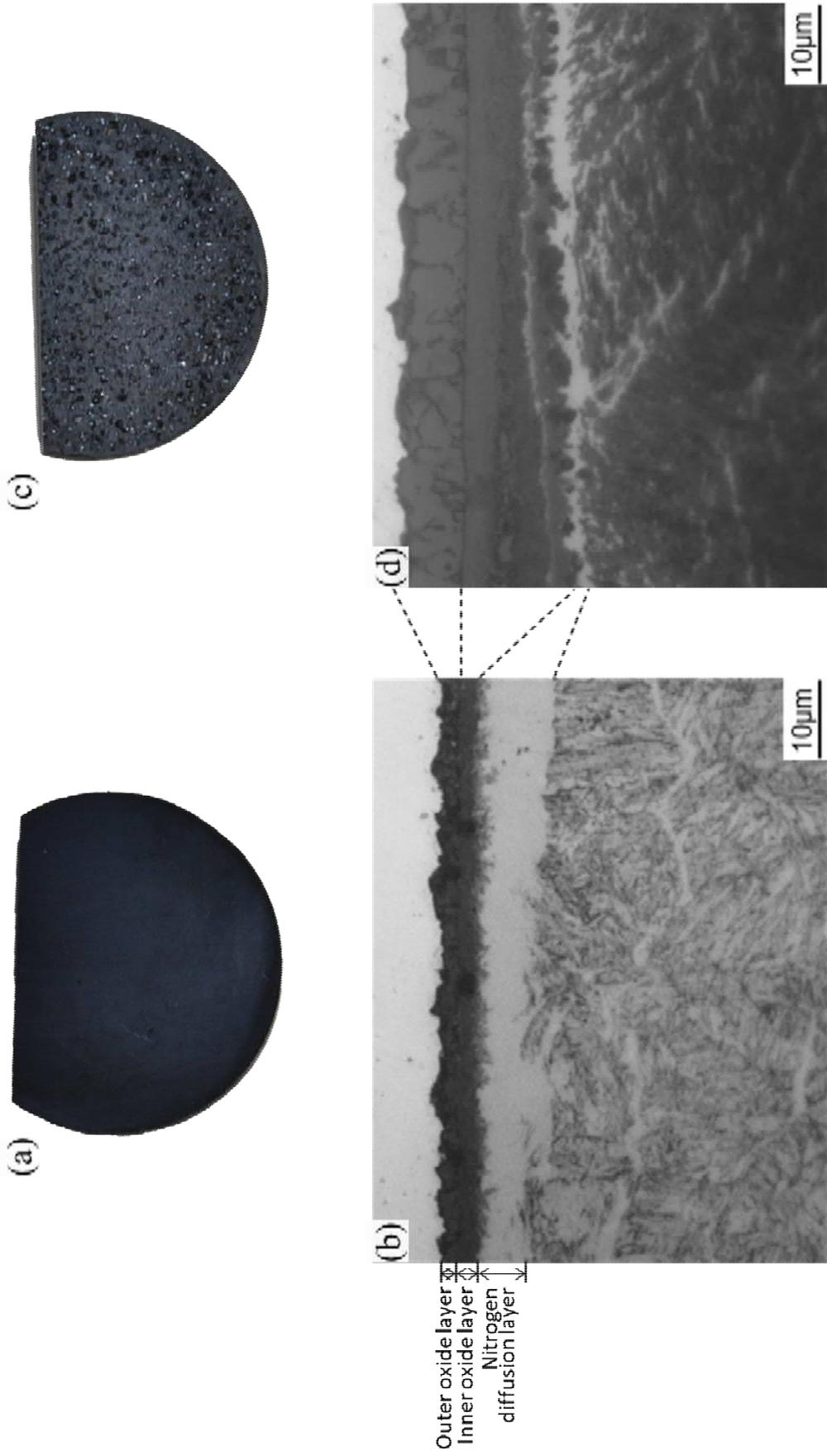


Fig. 2-7 Growth behavior of surface layers of in SKD61 oxy-nitrocarburized and nitrocarburized at 823 K and 873 K.



**Fig. 2-8** Schematic diagrams of (a) oxy-nitrocarbured and (b) oxidized after nitrocarburing in SKD61.



**Fig. 2-9** Appearances and surface microstructures of SKD61 oxy-nitrocarburized at 823 K for (a)(b) 10 h and (c)(d) 24 h.

## 第 3 章

酸軟窒化処理した熱間工具鋼  
における表層組織の特性評価

### 3-1 緒言

第2章では、酸軟窒化処理を施した SKD61 の表層組織とその成長過程を調べた。その結果、表面から外層と内層に分かれた酸化層、窒素化合物層および窒素拡散層が形成され、酸化層の外層および内層はリチウムを含む FeO からなり、内層にはさらに Si および Cr が含まれる組織であることが明らかとなった。一方、従来法である軟窒化+酸化処理を施すと、酸軟窒化材と同様に表面から酸化層、窒素化合物層および窒素拡散層が形成されるが、その酸化層は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> からなる単層であることがわかった。

低炭素鋼においては、酸軟窒化処理により形成された酸化層は耐摩耗性に優れることがわかっている<sup>(1)</sup>。しかし、合金鋼における酸軟窒化組織の摩擦摩耗特性は明らかになっていない。鋼に酸化処理を施すと、酸化物の硬さや非金属の性質によって金属同士の凝着摩耗が抑制されるため、耐摩耗性は向上することが報告されている<sup>(2)~(4)</sup>。さらに、酸化層の構造によって耐摩耗性が異なり、鋼に生成する鉄酸化層の中では、FeO や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の耐摩耗性が最も優れることが知られている<sup>(5)</sup>。しかし、合金酸化物を含む酸化層の摩擦摩耗特性や密着性は調べられているが<sup>(6)~(8)</sup>、合金酸化層単層ではなく鉄酸化層との複層の評価であるため、合金酸化物層の耐摩耗性への影響が明らかになっていないとは言いえない。

純アルミおよびアルミ合金中における純鉄および鋼の溶損挙動については数多く報告されており、ほぼ解明されている<sup>(9)~(12)</sup>。ツールマーク、金型表面の粒界および铸造サイクルにより発生したヒートチェックにより金型の表面が粗化した場所には、アルミ合金が物理的に付着する。ここではアルミと鉄の相互拡散がおこり、鉄がアルミ合金溶湯の飽和溶解量を超えると、鋼表面には Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>、FeAl<sub>3</sub> や Fe-Al-Si からなる金属間化合物が形成される。その後は、金属間化合物の成長、はく離および再形成を繰り返しながら、溶損が進行すると考えられている。鋼に軟窒化処理を施すと、表面には窒素化合物層が形成するため、鋼とアルミ合金との反応が抑制される。近年では、軟窒化処理に加えて酸化処理を施すと、鋼の耐アルミ溶損性がさらに向上することが知られている<sup>(12)~(14)</sup>。

そこで、本章では、前章で明らかにした酸軟窒化処理により形成される表層組織の耐摩耗性および耐アルミ溶損性を、従来の軟窒化後酸化材と比較し、明らかにすることを目的とする。

### 3-2 実験方法

#### 3-2-1 試験片作製

試験片は汎用的な熱間工具鋼である JIS SKD61 相当鋼を用いて、試験片を作製した。摩耗試験用には直径 32 mm、厚さ 3 mm の円板試験片、アルミ溶損試験には直径 16 mm、厚さ 100 mm の円柱試験片を用いた。これら試験片を 1303 K で 20 min 焼入れ後、焼戻し後の硬さが

約 47 HRC となるように、853 K ~ 883 K で 120 min 二度焼戻しを行った。試験片の化学成分を **Table 3-1** に示す。その後、表面を研磨し、酸軟窒化処理、軟窒化処理、および軟窒化+酸化処理を施した。それぞれの処理は、前章と同様の塩浴を用いて、823 K ~ 853 K で 0.5 h ~ 5.0 h 処理後、空冷した。前章の知見から、表層の厚さの制御には、処理温度を変えることが効果的であることがわかっている。そこで、処理時間のみでなく温度を変えて、目的の層の厚さを作製した。

### 3-2-2 摩擦摩耗試験

軟窒化処理材の基礎的な摩擦摩耗特性を調べるため、ボールオンディスク式摩耗試験機を用いて行った。試験に用いた装置の概略図を **Fig. 3-1** に示す。この試験機はボール側を固定し試験片側を回転させる機構であり、おもりによる実荷重方式である。相手材の摩耗を抑制し試験中の面圧を一定にする目的で、相手材には硬質な直径 9.525 mm のアルミナ球 (約 1700 HV) を用いた。荷重は 0.098 N ~ 4.90 N、しゅう動速度は 0.1 m/s、回転半径は 3 mm、試験時間は 1.0 h とし、無潤滑下で行った。本試験で評価した各層は 1 μm ~ 10 μm の厚さであり、摩耗の進行にともなって直下の層の影響が増すため、しゅう動距離は一定とした。試験雰囲気は室温で相対湿度 34±18 % の範囲内にて行った。また、試験は 2 ~ 4 回行った。

組織の観察は光学顕微鏡および FE-SEM を用いた。試験後の摩耗量は、しゅう動痕の断面積をレーザー顕微鏡にて測定し、以下の式にて摩耗量を算出した。

$$V = \pi r(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)/2 \quad (1)$$

$V$  はディスク試験片の摩耗体積、 $r$  は摺動半径、 $S_1 \sim S_4$  は摩耗痕 4 か所における断面積である。硬さの測定はマイクロビッカース硬さ試験機を用いて 50 gf で行った。

### 3-2-3 アルミ溶損試験

溶損試験に用いた装置の概略図を **Fig. 3-2** に示す。アルミ合金には、アルミ鋳造材として多く用いられている JIS ADC12 を用いた。化学成分を **Table 3-2** に示す。アルミ合金はアルミナ製ルツボにて 923 K ~ 1023 K で溶解させ保持した。その溶湯に試験片ホルダーに取り付けた 2 本の円柱試験片を浸漬後、直ちに 200 rpm にて回転させ、所定時間経過後回転を止め、引き上げて空冷した。試験時間は 0.05 h ~ 2.0 h とした。

溶損による重量変化量は試験前後の重量差から求めた。試験後の重量は、濃水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させ、付着したアルミ合金を溶解除去後に測定した。試験片の溶損体積は SKD61 の密度である 7.72 g/cm<sup>3</sup> <sup>(15)</sup> を用いて算出した。溶損部の組織の解析は、アルミが付着したままの試験片を切断し研磨後、行った。組織観察には光学顕微鏡および FE-SEM を用い、

元素濃度の分析には GD-OES を用いた。

### 3-3 摩擦摩耗試験結果

#### 3-3-1 表層組織

酸軟窒化処理および軟窒化後酸化処理した試験片の断面組織を **Fig. 3-3** に示す。酸軟窒化材の表面には約  $5\ \mu\text{m}$  の酸化層が形成しており、その直下には約  $6\ \mu\text{m}$  の窒素化合物層が形成していた。酸化層の外層の厚さは約  $3\ \mu\text{m}$ 、合金酸化物を含む酸化層の内層の厚さは約  $2\ \mu\text{m}$  であった。一方、軟窒化後酸化材では、表面から約  $1\ \mu\text{m}$  の酸化層および約  $12\ \mu\text{m}$  の窒素化合物層が形成していた。窒素化合物層中にはボイドが残存していた。窒素拡散層深さは酸軟窒化材、軟窒化後酸化材ともに同等であった。なお、すべての試験片の最終表面研磨は同様の条件である。また、研磨は低圧下にて湿式で行ったため、表面の加工硬化の影響は無視できると考えられる。

#### 3-3-2 表層組織の摩擦摩耗特性

**Fig. 3-4** に  $4.9\ \text{N}$  にて試験後の酸軟窒化材および軟窒化後酸化材の摩耗量を示す。平均の摩耗量を棒グラフ、3回の試験における摩耗量の最大値と最小値をエラーバーで示す。試験の結果、酸軟窒化材の耐摩耗性は、軟窒化後酸化材に比べ高いことが明らかとなった。そこで、酸軟窒化材における表層組織のうち、どの層が耐摩耗性に大きく寄与しているのか調べるため、表面を研磨し、各層の耐摩耗性を直接評価することとした。

研磨後の試験片の断面組織を **Fig. 3-5** に示す。研磨後の最表面に形成する層の厚さは、それぞれ Li-FeO 層が約  $3\ \mu\text{m}$ 、Li-Fe 合金酸化層が約  $1\ \mu\text{m}$ 、窒素化合物層が約  $4\ \mu\text{m}$  であった。また、比較の軟窒化材の表面を研磨した結果、窒素化合物層は約  $10\ \mu\text{m}$  であり、表面から約  $4\ \mu\text{m}$  の領域にはボイドがみられた。各層を研磨した酸軟窒化材を用いて、荷重と摩耗量について調べた結果を **Fig. 3-6** に示す。酸化層外層の摩耗量が最も大きく、窒素化合物層の摩耗量は、低荷重側では小さいが、 $4.9\ \text{N}$  では大きく摩耗した。一方、酸化層内層はどの荷重においても摩耗量が小さかった。 $1.0\ \text{N}$  までの酸化層外層の摩耗量は、荷重の増加とともに増加したが、 $1\ \text{N}$  以上では微増した。この  $1.0\ \text{N}$  以上における摩耗量の推移の傾きは、酸化層内層における傾きと同様であった。差がみられ始めた  $0.49\ \text{N}$  における試験後のしゅう動こんを **Fig. 3-7** に示す。酸化層の外層ではクラックが発生し、激しい凹凸がみられた。摩耗量の小さい窒素化合物層では、しゅう動面には微小な凹凸がみられたが、比較的滑らかであった。一方、内層はほとんどしゅう動の痕がみられないほど、滑らかなしゅう動こんであった。次に、耐摩耗性に及ぼす窒素化合物層中のボイドの影響を調べるため、酸軟窒化材および軟窒化材の窒素化合物層の耐摩耗性を比較した。**Fig. 3-8** 示すように、窒素化合物層のボイドは耐摩耗性

を低下させることがわかった。

### 3-4 アルミ溶損試験結果

#### 3-4-1 表層組織

酸軟窒化処理，軟窒化後酸化処理および軟窒化処理した試験片の断面組織を **Fig. 3-9** に示す。表面の研磨が難しい試験片の形状であったことから，処理の種類を変えて，表層の異なる組織を作製した。酸軟窒化材には外層と内層を合わせて約  $3.5\ \mu\text{m}$  の酸化層，軟窒化後酸化材では約  $0.6\ \mu\text{m}$  の酸化層，軟窒化材では約  $3\ \mu\text{m}$  の窒素化合物層が表面に形成されていた。

#### 3-4-2 表層組織のアルミ溶損特性

**Fig. 3-10** に (a) 953 K および (b) 1023 K における溶損体積の経時変化を示す。953 K において，軟窒化材は 0.5 h 以降で時間とともに溶損が進行した。一方，表面に酸化層が形成している酸窒化材および軟窒化後酸化材の溶損は，軟窒化材の半分以下であった。しかし，1023 K にて加速試験を行った結果，軟窒化材と軟窒化後酸化材は，試験時間とともに溶損が進行したが，酸軟窒化材は 2 h 後も溶損体積は小さいままであった。試験片の溶損の状況を詳しく調べるため，各試験片の表面と溶湯との界面近傍の組織観察を行った。溶損がみられ始めた 1023 K で 0.5 h 試験後の断面組織を **Fig. 3-11** に示す。酸軟窒化材を除くすべての試験片で，母相とアルミ合金溶湯との間に反応層の形成がみられた。この反応層は，試験片の Fe と溶湯の Al とが反応して形成した金属間化合物である<sup>(9)(10)(17)</sup>と考えられる。

### 3-5 考察

#### 3-4-1 耐摩耗性に及ぼす酸化層の影響

酸化層の外層と内層で，摩耗挙動は大きく異なった。しゅう動試験時には，荷重が高いほど高い摩擦熱が生じる。そこで，組織の熱的安定性を検討する。酸化層外層はリチウムを含む FeO で，内層はそれに Si 酸化物が含まれる。合金酸化物が， $\text{SiO}_2$  として存在していると仮定すると，その生成自由エネルギーは，FeO が最も高く，次いで  $\text{LiFeO}_2$ ， $\text{SiO}_2$  である<sup>(18)(19)</sup>。したがって，酸化層の内層の方が，外層よりも熱的に安定であると考えられる。しかし，**Fig. 3-7** で示した酸化層の外層における激しい摩耗は，これだけでは説明できない。そこで，酸化層の外層と内層の差異を明らかにするため，EBSD 解析を行った。酸軟窒化材の断面組織とそのバンドコントラストを **Fig. 3-12** に示す。表面の酸化物の粒界は明瞭であり，数  $\mu\text{m}$  と大きい結晶粒である。しかし，直下の酸化層はナノオーダーの微細な結晶粒からなり，両層の界面は明瞭であることがわかった。この微細な結晶粒は，酸化層内層に合金酸化物が存在していることに起因すると考えられる。これらの結果から，酸化層の外層は，試験にともない

表面に繰り返しせん断応力が発生すると、酸化物の粒界を起点にクラックが発生し、界面から脱落し摩耗が進行すると考えられる。一方、内層は、結晶粒が微細であることから、クラックは発生しても進展しにくく、高荷重においても酸化物の脱落やはく離による摩耗はみられなかったと考えられる。

窒素化合物層の耐摩耗性は、ボイドにより低下する。窒素化合物層は酸化層内層に比べて耐摩耗性は低いいため、酸軟窒化材の耐摩耗性には大きく寄与しない。しかし、酸化層内層が摩耗した後は窒素化合物層が耐摩耗性を担う。したがって、ボイドのない窒素化合物層の方が耐摩耗性には好ましいと考えられる。

### 3-4-2 耐アルミ溶損性に及ぼす酸化層の影響

酸軟窒化処理により形成された酸化層の耐アルミ溶損特性は非常に優れている。Fig. 3-11より、その酸化層が金属間化合物の形成を抑制するためだと考えられる。しかし、この結果からは、酸軟窒化処理により形成された酸化層のうち、外層と内層のどちらが耐アルミ溶損性に寄与しているかは不明である。そこで、わずかではあるが溶損がみられる前の 1023 K で 0.5 h 試験後の酸軟窒化材の断面組織を調べた。試験後の断面組織と対応する元素濃度分布を Fig. 3-13 に示す。表面には約 2  $\mu\text{m}$  の酸化層が観察されたが、窒素化合物層は観察されず、母相に比べボイドの多い組織がみられた。試験前に比べて酸化層が薄くなったのは、アルミ合金の流速により摩耗したためだと考えられる。また、表面から約 2  $\mu\text{m}$  より深い位置では、酸素の内方拡散にともない、リチウムおよび Si が内部に拡散したと推察される。一方、試験前に酸化層直下に存在していた窒素化合物層は消失していた。窒素化合物層があった表面から約 2~5  $\mu\text{m}$  位置において、窒素は拡散層と比べて非常に低く、酸素が検出された。試験温度において、酸素の内方拡散にともない、窒素化合物層中の窒素濃度が高い部分では  $\text{N}_2$  ガスとして放出される<sup>(20)</sup>ことや、窒素が内方拡散することが考えられる。また、この温度域において、窒素化合物層の一部は不安定な相である<sup>(21)</sup>ため熱分解する。したがって、1023 K では窒素化合物層中の窒素が脱離し、ポーラスな層になると考えられる。ここで、アルミのピークに着目すると、アルミは表面から約 6  $\mu\text{m}$  まで存在し、酸化層直下の脱窒したポーラスな層に濃化している。アルミの拡散により、Fe-Al 固溶体が形成されたと考えられる。すなわち、酸化層を通してアルミが拡散し、Fe-Al 固溶体の形成により体積膨張すると、酸化層がはく離し、溶損が進行すると考えられる。この酸化層中のアルミの濃度勾配が一定であったことから、酸化層の外層および内層におけるアルミの拡散は同等であると考えられる。つまり、耐アルミ溶損性に及ぼす酸化層の組織の影響は小さく、厚さの影響が大きいと推察される。そこで、処理温度および時間を変えて、酸化層厚さが 1  $\mu\text{m}$ ~8.5  $\mu\text{m}$  の酸軟窒化材を作製し、溶損試験を行った。Fig. 3-14 に酸化層の厚さと溶損体積の関係を示す。酸化層が厚いほど、溶損体積

が小さいことが明らかになった。すなわち、耐アルミ溶損性の向上には酸化層の厚さが重要であることがわかった。しかし、第2章で示したように、酸化層が厚すぎると、酸化層に含まれる欠陥の割合が多くなり、はく離しやすくなること考えられる。したがって、SKD61においては、はく離が観察されない10 μm程度までの酸化層厚さであれば、耐アルミ溶損性が向上すると推察される。

以上より、耐摩耗性および耐アルミ溶損性を向上させるには、酸化層の内層を厚くすることが重要であることが明らかとなった。すなわち、酸軟窒化処理における酸化層の内層を制御するためには、その形成過程を明らかにすることが必要不可欠である。

### 3-6 結言

熱間工具鋼SKD61を用いて、酸軟窒化材の耐摩耗性および耐アルミ溶損性を評価し、従来法で作製した軟窒化+酸化処理材の結果と比較した結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 酸軟窒化材の耐摩耗性および耐アルミ溶損性は、軟窒化+酸化材よりも優れる。
- 2) 優れた耐摩耗性は酸化層内層に起因する。
- 3) 耐アルミ溶損性は酸化層の厚さの増加にともない向上する。
- 4) さらなる特性の向上には、酸化層内層の組織制御が重要である。

## 参考文献

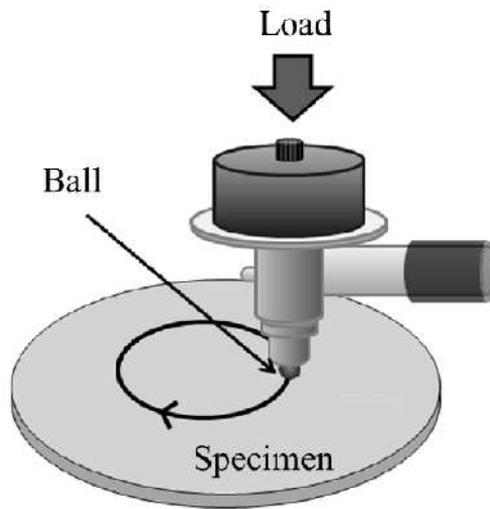
- (1) 石塚はる菜, 平井勇也, 青木智幸, 渡邊陽一: 熱処理, 55, 3, p.196 (2015).
- (2) 竹内栄一: 金属表面技術, 25, 1, p.31 (1974).
- (3) S.H. Chang, Y.K. Lin and K.T. Huang: Surface and Coatings Technology, 207, p.571 (2012).
- (4) F.H. Stott and M.P. Jordan: Wear, 250, p.391 (2001).
- (5) J.L. Sullivan and S.S. Athwal: Tribology international, 18, 3, p.123 (1983).
- (6) 五味伸幸, 塩田哲郎, 森川秀人: 電気製鋼, 78, 4, p.299 (2007).
- (7) G.A. Fontalvo and C. Mitterer: Wear, 258, 10, p.1491 (2004).
- (8) 武田実佳子, 串田仁, 大西隆, 小泉富士雄, 外山雅雄: 神戸製鋼技報, 56, 3, p.22 (2006).
- (9) 上田倅完, 新家光雄: 鋳物, 50, 8, p.506 (1978).
- (10) S. Shankar and D. Apelian: Metallurgical and Materials Transactions, 33B, p.465 (2002).
- (11) M.S. Sidhu: Liquid Aluminium corrosion Characteristics of Cast Iron and Steel, Ph.D. thesis, Canterbury University (2012).
- (12) K. Bouche, F. Barbier and A. Coulet: Materials Science and Engineering A, 249, 1, p.167 (1998).
- (13) 河田一喜: 素形材, 49, 2, p.11 (2008).
- (14) S.H. Chang, T.P. Tang, Y.C. Chen and J.K. Chen: ISIJ International, 49, 3, p.421 (2009).
- (15) T.C. Chou and Y.C. Chen: Proceedings of 17th IFHTSE, p.241 (2008).
- (16) 市川二郎, 須藤興一, 大木武博, 河辺訓受: 電気製鋼, 60, 4, p.343 (1989).
- (17) 小菅張弓: 軽金属, 30, 4, p.217 (1980).
- (18) Japan Met. Ins., Metal Data Book, Maruzen (2004).
- (19) M.F. Koehler, et. al., U.S. Breau of Mines. (1961).
- (20) B.J. Kooi, M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer: Metallurgical Transactions A, 21A, p.1055 (1990).
- (21) O.A. バニフ, 江南和幸, 長崎誠三, 西脇醇: 鉄合金状態図集, アグネ技術センター, 東京, P.44 (2001).

**Table 3-1** Chemical composition of hot-die steel (SKD61) used (mass%).

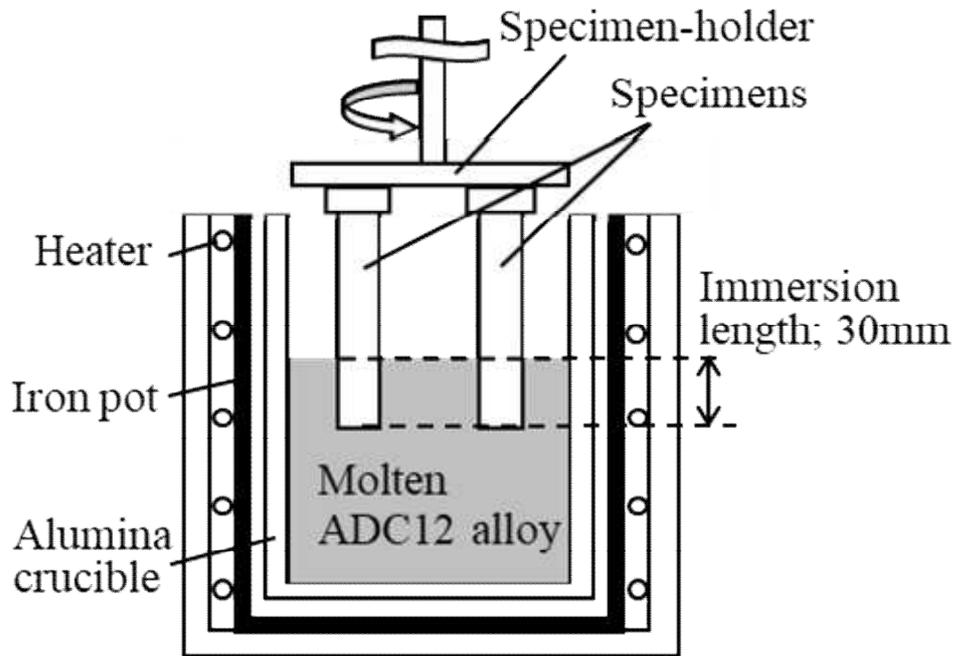
C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Fe
0.4	0.9	0.4	0.023	0.002	0.09	0.13	5.3	1.2	0.8	Bal.

**Table 3-2** Chemical composition of Al-Si-Cu alloy (ADC12) used (mass%).

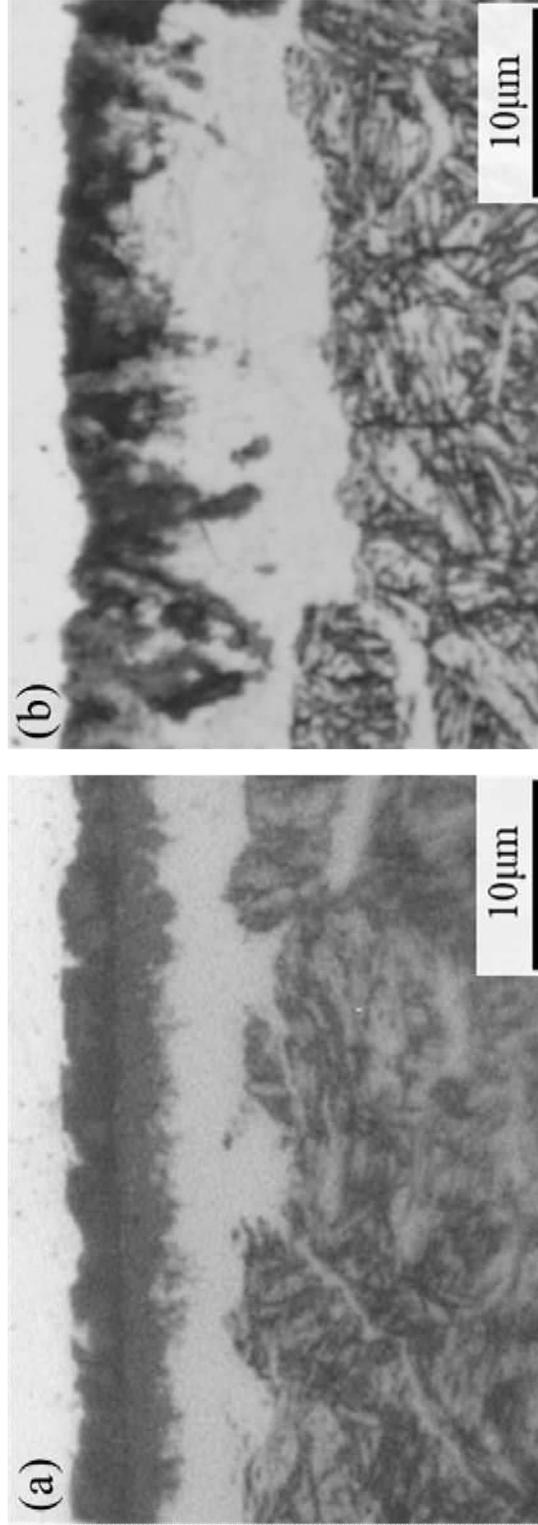
Si	Cu	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Sn	Pb	Ti	Cr	Al
11.38	1.88	0.27	0.82	0.74	0.17	0.05	0.02	0.04	0.03	0.05	Bal.



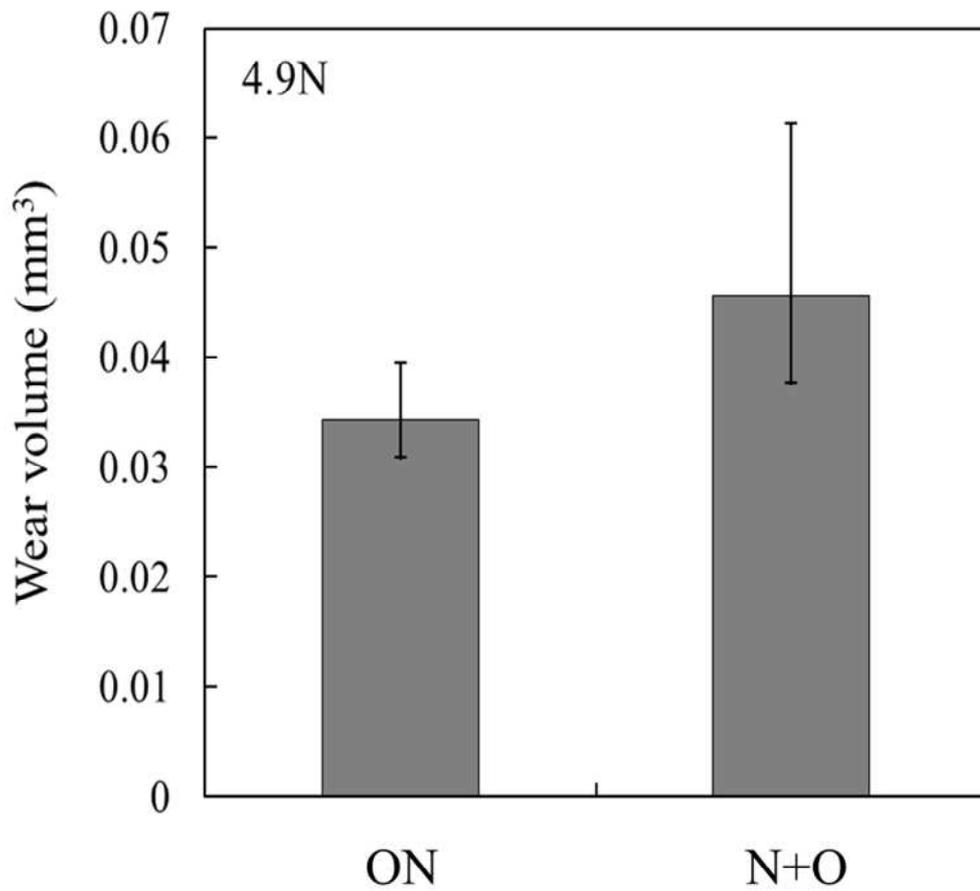
**Fig. 3-1** Schematic diagram of wear tester.



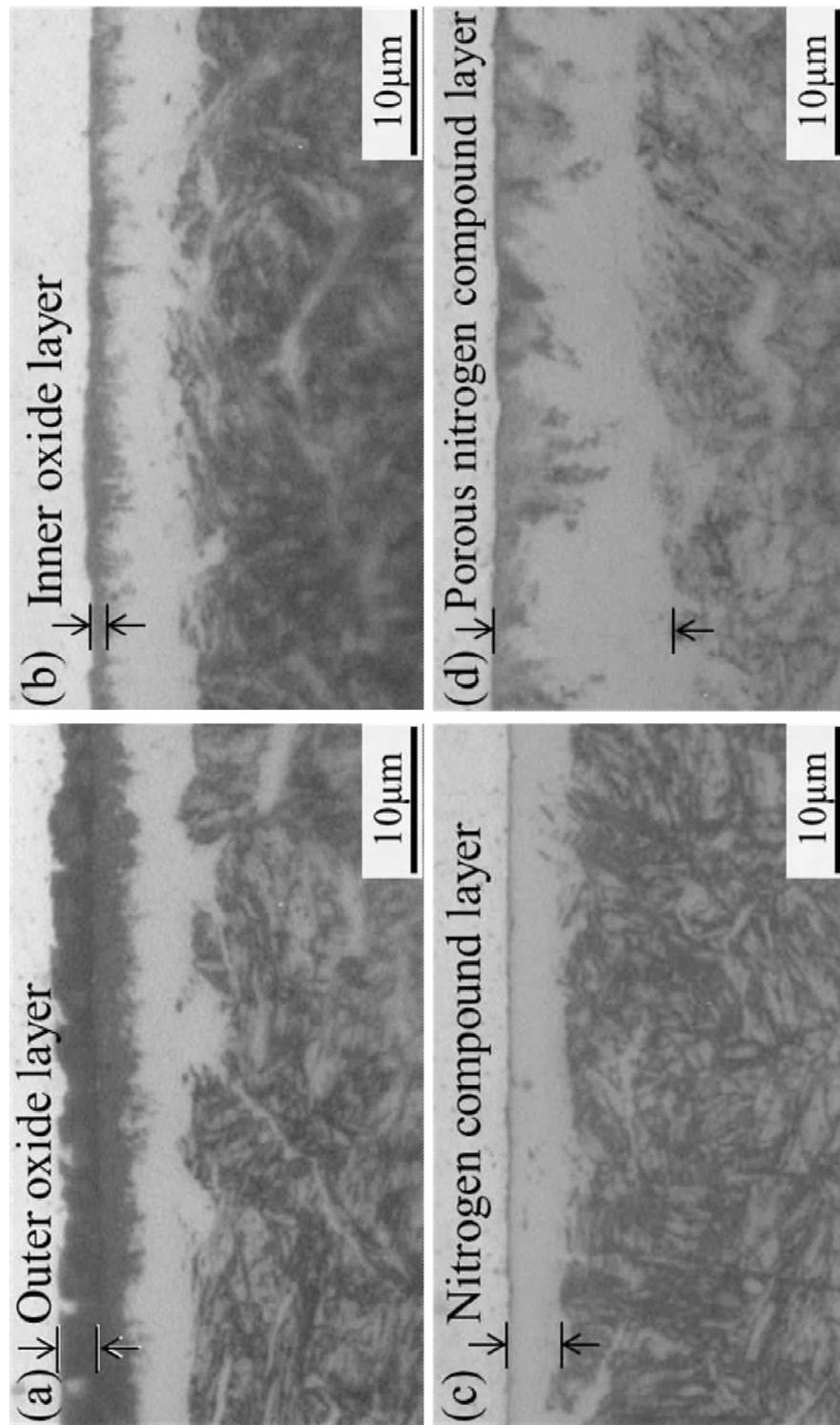
**Fig. 3-2** Schematic diagram of equipment used for aluminum erosion test.



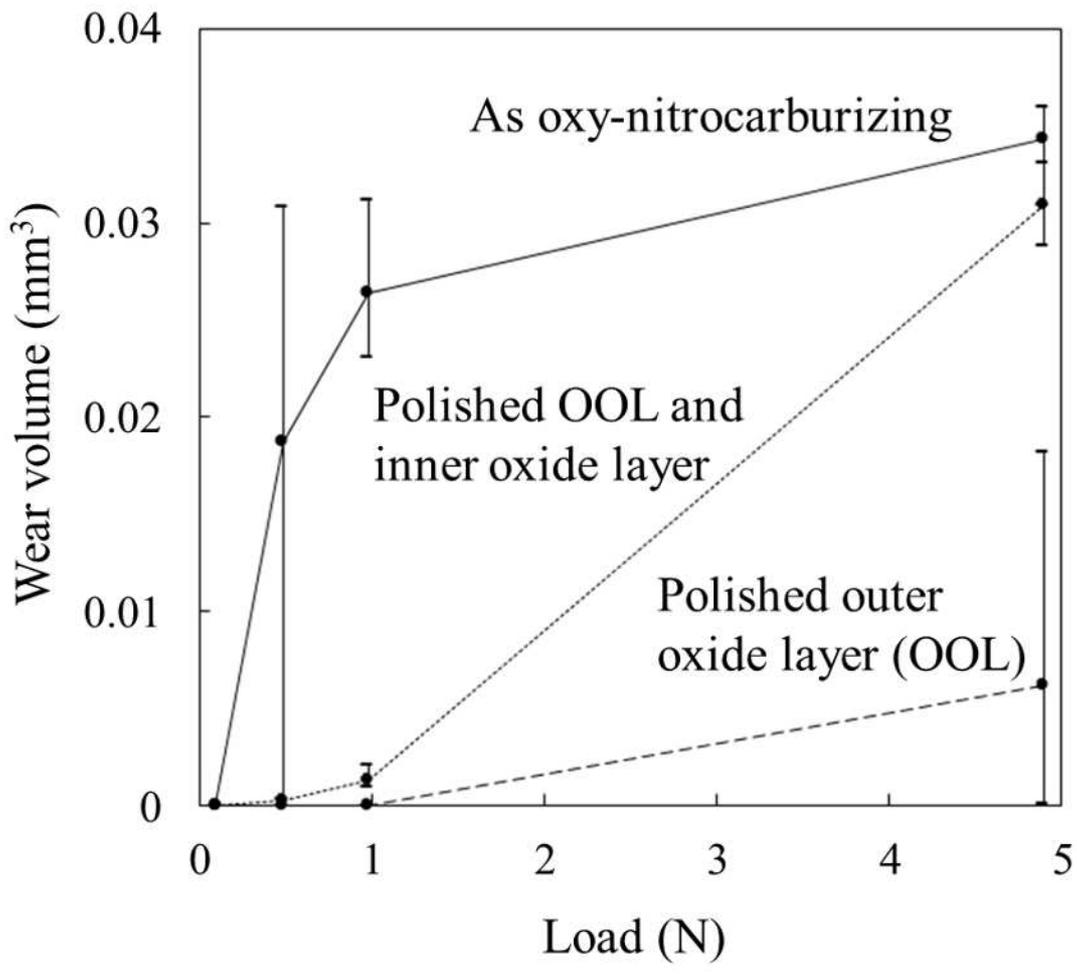
**Fig. 3-3** Cross-sectional microstructures of SKD61 (a) oxy-nitrocarburized and (b) oxidized after nitrocarburizing.



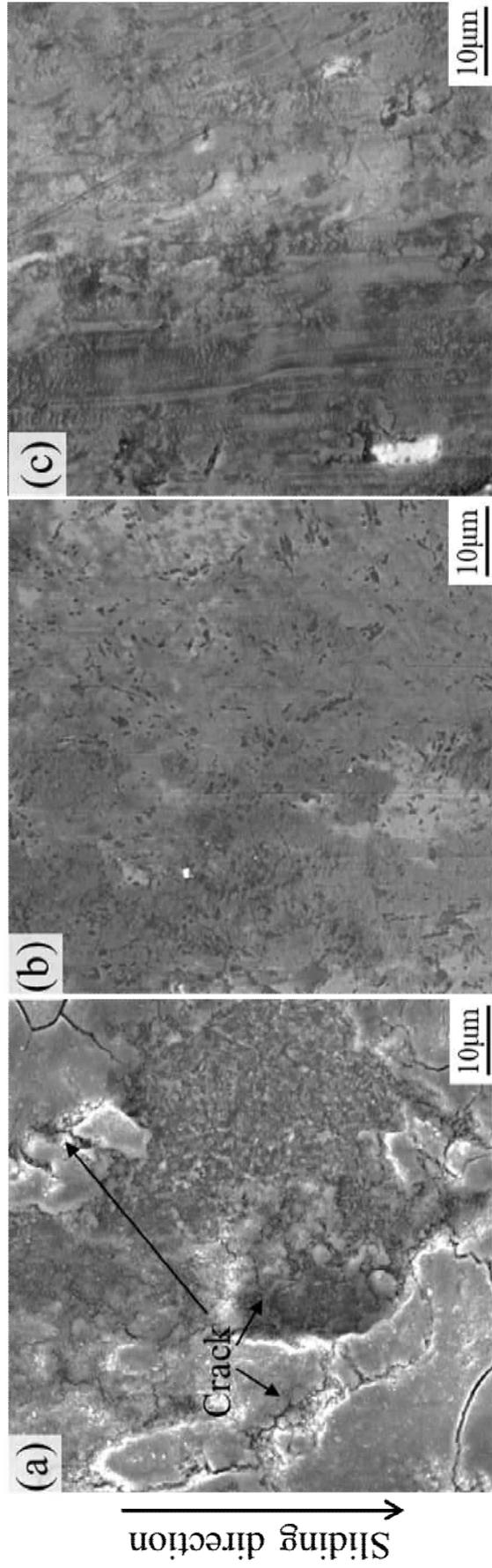
**Fig. 3-4** Wear volumes of oxy-nitrocarburizing (ON) and oxidized after nitrocarburizing (N+O) in SKD61.



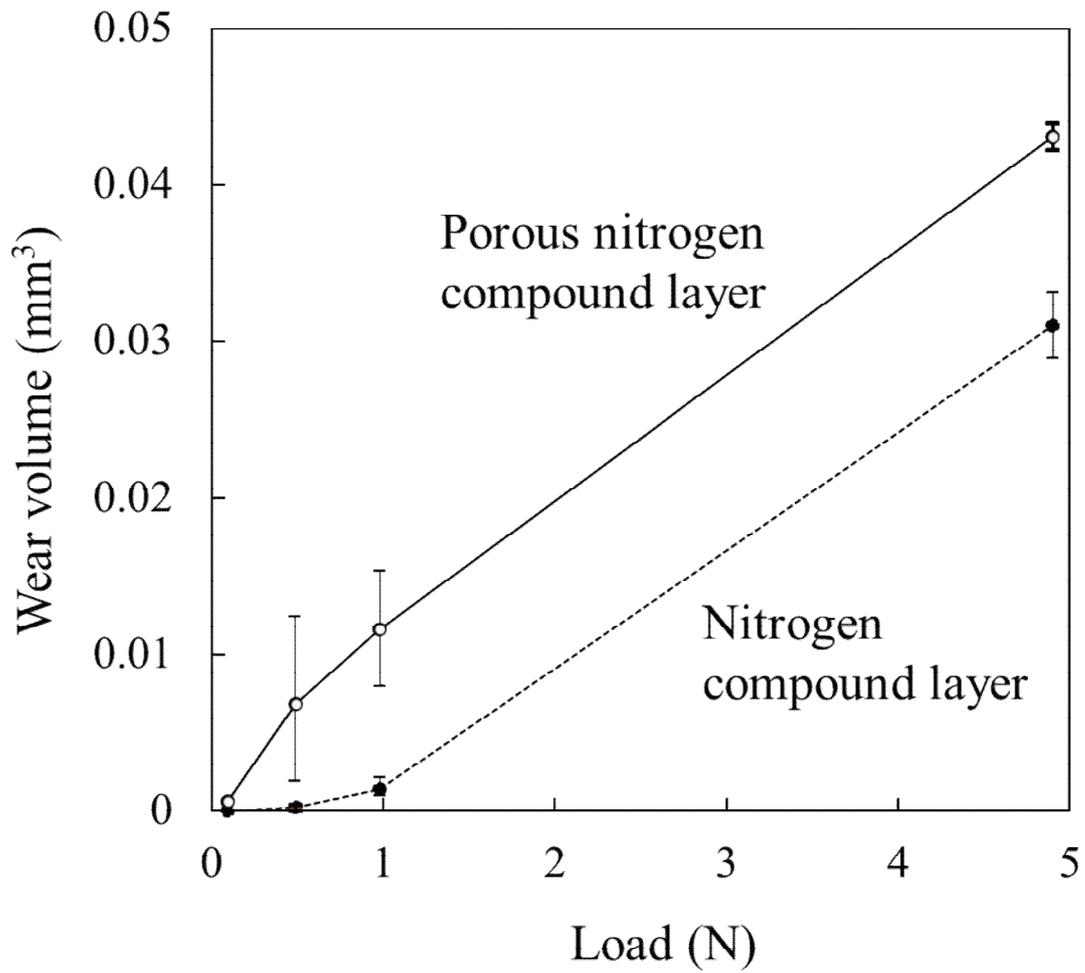
**Fig. 3-5** Cross-sectional microstructures (a)(b)(c) oxy-nitrocarburized and (d) nitrocarburized after polished in SKD61.



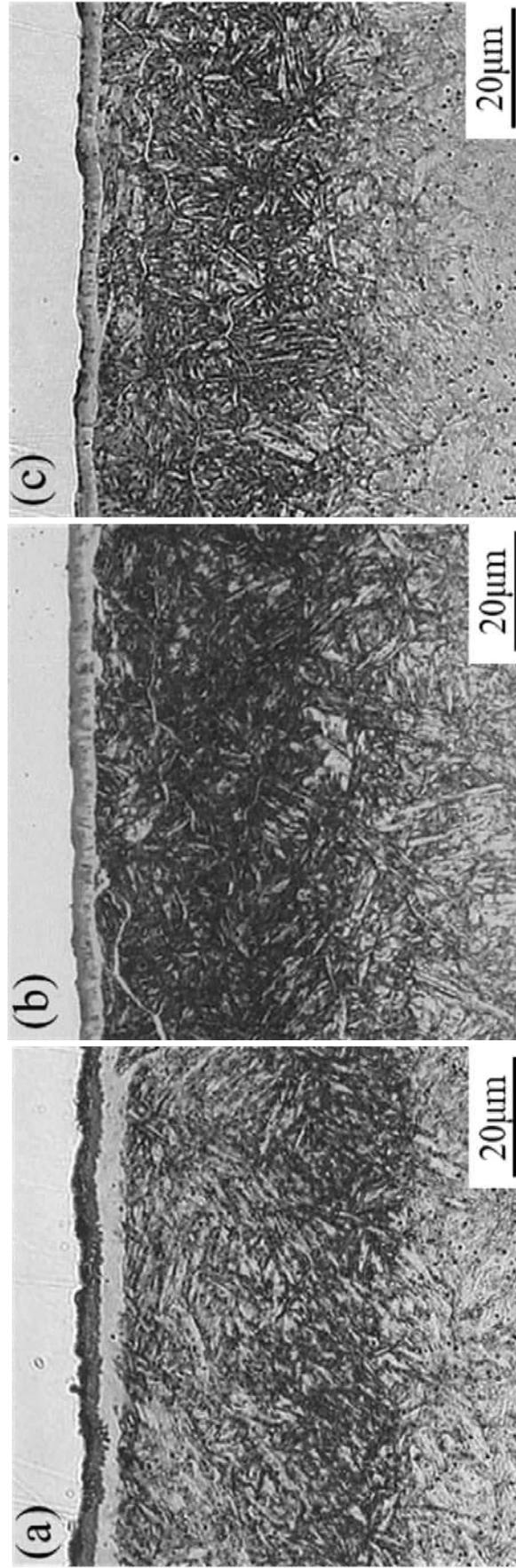
**Fig. 3-6** Effect of consecutively polishing surface layers on wear volume of oxy-nitrocarburized SKD61 as a function of load.



**Fig. 3-7** Wear track of (a) outer oxide layer, (b) inner oxide layer and (c) nitrogen compound layer of specimen oxy-nitrocarburized tested at 0.49 N.



**Fig. 3-8** Wear volumes of nitrogen compound layer with/without void in SKD61 as a function of load.



**Fig. 3-9** Cross sectional microstructures (a) oxy-nitrocarburized, (b) oxidized after nitrocarburizing and (c) nitrocarburized in SKD61.

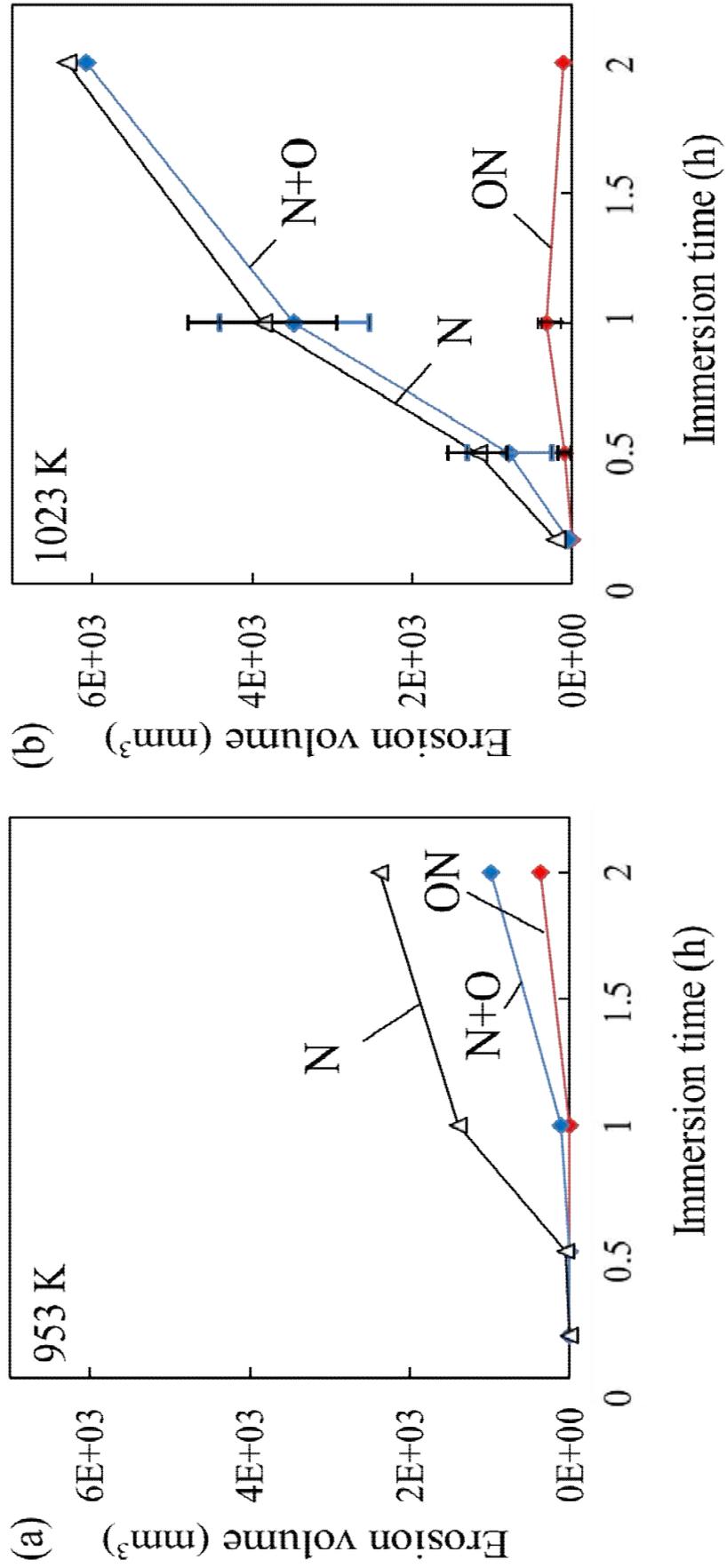
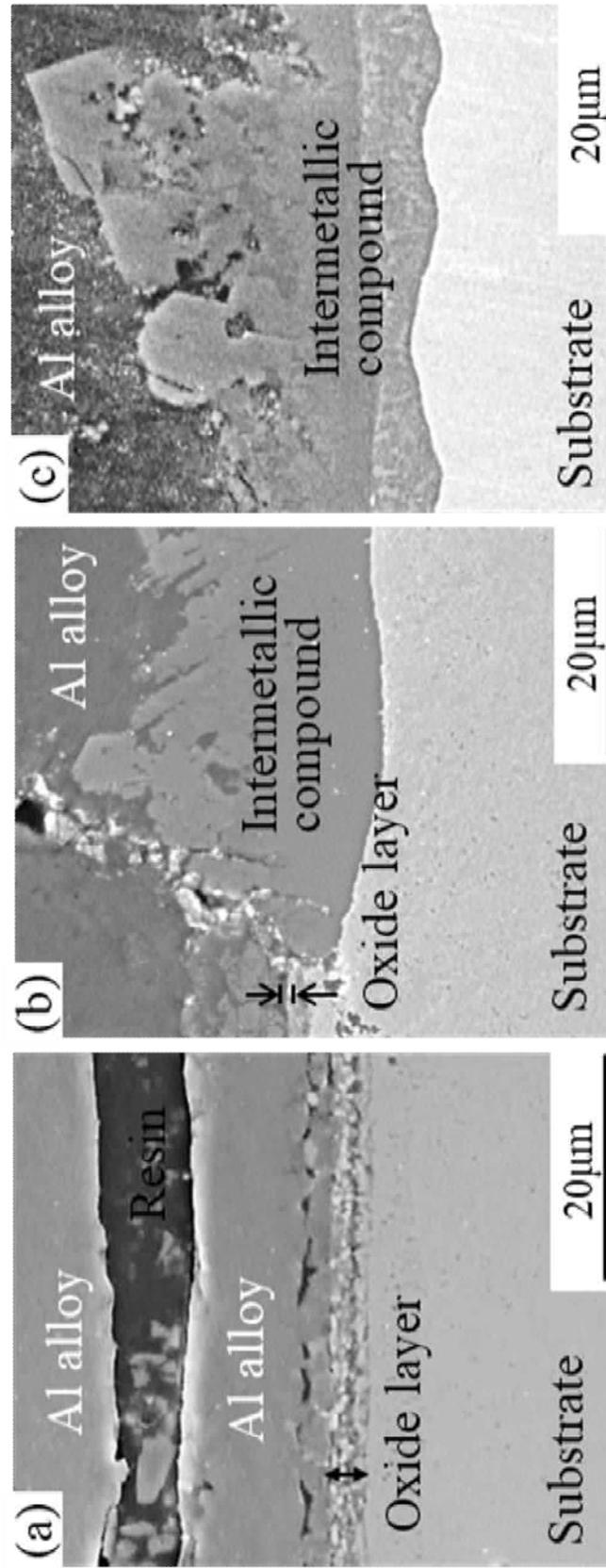
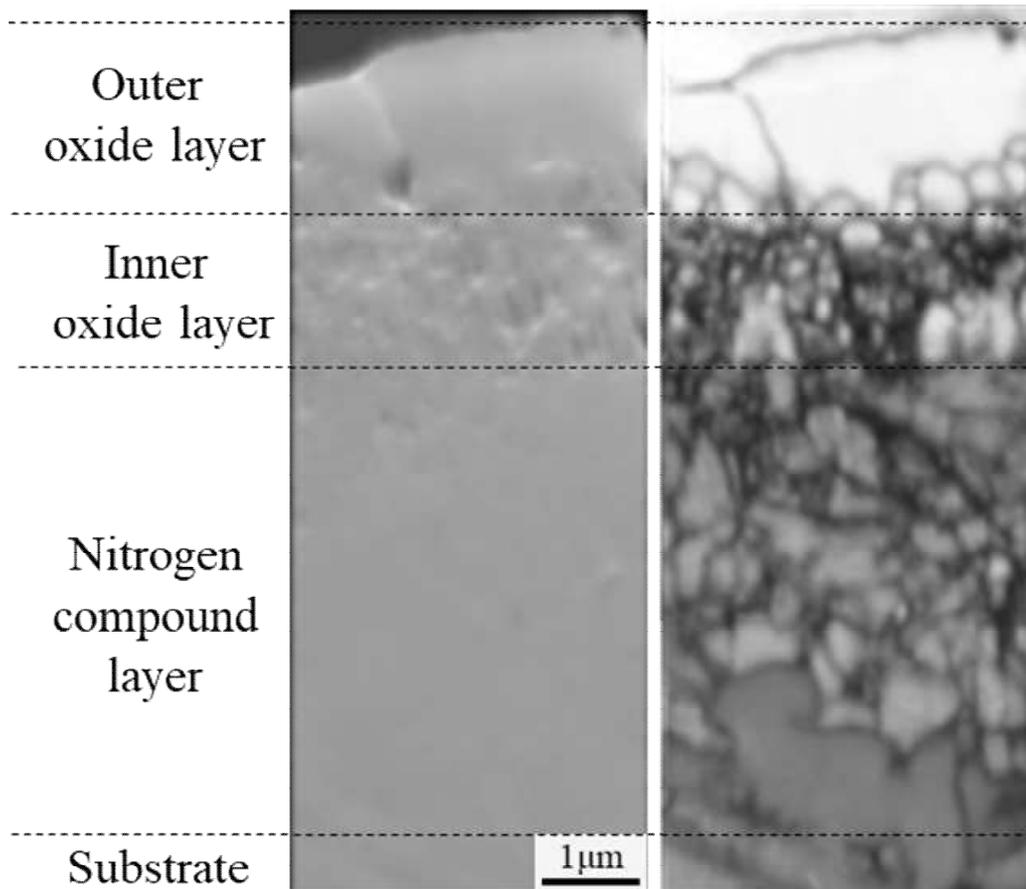


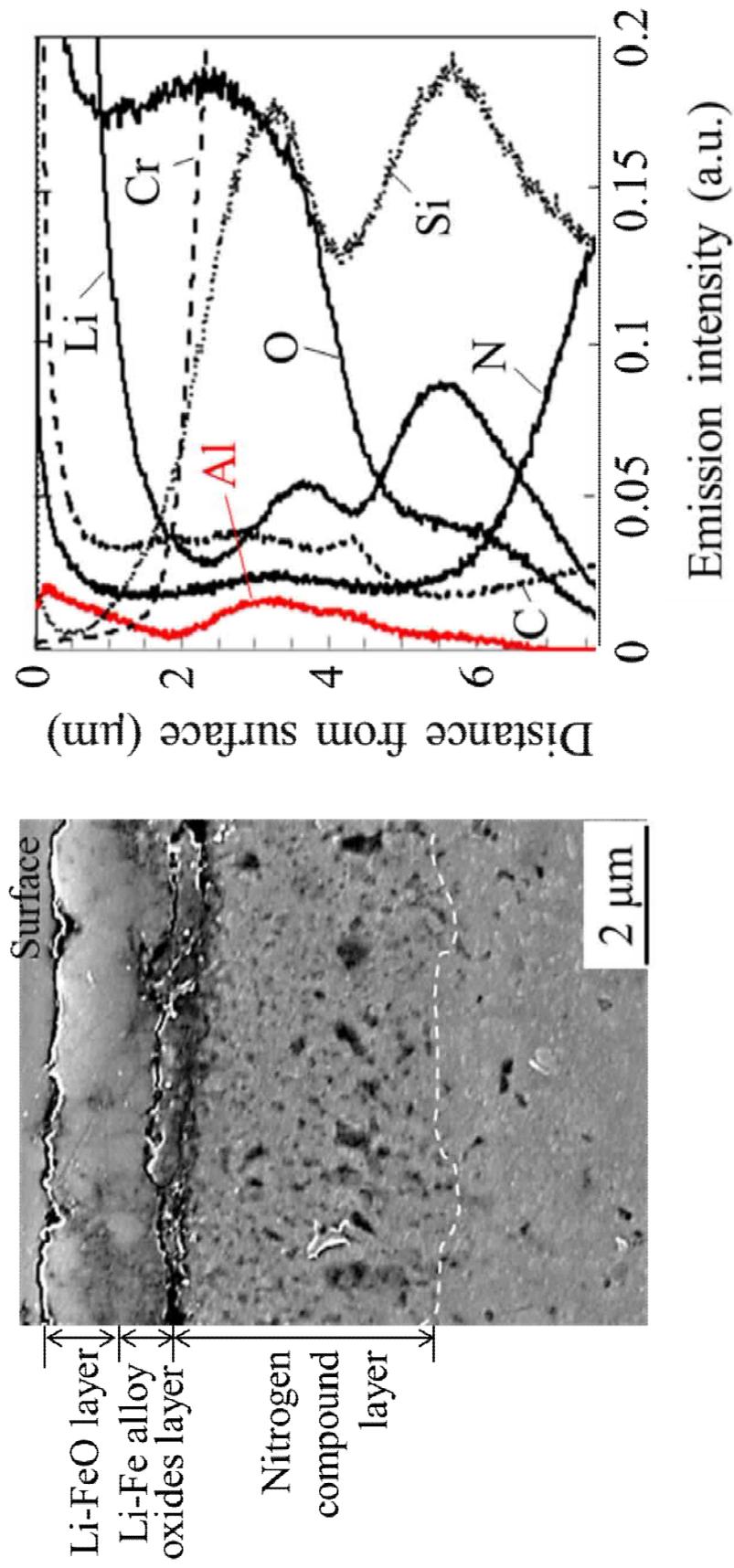
Fig. 3-10 Erosion volume of specimens oxy-nitrocarburized (ON), oxidized after nitrocarburizing (N+O) and nitrocarburized (N) as a function of immersion time at (a) 953 K and (b) 1023 K.



**Fig. 3-11** Cross sectional microstructures near the surface of specimens (a) oxy-nitrocarburized, (b) oxidized after nitrocarburized and (c) nitrocarburized after test at 1023 K for 0.5 h.



**Fig. 3-12** SE image and band contrast of SKD61 oxy-nitrocarburized.



**Fig. 3-13** SE image of SKD61 oxy-nitrocarburized after test at 1023 K for 0.5h, and the distribution of elements from surface by GD-OES.

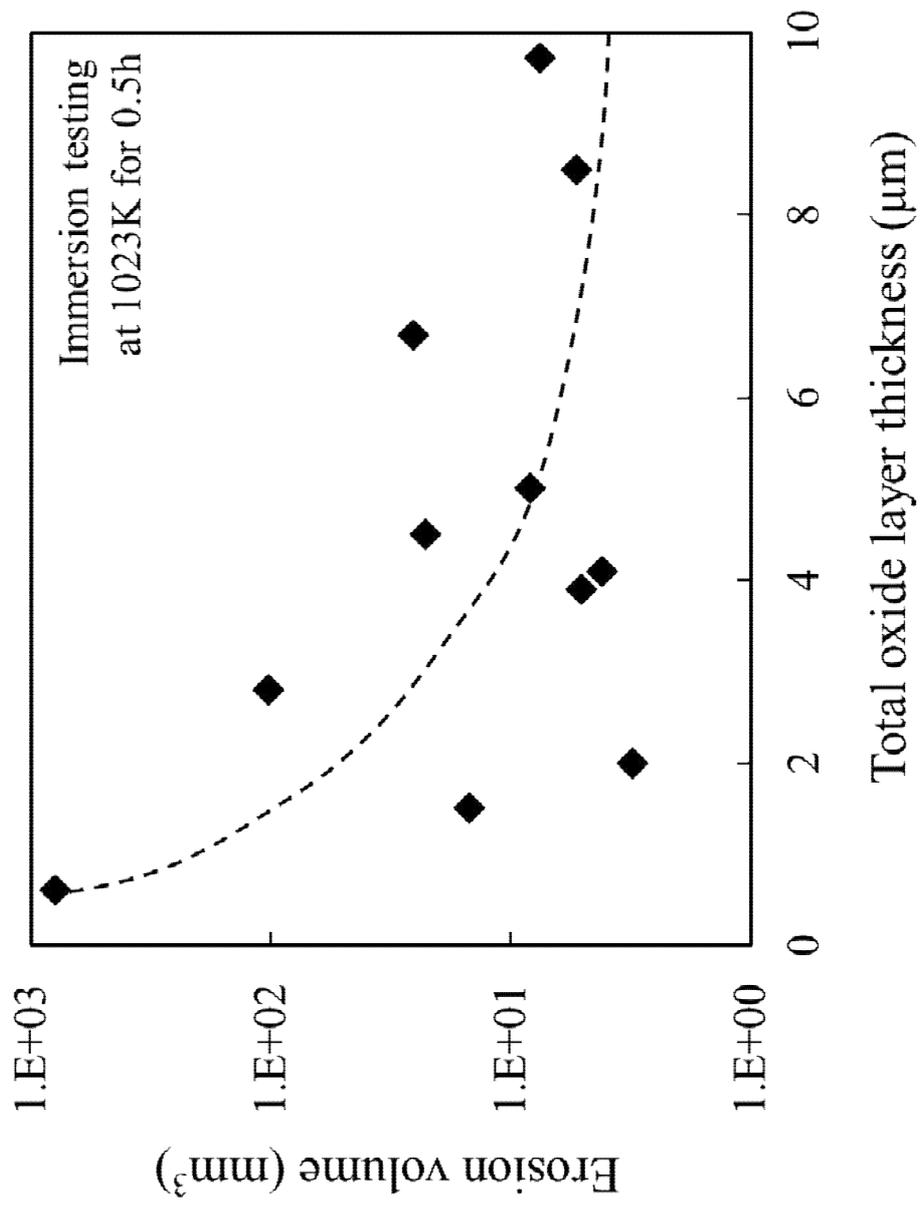


Fig. 3-13 Thickness of oxide layer with erosion volume after test at 1023 K for 0.5 h.

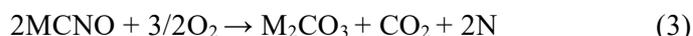
## 第 4 章

### Fe-0.4mass%C 合金の 酸軟窒化組織

#### 4-1 緒言

第2章および第3章で、熱間工具鋼のSKD61に酸軟窒化処理を施すと、表面には外層と内層に分かれた酸化層、窒素化合物層および窒素拡散層が形成されること、酸軟窒化処理の優れた耐摩耗性および耐アルミ溶損性は酸化層の内層に起因することを明らかにした。したがって、さらなる耐摩耗性および耐アルミ溶損性の向上のためには、酸化層内層の形成過程を明らかにすることが重要である。

熔融塩を用いた塩浴軟窒化処理については、これまでに数多くの研究がなされている。一般に、塩浴中での軟窒化反応は以下の式に従い進行する<sup>(1)(2)</sup>。



Mはアルカリ金属であるナトリウムおよびカリウムである。式(1)はシアン酸塩の分解反応であり、主にこの反応により窒化や浸炭の反応がおこる。一方、従来の軟窒化浴よりもシアン酸塩の濃度が低い酸軟窒化浴には、窒化や浸炭の能力を向上させる<sup>(1)</sup>目的でリチウムが添加されている。酸軟窒化浴は炭酸塩が主体の浴であるため、鋼の表面には窒化層と同時に酸化層が形成される。その際、塩浴に添加されたリチウムが表面の酸化層に取り込まれるため、表面にはリチウムを含有する鉄酸化物が形成されることが知られている<sup>(3)</sup>。しかし、その酸化層の構造や形成メカニズムについて、十分には解明されていない。一方で、金型に用いられる鋼は、耐摩耗性や焼戻し軟化抵抗を向上させる目的で合金設計がなされており<sup>(4)~(6)</sup>、これらの合金元素は窒化や酸化反応に影響を及ぼす。したがって、実用鋼における酸軟窒化組織は複雑であることが考えられる。

窒化や軟窒化により形成される窒化組織やその形成メカニズムについては数多くの報告<sup>(7)~(12)</sup>がある。一方、窒化処理後に行う酸化の挙動については調べられている<sup>(13)~(16)</sup>が、窒化と同時に進行する酸窒化に関する報告<sup>(17)~(19)</sup>は少なく、実用的に使われている数百nm以上の酸化層の成長過程については十分に解明されていない。

そこで本章では、合金元素をすべて取り除いたFe-C二元系合金を用いて、塩浴酸軟窒化処理により形成される表層組織とその形成過程について、酸化層に着目し明らかにすることを目的とする。

#### 4-2 実験方法

試験片はFe-0.4% C二元系合金をAr雰囲気下でアーク溶解炉にて約30g、直径20mm~30mmのボタン状に溶製した。ボタンインゴットは、大気下1123Kで1.0h均質化処理し、さらに1303Kで0.5h再加熱後、約383Kの油にて焼入れした。その後、873Kで

1.0 h 加熱後，空冷を 2 回行った．表面の酸化層を研磨除去し，800 番まで研磨仕上げを行った．この試験片を 2 等分または 3 等分に切断し，酸軟窒化処理を施した．酸軟窒化浴は前章と同様の組成とし，823 K に保持した塩浴にて 0.1 h ~ 10 h 保持後，放冷した．

組織観察には光学顕微鏡および FE-SEM を用いた．結晶構造の同定は，Co 管球を用いた X 線回折 (XRD) 装置により行った．さらに一部の試験片では窒素化合物層の相分布を調べるため EBSD 解析を行った．リチウム，炭素，酸素および鉄の深さ方向濃度分布は GD-OES を用いて調べた．窒素および炭素については，FE-SEM 付属の WDX (Wavelength Dispersive X-ray spectrometry) 検出器を用いて深さ方向の濃度分布を求めた．検量線の作成には，炭素濃度 0 ~ 3.2 % および窒素濃度 0 ~ 1.1 % 間で各 6 点の標準試料を用いた．硬さ分布はマイクロビッカース硬さ試験機を用いて測定した．

## 4-3 結果

### 4-3-1 酸軟窒化組織

0.1, 1.0 および 10 h 処理後の断面組織を **Fig. 4-1** に示す．0.1 h では窒素化合物層のみが表面に形成していたが，1.0 h では窒素化合物層直上に酸化層が形成し，10 h では酸化層と窒素化合物層が共に厚く成長していた．また，窒素化合物層中には通常の窒化処理によって形成されるボイドは観察されず，窒素化合物層表面から内部にかけて表面に対し垂直方向に酸化物 (**Fig. 4-1** 中の矢印) が形成していた．以降，表面の連続的に酸化物が形成している層を酸化層，その直下の窒化物が連続的に形成している層を窒素化合物層とする．

各層が十分に成長していた 10 h 酸軟窒化材について，酸化物に着目し，SEM 観察および EDS 分析を行った結果を **Fig. 4-2** および **Table 4-1** に示す．酸化物と窒化物との界面は明瞭であり，酸化物内部や窒化物との界面にはボイドが見られた．このボイドは表層の形成時に生成したのか，あるいは研磨によって酸化物が脱落し生成されたのかは不明である．表面の酸化層と窒素化合物層の内部に観察された酸化物について分析した結果，炭素，酸素および鉄のみが検出された．また，内部の方がわずかに鉄の含有率が高いことがわかった．

10 h 酸軟窒化材の深さ方向の Li, C, O および Fe の濃度分布を **Fig. 4-3** に示す．酸化物は fcc 構造であり，表面側で Li 濃度が高く，母相側で Fe 濃度が高いことがわかった．これは，Fe の外方拡散，ならびに浴からの Li および O の内方拡散により酸化層が形成することを示唆している．

**Fig. 4-4** に XRD 測定結果を示す．0.1 h では  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  および  $\alpha\text{-Fe}$  のピークがみられ，0.5 h 以降ではさらに酸化物とみられる fcc 構造に由来するピークも確認された．処理時間による酸化物の明瞭なピークシフトはみられなかった．**Fig. 4-3** に示した結果から，酸化物はリチウム，鉄および酸素からなる．それぞれのイオン半径<sup>(20)</sup>は， $\text{Li}^+$  : 0.90 Å,  $\text{Fe}^{2+}$ : 0.75

Å,  $\text{Fe}^{3+}$  : 0.69 Å,  $\text{O}^{2-}$  : 1.26 Å であり, カチオン半径  $r_{\text{cation}}$  とアニオン半径  $r_{\text{anion}}$  の比  $r_{\text{cation}}/r_{\text{anion}}$  は 0.55~0.71 である. したがって, この酸化物は原子の配位数が 6 である NaCl 型構造となる. 一般に, NaCl 型構造はカチオン : アニオン = 1 : 1 であり, 本酸化物は **Fig. 4-5** に示すような構造の (Li, Fe)O と表すことができる.

次に酸化物の結晶構造について考察する. 立方晶系の ( $h, k, l$ ) 面での面間隔  $d_{hkl}$  と格子定数  $a$  とは次式の関係にある.

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (4)$$

Bragg の式 ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) を用いて XRD パターンから格子定数  $a$  を概算すると, 酸化物の格子定数は約 4.21 Å であった. そこで, 同様の NaCl 構造をもち, 鉄および酸素, もしくはさらにリチウムからなる酸化物の格子定数を調べた.  $\text{Li}_2\text{O}$  は逆蛍石型構造であることから除外した. これら酸化物の組成と格子定数の関係を **Fig. 4-6** に示す. モル分率と格子定数の値には直線関係が成立することが分かった.  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  のような NaCl 型の固溶体酸化物においては鉄原子に置換する溶質原子濃度に対して Vegard 則が成立することが知られている<sup>(21)</sup>. したがって, 格子定数 4.21 Å の場合の組成は  $\text{Li}_{0.67}\text{Fe}_{1.33}\text{O}_2$  と推定される. しかし, 本処理で得られた酸化物は **Table 4-1** および **Fig. 4-3** からわかるように濃度勾配をもつため,  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  ( $x < 1$ ) と表すのが適当であると考えられる. 電気陰性度はリチウムの方が鉄よりも小さく<sup>(20)</sup>, リチウムの割合が増えることによってカチオンとアニオンの電気陰性度の差が大きくなるため, 結晶中のイオン結合の割合が増える<sup>(22)(23)</sup>. イオン半径の方が共有結合半径よりも小さいことから, リチウムイオンの割合が増えると格子定数が小さくなると考えられる.

相の同定を行うため, 上記の結果を用いて EBSD 測定を行った. 0.1, 1.0 および 10 h 処理後の結果を **Fig. 4-7** に示す. 処理時間によらず, 酸化層は fcc 構造が主体で, わずかに bcc 構造がみられた. すなわち, 酸化層は  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  主体の単層構造であり, SKD61 鋼において観察された二層構造の酸化層ではない. また, 酸化物の結晶粒は等軸晶であった. 一方, 窒素化合物層は処理時間によらず hcp 構造が主体であり, 母相近傍には fcc 構造がみられた. **Fig. 4-5** の結果と照らし合わせると, 窒素化合物層の大部分は hcp 構造の  $\epsilon$  相であり, 母相との界面付近には bcc 構造の  $\gamma$  相が存在することが分かった. また, 窒素化合物層の内部に観察された酸化物は, 表面の酸化層と同様に fcc 構造であり, hcp 構造の窒化物の柱状晶界面に沿って成長していることがわかった. この酸化物は  $\epsilon$  相の粒界に沿って形成していることから, 以降, 粒界酸化物とよぶ.

**Fig. 4-8** に 0.1, 1.0 および 10 h 酸軟窒化処理材の表面から深さ方向に WDS を用いて測定した窒素と炭素の濃度分布を示す. 窒素化合物層中の窒素濃度は酸化層直下が最も高く

6.0 % ~ 6.4 %で、深さ方向に減少しており、処理時間が増して層が厚くなってもその勾配は変わらない。一方、窒素化合物層中の炭素は、窒素とは逆の濃度勾配をもっていた。しかし、窒素化合物層中の炭素濃度は連続的な勾配ではなく、 $\epsilon$ 相領域で深さ方向に増加しており、 $\gamma'$ 相では $\epsilon$ 相中に比べ、約1%も低い濃度であった。この窒素および炭素の濃度や勾配はこれまでに報告されているものと同様である<sup>(7)(24)</sup>。823 Kにおいて、 $\gamma'$ 相中に固溶できる炭素量は極めて少ない(約0.2%以下)のに対し、 $\epsilon$ 相中に固溶できる炭素量は多く(約3.8%以下)、拡散係数も小さいためである<sup>(25)~(27)</sup>。本実験で得られた表面側の $\epsilon$ 相とその直下の $\gamma'$ 相からなる窒素化合物層の構造は、一般に軟窒化処理で得られる窒素化合物層の組織と一致する<sup>(7)(11)(24)</sup>。これらのことから、酸軟窒化浴により形成される窒素化合物層は、従来の軟窒化処理で得られる窒素化合物層の構造と同等であることがわかった。

#### 4-3-2 表層の成長挙動

**Fig. 4-9(a)**に処理時間と各層厚さの関係、それを両対数グラフに変換したものを **(b)**に示す。内部酸化領域は、窒素化合物層内の内部酸化物が観察された深さとした。また、層の厚さは場所により異なっていたため、4点測定し最大および最小値を図中にエラーバーで記載した。

窒素化合物層は0.1 hから形成し始め、10 hでは約23.3  $\mu\text{m}$ に達した。酸化層は0.5 hから形成し始め、10 hでは約4.2  $\mu\text{m}$ まで成長した。内部酸化領域は0.5 hから観察され、その後は窒素化合物層と同様に時間と共に厚くなっていた。**Fig. 4-9(b)**より、窒素拡散層および窒素化合物層の成長はその傾きが1/2であることから、放物線則に従うことがわかった。この窒素拡散層の成長挙動は、枝村らによって報告されているS15C鋼における窒素拡散層の成長とほぼ一致する<sup>(28)</sup>。内部酸化物は形成までの潜伏期間があるが、その成長挙動には放物線則が成立していた。一方、酸化層の成長挙動には一連の規則性はみられなかった。しかし、1.0 h付近を境として、1.0 hまでの酸化層の成長は傾きがほぼ1であることから直線則に従い、1.0 h以降は放物線則に従っているとみることができる。これは、一旦酸化物が表面に均一に形成されると、酸化層の成長は表面反応支配から拡散支配に移行することを示している。ここで、放物線則が成立していたときの窒素拡散層を除く各層の成長速度定数 $k$ について式(5)を用いて算出した。

$$L = k \cdot t^{1/2} \quad (5)$$

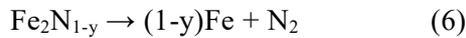
$L$ は層厚さ、 $t$ は処理時間である。酸化層の成長速度定数 $k_{OL}$ は $5.2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ 、窒素化合物層の成長速度定数 $k_{NCL}$ は $1.6 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{s}$ 、内部酸化物の成長速度定数 $k_{GBO}$ は $1.0 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{s}$ であった。酸化層の成長速度定数は窒素化合物層や内部酸化物のそれらよりも2桁程度小さいことがわかった。また、内部酸化物の成長速度定数は窒素化合物層のそれと近い値で

あることから、窒素化合物層の成長と密接に関係していると考えられる。

## 4-4 考察

### 4-4-1 二元系合金における酸化層の形成

酸軟窒化処理の初期における表層組織の形成について考察する。0.1 h では窒素化合物層のみが生成し、酸化物は見られなかった。これは、初期段階では溶解度の大きい窒素および炭素<sup>(7)</sup>によって窒素化合物層の形成が優先されるためだと考えられる。その後は、次第に窒素化合物層表面側の窒素濃度が高くなり (Fig. 4-8(a))、一定の濃度を超えると窒素原子は結合して N<sub>2</sub> ガスとなり、粒界に沿ってポイドが形成すると考えられている<sup>(29)</sup>。窒化物反応式を以下に示す。



ところで、本塩浴の大部分は炭酸塩である。オキシアニオン塩を主成分とする浴では、浴が O<sup>2-</sup> 供与体であり<sup>(30)</sup>、炭酸塩は塩浴中で式(7)のようにイオン解離している。また、合金の表面では鉄の溶解がおこる (式(8))。窒素化合物層は、鉄とは異なり、イオン結合性をもつことが知られている<sup>(31)</sup>。すなわち、窒素化合物層中の窒素濃度が高くなると、Fe<sub>2</sub>N<sub>1-y</sub> 中の Fe<sup>3+</sup> の割合が増え、鉄の溶解が促進されると考えられる。また、N<sub>2</sub> ガスの生成にともなうポイドの形成により表面が粗化することも、酸化物が形成される要因だと考えられる。この合金表面に溶解した Fe<sup>2+</sup> が塩浴中の O<sup>2-</sup> および Li<sup>+</sup> と結合し、合金表面には酸化物が生成すると推察される (式(9)(10))。



FeO は化学量論組成ではないため、Fe<sub>1-δ</sub>O と表せる。Fe<sub>1-δ</sub>O に欠陥が含まれるため、全体の電荷バランスを補うように Fe<sup>3+</sup> が存在する<sup>(32)</sup>。本塩浴では、Li<sup>+</sup> が Fe<sub>1-δ</sub>O の欠陥部に入り安定な化合物となるため<sup>(33)</sup>、Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O が形成されると考えられる。リチウム炭酸塩が含まれる熔融炭酸塩 (例えば Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> からなる浴) に鉄を浸漬させると、NaCl 型の α-LiFeO<sub>2</sub> が生成することが知られている<sup>(34)(35)</sup>。これは、熔融炭酸塩中においては、反応生成物としての α-LiFeO<sub>2</sub> が Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも熱力学的に安定であるためであると考えられる。また、塩浴に含まれる他のアルカリ金属であるナトリウムやカリウムが酸化物の形成に寄与しなかったのは、リチウムや鉄に比べ、それらのイオン半径が大きい<sup>(20)</sup>ためだと考えられる。

Fe-O 系状態図<sup>(36)</sup>によると、常圧の大気下において 843 K 以下では  $\alpha\text{-Fe}+\text{Fe}_3\text{O}_4$  の二相領域であり、 $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  は不安定な相である。したがって、低温においては不安定な相であり、843 K 以下で窒化処理後に大気下で酸化処理を施した場合、 $\epsilon$  相上には  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が形成される<sup>(15)(16)(37)</sup>。しかし、過去の研究において、843 K 未満の鉄窒化物を酸化すると、ごく初期の段階では  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  が形成されることが報告されている<sup>(13)(14)</sup>。Graat ら<sup>(13)</sup>は、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$  相と  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  の界面エネルギーは小さく、結晶整合性が良いことから、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}$  相から以下の結晶方位関係で  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  が核生成することを示した。

$$(100)_{\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}} // (001)_{\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}}, [010]_{\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}} // [-110]_{\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}}, [0-11]_{\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}} // [-110]_{\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-y}}$$

すなわち、 $\alpha\text{-Fe}$  相と比べて  $\epsilon$  相上の方が  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  は生成しやすいと考えられる。したがって、炭窒化物中の窒素濃度が高まると、合金表面のイオン化が促進され、塩浴から供給される酸素およびリチウムによって、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が生成すると考えられる。Fig. 4-9 のように初期の酸化層の成長挙動が直線則に従っていたのは、この酸化物の生成反応 (式(9)) が律速であるためと推察される。

粒界酸化物が  $\epsilon$  相の柱状晶の結晶粒界に沿って形成する点について考察する。実験結果から、 $\epsilon$  相の粒内はほとんど酸化されず、粒界が優先的に酸化される。鉄窒化物中の酸素の拡散係数は明らかになっていないが、粒界では粒内より酸素の拡散が速いことが知られている<sup>(38)</sup>。そのため、これらの結果から、 $\epsilon$  相の粒内の酸素の拡散は非常に遅いと考えられる。また、粒界酸化物が観察された近傍の  $\epsilon$  相の濃度は約 5%であった。したがって、窒素化合物層の窒素濃度が約 5%以上の領域で、拡散の速い粒界が優先的に酸化されると考えられる。

#### 4-4-2 二元系合金における表層の成長過程

1.0 h までの酸化層の成長は直線則に従う。前述のように、酸化層の初期の成長挙動は、酸化物の核生成が律速となるためである。一方、1.0 h 以降における酸化層および窒素化合物層の成長挙動はすべて放物線則に従っていた (Fig. 4-9)。すなわち、いったん均一に酸化物が形成されると、その後は拡散律速となると考えられる。酸化層について、その成長速度定数  $k_{OL}$  は  $5.2 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$  であった。これまでに報告されている鋼や窒化鉄の酸化において、酸化層は鉄の外方拡散により成長することがわかっている。これら酸化層の成長速度定数は  $1.8 \times 10^{-4} \sim 9.1 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ <sup>(16)(39)(40)</sup>であり、今回得られた  $k_{OL}$  とほぼ一致することがわかった。また、鉄の拡散は酸素やリチウム、窒素の拡散に比べて数桁遅い<sup>(41)(42)</sup>ことから、酸化層の成長速度は鉄の外方拡散により支配されると考えるのが妥当である。したがって、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  からなる酸化層の成長は鉄の外方拡散により成長すると考えられる。また、酸化層が厚くなっても窒素化合物層の成長挙動に影響はなかった。これは、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  からなる

酸化層は窒素の内方拡散をほとんど抑制しないことを示唆している。

窒素拡散層の成長は窒素の内方拡散により成長する<sup>(28)</sup>。一方、窒素化合物層の成長速度定数 $k_{NCL}$ は $1.6 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{s}$ であり、これまでに報告されている成長速度定数 $1.3 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{s} \sim 1.9 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{s}$ <sup>(11)(43)</sup>とほぼ一致する。窒素化合物層は窒素の内方拡散により成長することが知られている<sup>(7)~(9)</sup>。本実験における窒素化合物層の成長が窒素化合物層中の窒素の拡散によって律速されると仮定すると、窒素化合物層の厚さ $k_{NCL}$ は以下の式で表すことができる。

$$L_{NCL} = k_N \cdot t^{1/2} = 2K(D_N \cdot t)^{1/2} \quad (10)$$

$k_N$ は成長速度定数、 $t$ は時間であり、 $K_N$ は定数、 $D_N$ は窒素化合物層中の窒素の拡散係数である。ここでは、窒素化合物層は $\varepsilon$ 相単層とみなし、窒素に比べ少ない炭素の影響は考慮しない。この $K_N$ は、拡散方程式を解いた以下の式により求めることができる<sup>(11)(44)</sup>。

$$C_{NCL/\alpha} - C_{\alpha/NCL} = \frac{(C_s - C_{NCL/\alpha}) \exp(-K_N^2)}{\sqrt{\pi} K_N \operatorname{erf}(K_N)} - \frac{(C_{\alpha/NCL} - C_0) \exp(-K_N^2)}{\sqrt{\pi} \phi K_N \{1 - \operatorname{erf}(K_N \sqrt{\phi})\}} \quad (11)$$

$C_{NCL/\alpha}$ は母相と平衡する窒素化合物層中の窒素濃度、 $C_{\alpha/NCL}$ は窒素化合物層と平衡する母相中の窒素濃度、 $C_s$ は酸化層直下の窒素濃度、 $C_0$ は母相芯部の窒素濃度、 $\phi$ は窒素化合物層と母相の窒素の拡散係数の比 $D_N/D_\alpha$ 、 $D_\alpha$ は母相の窒素の拡散係数である。 $C_{NCL/\alpha}$ 、 $C_s$ および $C_0$ は測定値、 $C_{\alpha/NCL}$ は0.1%<sup>(9)</sup>を用いた。窒素の拡散係数 $D_N$ および $D_\alpha$ は、 $D_N = 2.44 \times 10^{-14}$ <sup>(45)</sup>および $D_\alpha = 9.68 \times 10^{-12}$ <sup>(27)</sup>とした。計算の結果、 $k_N$ は0.0161であった。実験から得られた $k_{NCL}$ は0.0156であり、ほぼ同等であることから、窒素化合物層の成長は窒素化合物層中の窒素によって支配されていることが確認できた。実験値の方が理論値よりもわずかに小さかったのは、窒素化合物層中の母相界面に存在する $\gamma'$ 相を考慮していないためだと考えられる。前述のように、窒素の拡散は $\varepsilon$ 相中よりも $\gamma'$ 相中の方が速いためである。また、粒界酸化物の生成は、 $k_{GBO}$ は $k_{NCL}$ と近い値であることから、窒素の内方拡散が関係していると考えられる。

以上の考察を基に、二元系合金において、酸軟窒化処理により形成される表層組織の形成過程の模式図をFig. 4-10に示す。酸軟窒化処理の初期には、窒素拡散層が形成し、その後、表面の窒素濃度が高まると窒素化合物層が形成する。これらの層は窒素の内方拡散により成長する。その後、窒素化合物層中の窒素濃度が高まると、酸化物が生成し、均一に層として形成されると、鉄の外方拡散により成長すると考えられる。

Fig. 4-11にSKD61および二元系合金における10h酸軟窒化処理後の表層組織を示す。二元系合金では、SKD61においてみられた酸化層の内層は観察されない。また、窒素化合物層中の粒界酸化の領域は、SKD61ではごくわずかであるのに対し、二元系合金では窒素化合物層の大部分に成長していた。したがって、SKD61における酸化層の内層は、母相に含まれる合金元素の影響を強く受けることが明らかとなった。

#### 4-5 結言

Fe-0.4%C 二元系合金を用いて、リチウム添加した塩浴酸軟窒化処理により形成される表層組織と成長過程について調べた結果、以下のことが明らかとなった。

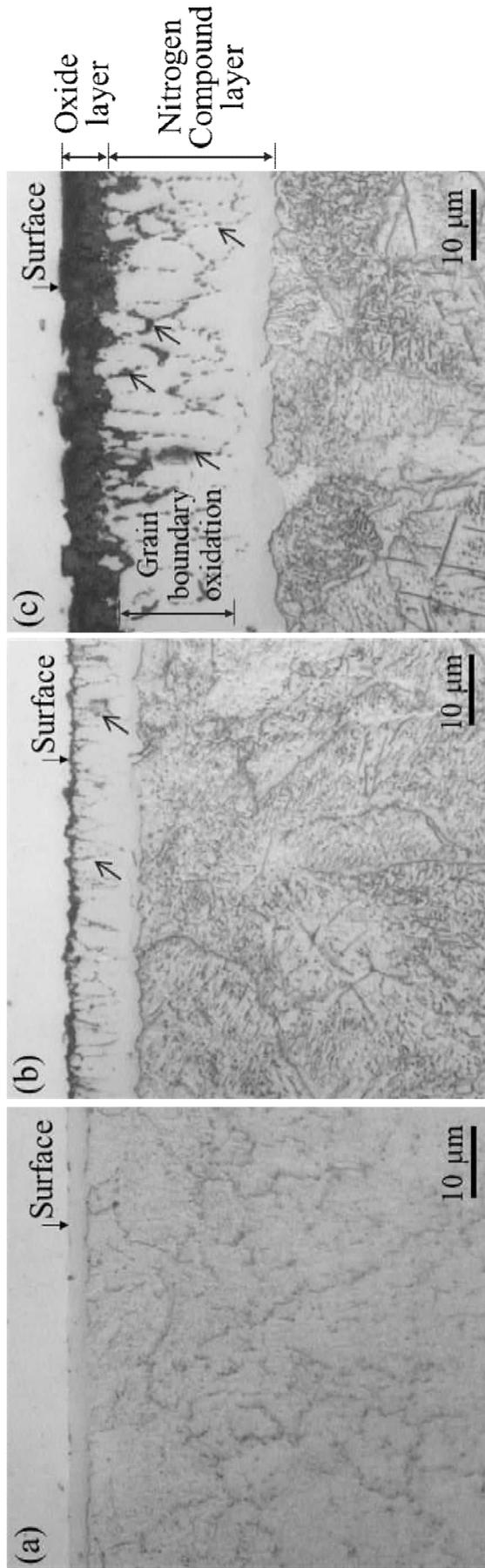
- 1) 表層組織の構成は、酸化層、窒素化合物層、窒素拡散層であるが、その酸化層はリチウムが固溶した FeO からなる単層である。
- 2) 酸軟窒化の初期には窒素化合物層が形成し、その後酸化層が形成する。
- 3) 窒素化合物層は窒素の内方拡散、酸化層は鉄の外方拡散により成長する。
- 4) SKD61 における酸化層の内層は、母相に含まれる合金元素の影響を強く受ける。

#### 参考文献

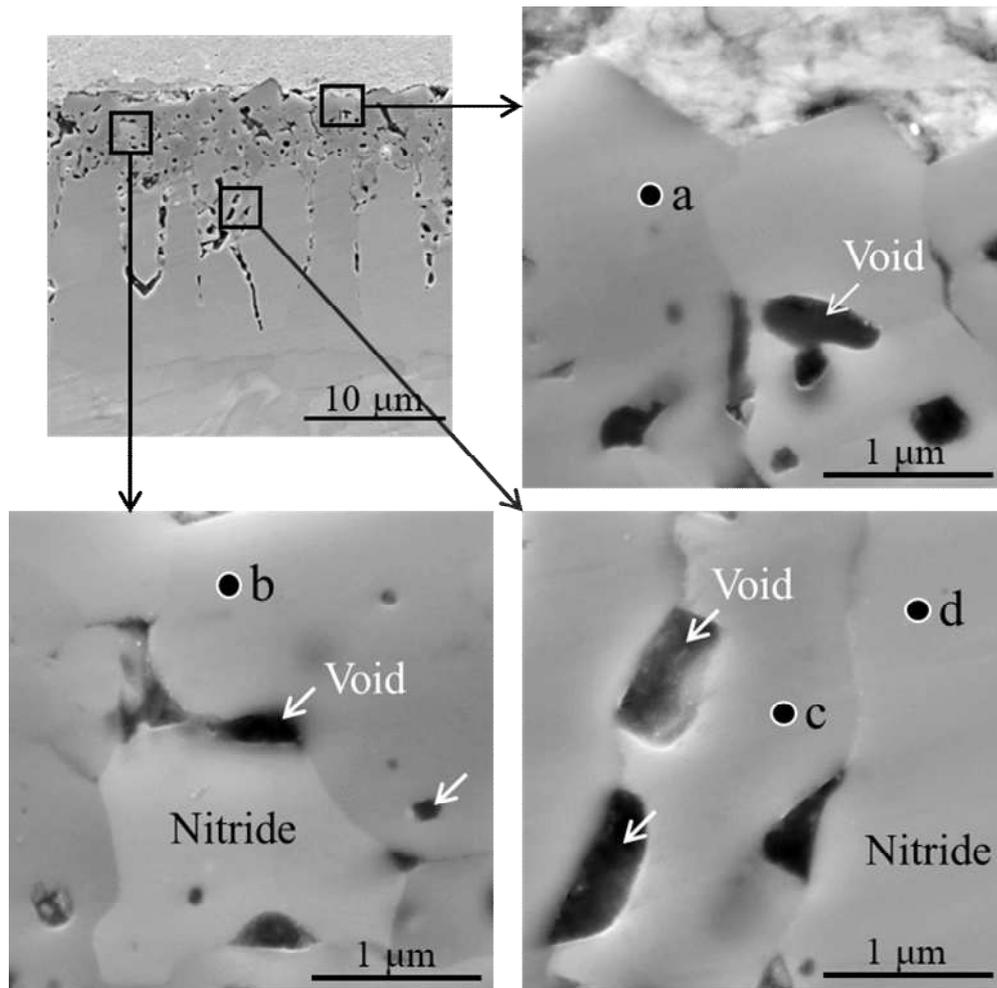
- (1) D. Liedtke, U. Baudis, J. Boßlet, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche and H.J. Spies:

- 鉄の窒化と軟窒化, アグネ技術センター, 東京, p.197 (2010).
- (2) 高瀬孝夫: 鉄と鋼, 66, 9, p.1426 (1980).
  - (3) 永嶋康彦, 中村文英: 日本パーカライジング技報, 18, p.3 (2006).
  - (4) 奥野利夫, 田村庸: 鉄と鋼, 79, 9, p.1 (1993).
  - (5) 内田幸男: 熱処理, 27, 2, p.74 (1987).
  - (6) 辻井信博: 山陽特殊製鋼技報, 7, 1, p.65 (2000).
  - (7) M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer: Thermochemical Surface Engineering of Steels, Elsevier, Cambridge, p.311 (2015).
  - (8) D. Pye: Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, Ohio, p.1 (2003).
  - (9) D. Liedtke, U. Baudis, J. Boßlet, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche and H.J. Spies: 鉄の窒化と軟窒化, アグネ技術センター, 東京, p.1 (2010).
  - (10) A. Leineweber and E.J. Mittemeijer: HTM, 63, p.305 (2008).
  - (11) 枝村瑞郎, 牧村実, 梶川享志, 今井孝一, 古都敏, 鳴瀬悟: 日本金属学会誌, 42, p. 942 (1978).
  - (12) 小川喜代一: 金属表面技術, 18, 5, p.191 (1967).
  - (13) P.C.J. Graat: The initial oxidation of iron and iron nitride, PhD thesis (1998).
  - (14) P.C.J. Graat, H.W. Zandbergen, M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer: Oxidation of Metals, 53, p.221 (2000).
  - (15) E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers: Metallurgical Transactions A, 21A, p.901 (1990).
  - (16) A.C. Rovani, A.E. Crespi, V. Sonda, F. Cemin, F.G. Echeverrigaray, C.L.G. Amorim, R.L.O. Basso, I.J.R. Baumvol and C.A. Figueroa: Surface & Coatings Technology, 205, p.3422 (2011).
  - (17) A. Auinger, E.M. Muller-Lorenz and M. Rohwerder: Corrosion Science, 90, p.503 (2015).
  - (18) D.M. Borsa, and D.O. Boerma: Hyperfine Interactions, 151, p.31 (2003).
  - (19) D. Caliari, and G. Timelli: IJMME, 1, p.1 (2015).
  - (20) 三吉克彦: はじめて学ぶ大学の無機化学, 化学同人, 京都, p.42 (1998).
  - (21) C.A. Geiger: Solid Solutions in Silicate and Oxide Systems 3, Eötvös University Press, Budapest, p.121 (2001).
  - (22) 井垣健三: 日本金属学会会報, 2, 7, p.359 (1963).
  - (23) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell Univ. Press., New York (1959).
  - (24) E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers: Surface Engineering, 3, 2, p.123 (1987).
  - (25) O.A. バニフ, 江南和幸, 長崎誠三, 西脇醇: 鉄合金状態図集, アグネ技術センター, 東京, p. 231 (2001).
  - (26) F.K. Naumann and G. Lanscheid: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 36, 9, p.677 (1965).

- (27) H. Du, M.A.J. Somers and J. Agren: Metallurgical and Materials Transaction A, 31A, p.195 (2000).
- (28)
- (29) B.J. Kooi, M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer: Metallurgical Transactions A, 21A, p.1055 (1990).
- (30) 沼田博雄, 西方篤, 春山志郎: 防食技術, 33, 2, p.103 (1984).
- (31) 目片守, 高木秀夫: 日本金属学会会報, 4, 6, p.379 (1965).
- (32) W. L. Roth: Acta Cryst., 13, p.146 (1960).
- (33) 桐山良一: 日本物理学会誌, 14, 2, p.59 (1959).
- (34) 松本晃一, 湯浅晃一, 中川精和: Electrochemistry, 67, 3, p.253 (1999).
- (35) 小浦延幸, 松澤秀則, 野木淳志, 井手本康, 松本太: 表面技術, 53, 11, p.759 (2002).
- (36) O.A. バニフ, 江南和幸, 長崎誠三, 西脇醇: 鉄合金状態図集, アグネ技術センター, 東京, p.231 (2001).
- (37) G.E. Totten, K. Funatani and L. Xie: Handbook of Metallurgical Process Design, CRC Press, New York, p.545 (2004).
- (38) M.J. Liberatore: Secondary Ion Mass Spectrometric Analysis of Oxygen Grain Boundary Diffusion in Magnesium-Oxide Bicrystals, PhD Thesis (1995).
- (39) S. Larose and B. Rapp: Rreview of low-temperature oxidation of carbon steels and low-alloy steels for use as high-level radioactive waste package materials, Report CNWRA97-003, San Antonio (1997).
- (40) 富士川尚男, 大塚伸夫: 日本化学会誌, 1, p.45 (1998).
- (41) 永田和宏, 佐多延博, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68, 13, p.1694 (1982).
- (42) 大石行理, 安藤健, 秋山雅英: 日本化学会誌, 9, p.1445 (1981).
- (43) M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer: Metallurgical Transactions A, 26A, p.57 (1997).
- (44) C. Wagner: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press, New York, p.69 (1952).
- (45) Y. Sun and T. Bell: Materials Science and Engineering A, 224, 1, p.33 (1997).
- (46) T. Katsura, B. Iwasaki, S. Kimura, and S. Akimoto: J. Chem. Phys., 47, p.4559 (1967).
- (47) M. Tabuchi, K. Ado, H. Kobayashi, I. Matsubara, H. Kageyama, M. Wakita, S. Tsutsui, S. Nasu, Y. Takeda, C. Masquelier, A. Hirano, R. Kanno: J. Solid State Chem., 141, 2, p.554 (1998).
- (48) J.C. Anderson, M. Schieber: J. Phys. Chem. Solids, 25, p.1838 (1964).



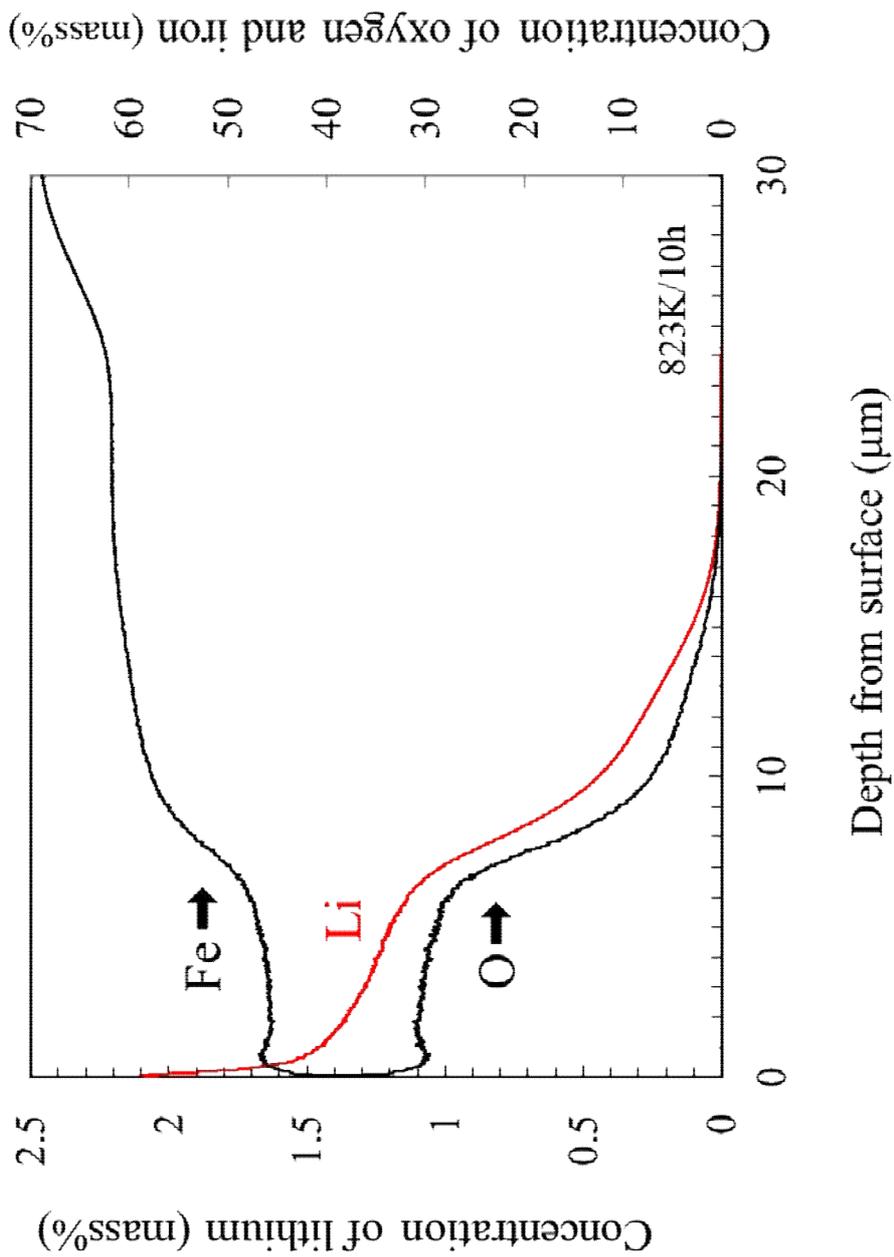
**Fig. 4-1** Optical micrographs of cross-sectional surface layer of Fe-0.4%C alloy oxy-nitrocarburized at 823 K for (a) 0.1 h, (b) 1.0 h and (c) 10 h. The arrows show grain boundary oxidation.



**Fig. 4-2** SE images of surface layer of Fe-0.4%C alloy oxy-nitrocarburized for 10 h.

**Table 4-1** EDS analysis of oxide and nitride from points a-d in Fig. 4-2.

		Element mass%	
a	C	1	
	O	26	
	Fe	73	
b	C	2	
	O	25	
	Fe	73	
c	C	2	
	O	23	
	Fe	75	
d	C	2	
	N	6	
	Fe	92	



**Fig. 4-3** Distribution of concentration for Li, O and Fe in Fe-0.4%C alloy oxy-nitrocarburized for 10 h, analyzed by GD-OES .

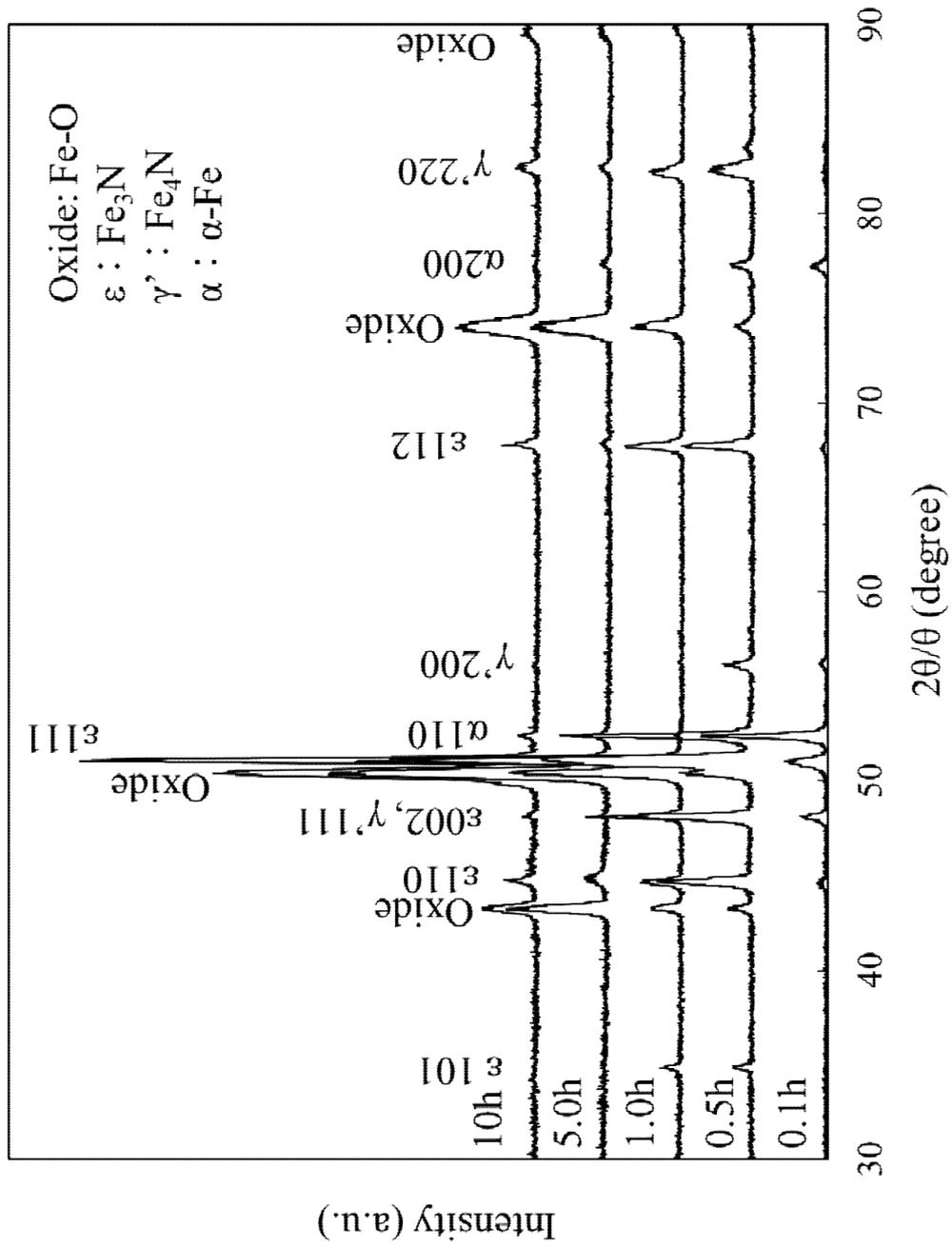


Fig. 4-4 X-ray diffraction patterns of surface layers oxy-nitrocarburized for each time.

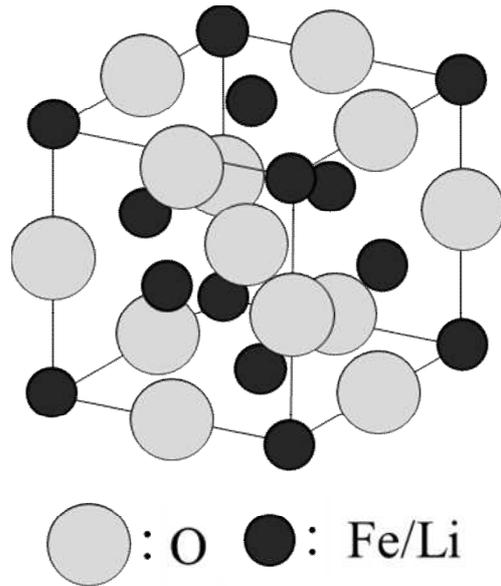


Fig. 4-5 Lattice structure of (Li, Fe)O.

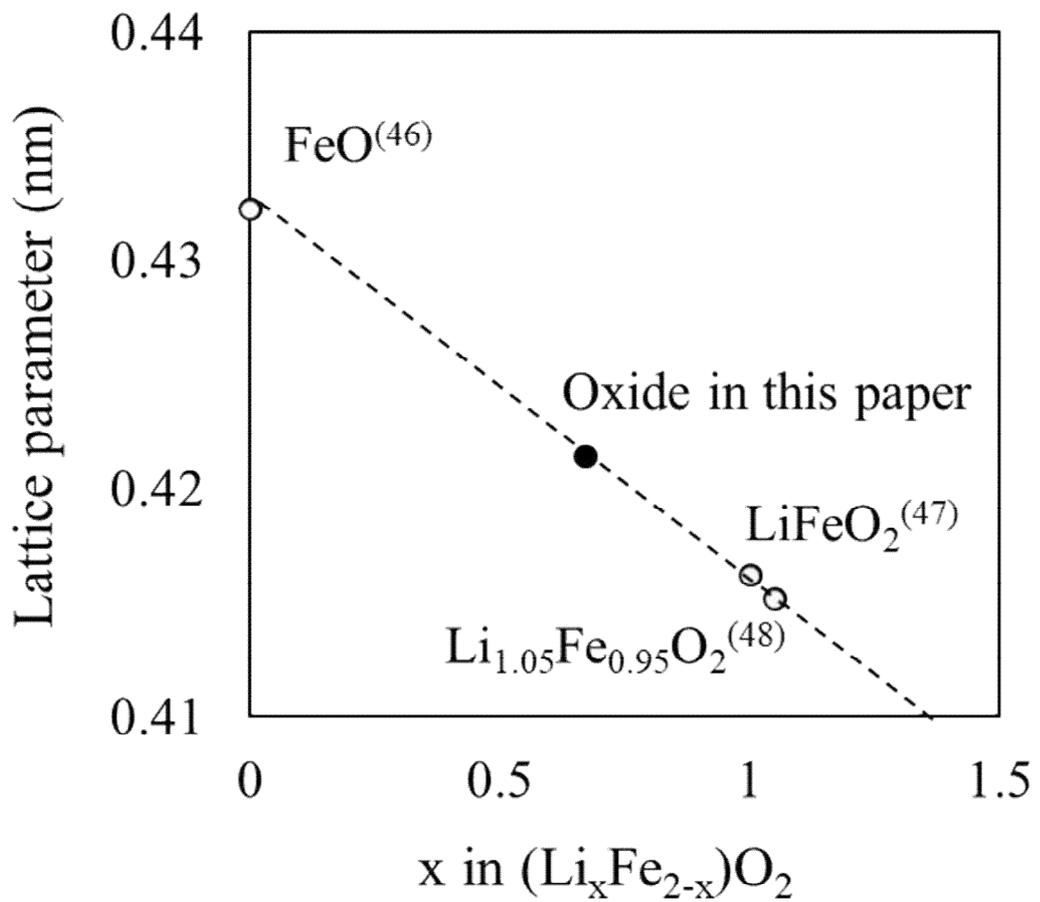
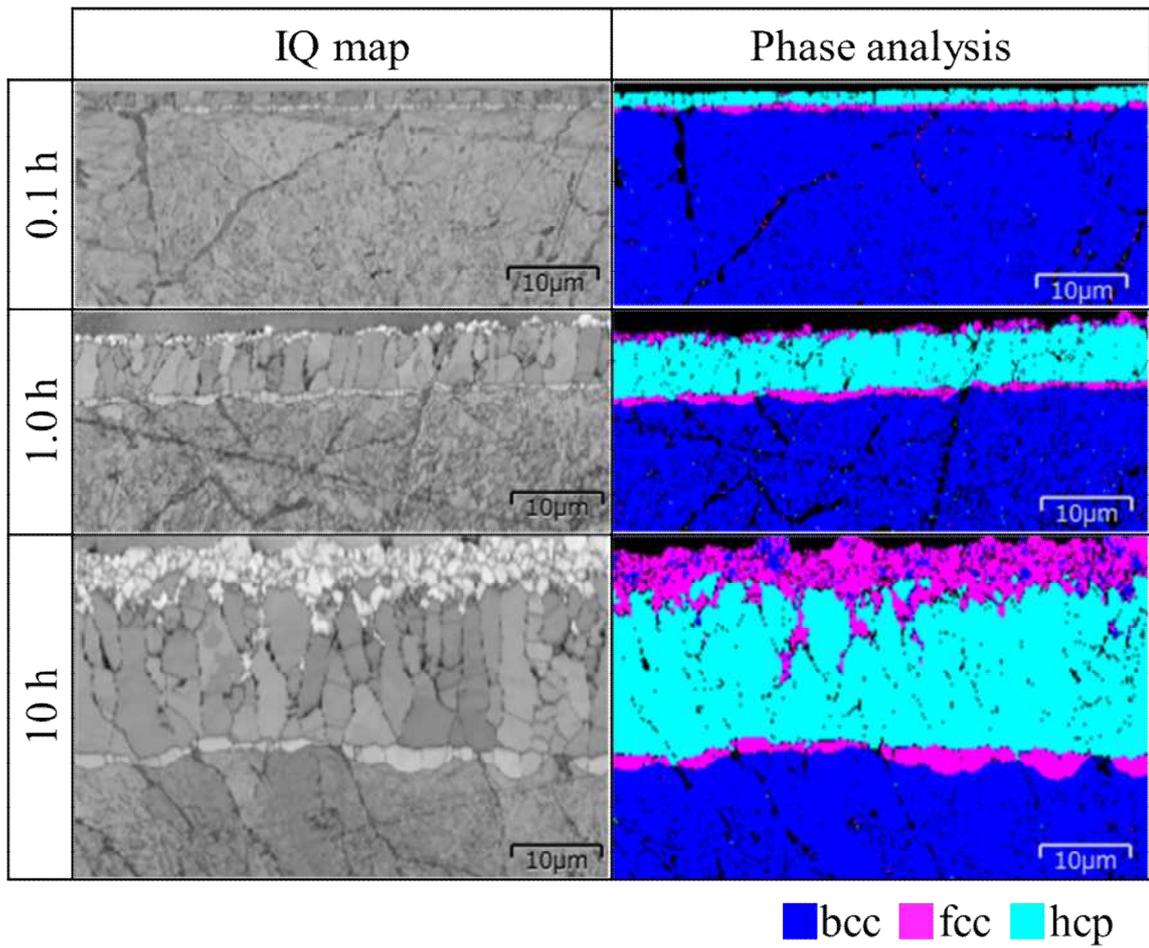


Fig. 4-6 Lattice parameter of  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ .



**Fig. 4-7** Image quality maps and phase analysis results of Fe-0.4%C alloy oxy-nitrocarburized for 0.1 h, 1.0 h and 10 h by EBSD analysis.

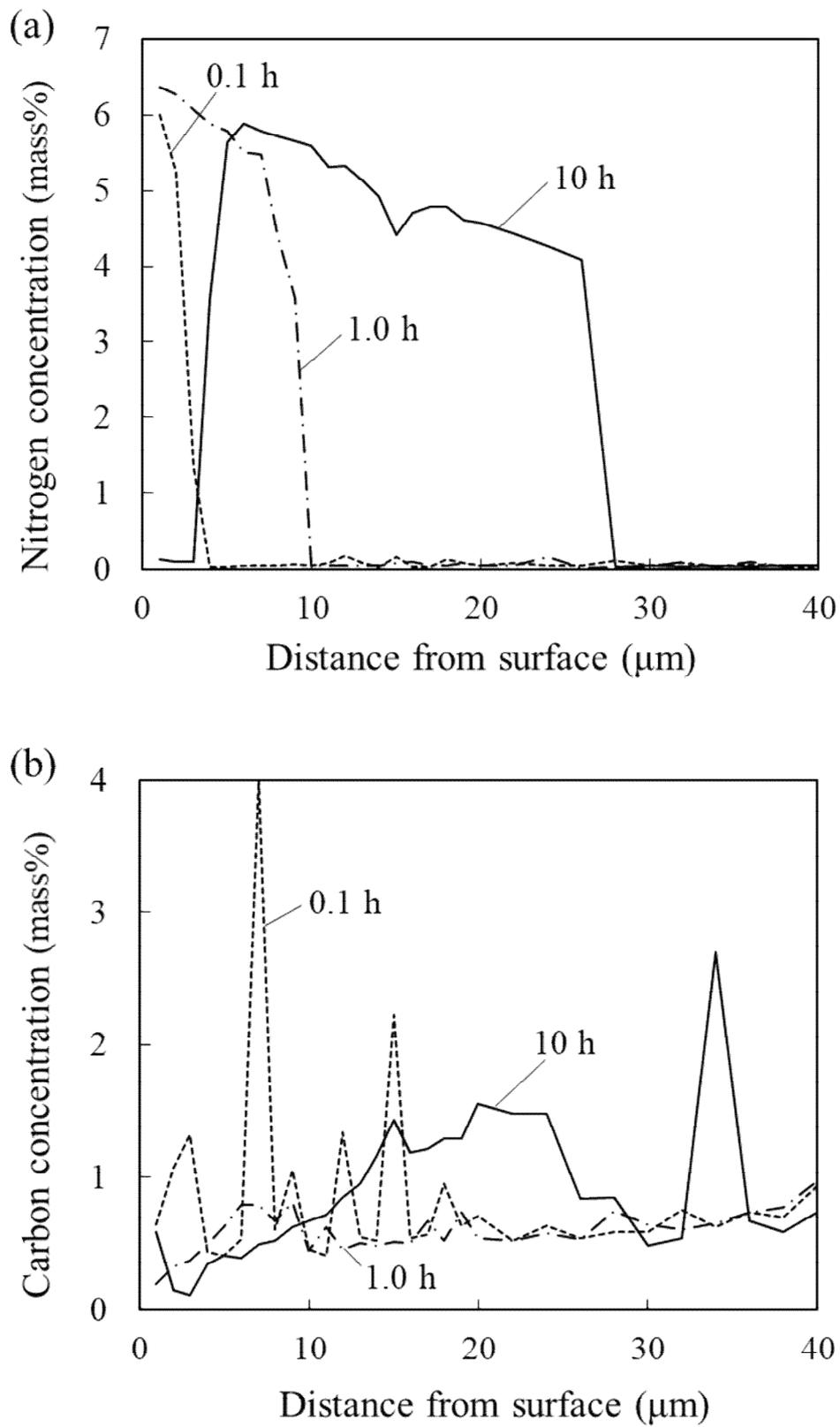
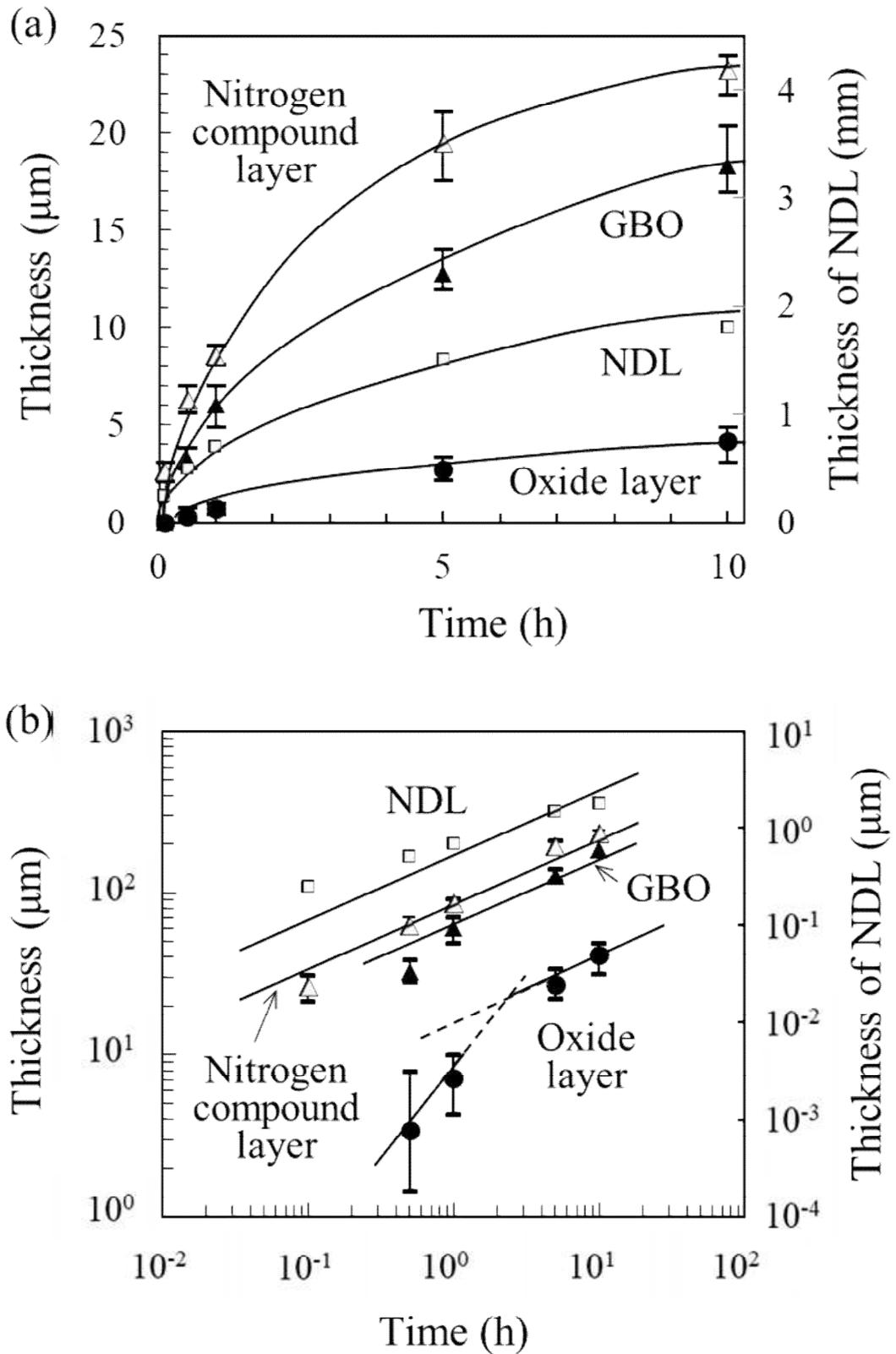


Fig. 4-8 Distribution of concentration of (a) nitrogen and (b) carbon in Fe-0.4%C alloy oxy-nitrocarburized for each times.



**Fig. 4-9** Change in thickness of oxide layer, nitrogen compound layer, grain boundary oxidation (GBO), and nitrogen diffusion layer (NDL) formed during oxy-nitrocarburizing at 823 K.

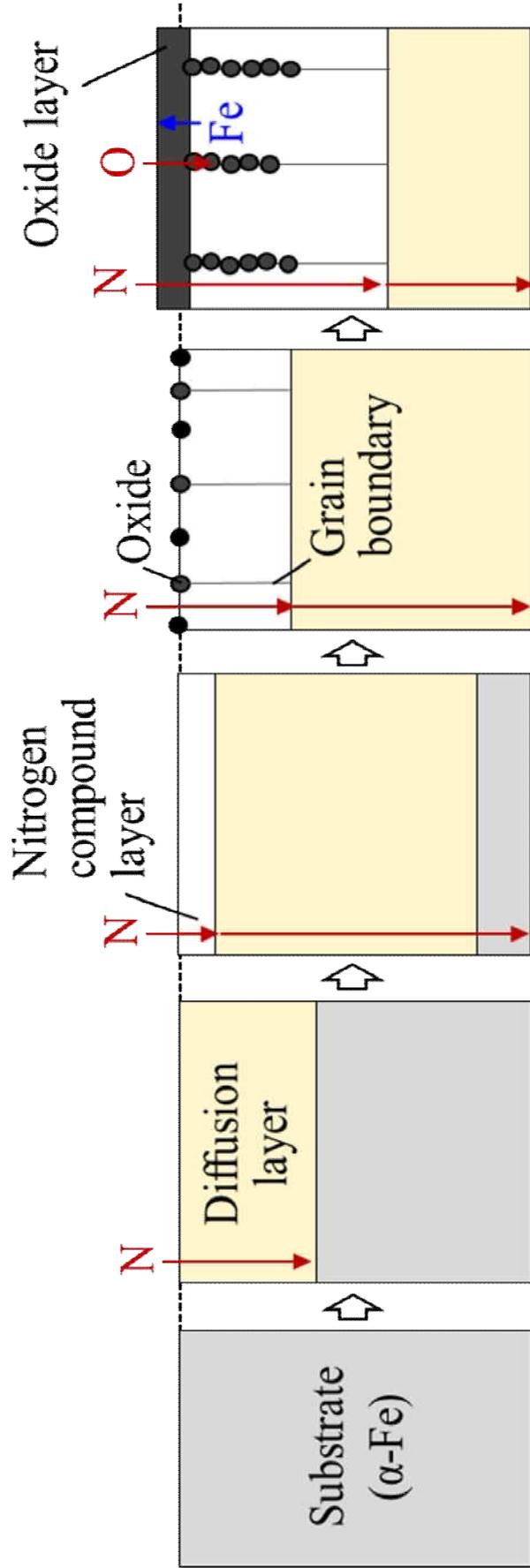


Fig. 4-11 Schematic diagram of the formation process of surface layers oxy-nitrocarburized.

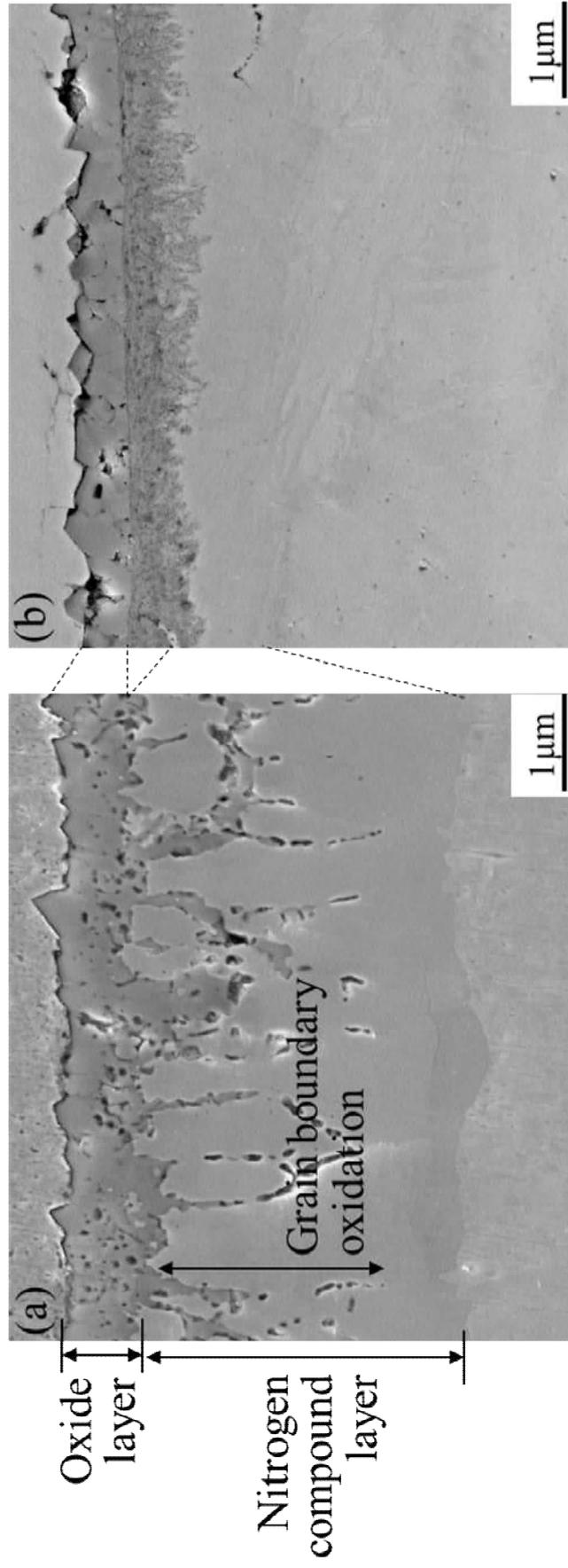


Fig. 4-12 Surface layers oxy-nitrocarburized in (a) Fe-0.4%C alloy and (b) SKD61.

## 第 5 章

Fe-0.4mass%C 合金の酸軟窒化  
組織に及ぼす合金元素の影響

## 5-1 緒言

第4章では、Fe-0.4%C 二元系合金を用いて、酸軟窒化処理により形成される表層組織と成長挙動を調べた。その結果、表面から酸化層、窒素化合物層および窒素拡散層が形成されるが、その酸化層は  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  からなる単層であり、酸化層の内層は形成されないことを明らかにした。したがって、SKD61 における酸化層内層の形成には母相に含まれる合金元素が強く影響することを指摘した。

窒化や軟窒化組織に及ぼす合金元素の影響は数多く報告されている<sup>(1)~(6)</sup>。窒化物形成元素である Si, Al, V, Cr または Mo を添加した場合、合金窒化物が析出することによって窒素拡散層が硬化し、窒素化合物層の厚さは減少する。軟窒化処理の場合、これらの挙動に対し Cr や Al の影響が大きいことが報告されている<sup>(1)(2)</sup>。一方で、窒化後に行う酸化処理についての報告<sup>(7)~(10)</sup>はあるが、その多くは耐食性や耐摩耗性を調べた研究であり、合金元素の酸化層組織に及ぼす影響を調べた研究は見当たらない。第1章で述べたように、SKD61 などの熱間工具鋼は、C, Si および Mn の他に、Cr, Mo および V を含有する。このような多元系の実用鋼における酸軟窒化により形成される組織は複雑である。そこで本章では、Fe-0.4%C 二元系合金に Si, Mn, Mo, Cr または V を単独に添加した三元系合金を用いて、塩浴酸軟窒化処理により形成される酸化層の内層に及ぼす合金元素の影響を明らかにすることを目的とした。

## 5-2 実験方法

試験片には、Fe-0.4 %C 合金をベースとして Si, Mn, Mo, Cr または V を単独で添加した三元系合金を用いた。それぞれの合金元素の影響を明らかにするため、添加量は SKD61 における含有量のほぼ平均値である約 2 %とした。いずれも Ar 雰囲気下でアーク溶解法にてボタン状に溶製した。これら合金は、以下 Si 合金や Mn 合金などと呼ぶ。ボタンインゴットは、各合金組成での  $A_3$  変態点以上となるよう、ベース合金、Si 合金および Cr 合金では 1123 K, Mo 合金は 1173 K, V 合金は 1123 K にて大気下で 1.0 h 均質化処理を施した。その後、第4章と同様の熱処理および塩浴酸軟窒化処理を施した。また、比較として、同様の熱処理および酸軟窒化処理を施した SKD61 を用いた。

組織観察には光学顕微鏡および FE-SEM を用いた。結晶構造は Co 管球を用いた XRD 測定により解析した。元素の濃度分布は EDX, WDX および GD-OES を用いて調べた。硬さ分布測定はマイクロビッカース硬さ試験機を用いて行った。その際、母相は荷重 300 gf, 酸軟窒化組織は荷重 100 gf にて測定した。

## 5-3 結果

### 5-3-1 表層組織に及ぼす合金元素 (Si, V, Cr, Mn, Mo) の影響

焼入温度の 1303 K では、V 合金では  $\gamma$ -Fe と VC の二相域、その他の合金では  $\gamma$  単相の領域である。Fig. 5-1 に焼戻し後の組織を示す。いずれの合金においても組織は焼戻しマルテンサイトであったが、Mn 合金では焼戻しマルテンサイト組織にフェライトが混在していた。Mn 合金の場合、Fe-C-Mn 三元系状態図において 873 K 近傍では  $\alpha$ -Fe と  $\gamma$ -Fe の二相域である<sup>(1)</sup>ため、Mn の濃化していた粒界にはフェライトが形成したと考えられる。旧  $\gamma$  粒径は Si を添加すると粗大化し、Cr を添加するとやや微細化するが、Mn, V または Mo を添加するとさらに微細化した。Si は炭化物を形成しにくい、Cr や Mn は  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C 中に固溶しやすく、母相中では (Fe,Cr)<sub>3</sub>C や (Fe,Mn)<sub>3</sub>C を形成する。一方、V および Mo は Mo<sub>2</sub>C および VC を形成するため、これら炭化物のピン止め効果により結晶粒が微細化したと思われる。

酸軟窒化後の組織は、各層が十分に成長していた 10 h 酸軟窒化材を用いて調べた。酸軟窒化した各合金の表層組織を Fig. 5-2 に示す。母相の組織は 10 h 酸軟窒化後もほとんど変わらなかった。合金元素の添加によらず、酸化層および窒素化合物層が形成されたが、その厚さや形態は異なっていた。各層の厚さは表面と平行に均一に形成された厚さとする。酸化層の成長は Si または Cr の添加により促進され、Mn の添加によりわずかに抑制される。しかし、V または Mo を添加しても酸化層の厚さほとんど変わらなかった。また、ほとんどの合金においては、ベース合金と同様、窒素化合物層の粒界に沿って酸化物が観察されたが、Si 合金では観察されなかった。窒素化合物層の成長は Cr の添加によって最も抑制され、次いで Si, Mn の順に抑制されたが、V や Mo の影響は小さかった。また、Si または Mo を添加した場合、窒素化合物層は粒界に沿って窒素拡散層に突き出したように成長していた。特に Si 添加の効果が顕著であった。

各合金の酸軟窒化後の硬さ分布を Fig. 5-3 に示す。すべての合金において、ベース合金に比べて酸軟窒化後の窒素拡散層の硬さは上昇した。合金元素が拡散してきた窒素と結合し合金窒化物が析出したため、硬さが向上したと考えられる。その硬化の程度は Cr の影響が最も大きい。ベース合金の場合、窒素拡散層に固溶した窒素は、窒化後の空冷中に  $\gamma'$  相として析出し粗大化するため、窒素拡散層の硬化は小さかった。V 合金では、ベース合金と同様、窒素化合物層近傍の窒素拡散層中には粗大な  $\gamma'$  相の析出がみられた。V は酸軟窒化前には VC として析出していたため、固溶 V 量が少なく、V 窒化物の析出量が少なかったためだと推察される。窒素拡散層の深さは Cr 添加によって最も浅く、次いで Si, Mn, Mo および V の順に浅くなり、窒素化合物層の厚さと同様の傾向であった。なお、V 合金や Mo 合金の高い芯部硬さは、焼戻しにおける合金炭化物の析出によるものと考えられる。

WDXによる窒素化合物層近傍の窒素および炭素の濃度分布を **Fig. 5-4** に示す。合金毎に酸化層および窒素化合物層の厚さが異なるため、酸化層と窒素化合物層との界面を深さゼロ位置とした。ベース合金における窒素化合物層中窒素濃度は表面側で高く、炭素濃度では母相側で高い濃度勾配をもっていた。Si または Cr を添加した場合、窒素濃度は減少し、表面側の炭素濃度が増加した。特に Si の添加によって、炭素濃度は大きく増加した。V を添加した場合も窒素濃度が減少し炭素濃度が増加したが、ほかの合金とは異なり、窒素は連続的な濃度勾配ではなかった。Mn または Mo を添加した場合、ベース合金と比べて窒素および炭素濃度は同等または減少していたが、その勾配は同様であった。また、Fe-C-N 状態図<sup>(12)</sup>より、窒素化合物層において酸化物が観察された近傍は  $\epsilon$  相であると考えられる。

酸軟窒化後の XRD プロファイルを **Fig. 5-5** に示す。すべての合金において、ベース合金と同様に  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>、Fe<sub>3</sub>N、Fe<sub>4</sub>N および  $\alpha$ -Fe のピークがみられた。酸化層は主に Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O であり、窒素化合物層は  $\epsilon$  および  $\gamma'$  相が混在した組織であることがわかった。ベース合金と比較し、Si、V または Cr の添加によって  $\gamma'$  相の割合が増加した。また、Cr の添加によって、 $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> のピークが高角にシフトしていた。Si 合金では、Fe<sub>3</sub>N のピークがブロードになっており、さらに (Li,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> のピークがみられた。(Li,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> は olivine であり、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> における鉄の一部がリチウムで置換された構造である。

合金元素がどの層に存在するのか調べるため、各合金の表面近傍について EDX を用いてポイント分析を行った。その結果、V、Mn または Mo を添加した場合、合金元素は酸化層には存在せず、窒素化合物層や窒素拡散層に存在していた。一方、Si または Cr を添加した場合、酸化層からも合金元素が検出された。

したがって、酸化層に着目すると、V、Mn または Mo の添加によってその厚さは異なるが、ベース合金と同様に Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O からなることがわかった。一方、Si や Cr を添加した場合、酸化層には合金元素が含まれることがわかった。そこで、Si および Cr を添加した場合に形成する酸化層の組織を調べるため、さらに詳細な解析を行った。

### 5-3-2 酸化層に及ぼす Si または Cr の影響

10 h 酸軟窒化した Si 合金および Cr 合金について、元素分布の測定を行った。**Fig. 5-6** に Si 合金、**Fig. 5-7** に Cr 合金の結果を示す。最表面の酸化層には合金元素が含まれておらず、その直下の酸化層には Si または Cr が検出された。酸化層はその形態および組成から二層に分けることができる。以降、合金元素を含まない最表面の酸化層を酸化層外層、その直下の合金元素を含む酸化層を酸化層内層と呼ぶ。Si は酸化層内層の全域で局在化傾向を示し、特に酸化層外層近傍の酸化層内層に濃化していた (**Fig. 5-6**)。この Si 濃化部では O および Fe も検出された。Cr 合金の場合、Cr は酸化層内層に均一に存在しており、Si のよう

な局所的な濃化はみられなかった。

**Fig. 5-8** に GD-OES による Li, O, Fe および Si または Cr の深さ方向の濃度分布を示す。N および C の濃度は、**Fig. 5-4** の WDX による分析値を用いた。表面から約 10  $\mu\text{m}$  位置に形成している酸化層外層および内層に着目すると、Li は表面から酸素と同様の深さまで存在しており、酸化層全体に Li が拡散していた。Si 合金では、O 濃度は酸化層外層に比べ、Si が濃化している酸化層内層の方が高く、Li 濃度もわずかではあるが酸化層外層近傍の酸化層内層の方が高かった。表面から約 3  $\mu\text{m}$  位置で Si が最も濃化し、それよりも表面側では Si の存在は確認できなかった。したがって、 $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  は酸化層内層に存在すると考えられる。一方、Cr 合金では酸化層外層と内層との間で明瞭な Li および O 濃度の違いはみられず、表面から傾斜的な濃度勾配であった。Cr 濃度に着目すると、表面から約 2  $\mu\text{m}$  の深さにおいて濃化がみられたが、酸化層内層と窒素化合物層で Cr 濃度に大きな差はみられなかった。この結果から、酸化層外層と内層の界面がおおよそその初期の表面であったと考えられる。

**Fig. 5-9** に、酸軟窒化時間にもなう酸化層外層、内層および窒素化合物層の厚さの変化を示す。層の厚さは 4 か所測定した内の最大値と最小値を同図中にエラーバーで示した。**Fig. 5-9(a)** に示す酸化層外層の成長について、Si 添加の場合、ベース合金とは異なり、初期の段階から傾き 1/2 の放物線則に従った。すなわち、Si 添加によって酸化物が形成されやすくなり、初期の段階から拡散が律速となり成長すると考えられる。一方、Cr 添加の場合、酸化層外層は形成までの潜伏期間が長く、1.0 h までは表面の反応が律速となり、傾きが 1 の直線則に従った。しかし、いったん酸化物が形成されると、その後の成長はベース合金と同様に拡散律速となると考えられる。**Fig. 5-9(b)** に示す酸化層内層の成長について、Si 添加した場合、0.1 h の初期の段階から放物線則に従う。しかし、Cr 添加した場合、直線則に従う。すなわち、Cr 合金における酸化層内層の成長は、酸化層外層と窒素化合物層との界面での反応が律速であると考えられる。**Fig. 5-9(c)** に示す窒素化合物層の成長について、Si または Cr の添加によって、成長は遅くなるが、ベース合金と同様、おおむね傾き 1/2 の放物線則に従い成長した。しかし、5.0 h 以上では傾き 1/2 の直線から外れ、その成長は遅くなった。

## 5-4 考察

### 5-4-1 窒素化合物層に及ぼす合金元素の影響

窒素化合物層の成長は Cr を添加した際に最も抑制され、次いで Si, Mn, V および Mo の順であった。窒素拡散層が明らかに硬化していた (**Fig. 5-3**) ことから、鉄窒化物より生成自由エネルギーが低い<sup>(13)</sup> $\text{CrN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$  または  $\text{VN}$  といった合金窒化物<sup>(14)</sup>が窒素拡散

層中に析出するため、窒素化合物層の成長が抑制されると推察される。また、Mn 含有鋼を窒化すると  $Mn_3N_2$  や  $Mn_6N_5$  等の Mn 窒化物が形成されることが報告されている<sup>(14)(15)</sup>。本実験においても Mn 合金の窒素拡散層中には Mn 窒化物が析出するが、Mn は窒化物の形成能が高くないため、窒素化合物層への影響は小さいと考えられる。

二元系合金において、合金元素の窒素との相互作用は、V, Cr, Si, Mo の順に小さいことが知られている<sup>(3)</sup>。相互作用が大きいほど合金窒化物として析出しやすい。しかし、本合金には 0.4 %の炭素が含まれており、酸軟窒化前には合金炭化物として析出している点を考慮する必要がある。V は酸軟窒化中に表面から拡散してきた窒素と結合し VN を形成するが、酸軟窒化前には VC として析出しているため  $\alpha$ -Fe に固溶している V の量は少ない。そのため、炭化物から窒化物になる過程が律速となり、窒素拡散層での VN の形成は少ないと考えられる。Mo についても同様に、酸軟窒化前には  $Mo_6C$  として析出しているため、窒素拡散層での  $Mo_2N$  の形成は少ないと推察される。したがって、合金元素が酸軟窒化前に合金炭化物として析出している場合、窒素化合物層の成長に大きな影響は与えないと考えられる。一方、Cr は  $\alpha$ -Fe や  $\theta$ - $Fe_3C$  に固溶しているため、酸軟窒化による窒素の内部への拡散にともない、比較的容易に合金窒化物を形成する。Si は  $\alpha$ -Fe 中に固溶しているため、Si 窒化物は形成されやすい。したがって、Cr および Si の添加により、窒素化合物層の成長が抑制されると考えられる。また、 $Si_3N_4$  および  $Mo_2N$  は  $\alpha$ -Fe 中に析出するときのひずみエネルギーが大きいことが知られている<sup>(3)</sup>。Fig. 5-2 において、窒素化合物層が窒素拡散層に突き出したように成長していたのは、Si および Mo 窒化物が析出すると周囲に発生したひずみエネルギーを緩和する方向に窒素化合物層が成長するためであると考えられる。この窒素化合物層の形態は Si や Mo, Al を含む鋼を窒化した際に観察されている<sup>(16)(17)</sup>。

窒素化合物層中の窒素や炭素の濃度は Si, Cr または V を添加した時に大きく変化し、Mn または Mo の影響は小さい (Fig. 5-4)。Si または Cr の添加により、窒素化合物層の窒素濃度が減少し炭素濃度が大きく増加するのは、窒素化合物層の  $\gamma'$  相の割合が増加することに起因すると考えられる。V および Mo などの強炭化物形成元素は、炭化物として安定に析出しているため窒化物になりにくく、窒素化合物層の相構造には大きく影響しない。一方、固容量が多い Si および Cr は窒化物を形成しやすく、その窒化物の周囲に過剰窒素が存在する<sup>(3)</sup>ため、母相近傍の窒素化合物層には  $\gamma'$  が形成すると考えられる。そこで、Si および Cr 合金について、ベース合金と比較し、表層組織の EBSD 解析を行った。結果を Fig. 5-10 に示す。Si または Cr の添加により、窒素化合物層中の  $\gamma'$  相の割合が増加した。823 K での  $\epsilon$  相における炭素の固溶限は約 3.8 %であるのに対し、 $\gamma'$  相においては約 0.2 %である<sup>(12)(18)</sup>。窒素化合物層中の炭素の拡散係数は明らかになっていないが、 $\epsilon$  相中の方が  $\gamma'$  相中よりも速いことが知られている<sup>(19)</sup>。したがって、 $\gamma'$  相が厚くなると、炭素が  $\epsilon$  相中に

濃化すると考えられる。ε相中に炭素が最も濃化していた Si 合金について、Si は鋼中では炭化物を形成しにくい元素であり、他の合金と比べると、Si 合金における固溶炭素量は高いと考えられる<sup>(20)</sup>。したがって、Si の添加により酸軟窒化前に α-Fe 中に固溶していた炭素量が増加するため、ε相の炭素濃度が高くなると考えられる。また、εのピークがブロードであった (Fig. 5-6) のは、ε相中での Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の析出による Fe<sub>3</sub>N のひずみに起因すると考えられる。V の場合、窒素化合物層中の窒素および炭素濃度が不連続的な勾配であった。窒素化合物層中で窒素濃度が増すにつれ VC からより熱力学的に安定な VN となる<sup>(21)</sup>と考えられ、これにともない析出物の周囲では窒素濃度が減少し炭素濃度が増加するためだと考えられる。Cr の場合、高濃度では CrN として窒素化合物層中に析出するが、鉄と原子半径が近いため、低濃度では ε-(Fe,Cr)<sub>2</sub>(N,C)<sub>1-y</sub>として Cr は ε相中に固溶する<sup>(3)</sup>。Fig. 5-11 に 0.1 h ~ 10 h 酸軟窒化した Cr 合金の XRD プロファイルを示す。酸化物のピークがみられた 1.0 h までは ε相のピークが低角側にピークシフトしているのがわかる。したがって、本条件において、Cr は窒素化合物層中に合金窒化物として析出しておらず、ε相中に固溶していると考えられる。SKD61 には Cr は約 5%含まれる。そのため、ε相中の固溶限を超えた Cr は CrN として析出すると考えられる。

#### 5-4-2 酸化層に及ぼす合金元素の影響

Fe-C 二元系合金においては、酸化層は単層構造であり、酸化層直下の ε相には、粒界に沿って酸化物が形成される。この粒界酸化物の形成は、酸素の拡散が ε相の粒内よりも粒界の方が速く<sup>(23)</sup>、粒界が優先的に酸化されることに起因すると考えられる。V、Mn および Mo を添加した場合も同様に、酸化層は単層構造である。しかし、Si または Cr を添加すると、SKD61 と同様、酸化層内層が形成される。また、窒素化合物層中の粒界酸化は抑制される。すなわち、ε相の粒界のみではなく、粒内も酸素が拡散しやすくなると考えられる。

酸化層外層は添加した合金元素の種類によらず、Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O からなるため、酸化層外層における酸素濃度に差異はほぼないと考えられる。したがって、酸化層内層の形成は、酸化層外層と窒素化合物層との界面での反応によるものであり、窒素化合物層の組織に依存すると考えられる。窒素化合物層は鉄窒化物に炭素が固溶した鉄炭窒化物である。しかし、Fig. 5-4(a)に示す窒素化合物層中の窒素濃度だけでは説明できず、鉄窒化物の結晶粒との相関はみられない。そこで、Fig. 5-4(b)に示す炭素濃度に着目すると、酸化層直下から 1 μm 深さまでの炭素濃度は、Si 添加により最も高くなり、Cr 添加によっても高くなる。V、Mn および Mo 添加した場合、炭素濃度は Fe-C 合金と同等以下である。したがって、Si または Cr の添加によって、酸化層近傍の ε相中の炭素濃度が増加するため、酸素は ε相の粒内を拡散しやすくなると考えられる。鉄窒化物中の窒素および炭素固溶量が増すと格子定数が

大きくなることわかっている<sup>(18)</sup>。炭素の原子半径は窒素のそれよりも大きいので、窒素の固容量が一定であれば、炭素の固容量にともない格子定数は大きくなると考えられる。また、Ebersbach ら<sup>(24)</sup>は  $\epsilon$  相に固溶している窒素と炭素の合計量のうちの炭素の割合と耐食性との関係を調べた。その結果、炭素濃度が 0.2%以上になると腐食電流密度が急激に上昇し、耐食性が低下することが示された。鉄窒化物中には、イオン結合、共有結合および金属結合が混在しており<sup>(25)</sup>、鉄はイオンとしても存在する<sup>(26)</sup>。すなわち、 $\epsilon$  相中の炭素濃度が高くなると  $\epsilon$  相中の鉄がイオン化しやすくなるためだと推察される。以上の理由から、 $\epsilon$  相中の炭素濃度が高くなると  $\epsilon$  相の粒内における酸素の拡散が促進されると考えられる。Si を添加すると、化合物層中の粒界における酸化物はほぼ観察されないのは、 $\epsilon$  相中の炭素濃度が約 2.2%と著しく高く、粒内と粒界が同時に酸化されることに起因すると考えられる。すなわち、酸素が表面側で消費され、内部まで拡散しないためである。しかし、この鉄窒化物中の酸素の拡散については、今後さらに考察する必要がある。

Si または Cr を添加する場合に形成される酸化層内層の組織について考察する。Si 合金の場合、酸素の内方拡散にともない、まず  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  および  $\text{SiO}_2$  が形成されると考えられる。823 K において  $\text{SiO}_2$  は  $\text{FeO}$  と反応し  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  を生成することが知られている<sup>(28)</sup>。本系においては  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が反応し、 $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  となると考えられる。すなわち、Si の添加によって、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  からなる酸化層外層の直下には  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中に  $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  が分散した酸化層内層が形成されると考えられる。Cr の場合、**Fig. 5-5** において  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  のピークが広角にシフトしており、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のピークはみられないことから、Cr は  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  に固溶していると考えられる。これは、**Fig. 5-7** において、酸化層内層で Cr の局所的な濃化はみられなかった結果と一致する。その結晶構造は  $\text{Li}_x(\text{Fe,Cr})_{1-x}\text{O}$  であると考えられる。この格子定数は  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  の格子定数よりも小さい。Cr<sup>3+</sup>の電気陰性度は Fe<sup>3+</sup>よりも小さい<sup>(29)</sup>ため、 $\text{Li}_x(\text{Fe,Cr})_{1-x}\text{O}$  の Cr が増すと、O<sup>2-</sup>とカチオンとの電気陰性度の差が大きくなる。すなわち、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  に Cr が固溶すると格子定数が小さくなるのは、共有結合よりも結合長の短いイオン結合性が増すためであると考えられる。Fe-Cr-O 状態図において、FeO、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  および両者が反応した  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  が酸化物として報告されている<sup>(30)</sup>。しかし、FeO 中に Cr が固溶した結晶構造は見当たらない。したがって、この Cr が  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中に固溶するのは Li の効果であると推察される。全体の電荷バランスから考えると、鉄は  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中で Fe<sup>3+</sup>として存在する。Cr<sup>3+</sup>のイオン半径は Fe<sup>3+</sup>と近いので、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  に固溶できると考えられる。Li を含む炭酸塩に Cr 含有鋼を浸漬させると、 $\text{LiCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  が形成されることが報告されている<sup>(31)</sup>。一方、Si は四価のイオンであるため、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  には固溶しないと考えられる。

Olivine 構造である  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  は、その結晶構造によって鉄の外方拡散を抑制することが知られており<sup>(32)</sup>、同様の構造である  $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  も鉄の外方拡散を妨げると考えられる。一方、

NaCl 型の  $\text{Li}_x(\text{Fe,Cr})_{1-x}\text{O}$  中では鉄が拡散できる。したがって、**Fig. 5-9(a)**に示すように、Si 添加の方が Cr 添加よりも酸化層外層の成長を抑制するのは、酸化層内層に分散している  $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  が鉄の外方拡散を抑制するためだと考えられる。また、**Fig. 5-10** の二層構造の酸化層の結晶粒に着目すると、酸化層外層の結晶粒は内層の結晶粒よりも大きい。酸化層外層の結晶粒が大きいのは、鉄の外方拡散の抑制にともないアノード溶解部が減少するためだと考えられる。**Fig. 5-9(c)**に示すように、Si または Cr の添加によって、10 h には窒素化合物層の成長速度がベース合金に比べて抑制される。第 4 章で示したように、ベース合金における窒素化合物層は窒素の内方拡散が律速となり成長する。したがって、Si または Cr の添加によって形成された酸化層内層が厚くなると、窒素の内方拡散を妨げると考えられる。以上の考察を基に、Si または Cr を添加した場合の表層組織の形成過程の模式図を、二元系合金と比較し **Fig. 5-12** に示す。第 2 章で示した酸軟窒化処理した SKD61 の窒素化合物層にボイドがみられなかったのは、酸化層内層によって窒素化合物層中の窒素が過飽和になりにくいためだと考えられる。

Si または Cr を添加したときの表層組織の成長挙動について、SKD61 鋼における表層組織と比較した。**Fig. 5-13** に(a)酸化層外層、(b)酸化層内層、(c)窒素化合物層および(d)窒素拡散層の経時変化を示す。この成長挙動から、SKD61 における酸化層外層および内層の成長は、Si の影響を強く受けていると考えられる。SKD61 の酸化層内層の成長は、Si 合金よりも速い。SKD61 の Si の添加量は約 1% であり、Si 合金よりも少ない。したがって、SKD61 の酸化層内層に分散している  $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  量は Si 合金よりも少なく、鉄が外方拡散しやすいためだと考えられる。また、SKD61 における窒素化合物層および窒素拡散層の成長は Cr の影響が大きいと考えられる。SKD61 の窒素化合物層および窒素拡散層の成長は、Cr 合金よりも遅い。SKD61 には Cr が約 5% 添加されており、本 Cr 合金 2% よりもはるかに多い。そのため、CrN の析出が促進されることに起因すると考えられる。したがって、本実験における酸化層に及ぼす合金元素の影響は、実用鋼においても同様に考えることができると推察される。

## 5-5 結言

Fe-0.4%C-2%M (M: Si, V, Cr, Mn, Mo) 三元系合金を用いて、塩浴酸軟窒化により形成される酸化層の内層に及ぼす合金元素の影響を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

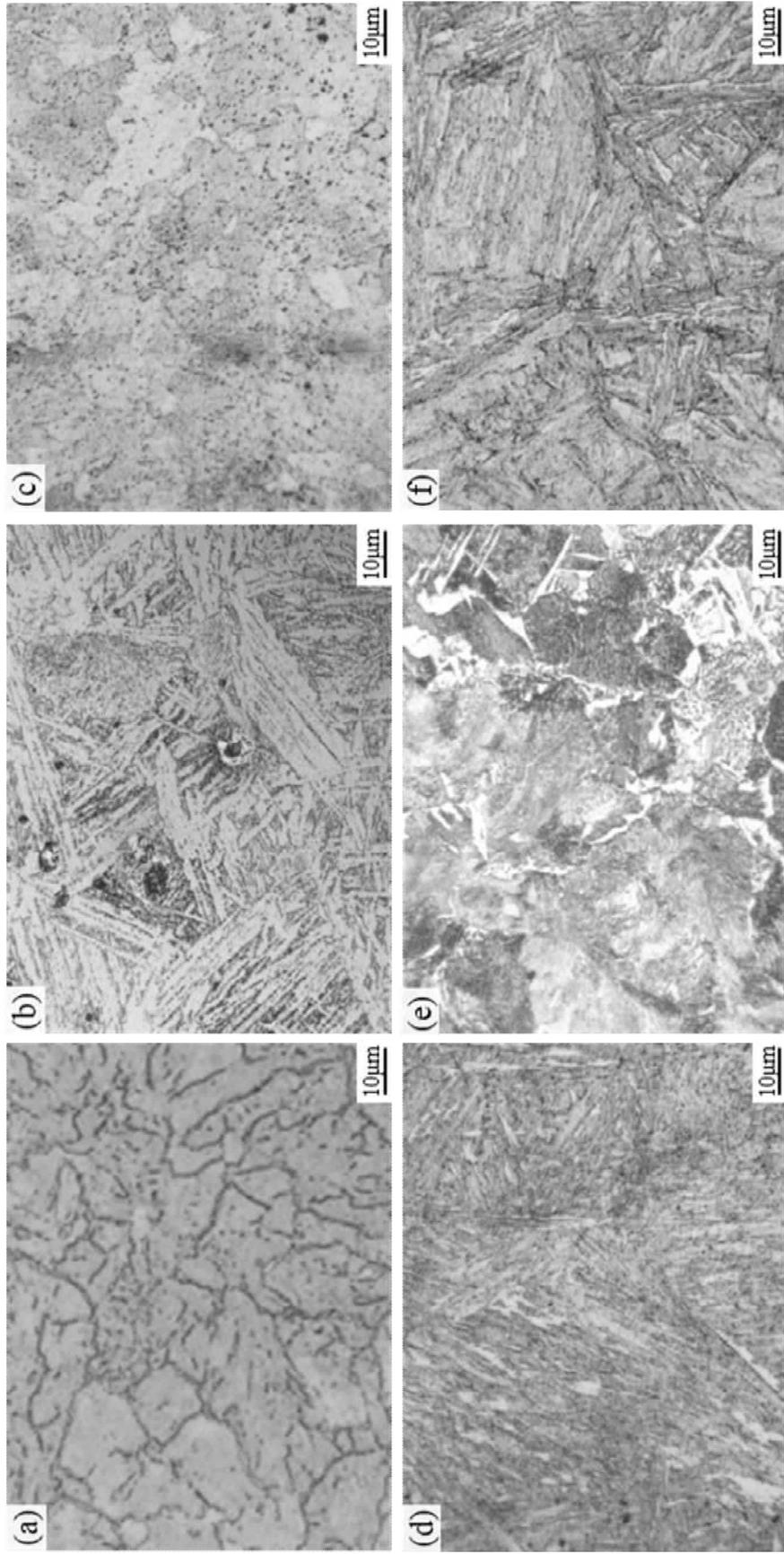
- 1) いずれの元素添加においても、表層組織の構成は、酸化層、窒素化合物層、窒素拡散層となり
- 2) V, Mn または Mo を添加すると、酸化層は二元系合金と同様の単層構造であるが、Si または Cr を添加すると、二層構造の酸化層が形成される。

- 3) いずれも酸化層の外層はリチウムが固溶した FeO であるが, Si 添加により FeO 中に  $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  が分散した内層, Cr の添加により FeO に Cr が固溶した内層が形成される.
- 4) 酸化層内層の形成の有無は, 合金元素と酸素との結合エネルギーの大小に起因する.
- 5) 窒素化合物層中にボイドは生成されず, これは酸化層の内層が窒素の内方拡散を抑制するためだと推察される.

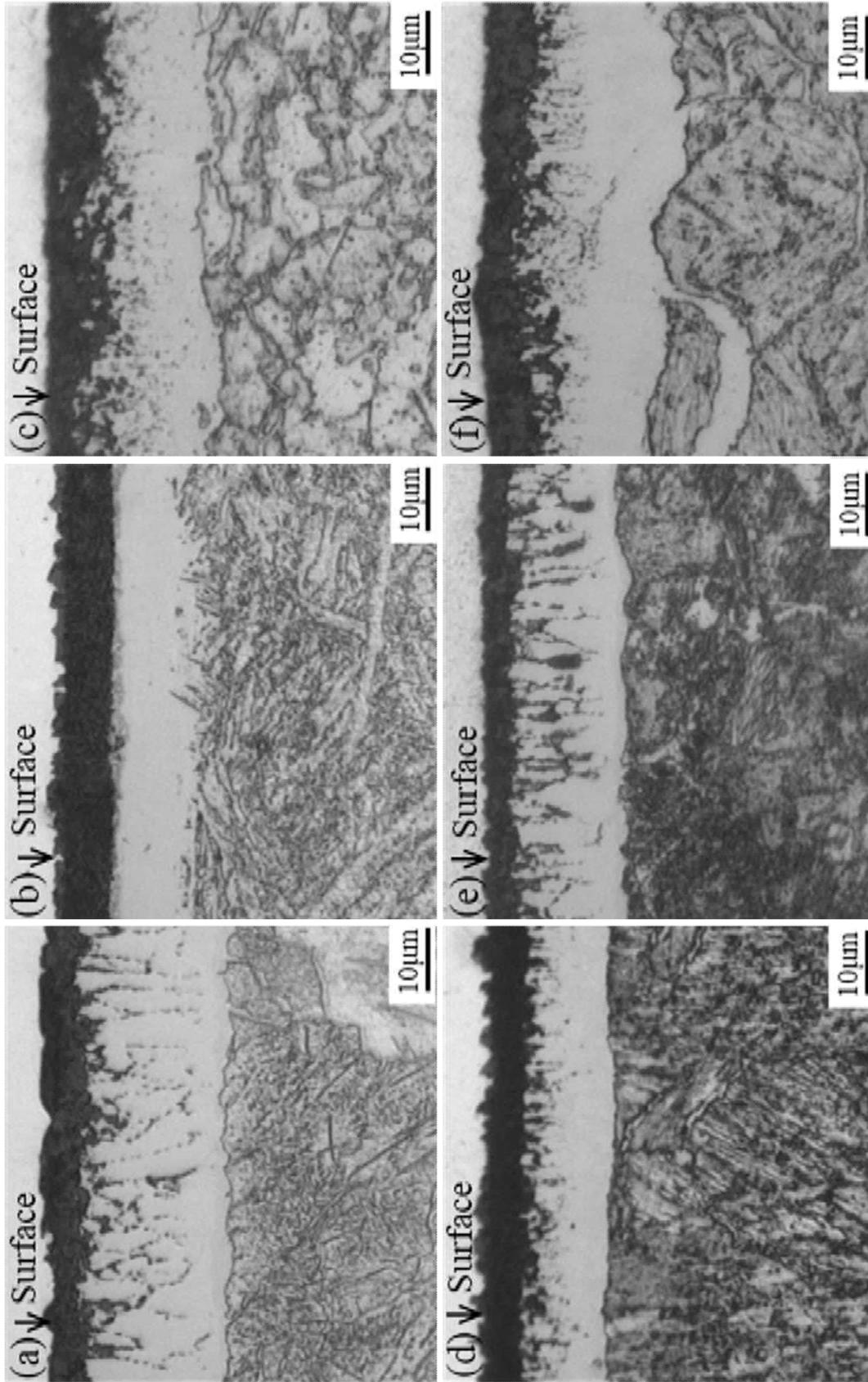
#### 参考文献

- (1) 高瀬孝夫: 日本金属学会会報, 14, p.99 (1975).
- (2) 磯川憲二, 渡辺敏幸: 熱処理, 15, p.133 (1975).
- (3) E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers: Thermochemical Surface Engineering of Steels, Elsevier, Cambridge, p.313 (2015).
- (4) 平岡泰, 井上幸一郎: 電気製鋼, 78, p.307 (2007).
- (5) 孟凡輝: フェライト鋼の窒化における表面組織制御に関する研究, 博士論文 (2015).
- (6) D. Liedtke, U. Baudis, J. Boßlet, U. Huchel, H. Klümper-Westkamp, W. Lerche and H.J. Spies: 鉄の窒化と軟窒化, アグネ技術センター, 東京, p.9 (2010).
- (7) P.C.J. Graat: The initial oxidation of iron and iron nitride, PhD. Thesis (1998).
- (8) X. Liu, M. Song, K. Mitsuishi, K. Firuya and H. Hashimoto: Journal of Electron Microscopy, 53 p.143 (2004).
- (9) 竹内栄一: 鉄と鋼, 73, p.242 (1987).
- (10) H. Shen and L. Wang: Journal of Alloys and Compounds, 806, p.1517 (2019).
- (11) H.H. Ehrenreich and F. Spaepen: Solid State Physics, Elsevier, London, 60, p.221 (2006).
- (12) H. Du: Journal of Phase Equilibria, 14, 6, p.682 (1993).
- (13) 日本金属学会編: 改訂4版金属データブック, 丸善, 東京, p.106 (2004).
- (14) Y. Tomio, S. Kitsuya, K. Oh-ishi, K. Hono, G. Miyamoto and T. Furuhashi: Metallurgical and Materials Transactions A 45, 1, p.239 (2014).
- (15) M. Goune, A. Redjaimia, T. Belmonte and H. Michel: Applied Crystallography, 36, p.103 (2003).
- (16) S.R. Meka and E.J. Mittemeijer: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 65, p.769 (2013).
- (17) 高瀬孝夫, 中村康彦, 住友誠, 喜多清, 苧野兵衛: 日本金属学会会報, 7, p.137 (1976).
- (18) F.K. Naumann and G. Lanscheid: Archiv für das Eisenhüttenwesen, 36, 9, p.677 (1965).
- (19) T. Woehle, A. Leineweber and E.J. Mittemeijer: Metallurgical and Materials Transactions A, 44, p.2548 (2013).
- (20) 藤田英一, 小野寛, 井口征夫: 日本金属学会誌, 32, 4, p.328 (1968).
- (21) 沢村宏, 盛利貞: 鉄と鋼, 43, p.31 (1950).
- (22) 沼田博雄, 西方篤, 春山志郎: 防食技術, 33, 2, p.103 (1984).
- (23) 長倉繁麿: 日本結晶学会誌, 10, 302, p.302 (1968).

- (24) U. Ebersbach, S. Friedrich and T. Nghia: *Materials Science Forum*, 185, p.713 (1995).
- (25) M.J. Liberatore: *Secondary Ion Mass Spectrometric Analysis of Oxygen Grain Boundary Diffusion in Magnesium-Oxide Bicrystals*, Ph.D Thesis (1995).
- (26) 目片守, 高木秀夫: *日本金属学会会報*, 4, 6, p.379 (1965).
- (27) S.L. Rafael, R. Manory and J.H. Hensler: *Surface and Coatings Technology*, 71, p.112 (1995).
- (28) 箕輪晋, 山田守, 鳥居保良: *鉄と鋼*, 54, p.1203 (1968).
- (29) 日本化学会編: *化学便覧 基礎編II*, 丸善, 東京, p.589 (1984).
- (30) O.A. バニフ, 江南和幸, 長崎誠三, 西脇醇: *鉄合金状態図集*, アグネ技術センター, 東京, p.231 (2001).
- (31) P. Biedenkopf, M.M. Bischoff, M. Spiegel and H.J. Grabke: *Electrochemical Society Proceedings*, 97-4, p.386 (1997).
- (32) G. Artioli and I. Angelini: *Scientific methods and cultural heritage*, Oxford University Press, Oxford, p.337 (2010).



**Fig. 5-1** Microstructures of (a) Fe-0.4%C, (b) Fe-0.4%C-2%Si, (c) Fe-0.4%C-2%Cr, (d) Fe-0.4%C-2%V, (e) Fe-0.4%C-2%Mn, and (f) Fe-0.4%C-2%Mo alloys before oxy-nitrocarburizing.



**Fig. 5-2** Microstructures near the surface of (a) Fe-0.4%C, (b) Fe-0.4%C-2%Si, (c) Fe-0.4%C-2%V, (d) Fe-0.4%C-2%Cr, (e) Fe-0.4%C-2%Mn and (f) Fe-0.4%C-2%Mo alloys oxy-nitrocarburized for 10 h.

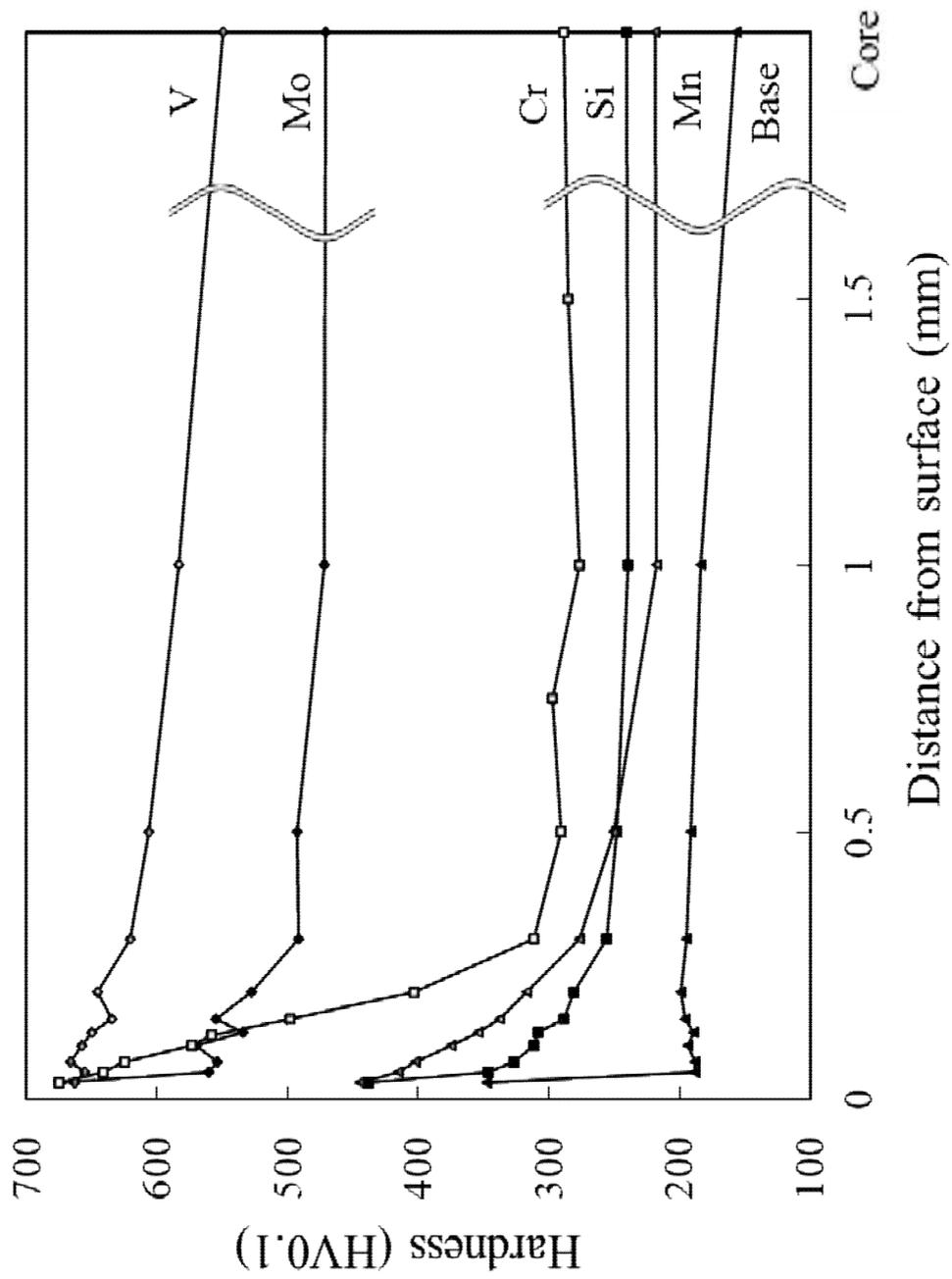
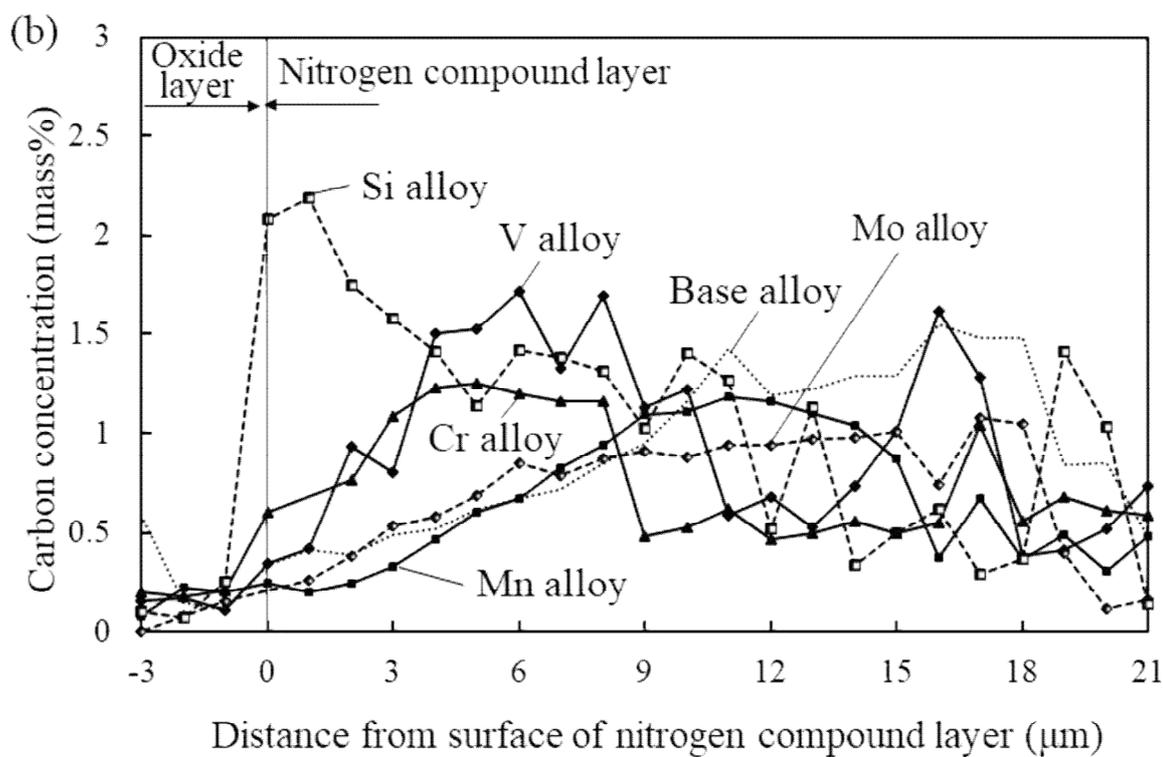
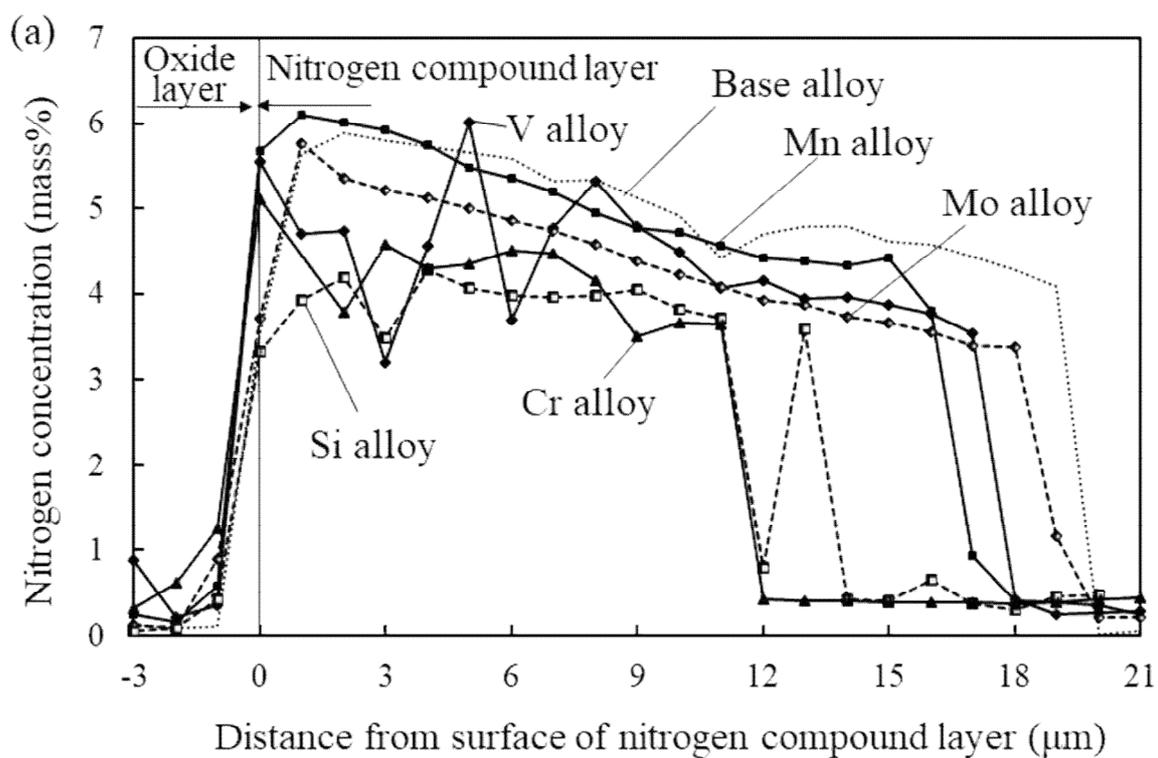


Fig. 5-3 Distribution of hardness of the alloys oxy-nitrocarburized for 10 h.



**Fig. 5-4** Distribution of concentration of (a) nitrogen and (b) carbon in the alloys oxy-nitrocarburized for 10 h.

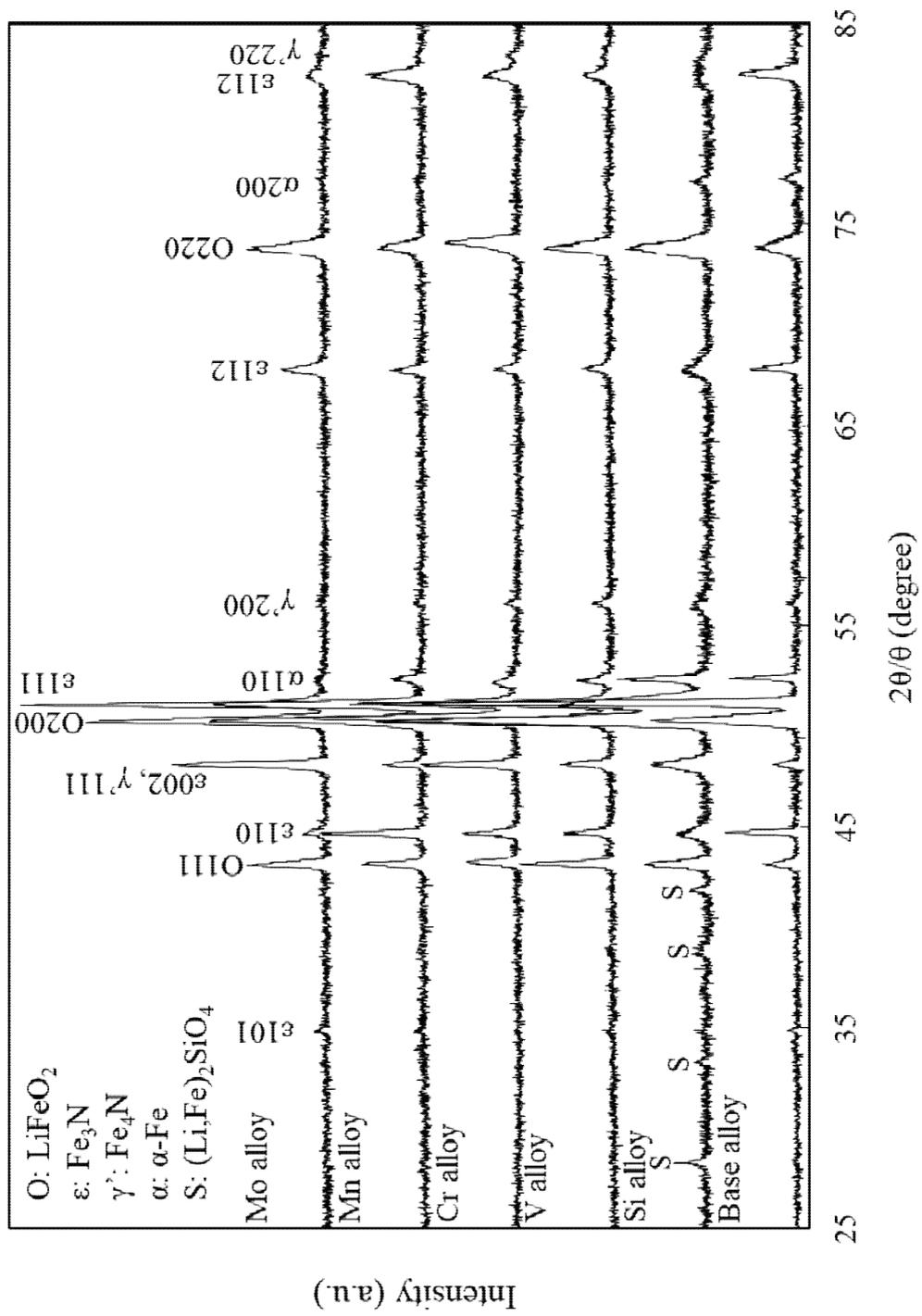
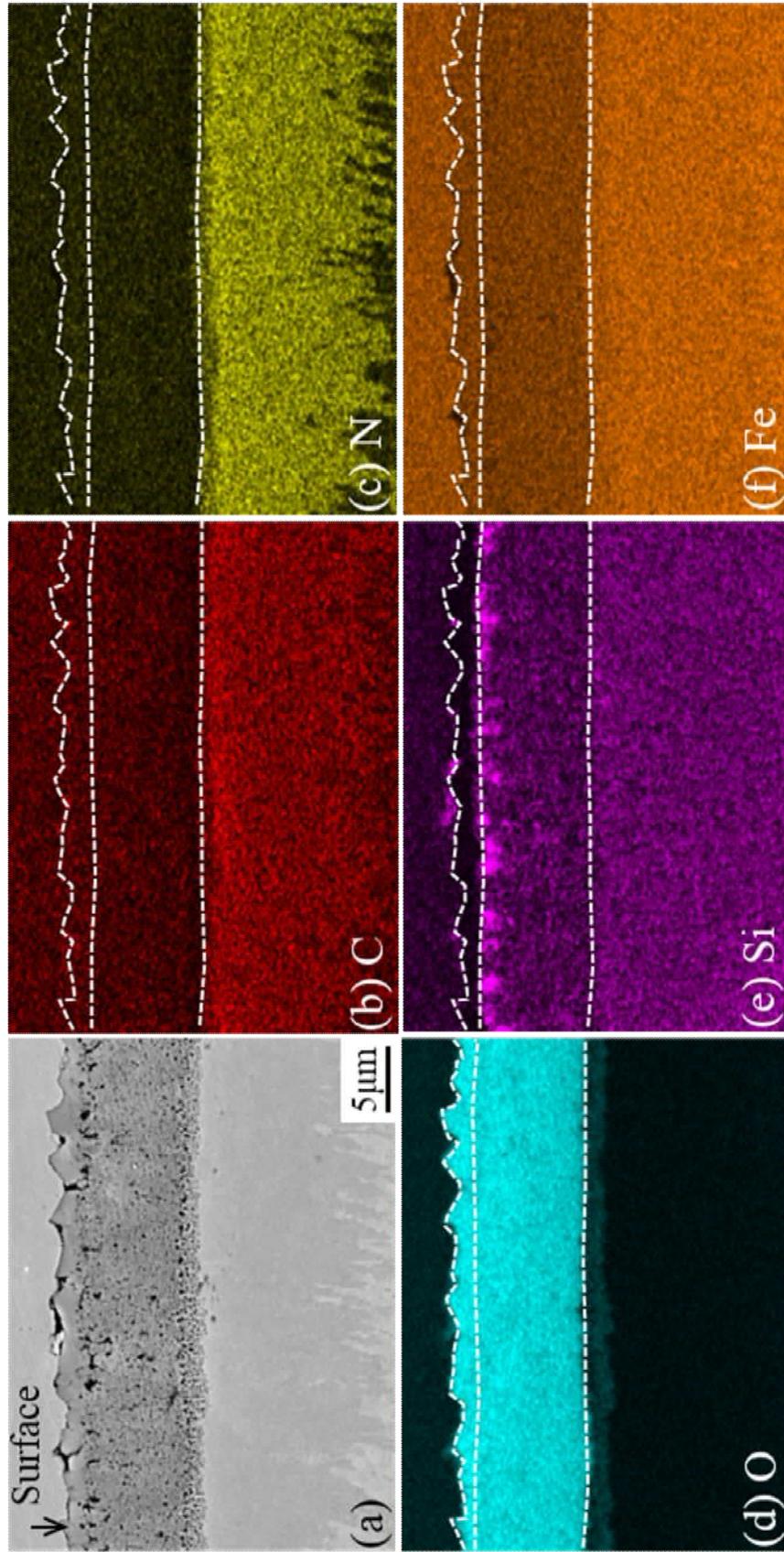
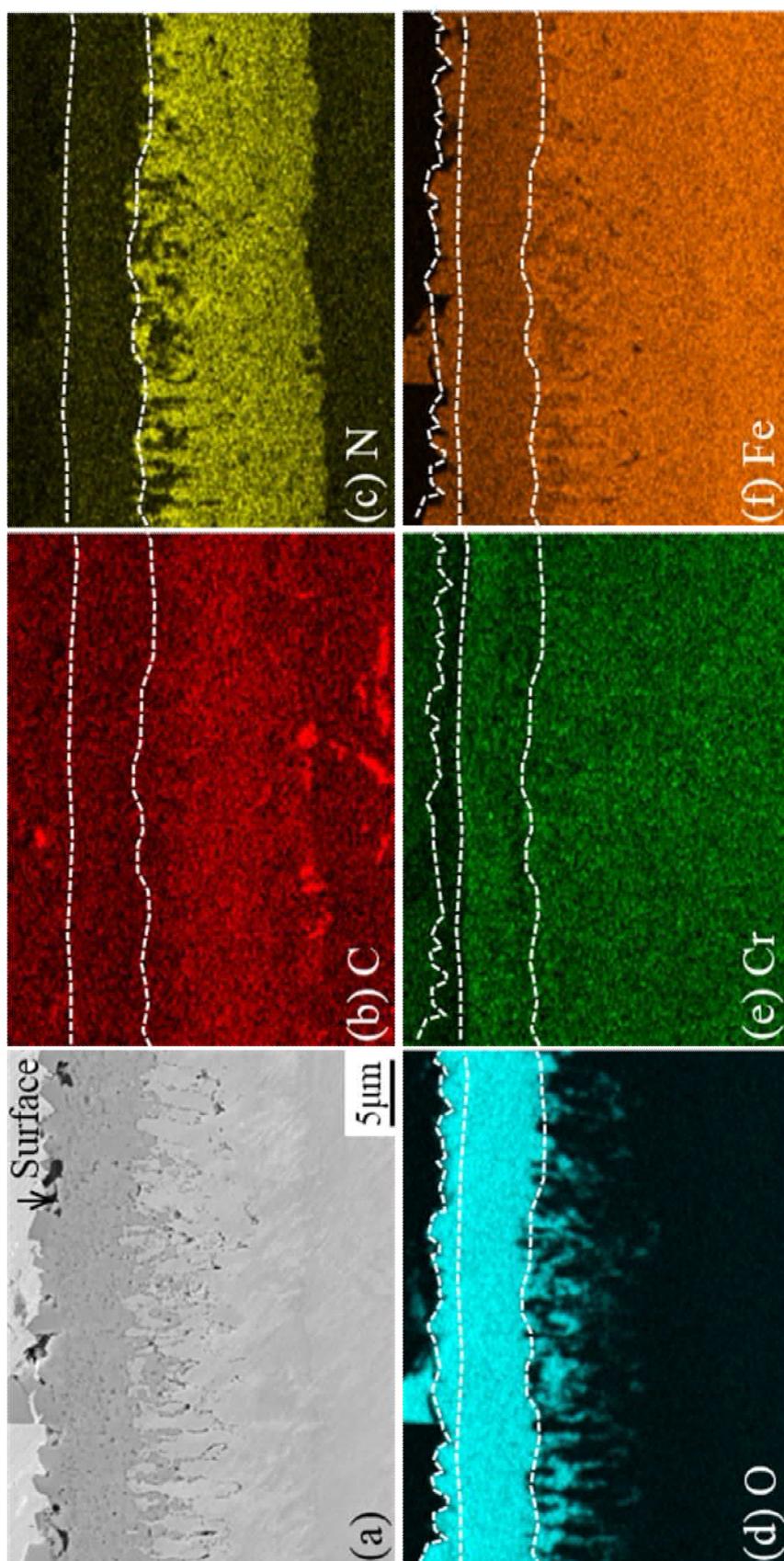


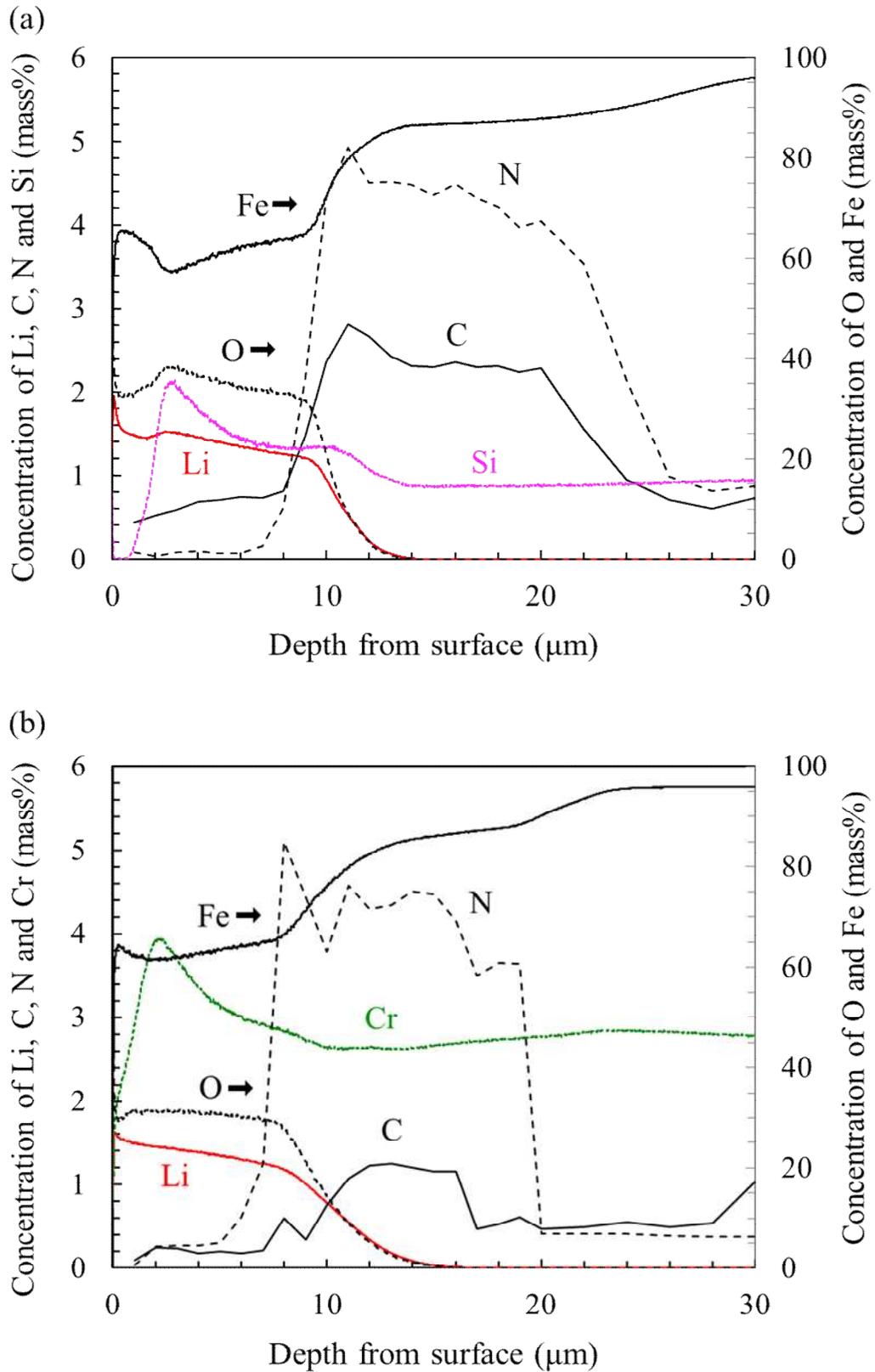
Fig. 5-5 XRD profiles of each alloy oxy-nitrocarburized for 10 h.



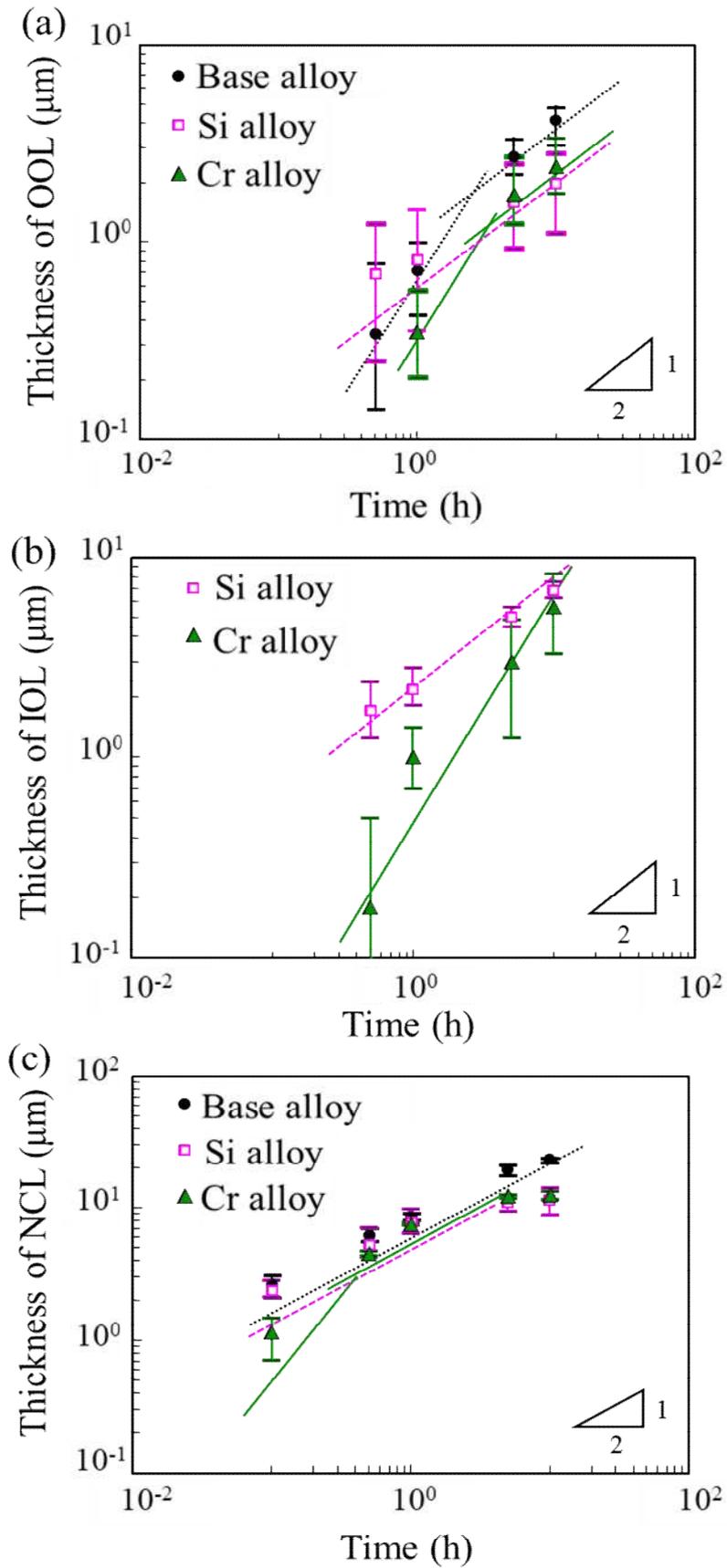
**Fig. 5-6** (a) SE image and (b)–(d) EDS maps of C, N, O, Si and Fe of Fe-0.4%C-2%Si alloy oxy-nitrocarburized for 10 h.



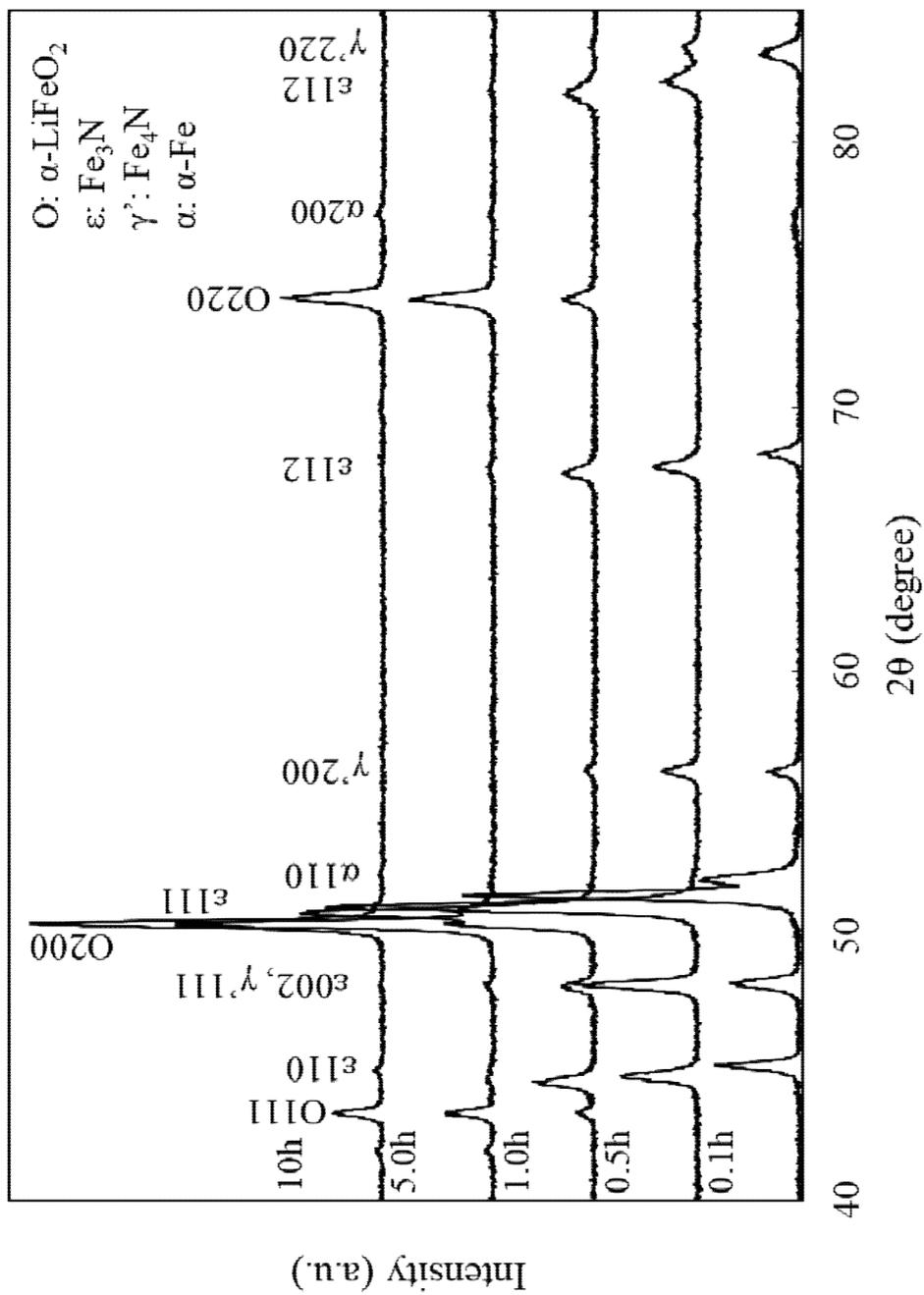
**Fig. 5-7** (a) SE image and (b)-(f) EDS maps of C, N, O, Cr and Fe of Fe-0.4%C-2%Cr alloy oxy-nitrocarburized for 10 h.



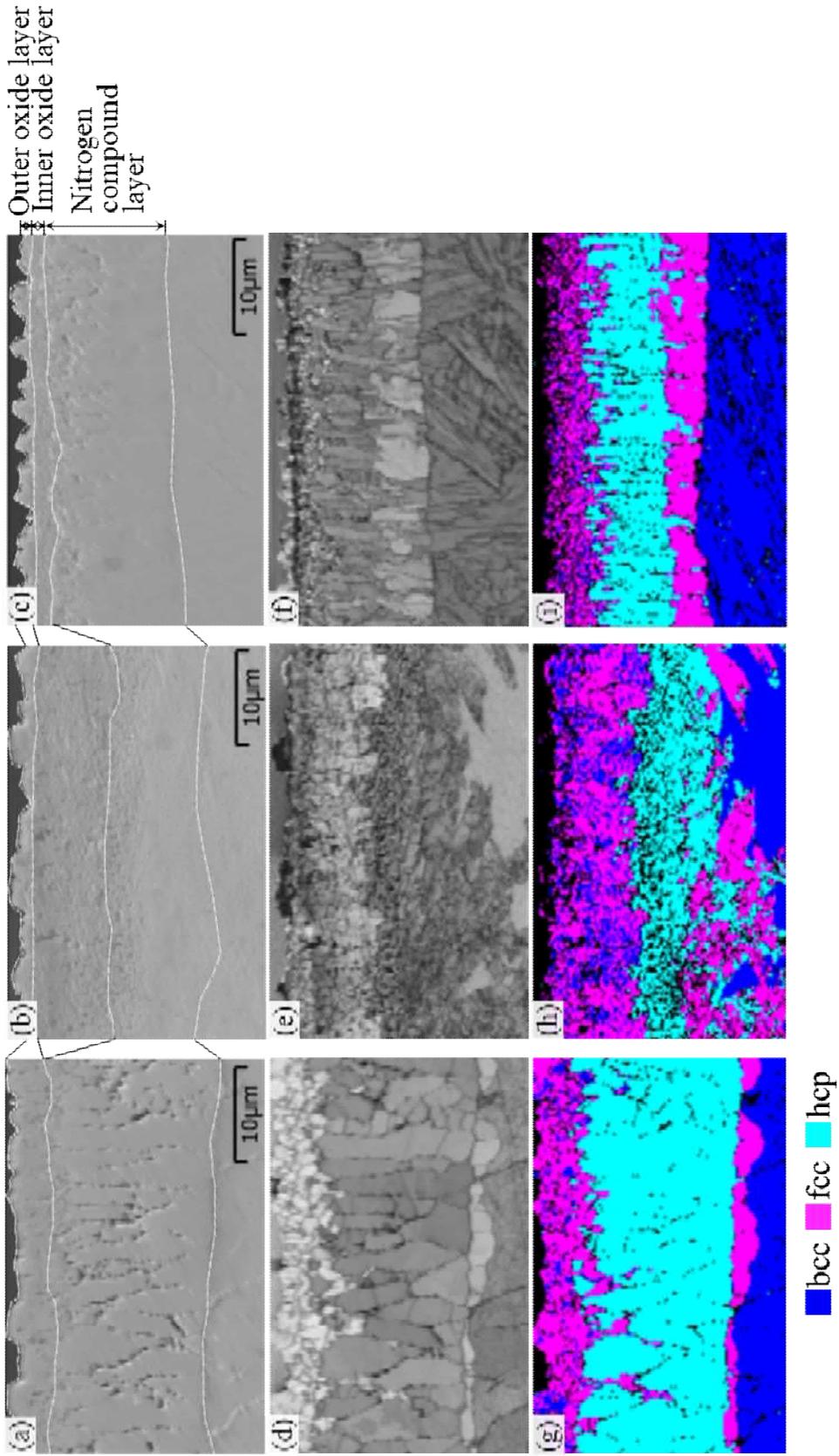
**Fig. 5-8** Distribution of concentration for Fe, O and Li elements of (a) Fe-0.4%C-2%Si alloy and (b) Fe-0.4%C-2%Cr alloy xoy-nitrocarburized for 10 h.



**Fig. 5-9** Change in thickness of outer oxide layer (OOL), inner oxide layer (IOL) and nitrogen compound layer (NCL) in Fe-0.4%C (Base), Fe-0.4%C-2%Si and Fe-0.4%C-2%Cr alloys during oxy-nitrocarburizing at 823 K.



**Fig. 5-10** XRD profiles of surface layers of Fe-0.4%C-2%Cr alloy oxy-nitrocarburized up to 10 h.



**Fig. 5-11** (a)-(c) SE images, (d)-(f) band contrasts and (g)-(i) phase maps of (a)(d)(g) Fe-0.4%C, (b)(e)(h) Fe-0.4%C-2%Si and (c)(f)(i) Fe-0.4%C-2%Cr alloys oxy-nitrocarburized for 10 h.

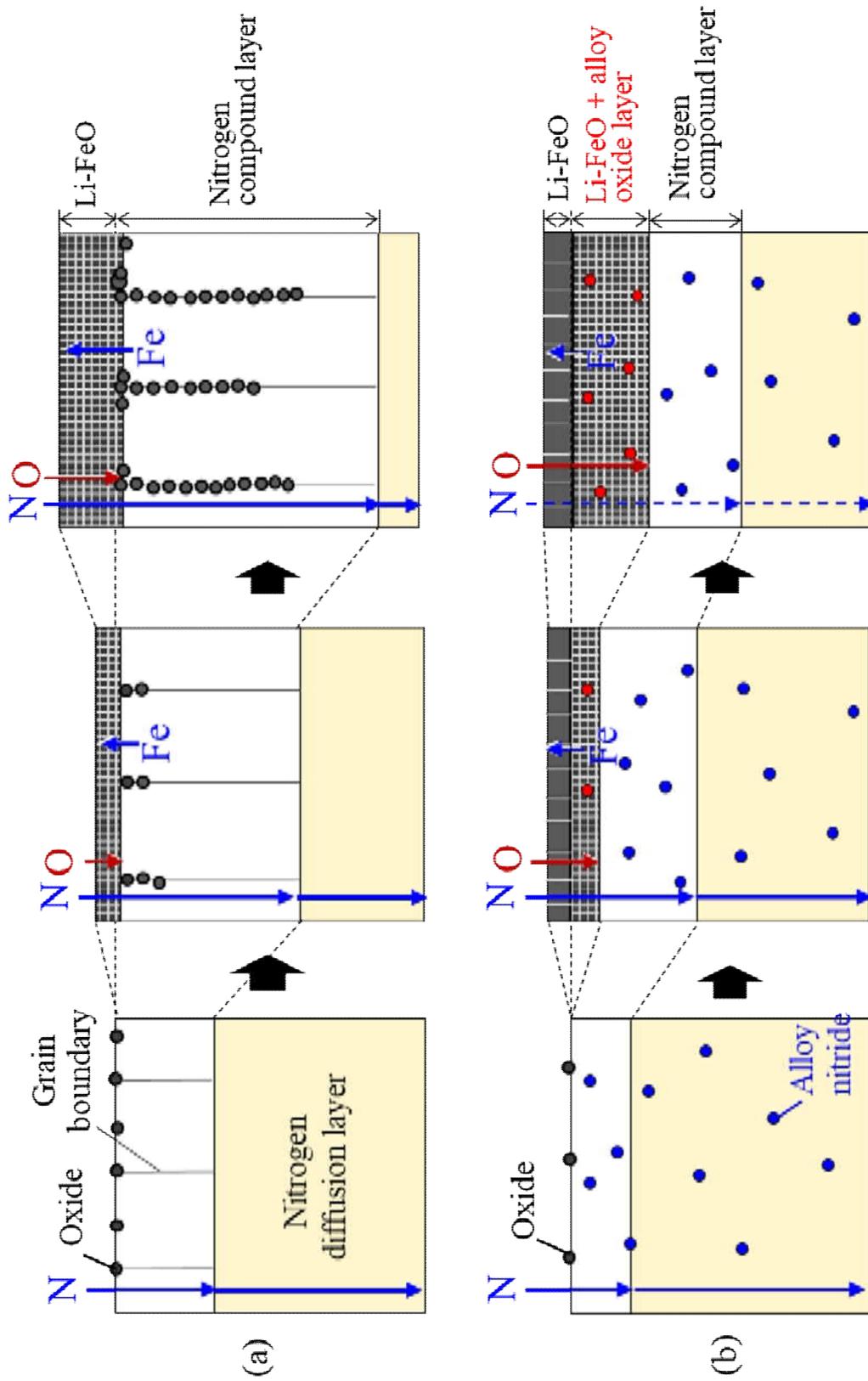
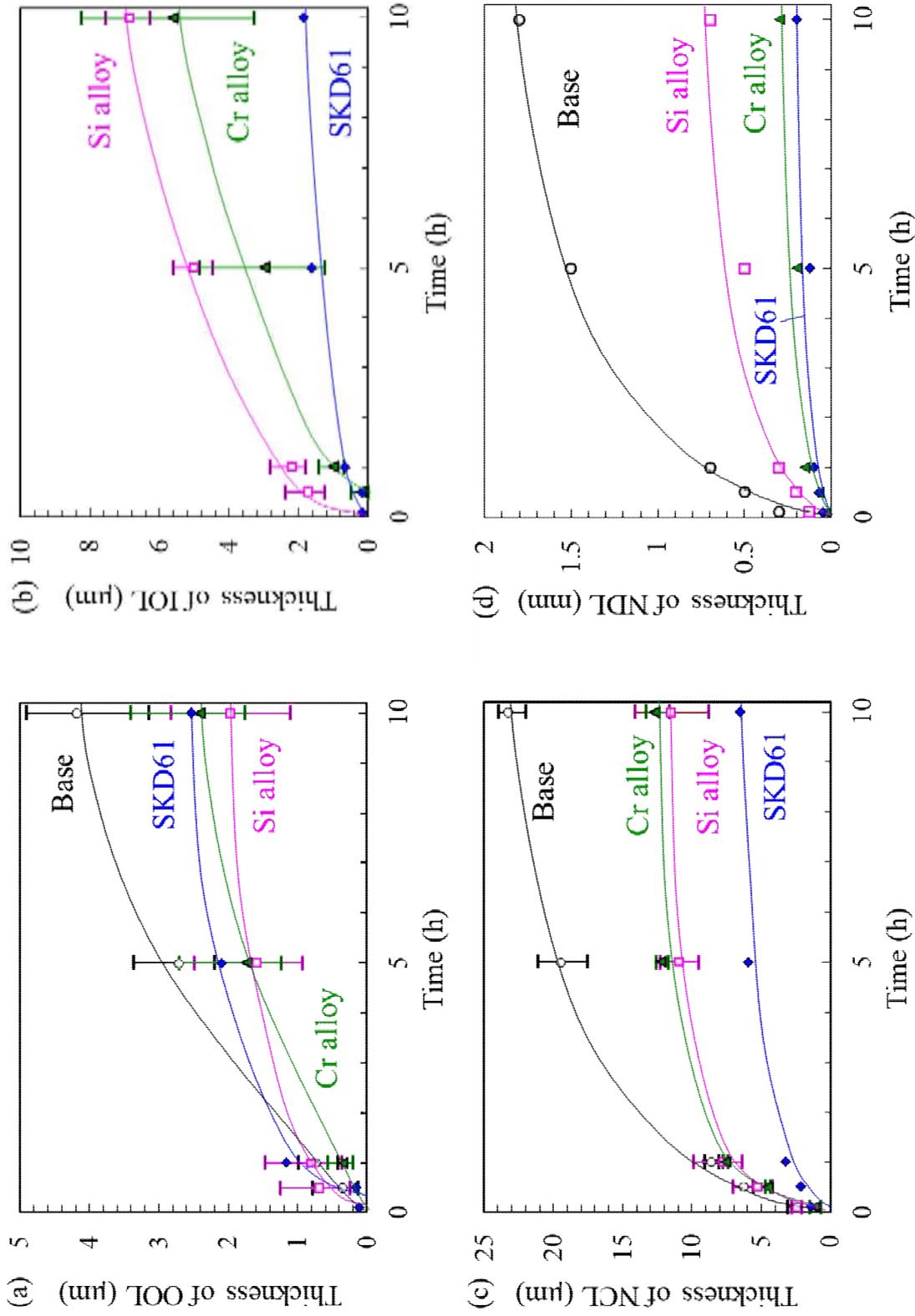


Fig. 5-12 Schematic diagrams of growth of surface microstructures of (a) Fe-0.4%C alloy and (b) Fe-0.4%C-2%Si/Cr oxy-nitrocarburized.



**Fig. 5-13** Change in thickness of (a) outer oxide layer (OOL), (b) inner oxide layer (IOL), (c) nitrogen compound layer (NCL) and (d) nitrogen diffusion layer (NDL) in Fe-0.4%C (Base), Fe-0.4%C-2%Si, Fe-0.4%C-2%Cr alloys and SKD61 during oxy-nitrocarburizing at 823 K.

## 第6章

# 金型の高性能化に向けた 表層組織設計手法

## 6-1 緒言

第2章および第3章では、熱間工具鋼のSKD61に酸軟窒化処理を施すと、外層と内層に分かれた酸化層が形成されること、厚い酸化層内層は耐摩耗性および耐アルミ溶損性を向上させることを示した。すなわち、Fig. 6-1に示す酸軟窒化組織によって金型が高性能化することが期待される。第4章および第5章では、その酸化層内層がSiおよびCrの添加により形成されることを見出した。Si添加の場合、リチウムが固溶したFeO中に $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$ が分散した酸化層、Cr添加の場合はリチウムおよびCrが固溶したFeOからなる酸化層内層が形成される。酸化層内層の形成は、 $\alpha\text{-Fe}$ 相中に固溶し、FeOおよび $\text{Fe}_3\text{N}$ よりも安定な酸化物および窒化物を形成し、炭化物の形成能が低い合金元素の添加が必要であることを示した。 $\alpha\text{-Fe}$ 相中に固溶し窒化物を形成する合金元素には、第5章で検討したSi, V, Cr, MnおよびMoの他に、Al, Ti, NbおよびTaがある<sup>(1)</sup>。この中で、FeOおよび $\text{Fe}_3\text{N}$ よりも熱力学的に安定な酸化物および窒化物を作る元素はAlおよびTiである<sup>(2)</sup>。Tiは炭化物の形成能が高く、Vよりも生成自由エネルギーは低い<sup>(1)</sup>。したがって、Tiを添加すると、熱処理時にTiCとして析出することが考えられる。一方、Alは炭化物を形成しにくい元素である。したがって、Alの添加により、SiおよびCrと同様、酸化層内層が形成されると予想される。

そこで、本章では、Fe-0.4%C二元系合金にSi, CrまたはAlを添加した三元系合金を用いて、酸化層内層に及ぼす合金添加量の影響とその耐摩耗性を明らかにすることを目的とする。また、これまでの知見から、金型の高性能化が期待される表層組織の設計手法を提案する。

## 6-2 実験方法

### 6-2-1 試験片作製

試験片は、Fe-0.4%C合金に、Siを1.2%~3%、AlまたはCrを1.2%~2%添加した三元系合金を用いた。これら合金は、以下1.2Si合金や2Si合金などとよぶ。いずれもAr雰囲気下でアーク溶解法にてボタン状に溶製した。その後、第4章と同様の熱処理および塩浴酸軟窒化処理を施した。比較として、Fe-0.4%C二元系合金（ベース合金）およびSKD61を用いた。組織観察には光学顕微鏡およびFE-SEMを用いた。結晶構造はCo管球を用いたXRD測定により解析した。元素の濃度分布はEDXを用いて調べた。硬さは、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて荷重3gfにて測定した。

### 6-2-2 摩擦摩耗試験条件

第2章と同様、基礎的な摩擦摩耗特性を明らかにする目的で、ボールオンディスク式摩

耗試験機を用いて、相手材にはアルミナ球を用いて摩耗試験を行った。荷重は 0.49 N、しゅう動速度は 0.1 m/s、回転半径は 3 mm、試験時間は 60 min とし、無潤滑下で行った。試験雰囲気は室温で相対湿度 34±18 %の範囲内にて行った。評価は、摩擦係数の推移およびレーザー顕微鏡を用いて測定した摩耗量により評価した。

## 6-3 結果

### 6-3-1 合金添加量にともなう表層組織の変化

Fig. 6-2 に 823 K で 10 h 酸軟窒化した 2Al 合金の表層組織を示す。最表面には酸化層が形成しており、その直下には窒素化合物層が形成していた。2Al 合金およびベース合金の XRD プロファイルを Fig. 6-3 に示す。 $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C)<sub>1-y</sub>、 $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>(N,C)<sub>1+z</sub> および Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O に由来するピークが検出され、Al を添加しても新たな相は検出されなかった。しかし、Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O に由来するピークは低角にシフトしていた。また、Al を添加すると、ベース合金と比べて、窒素化合物層中の  $\gamma'$  の割合が増え、 $\epsilon$  炭窒化物のピークはブロードになった。EDS を用いて、表層組織の元素の分布を測定した結果を Fig. 6-4 に示す。酸化層は二層化し、外層からは O および Fe、内層からは O および Fe に加え、Al が検出された。

Fig. 6-5 に合金元素の添加量にともなう酸化層外層、内層および窒素化合物層の厚さの変化を示す。比較として、ベース合金および SKD61 の値も示した。第 5 章で示したように、SKD61 の酸化層は Si、窒素化合物層は Cr の影響を強く受けている。そのため、酸化層の外層および内層における合金量は Si の含有量である 1.0 %、窒素化合物層における合金量は Cr 量の 5.3 %とした。Si または Cr の添加量を増やすと、酸化層の外層、内層および窒素化合物層の厚さは減少した。酸化層の外層の厚さに及ぼす合金添加量の影響は小さいが、内層の厚さに対しては大きく影響した。一方、Al の添加量を増やすと、酸化層の外層の厚さは変わらないが、内層の厚さは増加し、窒素化合物層の厚さはわずかに減少した。

### 6-3-2 摩擦摩耗試験結果

摩擦摩耗試験の結果、摩擦係数は摩耗量や摩耗深さとは相関がなく、摩擦係数に及ぼす合金元素の影響はみられなかった。Fig. 6-6 に 0.49 N で試験後の各試験片の摩耗量を示す。すべての三元系合金において、1.2%添加合金の摩耗量は小さいが、添加量を増やすと摩耗量は大きくなった。しかし、Si 合金については、3%添加合金においても摩耗量は他の合金ほど大きく低下しなかった。また、SKD61 と比べると、Si の添加量によらず、耐摩耗性が向上した。二層構造の酸化層をもつ合金について、酸化層の外層と内層を合わせた厚さと試験後の摩耗深さの関係を Fig. 6-7 に示す。本実験で用いた合金において、酸化層の外層はすべて Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O からなり、合金元素の添加量にともなう酸化層の外層の厚さの変化は内

層のそれよりも小さいことから、**Fig. 6-7** は酸化層の内層の厚さと摩耗深さとの関係とみることができると考えられる。すなわち、三元系合金の耐摩耗性は商用合金の SKD61 における耐摩耗性と同様に酸化層内層に起因し、Si および Cr の添加により形成される酸化層の内層が厚いほど、摩耗深さは浅いことがわかった。Si 合金の摩耗深さが最も浅いことから、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中に  $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  が分散した組織の酸化層は耐摩耗性に優れることが明らかとなった。しかし、Al の場合、酸化層内層が厚いほど摩耗が深い。すなわち、Al の添加により形成される酸化層内層は耐摩耗性を低下させると考えられる。

## 6-4 考察

### 6-4-1 酸化層に及ぼす合金添加量の影響

Al の添加によって、二層構造の酸化層が形成される。**Fig. 6-3** より、酸化層は NaCl 型の酸化物からなり、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が主体であると考えられる。このピークが低角にシフトしており、内層には Al が検出されたことから、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中に Al が固溶した結晶構造であると考えられる。三価のカチオンである  $\text{Al}^{3+}$  の電気陰性度は、 $\text{Fe}^{3+}$  よりも小さく  $\text{Li}^+$  よりも大きい<sup>(3)</sup>。 $\text{O}^{2-}$  とカチオンとの電気陰性度の差が大きくなると、イオン結合性が増加し、格子定数は減少する。 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  の Li が Al で置換される場合には格子定数は大きくなる。したがって、検出されたピークは  $(\text{Li,Al})_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  であると考えられる。アルミの酸化物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の生成自由エネルギーは  $\text{FeO}$  と比べて非常に小さいため<sup>(1)</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が酸化層内層に析出していることも考えられる。しかし、XRD 測定の結果から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が析出しているとしてもごくわずかであると推察される。したがって、Al の添加によって、外層は  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 、内層は  $(\text{Li,Al})_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  からなる酸化層が形成されると考えられる。また、 $\epsilon$  炭窒化物のピークはブロードになっていた。これは、 $\epsilon$  相中に  $\text{AlN}$  が析出し、周囲の  $\epsilon$  炭窒化物にひずみが発生したためだと考えられる。 $\alpha$ -Fe 中に固溶している Al は  $\text{AlN}$  として析出すると、その周囲にはひずみが発生することが知られている<sup>(4)</sup>。

**Fig. 6-5** より、Si および Cr 量が増加すると、酸化層外層の厚さは減少する。 $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  が分散した  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  または  $\text{Li}_x(\text{Fe,Cr})_{1-x}\text{O}$  からなる酸化層内層は鉄の外方拡散を抑制するためである。したがって、それら酸化層内層が厚くなるにつれて、酸化層外層が薄くなると考えられる。また、Si および Cr 量が増加すると、酸化層内層の厚さも減少する。それらの添加量が増すほど、酸素はより表面側で消費され、内部に拡散しないためと考えられる。それらの添加量のさらなる増加にともない、酸化層内層の厚さはある程度まで減少するが、その後はほとんど変わらないと考えられる。しかし、これらの添加量がごくわずかである場合、窒素化合物層の粒内の拡散が促進されないため、合金元素の内部酸化は起こるが、酸化層内層は形成されないと考えられる。

SKD61 に含まれる Si および Cr 量から層の厚さを推定すると、酸化層外層の厚さは 1%Si 添加時の結果とおおよそ一致し、窒素化合物層の厚さは 5%Cr 添加時の厚さとおおよそ一致する。しかし、酸化層内層の厚さは、Si 量から予想される厚さよりも著しく薄い。これは窒素化合物層の厚さおよび相構造が関係していると考えられる。これまでの知見から、酸化層内層は窒素化合物層の厚さ以上には成長しない。SKD61 において、窒素拡散層中では拡散してきた窒素が CrN などを形成するため、Si 合金と比べると窒素化合物層の成長は遅いためである。また、窒素化合物層における  $\epsilon$  相中の窒素および炭素濃度が増加すると、 $\epsilon$  相の酸化が促進されると考えられるが、SKD61 の  $\epsilon$  相におけるこれらの濃度は低いと考えられる。Cr 窒化物や、SKD61 に添加されている V および Mo が安定な炭化物を形成するためである。したがって、SKD61 における酸化層内層の厚さは、Si を単独で添加した結果と比べて薄くなると考えられる。

Al の場合、添加量が増加すると、酸化層の外層の厚さは変わらないが、内層は厚くなる。すなわち、Al の添加により形成する酸化層内層は鉄の外方拡散を抑制しないと考えられる。酸化層内層の結晶構造は  $(\text{Li,Al})_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  であり、Al の添加量によらず、この結晶中の鉄の割合は変わらないため、鉄の外方拡散には影響しないためだと考えられる。一方、Al の添加量とともに窒素化合物層の厚さは減少するが、酸化層内層の厚さは増加する。そこで、窒素化合物層の相構造に起因すると考え、1.2Al 合金および 2Al 合金の結晶構造を調べた。Fig. 6-8 に示すように、化合物層中の  $\epsilon$  相の割合は 1.2Al 合金よりも 2Al 合金の方が高い。すなわち、2Al 合金の方が窒素化合物層の粒内が酸化されやすいと推察される。そのため、Al の添加量の増加とともに窒素化合物層はわずかに薄くなるが、酸化層内層は厚くなると考えられる。

#### 6-4-2 摩擦摩耗特性に及ぼす酸化層の組織の影響

ベース合金の耐摩耗性は SKD61 のそれよりも高い。これは結晶粒の大きさに起因すると考えられる。第 2 章で、酸化層の外層の耐摩耗性が内層よりも低いのは、外層の結晶粒の方が大きいためであることを示した。したがって、同じ結晶構造であれば、結晶粒が微細である方が耐摩耗性は高いと考えられる。Si, Cr および Al を添加した場合、酸化層外層の結晶粒はベース合金の結晶粒よりも大きい。しかし、これら合金元素を 1.2%添加すると、ベース合金よりも耐摩耗性が向上することから、これら酸化層内層の耐摩耗性は  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  よりも高いと考えられる。この Si, Cr または Al の添加により形成される酸化層の内層は、それぞれ  $(\text{Li,Fe})_2\text{SiO}_4$  が分散した  $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ,  $\text{Li}_x(\text{Fe,Cr})_{1-x}\text{O}$  または  $(\text{Li,Al})_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  からなる組織である。この内層について、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて、荷重 3 gf にて圧痕試験<sup>(5)</sup>を行った。圧痕近傍の断面組織を Fig. 6-9 に示す。圧痕の大きさは 2Si 合金におい

て最も小さく、2Cr 合金において最も大きい。圧痕の大きさから、最も硬さの低い Cr 合金の酸化層内層においても、おおよそ 400 HV 以上の硬さであるとみられる。Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O の硬さは 300 HV 前後<sup>(6)</sup>であるため、酸化層の内層は Li<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O よりも硬さが高い。すなわち、Si または Cr 添加した酸化層内層の耐摩耗性が高いのは、その高い硬さに起因すると考えられる。Si 合金の場合、高い硬さに加え、酸化層内層には異なる結晶構造の酸化物が分散しているため、塑性変形しにくく摩耗が抑制されると考えられる。また、2Al 合金においては、圧痕の周囲にクラックが観察された。酸化層が圧痕の押し込みにもなう塑性変形に追従できないためであると考えられる。したがって、Al 添加により酸化層内層が脆性破壊しやすくなり、耐摩耗性が低下すると考えられる。

しかし、合金元素の添加量を増やすと、耐摩耗性は低下する。これには次の二つの理由が考えられる。一つは、添加量を増やすと、Si および Cr の場合、耐摩耗性に優れた酸化層内層が薄くなり、Al の場合、脆性破壊しやすい酸化層の内層が厚くなるためである。もう一つの理由は、酸化層外層の耐摩耗性に起因すると考えられる。添加量が増すほど、酸化層外層近傍の内層に合金元素が濃化するため、より両者の界面が明瞭になる。したがって、酸化層の外層と内層の界面を起点にはく離し摩耗しやすくなるためであると考えられる。

### 6-4-3 金型の高性能化に有効な表層組織設計

SKD61 の合金成分は、焼入れ焼戻しままの状態での金型として使用することを想定し設計されている<sup>(7)(8)</sup>。Si が約 1%，Cr が約 5.3%含まれており、Al は含まれていない。Si は耐軟化抵抗、Cr の添加は大物の金型の焼入れ性を向上させるために添加されている。そこで、これまでの知見を基に、金型の高性能化に向けた合金設計を検討する。母相の特性が大きく変わると金型としての使用が難しくなるため、SKD61 の合金設計を基本とする。これまでの知見から、**Fig. 6-1** に示す厚い酸化層内層をもつ酸軟窒化組織の形成には、Si の添加量の最適化が重要であることがわかった。耐摩耗性は Si 添加によって形成される酸化層の内層により向上し、厚いほど効果的である。Si の添加量が減少するほど酸化層内層は厚くなる。したがって、金型鋼における Si 量の低減により、金型のさらなる高性能化が期待される。SKD61 においては、含有する Si 量を 1%から半分程度の 0.5%にすると、酸化層内層の厚さは約 1.5 倍になる。また、第 2 章の結果から、酸化層内層の厚膜化には、酸軟窒化処理の時間よりも温度の方が効果的であることがわかっている。したがって、母相の軟化が生じない焼戻し温度以下の高温で処理することが有効である。例えば、今回検討した 823 K から 20 K 上げた 843 K で酸軟窒化処理を行えば、酸化層内層の厚さは約 1.5 倍になると予想される。

最後に、本研究において合金元素の影響は三元系合金を用いて調べたが、この結論を実

金型に応用するためには、実用鋼のような多元系合金を用いて検討する必要がある。したがって、上述した設計手法を多元系合金に適用した場合の検証は今後の課題としたい。

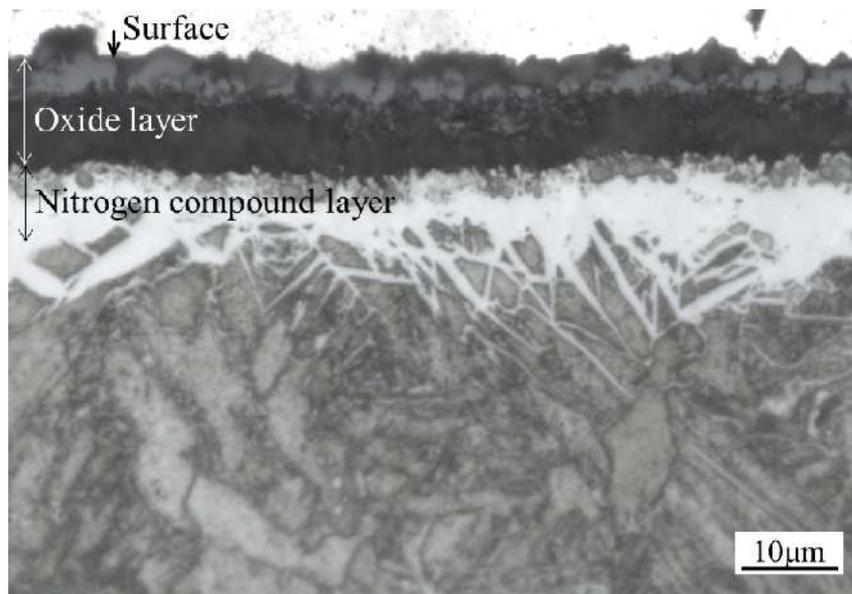
## 6-5 結言

Fe-0.4%C 合金に 1.2%~3%の Si, Al または Cr を添加した三元系合金を用いて、酸軟窒化処理により形成される表層組織と耐摩耗性について調べた結果、以下の知見を得た。

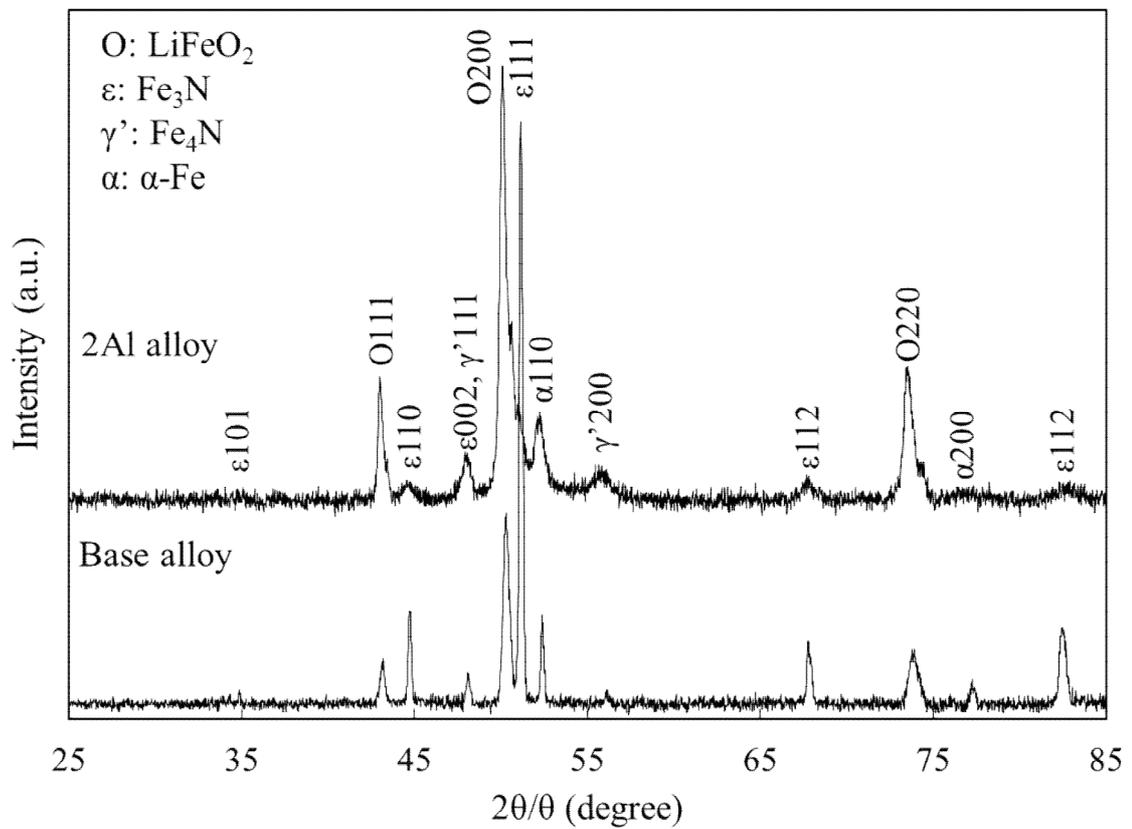
- 1) Al の添加は酸化層内層の形成を促し、その厚さは添加量の増加にともない増加するが、一方、Si, Cr の場合、その厚さは添加量の増加にともない減少する。
- 2) 耐摩耗性は Si, Cr の場合は酸化層内層の厚さの増加にともない向上するものの、Al の場合には低下する。
- 3) 酸化層内層の耐摩耗性には Si 添加が最も有効である。
- 4) 金型のさらなる高性能化には、既存鋼の Si 量を半分程度に低減し、かつ塩浴酸軟窒化処理の条件を母相の軟化が生じない範囲で高温化し、酸化層内層の厚さを増大させることが重要である。

#### 参考文献

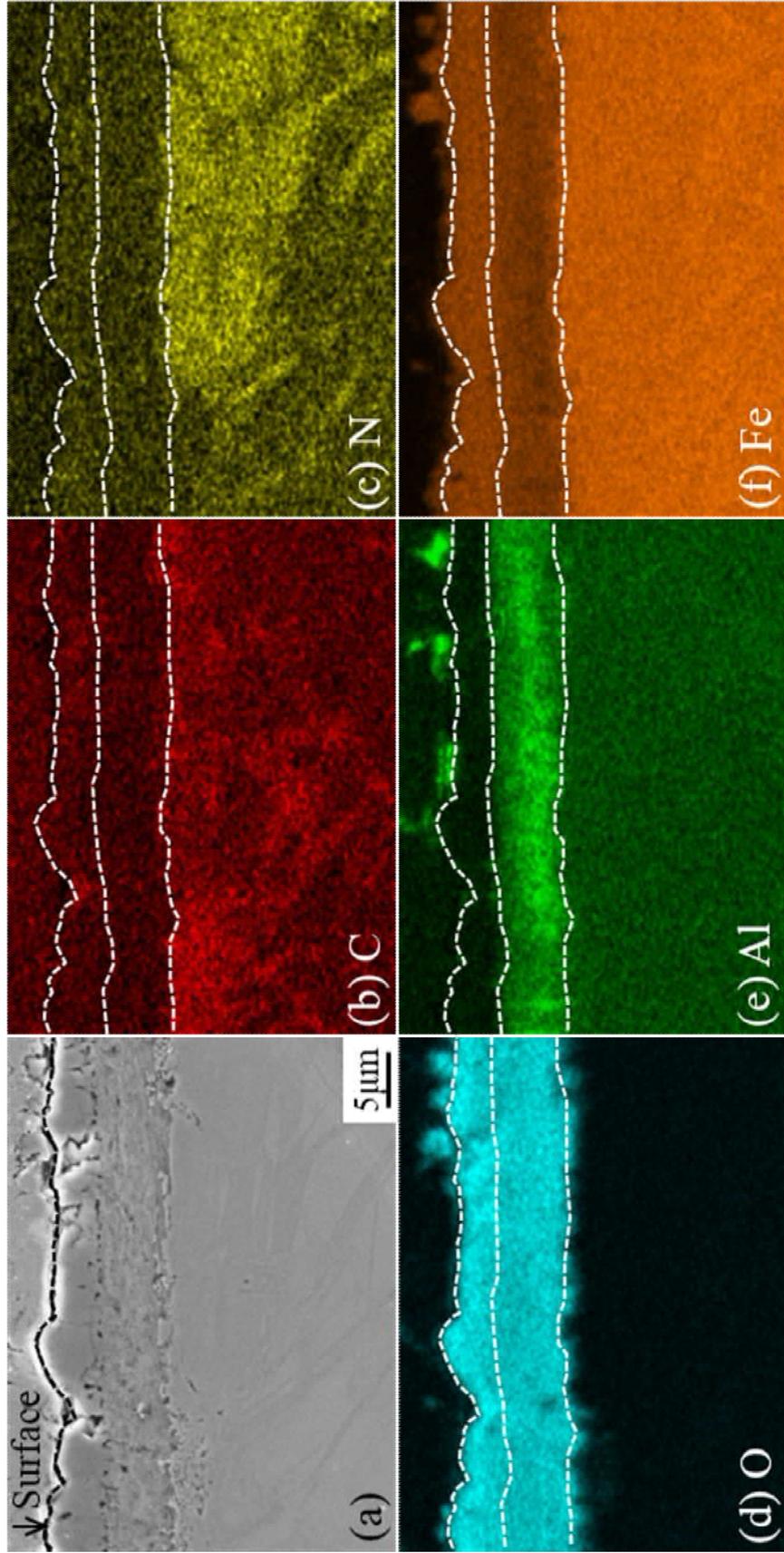
- (1) 日本金属学会編: 改訂4版金属データブック, 丸善, 東京 p.106 (2004).
- (2) D. Young: High temperature corrosion of metals, Elsevier, oxford, p.38 (2008).
- (3) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編II, 丸善, 東京, p.589 (1984).
- (4) E.J. Mittemeijer and M.A.J. Somers: Thermochemical Surface Engineering of Steels, Elsevier, Cambridge, p.314 (2015).
- (5) 加藤雅治, 熊井真司, 尾中晋: 材料強度学, 朝倉書店, 東京, p.53 (2007).
- (6) 石塚はる菜, 平井勇也, 青木智幸, 渡邊陽一: 熱処理, 55, 3, p.196 (2015).
- (7) 奥野利夫, 田村庸: 鉄と鋼, 79, 9, p.1013 (1993).
- (8) 須藤興一: 電気製鋼, 60, 4, p.367 (1989).



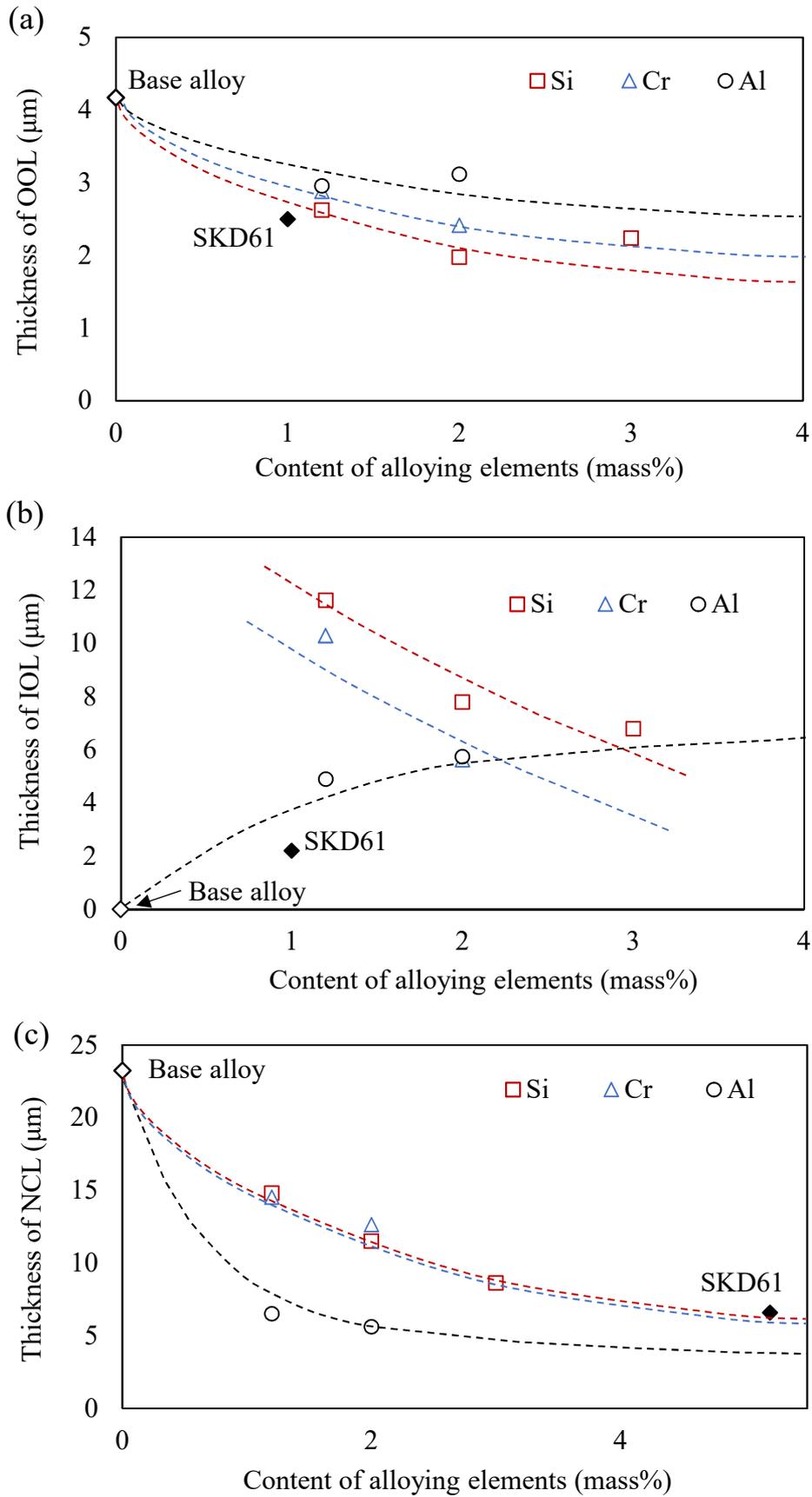
**Fig. 6-1** Cross-sectional microstructure near the surface of Fe-0.4%C-2%Al alloy oxy-nitrocarburized for 10 h.



**Fig. 6-3** XRD patterns of Fe-0.4%C and Fe-0.4%C-2%Al alloys oxy-nitrocarburized for 10 h.



**Fig. 6-2** (a) SE image and (b)–(d) EDS maps of C, N, O, Si and Fe of Fe-0.4%C-2%Al alloy oxy-nitrocarburized for 10 h.



**Fig. 6-4** Change of (a) outer oxide layer (OOL) and (b) inner oxide layer (IOL), and (c) nitrogen compound layer (NCL) with the content of alloying elements.

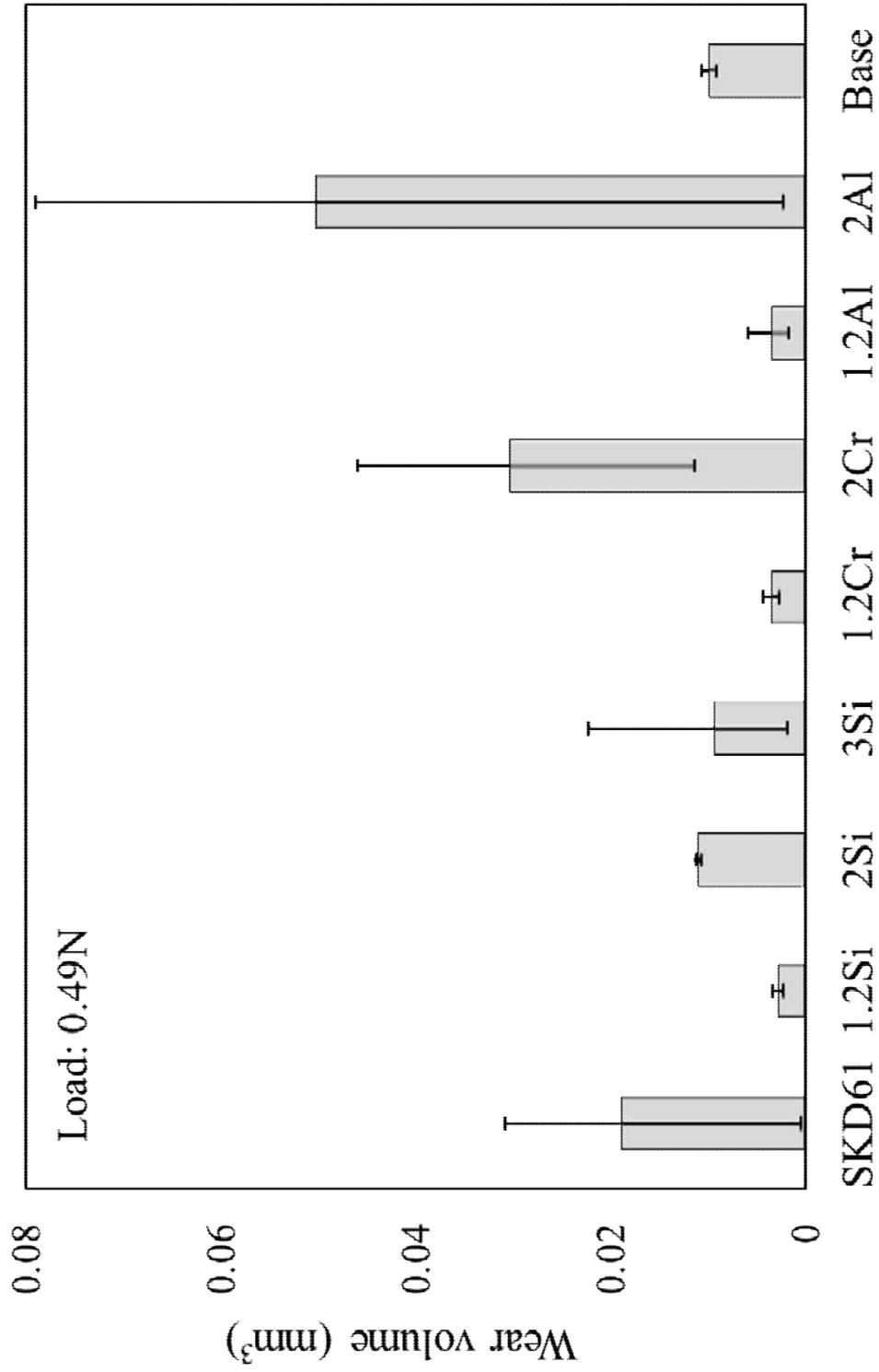
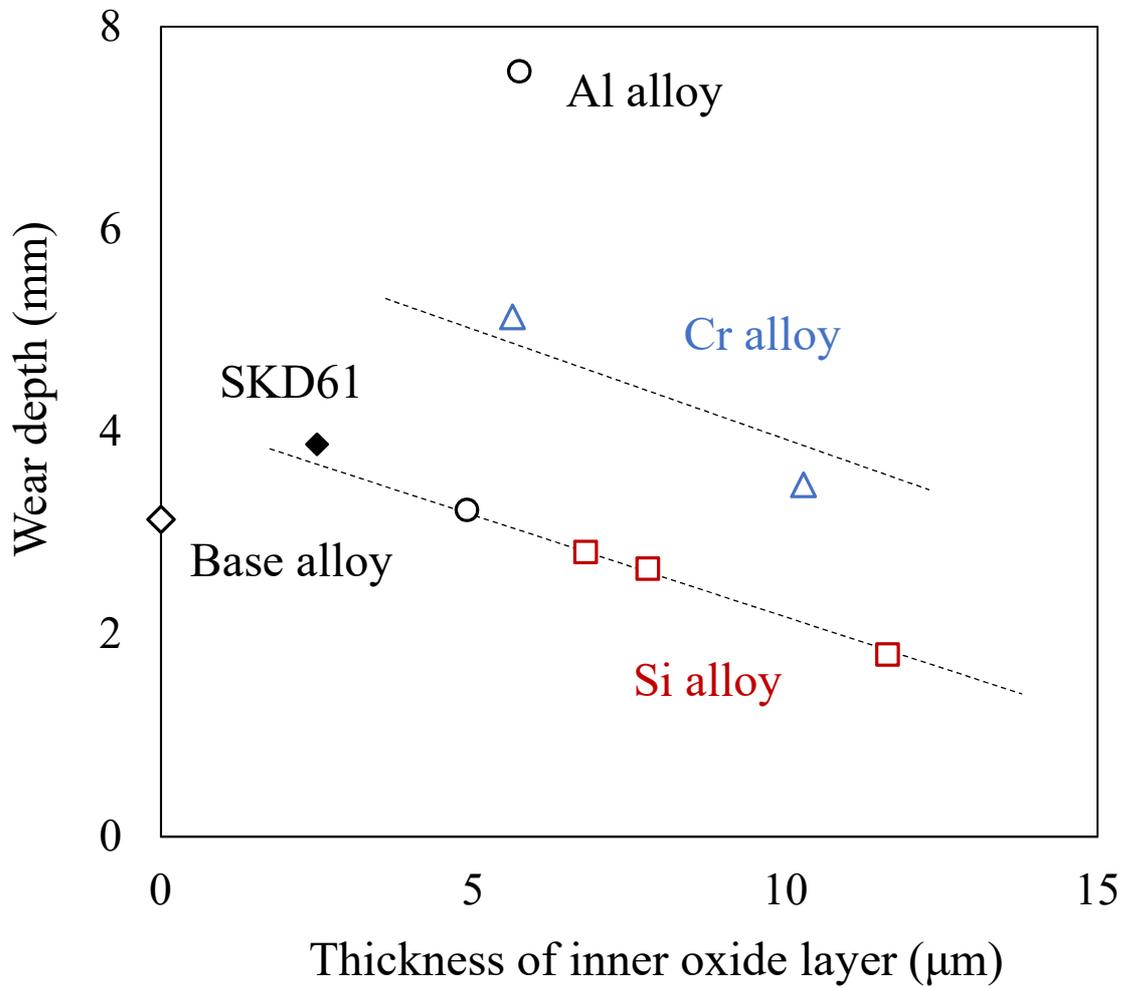
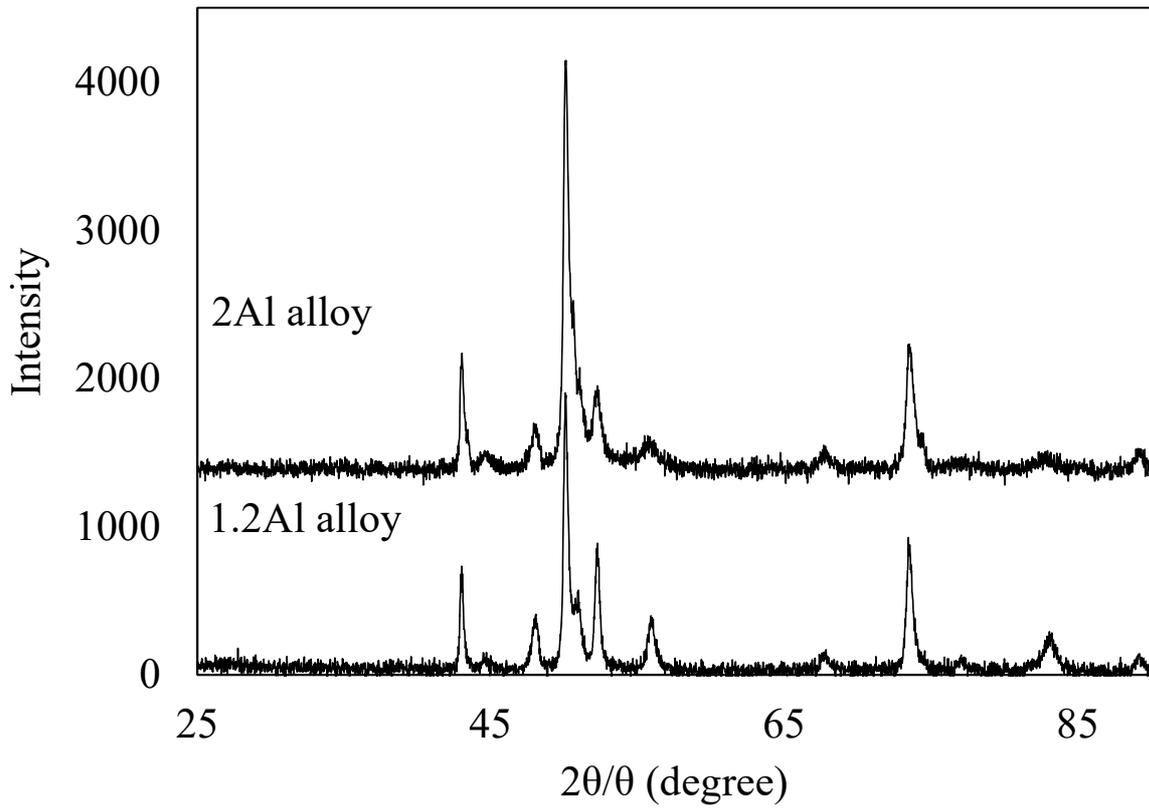


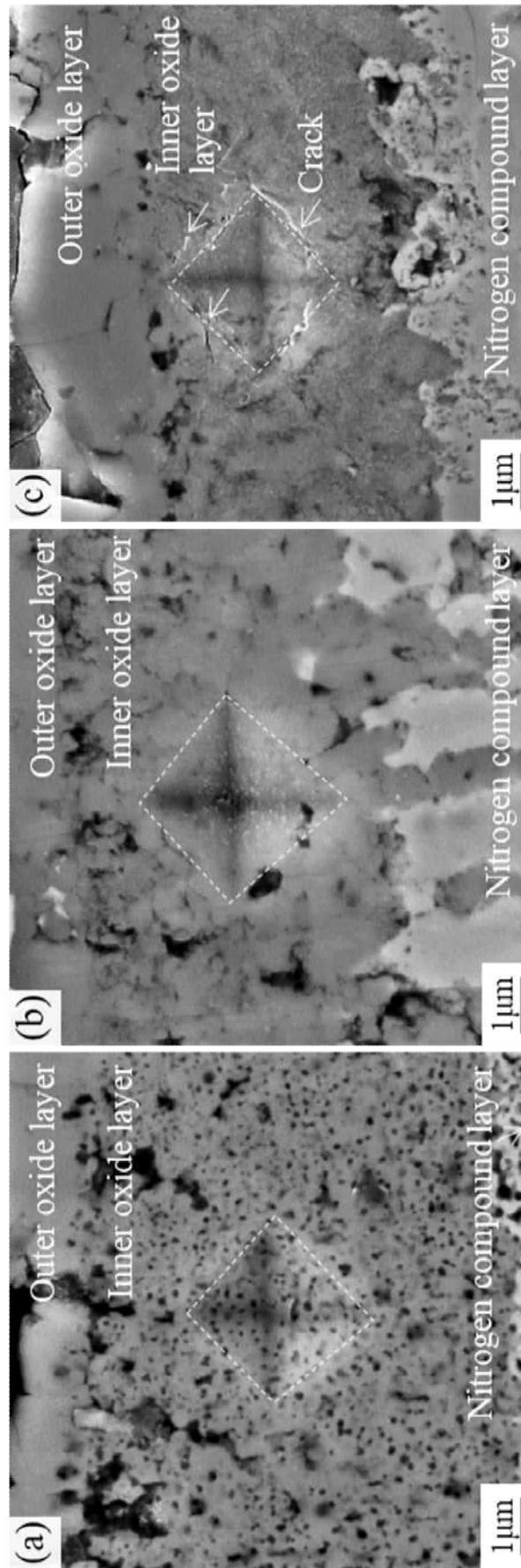
Fig. 6-5 Wear volume of each specimen oxy-nitrocarburized for 10 h.



**Fig. 6-6** Wear depth with thickness of the inner oxide layer of each specimen oxy-nitrocarburized for 10 h.



**Fig. 6-7** XRD profiles of Fe-0.4%C-1.2%Al alloy and Fe-0.4%C-2%Al alloy oxy-nitrocarburized for 10 h.



**Fig. 6-8** SE images of Vicker's indentation at in the inner oxide layers of (a) Fe-0.4%C-2%Si, (b) Fe-0.4%C-2%Cr and (c) Fe-0.4%C-2%Al alloys oxy-nitrocarburized for 10 h.

# 第 7 章

## 結論

## 7-1 総括

我が国の産業基盤の根幹をなす自動車産業の国際競争力の維持にはさらなる製造コストの低減が必要であり，そのためには金型の長寿命化が有効である．アルミ鑄造金型には耐摩耗性および耐アルミ溶損性が求められ，従来その長寿命化には軟窒化処理後の酸化処理が有効であり，一方，最近，酸化も同時に生じる塩浴酸軟窒化処理が注目され，さらなる長寿命化にはその処理の金型への適用が期待されている．本論文では，熱間工具鋼における酸軟窒化組織ならびにその耐摩耗性および耐アルミ溶損性を調べ，その組織の形成および成長挙動に及ぼす合金元素の影響を明らかにしたものである．さらに，得られた知見を基に，金型の高性能化のための表層組織設計手法を提案した．本論文は7章から構成される．

第1章「緒論」では，自動車部品を製造する金型の重要性および課題を示し，長寿命化のためにはその耐摩耗性および耐アルミ溶損性の向上が重要であることを指摘した．従来金型に適用される表面処理について述べ，優れた耐摩耗性を付与させる酸軟窒化処理の金型への適用が期待されることを示唆し，本論文の意義，目的および構成を示した．

第2章「酸軟窒化処理した熱間工具鋼における表層組織」では，金型材料として代表される熱間工具鋼 SKD61 を用い，酸軟窒化処理により形成される表層組織とその成長挙動を，従来法である軟窒化+酸化処理と比較検討した．その結果，いずれの処理においても，表面から酸化層，窒素化合物層および窒素拡散層が形成されるが，従来法の酸化層は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単層であるのに対し，酸軟窒化材の酸化層は，リチウムを含む  $\text{FeO}$  からなる外層とその  $\text{FeO}$  中に  $\text{Si}$  酸化物が分散した内層の二層となること，また，軟窒化+酸化処理材の窒素化合物層にはボイドが存在するのに対し，酸軟窒化材のそれは緻密であることを明らかにした．

第3章「酸軟窒化処理した熱間工具鋼における表層組織の特性評価」では，前章と同様，酸軟窒化材の耐摩耗性および耐アルミ溶損性を評価し，軟窒化+酸化処理材の結果と比較検討した．その結果，酸軟窒化材の耐摩耗性および耐アルミ溶損性は軟窒化+酸化処理材よりも優れることを見出した．この原因を調べるため，表層の除去により各層の耐摩耗性を調べた結果，優れた耐摩耗性は酸化層内層に起因すること，また，耐溶損性は酸化層の厚みの増加にともない向上することを明らかにした．したがって，金型のさらなる長寿命化には酸化層内層の組織制御が重要であることを指摘した．

第4章「Fe-0.4mass%C 合金の酸軟窒化組織」では，酸化層内層の形成過程を明らかにすることを目的に，合金元素を排除した Fe-C 二元系合金に酸軟窒化処理を施し，

酸化層の形成過程を調べた。その結果、表層組織の構成は、酸化層、窒素化合物層、窒素拡散層となるが、その形成過程は、酸化層の形成に先立って窒素化合物層が形成すること、また、酸化層はリチウムが固溶した FeO 単層となり、酸化層内層は形成されないことを明らかにし、酸化層内層の形成には合金元素が強く影響することを指摘した。

第 5 章「Fe-0.4mass%C 合金の酸軟窒化組織に及ぼす合金元素の影響」では、SKD61 に含まれる合金元素を単独で添加した Fe-0.4%C-2%M (M: Si, V, Cr, Mn, Mo) 三元系合金を用いて、酸軟窒化処理により形成される酸化層に及ぼす合金元素の影響を調べた。その結果、いずれの元素添加においても、表層組織の構成は、酸化層、窒素化合物層、窒素拡散層となり、その形成過程は二元系合金と同様となる。しかし、Si および Cr の添加は酸化層の二層構造をもたらし、いずれも外層はリチウムが固溶した FeO、一方、内層は、前者の場合には FeO 中に SiO<sub>2</sub> が分散した組織、一方、後者の場合には FeO に Cr が固溶した組織となることを明らかにした。この酸化層内層の形成の有無は、合金元素と酸素との結合エネルギーの大小に起因すると推察した。なお、いずれの場合にも窒素化合物層中にボイドが生成されず、これは、最表層の形成するリチウムを含む FeO が窒素の内方拡散を抑制するためと述べた。

第 6 章「金型の高性能化に向けた表層組織設計手法」では、前章までの知見より、酸化層内層の形成を促進する Si および Cr に加えて酸素との結合エネルギーの強い Al の組織形成におよぼす合金添加量の影響およびその耐摩耗性を評価した。その結果、Al の添加は酸化層内層の形成を促し、その厚さは添加量の増加にともない増加すること、一方、Si, Cr の場合、その厚さは添加量の増加にともない減少すること、また、耐摩耗性は Si, Cr の場合は厚さの増加にともない向上するものの、Al の場合には低下することを明らかにした。また、酸化層内層の耐摩耗性に及ぼす効果は Si 添加の場合に最も増大する。以上のことから、金型のさらなる高性能化には、既存鋼の Si 量を半分程度に低減し、かつ塩浴酸軟窒化処理の条件を母相の軟化の生じない範囲で高温化し、酸化層内層の厚さを増大させることが重要であることを示した。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、始終懇切丁寧な温かいご指導を賜りました東京工業大学 竹山雅夫教授に心より深く感謝いたします。鉄鋼材料に関する深い知識から学術的な研究に関する基本姿勢に至るまでご指導ご鞭撻いただきました。本論文の完成は竹山先生のご指導ご鞭撻なくしてはありえませんでした。

本論文の審査にあたり、有益かつ的確なご助言をいただきました東京工業大学 西方篤教授、木村好里教授、上田光敏准教授、小林覚准教授に感謝いたします。最終的に論文の形に仕上げることができたのも、先生方の熱心なご指導のお陰だと深く感謝しております。

このような研究を行う機会を頂き、終始温かく見守り激励し続けていただいた日本パーカラライジング株式会社 渡邊陽一博士に心より御礼申し上げます。約三年間の長期にわたり、本研究の方向性に関する議論から実験内容および日常業務にいたるまで、幅広くご指導ご支援を賜りました。日本パーカラライジング株式会社 作田英久センター長には、本研究についてご理解ご配慮いただきまして深く感謝いたします。一緒に研究開発に携わっていたパーカー熱処理工業株式会社 平井勇也係長、仲澤亮氏、日本パーカラライジング株式会社 森田謙三氏、高村宏輔氏におかれましては、実験にご協力いただき感謝いたします。皆様の精度の高い技術や知識のお陰で、本研究の妥当性を示す結果を取得することができました。また、多大なるご支援を頂きましたパーカー熱処理工業株式会社、日本パーカラライジング株式会社の関係者各位に御礼申し上げます。

東京工業大学 中島広豊助教、山形遼介特任助教、Shaaban Ali 博士には、実験に関する的確なご助言やご協力を頂き、感謝いたします。また、研究室の皆様には、実験装置の使い方や大学での生活に関してご支援を頂きありがとうございました。皆様と一緒に過ごした時間はかけがえのないものとなりました。

Kano Consulting Office 加納眞博士には、第3章の摩耗の実験に関して有益なご助言を賜り、感謝いたします。

最後に、いつもそばで温かく見守ってくれた両親と夫 Romain Zissler に深く感謝いたします。

ここにお名前を挙げさせていただいた方々だけではなく、私を支えてくださったすべての方に、心よりの感謝の意を込めて謝辞といたします。

石塚 はる菜