

# ガスブローIH 窒化による金型鋼の高度化

慶応義塾大学 理工学部

小茂鳥 潤

## 1. はじめに

打抜きプレス加工は、航空宇宙産業をはじめとした多くの分野でその利用用途が拡充の一途をたどっている。従来は、打抜き加工は塑性加工の一種という位置づけで金属を対象としたものが主流であったが、近年ではむしろ炭素繊維強化プラスチック(CFRP)への適用が盛んとなっている。これは、従来のドリル加工と比較して、大幅な工期の短縮につながるためである。

産業分野での使用頻度が増加するにつれて、加工不良やチッピングなどの不具合事例も多く露呈してきた。これを解決するための方策のひとつとして、金型表面のテクスチャリング技術が注目されている。例えば、表面に微小凹凸(ディンプル)を加工することにより、それが潤滑油のたまり場となり、潤滑効果が得られることが知られている。本申請は、打抜き加工用金型の高度化のためには、その表面の改質技術の開発が必須との認識のもとに企画・立案したものである。

## 2. 目的

直径 200  $\mu\text{m}$  以下の微粒子を高速( $\sim 150 \text{ m/s}$ )で投射する微粒子ピーニング処理(FPP 処理)と高周波誘導加熱した基材に窒素ガスをブローすることにより、硬質の窒素化合物を形成させ、ガスブローIH 窒化を融合ことで、制御されたディンプルを持ちつつ表面に高硬度の化合物層を創成するための表面処理技術の開発を目指す。なお、鋼材を窒化する場合には通常、アンモニアガスを利用するが、環境問題から好ましくはない。本研究では、鉄鋼材料との相性も良く、窒化しやすい元素として Al 元素に着目した。具体的には、AIH-FPP 処理によりオーステナイト系ステンレス鋼表面にアルミ移着層を形成させ、その後移着層をガスブローによって窒化させることで硬質な改質層の形成を試みた。その際、薄いアルミ移着層を形成させるため、メカニカルミリングにより今までとは異なる形態の投射粒子の作製法を検討した。さらに、被

処理面に均一なアルミ移着層を形成させるため、AIH-FPP 処理条件を詳細に検討した。

## 3. 実用的な価値

本申請は、金型鋼のみならず、幅広い鋼材を対象として、環境負荷の小さい短時間窒化プロセスを提案することも目的の一つとして含んでいる。したがって、工業的な観点からは意義深い研究となる。

## 4. 研究の成果

### 4.1 AIH-FPP 処理システムの概要

図1は本申請で用いる表面処理システムの構成概念図である。このシステムは、申請者らのグループで独自に開発したものであり、窒素やアルゴンなどの雰囲気中で、高温に加熱した基材に微粒子を投射することが可能である。これを利用して 900 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した S45C 鋼に Cr 粒子を投射すると表層 40 $\mu\text{m}$ の深さまで Cr が拡散した層が形成されることが明らかとなっている。

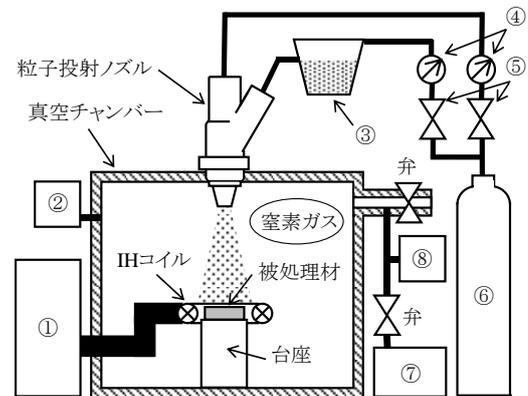


図1 真空置換型 AIH-FPP 処理システムの全体図

(①)IH 電源装置, ②真空計, ③パーツフィーダー,  
④流量計, ⑤ガス噴射圧調整弁, ⑥ガスボンベ,  
⑦真空ポンプ, ⑧酸素濃度計)

### 4.2 実験方法

(1) 投射粒子の作製:本研究では粒径約 180 $\mu\text{m}$ の鋼粒子の表面にAlを機械的にコーティングした粒子を用いた。以下これを MC粒子と呼ぶ。粒子の作製には、フリッチュ製粉体混合装置を用いた。所定の量のアルミ粒子と鋼粒子をジルコニア製のポットに封入し、

その内部をアルゴン雰囲気中に置換した後、装置を稼働した。詳細な処理条件についてはここでは割愛するが、運転条件は5分の稼働と15分の休止を1サイクルとして、これを72回繰返した。

**(2) 被処理面の観察と評価:** 作製した試験片は、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM)、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(Energy Dispersive X-ray spectroscopy:EDX)および X 線回折装置(X-Ray Diffractometer:XRD)を用いて観察および分析を行った。また、被処理断面の硬さ測定には、マイクロビッカース硬さ計を用いた。その際の試験荷重は0.49 Nとした。

被処理面の耐摩耗性に関しては往復摺動摩擦摩耗試験により、耐食性に関しては、3 電極法によるアノード分極試験により評価した。

### 4.3 実験結果および考察

種々の条件で予備実験を行った結果(詳細は割愛)、AIH-FPP 処理によりアルミ移着層を形成させた後、所定の温度に保ちつつ窒素ガスブローを行うことで被処理面の窒化が可能になることがわかった。ここではその結果について紹介する。その際、種々の加熱保持条件における窒化効果を検討した。

基材を 400°C に加熱した状態で MC 粒子を投射した後、高周波誘導加熱によりさらに試験片の温度を昇温させた状態で加熱保持し、窒素ガスブローすることで基材表面の窒化を試みた。その際、加熱保持温度を 700°C、900°C と変化させ、400°C で処理を施した場合と比較することで、加熱保持温度が表面窒化に及ぼす影響を検討した。また熱履歴を図 2 に示す。図 3 に処理を施した試験片のマクロ観察結果を示す。同図より、700°C で加熱保持した試験片では、400°C で保持した場合と同様に灰黒色を呈しており、その色彩に変化はないことがわかる。

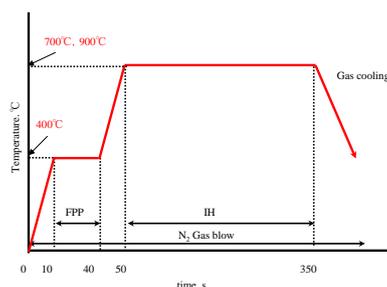


図 2 AIH-FPP の熱履歴

一方 900°C で加熱保持した試験片では、被処理面が黄褐色を呈している。これは、移着したアルミが加熱保持中に窒化しことを示唆する結果である。図 4 に処理を施した試験片断面を SEM により観察し、EDX により元素マッピングした結果を示す。700°C で加熱保持した試験片では別途観察した 400°C で加熱保持した試験片と比較し、基材表面に残存するアルミが少ないことが明らかになった。これは、高温で保持することでアルミの基材内部への拡散が促進されたことを示す結果であると考えられる。また 900°C で加熱保持した試験片では、700°C で保持した試験片と比較しさらに基材表面のアルミ存在領域は薄いことがわかる。また、基材内部には Al 元素が存在する領域が点々と観察される。そこでこの 900°C で加熱保持した試験片の改質層を詳細に分析するため、基材表面から基材内部に向かって EDX による元素濃度分析を行った。その結果を図 5 に示す。同図

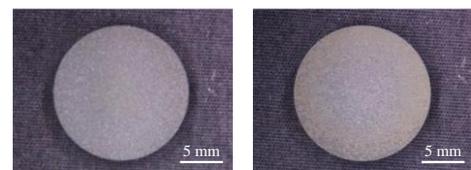


図 3 被処理材のマクロ観察結果

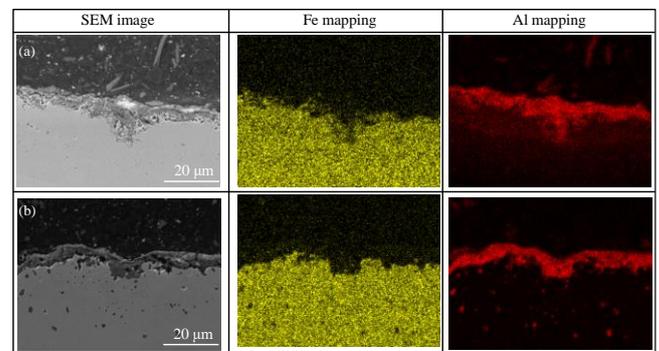


図 4 SEM と EDX による被処理面の分析 ((a)700°C (b) 900°C)

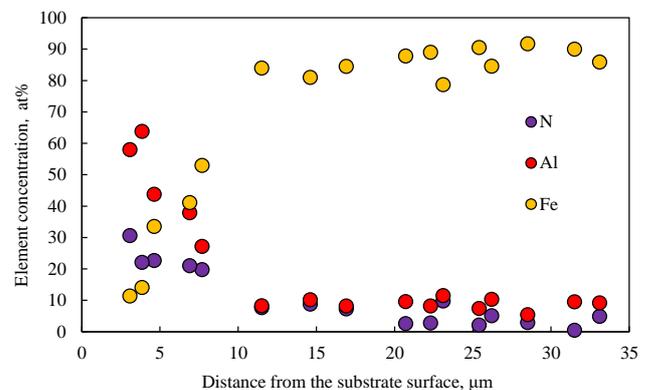


図 5 EDX による深さ方向の元素濃度分析結果

より、基材表面にはアルミと窒素が比較的高濃度で存在していることがわかる。また、基材内部では、図 4(b)で Al 元素が点々と存在している領域において、アルミと同時に窒素を検出した。このことより、900°C で加熱保持した場合にはアルミ移着層が窒化し、さらにそれが基材内部へ拡散したものと考えられる。図 6 に被処理面の XRD 分析結果を示す。同図より、700°C で加熱保持した試験片では、400°C で保持した試験片と比較し、Fe リッチな Fe-Al 金属間化合物が形成していることがわかる。これはアルミの基材内部への拡散に起因するものと考えられる。一方、900°C で加熱保持した試験片では、Fe-Al 金属間化合物に加え、AlN のピークがわずかに検出されている。このことより、900°C で加熱保持した試験片では加熱保持中にアルミ移着層が窒化していることが明らかとなった。

図 7 に処理を施した試験片断面のビッカース硬さ分布を測定した結果を示す。同図より、いずれの試験片も基材表面が 500HV 程まで上昇していることがわかる。しかしながら、400°C で加熱保持した試験片と比較すると、基材表面の最高硬さは低かった。

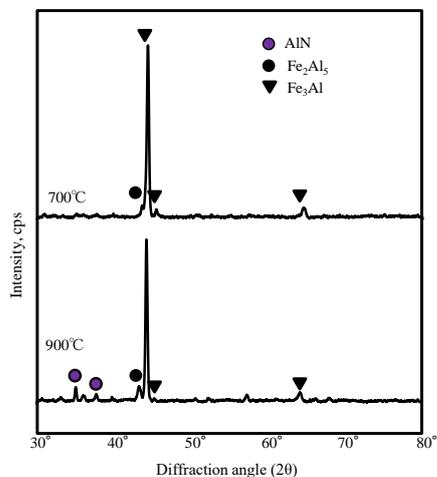


図 6 被処理面の化合物同定 (XRD 分析)

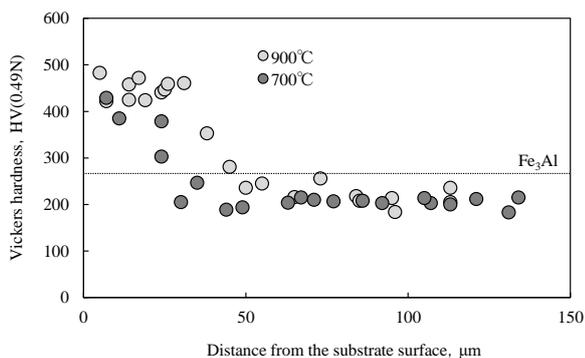


図 7 深さ方向のビッカース硬さ分布

これは、高温保持によりアルミが基材内部へ拡散した結果、アルミリッチな Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> から Fe<sub>3</sub>Al へと変化したことに起因するものと考えられる。一方 900°C で加熱保持した試験片では、400°C、700°C で保持した試験片とは異なり、基材表面からおよそ 30 μm の範囲では硬さが低下せず一定の値 (500HV 程) を示している。この結果と図 4(b)、図 5 の結果を踏まえるとこの硬化した範囲は AlN が内部へ拡散した領域であると考えられる。さらに 30 μm から基材内部へかけては硬さが傾斜的に低下している様子も確認される。これは、この領域にアルミ拡散層が形成していることを示唆するものと考えられる。

以上より、900°C で加熱保持を行うことにより、移着層は窒化可能ことが明らかとなった。そこで以上の結果を踏まえ、AIH-FPP 処理によるステンレス鋼表面の窒化メカニズムを模式図交えて考察する。図 8 は図 9 に示した模式図に対応した熱履歴である。

AIH-FPP 処理において試験片は高周波誘導加熱によってまず 400°C まで加熱され (図 9①)、MC 粒子が 30 秒間投射される (図 9②)。その際、投射粒子が基材を掘り起こす形でアルミが移着し (図 9③)、アルミ移着層が形成する (図 9④)。その後、900°C まで試験片は加熱され、300 秒間窒素ガスブローが行われる (図 9⑤)。加熱保持初期段階においては、移着したアルミの窒化と基材内部への拡散が同時に生じる (図 9⑥)。さらに加熱保持後期段階では、窒化したアルミも基材内部へと拡散することで、基材内部で AlN の分解が生じる (図 9⑦)。その結果最終的に、最表面には AlN 層が形成され、その直下に AlN 拡散層、さらにはアルミ拡散層をもつ改質層が形成されたものと考えられる (図 9⑧)。このように考えることにより、得られた実験事実を矛盾なく説明できる。

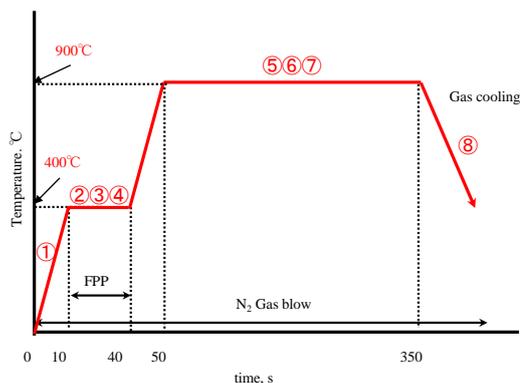


図 8 メカニズムの説明と対応させた熱履歴

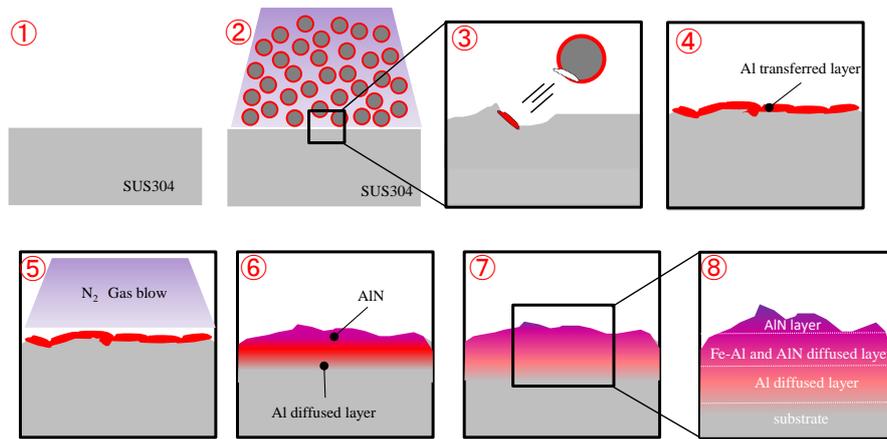


図 9 AIH-FPP によるガスブローIH 窒化メカニズムの説明図

つぎに AIH-FPP 処理によって得られた改質層の耐摩耗性や耐食性を評価するため、摩擦摩耗試験やアノード分極試験を行った。

(i) 摩擦摩耗試験

被処理面の耐摩耗性を評価するため、各シリーズに対して直径 3 mm のアルミナボールを相手材に用いた往復摩擦摩耗試験を実施した。図 10 に各シリーズの摩耗痕を SEM により観察した結果を示す。同図(a)は摩耗痕全体を低倍率で、同図(b)は摩耗痕の中央部を高倍率で観察した結果である。同図(a)より、AIH-FPP 処理を施した試験片ではいずれのシリーズとも摩耗痕幅が未処理材のそれと比較して小さいことがわかる。また同図(b)より、未処理材では筋状の凹凸が見られる。このことより、未処理材ではアブレシブ摩耗を主体とする摩耗が生じたものと考えられる。すなわち、未処理材では、相手材や摩擦試験過程で発生した摩耗粉によって試験面は摩耗したものと考えられる。一方、AIH-FPP 処理を施した試験片ではいずれも、被処理面の一部が削れる形で摩耗しているのがわかる。このことより、これらのシリーズでは、相手材と接触した凸部の先端が塑性変形を繰り返す過程で基材から取り除かれたものと考えられる。また図 11 に各摩耗痕の断面プロファイルを触診式段差計により計測した結果を示す。同図より、未処理材では摩耗により、基材表面が深くまで削られているのに対して、AIH-FPP 処理を施した試験片ではいずれのシリーズにおいても、摩耗により深さ方向に削れていないことがわかる。このことより、AIH-FPP 処理を施した試験片では凹凸がアルミナボールによって多少削られるものの、ほぼ摩耗していないことが明らかとなった。

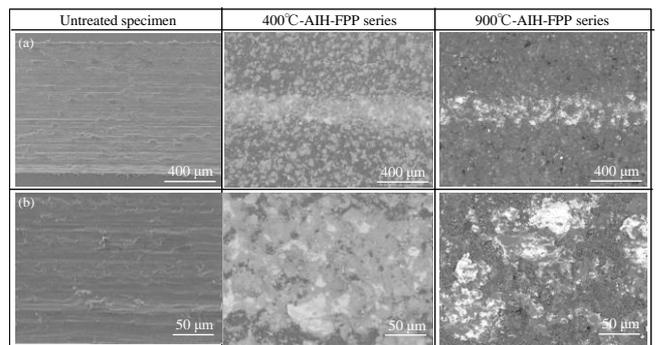


図 10 摩耗痕の SEM 観察結果

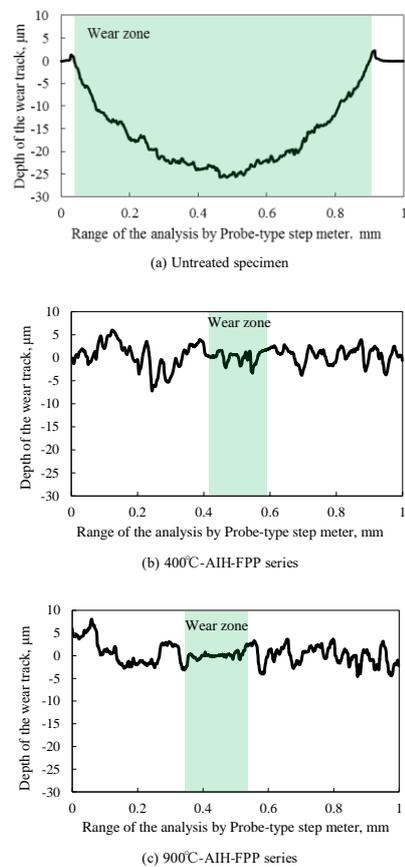


図 11 摩耗痕の断面プロファイル

このように摩耗形態が異なった要因には、未処理材と各 AIH-FPP 処理材の硬さの差異が挙げられる。通常、硬い材料ほどアブレシブ摩耗は生じ難くなり、摩耗量は減少する。AIH-FPP 処理材ではいずれも未処理材と比較し、表面における硬さが上昇している。そのため、AIH-FPP 処理材ではいずれもアブレシブ摩耗が生じ難くなり、凝着摩耗を主体とする摩耗に変化したものと考えられる。

また図 12 に摩擦摩耗試験前後の質量変化を算出した結果を示す。同図より、摩耗質量においても、未処理材と比較し、AIH-FPP 処理を施したシリーズは大幅に減少していることがわかる。このことより、AIH-FPP 処理によりステンレス鋼の耐摩耗性は向上していることが明らかとなった。また 400°C-AIH-FPP シリーズと 900°C-AIH-FPP シリーズを比較すると、前者の方が摩耗量が少ないことがわかる。これは、400°C-AIH-FPP シリーズの方が最表面における硬さが高いことに起因するものと考えられる。

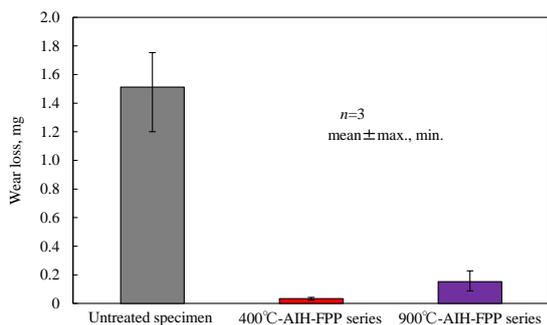


図 12 摩擦摩耗試験前後の質量変化

### (ii) アノード分極試験

各シリーズの耐食性を評価するため、3.5%NaCl 溶液を用いてアノード分極試験を行った。図 13 に試験によって得られたアノード分極曲線を示す。同図より、400°C-AIH-FPP シリーズでは、不動態域を示さず、自然電位から即座に電流密度が立ち上がっていることがわかる。一方で 900°C-AIH-FPP シリーズでは、0 V 付近まで不動態域を保持し、その後電流密度が立ち上がっていることがわかる。このことから、400°C-AIH-FPP シリーズと 900°C-AIH-FPP シリーズを比較すると後者の方が優れた耐食性を示すことが明らかとなった。しかしながら、AIH-FPP 処理を施した試験片ではいずれのシリーズも、未処理材と比較し耐食性が低下していることがわかる。そこでこの点を詳細に検討するため、腐食試験前後の

試験片断面を SEM により観察し、EDX による元素マッピングすることで比較した。図 14 に 400°C-AIH-FPP シリーズの試験片断面を分析した結果を示す。同図(a)は試験前の試験片断面を、同図(b)は試験後の試験片断面を観察した結果である。同図(b)より 400°C-AIH-FPP シリーズでは、孔食は見られないが、基材最表面全体が腐食しており、試験前(同図(a))と比較してアルミの存在領域が減少していることがわかる。また同図の Cr 元素マッピングに着目すると、腐食された領域は改質層のなかでも Cr 元素が含まれない範囲であることがわかる。このことより、400°C-AIH-FPP シリーズが不動態域を示さないのは、Fe-Al 金属間化合物の形成により、基材最表面における Cr 元素濃度が低下したことに起因するものと考えられる。また図 15 は 900°C-AIH-FPP シリーズの断面の分析結果である。

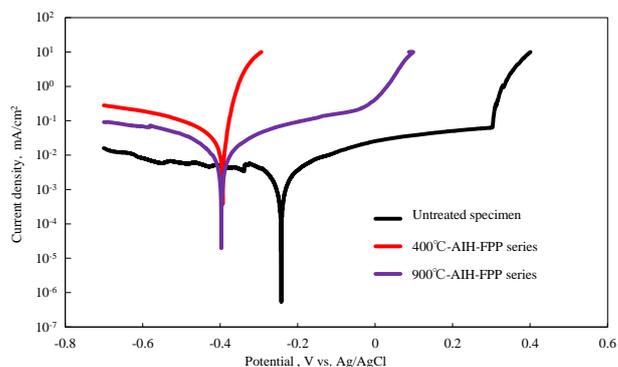


図 13 被処理面の耐食性の評価

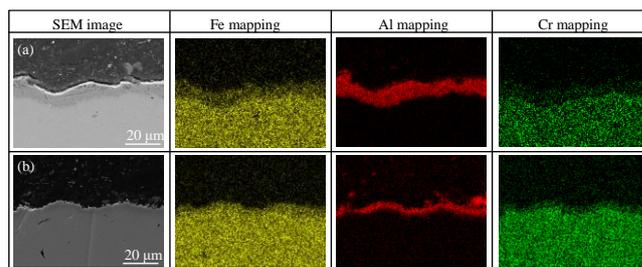


図 14 腐食試験前(a)と後 (b)後の試験片の比較(400°C, 300s 保持)

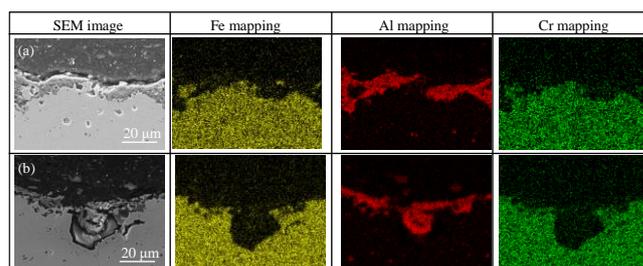


図 15 腐食試験前(a)と後 (b)後の試験片の比較(900°C, 300s 保持)

同図の(a)と(b)を比較すると、900°C-AIH-FPP シリーズでは、窒化した改質層は腐食試験によって消滅しないことがわかる。このことより、基材表面に形成している AlN や Fe-Al 金属間化合物が塩化物イオンに対して優れた耐食性を示すものと考えられる。Fe-Al 金属間化合物は、通常では 400°C-AIH-FPP シリーズで示した通り、塩化物イオンに対する耐食性は有していない。しかし、この化合物に Cr 元素を添加することにより、その耐食性は改善されることが知られている。同図(a)より 900°C-AIH-FPP シリーズでは、Cr 元素が基材表面近傍まで存在していることがわかる。このことより、高温で保持されたことで基材内部の Cr 元素が基材表面まで拡散したものと考えられる。その結果、腐食試験において、この Cr 元素が基材表面で不動態皮膜を形成することで、不動態域を示したものと考えられる。また同図(b)SEM 画像において、900°C-AIH-FPP シリーズでは凹凸の一部で小さな孔食を生じていることがわかる。このことより、Fig. 5-47 において 900°C-AIH-FPP シリーズの不動態域からの電流密度の立ち上がりは孔食によるものと考えられる。また 900°C-AIH-FPP シリーズの被処理面をレーザ顕微鏡によりプロファイリングしたところ、その表面積は処理前と比較しおよそ 5 倍程度増大していた。このことより、900°C-AIH-FPP シリーズが未処理材と比較し、高い不動態保持電流密度を示したのは表面積の増加が一因であると考えられる。

以上より 400°C-AIH-FPP シリーズでは、形成したアルミ移着層により基材内部の Cr 元素が表面に現出できないことから、オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性を著しく低下させることが明らかとなった。一方で、900°C-AIH-FPP シリーズでは、未処理材と比較し耐食性は劣るものの、基材表面近傍の Cr 元素濃度が高いことから不動態域を形成することが明らかとなった。

## 5. まとめ

本研究では、AIH-FPP 処理によってオーステナイト系ステンレス鋼の表面にアルミ移着層を形成させ、その後窒素ガスブローを施すことで基材表面を窒化させる手法について検討した。その際、まず粉体混合装置を用

いて投射粒子の作製を行った。その後、作製した粒子を用いて様々な条件で AIH-FPP 処理を施すことで薄いアルミ移着層の形成を試みた。さらに、粒子投射後、様々な条件で加熱保持を行うことで移着層の窒化を試みた。最後に改質層形成メカニズムに考察を加え、得られた改質層の性能を評価した。紙面の制限の都合上詳細は割愛した箇所もあるが、それも含めて本研究で得られた結論をまとめる。

(1) メカニカルリングにより、高速度工具鋼粒子の周りにアルミ粒子をコーティングさせた粒子 (Mechanical coating (MC) 粒子) を作製するためには、粉体混合装置を高い公転回転数で作動することによりアルミ粒子の圧着を促進させる必要がある。その際、界面活性剤であるイソプロパノールの添加量によってアルミ粒子の圧着量は制御可能である。

(2) 500°C以上の処理温度で MC 粒子を用いた AIH-FPP 処理を行った場合には、アルミの移着よりも投射粒子による基材の削食が支配的に生じ、均一なアルミ移着層を形成することは困難である。

(3) アルミ粒子が過剰にコーティングされた MC 粒子を用いた AIH-FPP 処理では、アルミの基材への移着にむらが生じ、均一なアルミ移着層を形成することは困難であった。一方、アルミ粒子が薄くコーティングされた MC 粒子を用いた AIH-FPP 処理では、粒子が基材を掘り起こすとともに、アルミが移着することで均一なアルミ移着層を形成可能であった。

(4) 粒子投射後、粒子投射温度と同様の 400°Cで加熱保持を行った場合には、アルミ移着層は窒化せず、基材表面には Fe-Al 金属間化合物層のみが形成された。このことより、この処理条件では AIH-FPP 処理により鉄鋼材料を短時間でアルミナイジング処理することが可能であることが明らかとなった。

(5) 粒子投射後、試験片を 900°Cで加熱保持した場合には、加熱保持初期段階にてアルミ移着層の窒化と基材内部への拡散が生じる。さらに加熱保持後期段階においては形成した AlN の基材内部への拡散が生じる。その結果、基材最表面には AlN 層、その直下に AlN 拡散層、さらにはアルミ拡散層から成る改質層が形成されることが明らかとなった。

(参考文献省略)