Al 薄膜形成, 加熱, 焼入れおよび窒化による SKD61 ダイ ス鋼の表面改質

辻 新次* 古澤利明*
斎藤哲男** 鎌田正彦***

*帝京大学理工学部機械・精密システム工学科

**栃木県工業技術センター機械金属部

***日本電子工業株式会社技術部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 2 (1999), pp. 145-151

Surface Modification of SKD61 Die Steel by Forming of an Al Thin Film, Heating, Quenching and Nitriding

Shinji Tsuji*, Toshiaki Furusawa*,
Tetsuo Saito** and Masahiko Kamada***

*Department of Mechanical and Precision System, School of Science and Engineering, Teikyo University,
Utsunomiya 320-8551

**Mechanical Engineerings and Metals Division, Industrial Research Institute of Tochigi Prefecture,
Kanuma 322-0011

***Department of Engineering, Nihon Denki Kogyo Co. Ltd., Sagami-hara 229-1112

The surface modification of SKD61 die steel has been studied by a complex process consisting of, at first, physical vapor deposition of an Al thin film from 0.6 to 4.4 μm (step 1), diffusional dilution of the film into the matrix under vacuum heating at 1298 K for 1.8 ks (step 2), gas quenching (step 3), and plasma-nitriding at 813 K or 853 K for 14.4 ks (step 4) at last.

The results for the steps from 1 to 3 are as follows. (1) The thickness of the Al-diffused layer increases with the thickness of the Al thin film. The Al content at the most outer surface also increases with the thickness of the Al thin film. (2) The Al-diffused layer shows the hardness of about HV270, and the matrix shows the hardness of about HV610 corresponding to the die steel quenched. (3) The previously reported model for treating multiphase diffusion during the process of homogenization for diffusion couples has been applied to this Al thin film/die steel couple. The numerically calculated profiles of Al content agree well with the experimentally obtained ones.

The results for the steps from 1 to 4 are as follows. (4) The nitriding zone obtained consists of the Al-diffused nitriding layer, and the nitriding layer of the matrix. The total thickness of both the nitriding layers almost remains constant regardless of the thickness of the Al thin film. (5) The surface hardness of the Al-diffused nitriding steel slightly increases with the thickness of the Al thin film.

(Received July 29, 1998; In Final Form October 8, 1998)

Keywords: surface modification, die steel, aluminum thin film, diffusional dilution, aluminum-diffused layer, quenching, plasma-nitriding, nitriding layer, layer thickness, surface hardness

I. 緒 言

著者の一人は, スパッタリングによる鋼表面への Al 薄膜形成, 真空中加熱による拡散希釈, その後のプラズマ窒化より成る複合化処理により, 5Cr-1 1/4 Mo-1V ダイ ス鋼の表面硬化を試み, その結果, 窒化された Al 拡散層の断面は HV1400 にも達する高い硬さ値を示すことを報告した⁽¹⁾.

Al 薄膜形成・拡散・窒化処理を例えば工具鋼部品などに

適用する場合を考えると, 高い拡散処理温度を必要とするため, 拡散処理後に焼入れを行う必要がある. しかし, 焼入れのための加熱を拡散処理後に別に行うことは, エネルギー消費, 経済性および Al 拡散層厚さの制御などからみて問題があり, これらの処理は同一工程で行うことが望ましい. このような観点から, まず, 本研究においては焼入れ操作を拡散温度での加熱保持終了直後に取り入れることを検討した.

本研究においては, 供試材として前報⁽¹⁾と同じ 5Cr-1 1/4 Mo-1V ダイ ス鋼, すなわち SKD61 を用いることにし

た. また, 相互拡散のための加熱とオーステナイト化のための加熱とを同一工程で行うことにし, その基準加熱条件として 1298 K-1.8 ks を選んだ. この条件での加熱および加熱後焼入れ硬化した供試片に関して, Al 拡散層厚さの Al 薄膜厚さへの依存性, ならびにその後のプラズマ窒化によって形成された窒化層の厚さおよび硬さの Al 薄膜厚さへの依存性を調べた. さらに窒化過程において, 窒素の鋼材内部への拡散浸透による炭素濃度分布への影響を究明した.

II. 実 験 方 法

本研究では, 表面改質を Fig. 1 に示す順序で行った. すなわち, スパッタリングによる鋼表面上での Al 薄膜形成, 真空中加熱による Al の鋼中への拡散, ガス焼入れによる下地母材の焼入れ硬化, ならびにプラズマ窒化による Al 拡散層および下地母材の硬化よりなる複合化処理により, 全体として傾斜硬さを有する表面硬化を行った. 各処理などの詳細は以下の通りである.

Fig. 1 Schematic presentation of the surface hardening of SKD61 by the complex process consisting of vapor deposition of Al, heating, quenching, and nitriding.

1. 供試材

前報⁽¹⁾と同じ市販の合金工具鋼 SKD61 を供試材として用いた. 試料はフライス盤を用いて 32 mm×20 mm×6 mm の長方形に加工し, Al 薄膜を形成する面に関しては研削仕上げを行った. また試料の厚さ方向には $\phi 2.5$ の孔を, 試料の長手方向には一端から他端表面にできるだけ近接するように $\phi 3.2$ mm の孔を開け, 前者は真空加熱時において試料を懸垂するためのワイヤー用孔として, 後者はプラズマ窒化時において熱電対を挿入するための孔として用いた. 研削仕上げした試料表面を研磨および琢磨によって鏡面状に仕上げ, メタノールおよびアセトン中にて超音波洗浄したものをスパッタリングに供した.

2. スパッタリング

前報⁽¹⁾と同じスパッタリング装置, ターゲットおよび Ar ガスを用い, また同様の蒸着条件で試料上に約 0.6~4.4 μm 厚さの Al 薄膜を形成した. スパッタリングによって得られた Al 薄膜の厚さは次に述べる膜放射蛍光 X 線法⁽²⁾に基づいて決定した. いま, 試料に入射する一次 X 線の強さが一定であると考え, 厚さ t の Al 膜が放射する蛍光 X 線, すなわち $\text{AlK}\alpha$ 線, の強さを I_t とする. 一方, バルクの Al から放射する $\text{AlK}\alpha$ 線の強さを I_∞ とすると, 両者の間には次の関係が成り立つ. すなわち

$$\ln [1/(1-I_t/I_\infty)] = kt \quad (1)$$

ここに k は定数である. まず, 幾つかの異なった厚さの Al 薄膜を冷間鋼板 SPCE 基板上に形成して, スパッタリング前後の質量差から Al 薄膜の厚さを求め, この厚さ測定と蛍光 X 線分析との結果から式 (1) に基づく検量線を作成した. この際, 質量差を大きくとるために鋼板基板としては試料容器に装入できる最大寸法のものを用いた. 試料の Al 薄膜の厚さは蛍光分析結果から上記の検量線を用いて決定した. なお予備調査として, ガラス基板上的 Al 薄膜の酸溶解による質量減少の測定および表面粗さ測定に基づく Al 薄膜の厚さ決定法を検討したが, 上記のスパッタリング前後において質量を測定する方法が最も信頼できることがわかった.

3. 拡散加熱および焼入れ

スパッタリングによって各種厚さの Al 膜を形成した試料を縦型炉に装入し, 4×10^{-3} Pa 以下の真空中に排気した後, 12.5 K/min の速度で加熱し, 1298 K で 1.8 ks 間加熱した. 続いて, 炉内を下方から上方へと流れる 5% H_2 -95% N_2 ガスに切り換え, 試料を加熱帯下部に移動することによって急冷, 焼入れを行った. なお, 加熱温度の 1298 K は JIS⁽³⁾に規定された焼入れ温度領域の中央値を採用し, 加熱時間の 1.8 ks は焼入れ加熱における一般的な保持時間⁽⁴⁾を採用した. ここで, 試料は炉容積に比較して小さく, 昇温速度も緩やかであるので, 試料温度は, 大きな温度差を伴うことなく, 炉温度に追従していくと考えられる. したがって, 設定

温度での保持時間は実際に試料温度がその設定温度に保持した時間に等しいと考えた。

4. プラズマ窒化

焼入れ後の試料は僅かに酸化されているため, 1000番の研磨紙を用いて研磨後, 前報⁽¹⁾と同じプラズマ窒化装置, 各種ガスを用い, また同様の条件および方法で窒化を行った。なお, 上記酸化膜は窒化に先立つアルゴン・水素混合ガスでのクリーニング⁽¹⁾で, 異常放電を生じることなく, 除去され, その表面状況および窒化層硬さ・厚さに関しても研磨試料のそれれとの違いが認められなかった。窒化は813または853 Kで14.4 ks間行った。JIS⁽³⁾に基づく本鋼種の焼戻し温度は773~803 Kである。プラズマ窒化温度はそれよりやや高い温度ではあるが, 本プラズマ窒化処理は焼き戻し処理も兼ねることになる。

5. 光学顕微鏡観察

試料の埋め込みおよび研磨方法は前報⁽¹⁾と同じである。拡散加熱・焼入れ後の試料およびプラズマ窒化後の試料に関して, 光学顕微鏡観察を行った。なお, 焼入れ試料および窒化試料の腐食剤としては, それぞれ, Vilella液(5 ml 塩酸, 1 g ピクリン酸, 100 ml エチルアルコール)および5%ナイタル液を用いた。

6. 分析および硬さ測定

EPMA 分析装置(島津製作所製, EPMA-8705)を用いて, Al 拡散層に関する点分析を行った。測定条件は加速電圧 25 kV, 試料電流 0.36 nA であり, 電子線のコンタミネーションより, 分析点の位置を求めた。なお, 補正法としては ZAF 法を用い, 分光結晶としては RAP を用いた。プラズマ窒化後の試料に関しては EPMA-1600 を用いて線分析を行った。測定条件は加速電圧 10 kV, $\text{NK}\alpha$ の分光結晶としては LSA55 を, $\text{CK}\alpha$ には PbST を用いた。窒化試料表面の同定には X 線回折装置(理学電気, RINT 2000)を用いた。測定条件は加速電圧 40 kV であり, X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた。

用いた。

超微小硬度計(明石製作所製, MVK-G3)を用いて, 断面および表面の硬さ測定を行った。断面硬さ測定および表面硬さ測定の荷重としては, それぞれ, 4.9×10^{-2} N および 9.8×10^{-1} N を用いた。

III. 実験結果および考察

本研究のように, 拡散温度が高温で, しかも Al 薄膜の厚さが薄い場合には, Al 薄膜と鋼との間で新相の出現および成長, 既存相の消失といった複雑な拡散過程を経た後, 拡散加熱後の鋼表面には Al を含むフェライトのみが新相として形成される⁽⁵⁾。したがって, ある一定時間を過ぎた拡散過程では, Al 拡散層であるフェライトと母材オーステナイトとの間には, Fig. 2 に示すように, ほぼ直線上の異相界面が形成される。また, 図においては, Al 拡散層には表面に対してほぼ垂直方向に粒界を持つ柱状晶が, 母材内部では焼入れによるマルテンサイト組織が観察される。焼入れ後の試料を表面観察や断面顕微鏡観察した結果, 焼入れに伴って, Al 拡散層に亀裂を生じることや, Al 拡散層が母材から剥離するような現象は認められなかった。

本研究のような一定加熱条件では, Fig. 3 に示すように, 拡散層の厚さは Al 薄膜厚さとともに増加するが, 増加の割合は Al 薄膜厚さとともに減少していく傾向を示す。また, 本研究のような 1298 K で 1.8 ks 加熱ならびに $4.4 \mu\text{m}$ 以下の Al 薄膜厚さという条件下においては, Al 薄膜厚さの約 11 倍以上の厚さの拡散層が形成されることが図から明らかである。既に著者の一人らは新相の出現および既存相の消失を伴い, 濃度の均一化に向かって進行する 2 元系多相拡散をシミュレートする数値計算法を明らかにし, その適用例の一つとして, 1273 K で加熱した $3.0 \mu\text{m}$ 厚さの Al 薄膜/Fe パルク対に生じる反応拡散の時間的変化をシミュレートした⁽⁵⁾。その結果, 早くも加熱 26.4 s 後において液体 Al 相, およびいったん拡散対に生成した Fe_2Al_5 , FeAl_2 相がすべて消失し, 拡散対には α 相と γ 相のみが存在することを明らかに

Fig. 2 Optical micrograph showing the cross section of the specimen which was Al-diffused and quenched. Thickness of the Al thin film: $2.5 \mu\text{m}$.

Fig. 3 Experimentally measured and numerically calculated dependences of the thickness of the Al-diffused layer upon that of the Al thin film.

した。

上記ならびに γ 相の相互拡散係数が非常に小さな値であることから、 α 相の層幅は α 相の相互拡散係数の値に強く依存することが明らかである。そこで、Al 拡散層の厚さが数値計算値と実験値とで一致するように、 α 相の相互拡散係数の値を文献⁽⁵⁾の $2.59 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ から $2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ へと変え、拡散層厚さの Al 薄膜厚さへの依存性を計算してみた。その結果を Fig. 3 に実線で示す。なお、 α 相以外の他の相に関する相境界組成および相互拡散係数などの値は文献⁽⁵⁾と同一の値を用い、相境界組成 $\alpha/(\alpha+\gamma)$ のみは EPMA 測定結果から定めた値を用いた。図において Al 膜厚さが $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲では計算値はやや大きい値を示すものの、計算結果は全体として拡散層厚さの Al 膜厚さへの依存性をよく説明している。

Fig. 3 の試料の中から選び出した 3 個の試料に関して、EPMA 測定および ZAF 補正によって得た Al 濃度分布曲線とシミュレーションから得たそれらとを Fig. 4 に示す。図から、Al 膜厚さとともに拡散層厚さおよび表面 Al 濃度が増加することが認められる。一方、Al 濃度分布曲線を表面からの距離に関して数値積分すると、単位表面積あたりの Al モル数が得られる。シミュレーションによる Al 濃度分布曲線から得た Al モル数と膜厚さに対応する Al モル数との一致性がよいことは既に述べた⁽⁵⁾。したがって、図において認められる、実験的に定めた Al 濃度推移曲線に対応する Al モル数がシミュレーションによるそれらに比較して小さいことは、明らかに、実験的に Al 濃度推移曲線を定める過程に関して何らかの問題点があるように考えられる。これについては、Al 拡散層厚さの均一性、EPMA 測定および補正計算による Al 濃度の決定、蛍光 X 線分析による Al 膜厚さの決定などに関して詳細な検討を行ったが、その原因に関しては

Fig. 4 Al content profiles near the Al-diffused layer.

Fig. 5 Optical micrograph showing the Al-diffused nitriding layer (t_d) and the nitriding layer of the parent material (t_p). Thickness of the Al thin film: $2.5 \mu\text{m}$, nitriding: at 853 K for 14.4 ks .

特定できなかった。

Al 膜形成-拡散-焼入れ-窒化処理した試料の断面顕微鏡組織を Fig. 5 に示す。図において認められる最表面の白色層は窒化された Al 拡散層である。一方、窒化された Al 拡散層直下の黒く腐食された部分は母材 SKD61 の窒化層である。ここでは、Al 拡散窒化層と母材窒化層とを合わせて全窒化層と呼ぶことにする。Fig. 6 に SKD61 の全窒化層厚さおよび母材窒化層厚さの Al 膜厚さへの依存性を示す。図において認められるように、 813 K および 853 K のいずれの温度においても全窒化層厚さは Al 膜厚さに依存することなくほとんど一定である。一方、窒化温度のような低い温度での Al 拡散層の成長は無視しても差し支えないであろう。このことを考慮に入れると、拡散層厚さと拡散窒化層厚さとは同一の厚さとみなすことができる。既に Fig. 4 に示したように、Al 拡散層厚さは Al 膜厚さとともに増大する。したが

Fig. 6 Dependences of the thickness of total nitriding layer (○, □) and that of nitriding layer in the parent material (●, ■) upon the thickness of the Al thin film.

って, Fig. 6 は, その分, 母材窒化層厚さが Al 膜厚さとともに減少することを示すものと考えられる。

Al 膜形成-拡散-焼入れ-窒化処理した SKD61 の表面付近の窒素, 炭素およびアルミニウムの分布状況を調べるために, EPMA を用いて各特性 X 線強度の線分析を行った。その結果を Fig. 7 に示す。図において, Al 拡散窒化層と母材窒化層との間では Al 濃度および N 濃度が不連続に変化していることが認められる。一方, 単に窒化のみを行った SKD61 の表面付近の C 濃度および N 濃度の推移曲線を Fig. 8 に示す。Fig. 7 および Fig. 8 からは, 母材窒化層から母材へと移行するにつれて N 濃度の急激な減少と C 濃度の急激な増加が, また C 濃度はその後の内部への移行とともに緩慢に減少することが認められる。なお, GDS(グロー放電分光分析)による測定においても, 緩慢な変化ながら, C 濃度および N 濃度に関して上記と同様な傾向が認められた。

Fig. 7 および Fig. 8 に認められる N 濃度の減少に伴う C 濃度の立ち上がりは, 多成分拡散において認められているアップヒル拡散⁽⁶⁾⁽⁷⁾である。このことについて以下に考察する。いま簡単のために, SKD61 ダイスク鋼に含まれる C, N 以外の元素の影響を無視することにする。さらに, N のモル分率は互いに隣接する母材窒化層と母材との間では x_N から 0 に不連続に変化すること, ならびに C の活量 a_C と C のモル分率 x_C との間には Henry の法則⁽⁸⁾が成り立つことを仮定する。窒化層における C のモル分率および活量を上付き添え字 s によって, 窒化層に隣接する母材位置での C のモル分率および活量を上付き添え字 m によって区別すると, それぞれの C の活量は次式によって与えられる。

$$a_C^s = \gamma_C \cdot x_C^s + \varepsilon_C^{(N)} \cdot x_N \quad (2)$$

$$a_C^m = \gamma_C \cdot x_C^m \quad (3)$$

Fig. 7 Intensity profiles of characteristic X-ray lines for the specimen which was Al-diffused, quenched, and nitrided at 853 K for 14.4 ks. Thickness of the Al thin film: 3.0 μm.

Fig. 8 Intensity profiles of characteristic X-ray lines for the specimen which was nitrided at 853 K for 14.4 ks.

ここに, γ_C は C の活量係数, $\varepsilon_C^{(N)}$ はオーステナイト中の C に対する N の相互作用母係数である。文献によると⁽⁹⁾, 拡散加熱温度 1298 K における $\varepsilon_C^{(N)}$ の値は 6.78 である。隣接する窒化層と母材との間では, 互いに C の活量が等しい。したがって, 式(2)および(3)から次式が成立する。すなわち

$$x_C^m = x_C^s + 6.78 x_N / \gamma_C \quad (4)$$

上式より, $x_C^m > x_C^s$ であることが明らかである。式(4)は窒化層が成長していく窒化処理全般にわたって妥当なので, 結果的には Fig. 7 または Fig. 8 に認められるように, 窒化層中の炭素が排除されて, 母材側に押し込められていく現象を呈することになる。

種々の厚さの Al 膜厚さを持つ試料に関して, 拡散-焼入れ-窒化処理した試料の表面硬さを Fig. 9 に示す。図から表面硬さは Al 膜厚さとともに僅かながら増加していくことがわかる。なお, 813 K および 853 K の窒化温度の差による

Fig. 9 Dependence of the surface hardness upon the thickness of the Al thin film. Nitriding time: 14.4 ks.

Fig. 10 Hardness profiles on the cross section of the specimen which was Al-diffused, quenched, and that of the specimen Al-diffused, quenched, and nitrided. Thickness of the Al thin film: 2.5 μm , nitriding: at 853 K for 14.4 ks.

表面硬さの違いはほとんど認められない。Al 薄膜形成および拡散加熱後、焼入れした試料の断面硬さ推移曲線、ならびにその後、プラズマ窒化した試料の断面硬さ推移曲線をともに Fig. 10 に示す。焼入れ後の試験片においては、内部母材は本試料の炭素量に相当する約 HV610 のマルテンサイト硬さを示すのに対し、拡散層は HV270 程度の低い硬さを示すにすぎない。Al 拡散層がこのような低い硬さを示すのは、もちろん、この層が急冷操作によって焼入れ硬化することのないフェライト組織であるからである。窒化後の硬さ推移曲線は Al 拡散窒化層、母材窒化層、および焼入れ後、窒化温度での加熱によって焼きもどしを受けた母材の硬さ値から成り、全体として表面に近づくに従って階段状に硬さ値が増加する傾向を示す。窒化硬さが鋼中の Al 含有率とともに著しく高くなることは既に報告されており⁽¹⁰⁾、Al 拡散窒化層の硬さ値が高いのはこのことを裏付けるものである。なお、Fig. 7 において、Al 拡散窒化層においては Al 濃度と N 濃度との距離依存性が、母材窒化層においては N 濃度の距離依存性が明白に認められる。また、Fig. 4 および Fig. 9 から表面硬さは表面 Al 濃度とともに高くなることが明らかである。これらのことから、少なくとも Al 拡散窒化層内の断面硬さは表面に近づくに従って高くなるものと推定される。しかし、Fig. 10 においては硬さの距離依存性は認められなかった。これは、測定荷重が 4.9×10^{-2} N と小さいため、読み取り硬さ値の誤差が大きかったことによるものと考えられる。

Al 膜形成-拡散-焼入れ-窒化処理した試料、および SKD61 素材を単に加熱-焼入れ-窒化処理した試料の X 線回折パターンをともに Fig. 11 に示す。図において、4 種類のいずれの試料においても、 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ および $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ が認められる。一方、 $\alpha\text{-Fe}$ または $\alpha'\text{-Fe}$ は、上記ピークと重畳している可

Fig. 11 X-ray diffraction patterns of (a) the specimen nitrided at 813 K, (b) the specimen nitrided at 853 K, (c) the specimen Al-diffused, quenched, and nitrided at 813 K, and (d) Al-diffused, quenched, and nitrided at 853 K. Thickness of the Al thin film: 2.5 μm , nitriding time: 14.4 ks.

能性はあるものの、明確に同定することはできなかった。SKD61 素材窒化層においては 43.7° 近辺に認められる $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}\{101\}$ ピークが 46.9° 近辺に認められる $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}\{200\}$

のピークより高い強度を示し、逆に Al 拡散窒化層においては γ' -Fe₄N{200} のピークが ϵ -Fe₂₋₃N{101} のピークより高い強度を示す。したがって、SKD61 素材窒化層における窒化物は相対的に多く ϵ -Fe₂₋₃N から構成されるのに対し、Al 拡散窒化層における窒化物は相対的に多く γ' -Fe₄N から成り立つ。

回折線ピークのブロードニングは3つのタイプの格子欠陥すなわち結晶格子のひずみ、結晶の積層不整そして結晶粒の微小サイズによって生じるものといわれている⁽¹¹⁾。著者の一人は市販電熱材料[公称成分(mass%) Cr:22, Al:5.3, Fe:res.]の窒化層に関して、 α -Fe{110}のバリアンスの平方根とともに表面硬さが直線的に高くなる傾向を認めた⁽¹²⁾。なお、バリアンスの平方根は回折ピークの幅を表す量である⁽¹¹⁾。一方、本研究においては、いずれの試料の、いずれの窒化物のピークもブロードな傾向を示すが、特にこの傾向は Al 拡散窒化層の43.5°近辺のプロファイルにおいて著しい。このことは、Fig. 7 および Fig. 8 の比較から明らかのように、Al 拡散窒化層が素材窒化層より高い窒素含有率を持つことにも依存していると考えられる。結果として、このことが Al 拡散窒化層が素材窒化層より高い硬さを示すことに寄与していると考えられる。

IV. 結 論

スパッタリングによる Al 薄膜形成、温度 1298 K および時間 1.8 ks での真空加熱による Al 薄膜と母材との合金化、焼入れ、その後の窒化より成る複合化処理により、合金工具鋼 SKD61 の表面硬化を試みた。得られた結果を次に要約する。

(1) Al 拡散層の厚さは、Al 薄膜の厚さとともに増加し、薄膜厚さの約11倍以上の厚さの拡散層が形成される。拡散層表面の Al 含有率も薄膜厚さとともに増加する。

(2) Al 薄膜厚さおよび $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 境界組成から、数値計算によって Al 濃度推移曲線を予測することができる。

(3) 窒化領域は Al 拡散窒化層および母材窒化層から成り、その全窒化層の厚さは Al 薄膜厚さとは無関係にほぼ一定である。

(4) 窒化層の表面硬さは、Al 薄膜厚さとともに僅かに増加し、窒化温度 813 K と 853 K との間ではあまり差は認められない。

(5) Al 薄膜形成-真空加熱-焼入れ処理した試料に関しては、拡散層は軟質で、母材が焼入れ硬化した内部上がりの階段状硬さ推移曲線を示す。

(6) Al 薄膜形成-真空加熱-焼入れ-窒化処理した試料に関しては、拡散窒化層、母材窒化層および母材の順に硬さ値が低くなっていく内部下がりの階段状硬さ推移曲線を示す。

(7) 窒化試料に関しては、窒素の内部への浸透とともに炭素が母材内部へ押し込められていくアップヒル拡散が認められる。

(8) 拡散窒化層の回折線ピークのブロードニングは母材窒化層のそれに比較して著しい。

本窒化試料の C 濃度および N 濃度推移曲線に関する熱力学的検討に当たり、適切な助言と相互作用助係数に関する文献を紹介いただいた大阪府立大学工学部機能物質科学科杉野重明氏に深謝いたします。また、本研究を進めるに当たっては帝京大学理工学部横堀武夫学部長より多大の協力をいただいたことに厚く感謝いたします。さらに、大阪府立産業技術総合研究所評価技術部 浦谷文博氏には GDS 分析に関して協力いただき、本学科技術職員 伊藤正則氏には試料作成、熱処理およびプラズマ窒化と本研究に関して幅広い支援をいただいた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- (1) 辻 新次：日本金属学会誌，**59**(1995)，726.
- (2) E. P. Bertin: *Introduction to X-ray Spectrometric Analysis*, Plenum, New York, (1980), p. 382.
- (3) JIS ハンドブック 鉄鋼-1989: 日本規格協会，(1989)，p. 1475.
- (4) 大和久重雄：表面技術，**41**(1990)，594.
- (5) 辻 新次，頃安貞利：日本金属学会誌，**61**(1997)，8.
- (6) L. Darken: *Trans. AIME*, **180**(1949)，430.
- (7) J. S. Kirkaldy and D. J. Young: *Diffusion in the Condensed State*, The Institute of Metals, Ohio, (1987)，p. 15.
- (8) R. A. Swalin: *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, New York, (1962)，p. 100.
- (9) 盛 利貞，井上道夫，郡司好喜，成田貴一：第1回西山記念技術講座 鉄鋼製錬の基礎，日本鉄鋼協会，(1968)，p. 14.
- (10) C. A. Stickels: *Metal Handbook*, vol. 4, American Society for Metals, Metal Park, (1981)，p. 191.
- (11) 講座・現在の金属学実験技術集2，金属の物理的測定法 I，日本金属学会，(1981)，p. 171.
- (12) 辻 新次：大阪大学接合科学研究所共同研究報告，1995年度，p. 106.