タフトライドした SKD 11 の表面の耐摩耗性*

中 沢 洋 二** 寺 沢 正 男**
吉 岡 靖 夫** 浅 見 克 敏**

Wear Resistance of Tufftrided Die Steel, SKD 11

by

Youji NAKAZAWA, Masao TERASAWA, Yasuo YOSHIOKA and Katsutoshi ASAMI
(Musashi Institute of Technology, Tokyo)

It has been reported in the past that the tufftriding treatment improves the wear resistance of the iron and steel. For this reason, the tufftrided alloy tool steel is being widely used as the dies material for plastic working. However, its wear characteristics are hardly clarified.

In the present study, the wear characteristics of the alloy tool steel (SKD 11) treated in various tufftriding time are investigated to find the most suitable tufftriding time.

The following conclusions have been obtained.

(1) The compound layer composed of two sub-layers is formed at the surface of specimen by the tufftriding treatment. The composition of the outside sub-layer is mainly the nitride of Fe (Fe_3N , $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ - Fe_2N) and that of the inside sub-layer is mainly the nitride of Cr (CrN , Cr_3N).

(2) The diffusion layer is formed under the compound layer, and both nitride and carbide are observed at the grain boundary in the diffusion layer.

(3) The hardness value of the outside compound layer is lower than those of the inside compound and diffusion layers, and the outside compound layer comes off easily by the dry wearing at the room temperature.

(4) The inside compound and diffusion layers contribute to the improvement of wear resistance, and the wear resistance is improved most when the specimen is tufftrided for about 12 hour.

(Received Mar. 22, 1975)

1 緒 言

最近軟窒化法の一つであるタフトライド処理法は浸炭や高周波焼入れなど他の表面硬化法に比べて低温処理 (570℃) であるため寸法変化が少なく、処理後に最終仕上げすることなくただちに使用できるなどの利点をもつため一般に広く用いられつつある。特に型用合金工具鋼のように耐摩耗性、耐かじり性、耐焼付け性が要求される場合には従来浸炭、窒化、高周波焼入れなどが用いられてきたが、タフトライド処理のほうがより有効であった報告もされている。従来のタフトライド処理に関する研究は耐疲労性に関するものが多く、耐摩耗性に関するものは比較的少ない。しかし、実際には耐摩耗性、耐かじり性、耐焼付け性の面に数多く利用されている。このような諸特性が向上する理由としては定性的には表面近傍に形成される複合窒化物のためといわれているが、その詳細については不明

な点が多い。また、タフトライド処理時間によってかたさや摩耗特性等の諸性質は変わることが予想され、最適な処理時間があるものと思われる。

そこで著者らはこれらについて検討することにした。本報では第一段階として冷間用金型材である合金工具鋼 SKD 11 を用いて組織観察、X線分析、かたさ測定、摩耗試験などよりタフトライド処理によって形成される複合窒化物の挙動を調べた。そして合金工具鋼の摩耗に及ぼすタフトライド処理の影響および最適処理時間について検討した。

2 実験材料

本実験に使用した材料は、合金工具鋼 SKD 11 (冷間金型用) で、その化学成分を Table I に、試験片形状および寸法を Fig. 1 に示す。試験片 No. 1 は、タフトライド処理時間 (0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 36 時間) による表面かたさと断面かたさ分布を調べるのに用いた。試験片 No. 2 は、摩耗試験に用い、タフトライド処理時間は、試験片 No.

* 原稿受理 昭和50年3月22日

** 正 会 員 武蔵工業大学 東京都世田谷区王堤

Table I. Chemical compositions of specimen (%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
1.52	0.30	0.40	0.02	0.01	11.93	0.8	0.32

Fig. 1. Shape and dimension of specimen.

1 と同じである。このほかに X 線分析用として $10 \times 10 \times 30$ mm の試料を準備した。なお、摩耗試験の相手材としては S45C の焼入焼もどし材 (H_v750) を用いた。タフトライド処理用の試験片は、機械加工後 850°C 真空焼なましを行ない、 1050°C 焼入 (空冷) 後 -73°C サブゼロ処理を施し、 170°C 焼もどしを行なった後タフトライド処理を施した。

タフトライド処理に使用した炉は、直径 600 mm、深さ 1000 mm の空気吹込み式のチタンポットで、塩浴の組成を Table II に示す。試験片のタフトライド処理方法は、まず、長時間処理の試験片より順次 570°C の塩浴中に浸せきし、炉より出す時期をすべて同一にした。そのため、塩浴の窒化能力は時間とともに若干劣下 (約 36 時間で KCN, KCNO が 4~5% 低下) するが、各処理時間の試験片に対する劣下の影響は無視できると考える。 570°C 塩浴中に、所定の時間保持した後、 180°C の油中で冷却した。また、タフトライド処理材と比較するために焼入、焼もどしのみでタフトライド処理を施さない試験片も用意した。

Table II. Chemical compositions of salt for tufftriding.

KCN	KCNO	$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
52.0	42.25	0.17

3 実験方法

3.1 組織観察

組織観察については、タフトライド処理時間を変えた場合の断面を観察した。観察部分はダイヤモンドペーストにより研磨した後腐食した。腐食液は HNO_3 :

10 cc, HCl : 30 cc, CH_3OH : 30 cc の割合のものを使用した。観察には走査型電子顕微鏡を用いた。

3.2 X線分析

タフトライド処理により新たに形成される組織の組成については X 線分析を行なった。分析には試験片の最表面より内部に向かって数ミクロンずつ化学研磨で除去しながら、そのつど新たな表面について行なった。同定は ASTM カードによった。化学研磨には HF : 15 cc, H_2O_2 : 170 cc, H_2O : 7 cc の溶液を用いた。また、定性的な元素分析について X 線マイクロアナライザを用いて行なった。

3.3 かたさ測定

試験片 No. 1 を用いて、表面かたさと断面かたさ分布に対するタフトライド処理時間の影響を調べた。表面かたさは最表面を若干ダイヤモンドペーストにより研磨を行ない、微小硬度計 (荷重 100 g) でかたさ測定を行なった。なお比較のためタフトライド処理していない焼入焼もどし材についても同様の測定を行なった。

3.4 摩耗試験

摩耗試験には、すべり摩耗タイプの西原式摩耗試験機を用いた。試験条件は常温乾燥式両回転で、圧縮荷重 100 kg、回転数 800 r. p. m., すべり度 9.09% で行なった。摩耗量の測定は 0.5 時間ごとに試験片を取りはずし、重量、外径を化学てんびんとマイクロメータにより測定した。摩耗試験の相手材 (S45C) はタフトライド処理材に比べて軟かいために摩耗試験中に変形が起こりやすく、真円度が悪くなって摩耗試験が困難になるので、外径の最大値と最小値の差が 60μ になると交換し、タフトライド処理材が同様になったときをもって摩耗試験の限界とみなし実験を終了した。

4 実験結果および考察

4.1 組織

Fig. 2 は、タフトライド処理していない焼入焼もどし材およびタフトライド処理時間が異なる場合の断面組織である。タフトライド処理されると、表面近傍に数 μ の化合物層ができ、さらに粒界に沿って化合物が網目状に浸入した拡散層が存在する。化合物層、拡散層ともタフトライド処理時間が長くなるほど厚くなる。

12 時間処理について最外表面より内部に向かって X 線分析を行なった回折波形を Fig. 3 に示す。図中に表面からの距離を示してあるが X 線による透過度は 2θ あるいは検出物によって多少違うが 5μ 程度内部組成も検出している。Figs. 2 および 3 の結果より表面近傍の化合物層は主として Fe の窒化物である Fe_3N , $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ - Fe_2N で形成されていると思われ、その直下には Cr の窒化物である Cr_3N も存在している。そして、化合物層の直下の拡散層には CrN と Cr_7C_3 がみられ

Fig. 2. Variation of sectional microstructure with tufftriding time.

Fig. 3. Diffraction intensity curves toward depth (μ) from surface of tufftrided specimen.

る。CrN は内部に入るに従い減少し、表面より 54μ では若干存在しているが、 119μ になるとみられない。一方、Fig. 2 の組織写真から明らかなように粒界に沿

って浸入している化合物は $70\sim 80\mu$ で消失しており、Fig. 3 の CrN の結果とよく対応している。したがって、この粒界に沿って浸入している化合物は主として CrN と考えられる。 Cr_7C_3 は SKD 11 自体に存在するものであるが、後述のようにタフトライド処理によっても浸炭効果が若干あるようである。また、ASTM カードで同定できない窒化物も若干あった。

Fe, N, Cr, C について表面より内部へ元素分析を

Fig. 4. Element analysis of 12 hours tufftrided specimen.

行なった結果を Fig. 4 に示す。N, Cr と同じ場所でも高い回折強度を示しているのは、Fig. 2 の断面組織でもみられたように、粒界に沿って形成された窒化物 (CrN) によると考えられる。嵯峨らによると、オーステナイト系高 Cr 鋼において、浸炭作用が起こると報告されており、本実験においても C は内部よりも表面近傍の回折強度が高く、タフトライド処理を施すことによりわずかであるが浸炭効果が認められる。また、Fig. 3 の X 線分析でもみられる Cr_7C_3 の回折強度も内部より化合物直下で高く、浸炭効果を裏付けている。

4・2 かたさ

断面かたさ分布の一例として 12 時間処理した場合を Fig. 5 に示す。タフトライド処理を行わない焼入焼もどし材のかたさ値 (H_V780) に比べて表面近くの化合物層直下は約 H_V1200 と著しくかたさが上昇している。そして表面から内部に向かってかたさは低下し、その後一定値になる。本報ではこの一定値を心部のかたさ、一定値になる表面からの距離を硬化深さと定義した。

Fig. 5. Sectional hardness distribution of 12 hours tufftrided specimen.

最表面の化合物層のかたさ値は、その厚さが約 10μ 程度なので荷重 100 g では正確に測定できなかった。そこで化合物層の部分を約 15° にテーパカットし、その断面を荷重 10 g で測定した結果を Fig. 6 に、また圧痕形状を Fig. 7 に示す。最表面に近いかたさ値は、約 H_V400 を示した。これは圧痕が端面に接近しすぎているためか、多孔質であるためか、あるいは材質的に軟かいのかその理由は明らかでないが、その点を除くと約 H_V600 である。そして、最表面より $7\sim 8\mu$ で最高値を示し、拡散層表面と思われる 10μ 付近で約 H_V1200 を示している。

この化合物層は、Fig. 3 の X 線分析結果より最表面近くは主として Fe 窒化物 ($\epsilon+\gamma'$ 相) であり、その下は Cr 窒化物を主体としている二相からなると考えられる。従来、窒化鋼にガス窒化を施すと最表面には

Fig. 6. Sectional hardness distribution of nitride layer of 12 hours tufftrided specimen.

Fig. 7. Vickers hardness marks of nitride layer of 12 hours tufftrided specimen.

$\epsilon+\gamma'$ 相の化合物層が形成され、その下は Cr, Al などの窒化物が微細に析出している拡散層であり、最表面の X 線分析では Cr, Al などの窒化物は同定されないといわれている。そして、 $\epsilon+\gamma'$ からなる化合物層のかたさ値は約 $H_V750\sim 800$ で、拡散層のかたさ値は約 H_V1200 と化合物層のほうが低いと報告されてい

る。また、炭素鋼にタフトライド処理, あるいはガス軟窒化処理すると最表面に $\epsilon + \gamma'$ 窒化物からなる化合物層が形成され, 化合物層の直下には窒素を α 鉄中に過飽和固溶したり, $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ として析出したりしている拡散層が形成される。そしてタフトライド処理では化合物層のかたさ値は約 $H_V 600$, ガス軟窒化処理では約 $H_V 750$ であり, 拡散層 ($H_V 200 \sim 400$) よりかたさ値は高いと報告されている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。

本実験の SKD 11 にタフトライド処理した場合にはすでに述べたように最表面にできる化合物層のうち一相目の Fe 窒化物は約 $H_V 600$ であり, その真下に窒素との親和力の大きい Cr 窒化物を主とした二相目が存在し, そのかたさ値は約 $H_V 1300$ と高い。また, 拡散層には粒界に沿って Cr 窒化物, あるいは Cr 炭化物が浸入しており, 窒素の固溶もあるため Fe 窒化物よりなる化合物層 (一相目) よりも, かなり高いかたさ値 (約 $H_V 1200$) を示すと考えられる。したがって窒化処理されるとその処理方法にかかわらず多くの鉄鋼材料ではその最表面に Fe 窒化物からなる化合物層が形成されることがわかる。そして, そのかたさ値は約 $H_V 750$ 程度と考えられる。なお, タフトライド処理で化合物層のかたさ値 ($H_V 600$) が他の処理に比べて若干低いのは Figs. 2 および 7 からわかるようにこの層は多孔質なためであろう。

このように SKD 11 にタフトライド処理すると最表面より若干内部のほうがかたさ値は高く, かつ, Fig. 8 の衝撃破面でもみられるように化合物層は柱状に成長しており, 表面近傍はかなり多孔質になっている。また実用面でも最表面を研磨して Fe 窒化物を除去した状態で使用される場合が多いため, 本研究では Fe 窒化物を除去したかたさ値を表面かたさと定義した。これらの定義に基づき, 各タフトライド処理時間における表面かたさ, 心部かたさ, 硬化深さをまとめて

Fig. 8. Impact fracture surface of 12 hours tufftrid specimen.

Fig. 9. Variations of surface hardness, core hardness and hardening depth due to tufftriding time.

Fig. 9 に示す。表面かたさは約12時間で最高値となり, それ以上処理時間が長くなると低下している。この低下の原因としては, Fig. 2 の組織にもみられるように, 時間の経過と共に化合物層 (Fe_3N , $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}-\text{Fe}_2\text{N}$) が厚くなり, 窒素の新たな浸入が妨げられ, すでに内部で Cr 窒化物として存在する窒素が内部へ拡散するために, 表面近くの Cr 窒化物が減少することが考えられる。したがって硬化深さはこのような窒素の拡散により処理時間とともに大きくなる。心部のかたさ値は処理温度 570°C で熱せられるために時間の経過とともに焼もどし効果が現われ徐々に低下している。

4・3 摩耗試験

各タフトライド処理時間における摩耗時間と全摩耗量の関係の例を Fig. 10 に示す。タフトライド処理によって耐摩耗性は著しく改善されるが, タフトライド処理時間によってその程度はかなり異なるようである。特に摩耗時間 2～4 時間程度までは 0.5 時間タフトライド処理材のほうが12時間あるいは30時間タフトライ

Fig. 10. Relation between wear time and loss in weight by wearing.

ド処理材よりも摩耗量が少なく、耐摩耗性が良いといった非常に興味深い結果となっている。摩耗時間が4時間を越すと長時間のタフトライド処理材のほうが耐摩耗性は良くなる。しかし、必ずしもタフトライド処理時間が長いものほど耐摩耗性が改善されるわけではなく、Fig. 10 から明らかになるように処理時間が12時間以上になると逆に耐摩耗性は低下する。そこで摩耗時間が8.5時間までの全摩耗量を各タフトライド処理時間で整理してみたのが Fig. 11 である。タフトライド処理していない焼入焼もどし材に比べタフトライド処理されると耐摩耗性は良くなり、特に12時間処理材は最小の摩耗量を示し、それ以上処理時間が長くなると摩耗量は増加し耐摩耗性が低下するのが明らかである。

Fig. 11. Relation between tufftrided time and loss in weight by wearing at wear time of 8.5 hours.

摩耗初期（4時間以下）において短時間のタフトライド処理材のほうが長時間のタフトライド処理材よりも摩耗量が少なく、耐摩耗性が一見良好とみなされる点および摩耗後期（4時間以上）になると長時間処理材のほうが耐摩耗性が良くなる点について若干検討してみたい。0.5時間ごとの摩耗量別に整理した例を Fig. 12 に示す。12時間あるいは30時間タフトライド処理材の0～0.5時間における摩耗量は焼入焼もどし材よりも大となっているが、0.5時間タフトライド処理材では摩耗量はごくわずかである。そこで0～0.5時間までの摩耗量を各タフトライド処理時間で整理し

Fig. 12. Loss in weight measured every 0.5 hours.

Fig. 13. Relation between tufftrided time and loss in weight by wearing at wear time of 0.5 hours.

てみたのが Fig. 13 である。4時間程度のタフトライド処理材までその摩耗量は焼入焼もどし材に比べて非常にわずかである。しかし、それ以上処理時間が長くなると摩耗量は急激に増加し、15時間以上になると摩耗量はほぼ一定になる。そして12時間以上処理されると焼入焼もどし材よりも摩耗量は大きくなる。また、Fig. 11 から明らかなように摩耗時間が0.5時間以上になると0.5時間ごとの摩耗量は12時間あるいは30時間タフトライド処理材では著しく少なくなる。一方、0.5時間タフトライド処理材では摩耗時間が長くなるほど0.5時間ごとの摩耗量は増加し、焼入焼もどし材では摩耗時間にかかわらず同程度である。したがって、長時間タフトライド処理材（4時間以上のタフトライド処理材）の最表面近くはかなり摩耗しやすい状態にあり、処理時間が長くなるほどその傾向は著しいといえる。そして、その部分が摩耗してしまうとその下は非常に摩耗しにくい状態となっていると考えられる。このことはすでに述べてきたように最表面に形成される一相目の化合物層のかたさ値はその直下、二相目の化合物層や拡散層あるいは焼入焼もどし材よりも低いこと、そして Fig. 6 にみられたように多孔質などのため乾燥摩耗においてはかなり摩耗しやすいと考えられる。また、Fig. 13 から明らかなようにタフトライド処理時間が長くなると0～0.5時間までの摩耗量が短時間処理に比べて増加している。これは処理時間が長くなるほど一相目の化合物層が厚くなる。これらの点について Fig. 14 に示した12時間タフトライド処理材の摩耗粉の観察結果からもいえる。つまり、Fig. 14 (a)の摩耗初期（0～0.5時間）の摩耗粉は薄板状（約200 μ ）で、一相目の化合物層がはく離現象を起こし、容易に摩耗しやすいことを示している。そして Fig. 14 (b)に示したように化合物層がなくなったと思われる時（4.5～5時間）の拡散層の摩耗粉は細かい粒塊状（約20 μ ）となっており、化合物層より摩耗しにくいことを示している。そして、化合物層表面のかたさ値を示した Fig. 9 の結果と Fig. 11 の摩耗試験の結果と良く対応している。すなわち、表面のかたさが高い

Fig. 14. Photography of wear powder under wear test.

ものほど摩耗量は少なく, 耐摩耗性が良くなっている。本実験では表面かたさが高い12時間処理が最も良い結果を示している。

以上, タフトライド処理材の摩耗特性はその摩耗初期には一相目の化合物層形成の程度に, 摩耗後期には二相目の化合物層と拡散層の状態に支配されていると考えられる。そして, 本実験のように拡散層や母材より一相目の化合物層のかたさ値のほうが低い場合には化合物層はタフトライド処理による耐摩耗性の改善に寄与せず, その直下に二相目の化合物層と拡散層の表面近くのかたさ値を高くするほど良い耐摩耗性を示すことになる。したがって, Fig. 10 や Fig. 12 にみられるように摩耗初期で短時間処理のほうが耐摩耗性が良好にみえるが, 実際の使用では摩耗状態でかなり長く使用されることを考えると, ある程度までは長いタフトライド処理のほうが有効といえる。

5 結 論

以上, 本実験より以下の結論が得られた。

(1) 合金工具鋼 (SKD 11) にタフトライド処理を施すと, 最表面に Fe 窒化物 (Fe_3N , $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ - Fe_2N), その下に Cr 窒化物 (CrN , Cr_3N) を主体とした二層からなる化合物層が形成される。そして化合物層直下にできる拡散層は, 粒界に沿って網目状に浸入している Cr 窒化物 (CrN) および Cr 炭化物 (Cr_7C_3) がみられる。しかし, ASTM カードで同定できない化合物も若干存在していた。

(2) 一相目の化合物層のかたさ値は約 $H_V 600$, 二相目の化合物層は約 $H_V 1300$ であり, その直下の拡散層のかたさ値 (12時間タフトライド処理では約 $H_V 1200$) に比べて一相目は低い。この一相目の化合物層は, 室温中の乾燥摩耗においてははく離しやすく, 耐摩耗性向上には, 二相目の化合物層と拡散層が寄与していると考えられる。

(3) タフトライド処理材の表面かたさと摩耗量の関係はほぼ対応し, 表面かたさが高くなるほど耐摩耗性

が向上する。

(4) タフトライド処理時間としては, 表面かたさが最も高く, 心部かたさがあまり低下せず, 硬化深さも深いことおよび耐摩耗性が良いことより約12時間処理が適当と考える。

なお, 本研究遂行にあたり実験に協力された武蔵工業大学学生 (当時) 高橋 昭, 小沢 隆, 師橋卓久, 岡富美男の四君に, また, タフトライド処理をご担当いただいた日本パーカーライジング (株) 勝田工場の出川富男氏に謝意を表する。

(昭和49年5月22日 日本材料学会第23期総会学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 高瀬孝夫, 日本金属学会会報, **14**, 99 (1975).
- 2) 今井勇之進, 香川博幸, 日本金属学会誌, **30**, 290 (1966).
- 3) 小川喜代一, 金属材料, **7**, 6, 9 (1967).
- 4) 竹内栄一, 金属材料, **7**, 6, 19 (1967).
- 5) たとえば, 浅見克敏, 吉岡靖夫, 寺沢正男, 材料, **22**, 359 (1973).
- 6) 高瀬孝夫, 中村康彦, 鋳鍛造, **9**, 17 (1974).
- 7) 小川喜代一, 金属表面技術, **18**, 197 (1967).
- 8) Winteres, K., Durrerit Hausmitt, H. 34, S. 82 (1962).
- 9) Schreck, R., ZWP, H. 11, S. 59, 515 (1964).
- 10) Winterer, K., Durrerit Hausmitt, H. 36, S. 24 (1964).
- 11) Eysell, F. W., Werkst. u. Betr., H. 5, S. 98, 274 (1965).
- 12) Heinen : ZWP, H. 3, S. 59, 110 (1964).
- 13) Hiller, H. M., Giesserei, H. 1, S. 50, 11 (1963).
- 14) Bungarbt, K., Arch. f. EHW, H. 5, S. 37, 381 (1966).
- 15) 嵯峨卓郎, 宮川大海, 末吉国夫, 相原民彦, 材料, **12**, 521 (1963).
- 16) 門間改三, 矢島悦次郎, 鉄鋼Ⅲ (1967) 日本金属学会
- 17) 寺沢正男, 吉岡靖夫, 浅見克敏, 材料, **16**, 991 (1967).
- 18) 大黒 貴, 金子 晨, 日本金属学会誌, **33**, 672 (1969).
- 19) 菊地麟平, 浅香忠夫, 熱処理, **14**, 1, 23 (1974).