金型用鋼SKD61の高温アルミナizing処理によって形成される合金層組織

尾堂 太亮*・佐々木 朋裕*・八高 隆雄*・楳田 晃裕*・登丸 雅英*

Alloy Layer Structure Formed by High-temperature Aluminizing in Metal Mold Steel SKD61

Taisuke ODO, Tomohiro SASAKI, Takao YAKOU, Akihiro UMEDA and Masahide TOMARU

Synopsis : The alloy layer formed by high-temperature diffusion treatments in the air after adhering of aluminum foil thickness from 5 to 50 μm on metal mold steel SKD61 are examined. As a result, structural defect was not observed between FeAl and αFe in the alloy of high temperature aluminizing, and the most stable alloying layer was formed at the case of the initial aluminum thickness was 15 μm . The case of initial aluminum was thinner than 5 μm at the long time diffusion and that was thicker, and than 5 μm at the short time diffusion, structural defects were observed in the alloy layer. The former structural defect contained Cr oxide and aluminum oxide outside, and the latter structural defect contained void and high concentration of Cr. The stable alloy layer of high-temperature aluminized metal mold steel will be consist by Cr saluted FeAl and αFe which has toughness without structural defects.

Key words: diffusion; aluminizing; surface improvement; inter-metallic; alloy layer; metal mold steel.

1. 緒言

生産の効率化のために製造現場では金型による加工が多用されている。金型は、熱、応力、摩耗等が著しい条件下で利用されており、その寿命の長短は生産性と大きく関わってくる。そのため金型の寿命を改善するために窒化処理等が利用されてきた¹⁾。

一方、鋼の表面にアルミニウムを圧着し、1173K以上の高温で拡散処理を行うと耐摩耗性に優れる合金層が生成されることがわかってきた^{2,3)}。また、表面からAl化合物を含む粉末状の拡散剤を用いてAlを拡散させるカロライジングは、表面に耐酸化性の高いFe-Al系合金層を生成できることから、ダイキャスト金型への利用も考えられる。

アルミナizingは、拡散によってAl濃度および、合金層の硬さが傾斜的に変化するため、熱応力緩和の観点からもダイキャスト金型への利用に有利である。

炭素鋼に対してアルミナizing処理を行った場合、800°C以下の拡散処理によっては Fe_2Al_3 などの脆性的な皮膜が、800°C以上の高温拡散ではFeAlや αFe などの韌性の高い合金層が形成される。しかし、大気中の拡散によって Fe_2Al_3 中やFeAlと αFe の界面にボイド状の組織欠陥が存在する^{3,4)}。

一方、ステンレスのように、母材中にCrやNi等の合金元素を含む場合にも合金層中のボイドが減少することが確

認されている^{4,5)}。

本研究では、金型への高温アルミナizing処理の応用を考えて、金型鋼に対して高温アルミナizingを行った結果を報告する。

2. 実験方法

素地鋼には、市販の熱間金型用鋼(JIS SKD61: C: 0.35, Si: 1.00, Mn: 0.30, Cr: 5.00, Mo: 1.50, V: 1.00)を用いた。試験片のアルミナizing処理は、以下のようなAl箔の圧着および拡散処理の2段階で行った²⁾。直径15 mm、厚さ2 mmの円盤状試験片の表面を研磨、脱脂した後、研磨された表面に厚さがそれぞれ5 μm 、15 μm 、および50 μm のAl箔を大気中で圧着した。圧着条件はいずれも温度523K、圧力150 MPaとした。ここでこの材料の実用上の溶体化処理温度が1273Kであることから、拡散処理温度をこの温度と一致させた。すなわち、拡散処理は、Al箔が圧着された試験片を1273Kの大気中で、それぞれ拡散時間 $t_D=0.6\text{ ks}$ 、3.6 ks、10.8 ks、21.6 ksおよび36.0 ks加熱し、空冷した。その後、アルミナizingした試験片を半分に切断、研磨後、表面から素地鋼までの断面のFe、Al、Cr、Si、Mo、Mn、Vの分布をEPMAにより測定した。

Fig. 1. Sectional micrographs of aluminized specimens at 1273K.

3. 実験結果及び考察

3・1 金型鋼に形成される合金層とAlの初期厚さの関係

Fig. 1に圧着したAlの初期厚さ $a=5\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$ および $50\mu\text{m}$ の試料を, 1273K で拡散時間 t_D を 0.6ks から 36.0ks までの条件で高温拡散した試料の断面組織写真を示す。表面は切断後樹脂埋めしてから研磨し, ナイタールでエッチングを施してある。まず, $a=5\mu\text{m}$ では, $t_D=10.8\text{ks}$ から 36.0ks において試料の表面に大きな組織欠陥が生じている。しかし, $a=15\mu\text{m}$ ではそのような組織欠陥は認められない。また, $a=50\mu\text{m}$ では, すべての t_D において表面近傍に黒いボイド状の組織欠陥が認められる。このことから, 全体として, $a=15\mu\text{m}$ はすべての範囲で組織欠陥を有しない合金層が形成されている。

各種ステンレス鋼と炭素鋼に対して高温アルミナジングを行った釜崎ら⁵⁾の研究によれば, 大気中で高温アルミナジングした炭素鋼には, FeAl層と αFe 層の間に不連続な組織欠陥が形成されるが, ステンレス鋼ではそれが認められなかった^{4,5)}。今回のFig. 1の金型鋼の合金層でも後ほど3・2でCrを含むFeAlと αFe の存在が同定されるが, 両者の合金層の間に不連続な組織欠陥の存在は認められない。すなわち, 金型鋼の高温アルミナジングによっては, ステンレス鋼同様, 大気中の処理によってもFeAlと αFe 間の不連続な組織欠陥は存在しない。これは, 素地中のCrの存在により, FeAlと αFe 間の組織欠陥, すなわち Al_2O_3 の形成が抑制されたものである。Crの存在によるFeAlや αFe 中での酸素の移動のしやすさが関与していると思われるがその詳細は明らかにできなかった。これに対して, $a=5\mu\text{m}$ では長時間側で, $a=50\mu\text{m}$ では短時間側で組織欠

陥を含んだ合金層が形成された。

3・2 金型鋼に形成される合金層の同定

Fig. 1の断面組織写真から, Alの初期厚さ $a=5\mu\text{m}$ では, 拡散時間 $t_D=10.8\text{ks}$ までの条件で白いカギカッコで示した範囲に合金層が認められる。また, $a=15\mu\text{m}$ では, すべての t_D において合金層が認められる。さらに, $a=50\mu\text{m}$ では, いずれの条件にも合金層が認められるが, 少々組織欠陥を含んでおり, $a=15\mu\text{m}$ の場合の合金層とは異なるように考えられる。さらに, 2層以上の合金層が存在しているように見える。そこで, すべての合金層を詳しく調べたところ, Fig. 2, Fig. 5, Fig. 7で代表される3パターンが認められた。

Fig. 2は, $a=15\mu\text{m}$, $t_D=3.6\text{ks}$ の条件の試験片断面の拡大写真および断面のAl, Fe, Cr, Si, Mo, Mn, V濃度をEPMAで測定した結果である。この場合には, 2つの合金層が認められた。Fig. 2(a)中にそれらをA層およびB層として示す。EPMAの線分析を行ったところFig. 2(b)に示すように2層の合金層のAl濃度はおよそ25 mass%程度から連続的に減少している。最表面のA層はAlが約25 mass%, B層は20 mass%から5 mass%程度まで内部に従い減少している。一方, その他のCr, Si, Mo, Mn, Vは10 mass%以下で分布し, これらの中ではCrが高い。CrはA層でやや低く, それより内部では5 mass%程度の値を示している。ここで, Al-Fe-Crの状態を 1023K や 1173K の状態図⁶⁾から外挿すると, A層はFeAl(Cr)と予測できる。また, B層はこの組成から判断して $\alpha\text{Fe}(\text{Al,Cr})$ と考えられる。

合金層の同定を, より正確を期するため, 表面から約 $10\mu\text{m}$ を研磨によって除去し, XRD回折を行った結果がFig. 3(a)である。また, 表面から約 $50\mu\text{m}$ 除去し, XRD回

Fig. 2. (a) Sectional micrograph of SKD61 steel aluminized at 1273K for 3.6 ks in adhered aluminum foil thickness $a=15\ \mu\text{m}$, (b) and results of EPMA analysis.

Fig. 4. (a) Sectional micrograph of SKD61 steel aluminized at 1273K for 10.8 ks in adhered aluminum foil thickness $a=15\ \mu\text{m}$, and (b) results of EPMA analysis.

Fig. 3. XRD analysis for the alloy layer of SKD61 steel aluminized at 1273K for 3.6 ks in adhered aluminum foil thickness $a=15\ \mu\text{m}$.

折した結果が Fig. 3(b) である。Fig. 3(a) は丁度 A 層の中央近くであり、XRD 回折により結晶構造が FCC 構造の FeAl の高い回折ピークが認められる。また、わずかながら Fe_2O_3 も認められる。この Fe_2O_3 は研磨の際、表面に生成された Fe_2O_3 を全て除去できなかったために残った Fe_2O_3 のピークを検出したものと考えられる。FeAl 層中には 10 mass% 程度の Cr を固溶することが知られており⁷⁾、以上の結果から、A 層は Cr を含む FeAl と特定できる。

Fig. 5. XRD analysis for the alloy layer of SKD61 steel aluminized at 1273K for 10.8 ks in adhered aluminum foil thickness $a=15\ \mu\text{m}$.

一方、B 層の組成は、Al が 20~5 mass% の範囲であった。この領域は Fe-Al 系状態図⁸⁾から Fe_3Al と αFe の存在する範囲である。Fig. 3(b) はこの B 層中の XRD 回折結果である。 αFe と Fe_3Al は回折ピークに共通する値が多く、特に αFe は Fe_3Al とほとんどが共通している。しかし、 Fe_3Al は 50° 近くと 98° 近くに固有のピークを有している。XRD 回折からは Fe_3Al は存在し、残りは Fe_3Al または αFe である。これに EPMA の線分析の結果を重ねると B 層は $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{Cr})$ と $\alpha\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})$ が存在する領域と特定することができる。

Fig. 4 は、 $a=15\ \mu\text{m}$ 、 $t_D=10.8\ \text{ks}$ の場合の結果である。写真を拡大しても 1 層のみが認められる。EPMA の線分析では Fig. 4(b) に示すように、Al の濃度は 10~8 mass% である。また、表面から $60\ \mu\text{m}$ まで研磨してから XRD 回折した結果が Fig. 5 である。これらの線分析および XRD の結果は、

Fig. 6. (a) Sectional micrograph of SKD61 steel aluminized at 1273K for 3.6ks in adhered aluminum foil thickness $a=50\mu\text{m}$ and (b) results of EPMA analysis.

Fig. 2のB層とほぼ一致している。したがって、Fig. 4(a)のC層は $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{Cr})$ と $\alpha\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})$ の2相からなることがわかる。

さらに、Fig. 6は、 $a=50\mu\text{m}$ 、 $t_D=3.6\text{ks}$ の場合の結果である。Fig. 6の組織写真とEPMA解析から、ここには3つの層が存在していることがわかる。ここではこれらの層をD、E、F層としておく。D層は、ボイド状組織欠陥割れが多く、Al濃度は40~50mass%ほどである。また、E層およびF層は、Al濃度がそれぞれ30~22mass%、および20~5mass%である。この結果から、D層はCrがほとんど入っていないことから Fe_2Al_5 と推定される。一方、E層およびF層は、Fig. 2(b)およびFig. 4(b)との比較から、それぞれ $\text{FeAl}(\text{Cr})$ および $\alpha\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})$ と推定される。これをさらに確認するためそれぞれの深さまで研磨してXRD回折を行った結果がFig. 7である。まず、Fig. 7(a)は Fe_2Al_5 の高いピークと Fe_2O_3 や Al_2O_3 のピークが存在している。Fig. 6の試料には多くのボイド状の組織欠陥が認められた。この組織欠陥中に Fe_2O_3 や Al_2O_3 などの酸化物が存在し、このようなピークが現れたものと考えられる。したがって、D層の主体は Fe_2Al_5 といえる。Fig. 7(b)や(c)でも多くのピークが認められるがこれらも多くはボイド状の組織欠陥に起因するものと思われ、中心はE層は $\text{FeAl}(\text{Cr})$ 、F層は $\alpha\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})$ と考えられる。E層では、 Fe_2Al_5 のピークも存在するが、これはE層をXRDで測定するため研磨を行っ

Fig. 7. XRD analysis for the alloy layer of SKD61 steel aluminized at 1273K for 3.6ks in adhered aluminum foil thickness $a=50\mu\text{m}$.

た際にD層がすべて除去されずに残ってしまったためD層に存在する Fe_2Al_5 のピークが検出されたものと考えられる。また、E層に現れた Al_8Cr_5 のピークだが、Fig. 6のE層に小さい粒のような組織欠陥が見られるが、この組織欠陥が Al_8Cr_5 と思われる。さらに、E層の Fe_2O_3 のピークだが、D層に存在した Fe_2O_3 が研磨後、わずかに残っておりそれにより Fe_2O_3 のピークが検出されたと考えられる。

3・3 形成される合金層の厚さと拡散条件

Fig. 1の写真から佐々木ら³⁾が解析した手法で合金層の深さを測定した。

まず Fe_2Al_5 層は、Fig. 8(a)に示すように、Alの初期厚さ $a=50\mu\text{m}$ の短時間側でのみ存在し、しかも拡散時間 t_D が長くなるに従って減少している。次に、 FeAl 層は、Fig. 8(b)に示すように、 $a=50\mu\text{m}$ の場合に t_D とともに増加し、やがて飽和する傾向にある。しかし、 $a=5\mu\text{m}$ と $a=15\mu\text{m}$ の場合の変化はあまり明確でない。さらに αFe 層は、Fig. 8(c)に示すように、いずれのAlの初期厚さの場合にも t_D とともに増加する傾向にあり、その大小関係は a が厚いほど形成される合金層の厚さも大きくなっている。

また、形成された合金層がそれぞれ Fe_2Al_5 、 $\text{FeAl}(\text{Cr})$ 、 $\alpha\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})$ と特定されたが、この事から判断すると、前報²⁾で報告したように、 Fe_2Al_5 はFeリッチな FeAl や αFe の供給源の作用をするため、 t_D が長くなり αFe や FeAl が形成されることによって減少したことがわかる。また αFe も a が厚く、供給するAl量が多いほど厚くなったことがわかる。

Fig. 8. Relationship between thickness of alloy layer and diffusion time, t_D (a), (b) and (c) are Layer A (Fe_2Al_5), Layer B ($\text{FeAl}(\text{Cr})$) and Layer C ($\alpha\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})$).

3・4 合金層の欠陥部の特定

金型鋼高温アルミナイズングにおいてはFig. 1に示したように、Alの初期厚さ $a = 5 \mu\text{m}$ で長時間拡散した場合と $a = 50 \mu\text{m}$ の短時間拡散の場合に合金層内部に組織欠陥が認められた。以下ではこの結果について検討を行った。

まず、前者の $a = 5 \mu\text{m}$ で拡散時間 t_D が長時間の場合に現れた大きな組織欠陥について考える。Fig. 9は $a = 5 \mu\text{m}$ の場合に $t_D = 36.0$ ks, 1273Kの条件で生じた組織欠陥部分をEPMAで分析したものである。Fig. 9の(a), (b), (c), (d), (e), (f)にはそれぞれSEM写真, Fe, Al, O, Cr, Cの面分析の結果である。組織欠陥部の外周にはAlとOが多量に分布していることがわかる。このことからこの組織欠陥部はAlの酸化物が周りを取り囲んでいることがわかる。さらに、内部にCrが存在することから内部にはCrの酸化物が認められる。この原因は表面に存在する $a = 5 \mu\text{m}$ のAlが拡散初期に溶け、その事により溶融Al表面に生じた表面張力によって部分的に素地が現われ、その部分が酸化され欠陥が生じたものと考えられる。これに対して、 $a = 15 \mu\text{m}$ になると、表面のAlが溶けるまでの時間が $a = 5 \mu\text{m}$ より長く、この間にAlとFeとの拡散が進み、表面では溶けても底部ではすでに合金の形成が始まっている。そのため、

Fig. 9. Surface analysis for the alloy layer of SKD61 steel aluminized at 1273K for 36.0 ks in adhered aluminum foil thickness $a = 5 \mu\text{m}$.

Fig. 10. Surface analysis for the alloy layer of SKD61 steel aluminized at 1273K for 3.6 ks in adhered aluminum foil thickness $a = 50 \mu\text{m}$.

$a=15\text{ }\mu\text{m}$ の組織欠陥は生じなかったものと考えられる。

次に後者の $a=50\text{ }\mu\text{m}$, $t_D=3.6\text{ ks}$ の場合, 表面に形成された黒いボイド状の組織欠陥を分析する。Fig.10の場合には, Fe, Cr, Alの分布は認められず, ボイドが形成されていることがわかる。Al箔が $50\text{ }\mu\text{m}$ になるとAl量が多くなり, $50\text{ }\mu\text{m}$ のAl箔を用いた炭素鋼の場合²⁾と同様にAlの拡散がFeの拡散より早いため, 表面近傍にカーケンドールボイドが生成したものと考えられる。

4. 結言

金型鋼SKD61に初期厚さ $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ のAl箔を用いてこの材料の容体化処理である 1273 K で高温アルミナイズ処理を行い, 形成される合金層組織について調べ, 以下の結果を得た。

(1) SKD61の高温アルミナイズでは, 大気中の処理によっても, 形成された合金層内日にはFeAlと αFe との間に組織欠陥は現れず, Alの初期厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ の場合に組織欠陥をほとんど含まない合金層被膜が形成された。

(2) Alの初期厚さが $15\text{ }\mu\text{m}$ よりも薄い場合には長時間

の拡散において, それより厚い場合には短時間の拡散において, 合金層組織に欠陥が現れた。前者は外周がAlの酸化物で内部にCrの酸化物を含む組織欠陥であり, 後者はボイドやCrの濃度の高い部分からなる組織欠陥であった。

(3) SKD61に形成された組織欠陥を含まない合金層被膜は, Crを固溶した αFe とFeAlによって構成され, Crの存在が合金層内部の組織欠陥の形成を抑えた, 組織欠陥のない靱性に富む状態であろう。

文 献

- 1) H.A.Lord: *Trans. Soc. Die Casting Eng.*, **5** (1970), 87.
- 2) T.Sasaki and T.Yakou: *ISIJ Int.*, **47** (2007), No. 7, 1016.
- 3) T.Sasaki and T.Yakou: *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2006), 2131.
- 4) K.Kamasaki and T.Yakou: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), No. 7, 258.
- 5) K.Kamasaki and T.Yakou: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), No. 8, 290.
- 6) P.Villars, A.Prince and H.Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, 3, (1995), 3113.
- 7) M.A.Montealegre, G.Strehl, J.L.Gonzalez-Carrasco and G.Borchardt: *Intermetallics*, **13** (2005), 896.
- 8) U.R.Kattner, T.B.Massalski, P.R.Subramanian and L.Kacpazak: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Material Park, OH, (1990), 148.