



|                     |                                                                                                 |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | 炭素鋼上への粉末パッキン処理法を用いたMAX相成膜に関する研究                                                                 |
| Author(s)           | 藤崎, 大地                                                                                          |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                           |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                          |
| Dissertation Number | 甲第16116号                                                                                        |
| Issue Date          | 2024-09-25                                                                                      |
| DOI                 | <a href="https://doi.org/10.14943/doctoral.k16116">https://doi.org/10.14943/doctoral.k16116</a> |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/96059">https://hdl.handle.net/2115/96059</a>               |
| Type                | doctoral thesis                                                                                 |
| File Information    | Daichi_Fujisaki.pdf                                                                             |



2024 年度 博士論文

炭素鋼上への粉末パック処理法を用いた  
MAX 相成膜に関する研究

北海道大学大学院

工学院 材料科学専攻

藤崎 大地

# 目次

## 第1章 序論

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 1.1 工業的背景                    | 1  |
| 1.2 耐摩耗性向上のためのコーティング         |    |
| 1.2.1 耐摩耗性コーティングと施工方法        | 3  |
| 1.2.2 バナジウム炭化物膜の形成に関する研究     | 5  |
| 1.2.3 アルミニウムを含む炭化物膜の形成に関する研究 | 11 |
| 1.3 摩耗のメカニズム                 | 15 |
| 1.4 耐摩耗性膜としての MAX 相          |    |
| 1.4.1 MAX 相とは                | 23 |
| 1.4.2 MAX 相の耐摩耗性             | 25 |
| 1.4.3 MAX 相の形成に関する研究         | 28 |
| 1.5 本研究の目的および論文構成            | 31 |
| 参考文献                         | 33 |

## 第2章 炭素鋼上への粉末パック法を用いたバナジウム

### 炭化物膜の形成とそのメカニズム

|                       |    |
|-----------------------|----|
| 2.1 緒言                | 36 |
| 2.2 実験方法              | 37 |
| 2.3 実験結果              |    |
| 2.3.1 段面組織と EPMA 分析結果 | 38 |
| 2.3.2 各層の成長動力学        | 46 |
| 2.4 考察                |    |
| 2.4.1 炭化物被膜の構造と拡散パス   | 52 |
| 2.4.2 炭化物被膜の生成・成長機構   | 54 |
| 2.5 結論                | 62 |
| 参考文献                  | 63 |

## 第3章 炭素鋼上への粉末パック法を用いたアルミニウムを含む

### 炭化物膜の形成とそのメカニズム

|                |    |
|----------------|----|
| 3.1 緒言         | 64 |
| 3.2 実験方法       | 65 |
| 3.3 実験結果       |    |
| 3.3.1 断面組織     | 66 |
| 3.3.2 各層の成長動力学 | 78 |
| 3.4 考察         | 81 |
| 3.5 結論         | 90 |
| 参考文献           | 91 |

## 第4章 炭素鋼上への粉末パック法を用いた V-Al-C 膜の

### 形成とそのメカニズム

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 4.1 緒言            | 92  |
| 4.2 実験方法          | 93  |
| 4.3 実験結果          |     |
| 4.3.1 Al 拡散後 V 拡散 | 95  |
| 4.3.2 V 拡散後 Al 拡散 | 102 |
| 4.4 考察            |     |
| 4.4.1 Al 拡散後 V 拡散 | 115 |
| 4.3.2 V 拡散後 Al 拡散 | 116 |
| 4.5 結論            | 123 |
| 参考文献              | 124 |

## 第5章 粉末パック法で形成した $V_2AlC$ 膜の耐摩耗性特性

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 5.1 緒言              | 126 |
| 5.2 実験方法            | 127 |
| 5.3 実験結果            |     |
| 5.3.1 断面組織および表面形状測定 | 129 |
| 5.3.2 摩耗試験結果と摩耗面観察  | 132 |
| 5.3.3 摩耗断面と摩耗粉観察    | 143 |
| 5.4 考察              | 150 |
| 5.5 結論              | 157 |
| 参考文献                | 158 |

## 第6章 総括 160

## 謝辞 162

# 第1章 序論

## 1.1 工業的背景

金属チェーンは主に伝動と搬送の用途に使われる機械構造部品のひとつであり、近年は2本のチェーンがジッパーのように噛合い、1本の強固な柱状となる構造で「押し・引き」の直線作動が可能なジップチェーンも開発されている。伝動の機械要素としては歯車やベルトと競合しているが、歯車は衝撃や振動に弱いため長寿命化には高精度な加工が必要であり、ベルトは疲れ限度がなく破壊してしまうために信頼性は低いと言われている<sup>1)</sup>。チェーンは歯車のような高精度な加工を必要とせず、ベルトと異なり疲れ限度が存在するため信頼性は高い。一方、チェーンは、摺動部の摩耗により伸びが生じ、機器に重大な問題をもたらす。例えば自動車エンジン用タイミングチェーンでは、伸びが発生するとカムシャフトとクランクシャフトの同期性がずれることにより、エンジン性能の低下や異音が発生してしまう。タイミングチェーンの中でも、より静粛性を備えたサイレントチェーンは重ね合わせたプレートとピンで構成されており、ピンプレート間の摺動により主にピンが摩耗することにより、伸びが発生する。このようなシビアな摩耗環境で使用するチェーンには、ピン表面に十数  $\mu\text{m}$  の V 炭化物膜コーティングを施すことによってチェーンの長寿命化が図られているが、近年のエンジンではオイルポンプ仕事量低減のための低油圧化・少吐出量化・低粘度化、過給機適用での高出力化に伴う未燃焼ガスによって生成される煤のオイル内混入、高トルク化によるチェーン張力の増加など、エンジン内部のチェーン部品の摩耗に対する環境はより過酷なものとなっている。

チェーンだけでなく、工業製品の摺動部では摩擦・摩耗が生じており、全世界の全エネルギー消費における摩擦・摩耗によるエネルギー損失は 23%もあるという試算もあり<sup>2), 3)</sup>、今後様々な過酷摩耗環境への適応できる新しいコーティングが必要である。耐摩耗性を目

的としたコーティングの施工方法は Physical Vapor Deposition (PVD)法や塩浴法、粉末パック法などがある。PVD 法は設備やランニングコストが高価であるのに対し、塩浴法や粉末パック法は安価なコーティング方法であるため工業的に広く使われており、特に粉末パック法は原料として粉末のみを使用し、シンプルな設備でコーティングが可能である。従って、粉末パック法を用いた新しい耐摩耗性に優れるコーティングを開発することは工業的に重要な課題である。

## 1.2 耐摩耗性向上のためのコーティング

### 1.2.1 耐摩耗性コーティングと施工方法

耐摩耗性コーティングの施工法として、PVD 法、塩浴法、粉末パック法などがある。PVD 法は原料となるターゲット材を一度気化させて、試料表面に薄膜上に蒸着させる方法である。この方法はターゲット材や雰囲気によって TiN や CrN だけでなく、Al 添加により耐酸化性を向上させた TiAlN などの多元系コーティングを施すことができる<sup>4), 5)</sup>。PVD 法は様々な摩耗環境に適切な表面コーティングを選択することができる一方、成膜速度や形状の制限がある。PVD コーティングには工業的に最も多く利用されている方法として、Fig. 1-1 に示す Hollow Cathode Discharge (HCD)法と、Cathode Arc Ion Plating (CAIP)法があり、要求される面粗度や処理温度などによって使い分けられる。HCD 法ではプラズマ電子銃を用いてるつぼ中の金属を溶解蒸発させ、導入ガスとともにイオン化させてコーティングを行うのに対し、CAIP 法では真空中で純金属および合金ターゲットを陰極としてアーク放電を起こし、真空中に飛び出した金属イオンと反応ガス粒子によってコーティングを行う<sup>4)</sup>。

塩浴法は溶融ホウ砂中、粉末パック法は粉末中にそれぞれコーティングの主体となる金属の供給源を添加し、高温で保持することにより施工される<sup>6), 7)</sup>。この方法では、ピン表面のような湾曲した表面形状への施工が容易であるとともに、優れた密着性、均一性が高いコーティングが得られるとともに、生産性に優れている。また、金属の供給源を変えるだけで、耐摩耗性向上を目的とした V, Cr, Nb, Ti 等の遷移金属炭化物コーティングを施すことができる。特に V 炭化物コーティングは高い耐摩耗性を示すことから、先述したチェーンをはじめとして広く用いられている。また、金属の供給源として Al を用いることで耐酸化性に優れた Fe-Al や Ni-Al 等の合金被膜を形成することもできるが、耐摩耗性の向上を目的とした Al を含む炭化物コーティングの報告はこれまでにされていない。

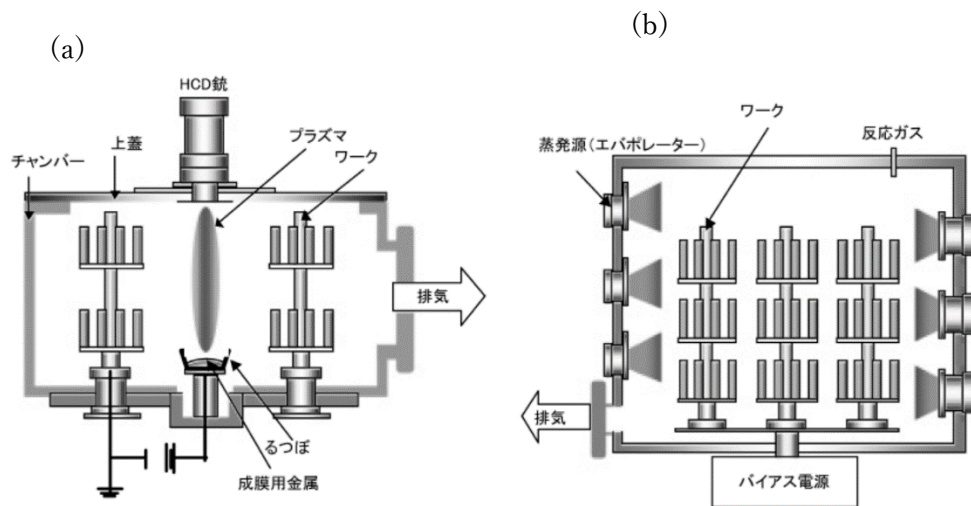
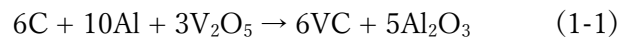


Fig. 1-1 Principle of (a)HCD, (b)CIAP <sup>4)</sup>.

### 1.2.2 バナジウム炭化物膜の形成に関する研究

塩浴法による V 炭化物膜の形成について、Xiao らは V 供給源を  $V_2O_5$ 、還元剤として Al を用いた実験から、以下の反応により鋼中の C と V が反応して、V 炭化物膜が形成することを報告している<sup>8)</sup>。



また、塩浴法を用いて鉄鋼材料上に形成させた V 炭化物膜の成膜挙動に関して、Fan らによると V 炭化物膜は膜中の炭素の拡散によって成長することを報告している<sup>9)</sup>。彼らのモデルによれば、V 炭化物膜内の炭素原子は、結合炭素と遊離炭素の 2 つのタイプに分類され、活性が低い結合炭素は拡散しないが、遊離炭素は拡散する。炭素の拡散は母材中を母材/V 炭化物膜界面へ拡散するステップと、V 炭化物膜を通過して表面へ拡散するステップに分けることができる。炭素の拡散係数は、鉄鋼材料中のほうが V 炭化物膜中よりもはるかに大きいことから<sup>10)</sup>、母材/V 炭化物膜界面には母材から十分な炭素が供給される。また、遷移金属炭化物中の拡散係数は、遷移金属原子よりも炭素原子のほうがはるかに大きい<sup>11)-13)</sup>、炭化バナジウム被膜中の遊離炭素の拡散が、被膜の成長を支配する。従って、次の 3 つの仮定のもと V 炭化物膜の成長モデルを Fig. 1-2 のように提案した。

- ① 鉄鋼中には、V 炭化物膜の成長を維持するのに十分な炭素原子を含んでおり、炭素原子は処理温度でオーステナイト中に溶解し、均一に分散している
- ② 鉄鋼/V 炭化物膜界面の炭素活量は、時間とともに変化しない。
- ③ V 炭化物膜中の炭素活量は、母材/V 炭化物膜界面から表面に向かって直線的に低下する。

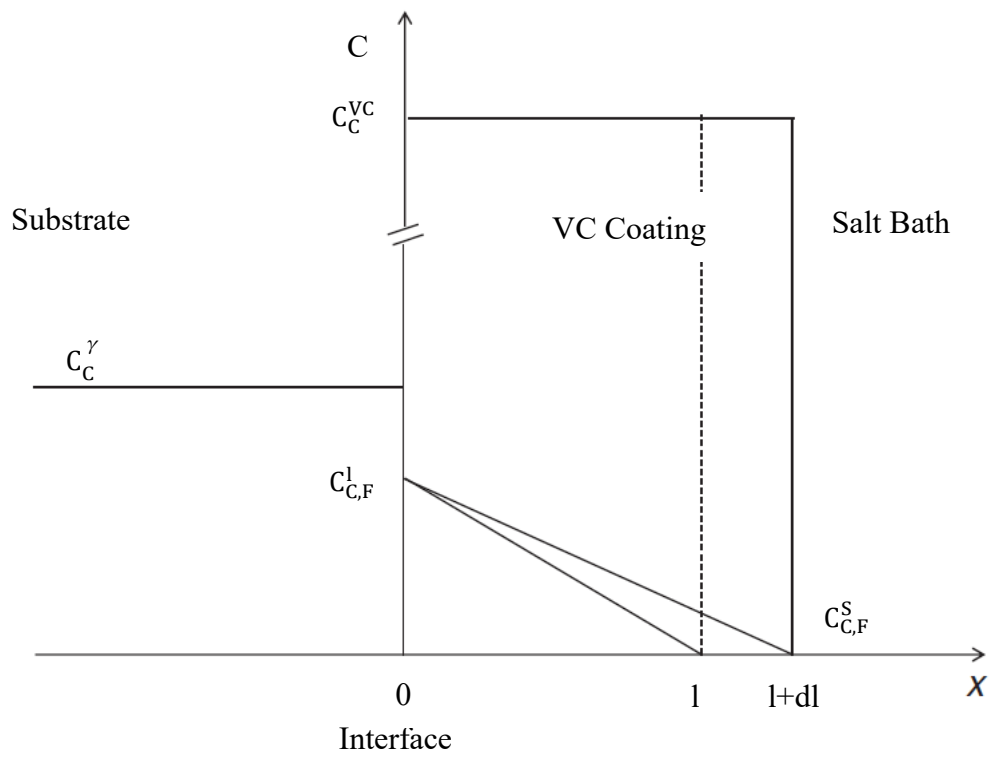


Fig. 1-2 Model for growth of VC coating by the thermo-reactive diffusion process<sup>9)</sup>.

ここで $C_C^{VC}$ はVC中の結合炭素の濃度、 $C_C^\gamma$ はオーステナイト中の炭素濃度、 $C_{C,F}^I$ は母材/V炭化物膜界面の遊離炭素濃度、 $C_{C,F}^S$ はV炭化物膜表面の遊離炭素濃度である。なお、V炭化物膜が形成し局所平衡に達するとオーステナイト中とV炭化物膜の炭素の化学ポテンシャルは等しくなるため、界面の炭素の化学ポテンシャル $\mu_C^\gamma$ は、

$$\mu_C^\gamma = G^0 + RT \ln a_C^\gamma = \mu_{C,F}^I = G^0 + RT \ln(r_{C,F} C_{C,F}^I) \quad (1-2)$$

で表すことができる。ここで $G^0$ は炭素の標準ギブスエネルギー、 $a_C^\gamma$ はオーステナイト中の炭素の活量、 $r_{C,F}$ はV炭化物膜表面の遊離炭素の活量係数である。このとき $r_{C,F}$ を1と仮定すると、 $a_C^\gamma = C_{C,F}^I$ となる。この反応モデルから0.3 wt%以上の炭素を含む高炭素鋼上に時間 $t$ で形成するVC<sub>0.83-0.88</sub>の膜厚は、鋼中の炭素活量に依存することを報告し、以下の計算式を提案した。

$$l^2 = \frac{2}{\left(\frac{\varepsilon}{V_m} + \frac{a_C^\gamma}{2}\right)} D_{C,TRD}^{eff} a_C^\gamma t \quad (1-3)$$

ここで $l$ は膜厚、 $\varepsilon$ はV炭化物のC/V比率、 $V_m$ はV炭化物のモル体積、 $D_{C,TRD}^{eff}$ はV炭化物膜の炭素の有効拡散係数である。また、彼らによると $\frac{2}{\left(\frac{\varepsilon}{V_m} + \frac{a_C^\gamma}{2}\right)}$ は近似的に定数とみなせることから、Fig. 1-3に示すように塩浴法で処理したV炭化物膜の厚さとオーステナイト中の炭素活量の1/2乗の関係は比例関係にあることが分かる。

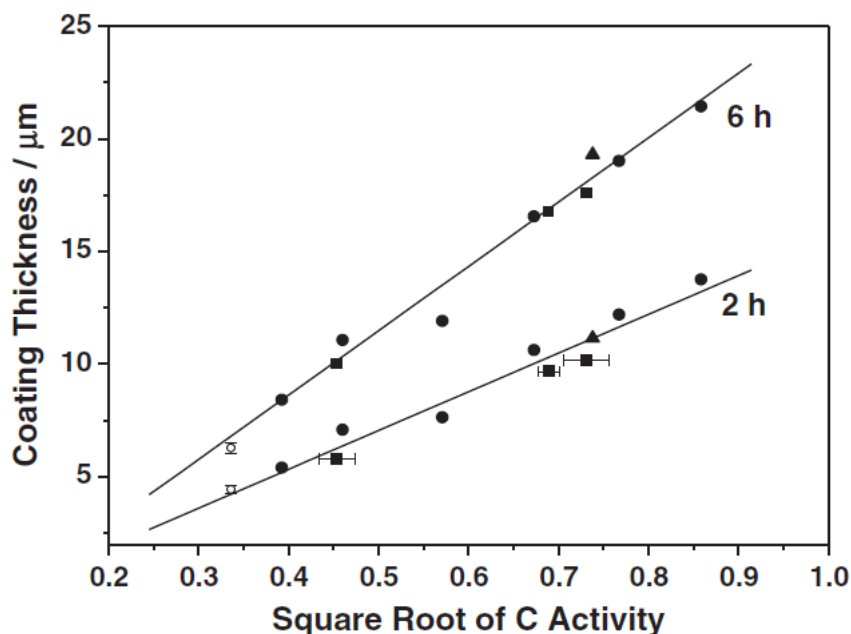
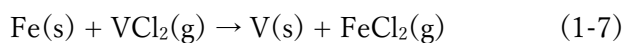
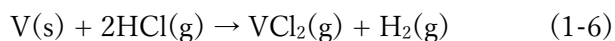
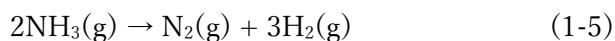


Fig. 1-3 The thickness of coating as a function of square root of the carbon activity in various substrates treated at 1000°C<sup>9)</sup> .

一方、粉末パック法では、金属の供給源となる金属粉末と、焼結防止のために  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、活性剤として  $\text{NH}_4\text{Cl}$  などを用いた混合粉末中に鋼を埋没して高温熱処理により成膜が行われる。粉末パック法を用いた炭化物膜生成に関しては金属粉末の種類、活性剤の割合、保持時間や温度が、炭化物組成や膜厚に及ぼす影響が検討されている<sup>14)~19)</sup>。これらの報告によればバナジウムの粉末パック法では初期に以下の反応が進行し、 $\text{VC}_x$  や  $\text{V}_2\text{C}$  等の V 炭化物膜が形成する。



Aghaie-Khafri らは Fe-V 粉末：40%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：45%、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ ：10%、ナフタレン：5%(in wt%)の粉末パック中に 0.443 wt%の鉄鋼材料を埋没した際の膜厚と、保持時間および処理温度の関係を調査した<sup>15)</sup>。処理後の試料表面には Fig. 1-4 に示す V 炭化物膜が形成した。Fig. 1-5 に示す各温度における膜厚の時間変化から、膜厚は放物線的に成長していることがわかる。よって、粉末パック法でも塩浴法と同様に、V 炭化物膜は拡散律速によって成長していることがわかる。先述した様に遷移金属炭化物中の拡散係数は、遷移金属原子よりも炭素原子のほうがはるかに大きいため、粉末パック法でも塩浴法と同様に V 炭化物膜は炭素の拡散によって成長したことが考えられるが、粉末パック法では式 (1-7) に示したように鉄鋼表面の Fe と、生成した  $\text{VCl}_2$  ガスの置換反応により V が生成する必要があることから塩浴法と異なるメカニズムで V 炭化物が形成・成長することが考えられる。

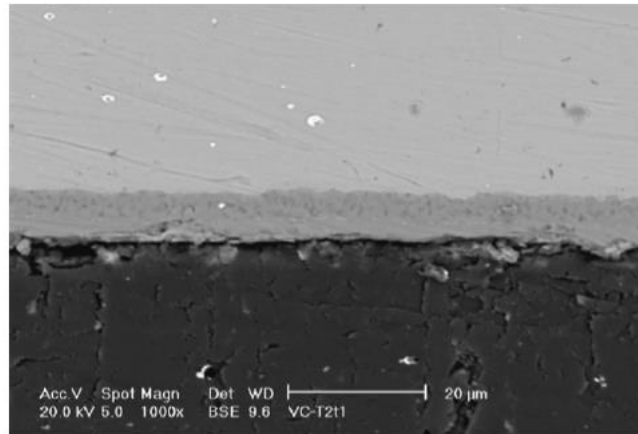


Fig. 1-4 Cross-sectional microstructure of vanadium coating formed on 0.443 wt%C steel at 1150°C for 0.5 h<sup>15)</sup>.

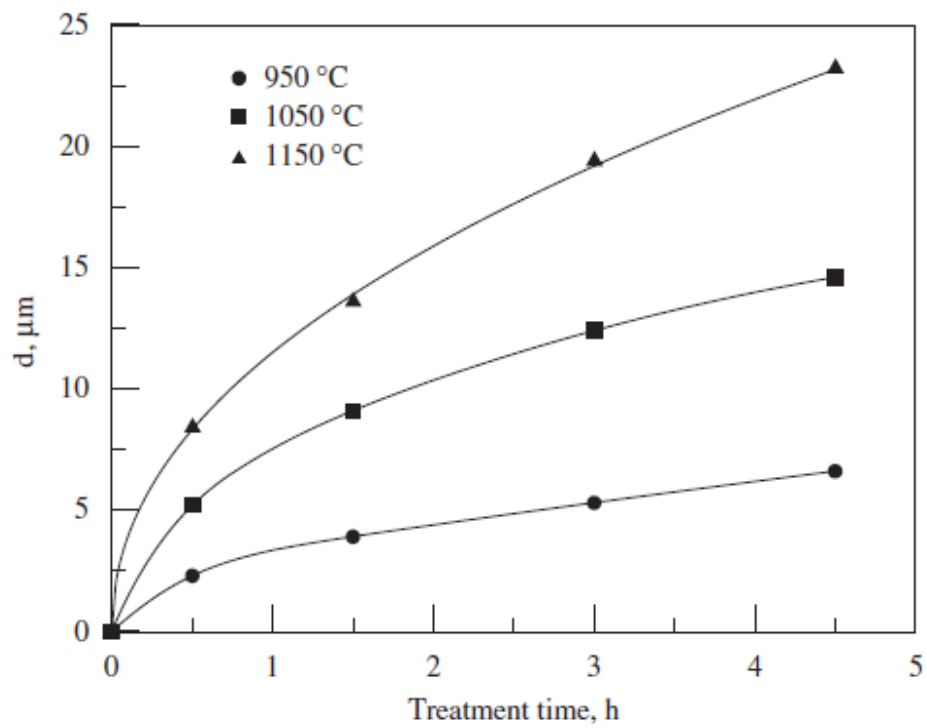
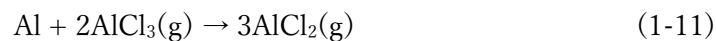
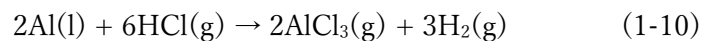
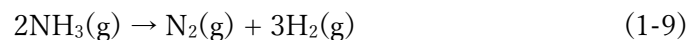


Fig. 1-5 The thickness of vanadium carbide layer as a function of holding time at different temperatures<sup>15)</sup>.

### 1.2.3 アルミニウムを含む炭化物膜の形成に関する研究

先述した様に Al を含む鋼上への耐摩耗用コーティングは、主に PVD 法により施工される。一方、Al 粉末パック法では、Al 粉末あるいは Fe-Al 粉末と  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、焼結防止材を用いて行われ、主に耐熱合金の耐高温酸化や耐高温腐食性の向上を目的とした耐酸化コーティングを施工するために用いられている。Fe や Ni 基合金上に Al 拡散を行うと、それぞれ Fe-Al 系や Ni-Al 系の合金被膜が形成する<sup>20)-23)</sup>。これらの高 Al 合金被膜のうち  $\alpha\text{-Fe(Al)}$  のビッカース硬さは約 300 HV<sup>24)</sup>、金属間化合物である  $\beta\text{-FeAl}$  では約 500 HV である<sup>25)</sup>。これらの値は、どちらも粉末パック法で施工した V 炭化物膜の硬さ 2000 HV 以上<sup>26)</sup>と比較して小さいことから、FeAl 合金被膜の耐摩耗性は低い。一方、Al 合金中に  $\text{Al}_4\text{C}_3$  を析出させた場合や<sup>27)</sup>、Fe-Mn-Al-C 鋼中に  $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$  を析出させた場合<sup>28)-31)</sup>では、析出した Al を含む炭化物によって鋼の硬さや強度だけでなく、耐摩耗性も向上することが報告されている。

Al 粉末パック処理では、以下の反応により  $\text{AlCl}_x$  ガスが形成し、それが金属材料表面で解離し Al が材料表面から拡散する。処理時には  $\text{AlCl}_3$  や  $\text{AlCl}_2$  ガスも発生するが、コーティング膜は熱力学的に不安定な  $\text{AlCl}$  ガスによって生成され则认为られている<sup>32)</sup>。



コーティングの進行に伴い、鋼表面近傍の  $\text{AlCl}$  ガスは完全に利用されるため、表面近傍にガス欠乏層が形成し、欠乏層中に試料表面に向かう  $\text{AlCl}$  化学ポテンシャル勾配が形成する。

AlCl ガスはこの化学ポテンシャル勾配により表面へ拡散し、被膜が形成する。このときの AlCl ガスのフラックス  $j_i^v$  は次式で与えられる。

$$j_i^v = \left( \frac{D_i}{RT} \right) \frac{\Delta P_i}{\Delta x} \quad (1-13)$$

ここで、 $\frac{\Delta P_i}{\Delta x}$  は分圧勾配、 $D_i$  は気相中の相互拡散係数、 $T$  は温度、 $R$  は気体定数である。Levine らはパッキン粉末処理の場合の合金表面への単位面積あたりの Al の蒸着量を

$$m^2 = \left( \frac{2\rho\varepsilon' M_{Al}}{IRT} \sum D_i \Delta P_i \right) t \quad (1-14)$$

と導出している<sup>33)</sup>。ここで、 $m$  は蒸着量 ( $\text{mg cm}^{-2}$ )、 $\frac{\varepsilon'}{I}$  はパッキン粉末に対する補正係数、 $M_{Al}$  は Al の原子量、 $\rho$  は Al の密度である。(1-14)式を変形して Kumar らは Al 粉末パッキン法による P91 鋼上に形成する  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  層のコーティング厚さ  $h$  について以下の式を導出した。

$$h = \frac{k_0}{T^{0.5}} W_{Al}^{0.5} W_{NH_4Cl}^{0.5} t^{0.5} \exp \left( \frac{-E_a}{RT} \right) \quad (1-15)$$

ここで、 $k_0$  は定数、 $W_{Al}$  は Al 粉末の重量、 $W_{NH_4Cl}$  は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  粉末の重量、 $E_a$  はコーティングプロセス全体の活性化エネルギーである。(1-15)式により Al 粉末パッキン法で用いられるパッキン粉末の質量はコーティング厚さに関係していることがわかる。その上で Fig. 1-6 に示す P91 鋼上に形成した  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  層の成長と時間、Al 量、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  量とコーティング厚さの関係を、Fig. 1-7 に示すように求め、 $t^{\frac{1}{2}}$ 、 $W_{Al}^{\frac{1}{2}}$ 、 $W_{NH_4Cl}^{\frac{1}{2}}$  と  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  層の膜厚は比例関係となることを示した。

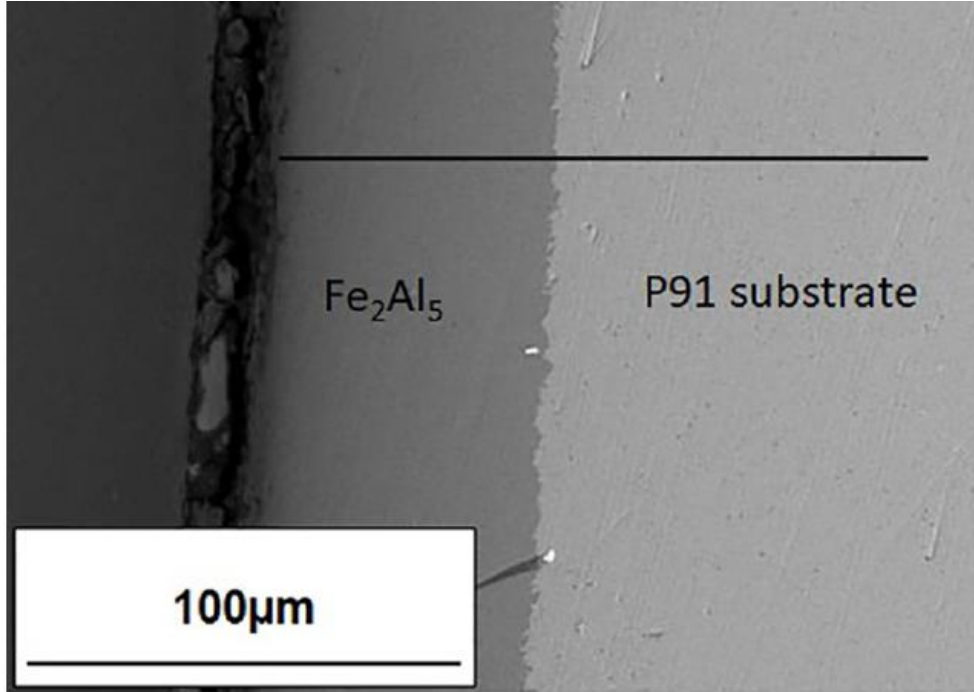


Fig. 1-6 Cross-sectional microstructure of aluminum coating formed on Fe-Mn-Al-C steel at 800°C for 4 h<sup>32)</sup>.

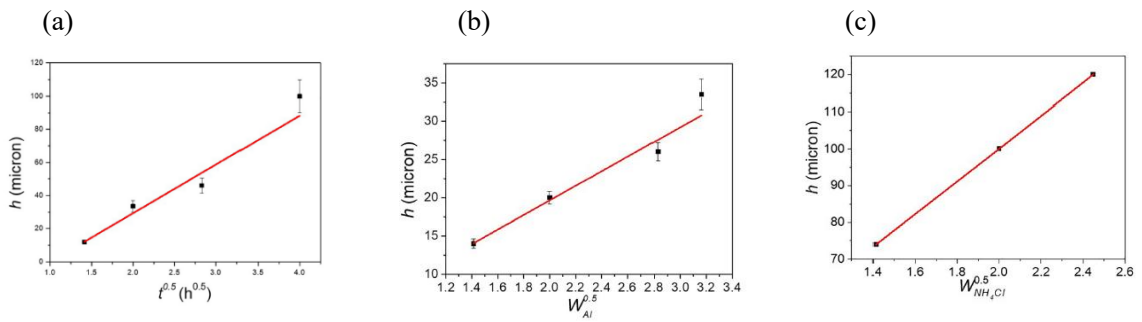


Fig. 1-7 The thickness of aluminum coating as a function of (a) time (b) pack aluminum content (c) pack activator content at 600°C<sup>32)</sup>.

Al 粉末バック処理を用いた Al を含む炭化物として、Lou らは Al-Fe 粉末 : 30%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 67%、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  : 3%(in wt%)の粉末バック中に、Fe-Mn-Al-C 鋼を埋没させて 800°C で 4 h 保持することで、Fig. 1-8 で示すように、FeAl 直下に  $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$  が形成したことを報告している<sup>34)</sup>。ただし彼らの報告で形成した膜は不連続であり、これまでに粉末バック法による Fe 基合金表面への連続的な Al 炭化物膜の形成の報告は見られない。この理由として、粉末バック法が行われる温度付近である 1000°C では、 $\gamma$ -Fe 中には Al は約 15 at% 固溶する<sup>35)</sup>ことや、C もまた  $\gamma$ -Fe 中にかなり固溶する (約 9 at%) ことから、炭素鋼が  $\gamma$  相となる処理温度域では Al 粉末バック法により表面に連続膜を形成するために十分な量の炭化物を生成させることが難しいことが考えられ、Al 炭化物膜が耐摩耗膜として使用されていない 1 つの理由と考えられる。

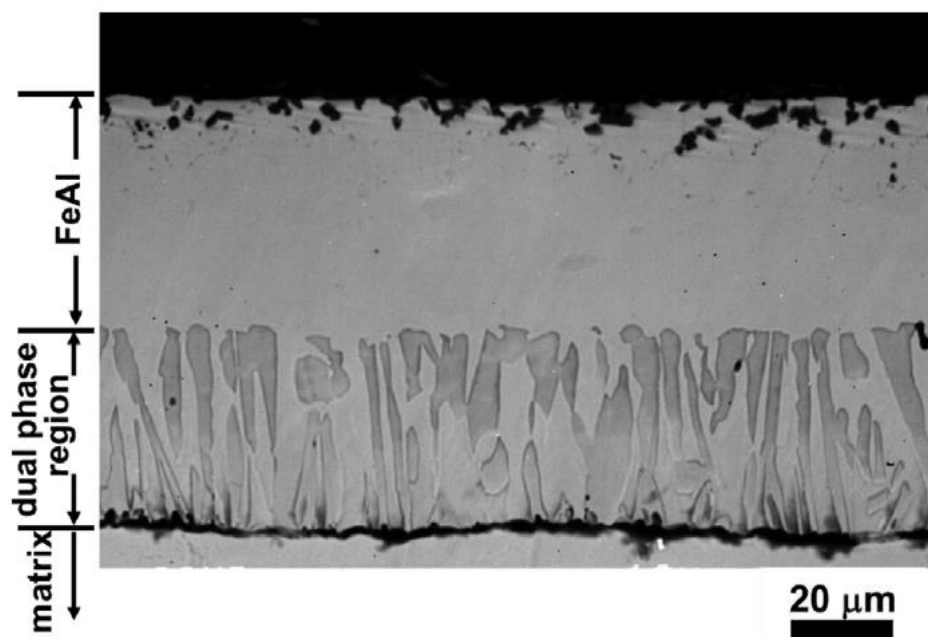


Fig. 1-8 Cross-sectional microstructure of aluminum coating formed on Fe-Mn-Al-C steel at 800°C for 4 h<sup>39)</sup>.

### 1.3 摩耗のメカニズム

摩耗とは摩擦によって固体表面が逐次減量する現象のことを言い、摩耗の発生メカニズムのよって凝着摩耗、アブレシブ摩耗、腐食摩耗、疲労摩耗の4つに分類される<sup>36)</sup>。凝着摩耗は真実接触する粗さ突起の部分が破壊されることによる摩耗であり、笹田らは Fig. 1-9 に示すような凝着摩耗のメカニズムを提案している<sup>37)</sup>。このモデルによれば、まず固体表面が接触し、移動するときに固体表面には内部破断が発生する。破断した固体側の材料はもう一方に移着し、このときの粒子は移着素子と呼ばれる。その後、接触と移動が増加することで移着素子は増加しある大きさになると表面から脱離することで摩耗は進行する。アブレシブ摩耗は2種類に分類され、Fig. 1-10 (a)に示すように表面突起もしくはアブレシブ粒子が一方の面に固定されて、相手を削る場合を2元系アブレシブ摩耗、Fig. 1-10 (b)に示すように硬い遊離粒子が摩耗界面に介在して削る現象を3元アブレシブ摩耗という<sup>36)</sup>。腐食摩耗は空気中や水中などで水分や酸素などにより摩擦面に化学反応が起こり、この反応した部分が脱落することを言う。疲労摩耗は接触の繰り返しによる疲労により生じ、転がり軸受などに多く見られる。

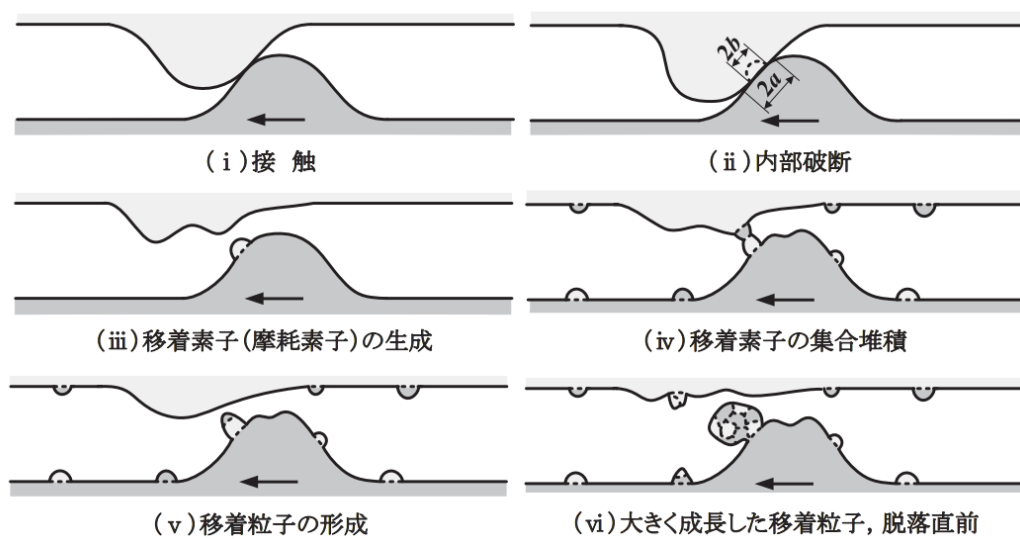


Fig. 1-9 The adhesive wear model<sup>37)</sup>.

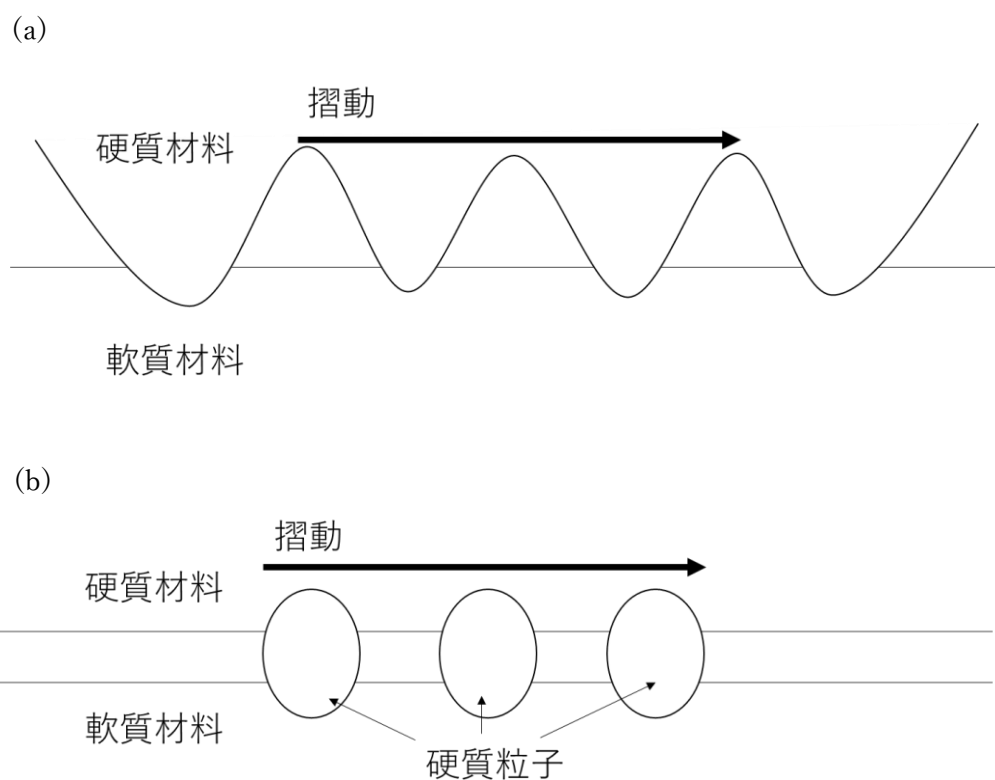


Fig. 1-10 The wear model of (a) two-body, (b) three-body<sup>36)</sup>.

先述した様にサイレントチェーンをはじめとした過酷な摩耗環境においては、炭化物などのセラミックスの摩耗性コーティング膜が使われる。一般的にセラミックスは金属に比べて、塑性変形しにくく内部破断が起こりづらいことによる耐凝着摩耗性が高く、さらに高硬度による耐アブレシブ摩耗が高い。また、熱力学的に安定であるため耐腐食摩耗も高いことから、様々な摩耗環境において金属に比べて耐摩耗性は高い。一方でセラミックスは脆いため、摩擦によって発生したクラックが伝播することによるセラミックス特有の摩耗である脆性破壊型摩耗が進行するメカニズムが提案されている。セラミックスの摩耗について足立らは無次元パラメータである機械的な摩耗の過酷さ( $S_{c,m}$ )と熱的な摩耗の過酷さ( $S_{c,t}$ )によって、摩耗量が増大することを報告している<sup>38), 39)</sup>。それぞれのパラメータは

$$S_{c,m} = \frac{(1+10\mu)P_{\max}\sqrt{d}}{K_{IC}} \quad (1-17)$$

$$S_{c,t} = \frac{\gamma\mu}{\Delta T_S} \sqrt{\frac{vWH_v}{k\rho c}} \quad (1-18)$$

で表される。ここで $\mu$ は摩擦係数、 $P_{\max}$ は最大ヘルツ面圧、 $d$ は亀裂長さ、 $K_{IC}$ は破壊靱性値、 $\gamma$ は熱分配率( $=1/2$ )、 $\Delta T_S$ は熱衝撃抵抗値、 $v$ は摩耗試験におけるすべり速度、 $W$ は荷重、 $H_v$ はビッカース硬さ、 $k$ は熱伝導率、 $\rho$ は密度、 $c$ は比熱である。彼らはこれらのパラメータを利用して Fig. 1-11 に示す wear map を作製した。 $S_{c,m}$ と $S_{c,t}$ が大きくなると比摩耗量の少ないマイルド摩耗領域から、比摩耗量が多いシビア摩耗領域に遷移。また、これらの式によるとセラミックス同士の接触における摩耗では破壊靱性値が高く、ビッカース硬さが低く、熱衝撃抵抗値、熱伝導率、密度、比熱が高いほど耐摩耗性は高くなることが予想される。

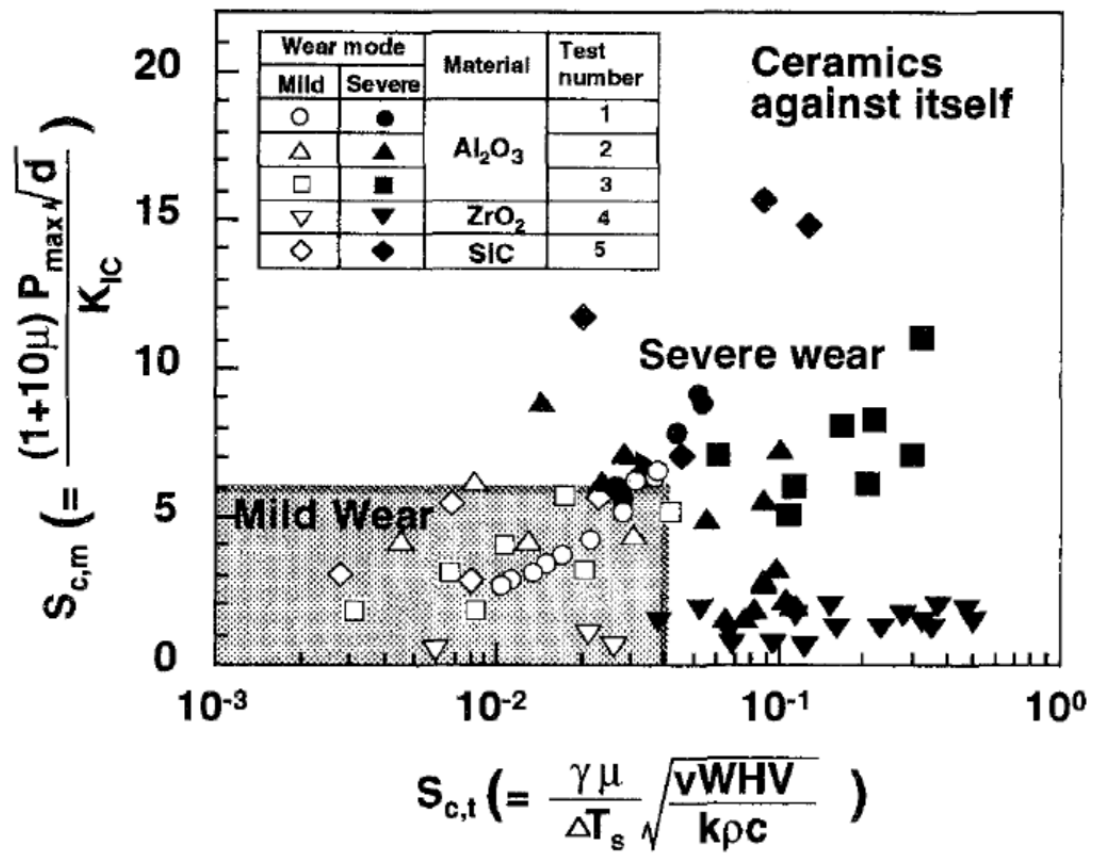


Fig. 1-11 The wear map of ceramics<sup>39)</sup>.

耐摩耗性コーティングが施された摺動部品では、ピン側にはコーティングが施されているが、軸受側は金属であることが多い。宇佐美らは<sup>40)-42)</sup>SiC セラミックスと炭素鋼による摩耗では、Fig. 1-12 に示すように摩擦速度の増加とともに SiC 表面が炭素鋼の移着層で覆われ保護されるため、摩耗量が減少するが、さらにすべり速度が増加すると、移着層が除去され、SiC の摩耗量が増加することを報告している。また、部分安定化ジルコニア (PSZ) では Fig. 1-13 に示すようにすべり速度が 4~10 m/s 付近において、摩擦熱によって PSZ が軟化するとともに移着層（黒部）が形成しないため、摩耗量が増加するが、さらにすべり速度が増加すると、付着力の強い複合酸化物が PSZ 表面に形成することによって摩耗量が減少することを報告している。この報告より、セラミックスと金属の摩耗についてはセラミックスの摩耗だけでなく、金属の移着層の影響を考慮する必要があると言える。

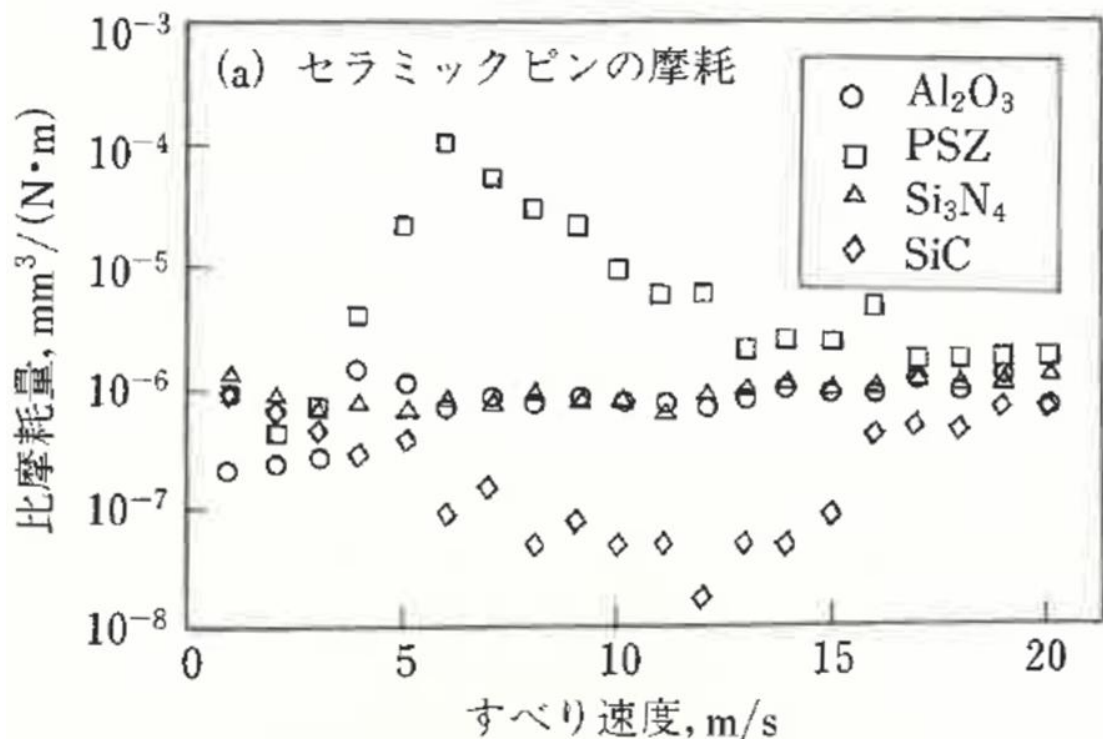


Fig. 1-12 The wear rate of ceramics pin as a function of sliding speed<sup>42)</sup>.

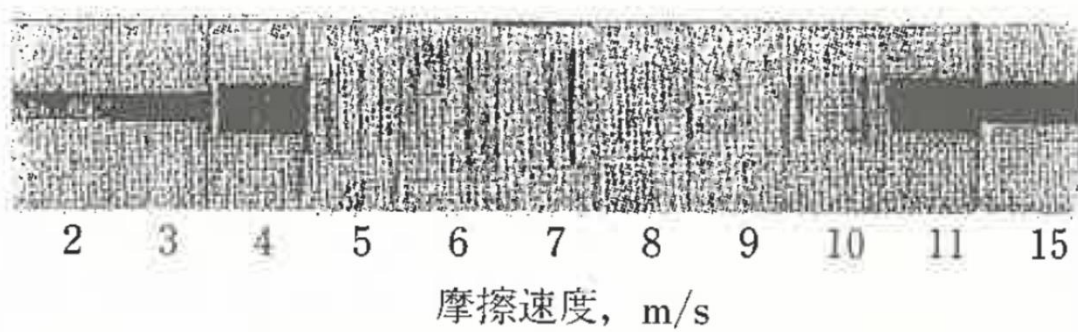


Fig. 1-13 Wear surface of PSZ at each sliding speed<sup>42)</sup>.

Fig. 1-14 に示すように Günen らは Fe-V および Fe-Cr の金属粉末を使用し、900°C 1 h 条件の粉末パック法でダクタイル鋳鉄表面に形成した Cr-V-C 系の炭化物コーティングの相手材に WC を用いたボールオンディスク摩耗試験（大気中、摺動速度 0.25 m/s、摩耗半径 6 mm、荷重 10 N）を実施した<sup>43)</sup>。その時の摩擦係数は Fig. 1-15 に示す通り、室温では平均 0.574 と高く、250 および 500°Cではそれぞれ平均 0.357 および 0.270 と若干減少するが、750°Cでは平均 0.407 と上昇した。彼らは、室温では酸化皮膜が十分に形成しなかったが、250 および 500°Cでは滑動中に低摩擦の酸化皮膜が表面に形成された後、酸化皮膜が剥離せずに構造的完全性を保持していたため、摩擦係数は比較的低かったが、750°Cでは酸化皮膜の一部が剥離し、摩耗面に埋め込まれたことにより摩擦係数が高くなったことを報告している。このことから、炭化物コーティングの酸化は摩耗に影響することがわかる。従って、安定な酸化皮膜である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成する Al を含む炭化物を耐摩耗コーティングとして用いることは更なる耐摩耗性の向上が期待される。このような Al を含む炭化物として、MAX 相が知られている。MAX 相は、耐摩耗性以外にも様々なユニークな特性を持つことが知られている。

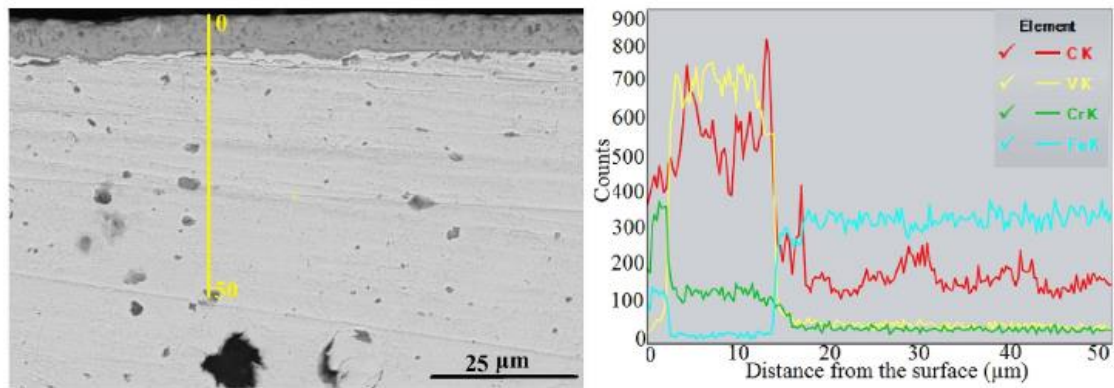


Fig. 1-14 Cross-sectional microstructure and concentration profiles of each element<sup>43</sup>).

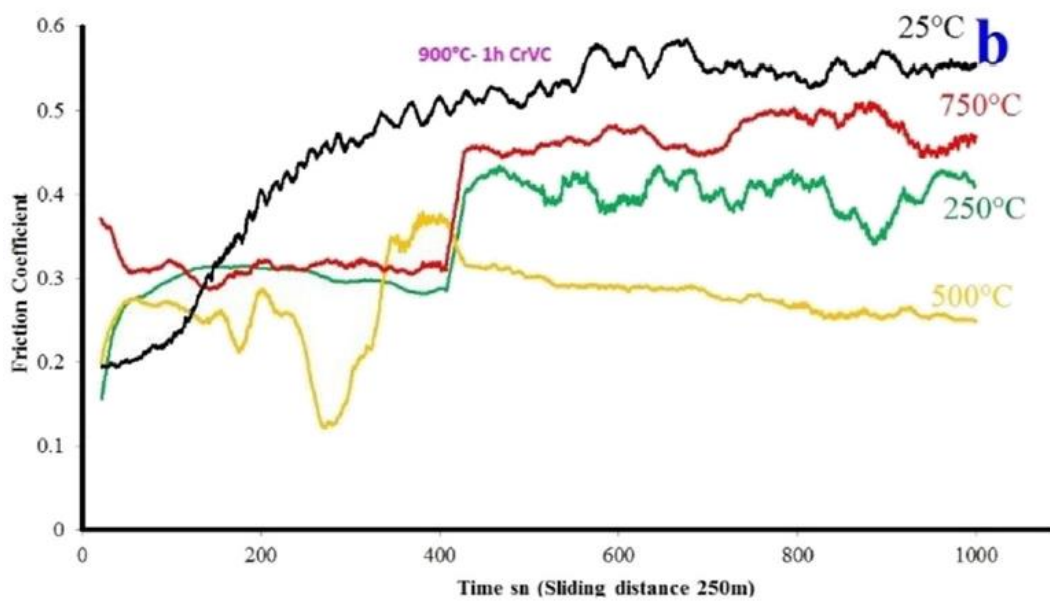


Fig. 1-15 Friction coefficients of the coating sample at different temperatures<sup>43</sup>).

## 1.4 耐摩耗性膜としての MAX 相

### 1.4.1 MAX 相とは

$M_{n+1}AX_n$  ( $n=1, 2, 3$ )は MAX 相と呼ばれる化合物であり、Michel らによると 1972 年に Wolfgang と Hans によってはじめて発見されたと言われている<sup>44)</sup>。MAX 相は Fig. 1-16 に示すように赤い領域で示す M グループの前期遷移金属、青い領域で示す A グループの A 元素、黒い領域で示す X グループの C または N 原子から構成される化合物の総称である。MAX 相は Fig. 1-17 で示すように、MX と A が層状になっている化合物であり、MX の結合によってセラミックスの特性（高硬度・耐酸化性・耐火性・軽量・低熱膨張）、MA の結合によって金属の特性（高加工性・熱伝導性・電気伝導性・熱衝撃）の両方の材料特性を持つと言われており、ジェットエンジンをはじめ、様々な産業への応用に向けて様々な研究が進んでいる<sup>44)-49)</sup>。

The figure shows a periodic table with three specific regions highlighted for MAX phases:

- M (red):** Early transition metals including Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, and Ta.
- A (blue):** Group A elements including Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Tl, and Pb.
- X (black):** Carbon (C) and Nitrogen (N).

Legend:

- M** early transition metal
- A** group A element
- X** C and/or N

Fig. 1-16 Relationship between the periodic table and MAX phases<sup>44)</sup>.

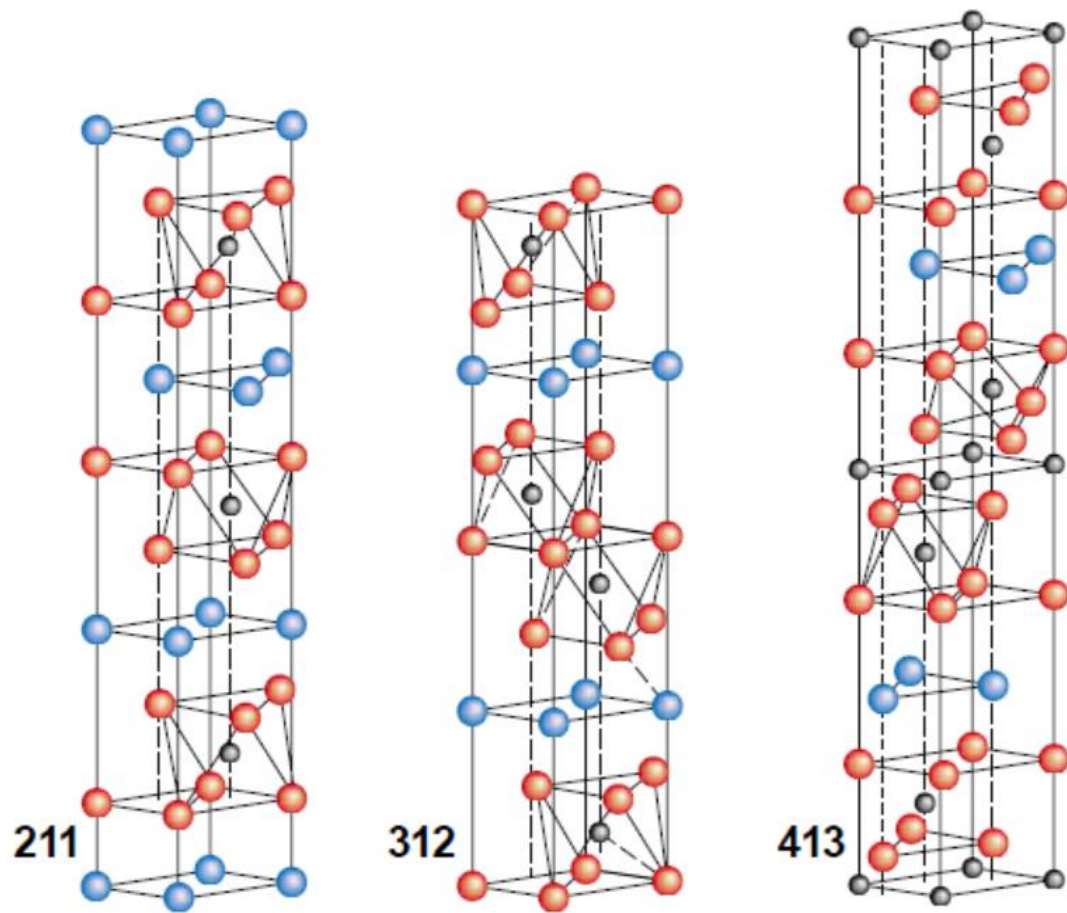


Fig. 1-17 The crystal structures of MAX phase, transition metal carbide or nitride layers (red and black atoms) are interleaved with layers of pure A-group element (blue atoms)<sup>44)</sup>.

#### 1.4.2 MAX 相 の耐摩耗性

MAX 相の耐摩耗性に関しては、表面に酸化皮膜が形成することにより、低摩擦係数および高耐摩耗性を示す結果が多く報告されている<sup>50)-54)</sup>。Wang らは Fig. 1-18 に示す Ti、Al、C 粉末を加圧焼結により作成した  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  について、相手材に SiC を用いたボールオンディスク摩耗試験（摺動速度 0.2 m/s、摩耗半径 5 mm、荷重 4.9 N）を実施した<sup>50)</sup>。その結果、Fig. 1-19 に示す通りアルゴン雰囲気よりも大気中で摩擦係数が低く、高い耐摩耗性を示すこと、さらに大気中での耐摩耗性は 600°C 以上で向上することを報告している。この理由として、大気中で高温となる摩耗時に表面に安定な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成することによって、摩擦係数の低減および耐摩耗性が向上したことを述べている。

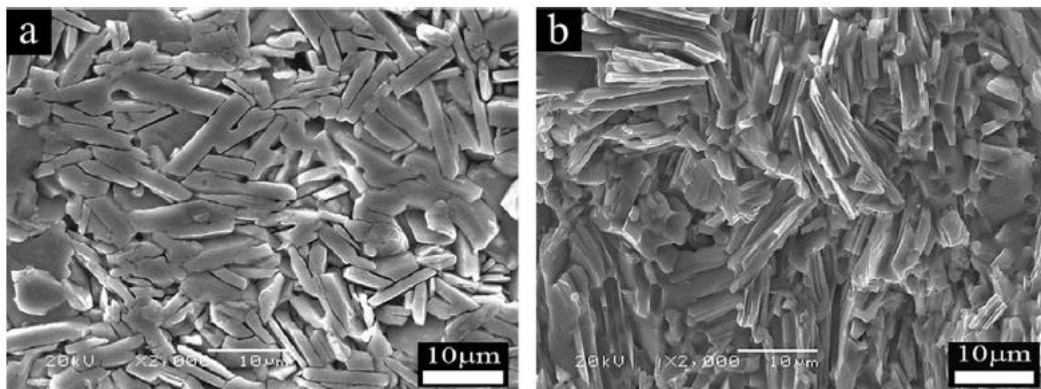


Fig. 1-18 The surface of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  for (a) etched and (b) fracture<sup>50)</sup>.

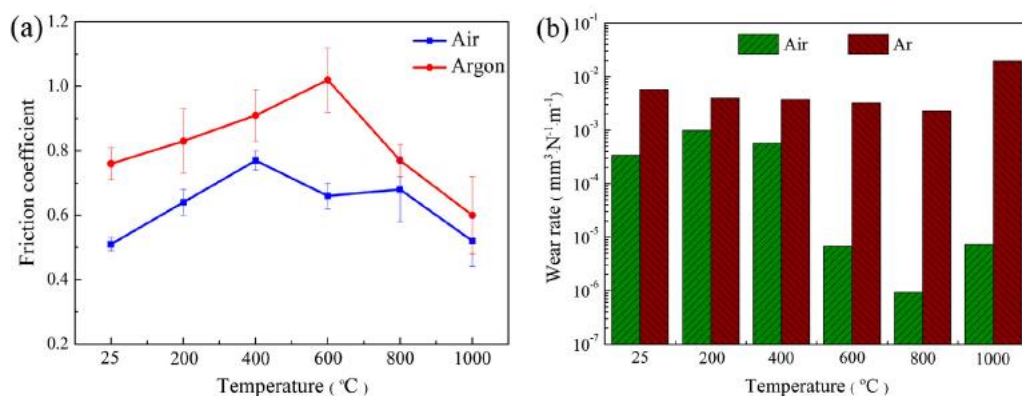


Fig. 1-19 (a) The friction coefficient and (b) the wear rate of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  at different temperatures in air and in argon<sup>50)</sup>.

このように、MAX 相は低摩擦係数の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成することにより、高温では優れた耐摩耗性を示すが、遷移金属炭化物に比べて硬さが低いことから、室温では摩擦係数は高く、摩耗量が多くなることを報告している研究は多い<sup>50), 52)-54)</sup>。しかし、その報告のほとんどが MAX 相とセラミックスの摩耗試験結果であり、MAX 相と金属の摩耗試験では摩擦係数や摩耗量は大きく変わる可能性がある。Zhai らは Fig. 1-20 に示すように<sup>51)</sup> Ti、Al、C 粉末を加圧焼結で形成させた  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  について、相手材に低炭素鋼を用いて様々な条件でブロックオンディスク摩耗試験を行った。その結果、Fig. 1-21 に示すように室温においても面圧：0.1~0.8 MPa、摺動速度：20 または 60 m/s の条件下で、0.2 以下の低摩擦係数となった。この理由として摩耗面には Ti、Al に加えて Fe の混合酸化物が形成したためであることを報告している。先述した様にコーティングが施されたチェーンなどの摺動部品では、ピン側にはコーティングが施されているが、軸受側は金属であることが多いことから、チェーンの耐摩耗性コーティングとして MAX 相は有用であることが考えられるが、ピン側に MAX 相をコーティングした例はない。

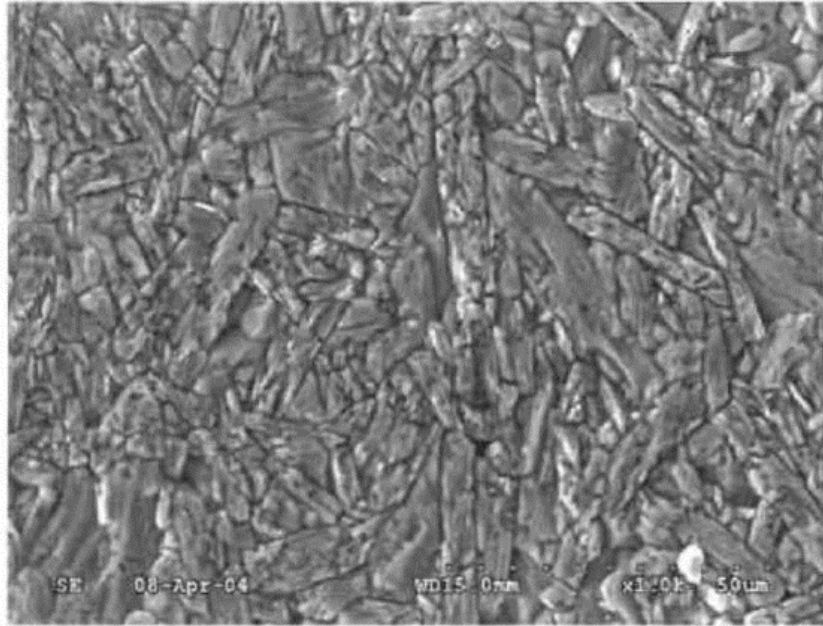


Fig. 1-20 The surface of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ <sup>51)</sup>.

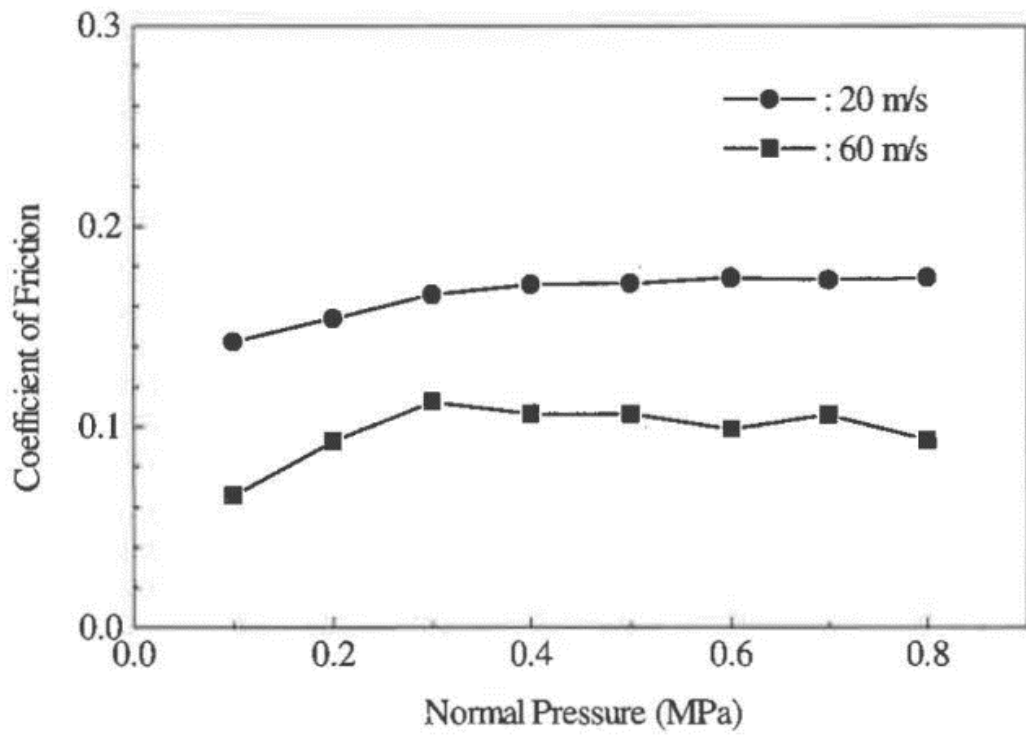


Fig. 1-21 The friction coefficient of the  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  of the different sliding speeds and normal pressures<sup>51)</sup>.

### 1.4.3 MAX 相の形成に関する研究

MAX 相は一般に Hot Isostatic Pressing (HIP) などの加圧焼結でバルク材として製造される<sup>45), 47), 55)-59)</sup>。また、MAX 相のような三元系以上の化合物は局所的な化学反応経路は複雑になる。そのような複雑な反応経路で形成された中間生成物は、不純物として残留することが多いため、V, Al, C 粉末を出発材料とした場合、高純度な MAX 相を形成するためには熱間等圧加工法 (HIP 法) で 1600°C、2~4 h 保持する必要がある、非常に高温高压が必要であることが報告されている<sup>60), 61)</sup>。Riley らは、適切な構造を持った前駆体から目的の三元系化合物( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ )までの反応経路を設計し、中間生成物の形成を回避することを目的とした研究を行った<sup>62)</sup>。彼らの提案する反応経路の概略を Fig. 1-22 に示す。彼らの研究では、まず  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  の Ti と C が同じ比率である 2 元系化合物  $\text{TiC}_{0.67}$  粉末を Ti 粉末とグラファイト粉末から作成した。その後、 $\text{TiC}_{0.67}$  粉末と Al 粉末をモル比 3:1 で再び混合し加圧焼結することによって、 $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  を従来の合成温度よりも 400~600°C も低い 1000°C において純度の高い MAX 相が形成することを報告している。

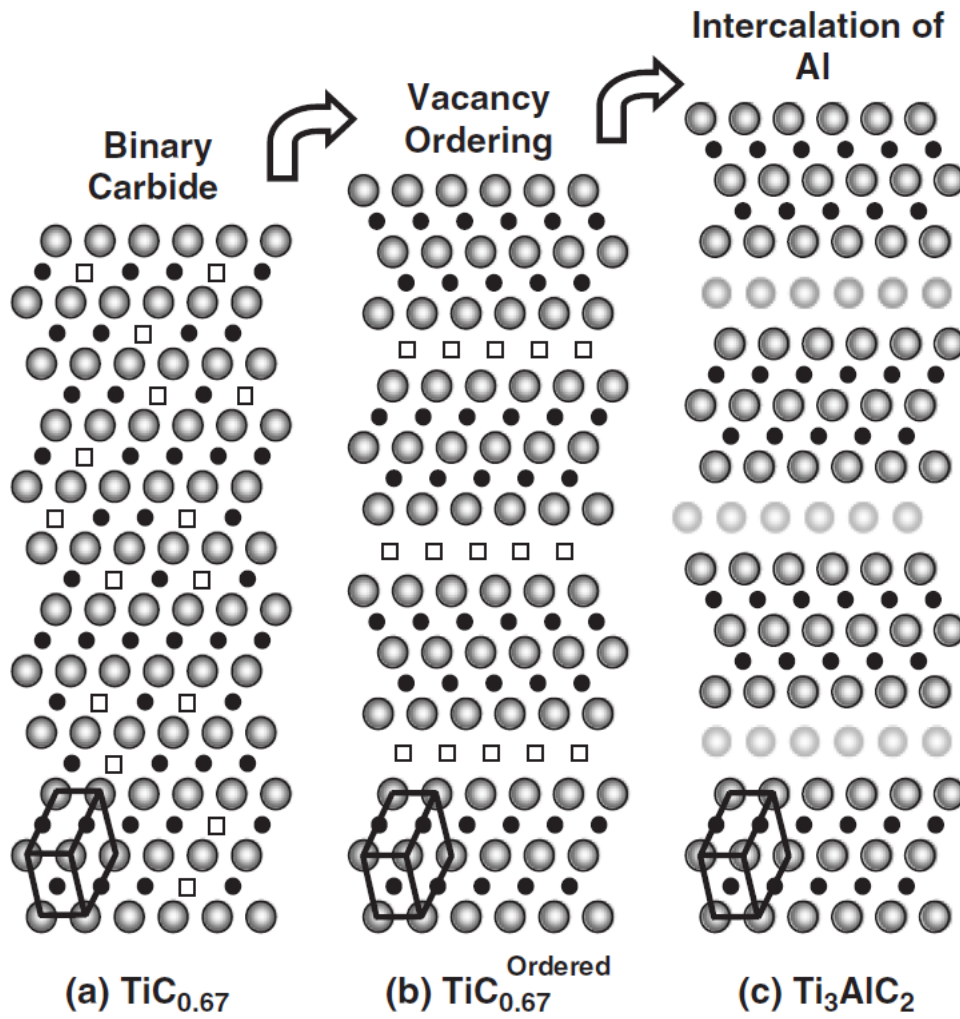


Fig. 1-22 The crystal structures of (a) the  $\text{TiC}_{0.67}$  with random C vacancies, (b) the  $\text{TiC}_{0.67}$  with vacancy-ordered, and (c) the MAX phase,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ <sup>62</sup>.

Liu らは MAX 相の一種である  $V_2AlC$  について、V と C が同じ比率である 2 元系化合物  $V_2C$  粉末をモル比 2 : 1 の V 粉末と C 粉末の混合物を溶融(Na,K)Cl 中において高温で反応させて  $V_2C$  粉末を作成した後、その  $V_2C$  粉末と Al 粉末をモル比 1:1 で混合し同様に高温で反応させる 2 ステップの反応を用いて、 $V_2AlC$  粉末を作成した<sup>63)</sup>。その結果、Fig. 1-23 に示すように、V、Al、C の各粉末を 1 ステップの高温反応で作製するよりも、純度の高い  $V_2AlC$  が形成できることを報告しており、適切な前駆体  $V_2C$  を形成しておくことで、比較的低温下においても MAX 相が形成することが考えられる。前述したように V パック法では鋼表面に  $V_2C$  を形成することが可能である。従って、粉末パック法を用いて鋼表面に MAX 相をコーティングできる可能性はあるが、それについて検討した研究は見られなかった。

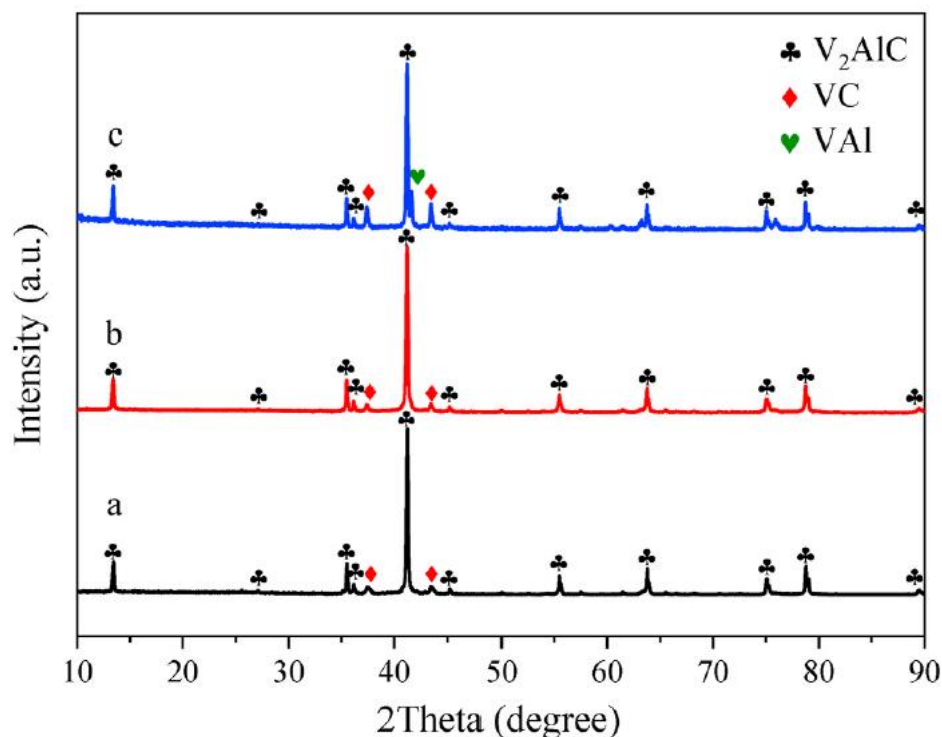


Fig. 1-23 X-ray diffraction patterns of  $V_2AlC$  powders at (a)  $950^{\circ}C$  for 2 h and (b)  $900^{\circ}C$  for 3 h, (c) one-step molten salt method at  $1000^{\circ}C$  for 2 h<sup>63)</sup>.

## 1.5 本研究の目的および論文構成

前節までに述べたように、粉末パック法を用いた炭化物コーティングはコスト面で優れており、チェーンの耐摩耗性コーティングとして Al を含む MAX 相は有用であることが期待される。ただし、粉末パック法を用いた  $V_2AlC$  コーティングの成膜法や、その耐摩耗性を検討した研究は報告されていない。

そこで、本研究ではまず粉末パック法を用いたバナジウムおよびアルミニウムを含む炭化物膜の形成とそのメカニズムをそれぞれ検討する。次にこれらの研究で得られた炭化物形成手法を組み合わせることにより、粉末パック法を用いた  $V_2AlC$  の成膜を試みるとともに、その形成メカニズムを明らかにする。最後に形成した  $V_2AlC$  についての耐摩耗性を評価することを目的とした。各章の概要を以下に示す。

第 1 章は本研究の序論であり、背景としてバナジウムおよびアルミニウムを含む炭化物膜の形成メカニズムについての研究動向と、MAX 相およびコーティング膜の耐摩耗性について述べるとともに、本研究の目的について述べた。

第 2 章は、金属粉末として Fe-V 粉末を用いてバナジウム粉末パック法を行い、母材の C 濃度の影響やマーカー試験、拡散対実験などからバナジウム炭化物膜の形成とそのメカニズムの解明を行った。

第 3 章は、金属粉末として Fe-Al 粉末を用いてアルミニウム粉末パック法を行い、特に母材の C 濃度の影響からアルミニウム炭化物膜の形成の可否を実験的に検討し、アルミニウムを含む炭化物膜の形成についてのメカニズムの解明を検討した。

第 4 章は、第 2 章および第 3 章で形成した炭化物形成手法を組み合わせることにより、MAX 相である  $V_2AlC$  の粉末パック法を用いた成膜を試みるとともに、その形成メカニズムの解明を行った。

第 5 章は、第 4 章で得られた  $V_2AlC$  コーティング膜について、一般的に耐摩耗用コーティングとして用いられている V 炭化物コーティング膜との比較を行うために、鉄鋼を相手

材とした耐摩耗評価を行った。

第 6 章は、本研究の総括である。

## 参考文献

- 1) 株式会社 椿本チエイン編, チェーン, 工業調査会, (1995).
- 2) CRDS 国立研究開発法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター, 環境・エネルギー分野トライボロジー, (2021).
- 3) K. Holmberg, and A. Erdemir, *Friction* 5, 3, (2017), 263.
- 4) 川名淳雄, 表面技術, 58, 8, (2007), 440.
- 5) 金原粲, 表面技術, 58, 12, (2007), 705.
- 6) C. Sun, Q. Xue, J. Zhang, S. Wan, and A. K. Tieu, *Vacuum*, 148, (2018), 158.
- 7) M. Biesuz, and V. M. Sglavo, *Surface & Coatings Technology*, 286, (2016), 319.
- 8) L. Xiao, S. Li, J. Xu, Z. Zhao, H. Xiang, X. Bao, S. Piao, Z. Peng, L. Pan, X. Liang, Z. Cai, and X. Zhao, *Surface & Coatings Technology*, 404, (2020), 126398.
- 9) X.S. Fan, Z. G. Yang, and Y. D. Zhang, *Surface & Coatings Technology*, 208, (2012), 80.
- 10) X.J. Liu, H.C. Wang, D.W. Li, and Y.X. Wu, *Surface & Coatings Technology*, 201, (2006), 2414.
- 11) L.M. Adelsberg, and L. H. Cadoff, *Journal of the American Ceramic Society*, 51, (1968), 213.
- 12) B.B. Yu, and R.F. Davis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42, 2, (1981), 83.
- 13) F. J. J. van Loo, and G. F. Bastin, *Metallurgical Transactions A*, 20, (1989), 403.
- 14) A. Gunen, B. Kurt, P. Milner, and M. S. Gok, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 81, (2019), 333.
- 15) M. Aghaie-Khafri, and F. Fazlalipour, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, (2008), 2465.
- 16) A. Gunen, M. kalkandelen, M. S. Gok, E. Kanca, B. Kurt, M. S. Karakas, I. H. Karahan, and M. Cetin, *Surface & Coatings Technology*, 402, (2020), 126402.
- 17) M. Aghaie-Khafri, and F. Fazlalipour, *Surface & Coatings Technology*, 202, (2008), 4107.
- 18) J. Yang, X. Cai, Y. Fu, Y. Xu, and X. Li, *Vacuum*, 166, (2019), 178.
- 19) F. Chen, and K. L. Wang, *Surface & Coatings Technology*, 115, (1999), 239.
- 20) M. Salem, S. Le Roux, G. Dour, P. Lamesle, K. Choquet, and F. Rézaï-Aria, *International Journal of Fatigue*, 119, (2019), 126.
- 21) M. O. Cojocaru, M. Branzei, and L. N. Druga, *Materials*, 15, (2022), 5453.
- 22) T. Kepa, F. Pedraza, and F. Rouillard, *Surface & Coatings Technology*, 397, (2020), 126011.
- 23) S. C. Kung, and R. A. Rapp, *Surface & Coatings Technology*, 32, (1987), 41.
- 24) W. Sanders, and G. Sauthoff, *Intermetallics*, 5, (1997), 361.
- 25) K. Stępień, and M. kupka, *Scripta Materialia*, 59, (2008), 999.
- 26) M. Aghaie-Khafri, and F. Fazlalipour, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, (2008), 2465.
- 27) H. Chu, K. Liu, and J. Yeh, *Materials Science and Engineering*, 227, (2000), 25.

- 28) M. J. Yao, E. Welsch, D. Ponge, S. M. H. Haghighat, S. Sanllöbes, P. Choi, M. Herbig, I. Bleskov, T. Hickel, M. Lipinska-Chwalek, P. Shanthraj, C. Scheu, S. Zaefferer, B. Gault, and D. Raabe, *Acta Materialia*, 140, (2017), 258.
- 29) K. Sato, K. Tagawa, and Y. Inoue, *Metallurgical Transactions A*, 21, (1990), 5.
- 30) C. Lin, C. Chao, J. Juang, J. Yang, and T. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, 586, (2014), 616.
- 31) O. A. Zambrano, J. Valdés, L. A. Rodriguez, D. Reyes, E. Snoeck, S. A. Rodríguez, and J. J. Coronado, *Tribology International*, 135, (2019), 421.
- 32) S. Kumar, S. Majumdar, B. Paul, J. Kishor, and V. Kain, *Surface & Coatings Technology*, 426, (2021), 127794.
- 33) S. R. Levine, and R. M. Caves, *Journal of The Electrochemical Society*, 121, (1974), 1051.
- 34) B. Lou, Y. Chen, Z. Wu, Y. Kuo, J. Duh, and J. Lee, *Journal of Materials Research and Technology*, 20, (2022), 1524.
- 35) D. Sarkar, B. Basu, M. C. Chu, and S. J. Cho, *Ceramics International*, 33, (2007), 789.
- 36) 橋本巨 著, 基礎から学ぶトライボロジー, 森北出版株式会社, (2006).
- 37) 笹田直 著, 摩耗, 株式会社養賢堂, (2008).
- 38) 足立幸志, 加藤康司, 陳寧, 日本機械学会論文集(C編), 63, 609, (1997), 1718.
- 39) 足立幸志, 加藤康司, 陳寧, 日本機械学会論文集(C編), 63, 611, (1997), 2448.
- 40) H. Usami, K. Funabashi, T. Nakamura, and E. Mabuchi, 5th International Congress on Tribology, Espoo, Finland, Vol. 3, (1989), 94.
- 41) 宇佐美初彦, 船橋鉀一, 中村隆, 馬淵英二, *トライボロジスト*, 36, 4 (1991), 327.
- 42) 社団法人 日本トライボロジー学会 編集, セラミックスのトライボロジー, 株式会社養賢堂, (2003).
- 43) M. W. Barsoum, and T. El-Raghy, *American Scientist*, 89, (2001), 334.
- 44) G. Surucu, *Materials Chemistry and Physics*, 203, (2018), 106.
- 45) T. Galvin, N. C. Hyatt, W. M. Reaney, and D. Shepherd, *Nuclear Materials and Energy*, 22, (2020) 100725.
- 46) M. A. Hadi, N. Kelaidis, S. H. Naqib, A. Chroneos, and A. K. M. A. Islam, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 129, (2019), 162.
- 47) S. N. Perevislov, T. V. Sokolova, and V. L. Stolyarova, *Materials Chemistry and Physics*, 267, (2021), 124625.
- 48) C. Lange, M. W. Barsoum, and P. Schaaf, *Applied Surface Science*, 254, (2007), 1232.
- 49) S. Wang, J. Ma, S. Zhu, J. Cheng, Z. Qiao, J. Yang, and W. Liu: *Materials and Design*, 67, (2015), 188.
- 50) H. Zhai, Z. Huang, Y. Zhou, Z. Zhang, S. Li, and Y. Wang: *Materials Science Forum*, 475, (2005), 1251.

- 51) H. Zou, J. Zhang, L. Ren, W. Wang, F. Zhang, and Z. Fu: Journal of the European Ceramics Society, 44, (2024), 1421.
- 52) Z. Wang, H. Kang, R. Chen, P. Ke, and A. Wang: Journal of Alloys and Compounds, 781, (2019), 186.
- 53) C. Du, C. Wang, H. Liang, L. Xue, Y. Xue, Z. Wang, X. Wang, and H. Yu: Journal of the European Ceramics Society, 43, (2023), 7341.
- 54) E. Ghasali, M. R. Derakhshandeh, Y. Orooji, M. Alizadeh, and T. Ebadzadeh: Journal of the European Ceramics Society, 41, (2021), 4774.
- 55) Y. Xue, C. Wang, Q. Zeng, J. Wang, H. Jing, Z. Wang, C. Du, and H. Yu: Tribology International, 178, (2023), 108009.
- 56) R. J. Liu, L. X. Yang, Y. Wang, H. J. Liu, S. L. Zhu, and C. L. Zeng: Ceramics International, 47, (2021), 16086.
- 57) A. Shamsipoor, M. Farvizi, M. Razavi, and A. Keyvani: Journal of Alloys and Compounds, 815, (2020), 152345.
- 58) P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, and L. Hultman: Thin Solid Films, 518, (2010), 1851.
- 59) T. El-Raghy and M. W. Barsoum, Journal of the American Ceramic Society, 82, (1999), 2849.
- 60) T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavalangos, and S. R. Kalidindi, Journal of the American Ceramic Society, 82, (1999), 2855.
- 61) D. P. Riley, and E. H. Kisi, Journal of the American Ceramic Society, 90, (2007), 2231.
- 62) R. J. Liu, L. X. Yang, Y. Wang, H. J. Liu, S. L. Zhu, and C. L. Zeng, Ceramics International, 47, (2021), 16086.

## 第2章 炭素鋼上への粉末パック法を用いたバナジウム

### 炭化物膜の形成とそのメカニズム

#### 2.1 緒言

前章で述べたように、鉄鋼材料上に炭化物膜を形成させることにより耐摩耗性を向上させることができる。様々な炭化物膜のうちバナジウム炭化物は安価かつ耐摩耗性が高い膜として広く使用されている。塩浴法を用いたバナジウム炭化物膜の施工に関して、Fan らは 0.3 wt%以上の炭素を含む高炭素鋼上に形成した  $VC_{0.83\sim0.88}$  の膜厚が母材中の C 活量に依存することを報告した。Fan らは、反応初期に母材中の C が鋼表面で選択的に塩浴中の V と反応し表面に  $VC_{0.83\sim0.88}$  膜が生成し、その後は  $VC_{0.83\sim0.88}$  中を炭素が外方拡散して膜表面で新たな炭化物を生成することにより、炭化物膜が外方成長する成長モデルを提案している<sup>1)</sup>。

粉末パック法による施工では前章の式(1-3)～(1-6)で示したように、パック材である混合粉末の反応により形成した  $VCl_2$  ガスと母材の Fe が置換して鋼表面に V を供給し、これが鋼中の C と反応して V 炭化物を生成するメカニズムが提案されている<sup>2)-7)</sup>。そのため、粉末パック法では、V が  $VCl_2$  ガスとして供給される場合の V 炭化物膜の成長メカニズムは塩浴法とは異なる可能性がある。しかし、現状では炭化物膜が形成した後の膜の成長メカニズムは塩浴法と同じで、バナジウム炭化物膜中の C の外方拡散により膜が外方成長すると考えられており、粉末パック法における詳細な成膜メカニズムは報告されていない。本研究の最終目標である  $V_2AlC$  のコーティング技術を開発するためには、粉末パック法における V 炭化物の成膜メカニズムを理解することは重要である。そこで本章では、炭素量の異なる鋼上への粉末パック法による V 炭化物膜の形成、成長挙動を調査し、その成長メカニズムを明らかにすることを目的とした。

## 2.2 実験方法

本研究では Fe-0.1C, Fe-0.3C および Fe-0.7C(in wt%)合金を用いた。純 Fe(99.95%)およびグラファイト(99.9%)を出発原料として Ar-アーク溶解法でこれらの合金インゴットを溶製した。試料はこれらのインゴットから厚さ約 1 mm で切り出し、表裏面をダイヤモンドペーस्टを用いて 3  $\mu\text{m}$  まで研磨して実験に供した。また、膜の成長方向を明らかにする目的でマーカー実験を行った。0.1  $\mu\text{m}$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  研磨材粒子をマーカーとして用い、それらを懸濁させた水溶液を試料表面に塗布した後、約 60°Cで乾燥して実験に供した。

V 供給源として Fe-50 wt%V (太陽鋳工株式会社)、焼結防止剤として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (純生化学株式会社)、活性剤として  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (純生化学株式会社) を使用し、それらを重量比 18.5 : 27.8 : 1.7 で混合して V パック粉末として用いた。

内径 30 mm の円筒形アルミナるつぼ中に充填した粉末中に各試験片を埋没し、多孔質アルミナにより蓋をした。それを水平炉反応管中に挿入した後、反応管内を真空引きし、その後 Ar で置換した。Ar を 0.1 L/min で流しながら 980°Cまで 2 h で昇温し、980°Cで 1, 5, 9, 16, 25, 49 h 保持後、約 4 h で室温まで冷却した。処理後のサンプルは流水中およびアセトンにて洗浄後、X-Ray Diffraction, XRD (Rigaku 社製 SmartLab, ターゲット Cu K $\alpha$  検出器 Hypix3000) を用いて形成した表面膜の同定を行った。その後、試料は樹脂埋めし、FE-SEM を用いて断面観察、EPMA を用いて各元素の分析を行った。

## 2.3 結果

### 2.3.1 断面組織と EPMA 分析結果

Figs. 2-1～2-3 に 980°Cにて 1, 5, 9, 16, 25, 49 h の拡散処理を行った各 Fe-C 合金の断面組織を示す。なお、処理後の試料中に導入された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  マーカーを矢印および点線で囲んで示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  マーカーは凝集して分布する傾向が認められた。Fe-0.7C と Fe-0.3C ではコントラストの異なる 2 層から構成される連続的な被膜が形成した。一方、Fe-0.1C では 1 h 後に 2 層からなる被膜が形成していたが、5 h 以上の処理ではそれら被膜中には多数の金属相の形成が認められるようになった。また、Fe-0.3C と Fe-0.1C では、鋼内部の表面側に針状の内部炭化物が形成しており、Fe-0.3C では 49 h 処理後も内部炭化物は残存していたが、Fe-0.1C 中の内部炭化物層は、9 h 処理後には極めて薄くなり、さらなる長時間の拡散処理により消失した。また、Fe-0.1C では、49 h 処理後に鋼の表面近傍にボイドが表面と平行に連続的に形成していた。

Fe-0.7C および Fe-0.3C 表面に連続的に形成した各層は、Fig. 2-4 に示す XRD 分析の結果および Fig. 2-5 に示す EPMA の分析結果から、コントラストの明るい外層が  $\text{V}_2\text{C}$ 、暗い内層が  $\text{V}_8\text{C}_7$  あるいは  $\text{V}_6\text{C}_5$  と同定された。Fe-0.1C に形成した不連続な外層および内層も、それぞれ  $\text{V}_2\text{C}$  および  $\text{V}_8\text{C}_7$  と考えられる。これら外層  $\text{V}_2\text{C}$  と内層  $\text{V}_8\text{C}_7$  あるいは  $\text{V}_6\text{C}_5$  の界面には、明るいコントラストの金属相が局所的に析出しており、これは拡散処理後の冷却時に析出した  $\sigma$ -FeV と考えられる<sup>4),8),9)</sup>。なお、後述するように内層  $\text{V}_8\text{C}_7$  および  $\text{V}_6\text{C}_5$  は 980°C の処理中は  $\text{VC}_x$  であったと考えられ、本章では以降で  $\text{VC}_x$  と表記する。

Figs. 2-1～3 の断面組織中で被膜中に観察される黒いコントラストの粒子状のものはマーカーとして挿入した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末であり、マーカーの下部が鋼の初期表面（マーカー面）となる。マーカー面は、Fe-0.7C では内層  $\text{VC}_x$  中に存在し、Fe-0.3C では外層  $\text{V}_2\text{C}$  と内層  $\text{VC}_x$  の界面とほぼ一致した。一方、Fe-0.1C では、マーカー面は 9 h まではほぼ外層/内層界面

に一致したが、16 h 以降では炭化物膜/鋼界面と一致した。以上のマーカの観察結果から、炭化物膜は外方および内方の両方向に成長しており、その成長速度や成長メカニズムは鋼中の炭素濃度や処理時間で変化していることが明らかとなった。

連続膜が形成した Fe-0.7C、Fe-0.3C 上に形成した外層  $V_2C$  層の厚さは、母相中の炭素濃度に依存せずほぼ同じであるのに対して、内層  $VC_x$  層の厚さは、鋼中の炭素濃度が低い方が薄くなった。また、Fe-0.7C では、内層中のマーカ一面よりも内側、すなわち内方に成長した領域中には金属相(明るいコントラスト)が取り込まれていることが分かる。また、内方成長した層の厚さは、9 h 以降には処理時間が増加してもほぼ変化しないことから、内層炭化物層の内方成長は、9 h 後からは主に外方成長のみで成長したと考えられる。一方、Fe-0.3C では、マーカ一面よりも内側の膜厚が増加していることから、炭化物層は内方成長していることがわかる。

また、Fig. 2-5 に示す 16 h 処理後の試料の EPMA の結果から、いずれの鋼上に形成した炭化物膜でも、 $V_2C$  と  $VC_x$  中には共に若干 Fe が固溶しておりその濃度は表面側に向かって低下することがわかる。また、前述したように外層の厚さはこれら 3 つの鋼でほぼ同じであるが、内層の厚さは炭素濃度の低下に伴って薄くなることが分かる。さらに Fe-0.7C では母材中からはバナジウムは殆ど検出されないのに対し、Fe-0.3C では内部炭化物と考えられる複数の V ピークに加えて母材中に V が固溶していることがわかる。Fe-0.1C でも Fe-0.3C と同様に母材中から V が検出され、鋼の炭素濃度が低下するに伴って、16 h 処理後の母材中の V の濃度は約 2.5, 3.0, 8.8 at% と増加した。

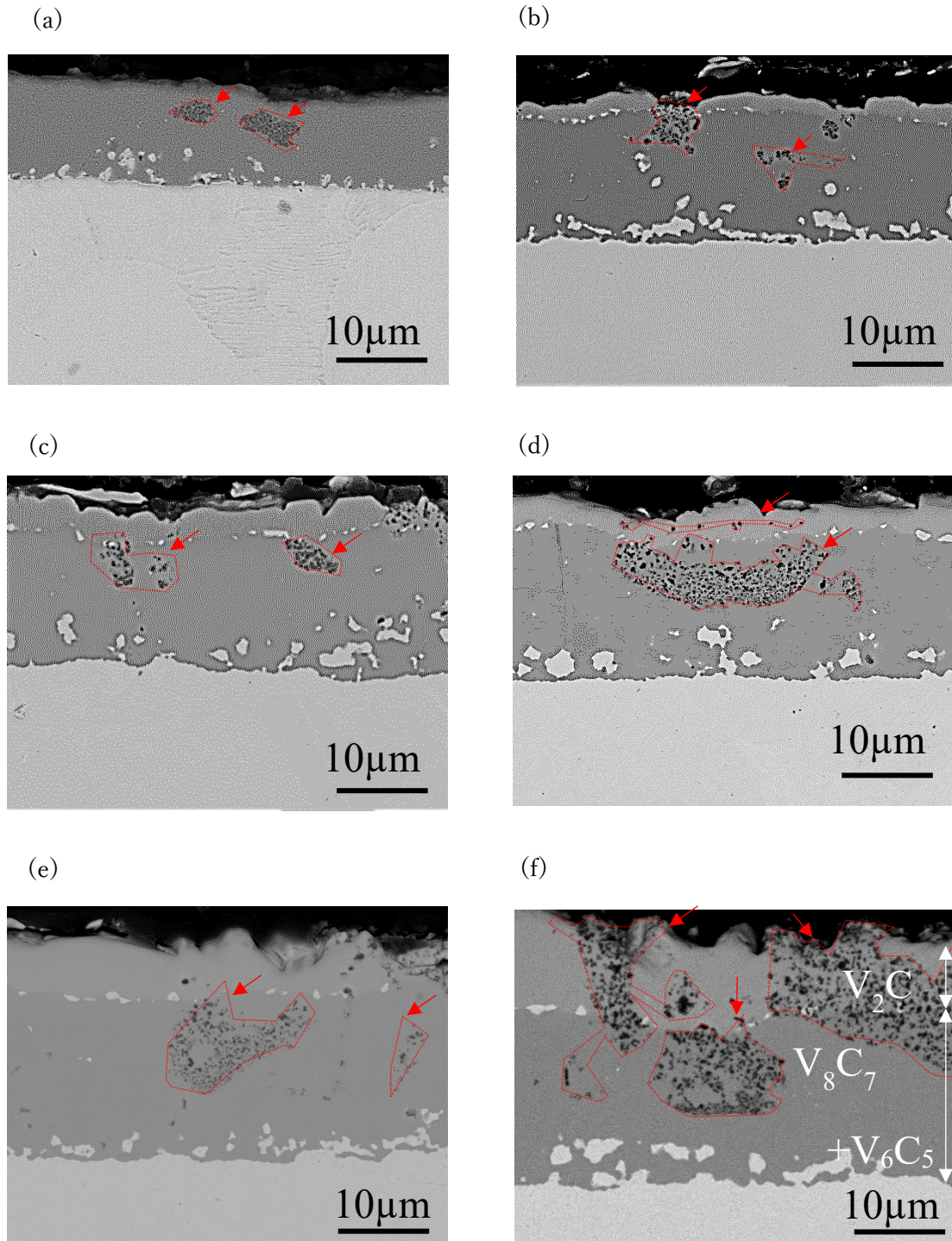


Fig. 2-1 Cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-0.7C after different holding times. (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 9 h, (d) 16 h (e) 25 h, (f) 49 h.

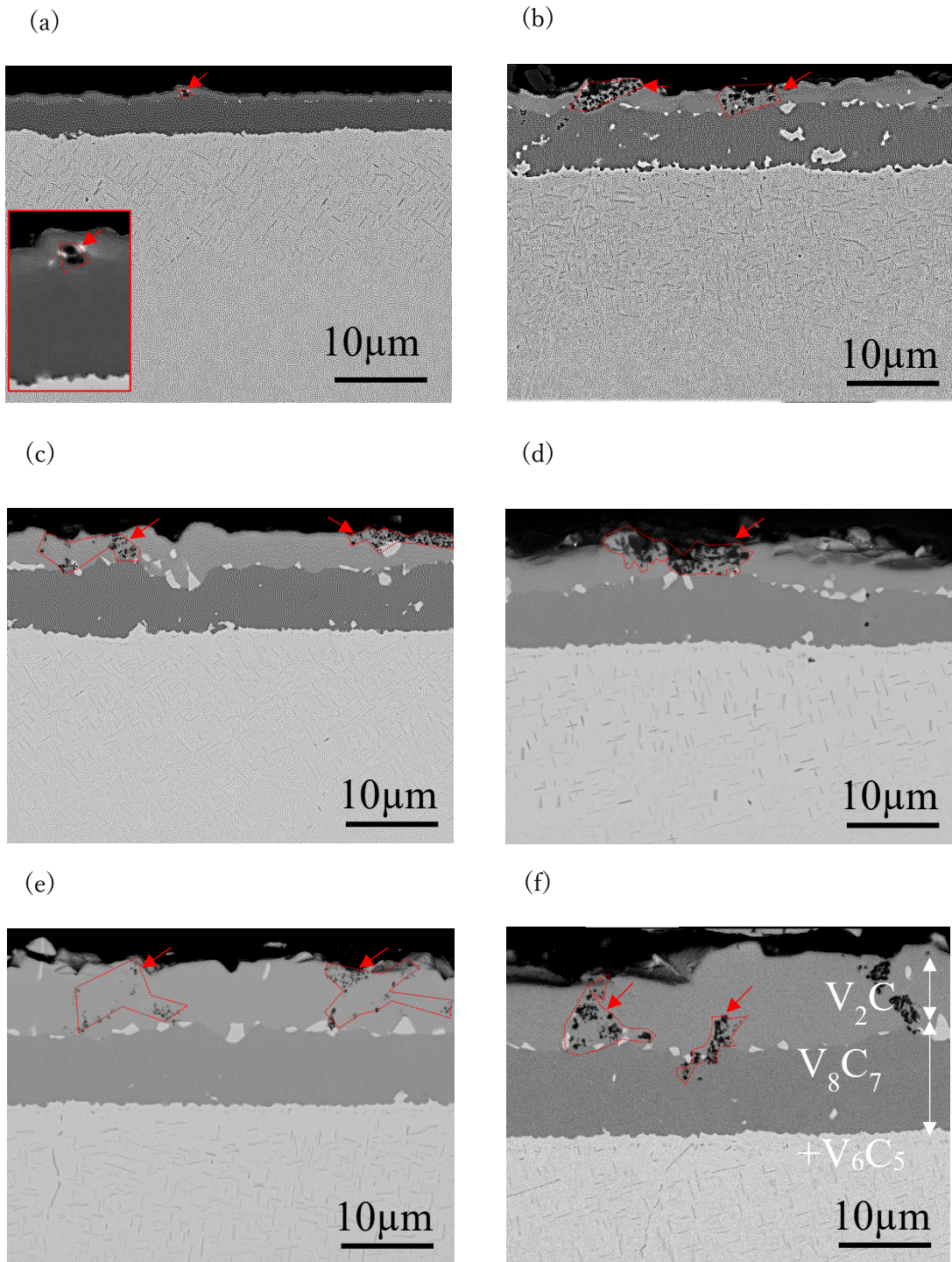


Fig. 2-2 Cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-0.3C after (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 9 h, (d) 16 h (e) 25 h, (f) 49 h.

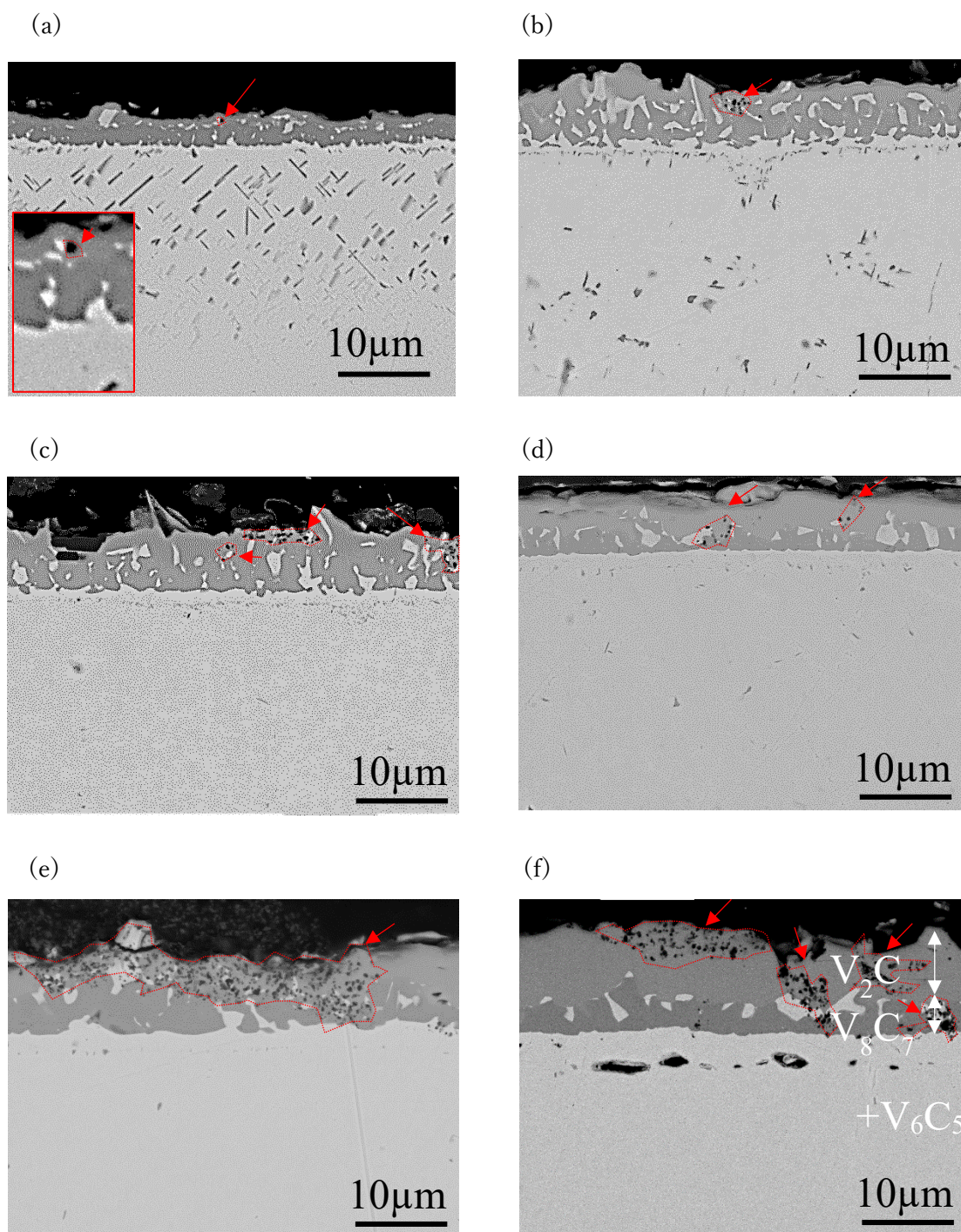


Fig. 2-3 Cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-0.1C after (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 9 h, (d) 16 h (e) 25 h, (f) 49 h.

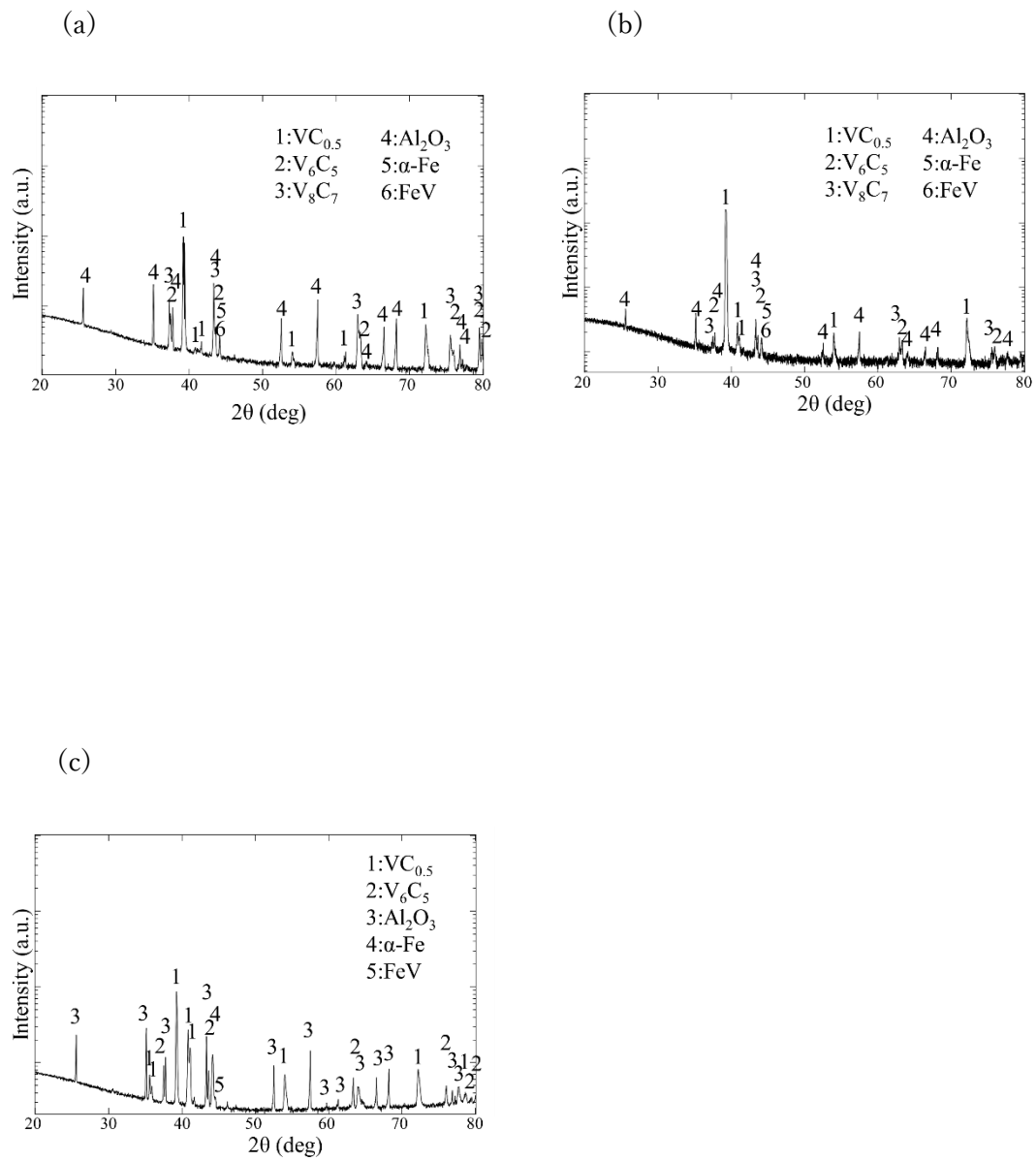
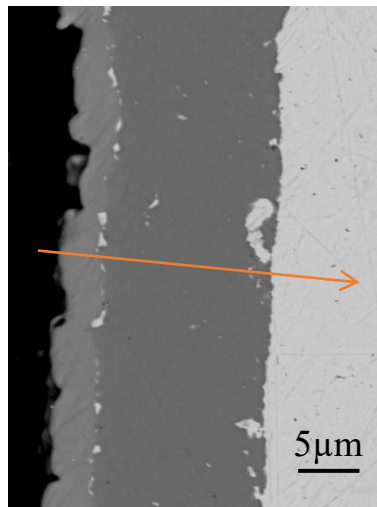
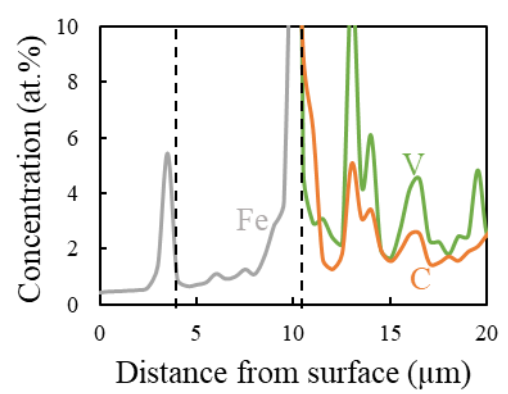
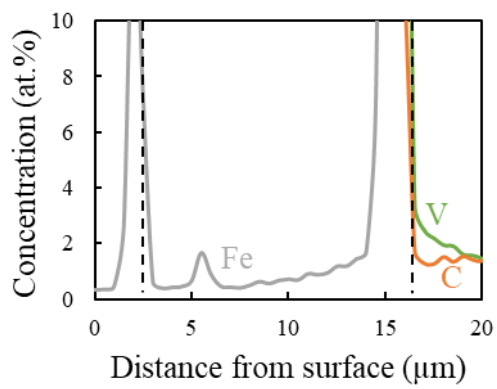
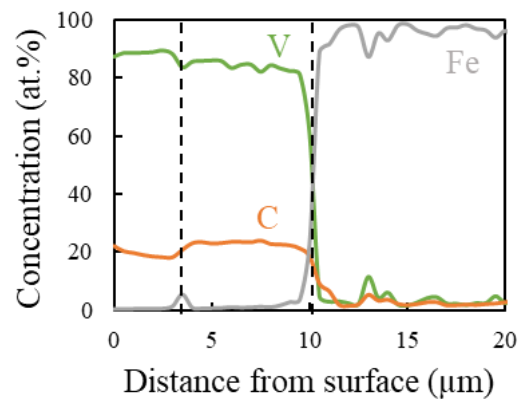
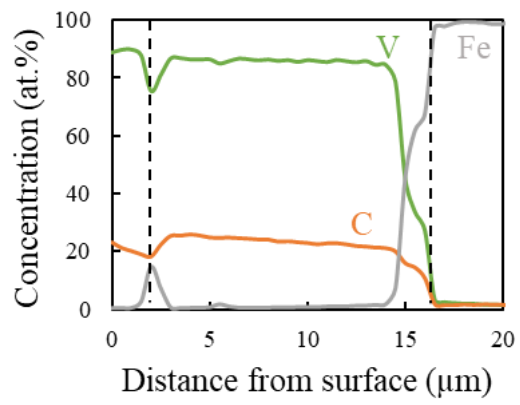
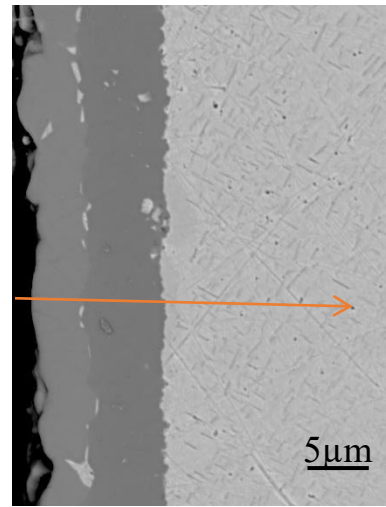


Fig. 2-4 X-ray diffraction patterns of vanadium carbide layers formed on (a) Fe-0.7C (b) Fe-0.3C (c) Fe-0.1C after 5 h of treatment.

(a)



(b)



(c)

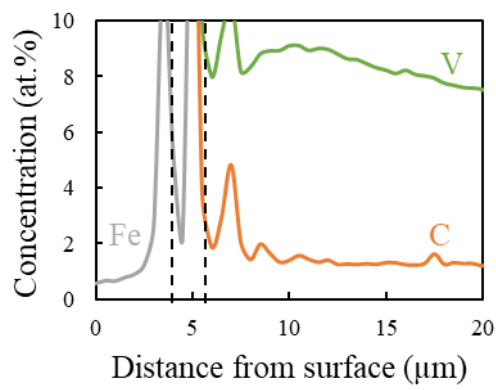
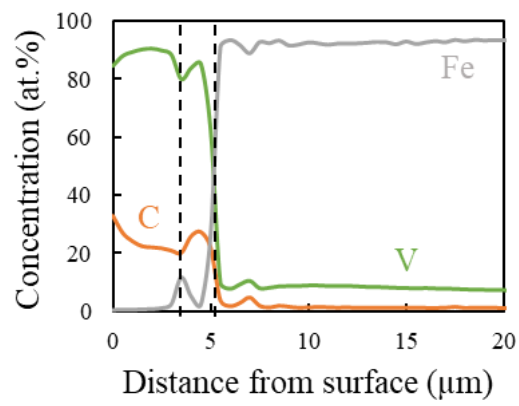
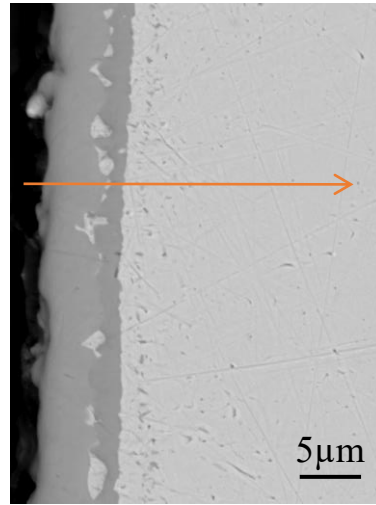


Fig. 2-5 Cross-sectional microstructures and concentration profiles of each element of (a)Fe-0.7C (b)Fe-0.3C (c)Fe-0.1C after 16 h of treatment.

### 2.3.2 各層の成長動力学

Fig. 2-6 は Figs. 2-1～2-3 の断面観察結果から測定した各層の膜厚の時間変化を、Fig. 2-7 には各層の膜厚と時間の  $1/2$  乗との関係を示す。膜厚はアルミナマーカが認められた視野で 3 か所測定し、その平均値とした。なお、Fe-0.7C では内層は外方および内方の両方に向かって、Fe-0.3C では主に内方に成長していたことから、内層の成長は内層外方成長厚さと内層内方成長厚さに分けて整理した。いずれの鋼上でも形成した外層( $V_2C$ )膜は、時間の経過に伴って放物線的に厚くなることがわかる。また、その成長動力学は Fe-0.7C, -0.3C でほぼ同じであった。一方 Fe-0.1C では、成長速度は 1 h までは、他の合金とほぼ同じであったが、その後は Fe-0.7C, -0.3C と比較して低下し、25 h 後の膜厚は Fe-0.7C, -0.3C の約半分となった。一方、内層の成長動力学は複雑な挙動を示した。

内層厚さは、いずれの鋼でも処理時間の 1 h までに急激に増加し、その後は緩やかに成長した。なお、膜厚が初期 1 h までに急激に増加した理由として、980℃までの昇温時の成長を含んでいるためと考えられる。Fe-0.1C では内層の厚さは 9 h 後までは増加するが、その後はゆるやかに減少した。また、これまでに述べたように 25 h 後の内層  $VC_x$  は鋼中の炭素量が多い方が厚くなった。

Fe-0.7C の内層の外方成長厚さは 1 h 後に大きく増加した後は、放物線的にゆるやかに成長しているが、Fe-0.3C では外方へは全く成長していないことがわかる。Fe-0.1C では 9 h までは外方成長は認められないが、16 h 以降から外方へ成長していたことがわかった。内層の内方成長厚さに関しては、Fe-0.7C は 1 h 保持後に大きく増加した後、保持時間が増加してもほとんど変化していないことがわかる。一方、Fe-0.3C では 1 h までに急激に増加した後、放物線的に成長している。Fe-0.1C では膜厚の初期の大きな増加は認められず、内層厚さは初期から 9 h までは放物線的に増加した後、急速に減少していることがわかる。

Fig. 2-8 に炭化物膜／母材界面から母材中への V の拡散距離と保持時間の関係を示す。図中には、Fe-0.1C は 1～9 h、Fe-0.3, -0.7C は 1～25 h 後の試料の測定結果を示す。なお、V

の拡散距離は炭化物膜直下から V 濃度が 0.1 at% になるまでの距離と定義した。C の濃度が高い Fe-0.7C では 1 h 後に厚さ約 20  $\mu\text{m}$  まで V が拡散浸透しているが、その後は時間が経過してもその厚さに変化は認められないか、若干減少した。一方、Fe-0.3 および 0.1C については、V の拡散距離は時間の経過に伴って放物線的に増加した。特に、Fe-0.1C ではその拡散距離は著しく長かった。これらの結果は、連続的な炭化物膜が形成・維持されると、合金内部への V の供給が低下することを意味する。

Fig. 2-9 に 25 h 拡散処理後の各 Fe-C 上に形成した炭化物膜のエッチング後の断面組織を示す。エッチング液は過マンガン酸カリウム、水酸化ナトリウム、水を重量比 4 : 1 : 100 で混合して用いた。エッチング処理によって外層の  $\text{V}_2\text{C}$  は消失しているが、内層の  $\text{VC}_x$  層では、結晶粒組織が観察された。Fe-0.7C 上に形成した内層ではマーカーより下側の内方成長した領域は、極めて細かい等軸粒で構成されているのに対し、外方成長した領域は柱状的で比較的粗大な結晶粒から構成されていることが分かる。Fe-0.3C 上に内方成長により形成した内層を構成する結晶粒も、等軸組織となっておりその粒径は Fe-0.7C の内方成長した領域よりも大きい、外方成長した領域よりは小さいことが分かる。Fe-0.1C 上に形成した内層の結晶粒径は、層中に析出した金属相のため、今回の実験からは明確に判断することが出来なかったが、Fe-0.3C と同程度であったと考えられる。

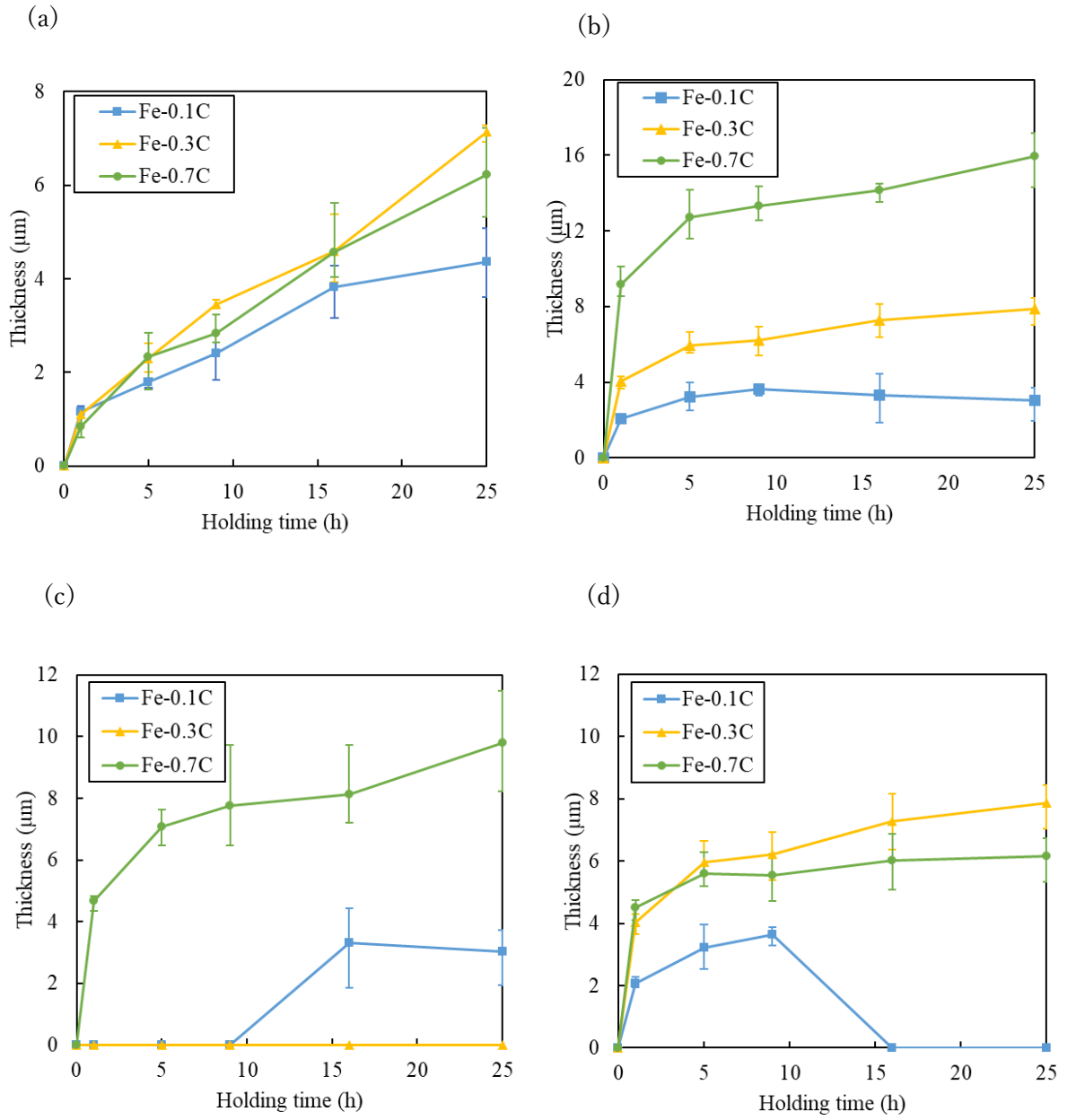


Fig. 2-6 The thickness of (a) outer  $\text{V}_2\text{C}$  layer, (b) inner  $\text{VC}_x$  layer, (c) outwardly grown inner layer, and (d) inwardly grown inner layer as a function of holding time.

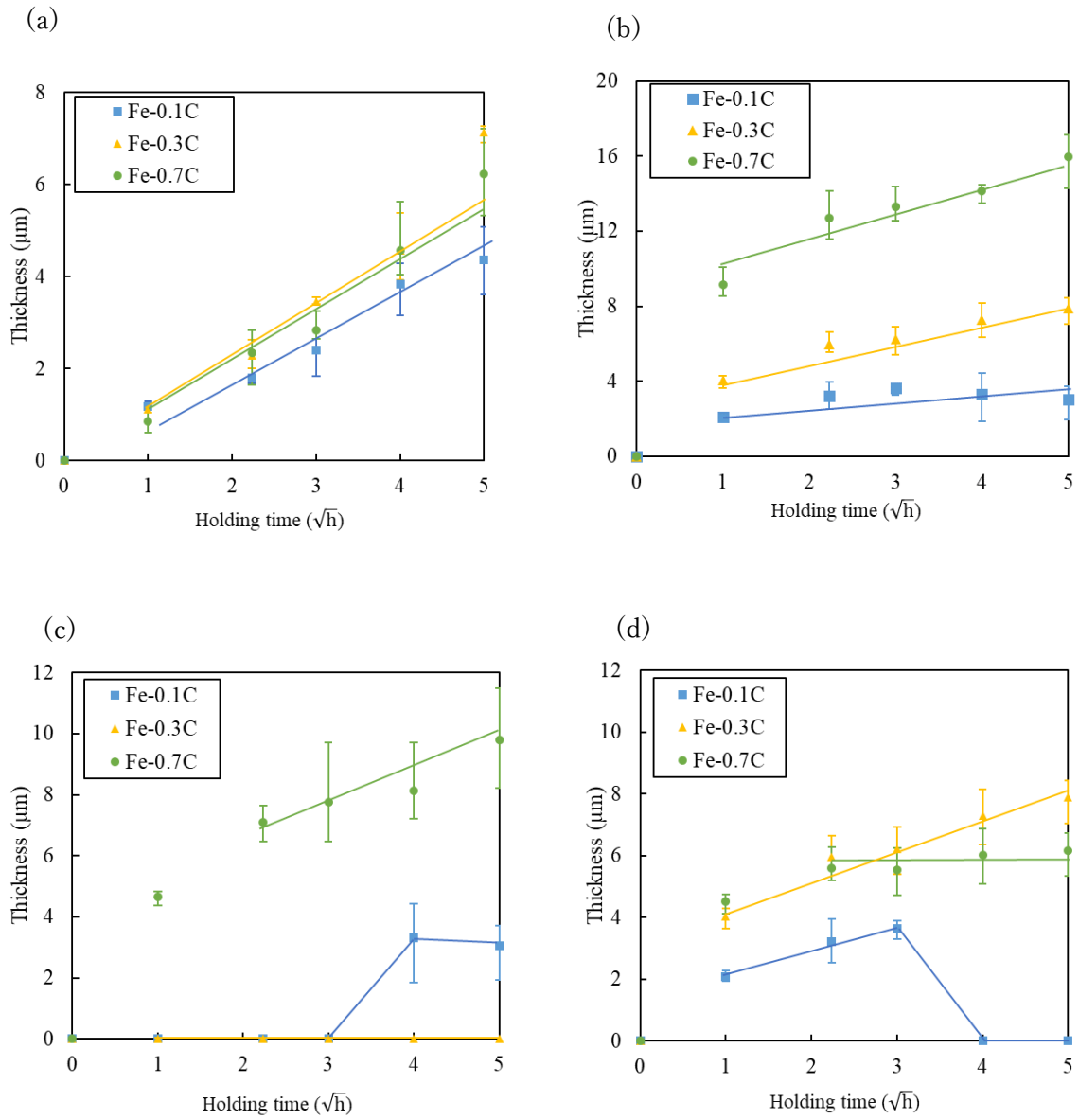


Fig. 2-7 The thickness of (a) outer  $\text{V}_2\text{C}$  layer, (b) inner  $\text{VC}_x$  layer, (c) outwardly grown inner layer, and (d) inwardly grown inner layer as a function of square root of holding time.

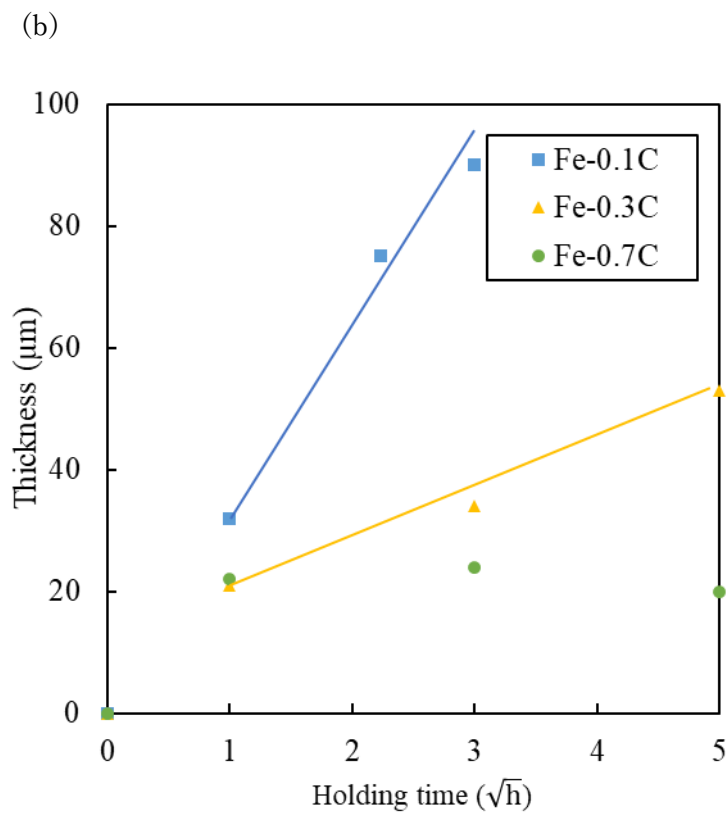
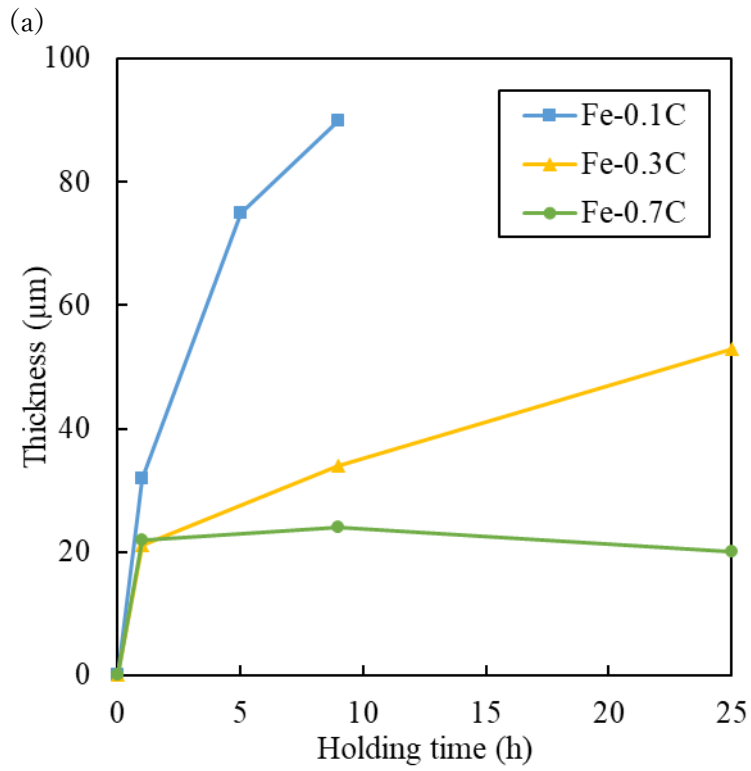


Fig. 2-8 The diffusion distance of V in the substrate as a function of (a) holding time, (b) square root of holding time.

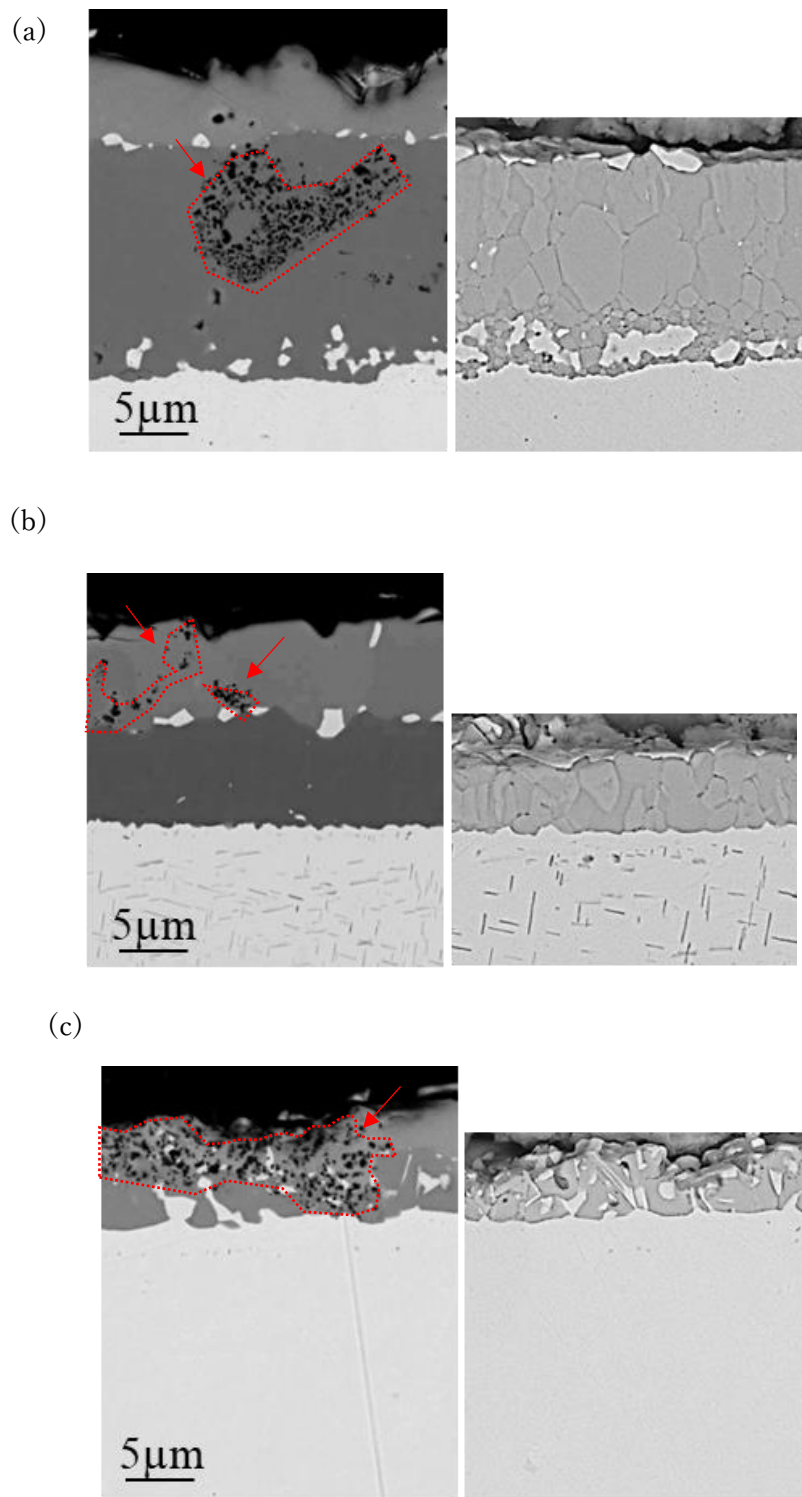


Fig. 2-9 Etched cross-sectional microstructures of carbide layers formed on (a)Fe-0.7C, (b)Fe-0.3C, (c)Fe-0.1C after 25 h.

## 2.4 考察

### 2.4.1 炭化物被膜の構造と拡散パス

Fig. 2-10 に 1100°Cにおける Fe-V-C 状態図及び拡散パスを示す<sup>10)</sup>。本研究の実験温度 980°Cにおいて、処理後の Fe-0.7C 鋼中の V 濃度は低かったことから、処理中の母材は処理中は  $\gamma$  単相であったと考えられる。Fe-0.7C 鋼では、V 拡散処理中に V が表面から母材へと拡散し、V 濃度の増加に伴って Fig. 2-10 に示すように拡散パスは母材側より  $\gamma$  相  $\rightarrow VC_x \rightarrow V_2C$  と変化する。Fe-0.3C でも、拡散処理後の母材中の V 濃度は約 3.0 at%であったことから、処理中の母材は  $\gamma$  相であったと考えられる。母材中には内部炭化物が形成しており、状態図からは  $\gamma$  相と相平衡するのは  $VC_x$  だけであることから、内部炭化物は  $VC_x$  である。 $VC_x$  は鋼表面側の V 濃度の高い領域で連続膜としても形成し、その表面側に  $V_2C$  が形成したと考えられる。なお、内部炭化物が処理中あるいは冷却中に析出したかが不明なため、図中の拡散パス中には、内部炭化物の形成については記載していない。一方、Fe-0.1C では、拡散処理後の母材中には約 8.8 at%の V が含まれることがわかった。従って、この鋼は Fig. 2-10 (b)で示すように V の内方拡散に伴って、拡散浸透処理中に V 濃度が増加した領域で  $\alpha$  相へと相変態していたと考えられる。 $\alpha$ -Fe は V リッチな  $VC_x$  と平衡するため、短時間の拡散処理で認められた内部炭化物は V リッチな  $VC_x$  と考えられ、母材側より金属相 ( $\alpha$ -Fe(V))を含む  $VC_x \rightarrow V_2C$  層が順に形成したと言える。Fe-0.1C では鋼中に十分に C が含まれておらず、さらに炭化物被膜の形成に C が消費されたため、長時間の処理では鋼中の C 活量が低下して、内部炭化物が消失したと考えられる。なお前述の XRD の同定結果から  $V_8C_7$ (または  $V_6C_5$ )が同定されたのは、処理後の冷却により  $VC_x$  が相変態したためであると考えられる<sup>11),12)</sup>。

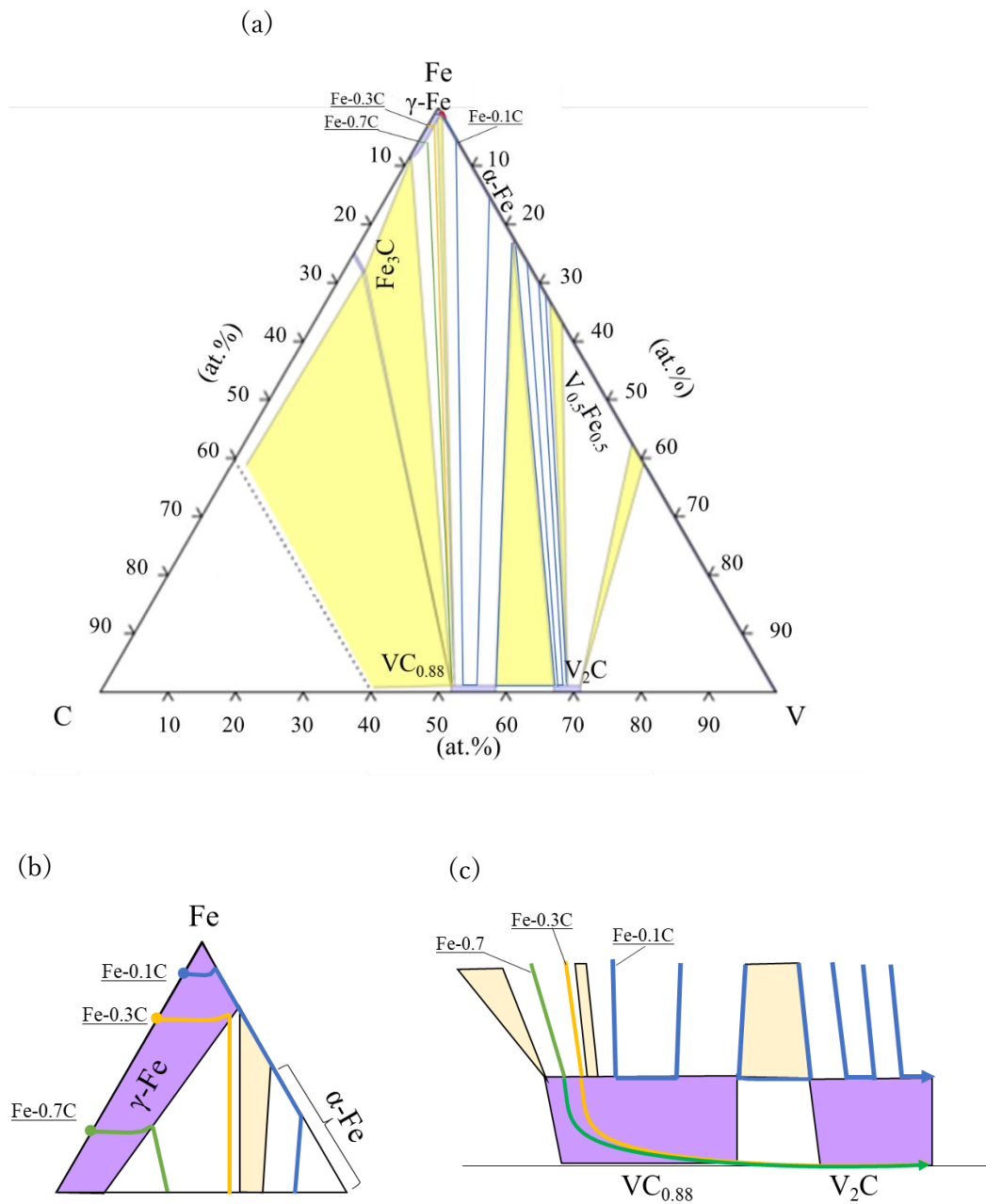


Fig. 2-10 Diffusion paths superimposed in the Fe-V-C ternary diagram at 1100°C<sup>10)</sup>

(a) Overall, (b) magnified in Fe rich area, and (c) magnified in carbides area.

## 2.4.2 炭化物被膜の生成・成長機構

先行研究から  $VC_{0.83-0.88}$  中では、主に C の拡散が支配的であることが報告されており、V 拡散処理として塩浴法を用いた Fan らの報告からも、V 炭化物は C の外方拡散によって外向きに成長することが報告されている<sup>1)</sup>。また、Cai らは鋳鉄とバナジウム板の拡散対を用いた拡散実験を行い、V 炭化物中では C の拡散のみが生じていることを確認している<sup>13)</sup>。本研究でも、確認のため Fe-80V 合金と Fe-0.7 -0.3C 拡散対を用いて固体を用いた拡散実験を行い、V 炭化物中の拡散種の検討を行った。

粉末パック法の際と同様に、Fe-0.7, -0.3C 合金の表面に  $0.1\ \mu\text{m}$  の  $Al_2O_3$  研磨材を水に溶かしたものを塗布し乾燥させた。拡散対は、Fe-0.7C, -0.3C 合金のマーカを担持した面と Fe-80V バルク材を Fig. 2-11 に示すように、SUS304 製のクランプと Mo 製のボルト・ナットを用いて固定した。その後、拡散対を石英アンプル中に真空封入した後、 $980^\circ\text{C}$  で 5h 保持した。

拡散対実験後の各試料の断面組織を Fig. 2-12 に示す。どちらの試料においても Fe-80V と合金の界面に二層からなる炭化物膜が形成しており、Fe-80V 側に形成した明るいコントラストの明るい層は、 $V_2C$  と考えられ、それは Fe-0.7C では連続的に、一方、Fe-0.3C では不連続になっていた。また、コントラストの暗い連続層は、 $VC_x$  であり、Fe-0.7C 上でより厚くなっていた。また、Fe-0.3C では母材中に針状の内部炭化物の析出が認められる。 $Al_2O_3$  マーカーは、図中に示す通り、炭化物/鋼界面で観察された。この結果から、固相を用いた拡散実験では、炭化物膜は Fe-0.7C, -0.3C 合金共に鋼側から Fe-80V 合金側への C の拡散により成長していることが確認され、粉末パック法の場合に認められた内方成長は認められなかった。従って、炭化物膜の内方成長は粉末パック法特有の現象であると考えられる。また、拡散対実験では形成した  $VC_x$  膜の厚さが薄くなった理由は、粉末パック法では昇温中または保持時間初期に  $VC_x$  膜が内方成長したためと考えられる。

粉末パック法で処理した際に  $VC_x$  が内方成長するメカニズムとして、①V 炭化物中の V

の格子拡散、②V 炭化物膜中でネットワーク構造になっている金属相を通じた V の拡散、および③VCl<sub>2</sub>ガスの V 炭化物中の拡散の3つが考えられる。これらのうち、①は、拡散対を用いた拡散実験からは V の拡散が認められないこと、また、前述したように VC<sub>0.83-0.88</sub> 中では炭素の拡散が支配的であることが広く報告されていること<sup>1)</sup>、②に関しては、拡散対を用いた拡散実験で形成した VC<sub>x</sub> 膜中にも金属相が認められるが、マーカ位置から V の拡散は認められなかったことから、①、②からは粉末パック法での膜の内方への成長は説明されない。従って、粉末パック法で処理した際に VC<sub>x</sub> が内方成長した要因としては、③の VCl<sub>2</sub> ガスが V 炭化物膜を通して内方移動したモデルが最も可能性が高いと考えられる。

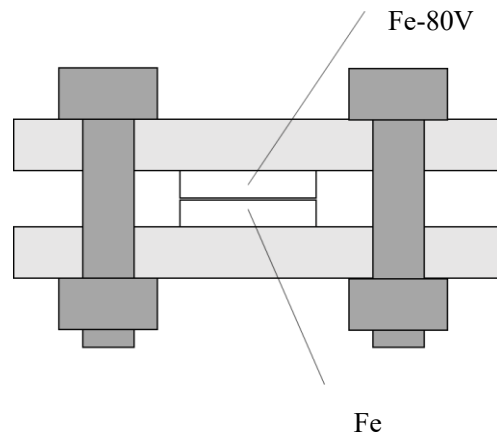
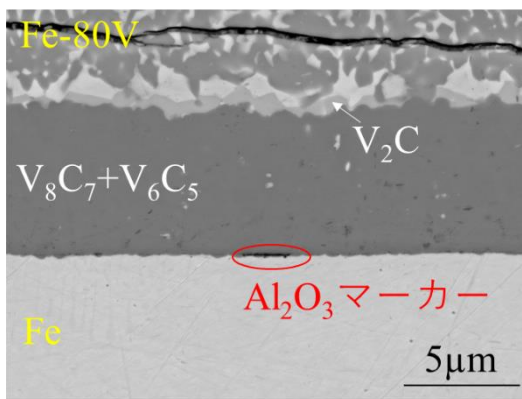


Fig. 2-11 A jig used for diffusion couple study.

(a)



(b)

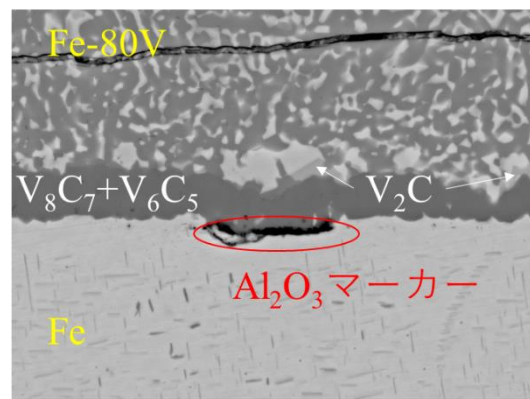
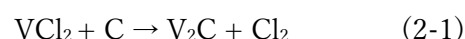


Fig. 2-12 Cross-sectional microstructures of diffusion couples after 5 h of heating  
(a) Fe-80C/Fe-0.7C (b) Fe-80V/Fe-0.3C.

Fig. 2-13 に V 粉末パック法にて純鉄を 980°C で 9 h 保持した際の断面組織と EPMA 分析結果を示す。Fig. 2-14 に示す Fe-V 状態図<sup>(14)</sup> と EPMA 分析の結果から表面のコントラストの明るい箇所は  $\sigma$ -FeV、その下には V が固溶した  $\alpha$ -Fe(V) が形成したと考えられる。また、表面の  $\sigma$ -FeV 層中には多数のボイドが形成しており、前述したようにパック粉末中で生成した  $VCl_2$  ガスが鋼表面で Fe と置換反応し  $FeCl_2$  ガスを発生させることで、ボイドが形成したと言える。このように V パック法では金属中へと V は内方拡散することが確認されるが、炭化物中での V の内方拡散はこれまでに報告されていない。炭化物とは異なるが、高温酸化環境下で形成する酸化皮膜中を、雰囲気中の腐食成分である  $Cl_2$  や  $H_2O$ ,  $CO_2$  等のガス分子が拡散移動する現象は報告されている<sup>(15)-(17)</sup>。同様に粉末パック法で発生した  $VCl_2$  ガスが炭化物中を拡散したと仮定して、Fig. 2-15 に本研究で提案する V 炭化物膜の生成・成長するメカニズムを示す。前述したとおり処理の初期には、Fig. 2-15 (a) に示すように鋼表面で反応(1-6)により V が形成しそれが鋼内部に拡散する。拡散侵入した V は、鋼中の C と反応して鋼内部で  $VC_x$  を生成する。この際、鋼中に十分な量の C が含まれる場合あるいは、鋼内部からの C の供給により十分な量の内部炭化物が形成し、それがある体積分率以上になると Fig. 2-15 (b) に示すように内部炭化物は層状になる。内部炭化物の層状化に伴って、母材の金属部が取り込まれ、Fe-0.7C の内層の母材近傍で観察されたような金属相が取り込まれた内層組織になったと考えられる。また、この時点で形成した炭化物膜は内方へと成長したものとなる。V 炭化物膜中は C が主として拡散することから、連続的な炭化物膜が形成した後、膜の表面では V 炭化物内を外方拡散した炭素と  $VCl_2$  ガスによって以下の反応により  $V_2C$  が生成する。



また、 $V_2C$  と  $VC_x$  の界面では、母材中に十分に C があるとき  $VC_x$  中を拡散した C は、



の反応が生じることから、Fig. 2-15 (c)に示すように、外層の  $\text{V}_2\text{C}$  と内層の  $\text{VC}_x$  は C の外方拡散によって外方に成長することとなる。

Fe-0.7C の場合、十分な量の C が母材から供給される場合、 $\text{VCl}_2$  は、母材から供給された C との反応により  $\text{V}_2\text{C}$  膜表面で消費されることとなる。しかし、C 濃度の低い母材では、Fig. 2-15 (d)に示すように、母材からの C の供給が少ないことから、膜の外方成長速度は遅くなる。それに伴って、炭化物膜表面で消費される  $\text{VCl}_2$  の量も低下することとなるため、未反応の  $\text{VCl}_2$  ガスが炭化膜を通して母材まで拡散し  $\text{VC}_x$ /母材界面で母材中の C と反応して V 炭化物を生成したと考えられる。

Fe-0.1C では、母材中に十分な C が残存している間は、炭化物膜は成長を続けるが、鋼中の C が膜の形成により消費され、母材中の炭素活量が低下すると内部炭化物は分解されることとなる。母材からの C の供給が終わった後でも、外層の  $\text{V}_2\text{C}$  は内層  $\text{VC}_x$  が存在している限り成長を続けることから、それに伴って内層は薄くなる。母材の炭素が完全に消費されると、炭化物膜直下では、(1-6)式に従って V が母材中に供給され、内方へと拡散するとともに、炭化物膜直下で  $\text{FeCl}_2$  が発生し、それが揮発することにより、Fig. 2-15 (d)のように多数のボイドが生成したと考えられる。V が母材中に拡散した領域では、処理後に室温まで冷却された際に  $\text{VC}_x$  が  $\text{V}_8\text{C}_7$ (または  $\text{V}_6\text{C}_5$ )に相変態したと考えられる。

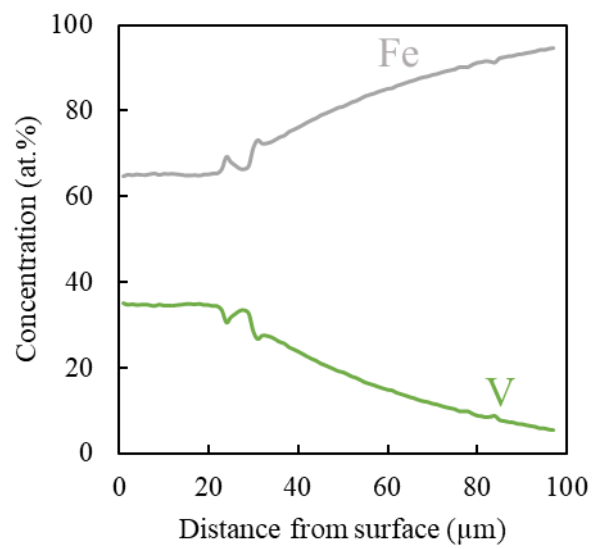
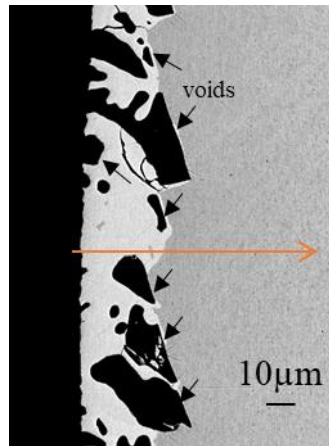


Fig. 2-13 Cross-sectional microstructure and concentration profiles of each element of Fe specimen after 9 h of treatment.

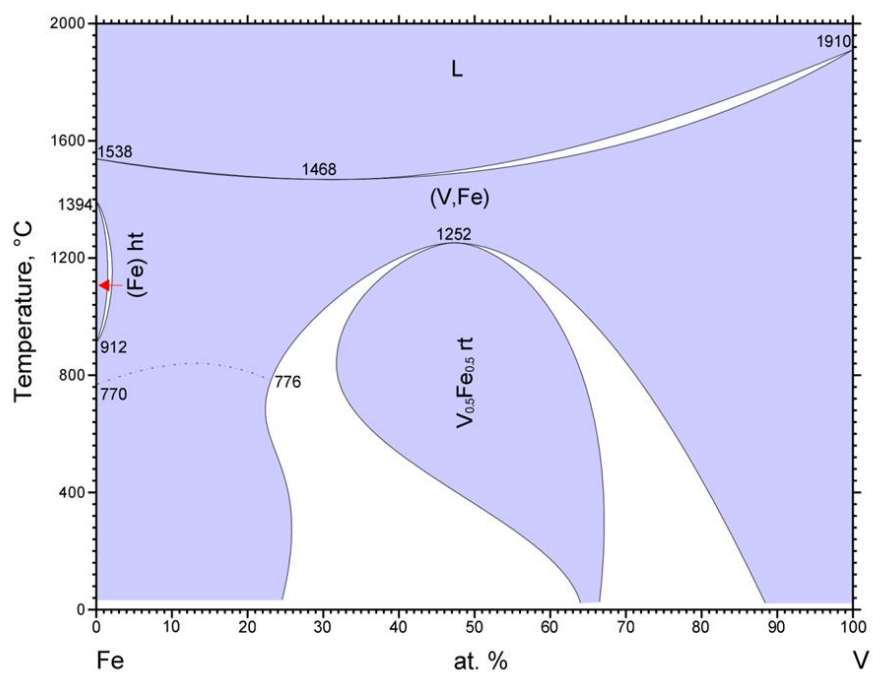


Fig. 2-14 A Fe-V binary diagram<sup>17)</sup>.

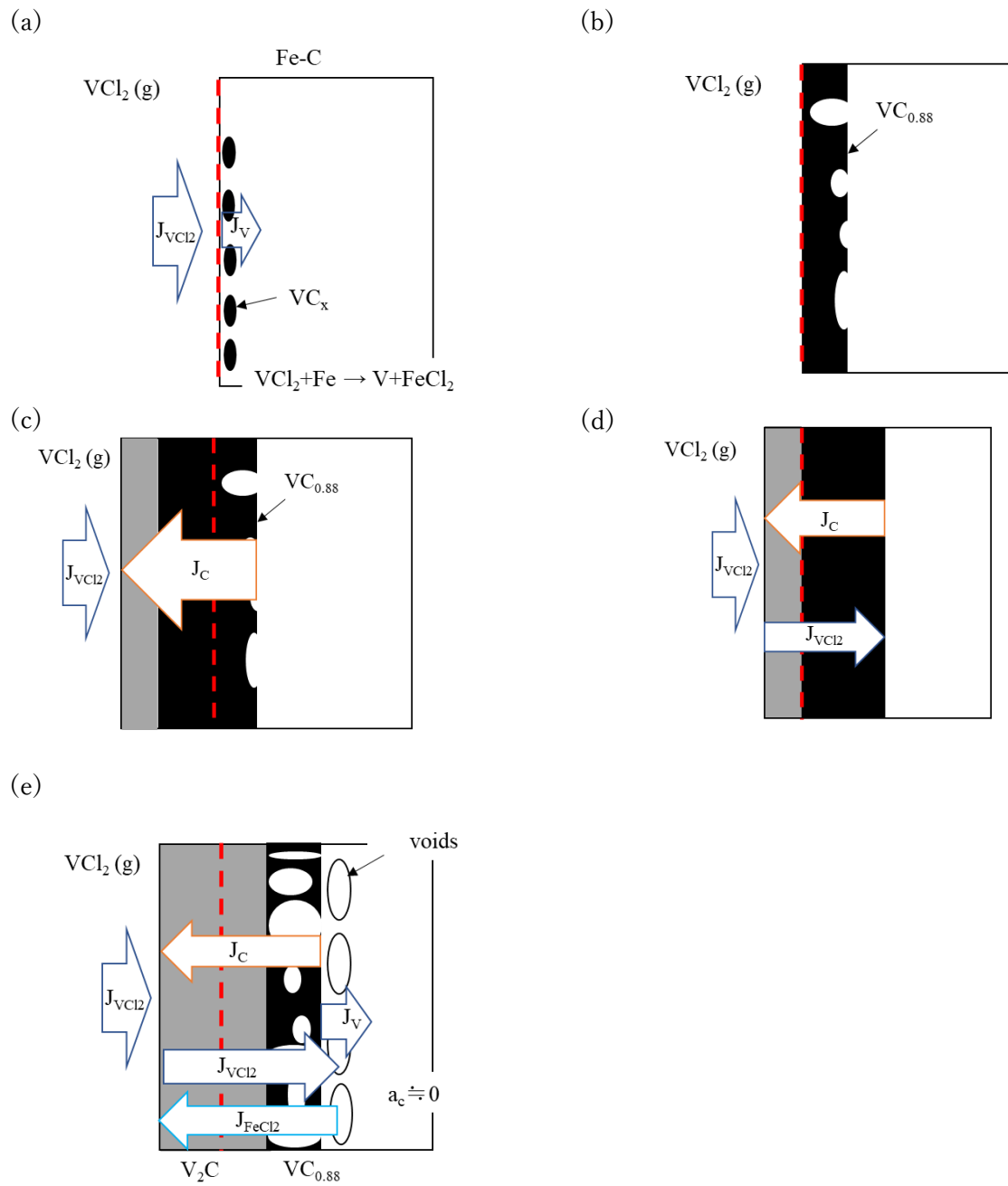


Fig. 2-14 The mechanism of formation of vanadium carbide layers during a powder packed method.

## 2.5 結論

本章では、炭素量の異なる鋼上への粉末パック法による V 炭化物膜の形成、成長挙動を調査し、その成長メカニズムを提案した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- ・ Fe-0.7C 及び Fe-0.3C 上には外層  $V_2C$  と、内層  $V_8C_7$ (あるいは  $V_6C_5$ ) の 2 層からなる連続的な炭化物が形成した。一方、Fe-0.1C では不連続な 2 層からなる炭化物膜が形成した。
- ・ いずれのサンプルでも、粉末パック処理の初期には合金表面形成した V が内部に拡散し、連続的な内部炭化物膜が形成した。Fe-0.7C 上では、 $V_8C_7$ (あるいは  $V_6C_5$ ) 層は短時間で内向きに成長した後、外向きに成長し、Fe-0.3C では、 $V_8C_7$ (あるいは  $V_6C_5$ ) は内向きに成長した。さらに Fe-0.1C では内向きに成長した後、外向きに成長した。長時間の処理では炭化物膜の下にボイドが形成された。
- ・ 拡散対を用いた検証では V 炭化物膜の内方成長は確認されなかったことから、炭化物膜の内方成長は粉末パック法でのみ生じる現象であることが明らかになった。 $V_8C_7$ (あるいは  $V_6C_5$ ) 層が内側に成長した理由は、 $VCl_2$  ガスが V 炭化物膜中を内方へ拡散したためと考えられる。

## 参考文献

- 1) X.S. Fan, Z. G. Yang, and Y. D. Zhang, *Surface & Coatings Technology*, 208, (2012), 80.
- 2) A. Gunen, B. Kurt, P. Milner, and M. S. Gok, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 81, (2019), 333.
- 3) M. Aghaie-Khafri, and F. Fazlalipour, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, (2008), 2465.
- 4) A. Gunen, M. kalkandelen, M. S. Gok, E. Kanca, B. Kurt, M. S. Karakas, I. H. Karahan, and M. Cetin, *Surface & Coatings Technology*, 402, (2020), 126402.
- 5) M. Aghaie-Khafri, and F. Fazlalipour, *Surface & Coatings Technology*, 202, (2008), 4107.
- 6) J. Yang, X. Cai, Y. Fu, Y. Xu, and X. Li, *Vacuum*, 166, (2019), 178.
- 7) F. Chen, and K. L. Wang, *Surface & Coatings Technology*, 115, (1999), 239.
- 8) M. Aghaie-Khafri, and F. Fazlalipour, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, (2008), 2465.
- 9) X. Cai, Y. Xu, M. Liu, and J. Yang, *Surface & Coatings Technology*, 382, (2020), 125148.
- 10) F. Chen, and K. L. Wang, *Surface & Coatings Technology*, 115, (1999), 239.
- 11) J. Hu, C. Li, F. Wang, and W. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds*, 421, (2006), 120.
- 12) X. Chong, Y. Jiang, R. Zhou, and J. Feng, *The Royal Society of Chemistry*, 4, (2014), 44959.
- 13) X. Cai, Y. Xu, M. Liu, and J. Yang, *Surface & Coatings Technology*, 382, (2020), 125148.
- 14) J. F. Smith, *Binary Alloy Phase Diagram*, (1990).
- 15) C. T. Fujii, and R. A. Meussner, *Journal of The Electrochemical Society*, 111, (1964), 1215.
- 16) H. J. Grabke, E. Reese, and M. Spiegel, *Corrosion Science*, 37, (1995), 1023.
- 17) X. Guo, S. Cong, Z. Liu, L. Zhang, Z. Ma, Z. Zhou, M. Song, and J. Yang, *Corrosion Science*, 221, (2023), 111207.

## 第3章 炭素鋼上への粉末パック法を用いたアルミニウムを含む

### 炭化物膜の形成とそのメカニズム

#### 3.1 緒言

前章では、これまでに広く使用されているバナジウム炭化物膜の粉末パック法による成膜メカニズムを検討した。その結果バナジウム炭化物膜は粉末パック法ではこれまでに考えられている C の拡散による外方成長のみではなく、内方へも成長していることが明らかになった。一方、本研究の最終目標は Al を含む MAX 相を成膜することであり、そのためには Al 粉末パック法による Al を含む炭化物膜を成膜することが不可欠となる。一般に、Al 粉末パックは、耐熱合金上への耐酸化性の付与を目的として Fe-Al や Ni-Al 等の合金被膜を形成するために用いられる。従って、本論文の目的である Al を含む炭化物膜の形成に関してこれまでにほとんど報告されていない。

Al 粉末パック法は、Al 粉末あるいは Fe-Al 粉末と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を用いて行われる。処理中に  $\text{AlCl}$  ガスが形成し、それが金属材料表面で解離し Al が材料表面から内方拡散することで成膜が進行すると考えられている<sup>1)</sup>。Al を含む炭化物については、Lou らの研究で Al 粉末パック法により Fe-Mn-Al-C 鋼上に  $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}$  が形成することが報告されているが<sup>2)</sup>、彼らの報告では不連続な膜が形成しており、Al 粉末パック法により Fe 基合金表面に連続的な Al 炭化物膜を形成をした報告はない。この理由として、粉末パック法が行われる温度付近である  $1000^\circ\text{C}$  では、 $\gamma\text{-Fe}$  中には Al は約 15 at.% 固溶する<sup>3)</sup>ことや、C もまた  $\gamma\text{-Fe}$  中にかなり固溶する (約 9 at%) ことから、炭素鋼が  $\gamma$  相となる処理温度域では Al 粉末パック法により表面に Al を含む炭化物膜の溶解度積を超えることが難しいことが考えられる。

前章のバナジウム炭化物の形成メカニズムでは鋼材中の炭素量の違いによって膜の連続性に影響があることが明確になったことから、本章でも同様に炭素量の異なる鋼上への Al

粉末パック法による Al を含む炭化物の形成挙動を調査した。

### 3.2 実験方法

本研究では Fe-0.1C, Fe-0.7C, および Fe-1.2C (in wt%) 合金を用いた。純 Fe(99.95%) およびグラファイト(99.9%)を出発原料として Ar-アーク溶解法でこれらの合金インゴットを溶製した。試料はこれらのインゴットから厚さ約 1 mm で切り出し、表裏面をダイヤモンドペー스트を用いて 3  $\mu\text{m}$  まで研磨して実験に供した。

Al 供給源として Fe-50wt%Al (株式会社正栄商会)、焼結防止剤として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (純生化学株式会社)、活性剤として  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (純生化学株式会社) を使用し、それらを重量比 18.5 : 27.8 : 1.7 で混合して Al パック粉末として用いた。

内径 30 mm の円筒形アルミナるつぼ中に充填した粉末中に各試験片を埋没し、多孔質アルミナにより蓋をした。それを水平炉反応管中に挿入した後、反応管内を真空引きし、その後 Ar で置換した。Ar を 0.1 L/min で流しながら 980°C まで 2 h で昇温し、980°C で 1, 5, 9, 16, 25 h 保持後、約 4 h で室温まで冷却した。処理後のサンプルは流水および、アセトンにて洗浄後、X-Ray Diffraction, XRD (Rigaku 社製 SmartLab ターゲット Cu  $K\alpha$ , 検出器 Hypix3000) を用いて形成した表面膜の同定を行った。その後、試料は樹脂埋めし、FE-SEM を用いて断面観察、EPMA を用いて各元素の分析を行った。

### 3.3 結果

#### 3.3.1 断面組織

Figs. 3-1～3-6 に 980°Cにて 1, 5, 9, 16, 25 h の拡散処理を行った各 Fe-C 合金の高倍率および低倍率の断面組織を示す。いずれの保持時間でも、すべての合金上に形成したコーティングの表面近傍にボイドが連続的に形成していた。ボイド形成領域よりも外側には焼結防止剤の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が巻き込まれているのが観察されたことから、ボイドよりも外側は Fe が外方へと拡散した領域、内側は Al が内方へ拡散した領域と考えられる。以降、本章ではボイドよりも外側を外方拡散領域、内側を内方拡散領域と定義して使用する。

Fe-0.1C ではいずれの処理時間後も、内方拡散領域中に暗いコントラストの微細な針状形態をした析出物が認められる。また、保持時間の増加につれ、外方と内方拡散領域は共に厚さが増加し、内方拡散領域内の析出物は処理時間の経過に伴って母相の粒界に沿って存在するようになるとともに、その体積分率が減少することがわかる。また、Fig. 3-7 (a)に示す Fe-0.1C の 25 h 処理後の試料の EPMA による線分析結果から、Al 濃度は表面から母材内部に向かって連続的に低下することが分かった。さらに Fig. 3-8 (a)に示す XRD 分析の結果から  $\beta\text{-FeAl}$  と  $\alpha\text{-Fe}$  両方が同定されたことおよび Fig. 3-9 の Fe-Al 状態図<sup>4)</sup>を参考に、Fe-0.1C の外方拡散領域および内方拡散領域の表面側には  $\beta\text{-FeAl}$  が形成しており、母材側でそれが連続的に  $\alpha\text{-Fe(Al)}$ へと変化していると考えられる。また、内方拡散領域の母材側に形成した不連続な析出物は、EPMA による定量分析結果 Fe:60.7 at%, Al:20.6 at%, C:18.3 at%より  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  と同定された。この  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  析出物は  $\alpha\text{-Fe(Al)}$ 層中にのみ認められ、表面側に形成した  $\beta\text{-FeAl}$  層中には形成していなかった。

Fe-0.7C では、保持時間 16 h までは  $\alpha\text{-Fe(Al)}$ 中の  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  析出物の体積分率が高いことを除いて、形成した膜の構造とその成長挙動は Fe-0.1C と同じであった。一方、25 h 後には内方拡散領域は 3 層から構成されていた。外方拡散領域を含む最表面側の層の厚さは約

130  $\mu\text{m}$ 、2 層目は約 10  $\mu\text{m}$ 、さらに暗いコントラストの析出物が形成した 3 層目は約 85  $\mu\text{m}$  であった。これらの層は Fig. 3-6 (c) および Fig. 3-7 (b) に示す Fe-0.7C の 25 h 後の試料の EPMA および XRD の分析結果から  $\beta$ -FeAl と  $\alpha$ -Fe が同定されたことから、表面から  $\beta$ -FeAl、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$ 、 $\alpha$ -Fe(Al) で構成され、 $\alpha$ -Fe(Al) 層中に  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  が析出した組織と同定した。

Fe-1.2C では保持時間に関わらず、2 層から構成される膜が形成した。Fig. 3-7 (d) および Fig. 3-8 (c) (d) に示す Fe-1.2C の 25 h 後の試料の EPMA および XRD の分析結果から  $\beta$ -FeAl と  $\alpha$ -Fe のピーク、表面を研磨した試料からは  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  のピークが認められたことからこれらの膜は表面から  $\beta$ -FeAl、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層と考えられる。これら 2 層は時間の経過に伴って成長したが、外方及び内方拡散領域は Fe-0.1C や Fe-0.7C に比べ薄かった。また、Fig. 3-7 (d) に示すように  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層直下の母材中への Al の拡散は極めて少なかった。

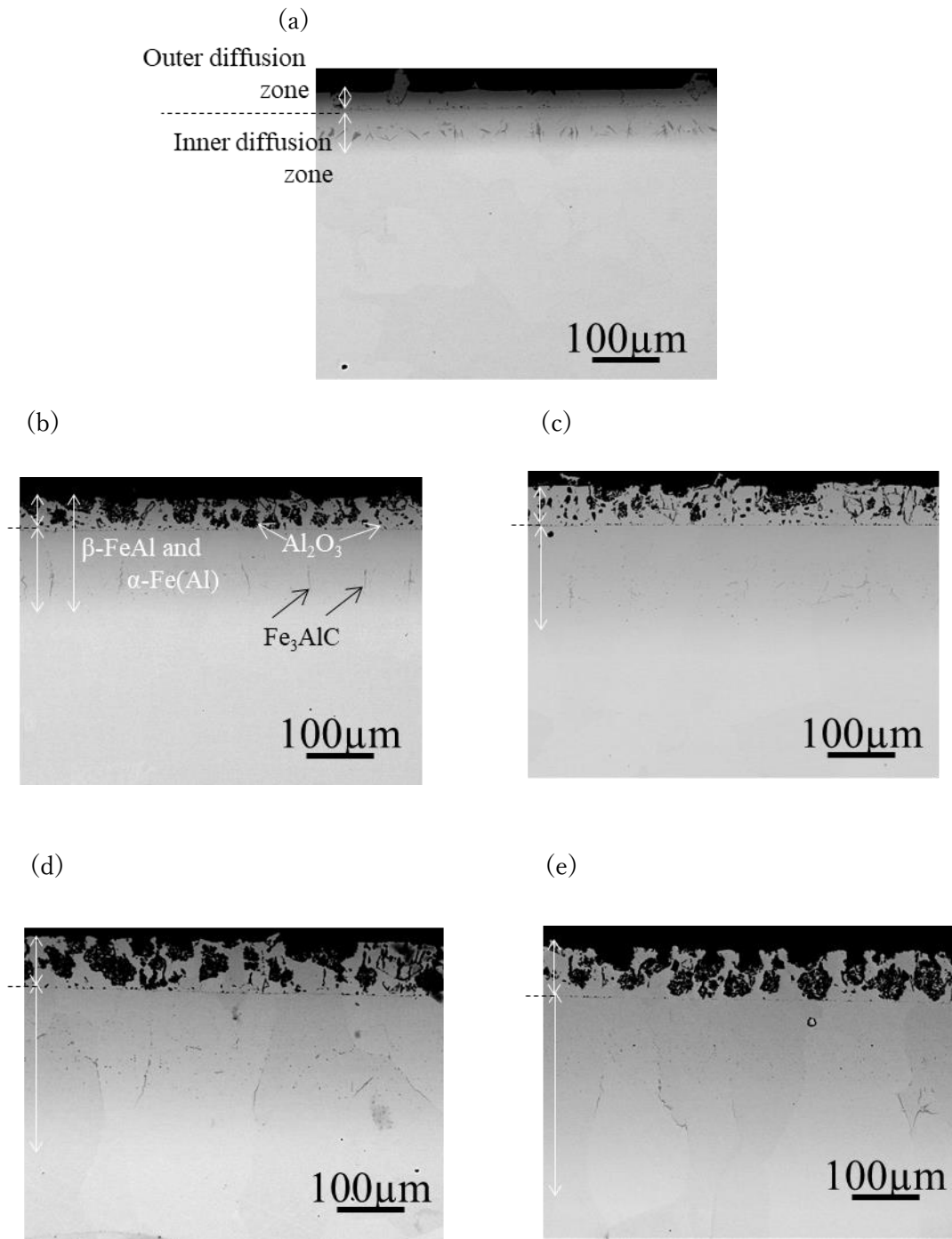


Fig. 3-1 Low magnification cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-0.1C after different holding times. (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 9 h, (d) 16 h (e) 25 h.

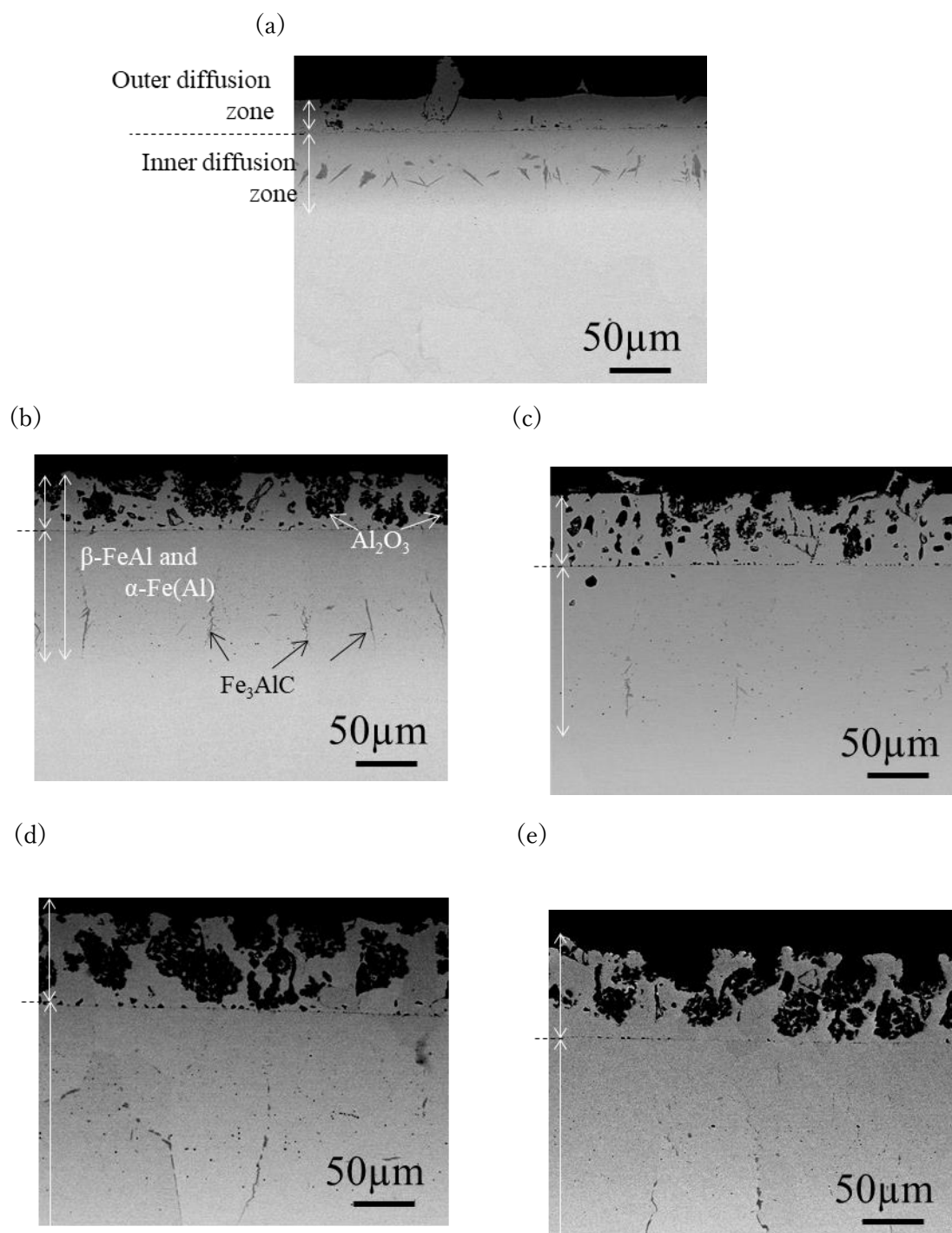


Fig. 3-2 High magnification cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-0.1C after different holding times. (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 9 h, (d) 16 h (e) 25 h.

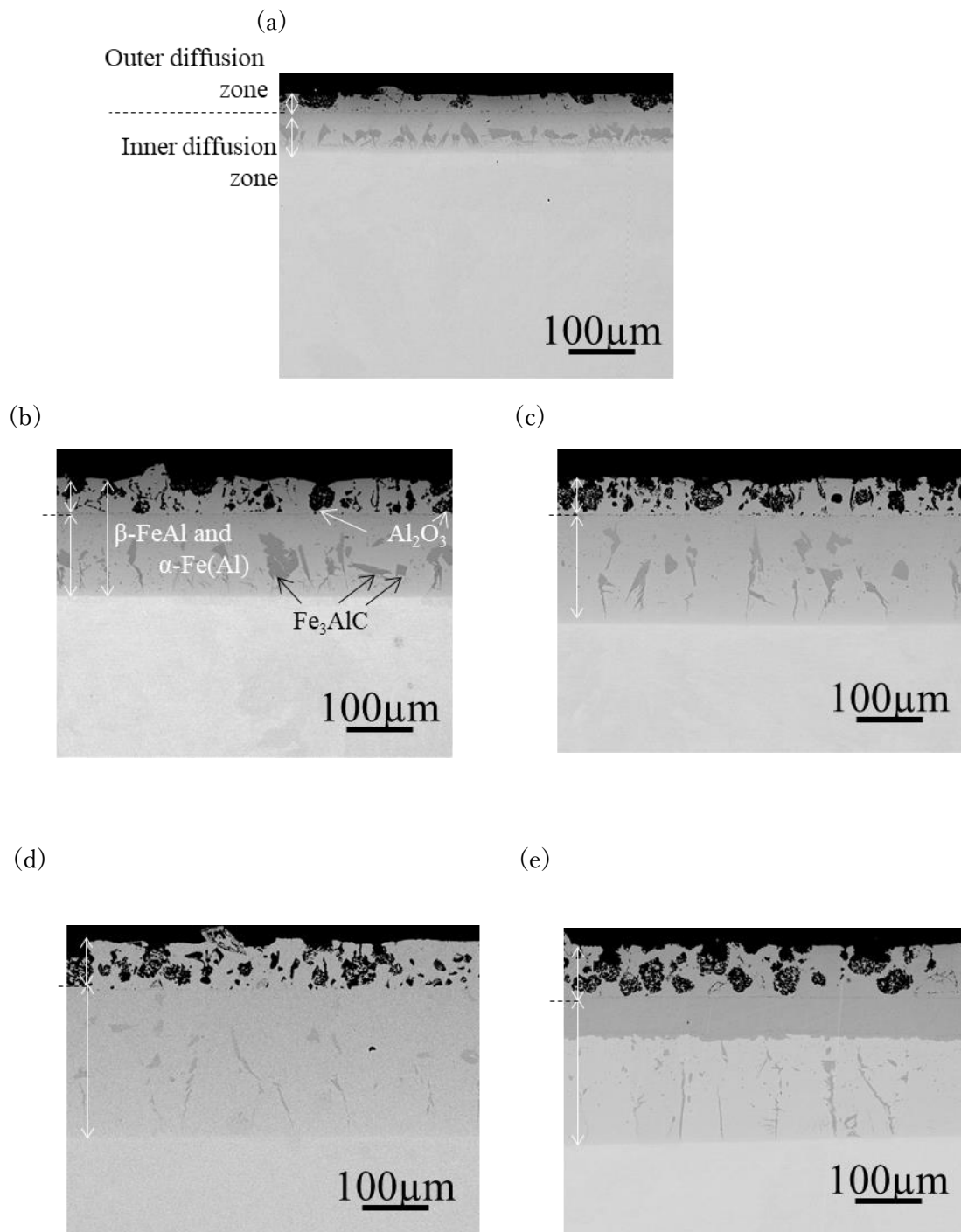


Fig. 3-3 Low magnification cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-0.7C after different holding times. (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 9 h, (d) 16 h (e) 25 h.

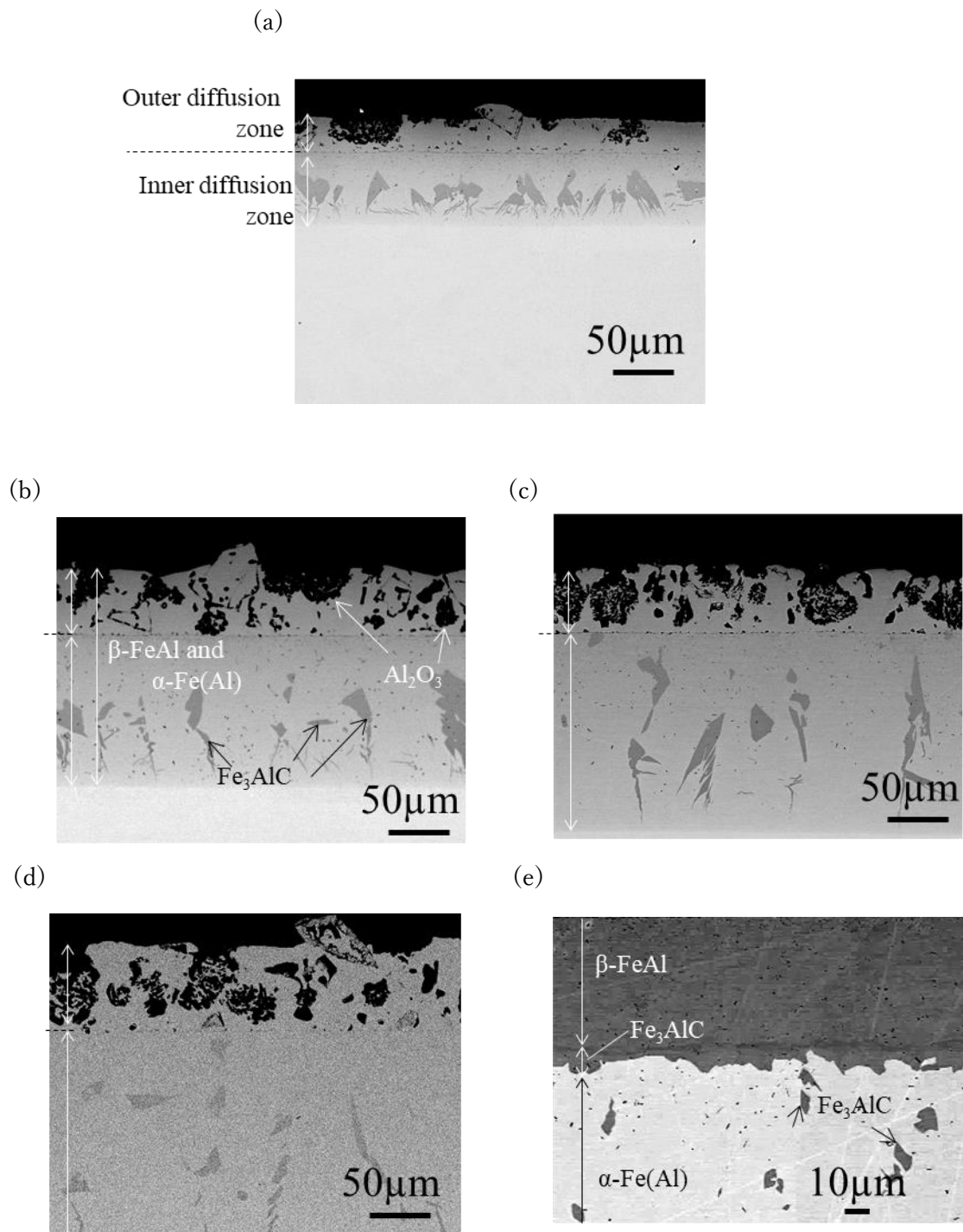


Fig. 3-4 High magnification cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-0.7C after different holding times. (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 9 h, (d) 16 h (e) 25 h.

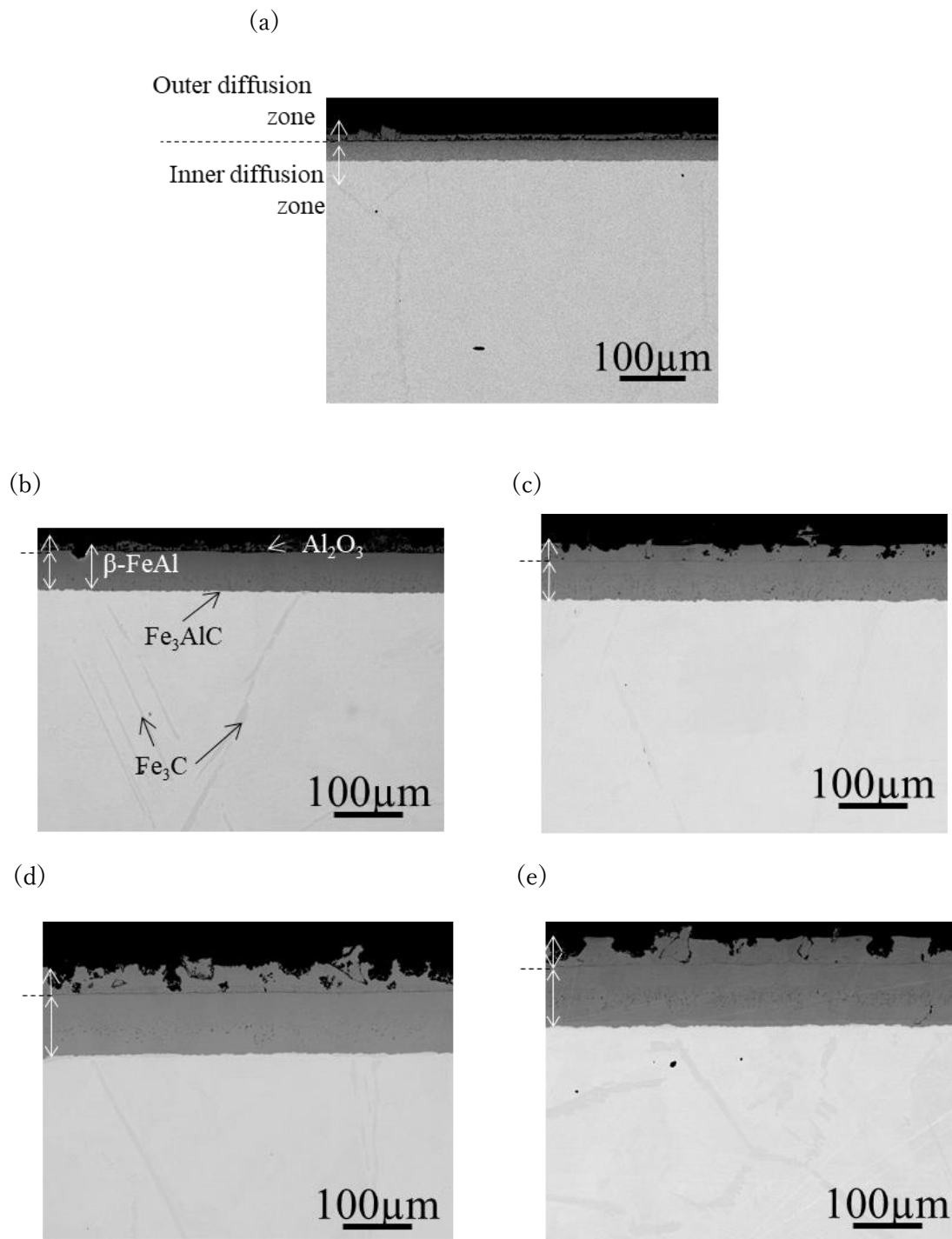


Fig. 3-5 Low magnification cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-1.2C after different holding times. (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 9 h, (d) 16 h (e) 25 h.

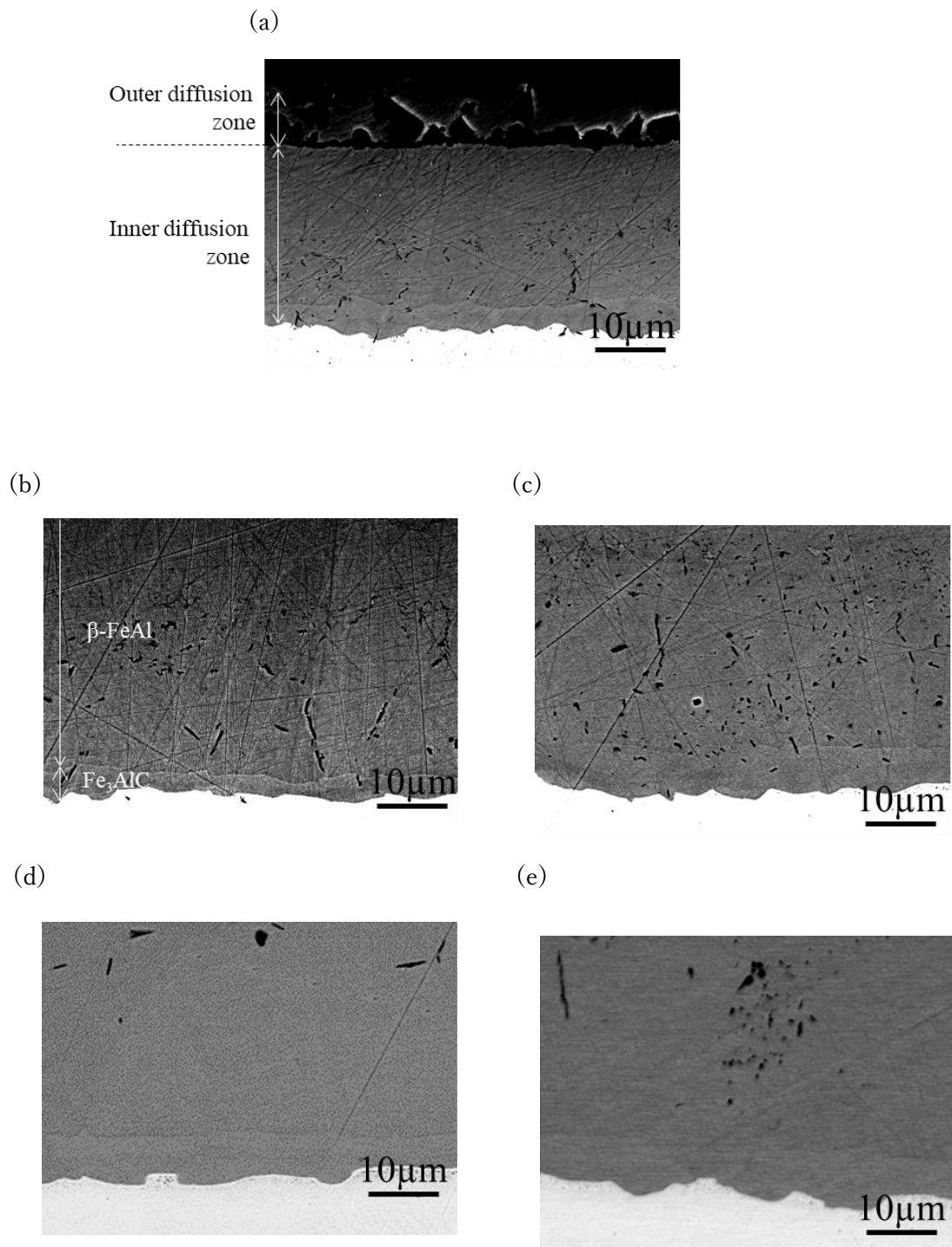
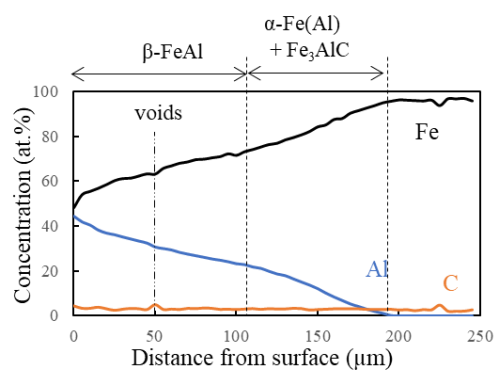
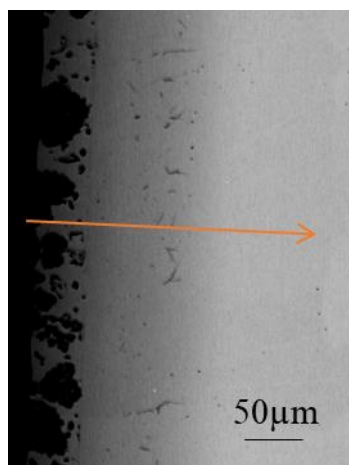
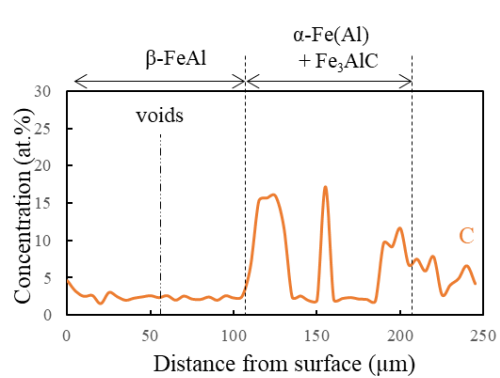
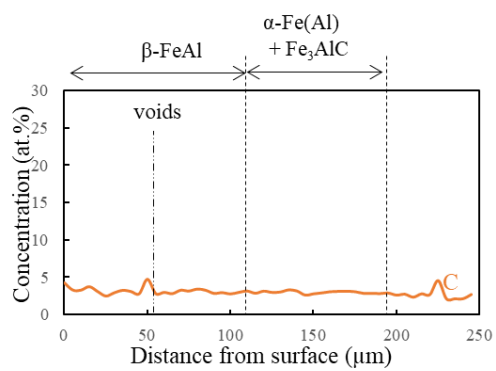
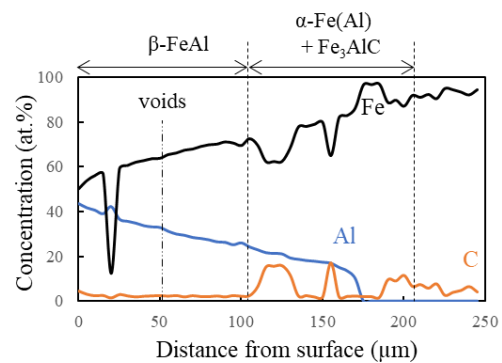
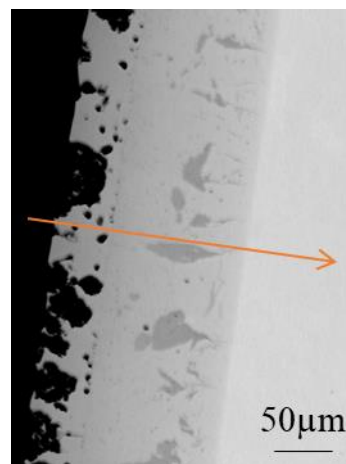


Fig. 3-6 High magnification cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-1.2C after different holding times. (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 9 h, (d) 16 h (e) 25 h.

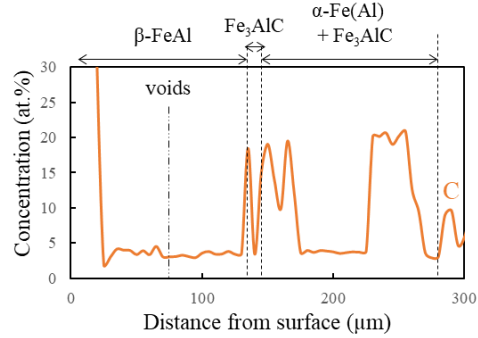
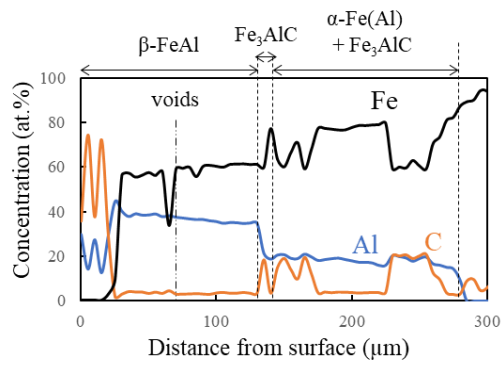
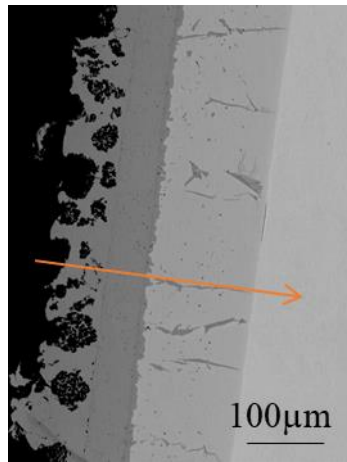
(a)



(b)



(c)



(d)

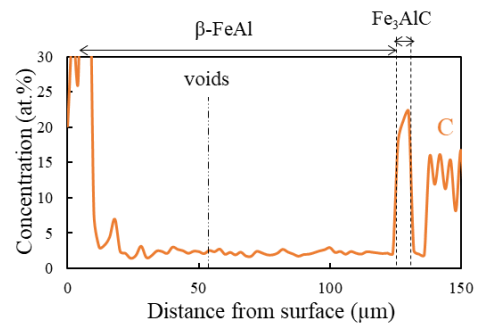
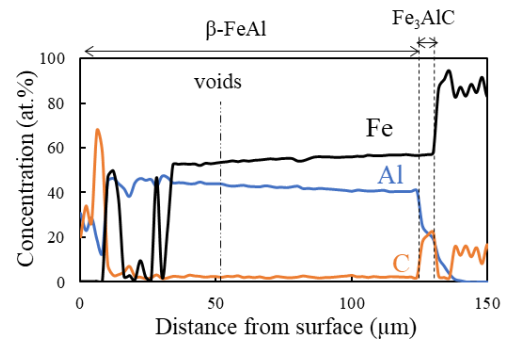
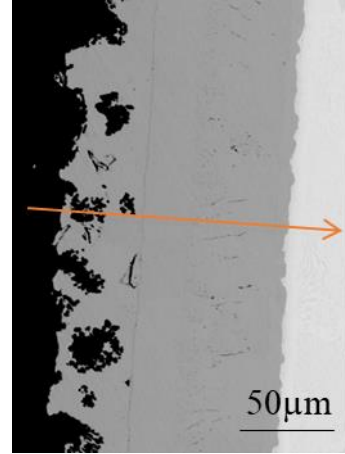


Fig. 3-7 Cross-sectional microstructures and concentration profiles of each element of (a)Fe-0.1C (b)Fe-0.7C after 5h and (c)Fe-0.7C (d) Fe-1.2C after 25 h of treatment.

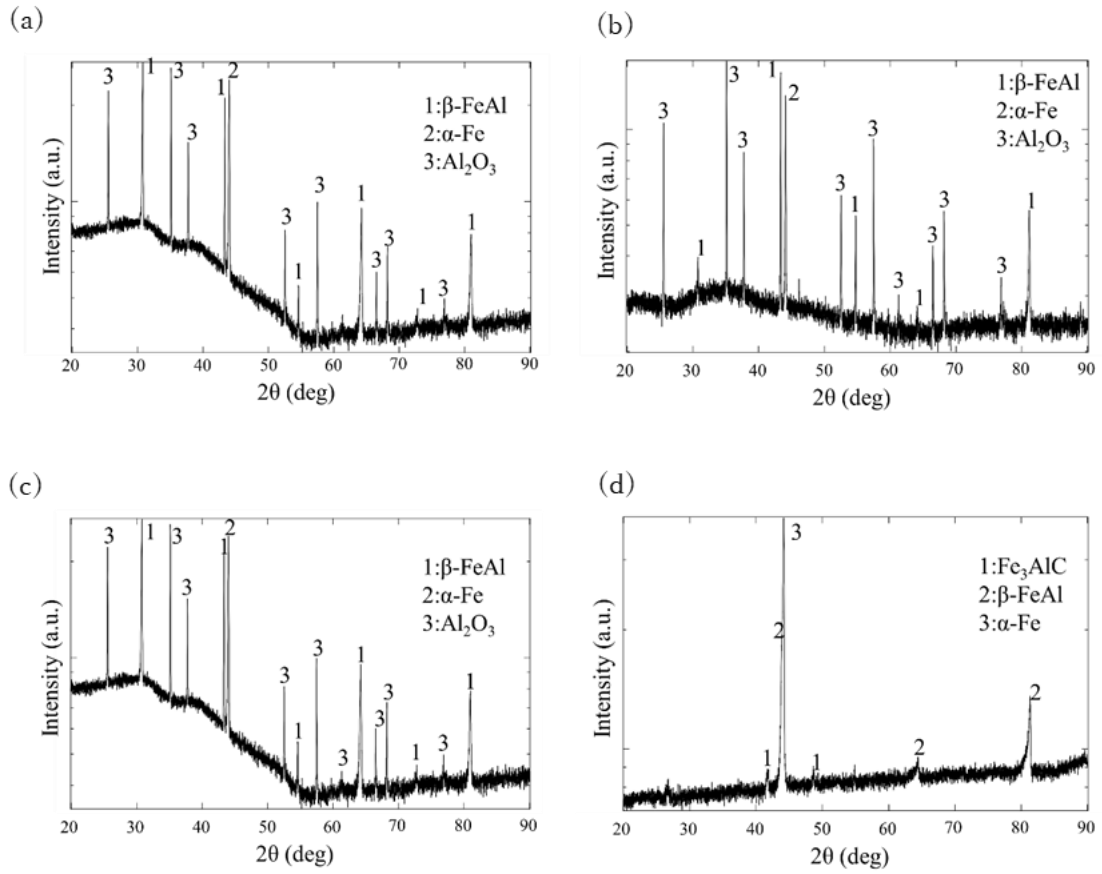


Fig. 3-8 X-ray diffraction patterns of (a) Fe-0.1C (b) Fe-0.7C (c) Fe-1.2C after 5 h of treatment and (d) is polishing the surface of (c).

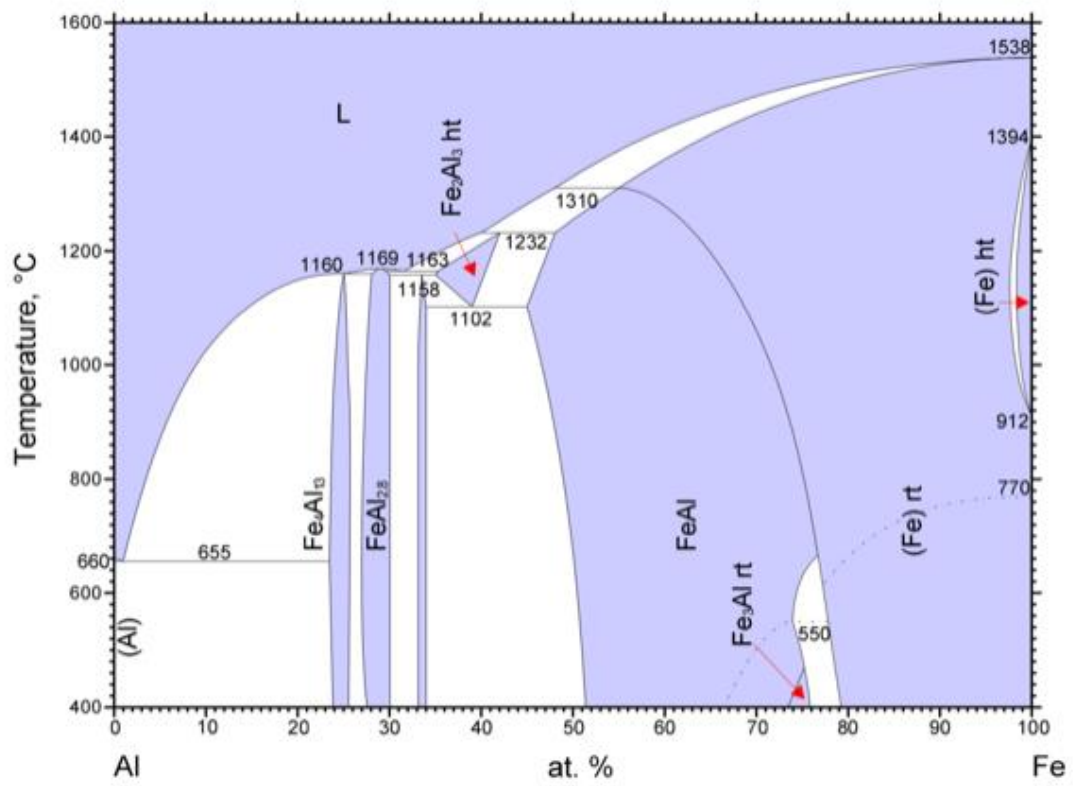


Fig. 3-9 A Fe-Al binary diagram<sup>4)</sup>.

### 3.3.2 各層の成長動力学

Fig. 3-10 は Figs. 3-1～3-6 の断面観察結果から測定した各層の膜厚の時間変化を、Fig. 3-11 には各層の膜厚と時間の  $1/2$  乗との関係を示す。Fe-0.1, -0.7C では、外方及び内方拡散領域は共に時間の経過に伴って放物線的に厚くなっており、その成長動力学は両合金でほぼ同じであった。また、外方に比べて内方拡散領域の成長速度が速いことがわかる。

Fe-1.2C でも、外方及び内方拡散領域の厚さは放物線則に従って厚くなったが、その成長速度は、他の合金と比較して遅いことがわかる。Fig. 3-6 に示すように Fe-1.2C では初期より連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層が形成し、それが時間の経過に伴って放物線的に成長していたことから、この層が Fe の外方への拡散バリアおよび Al の内方への拡散バリアとして働いたため、外方及び内方拡散領域の成長速度が低下したと考えられる。

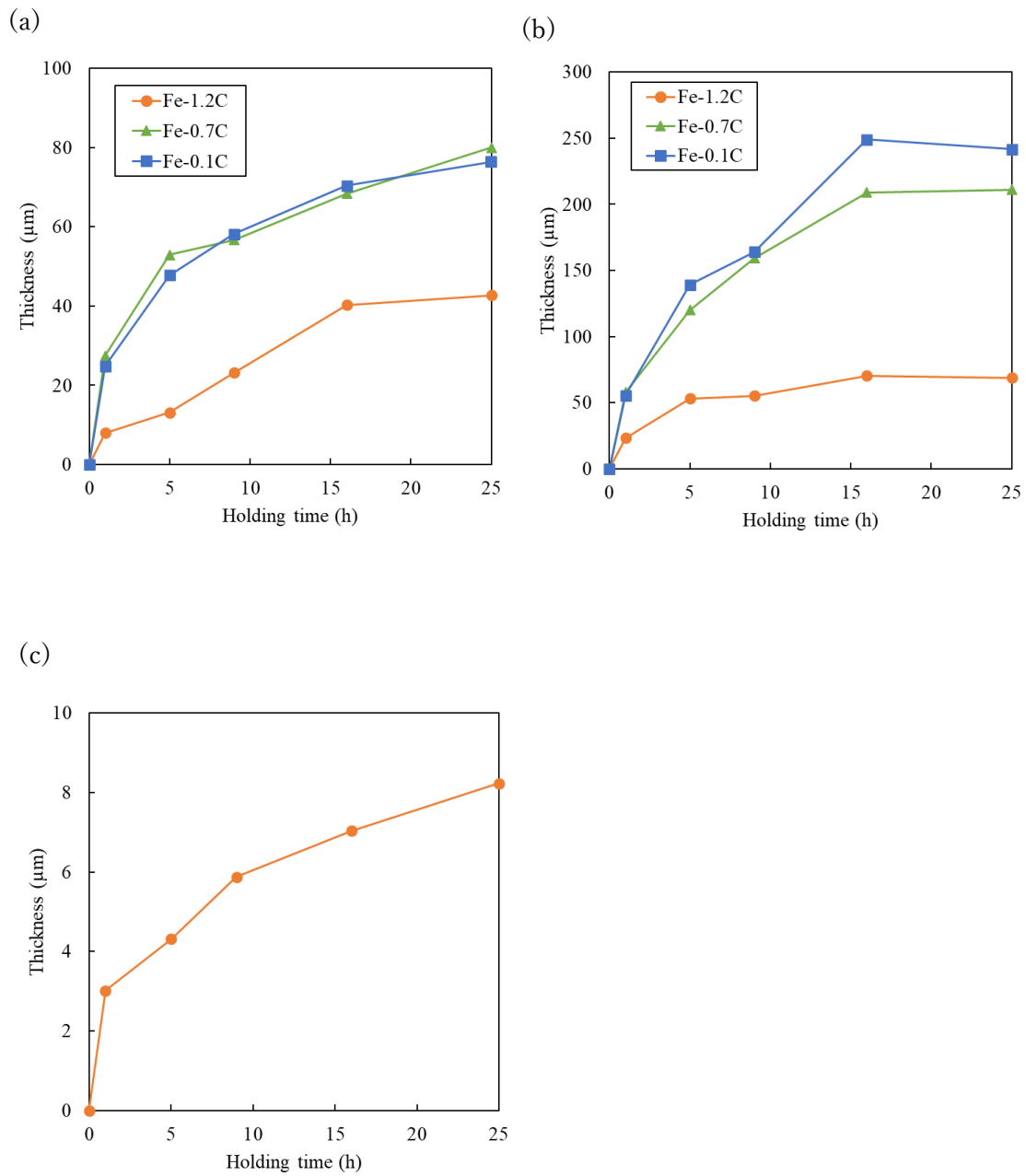


Fig. 3-10 The thickness of (a) outward diffusion region, (b) inward diffusion region, and (c) Fe<sub>3</sub>AlC layer of Fe-1.2C as a function of holding time.

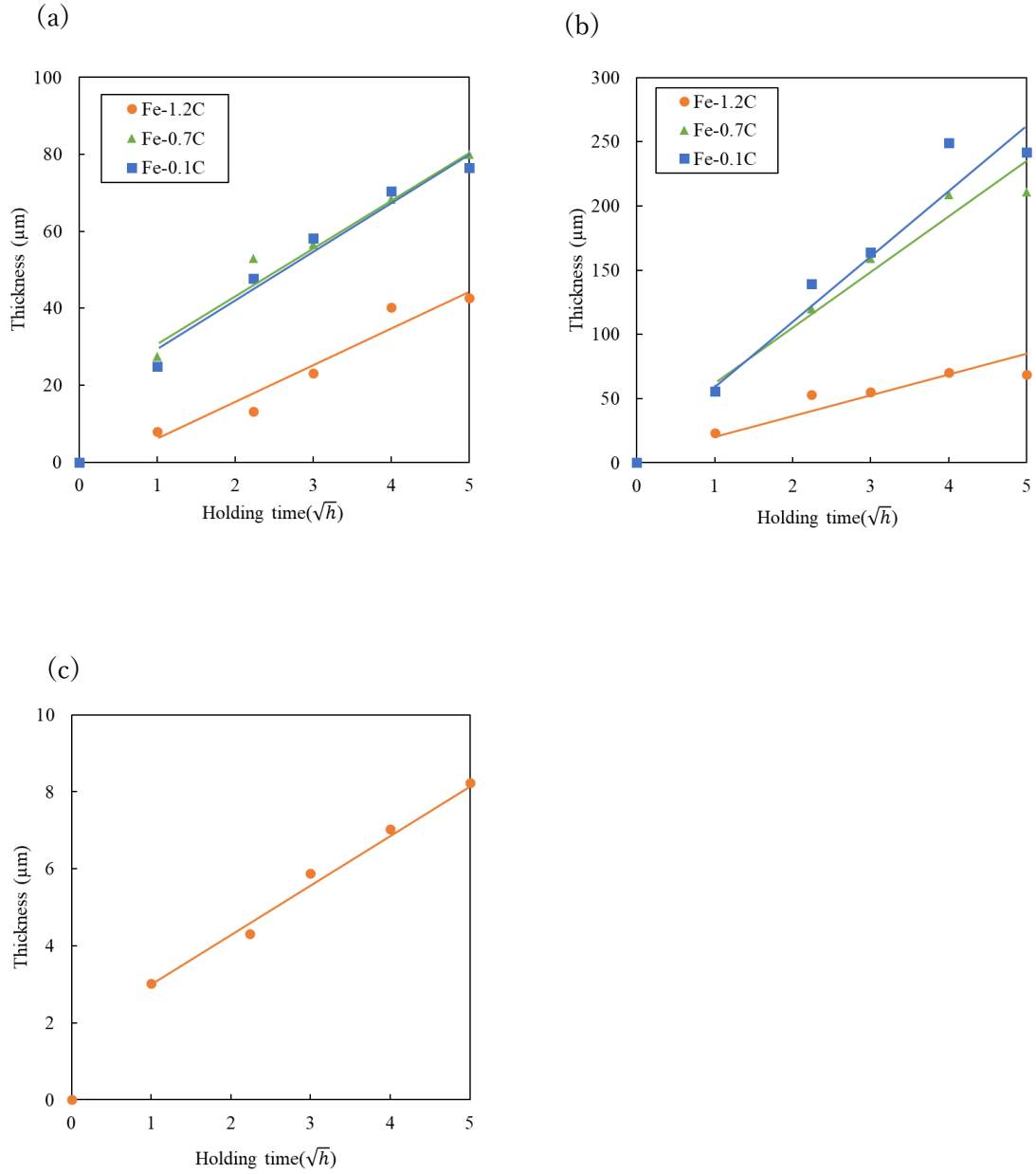


Fig. 3-11 The thickness of (a) outward diffusion region, (b) inward diffusion region, and (c)  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  layer of Fe-1.2C as a function of square root of holding time.

### 3.5 考察

いずれの炭素濃度の鋼でも、処理後の外方/内方拡散領域の界面にはボイドが見られ Fe-0.1 及び 0.7C では、5 h 保持時のボイド付近の Al 濃度は約 32 at%であった。このようなボイドは様々な Fe 合金上への Al 拡散処理時に広く認められている<sup>5)-7)</sup>。Fig. 3-12 に示した  $\alpha$ -Fe(Al)あるいは  $\beta$ -FeAl 中の拡散について報告された Mehrer らの研究から、1000°C における Fe-25 at%Al 合金中の Fe と Al の化学拡散係数はそれぞれ約  $5.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec}$  と  $4.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{sec}$  であり、両者はほぼ同じであるが、Fe-34 at%Al ではそれぞれ約  $2.4 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{sec}$  と  $4.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{sec}$  となり、Fe の拡散係数は Al と比較して約 1 桁大きくなる。Al 濃度のさらに高い Fe-48.5 at%Al でも Fe の拡散係数は Al の拡散係数よりも大きいことが報告されている<sup>8)</sup>。そのため、今回形成したボイドは、Fig. 3-13 の模式図に示すように Fe と Al の化学拡散係数の違いによるカーケンダルボイドであると考えられる。

Fe-0.1C, -0.7C の Al が内方拡散した領域中には  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  が析出したが、Fe-0.7C では 25 h 後に  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  の連続膜が形成し、それよりも母材側の  $\alpha$ -Fe(Al)中に  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  析出物が認められた。一方、Fe-1.2C では 1 h 後に、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  の連続膜が形成し、母材側の析出物は認められなかった。Fig. 3-14 (a)に 25 h 処理後の Fe-0.7C のナイタールによるエッチング組織を示す。前述したように、鋼表面には表面から  $\beta$ -FeAl 層、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層、 $\alpha$ -Fe(Al) +  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  析出物層の 3 層が形成している。また、母材はパーライト組織となっていることから、母材中の C 濃度に明確な変化はないと考えられる。このサンプルを真空中: 2 h で 980°C まで昇温し、15 min 保持した後、直ちに水冷した断面組織を Fig. 3-14 (b)に示す。母材はマルテンサイト組織となっており、十分な拡散が生じない時間で冷却されたことがわかる。この試料では、表面から 3 層目の  $\alpha$ -Fe(Al)の層中の  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  は消失しており、 $\alpha$ -Fe(Al)層は粗大なフェライト粒から構成されていた。従って、980°Cでの処理中には  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  析出物は  $\alpha$ -Fe(Al)中に固溶していたと考えられる。この結果より、3 層目に確認された  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  析出物は Al パック処理後の冷却中に析出したと考えられる。Fig. 3-15 に純鉄の 9 h 保持の結

果を示す。Al 粉末パック法では前章 Fig. 2-13 で示した V 粉末パック法で認められた粗大なボイドは形成しなかった。この結果は、Al 粉末パック法では形成した AlCl ガスは Fe と置換せず、金属材料表面で解離し Al が材料表面から拡散すると説明されており<sup>1)</sup>、これまでのメカニズムを支持する。そこで、980°Cにおける Al 粉末パック処理時の各鋼の表面に形成するコーティング被膜とその際の拡散パスを Fig. 3-16 に示す。なお、Fig. 3-16 の Fe-Al-C 系状態図は(9)からの引用であり、1000°Cの状態図である。また、試料中の炭素濃度の定量的な測定が困難であったため、拡散パスは定性的に状態図上に示した。Fe-0.7C では、Fig. 3-6 (b)の EPMA 分析結果から、表面から  $\beta$ -FeAl、 $\alpha$ -Fe(Al)、 $\gamma$ -Fe(Al)が形成していた。従って、 $\gamma$  単相である母材表面側で Al 濃度が増加すると、Fig. 3-16 (a)の拡散パスで示す様に母材表面側には  $\beta$ -FeAl、 $\alpha$ -Fe(Al)相（層）が形成し、それらは鋼内方へ成長する。なお、Fig. 3-15 (a)から内方拡散領域直下の組織がパーライトであったことから、980°Cの処理中には脱炭は生じていないことが分かる。 $\alpha$ -Fe(Al)中の炭素固溶度は極めて低いことから、 $\alpha$ -Fe(Al)層の内方成長に伴って、 $\gamma/\alpha$  界面では  $\gamma$  母材側へと C が排出されるため、 $\gamma$  母材側には C が濃縮することとなる (Fig. 3-16(a))。 $\gamma$  相中の炭素濃度が増加すると  $\gamma$ -Fe(Al, C)は状態図に示されるように  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  相と相平衡することとなり、 $\gamma/\alpha$  界面で  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層が形成する (Fig. 3-16 (b))。 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  中の各元素の拡散係数は報告されていないが、Nb や Ti 等の炭化物中の金属元素の拡散係数は 2000~2300°Cでも  $10^{-17}\sim 10^{-18} \text{ m}^2/\text{sec}$  と非常に小さく、炭化物中では炭素が拡散することが報告されていることから<sup>10), 11)</sup>、連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層は Al の拡散バリアとして働くことが考えられる。従って、時間が経過すると鋼表面の  $\alpha$ -Fe(Al)中の Al 濃度が増加して表面層全体が  $\beta$ -FeAl 層となり、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  は  $\beta$ -FeAl と相平衡することとなる (Fig. 3-16 (c))。その後、処理後の冷却中に、 $\gamma$ -Fe(Al, C)は  $\alpha$ -Fe(Al, C)に変態することで  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  が析出したと考えられる。つまり、Fe-0.7C では  $\gamma$ -Fe(Al, C)/ $\beta$ -FeAl 界面で  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  を形成するための C の濃縮に時間がかかったため、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  連続層は 25 h 以降で形成したと考えられる。一方、Fe-1.2C では、母材中の炭素

量が多いことから、 $\gamma$ -Fe(Al, C)と  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  は直接相平衡したと考えられ、Fig. 3-16 (d)に示すように、短時間の処理にて鋼表面上に連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層が形成し、これが拡散バリアとして Al の内方拡散を抑制したため  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層直下に厚い  $\gamma$ -Fe(Al, C)領域が形成せず、処理後の冷却時の  $\gamma$ - $\alpha$  変態に伴う  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  の析出が生じなかったと考えられる。Fe-0.1C でも Fe-0.7C と同様に Al パック処理の進行とともに C の濃縮が生じると考えられるが、C の濃縮は、 $\alpha$ -Fe(Al)の内方成長による C の排出と  $\gamma$ -Fe 中への C の拡散とのバランスで決まるため、連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層を形成するために必要な臨界濃度まで C の濃縮が生じなかったと考えられる。(Fig. 3-16 (e))。

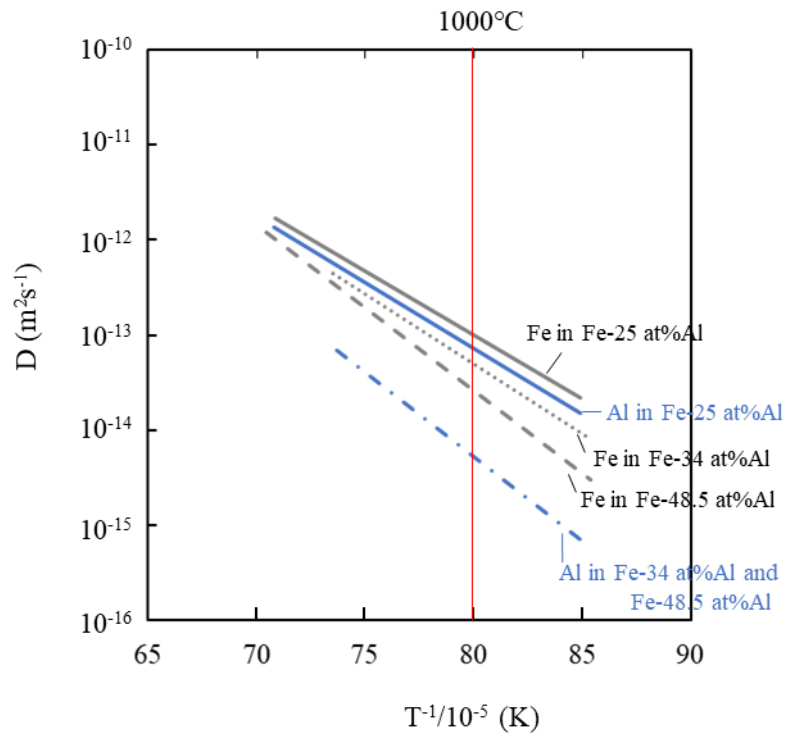


Fig. 3-12 Temperature dependence of diffusion coefficient in Fe-25 at% Al, Fe-34 at% Al, and Fe-48.5 at% Al<sup>8)</sup>.

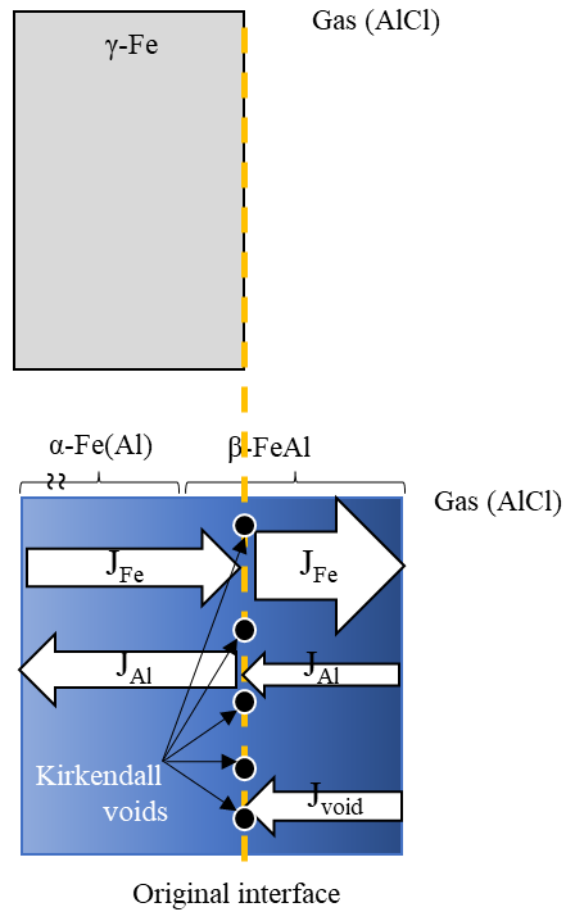
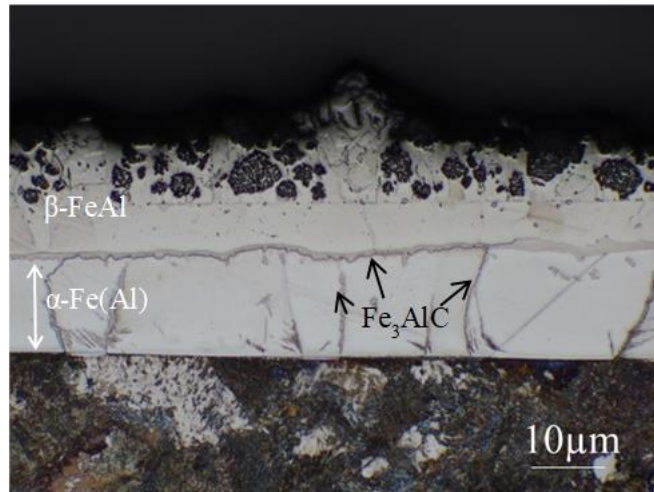


Fig. 3-13 The Model to formation of kirkendall voids formation.

(a)



(b)

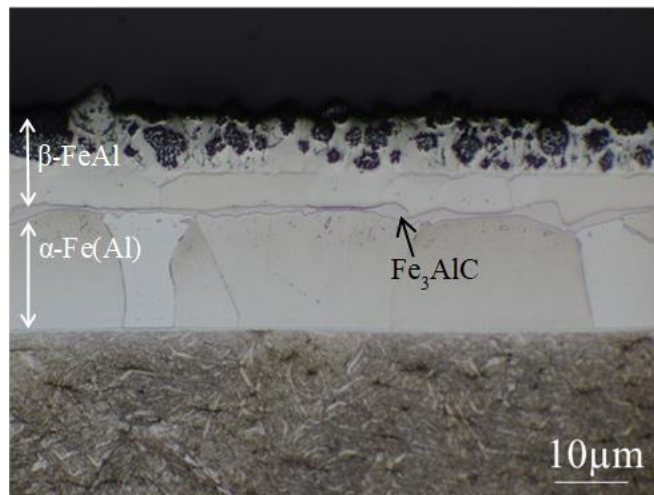


Fig. 3-14 Etched cross-sectional microstructures of carbide layers formed on the Fe-0.7C after 25 h of treatment. (a) before quenching, and (b) after quenching from at  $980^\circ\text{C}$ .

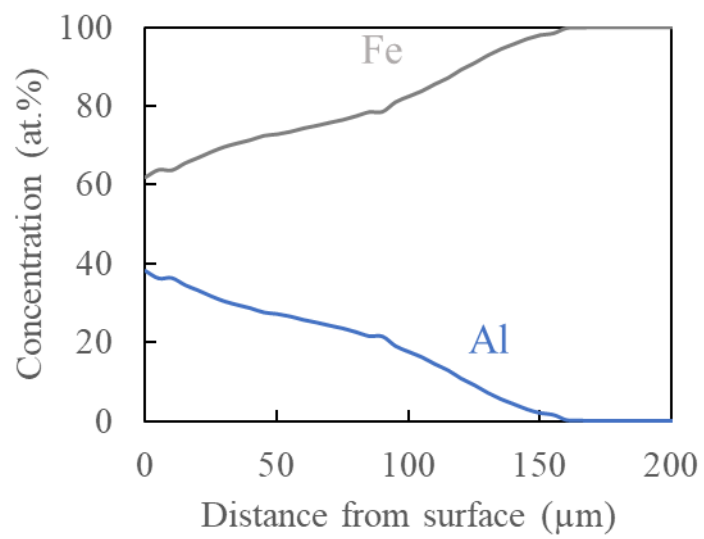
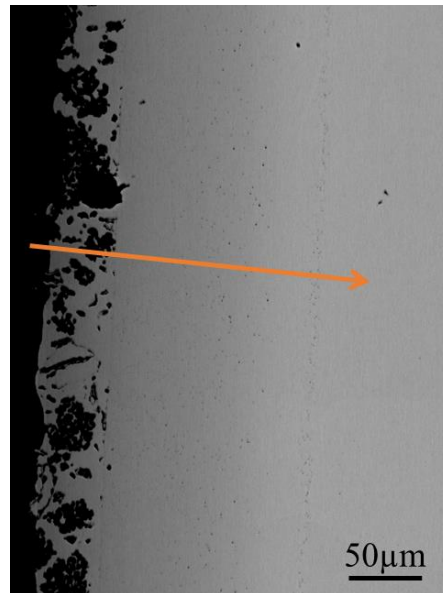
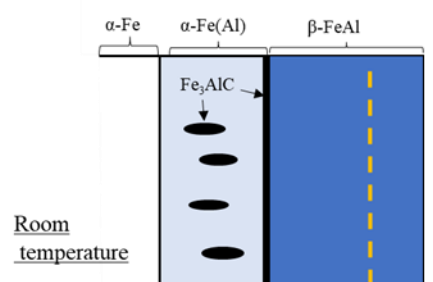
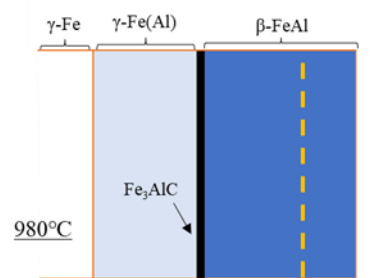
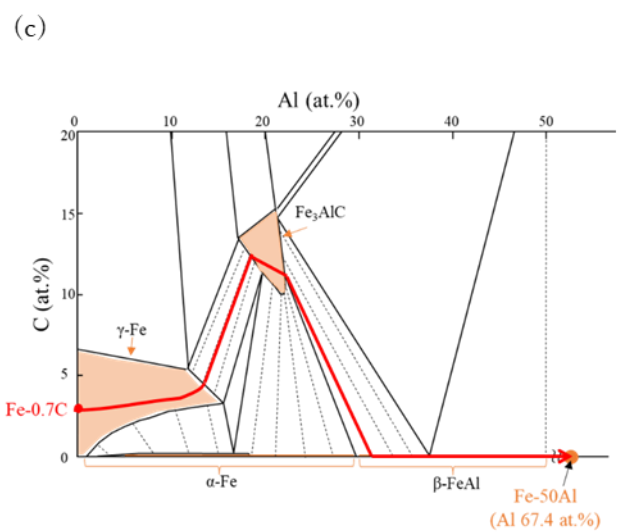
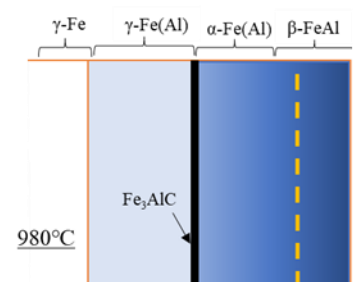
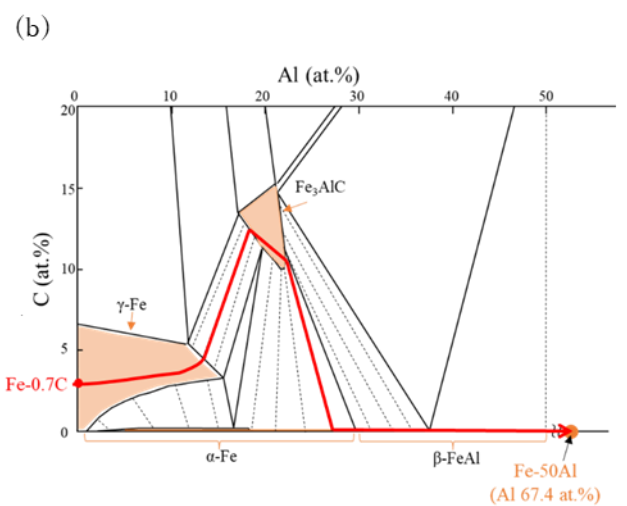
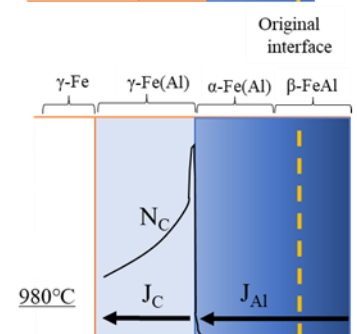
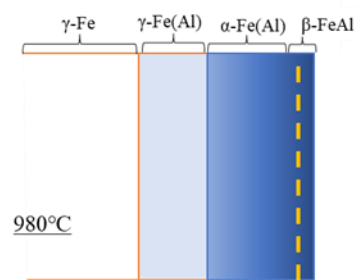
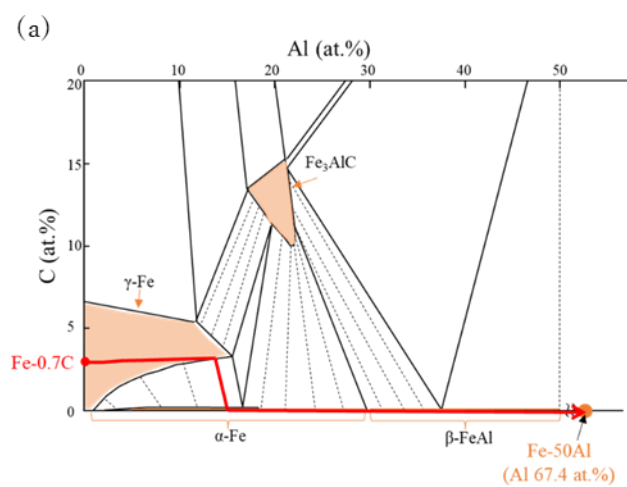
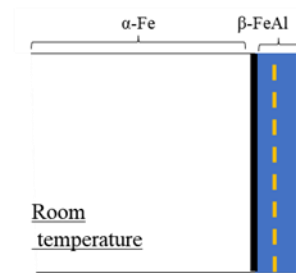
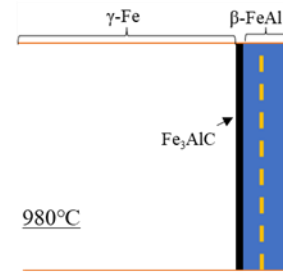
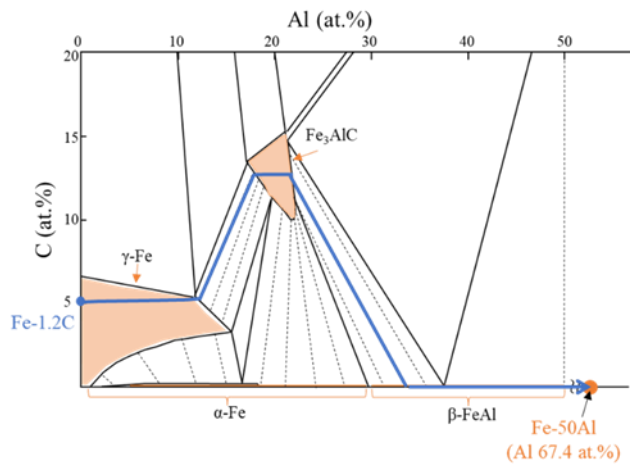


Fig. 3-15 Cross-sectional microstructure and concentration profile of each element of iron after 9 h of treatment.



(d)



(e)

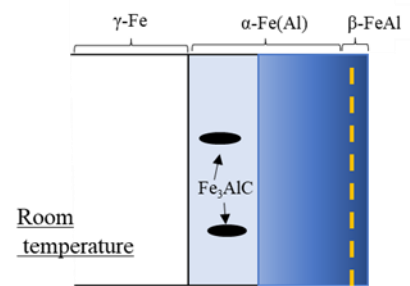
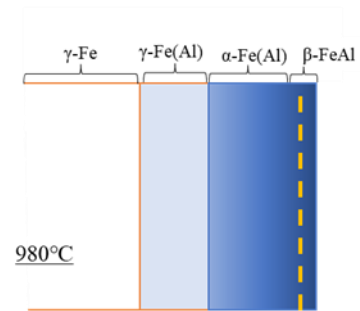
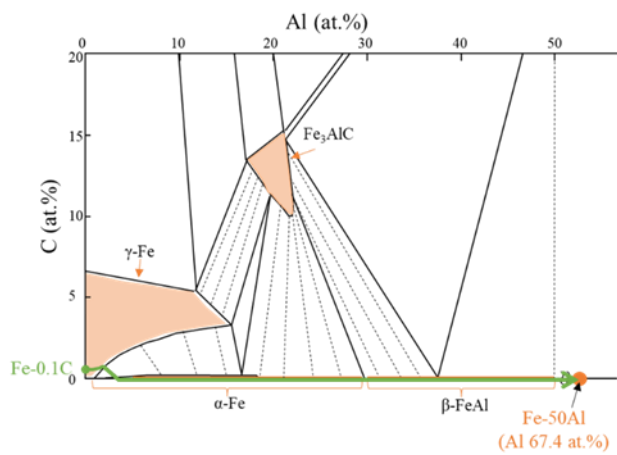


Fig. 3-16 Diffusion paths superimposed in the Fe-Al-C ternary diagram at 1000°C<sup>9)</sup> and the mechanism of formation of  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  layer during a powder packed method. (a) Fe-0.7C 1 to 16 h, (b) Fe-0.7C 16 to 25 h, (c) Fe-0.7C more than 25 h, (d) Fe-1.2C, (e) Fe-0.1C.

### 3.4 結論

本章では鋼表面上へ Al を含む炭化物膜の形成を目指し、炭素量の異なる鋼上への Al 粉末パック法による Al 系炭化物の形成挙動を調査した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- ・ Fe-0.7C および Fe-1.2C において、連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  炭化物膜が形成した。
- ・ Fe-1.2C は短時間の処理で、 $\beta\text{-FeAl}$  直下に連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層が形成した。
- ・ Fe-0.7C では  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  連続層の形成に時間がかかった。これは、連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層の形成に十分な C の濃縮が必要であったためと考えられる。
- ・ Fe-0.1C および Fe-0.7C の短時間の Al 粉末パック処理を行った場合、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  炭化物膜は連続的に形成せず、冷却後に  $\alpha\text{-Fe}$  中に  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  が析出した層が形成した。

## 参考文献

- 1) S. Kumar, S. Majumdar, B. Paul, J. Kishor, and V. Kain, Surface & Coatings Technology, 426, (2021), 127794.
- 2) B. Lou, Y. Chen, Z. Wu, Y. Kuo, J. Duh, and J. Lee, Journal of Materials Research and Technology, 20, (2022), 1524.
- 3) S. Kumar, S. Majumdar, B. Paul, J. Kishor, and V. Kain, Surface & Coatings Technology, 426, (2021), 127794.
- 4) U. R. Kattner, Binary Alloy Phase Diagram, 1, (1990), 147.
- 5) T. Kepa, F. Pedraza, and F. Rouillard, Surface & Coatings Technology, 397, (2020), 126011.
- 6) J. Maki, and M. Suehiro, Surface and Coating Technology, 206, (2012), 3869.
- 7) Y. Zhang, B. A. Pint, K. M. Cooley, and J. A. Haynes, Surface & Coating Technology, 202, (2008), 3839.
- 8) H. Mehrer, M. Eggersmann, A. Gude, M. Salamon, and B. Sepiol, Materials Science and Engineering, A239, (1997), 889.
- 9) A. Phan, M. Paek, and Y. Kang, Acta Materialia, 79, (2014), 1.
- 10) S. Sarian, Journal of applied physics, 40, (1969), 3515.
- 11) B. B. Yu, and R. F. Davis, Journal of Physics Chemistry of Solids, 42, (1981), 83.

## 第4章 炭素鋼上への粉末パック法を用いた V-Al-C 膜の

### 形成とそのメカニズム

#### 4.1 緒言

これまでの章では、粉末パック法を用いた耐摩耗コーティングについて検討し、第2章ではバナジウム炭化物膜の成膜メカニズムについて、また第3章では連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  膜の形成に成功し、形成メカニズムを明らかにした。粉末パック法を用いた Al を含む炭化物膜の炭素鋼上への形成は、これまでに報告されていなかったが、高炭素含有鋼では連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層が形成することが明らかとなった。一方、形成した炭化物は MAX 相とは異なるため、MAX 相によるコーティングをさらに検討する必要がある。一般に MAX 相は HIP などの加圧焼結で比較的高温で成形される<sup>1-7)</sup>。これは三元系以上の化合物では多数の化学反応が焼結に寄与することとなるため、それらの反応の途中で形成される不純物（中間相）が保持されることとなるため、高純度で高密度な MAX 相を得るには高温高加圧条件が必要とされているためである<sup>8),9)</sup>。本章では第2章および第3章で形成した炭化物形成手法を組み合わせることにより、MAX 相である  $\text{V}_2\text{AlC}$  の粉末パック法を用いた成膜を試みるとともに、その形成メカニズムを解明することを目的とした。

## 4.2 実験方法

本研究では Fe-0.1C, Fe-0.7C, および Fe-1.2C (in wt%) 合金を用いた。純 Fe(99.95%) およびグラファイト (99.9%) を出発原料として Ar-アーク溶解法でこれらの合金インゴットを溶製した。試料はこれらのインゴットから厚さ約 1 mm で切り出し、表裏面をダイヤモンドペー스트を用いて 3  $\mu$ m まで研磨して実験に供した。

金属の供給源となる金属粉末として Al パック粉末は Fe-50wt%Al (株式会社正栄商会)、V パック粉末は Fe-50wt%V (太陽鋳工株式会社) を用いた。どちらのパック粉末にも焼結防止剤として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (純生化学株式会社)、活性剤として  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (純生化学株式会社) を使用し、それらを重量比 18.5 : 27.8 : 1.7 で混合してパック粉末として用いた。

内径 30 mm の円筒形アルミナるつぼ中に充填した粉末中に各試験片を埋没し、多孔質アルミナにより蓋をした。それを水平炉反応管中に挿入した後、反応管内を真空引きし、その後 Ar で置換した。Ar を 0.1 L/min で流しながら 980°C まで 2 h で昇温した。その後処理温度で 1, 5, 25 h 保持後、約 4 h で室温まで冷却した。1 段階目処理後の試験片は流水及び、アセトンにて洗浄後、2 段階目の処理を行った。各処理条件を Table 4-1 に示す。処理後の試験片は、X-Ray diffraction, XRD (Rigaku 社製 SmartLab ターゲット Cu  $K\alpha$  検出器 Hypix3000) を用いて形成した表面膜の同定を行った。その後、試料は樹脂埋めし、FE-SEM を用いて断面観察、EPMA を用いて各元素の分析を行った。また、FIB (日立/FB-2100) で薄膜化した試料を STEM(日立/HD-2000)及び TEM(Titan3 G2 60-300)で詳細に分析した。

Table 4-1 List of process conditions.

| No. | First step  |                  |                  | Second step |                  |                  |
|-----|-------------|------------------|------------------|-------------|------------------|------------------|
|     | process     | Temperature (°C) | Holding time (h) | process     | Temperature (°C) | Holding time (h) |
| 1-1 | Aluminizing | 980              | 5                | Vanadizing  | 980              | 1                |
| 1-2 | Aluminizing | 980              | 5                | Vanadizing  | 980              | 5                |
| 2-1 | Vanadizing  | 980              | 5                | Aluminizing | 980              | 5                |
| 2-2 | Vanadizing  | 980              | 5                | Aluminizing | 900              | 1                |
| 2-3 | Vanadizing  | 980              | 25               | Aluminizing | 900              | 1                |

## 4.3 結果

### 4.3.1 Al 拡散後 V 拡散

Fig. 4-1 (a)に Al 拡散処理を 980°Cで 5 h、Fig. 4-1 (b), (c)に Al 拡散処理後に V 拡散処理を 980°Cで 1 または 5 h 行った各試料の断面組織を示す。1 段階目の Al 拡散処理後の試料には表面から  $\beta$ -FeAl、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層が形成した。また、前章で述べたように  $\beta$ -FeAl 中にはカーケンダルボイドが生成し、その部分から膜が剥離した。2 段階目の V 拡散処理後には、表面にコントラストの暗い連続層が形成した。Fig. 4-1 (c), (d)に示す 5 h の V 拡散処理後の断面組織から、このコントラストの暗い層中には暗いコントラストの析出物が連続的に形成した層と微細な明るい析出物を含む層が形成した。また、この層の下層には粗大なボイドを含むコントラストの明るい層が見られ、さらにその下にはコントラストのやや暗い連続層が観察された。Figs. 4-2, 4-3 に示した 5 h の V 拡散処理後試料の EPMA の分析結果から、表面のコントラストの暗い層は V と C から構成されており、最表面の層中は V 濃度が高く、Al をほとんど含まないことがわかった。また、暗いコントラストの層中の連続的な暗い析出物は Al 濃度が高く、一方、明るいコントラストの析出物は Fe 濃度が高いことがわかった。ボイドを含む層中からは Al と Fe が検出され、表面側で V が検出された。また、その下部の連続層からは Al、Fe と C が検出された。これらの結果に Fig. 4-4 に示す XRD 分析の結果を含めて、コーティングは表面から  $\text{V}_2\text{C}$ 、 $\text{V}_6\text{C}_5+\text{V}_8\text{C}_7$ 、 $\alpha\text{-Fe(Al)}$ 、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  と考えられる。なお本章では、以降  $\text{V}_6\text{C}_5+\text{V}_8\text{C}_7$  層は  $\text{VC}_x$  層として記載する。また、Fig. 4-1 (b), (c)より 2 段階目の V 拡散処理時間を増加すると、 $\text{V}_2\text{C}$ 、 $\text{VC}_x$ 、 $\text{Fe}_3\text{AlC}$  層は厚くなり、 $\alpha\text{-Fe(Al)}$ は薄くなることがわかる。Fig. 4-5 中に STEM による V 炭化物層中の暗い析出物の分析結果を示す。マッピング分析結果から、析出物は高濃度で Al を含んでいることが分かったが、析出物のサイズが小さく、正確な成分値は得ることはできなかった。これらの結果から、Al 拡散を先に行った後、V 拡散を行った場合には Al コーティング中の Al 濃度が

低下し、表面には V 炭化物が形成することとなり、MAX 相( $V_2AlC$ )は形成しないことがわかった。

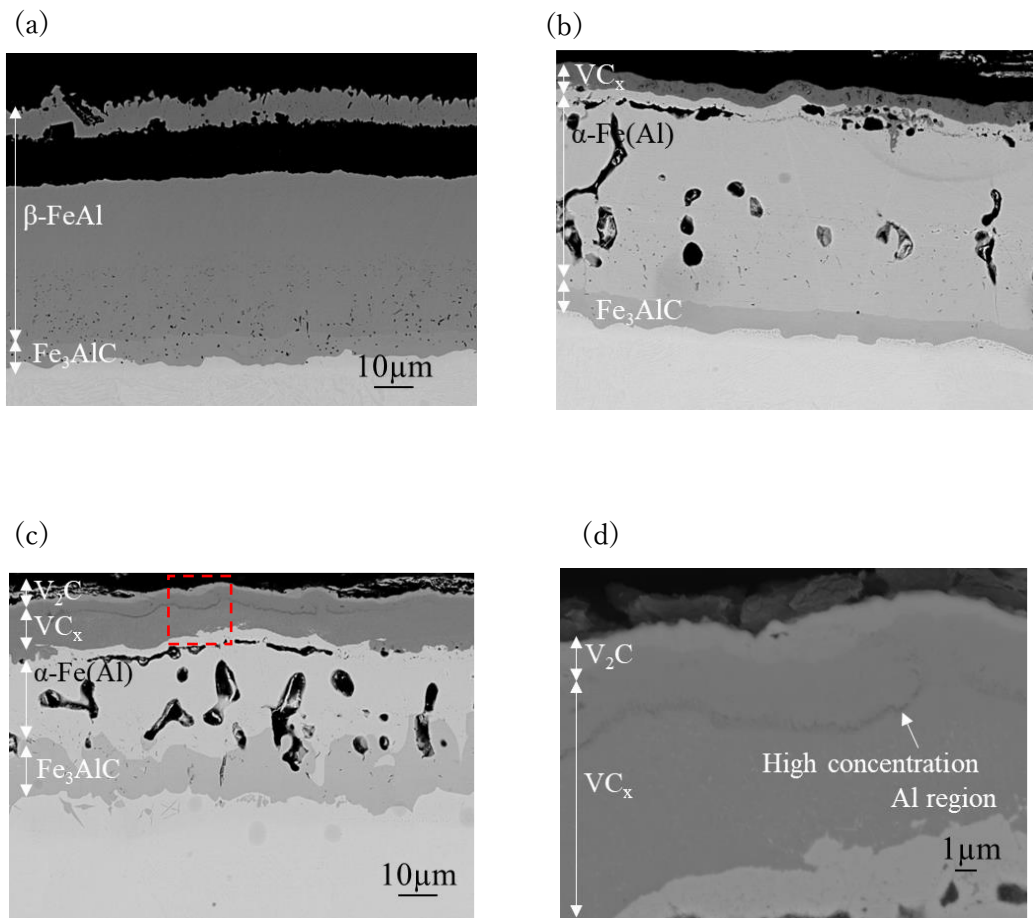


Fig. 4-1 Cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-1.2C after (a) a first step aluminizing (980°C, 5 h), followed by (b) a second step vandizing (980°C, 1 h) and (c) second step vandizing (980°C, 5 h), (d) is an enlarged image of surface region of (c).

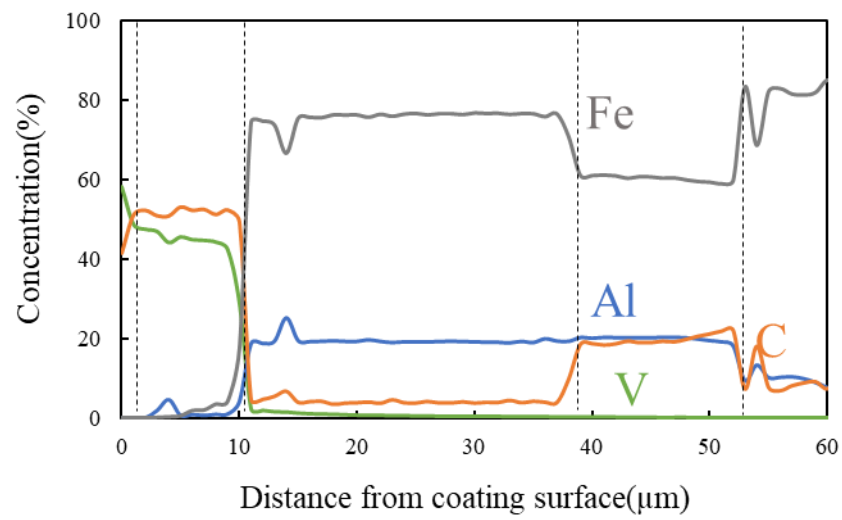
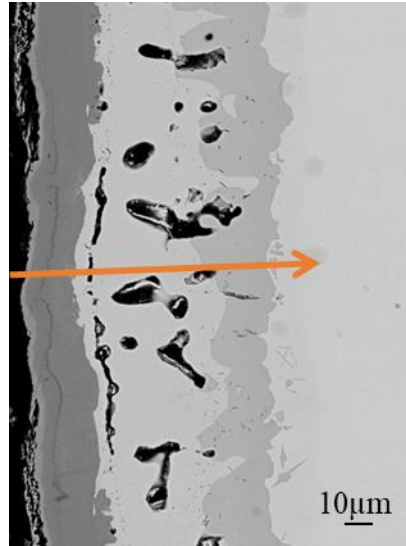


Fig. 4-2 Cross-sectional microstructures and concentration profiles of each element after first step aluminizing (980°C, 5 h) followed by a second step vanadizing (980°C, 5 h).

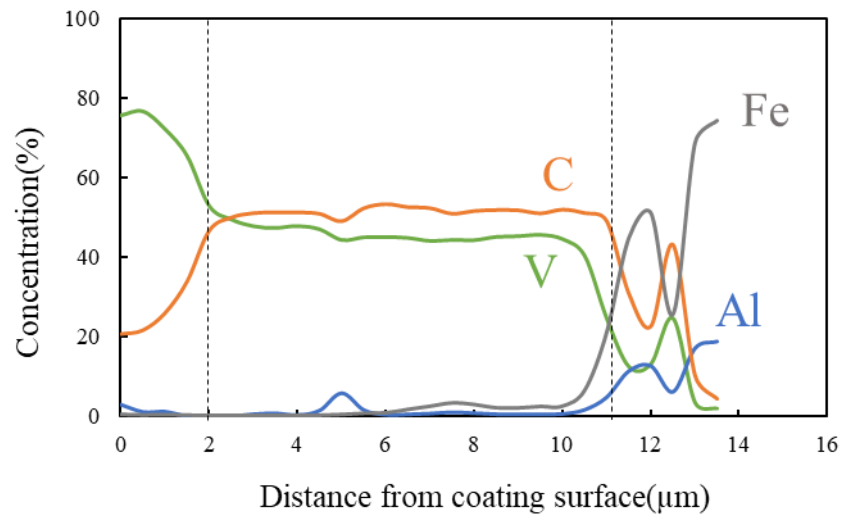
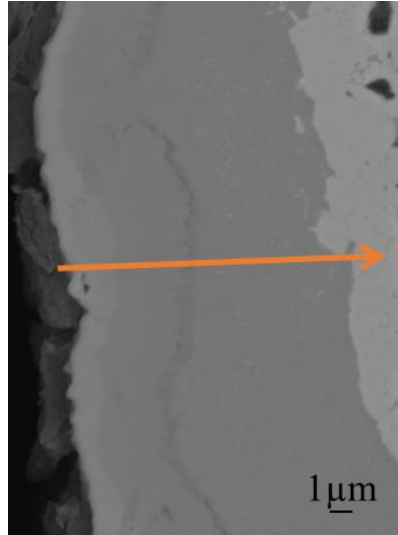


Fig. 4-3 Cross-sectional microstructures and concentration profiles of each element after a first step aluminizing (980°C, 5 h) followed by a second step vanadizing (980°C, 5 h) near the surface region.

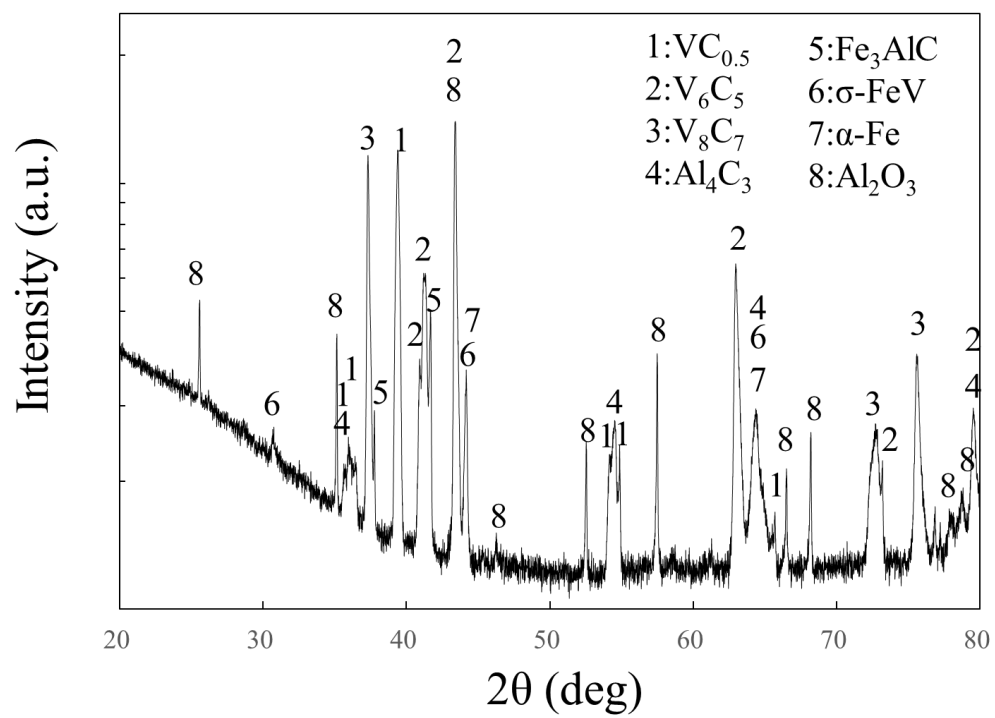
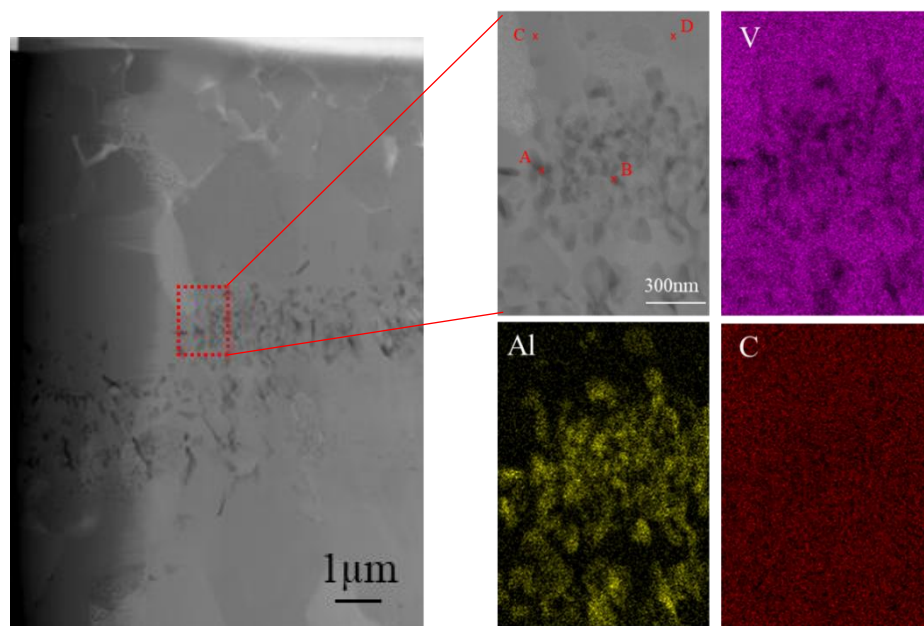


Fig. 4-4 X-ray diffraction pattern of Fe-1.2C after a first step aluminizing followed by a second step vanadizing.



|   | in at. % |      |      |
|---|----------|------|------|
|   | V        | Al   | C    |
| A | 20.8     | 30.9 | 47.4 |
| B | 23.8     | 21.1 | 54.3 |
| C | 49.3     | 0.1  | 50.3 |
| D | 49.0     | 0.0  | 50.4 |

Fig. 4-5 Cross-sectional microstructures and element mappings of the surface carbide layer at the region with dark contrast precipitates

#### 4.3.2 V 拡散後 Al 拡散

Fig. 4-6 に V 拡散処理を 980°C で 5 h、次いで Al 拡散処理を 980°C で 5 h 行った試料の断面組織を示す。第 2 章の結果から V 拡散処理後の組織は表面から  $V_2C$ 、 $VC_x$  がそれぞれ約 2.5  $\mu m$ 、約 16  $\mu m$  形成し、 $V_2C/VC_x$  界面および  $VC_x$  中には  $\sigma$ -FeV と考えられる析出物が析出した。

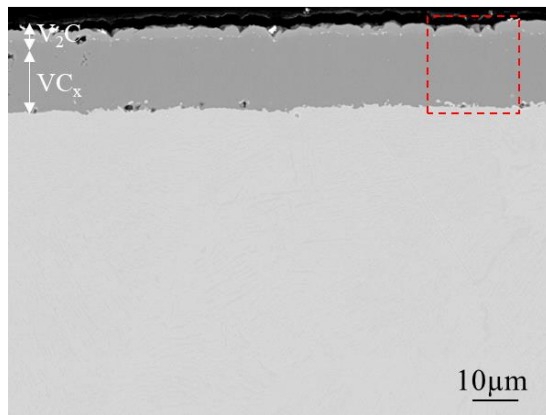
2 段階目の Al 拡散処理を 980°C で 5 h 行くと Fig. 4-6 (b) に示すように表面からコントラストの明るい層、コントラストの異なる相を含む層、コントラストのやや暗い層、明るいコントラストの母材中にやや暗いコントラストの析出物が形成した層が観察された。なお、Al 拡散処理後には、Fig. 4-6 (c) のようにコーティング層が剥離している箇所も見られた。

Fig. 4-7 に示す EPMA の分析結果から、最表面のコントラストの明るい層は主に Fe と Al から構成され、その下層中のコントラストの明るい部分も Fe と Al がほぼ同じ濃度で含まれる相である。一方、コントラストが暗い部分からは V と C が検出された。第 3 層のコントラストのやや暗い層からは Al と Fe と C が検出された。第 4 層の明るいコントラストの母材中にやや暗いコントラストの析出物が形成した層は Fe と Al を含む層であり、針状の析出物中には C が濃化していることがわかる。EPMA および Fig. 4-8 に示す XRD の分析から、コーティングは表面から  $\beta$ -FeAl、 $VC_x + \beta$ -FeAl、 $Fe_3AlC$ 、 $Fe_3AlC + \alpha$ -Fe(Al) 層が形成したと考えられる。なお、第 2 層目の層の明るいコントラストの部分については、Fe と Al がほぼ同じ濃度であることから、 $\beta$ -FeAl であると考えられる。

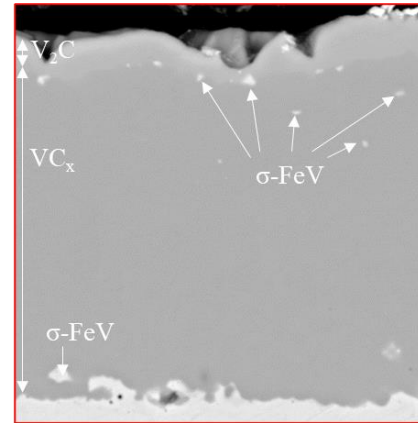
Fig. 4-9 に V 拡散処理後に Al 拡散処理を 900°C で 1 h 行った試料の断面組織を示す。表面からコントラストの暗い層とコントラストの異なる相を含む層の 2 層が生成しており、母材と層との界面には空隙が観察された。Fig. 4-10 に示す EPMA の線分析結果から、最表面のコントラストの暗い層からは微量の Fe を含む V, Al, C が検出され、コントラストの異なる相を含む層では、明るいコントラストの部分からは Fe と Al から、その他の暗い部分は主に V と C から構成されていた。Fig. 4-11 に示す XRD の結果とあわせて、コーティン

グは表面から  $V_2AlC + \beta\text{-FeAl}$ 、 $VC_x + \beta\text{-FeAl}$  が形成したと考えられ、 $VC_x$  中の明るいコントラストの  $\beta\text{-FeAl}$  は母材側でより多く見られた。Fig. 4-12 に、1 段階目の V 拡散を保持温度  $980^\circ\text{C}$ 、保持時間 25 h で行った試料と、さらに 2 段階目の Al 拡散を保持温度  $900^\circ\text{C}$ 、保持時間 1 h で行った試料の断面組織を示す。25 h の V 拡散処理により、 $V_2C$  および  $VC_x$  層は厚く成長しており、 $V_2C/VC_x$  界面および  $VC_x$  中には  $\sigma\text{-FeV}$  が見られた。その後の Al 拡散処理により、Fig. 4-12 (b) に示すように最表面にはコントラストの暗い連続層が形成した。これらの処理後には母材との界面に剥離や空隙は観察されなかった。Fig. 4-13 に示す EPMA の分析結果から、最表面のコントラストの暗い層は主に V と Al と C から構成されており、内側への Al の拡散は確認されなかった。Fig. 4-14 に示す XRD 分析の結果とあわせて、表面には  $V_2AlC$  層が形成したと考えられる。Fig. 4-12 (a) の  $V_2C$  の領域および Fig. 4-12(b) の  $V_2AlC$  領域を TEM により高分解観察、電子線回折した結果を Fig. 4-15 に示す。電子線回折の結果からそれぞれの層は  $V_2C$  及び  $V_2AlC$  であることが同定された。 $V_2C$  には Fig. 4-15 (a) の矢印に示すように、スポット間に薄いスポットが見られた。さらに HAADF 像からは、 $V_2AlC$  の V と Al が MAX 相で示される構造で<sup>10)-15)</sup>、規則的に並んでいることが観察された。

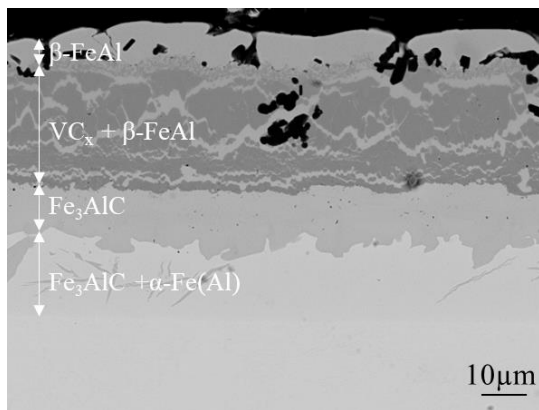
(a)



(b)



(c)



(d)

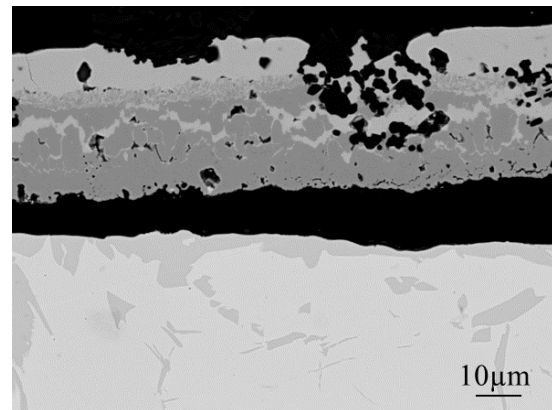


Fig. 4-6 Cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-1.2C (a) a first step vanadizing (980°C, 5 h), (b) is an enlarged image of surface region of (a), followed by (c) (d) a second step aluminizing (980°C, 5 h).

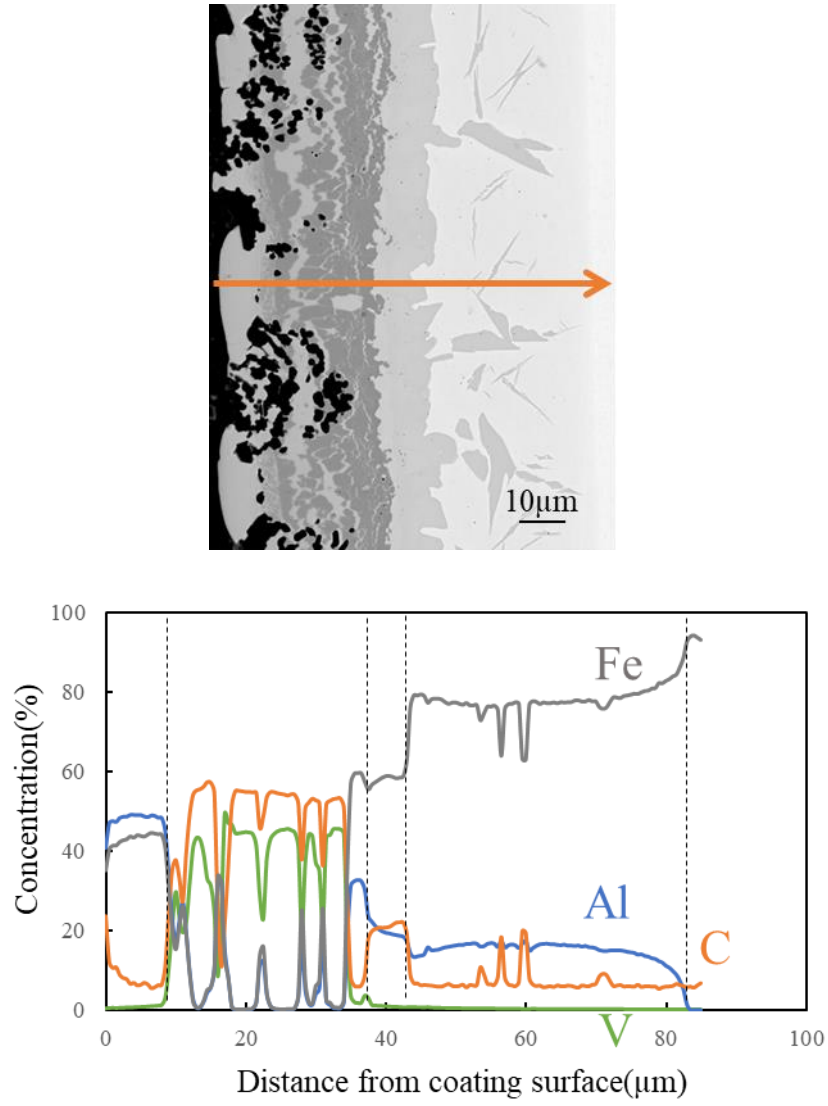


Fig. 4-7 Cross-sectional microstructure and concentration profiles of each element after a first step vanadizing (980°C, 5 h) followed by a second step aluminizing (980°C, 5 h).

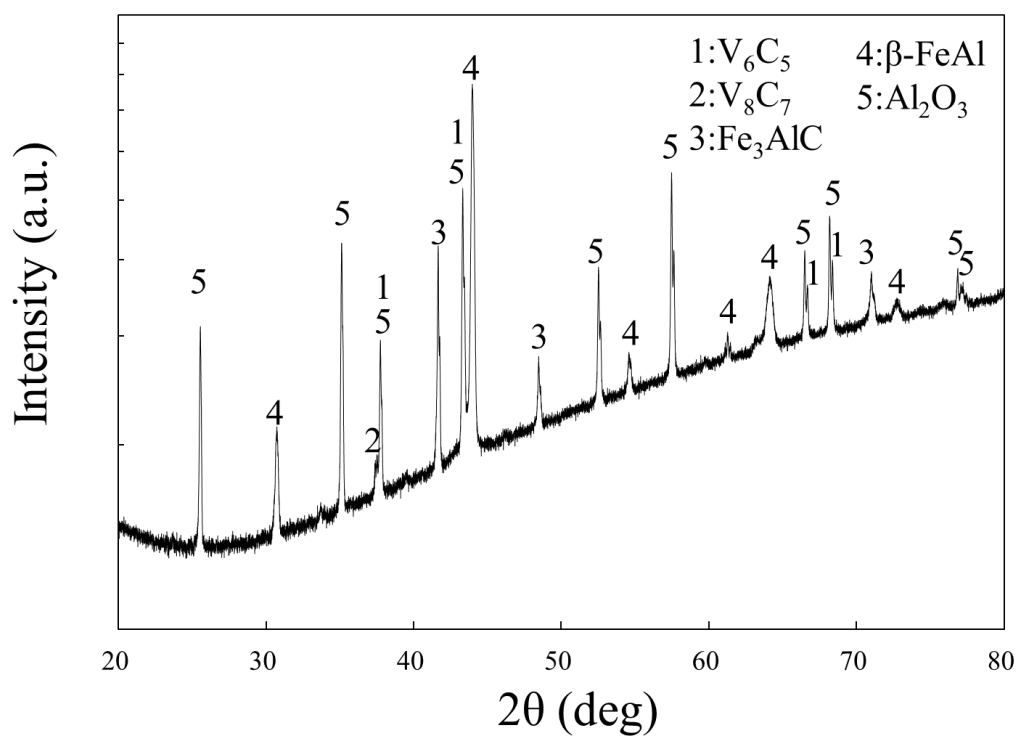
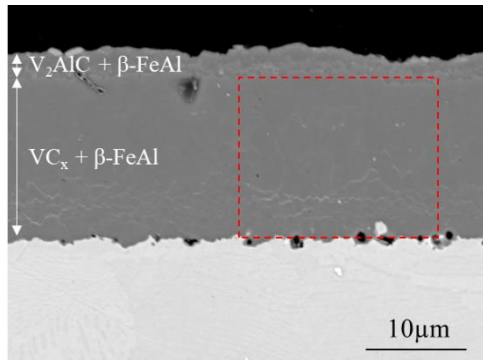


Fig. 4-8 X-ray diffraction pattern of Fe-1.2C after a first step aluminizing (980°C, 5 h) followed by a second step vanadizing (980°C, 5 h).

(a)



(b)

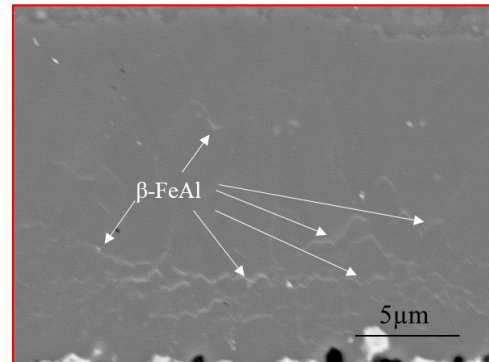


Fig. 4-9 Cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-1.2C after a first step vanadizing ( $980^{\circ}C$ , 5 h) followed by a second step aluminizing ( $900^{\circ}C$ , 1 h). (a) low magnification and (b) enlarged image of boxed area of (a).

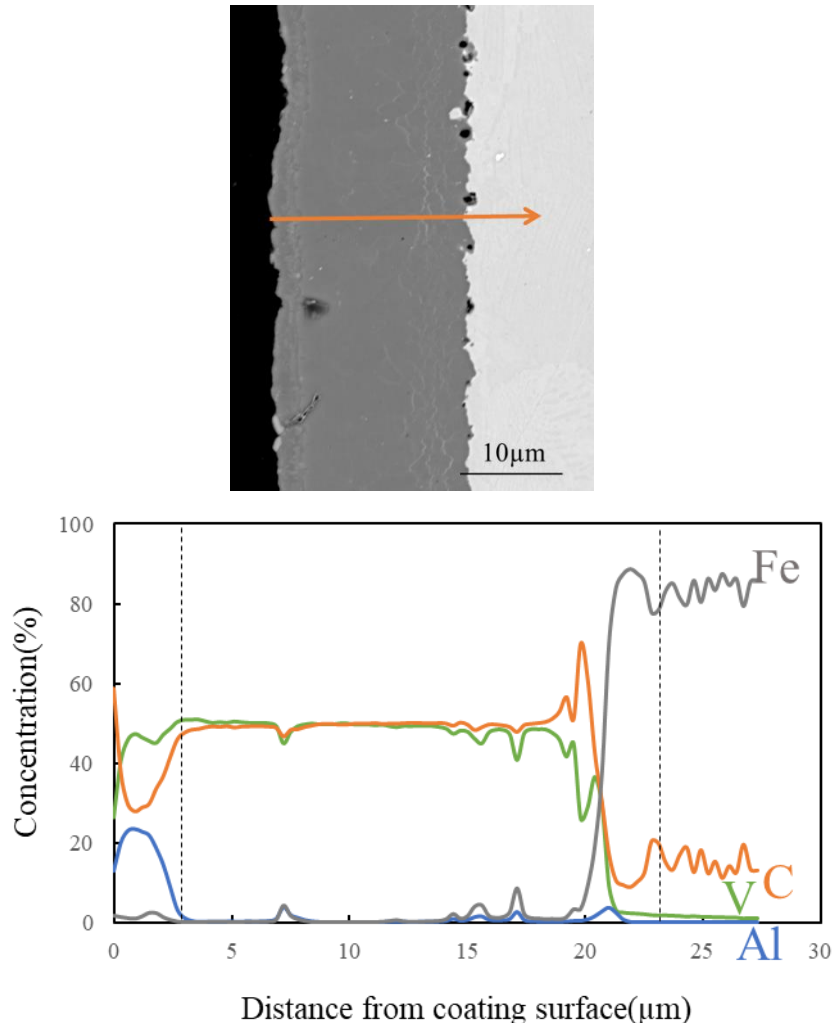


Fig. 4-10 Cross-sectional microstructure and concentration profiles of each element after a first step vanadizing (980°C, 5 h) followed by a second step aluminizing (900°C, 1 h).

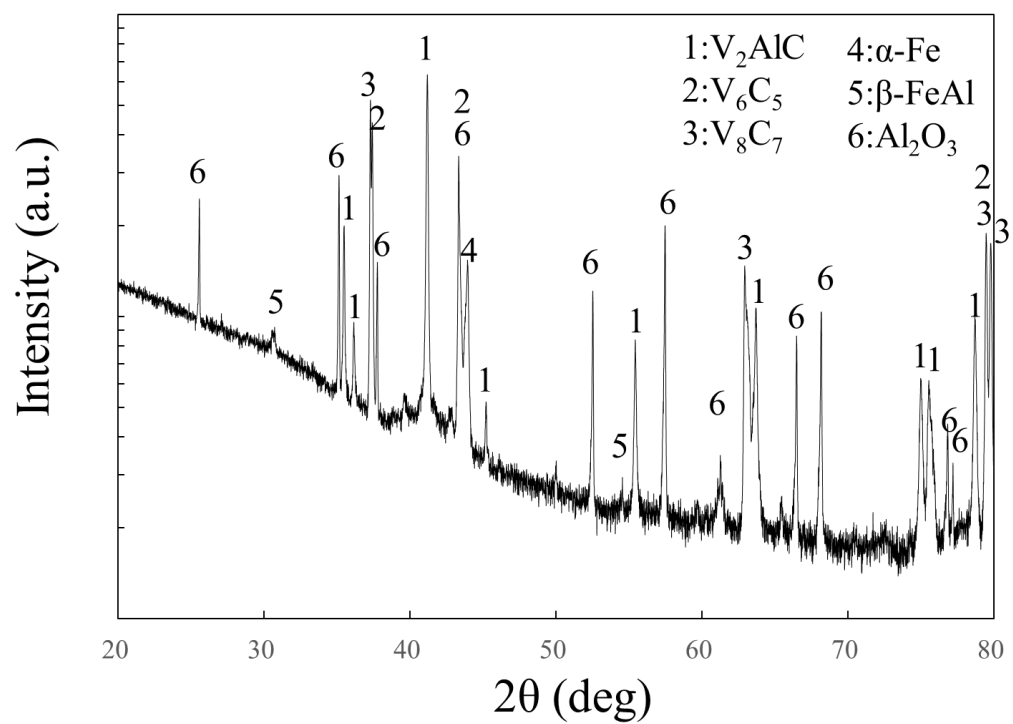
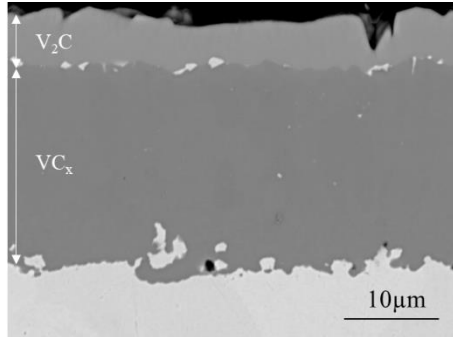


Fig. 4-11 X-ray diffraction pattern of Fe-1.2C after a first step aluminizing (980°C, 5 h) followed by a second step vanadizing (900°C, 1 h).

(a)



(b)

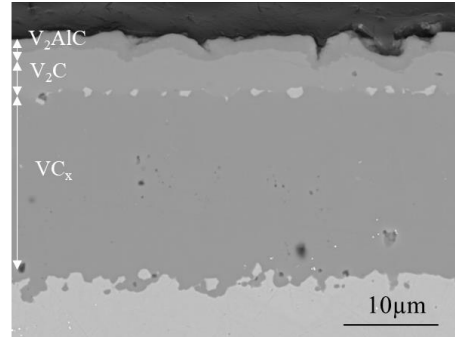


Fig. 4-12 Cross-sectional microstructures of coatings formed on Fe-1.2C after a first step vanadizing (980°C, 25 h), followed by (b) second step aluminizing (900°C, 1 h).

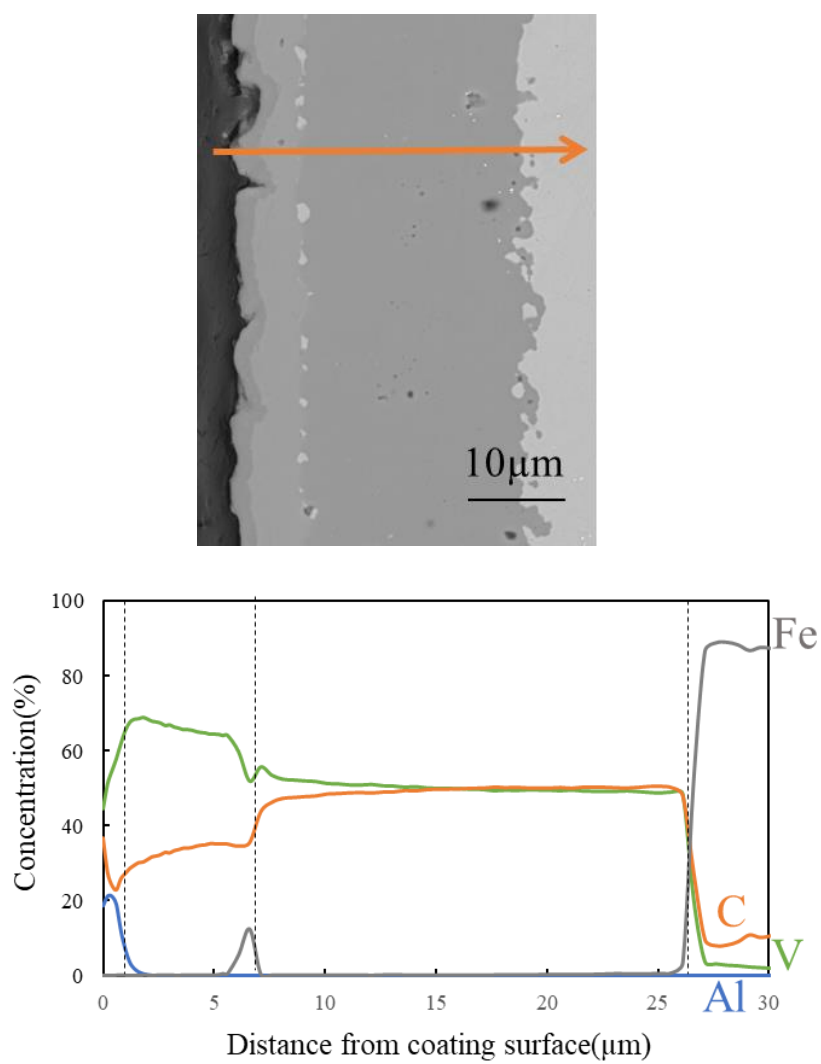


Fig. 4-13 Cross-sectional microstructure and concentration profiles of each element after a first step vanadizing (980°C, 25 h) followed by a second step aluminizing (900°C, 1 h).

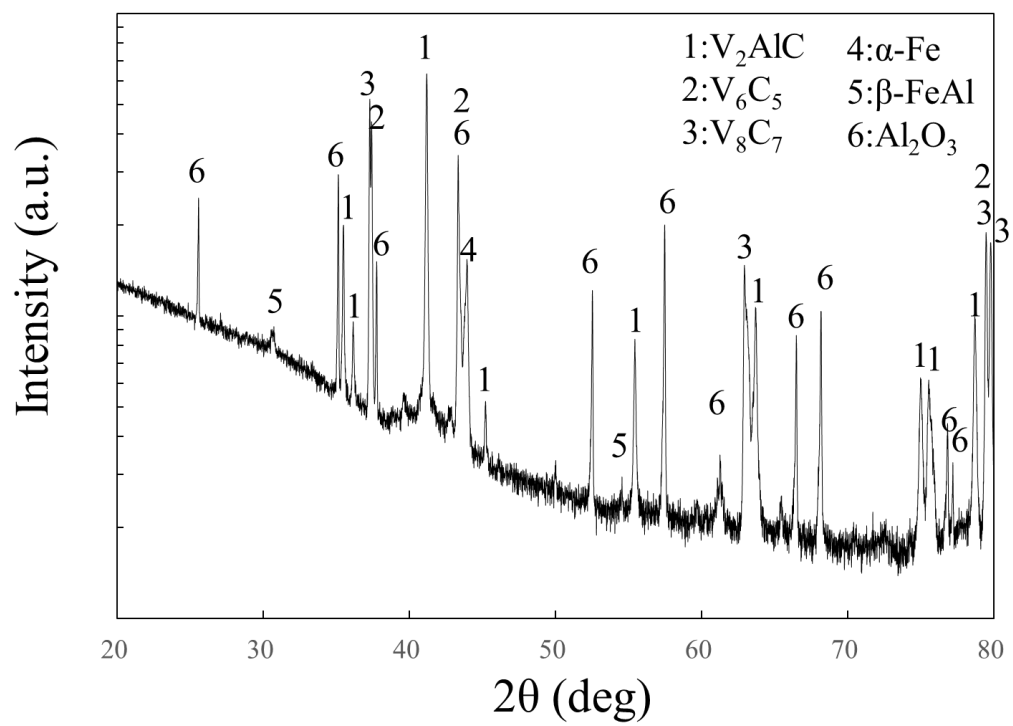
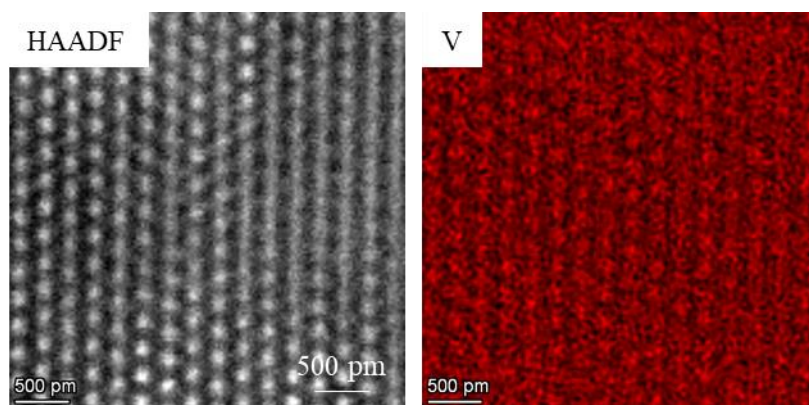
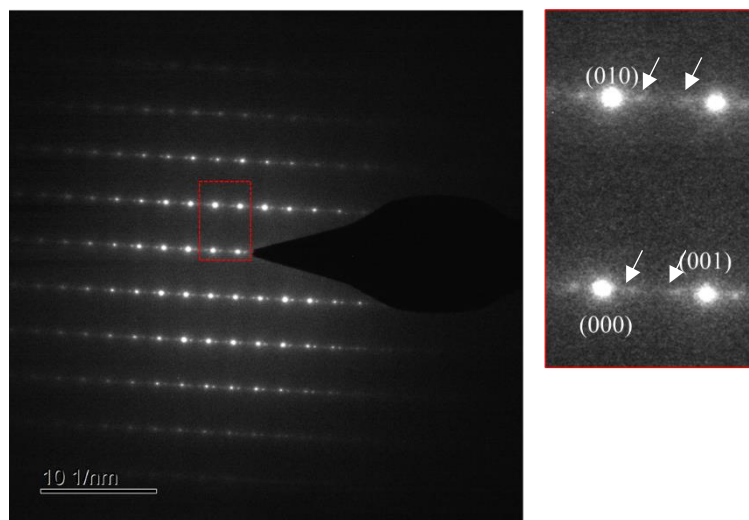


Fig. 4-14 X-ray diffraction pattern of Fe-1.2C after a first step aluminizing (980°C, 25 h) followed by a second step vanadizing (900°C, 1 h).

(a)



(b)

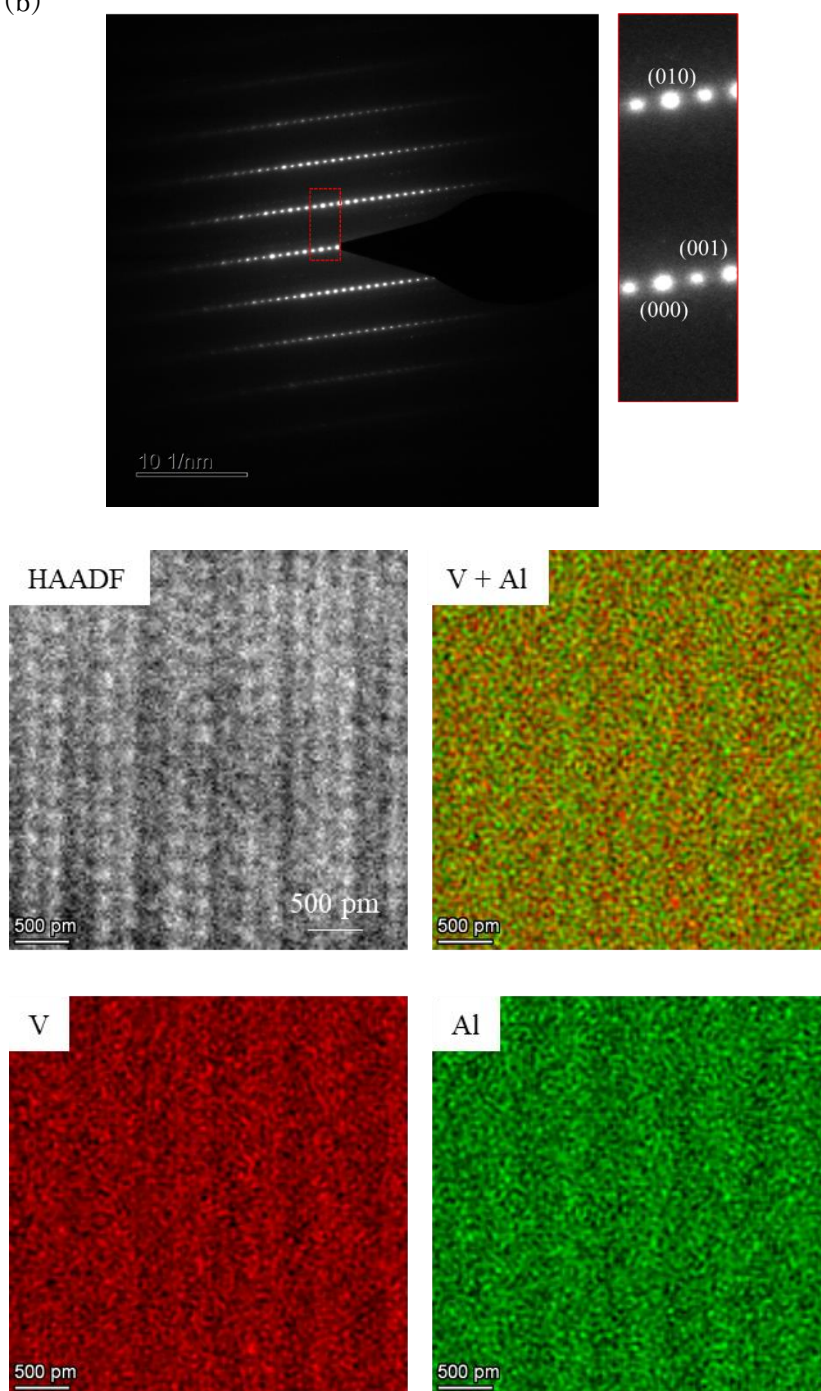


Fig. 4-15 HAADF images and diffraction patterns of (a)  $V_2C$  and (b)  $V_2AlC$  formed on Fe-1.2C.

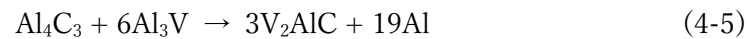
## 4.4 考察

### 4.4.1 Al 拡散後 V 拡散

Fig. 4-1 より、1 段階処理後に見られた  $\beta$ -FeAl の領域は、2 段階処理後に  $VC_x$  層と  $\alpha$ -Fe(Al) 層となった。 $\alpha$ -Fe(Al) 領域中には粗大なボイドが形成しており、さらに保持時間の増加によって  $\alpha$ -Fe(Al) 領域は減少した。第 2 章で V の粉末バック法では、発生した  $VCl_2$  ガスが、母材の Fe および C と反応し、 $FeCl_2$  ガスおよび V 炭化物膜を形成することを述べた。また、母相中の炭素濃度が低い場合には、 $VC_x$  直下にボイドが形成し、これが  $FeCl_2$  ガスの形成と揮発のためであると考察した。本章で観察されたボイドは、V 粉末バック中に、 $VCl_2$  ガスが  $\beta$ -FeAl の Fe および Al と反応することで、 $FeCl_2$  および  $AlCl_x$  ガスが生成し、これらが雰囲気中に揮発した結果、 $\alpha$ -Fe(Al) が形成することで形成したと考えられる。また、Fig. 4-1 からは、V 拡散処理時間が増えると、 $Fe_3AlC$  層が厚くなることが分かった。前述のようにコーティング表面から V 拡散処理中には Al が雰囲気中へ排出されることから、コーティング中には表面に向かって Al の濃度勾配が生じ、Al の外方拡散が生じる。また、合金中から、C もまた外方拡散する。このような外方へ向かう元素の拡散により、 $Fe_3AlC$  層はコーティング中で外方へ成長したと考えられる。表面に形成した  $VC_x$  膜は内方成長することから、 $Fe_3AlC$  の外方成長とあわせて、 $\alpha$ -Fe(Al) 領域は時間の経過により狭くなったと考えられる。

#### 4.4.2 V 拡散後 Al 拡散

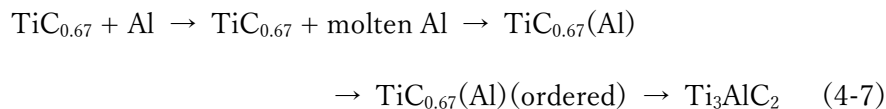
三元系以上の化合物の生成では、多数の反応経路が存在する。 $V_2AlC$  を V, Al, C 粉末を出発材料として形成させる場合、以下の反応が生じることが提案されている<sup>15)</sup>。



これらの反応から、Al-V-C 系での反応は、二元金属間化合物や二元炭化物が形成し、 $V_2AlC$  はこれらの二元炭化物と金属間化合物の反応によって形成され则认为られている。これらの反応のギブスエネルギーを Fig. 4-16 に示す。例えば(4-6)の反応は比較的低いギブスエネルギーとなっているが、この反応には V と VC が必要であり(4-3)式より VC を形成するために V が消費されると、(4-6)の反応に寄与する系中の V の活量が低くなるため、反応のギブスエネルギー変化  $\Delta G$  は大きくなる可能性がある。また、(4-5)の反応は反応物の活量がすべて 1 である場合、約 1100°C でギブスエネルギー変化が負になるため、この反応による  $V_2AlC$  の形成には最低でも 1100°C 以上の温度が必要となる。El-Raghy らによると V, Al, C 粉末を出発材料とした場合、高純度な MAX 相を形成するためには熱間等圧加工法 (HIP 法) で 1600°C、2~4 h 保持する必要がある、非常に高温高压が必要であることが報告されている<sup>8) 9)</sup>。

Riley らは Fig. 4-17 に示すように、Ti と C が同じ化学量論比である適切な構造を持った前駆体  $TiC_{0.67}$  (Fig. 4-17 (a)) 粉末と Al 粉末を出発材料として、 $Ti_3AlC_2$  MAX 相を合成す

ると、従来よりも 400～600℃も低い 1000℃程度で高純度の MAX 相 (Fig. 4-16 (c)) が形成可能であることを報告している<sup>16)</sup>。彼らは室温から 1000℃まで中性子粉末回折装置を使いリアルタイムで反応を観察することで、以下の反応が起こることを報告している。

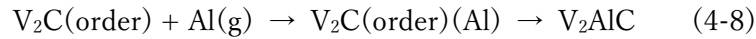


また、Kooi らは TiC 中で Si が少量でも固溶することで Si が偏析すること、Si の偏析は C の積層欠陥を誘導し、その積層欠陥中に Si が濃縮することを実験的に報告している<sup>17)</sup>。Riley らは  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  でも、Al が C の積層欠陥中に偏析し、秩序化することで  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  が形成することを報告している。さらに、彼らは MX の C 欠陥を秩序化し、積層欠陥 (Fig. 4-17 (b)) とすると、MAX 相の生成がより容易になることを提案している。同様に  $\text{V}_2\text{AlC}$ 、MAX 相についても  $\text{V}_2\text{C}$  と Al 粉末を出発材料とすることで 1000℃程度でも高純度の  $\text{V}_2\text{AlC}$  が形成することが Liu らによって報告されている<sup>18)</sup>。

$\text{V}_2\text{C}$  および  $\text{V}_2\text{AlC}$  の結晶構造を Fig. 4-18 に示す<sup>19)-21)</sup>。 $\text{V}_2\text{C}$  は V と C が  $\text{V}_2\text{AlC}$  と同じ量論比 (Fig. 4-18 (a)) であることに加え、MX の C 欠陥を秩序化した積層欠陥とすれば、これは MAX 相形成のための適切な前駆体 (Fig. 4-18 (b)) になり得ることが分かる。

Fig. 4-15 (a)に見られた周期的な薄いスポットは秩序化した積層欠陥による超格子反射と考えられ<sup>22)</sup>、さらに Fig. 4-15(a)の HAADF 像より生成した  $\text{V}_2\text{C}$  の V 格子に明確な欠陥は認められないことから、超格子反射は V の欠陥ではなく C の欠陥を示していると考えられる。

第 3 章より Al 粉末パック法では AlCl ガスが表面で解離し Al が形成すると考えられていることを述べた。Fig. 4-19 の 1250℃の V-Al-C 状態図に示す通り<sup>20)</sup>、 $\text{V}_2\text{C}$  中には Al はほとんど固溶しないが、Al は積層欠陥中に配置されると考えると (4-7) と同様に、



(4-8)で示される反応が生じることが予想され、これにより  $\text{V}_2\text{AlC}$  が形成したことが考えられる。また、MAX 相中の MX 層と A 層の結合は弱く、A 元素の拡散は容易であることが報告されていることから<sup>23)24)</sup>、 $\text{V}_2\text{AlC}$  中の Al が内方に拡散することで  $\text{V}_2\text{AlC}$  が成長したと考えられる。一方、 $\text{VC}_x$  まで Al が拡散すると  $\text{V}_2\text{AlC}$  は形成せず、 $\text{VC}_x$  中の  $\beta\text{-FeAl}$  の増加が発生した。Ahmed らは Ti 系の MAX 相について  $\text{TiC}_x$  中の x の割合を 0.4~1.0 まで変化させて、1000°C で Al と反応させたところ、 $\text{Ti}_2\text{AlC}$  あるいは  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  の Ti/C 比から大きくずれた  $\text{TiC}_x$  では MAX 相は形成しなかったことを報告している<sup>25)</sup>。 $\text{VC}_x$  でも同様に V/C 比が  $\text{V}_2\text{C}$  と大きく異なっている場合には  $\text{V}_2\text{AlC}$  は形成しないと考えられる。

$\text{VC}_x$  中で金属相が増加した理由について、第 2 章より V 拡散処理後の  $\text{V}_2\text{C}$  および  $\text{VC}_x$  中には微量の Fe が固溶しており、その濃度は母材側で高いことが明らかとなっている

(Fig. 2-5 参照)。Fig. 4-9 に示すように  $\text{VC}_x$  まで Al が拡散した際に形成した金属相は母材側により多く見られたことから、固溶した Fe が多い母材側から  $\text{VC}_x$  中に  $\beta\text{-FeAl}$  が形成したと考えられる。一度  $\beta\text{-FeAl}$  が形成すると、 $\beta\text{-FeAl}$  を介した Al の内方拡散と Fe の外方拡散が顕著となり、 $\text{VC}_x$  中の金属相が急激に増加したと考えられる。

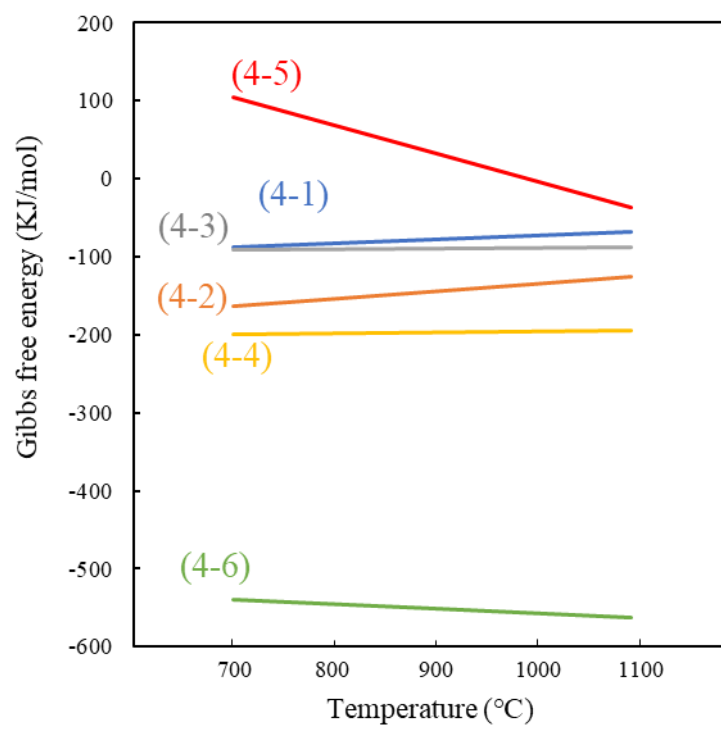


Fig. 4-16 Standard gibbs free energy changes for reactions of formula (4-1) ~ (4-6).

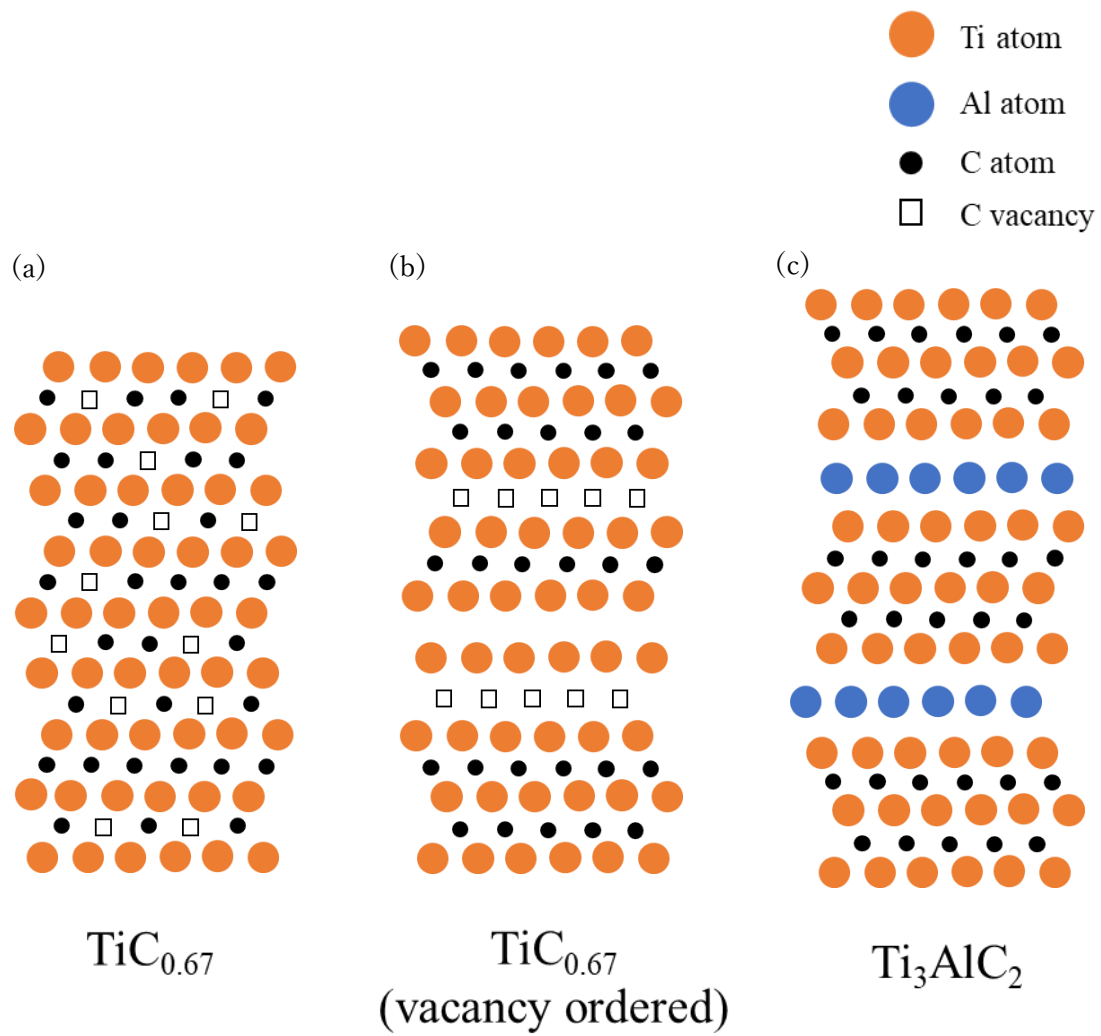


Fig. 4-17 The crystal structure of (a) the  $\text{TiC}_{0.67}$  with random C vacancies, (b) the  $\text{TiC}_{0.67}$  with vacancy-ordered, and (c) the MAX phase,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  <sup>16)</sup>.

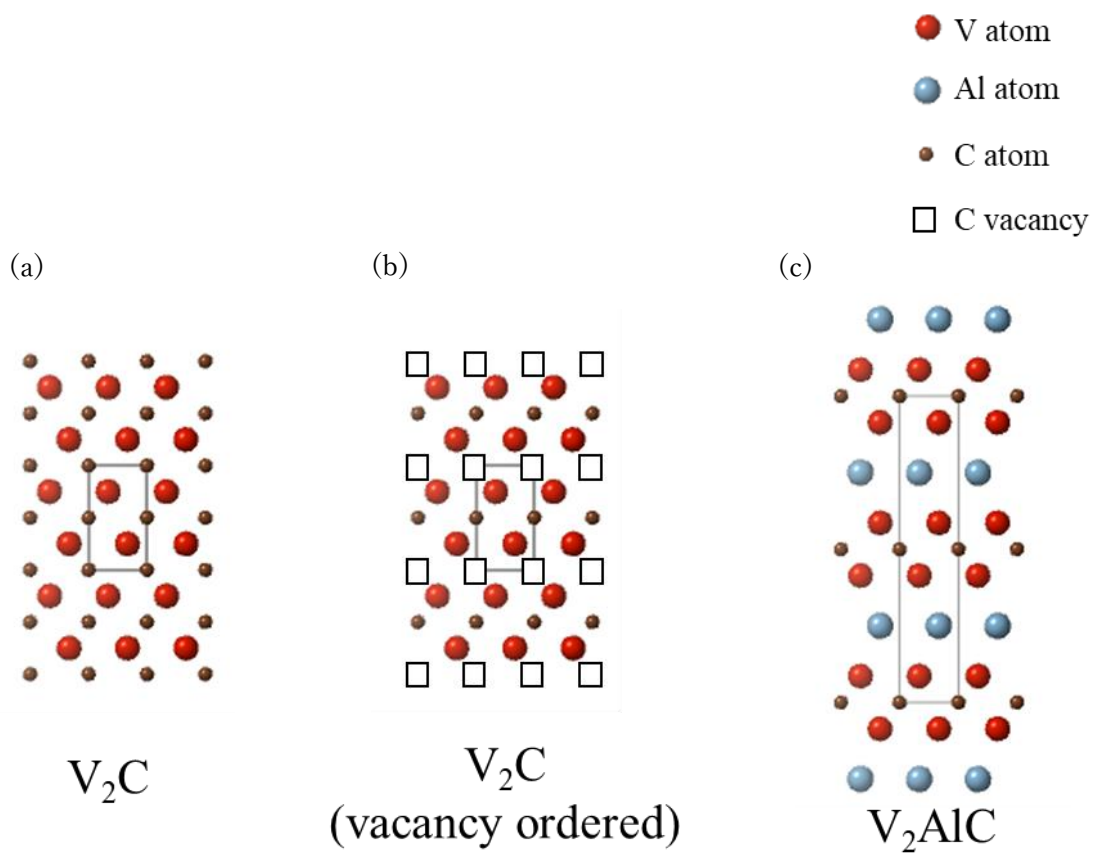


Fig. 4-18 Crystal structure of (a)  $V_2C$ , (b)  $V_2C$  (vacancy ordered), (c)  $V_2AlC$ <sup>(19)-(21)</sup>.

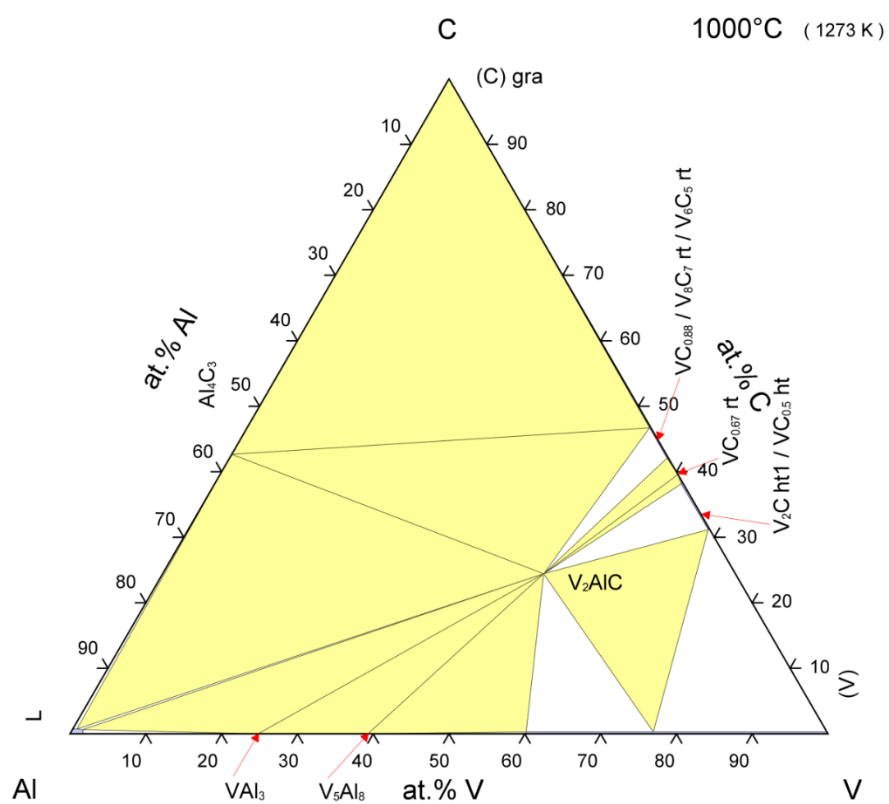


Fig. 4-19 A V-Al-C ternary diagram<sup>20)</sup>.

## 4.5 結論

本章では第2章および第3章で形成した炭化物形成手法を組み合わせることにより、MAX相である  $V_2AlC$  の粉末パック法を用いた成膜を試みるとともに、その形成メカニズムを調査した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- ・ Al 拡散処理後に V 拡散処理を行うと、 $V_2AlC$  は形成せず、V 炭化物および  $\alpha\text{-Fe(Al)}$  および  $Fe_3AlC$  が形成し、 $\alpha\text{-Fe(Al)}$  領域には多くのボイドが形成した。
- ・ V 拡散処理時間を長くし、厚い  $V_2C$  層を形成させた後、Al 拡散処理を低温で行うことで均一な  $V_2AlC$  膜を形成することに成功した。
- ・ V 拡散処理後に Al 拡散処理を行う際に、Al が  $VC_x$  まで到達すると、 $VC_x$  中に金属相が形成するとともに、Al および Fe の拡散が顕著に増加し、コーティング膜は鋼上から剥離した。
- ・  $VC_x$  まで Al が拡散すると、 $VC_x$  中の Fe 濃度が高い母材側から  $\beta\text{-FeAl}$  が形成し、 $\beta\text{-FeAl}$  を介しての Al の内方拡散と Fe の外方拡散が顕著になったため、コーティングが維持できなくなつたと考えられる。

## 参考文献

- 1) T. Galvin, N. C. Hyatt, W. M. Reaney, and D. Shepherd, *Nuclear Materials and Energy*, 22, (2020), 100725.
- 2) S. N. Perevisolv, T. V. Sokolova, and V. L. Stolyarova, *Materials Chemistry and Physics*, 267, (2021), 124625.
- 3) E. Ghasali, M. R. Derakhshandeh, Y. Orooji, M. Alizadeh, and T. Ebadzadeh, *Journal of the European Ceramics Society*, 41, (2021), 4774.
- 4) Y. Xue, C. Wang, Q. Zeng, J. Wang, H. Jing, Z. Wang, C. Du, and H. Yu, *Tribology International*, 178, (2023), 108009.
- 5) R. J. Liu, L. X. Yang, Y. Wang, H. J. Liu, S. L. Zhu and C. L. Zeng, *Ceramics International*, 47, (2021), 16086.
- 6) A. Shamsipoor, M. Farvizi, M. Razavi, and A. Keyvani, *Journal of Alloys and Compounds*, 815, (2020), 152345.
- 7) P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, and L. Hultman, *Thin Solid Films*, 518, (2010), 1851.
- 8) T. El-Raghy, and M. W. Barsoum, *Journal of the American Ceramics Society*, 82, (1999), 2849.
- 9) T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A. Zavaliangos, and S. R. Kalidindi, *Journal of the American Ceramics Society*, 82, (1999), 2855.
- 10) R. J. Liu, L. X. Yang, Y. wang, H. J. Liu, S. L. Zhu, and C. L. Zeng, *Ceramics International*, 47, (2021)16086.
- 11) C. Tang, M. Dürschnabel, U. Jäntschi, M. Klimenkov, M. Steinbrück, S. Ulrich, M. Hans, J. M. Schneider, and M. Stüber, *Applied Surface Science*, 629, (2023), 157340.
- 12) J. Yuan, Z. Wang, G. Ma, X. Bai, Y. Li, X. Cheng, P. Ke, and A. Wang, *Journal of Materials Science & Technology*, 143, (2023), 140.
- 13) R. Shu, F. Ge, F. Meng, P. Li, J. Wang, Q. Huang, P. Eklund, and F. Huang, *Vacuum*, 146, (2017), 106.
- 14) D. P. Sigumonrong, J. Zhang, Y. Zhou, D. Music, J. Emmerlich, J. Mayer, and J. M. Schneider, *Scripta Materialia*, 64, (2011), 347.
- 15) M. H. Zadeh, E. Ghasali, O. Mirzaee, H. M. Semnani, M. Alizadeh, Y. Orooji, and T. Ebadzadeh, *Journal of Alloys and Compounds*, 795, (2019), 291.
- 16) D. P. Riley, and E. H. Kisi, *Journal of the American Ceramics Society*, 90, (2007), 2231.
- 17) B. J. Kooi, M. Kabel, A. B. Kloosterman, and J. TH. M. De Hosson, *Acta mater*, 47, (1999), 3105.
- 18) R. J. Liu, L. X. Yang, Y. Wang, H. J. Liu, S. L. Zhu, and C. L. Zeng, *Ceramics International*, 47, (2021), 16086.
- 19) Y. Seto, and M. Ohtsuka, *Journal of Applied Crystallography*, 55, (2022), 397.

- 20) J.C. Schuster, H. Nowotny, and C. Vaccaro, *Journal of Solid State Chemistry*, 32, (1980), 213.
- 21) B. Lönnberg, *Journal of the Less Common Metals*, 120, (1986), 135.
- 22) Y. Zhou, J. Watts, C. Li, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, *Journal of the European Ceramic Society*, 43, (2023), 5814.
- 23) L. Xiao, S. Li, G. Song, and W. G. Sloof, *Journal of the European Ceramic Society*, 31, (2011), 1497.
- 24) G. Xing, C. Deng, J. Di, J. Ding, H. Zhu, and C. Yu, *Ceramics International*, 48, (2022), 14424.
- 25) A. Abdulkadhim, T. Takahashi, D. Music, F. Munnik, and J. M. Schneider, *Acta Materialia*, 59, (2011), 6168.

## 第5章 粉末パック法で形成した $V_2AlC$ 膜の耐摩耗性特性

### 5.1 緒言

本研究では、これまでに第2章で検討したバナジウム炭化物膜および第3章のアルミニウムを含む炭化物の形成を組み合わせ、第4章において本研究の目標である粉末パック法を用いた  $V_2AlC$  コーティングを鉄鋼表面に形成することができた。本章では  $V_2AlC$  コーティングの耐摩耗性の評価を実施する。

Wang らは Ti、Al、C 粉末を加圧焼結によりバルク材の  $Ti_3AlC_2$  を作製し、その耐摩耗性を評価するため、相手材に SiC を用いたボールオンディスク摩耗試験（摺動速度 0.2 m/s、摩耗半径 5 mm、荷重 4.9 N）を実施した<sup>1)</sup>。その結果、アルゴン雰囲気よりも大気中で摩擦係数が低く、高い耐摩耗性を示すこと、さらに大気中では 600°C 以上で耐摩耗性が高くなっていることを報告した。さらに、彼らは摩耗時に表面に安定な  $Al_2O_3$  が生成することによって、大気中における高温時に、摩擦係数が低減し、耐摩耗性が向上したことを報告している。また、Zhai らは Ti、Al、C 粉末を加圧焼結で形成させた  $Ti_3AlC_2$  について、相手材に低炭素鋼を用いて様々な条件でブロックオンディスク摩耗試験を行った<sup>2)</sup>。その結果、室温、面圧：0.1～0.8 MPa、摺動速度：20 または 60 m/s の条件下で、摩擦係数が 0.2 以下となることを報告しており、この理由として Ti、Al、Fe の混合酸化物が形成したためであると報告している。

このように、無潤滑環境下におけるバルク材の MAX 相の耐摩耗性は、低摩擦係数および高耐摩耗性を示す結果が多く報告されており、その理由として Al の酸化皮膜が形成するためであると提案されている<sup>1)-5)</sup>。一方、鋼表面に形成した MAX 相からなる膜の耐摩耗特性に関する報告はほとんどされていない。本章では第4章で形成に成功した粉末パック法を用いて一般的な軸受鋼材である SUJ2 に  $V_2AlC$  膜を形成させ、その耐摩耗特性を評価した。

## 5.2 実験方法

本研究では $\phi 3.0$  の JIS 規格 SUJ2 ピン（組成：Table 5-1、硬さ：720 HV<sub>1.0</sub>）を出発原料として長さ約 5.5 mm で切り出した。Fe-50wt%V（株式会社正栄商会）、焼結防止剤として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（純生化学株式会社）、活性剤として NH<sub>4</sub>Cl（純生化学株式会社）を使用し、それらを重量比 18.5：27.8：1.7 で混合して、1 段階目の V パック粉末として用いた。その後、Fe-50wt%Al（株式会社正栄商会）、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl を重量比 18.5：27.8：1.7 で混合して 2 段階目の Al パック粉末として用いた。

内径 30mm の円筒形アルミナるつぼ中に充填した粉末中に試験片を埋没し、多孔質アルミナにより蓋をした。それを水平炉反応管中に挿入した後、反応管内を真空引きし、その後 Ar で置換した。Ar を 0.1 L/min で流しながら 1 段階目の V 粉末パック処理として、1050°C まで 2 h で昇温後 9 h 保持し、約 4 h で室温まで冷却した。試料は、流水およびアセトンにて洗浄し、V コーティング被膜を得た。次にこの試料を 2 段階目の Al 粉末パック処理として 900°C まで 2 h で昇温後に 3 h 保持した後、約 4 h で室温まで冷却した。試料は流水およびアセトンにて洗浄し、V+Al コーティング被膜を作製した。

処理後の試験片は、XRD (Rigaku 社製 SmartLab ターゲット Cu K $\alpha$ , 検出器 Hypix3000) を用いて形成した表面膜の同定を行った。また、レーザー顕微鏡（島津社製 SFT-4500）を用いて、表面形状を測定した。その後樹脂埋めし、FE-SEM を用いて断面観察、微小硬度計（島津社製 DUH-211）を用いて硬さ試験を行った。硬さ試験は試験力 20 mN、最小試験力 0.2 mN とした。摩耗の評価には Fig. 5-1 に示すピンオンプレート型往復しゅう動試験機（RHESCA 社製 FPR-2100）を使用した。プレートには炭素鋼（ビッカース硬さ 550 HV）を使用し、ピンの円筒面に対して接触したプレート（幅 4 mm、長さ 8 mm、高さ 5 mm）を無潤滑で、プレート表面温度 100°C、垂直荷重 30 N、摺動幅 5 mm、サイクル速度 200 cycle/min、平均摺動速度 33.3 mm/s の条件で摩耗評価を行った。摩耗試験後の試料はレーザー顕微鏡（島津社製 SFT-4500）、EPMA（島津社製 EPMA-8050G）、STEM（日

立社製 HD-2000) を用いて分析を行った。

Table 5-1 Nominal composition (in wt%) of SUJ2.

| C         | Si        | Mn    | P      | S      | Cr        |
|-----------|-----------|-------|--------|--------|-----------|
| 0.95~1.10 | 0.15~0.35 | ~0.50 | ~0.025 | ~0.025 | 1.30~1.60 |

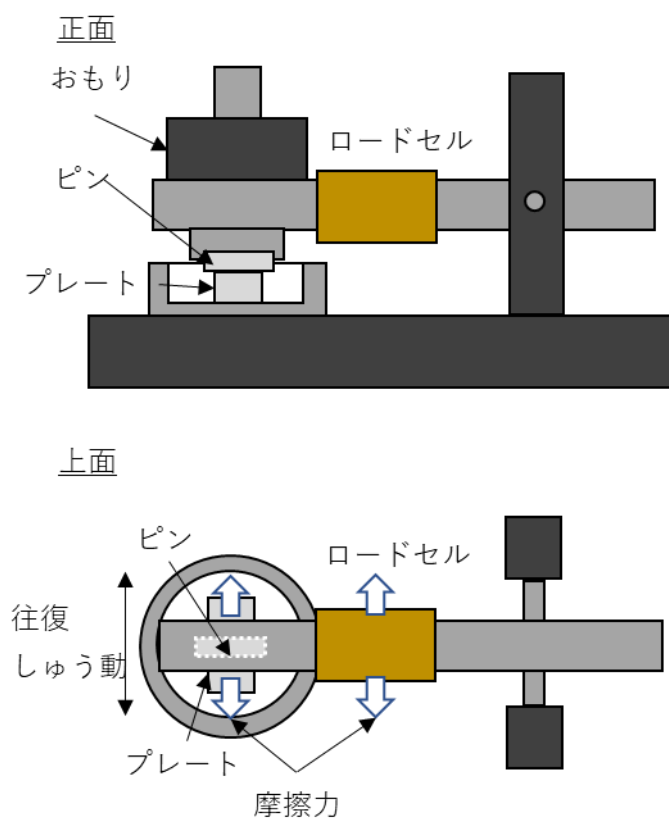


Fig. 5-1 Schematic of pin-on-plate reciprocating sliding tester.

## 5.3 結果

### 5.3.1 断面組織および表面形状測定

Fig. 5-2 に V コーティング膜、Fig. 5-3 に V+Al コーティング膜の断面組織および XRD 分析結果を示す。第 2 章で述べた通り V コーティング膜は 2 層から構成されており、Fig. 5-2 (b) に示す XRD 分析および第 2 章の分析結果から、外層  $V_2C$  が約  $8.8\mu m$ 、内層  $VC_x$  ( $V_6C_5 + V_8C_7$ ) が約  $16.3\mu m$  の厚さで形成した。C 濃度や合金元素、保持温度などの条件を最適化することによって、2 章の Fe-0.7C の 9h 保持試料に比べて膜厚が厚い試料を作製することができた (Fig. 2-1 参照)。以降、この試料を V-C 試料と呼ぶ。また、Fig. 5-3 (a) より V+Al コーティング膜は 3 層から構成され、Fig. 5-3 (b) に示す XRD 分析から最外層  $V_2AlC$  が約  $4.5\mu m$ 、外層  $V_2C$  が約  $3.6\mu m$ 、内層  $VC_x$  が約  $18.3\mu m$  の厚さで形成した。4 章で形成した最大約  $1.4\mu m$  の  $V_2AlC$  の膜厚に比べて、厚い  $V_2AlC$  膜を有する試料を作製することができた (Fig. 4-12 参照)。以降、この試料を V-Al-C 試料と呼ぶ。

これら各試料について表面形状を測定した結果を Table 5-2 に示す。算術平均表面粗さ  $R_a$  および算術平均うねり  $W_a$  とともに V-Al-C 試料のほうが高い値であった。また、最表面の層である  $V_2C$  および  $V_2AlC$  の断面硬さ測定を行ったときの押し込み硬さ ( $H_{it}$ ) と押し込み弾性率 ( $E_{it}$ ) の測定結果および平均値 ( $n=5$ ) を Table 5-3 に示す。この結果から、 $V_2AlC$  の  $H_{it}$  は  $V_2C$  の約 40%、 $E_{it}$  は約 70% であった。

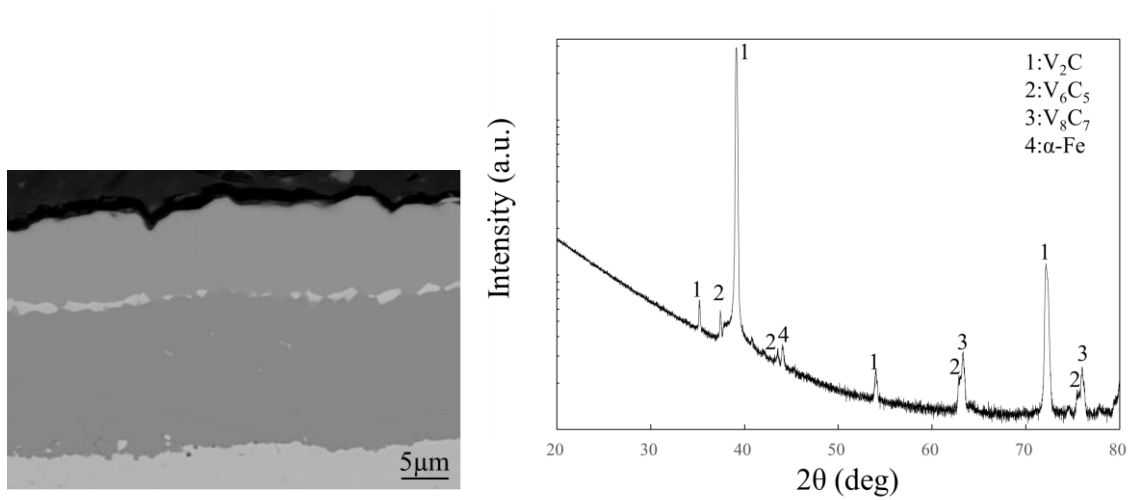


Fig. 5-2 (a) Cross-sectional microstructure of vanadium coating layers formed on steel (V-C sample), and (b) X-ray diffraction pattern.

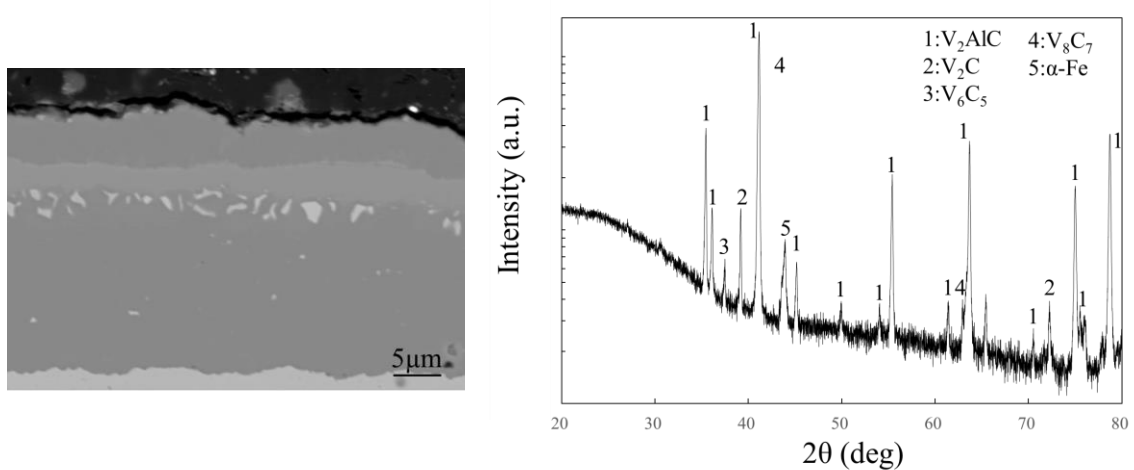


Fig. 5-3 (a) Cross-sectional microstructure of vanadium and aluminum coating and vanadium coating layers formed on steel (V-Al-C sample), and (b) X-ray diffraction pattern.

Table 5-2 An arithmetic average roughness ( $R_a$ ) and arithmetic average waviness ( $W_a$ ) of  $V_2C$  and  $V_2AlC$ .

|        |                   | n=1   | n=2   | n=3   | Average |
|--------|-------------------|-------|-------|-------|---------|
| V-C    | $R_a$ ( $\mu m$ ) | 0.718 | 0.718 | 0.647 | 0.649   |
|        | $W_a$ ( $\mu m$ ) | 0.601 | 0.544 | 0.570 | 0.572   |
| V-Al-C | $R_a$ ( $\mu m$ ) | 0.514 | 0.524 | 0.558 | 0.532   |
|        | $W_a$ ( $\mu m$ ) | 0.462 | 0.521 | 0.504 | 0.495   |

Table 5-3  $E_{it}$  and  $E_{it}$  of  $V_2C$  and  $V_2AlC$  measured by cross-sectional samples.

|          |                 | n=1   | n=2   | n=3   | n=4   | n=5   | Average |
|----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| $V_2C$   | $H_{it}$ (GPa)  | 38.0  | 35.0  | 33.2  | 36.7  | 33.7  | 35.3    |
|          | $E_{it}$ (GPa)  | 354.6 | 346.0 | 378.3 | 365.0 | 359.1 | 360.6   |
|          | HV (conversion) | 3516  | 3236  | 3075  | 3399  | 3122  | 3269    |
| $V_2AlC$ | $H_{it}$ (GPa)  | 14.8  | 13.2  | 15.9  | 13.4  | 15.9  | 14.6    |
|          | $E_{it}$ (GPa)  | 259.7 | 247.7 | 259.8 | 241.2 | 256.7 | 253.0   |
|          | HV(conversion)  | 1373  | 1221  | 1477  | 1238  | 1470  | 1356    |

### 5.3.2 摩耗試験結果と摩耗面観察

375 s, 450 s, 600 s の摩耗試験を行った各試料の試験後のピンの摩耗面の写真を Figs. 5-4, 5-5 に示す。V-Al-C 試料の 375 s 後の摩耗面には黒い斑点が見られ、450 s 以降は茶色の付着物も見られた。さらに 600 s 後には  $V_2AlC$  の下層である  $V_2C$  領域が観察された。一方、V-C 試料は 375 s から黒い斑点と茶色の付着物が見られ、時間が経過しても摩耗面に顕著な変化はなかった。375 s 後の摩耗面の黒い斑点は  $V_2AlC$  の方が大きく、茶色の付着物の大きさは  $V_2C$  の方が大きかった。次に、各試料の試験後のプレートの摩耗面の写真を Figs. 5-6, 5-7 に示す。どちらの試料にも摩耗面全体に黒い付着物が見られ、その量は  $V_2C$  の方が多いことが分かった。Figs. 5-4, 5-5 の写真からピンの摩耗体積を算出した結果を Fig. 5-8、試験で得られた摩擦係数を Figs. 5-9, 5-10 に示す。これより摩耗体積の 450 s から 600 s の傾きは V-Al-C と V-C 試料で同等であったが、V-C 試料に比べて、V-Al-C 試料では初期の摩耗体積が多かったため、測定終了後の摩耗体積は多く、また摩擦係数は高くなっていることが分かる。

Figs. 5-6, 5-7 の各試料の 375 s 後の摩耗面について EPMA で観察した結果を Figs. 5-11, 5-12 に示す。 $V_2AlC$  試料上の黒い斑点のサイズは約 20  $\mu m$ 、 $V_2C$  試料上の黒い斑点のサイズは約 5  $\mu m$  でどちらの試料にも Fe, O が検出された。茶色の付着物は Fig. 5-12 の赤丸で示す領域から、Fe と O が検出された。また、Figs. 5-11, 5-12 のプレート側を EPMA で観察した結果を Figs. 5-13, 5-14 に示す。V-Al-C 試料ではプレート表面に見られた黒い付着物から V, Al, Fe, O が検出され、一部 C が検出された。V-C 試料では V, Fe, O が検出され、一部 C が検出された。

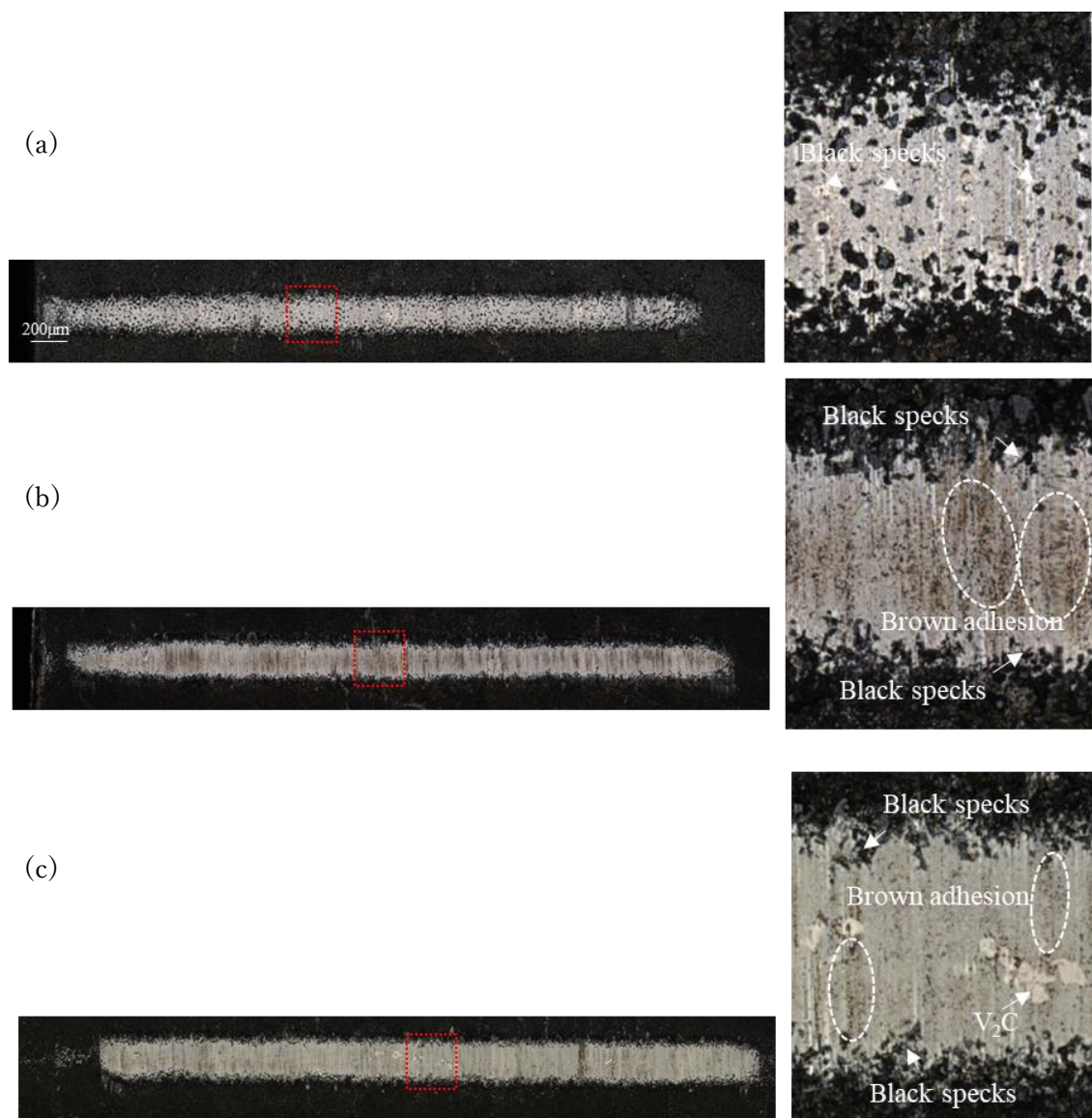


Fig. 5-4 Wear surface of V-Al-C sample pin (a) 375 s, (b) 450 s, (c) 600 s.

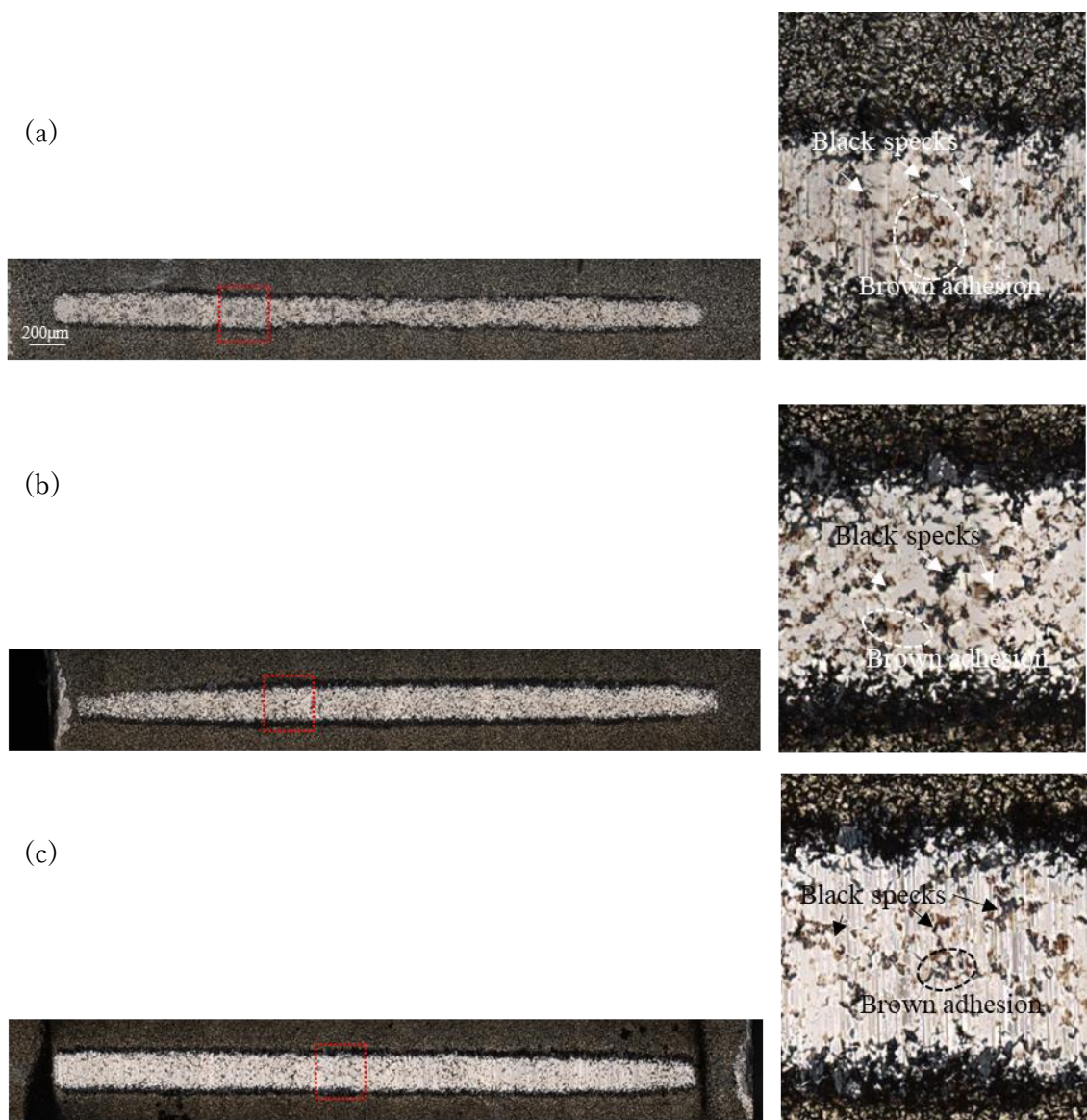


Fig. 5-5 Wear surface of V-C sample pin (a) 375 s, (b) 450 s, (c) 600 s.

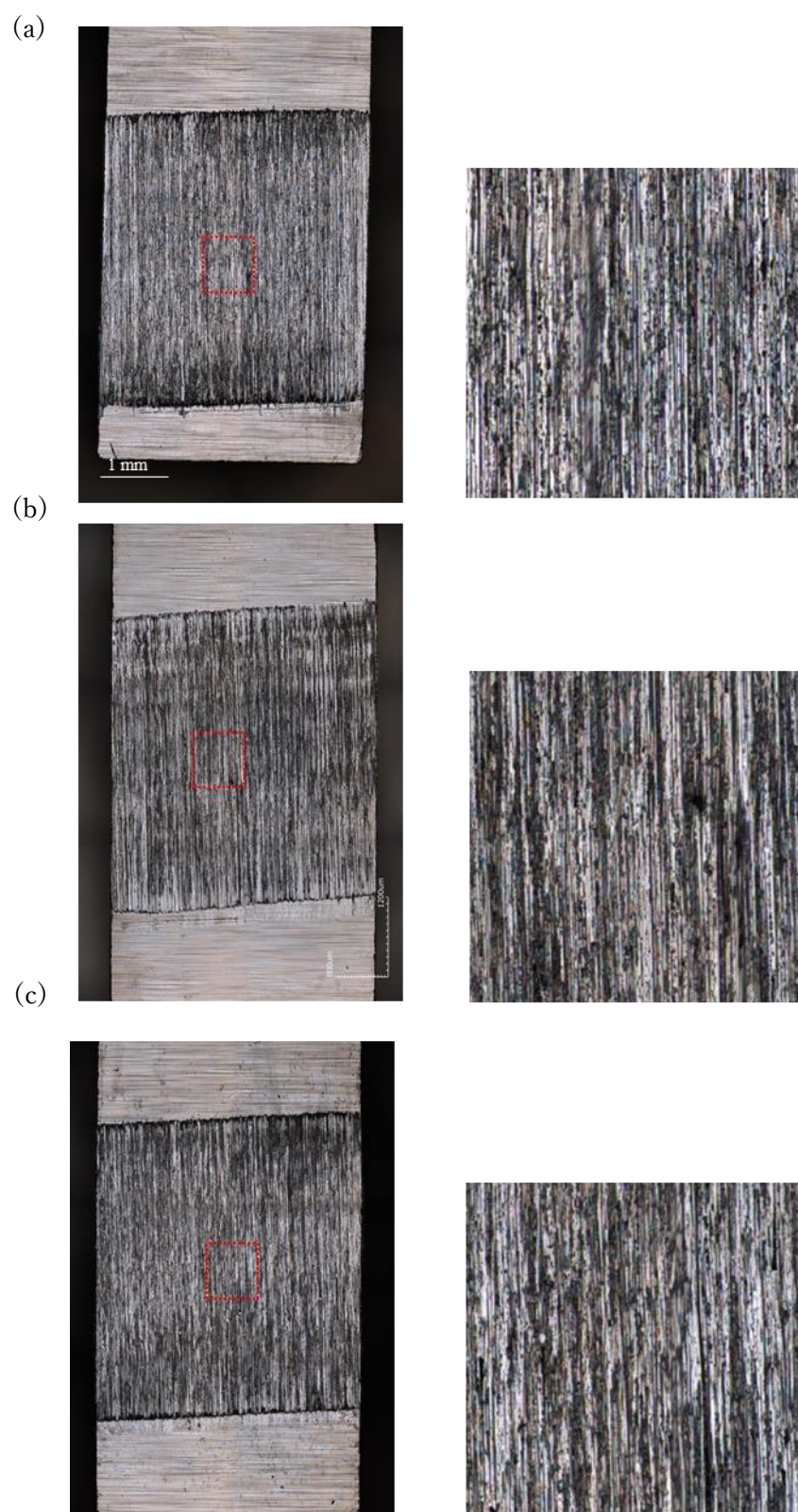


Fig. 5-6 Wear surface of V-Al-C sample plate (a) 375 s, (b) 450 s, (c)600 s.

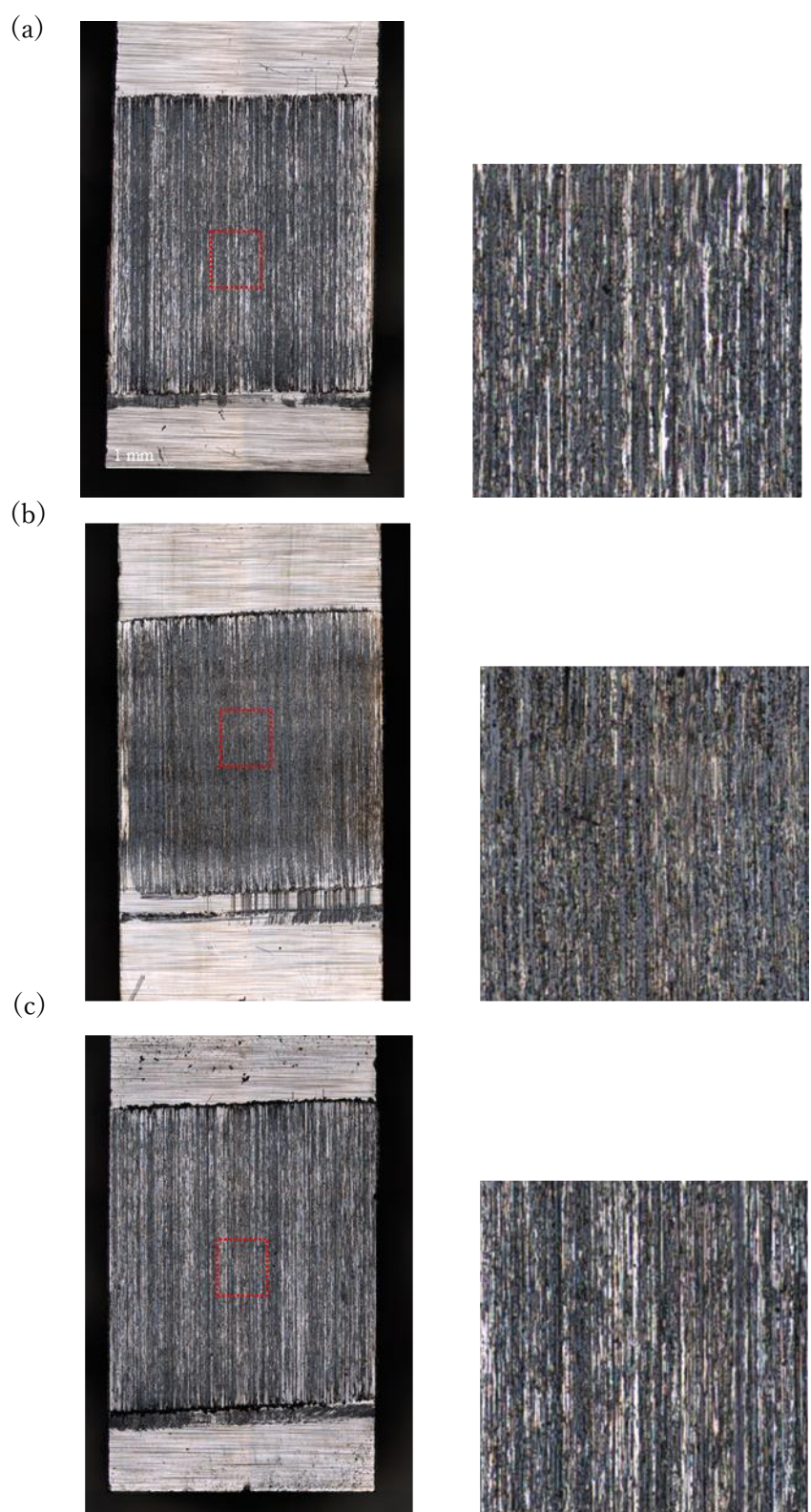


Fig. 5-7 Wear surface of V-C sample plate (a) 375 s, (b) 450 s, (c) 600 s.

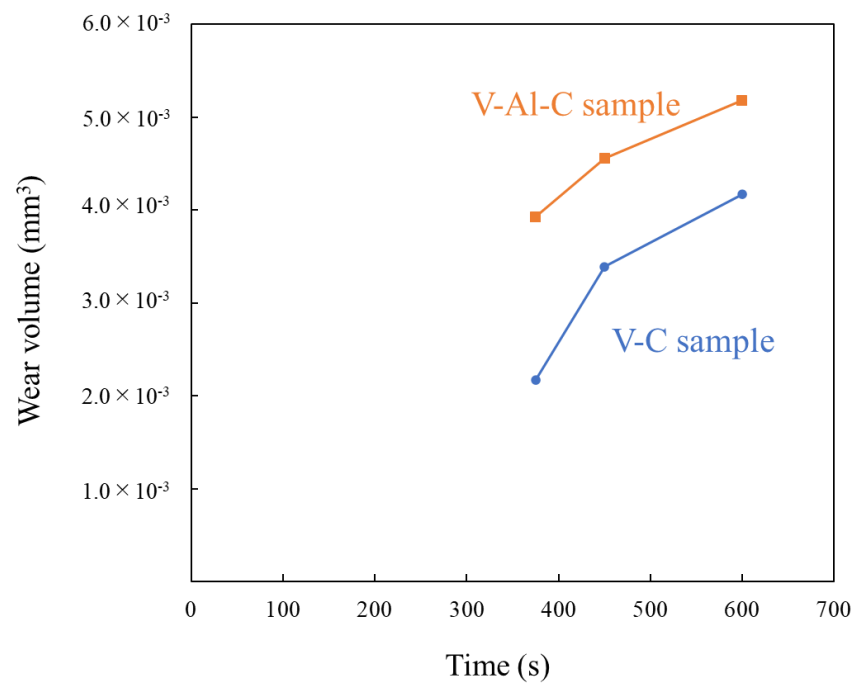


Fig. 5-8 Wear volume of the V-C and V-Al-C sample.

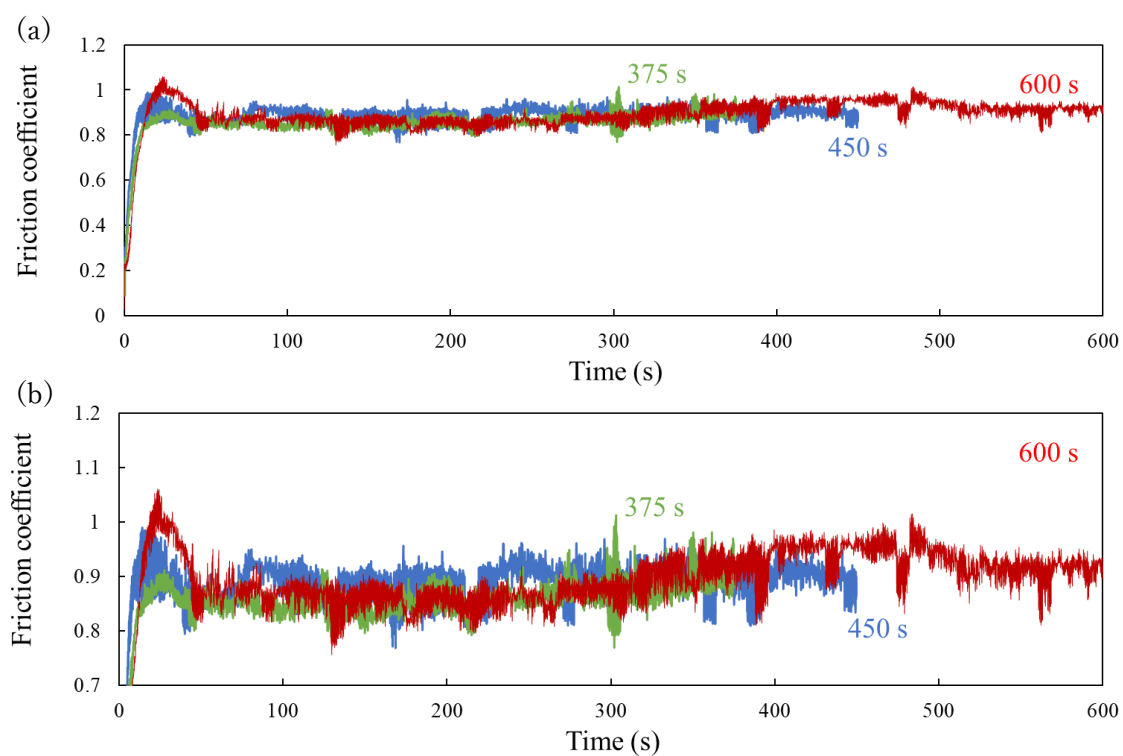


Fig. 5-9 Friction coefficient of the V-Al-C sample (a) small scale, (b) large scale.

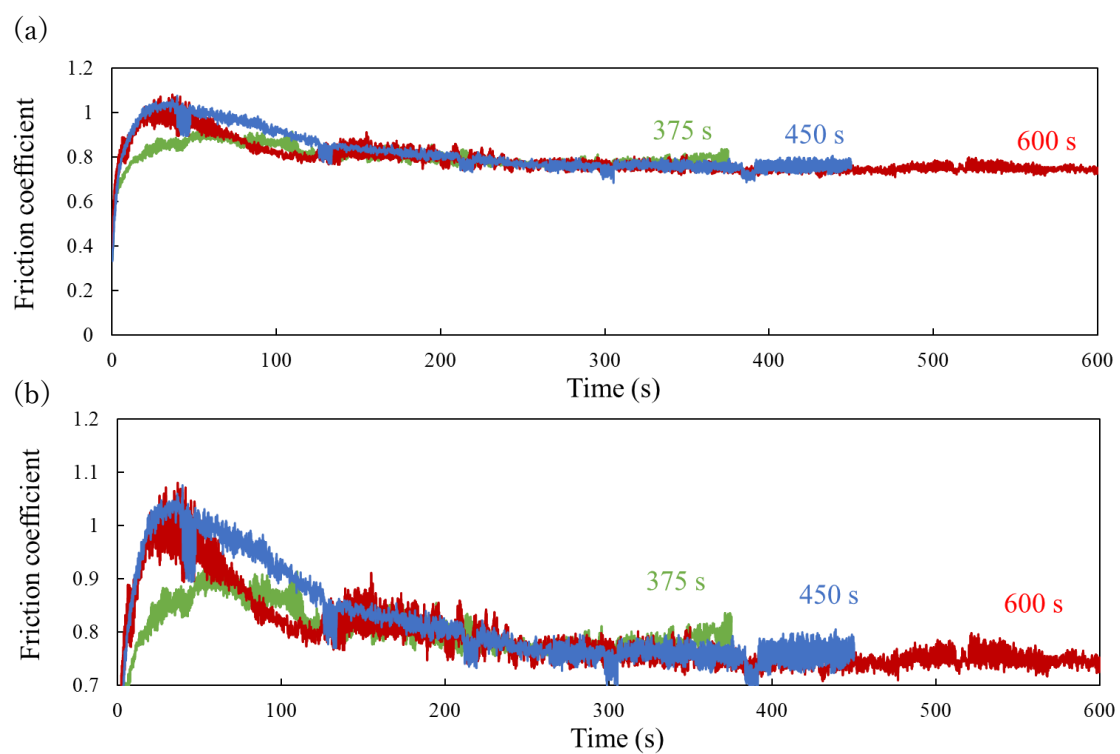


Fig. 5-10 Friction coefficient of the V-C sample (a) small scale, (b) large scale.

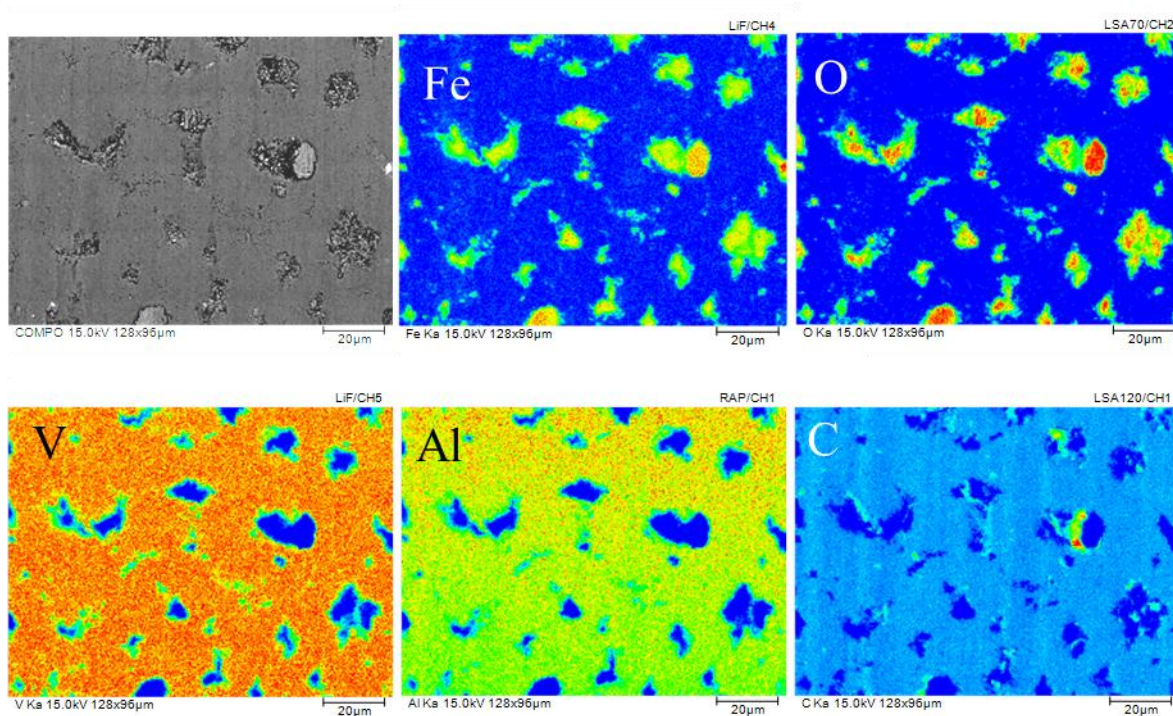
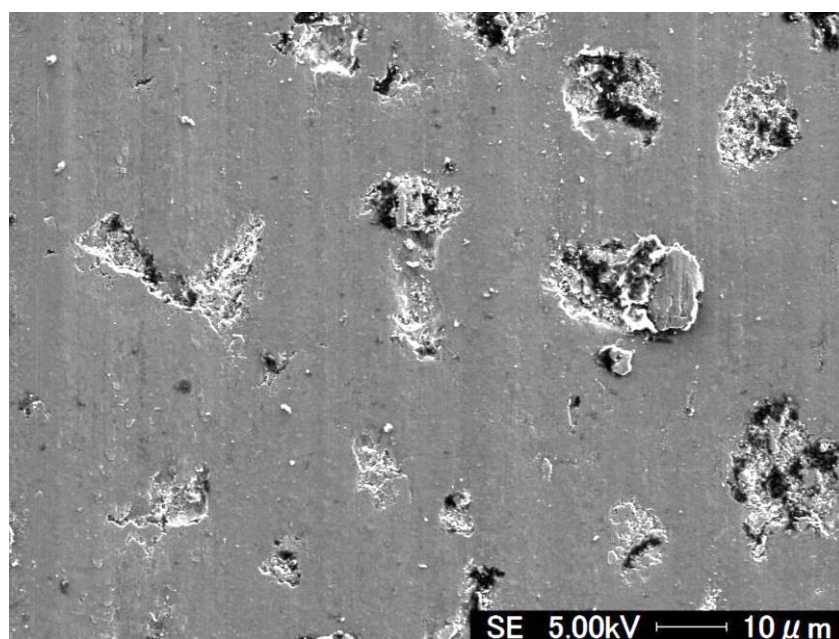


Fig. 5-11 Wear surface of V-Al-C sample pin in 375 s and element mapping.

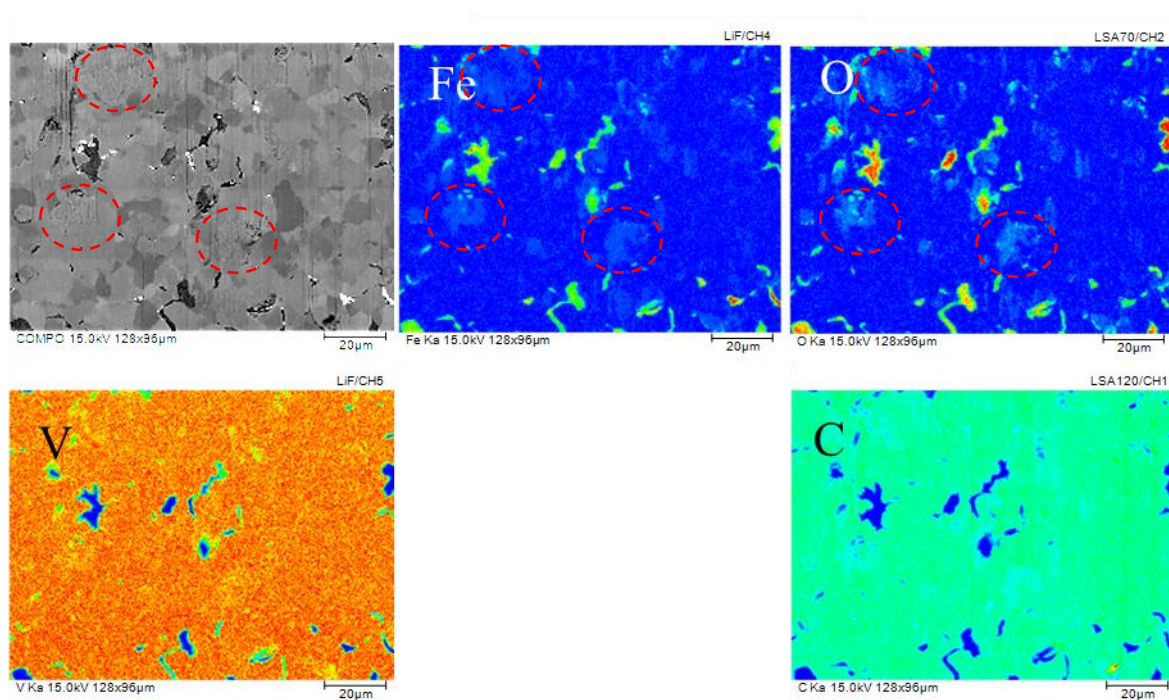
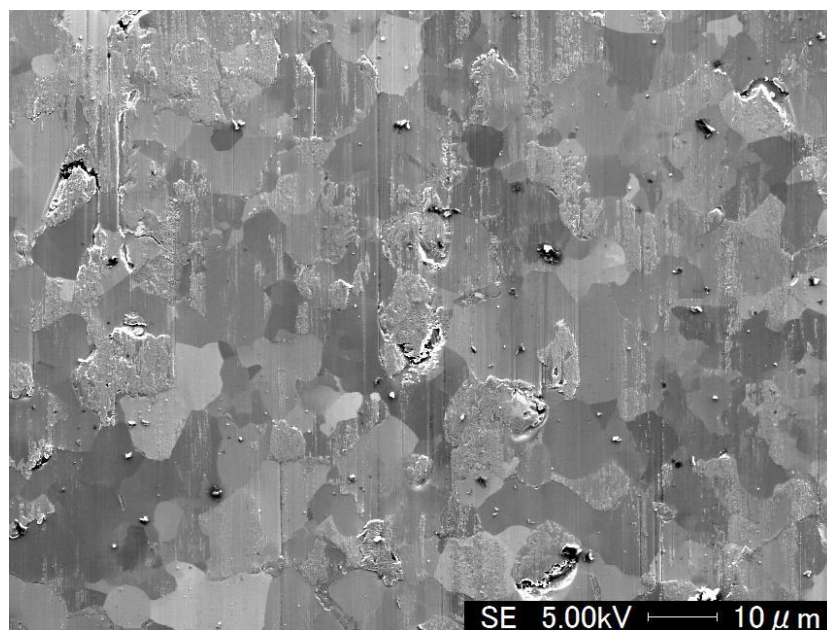


Fig. 5-12 Wear surface of V-C sample pin in 375 s and element mapping.

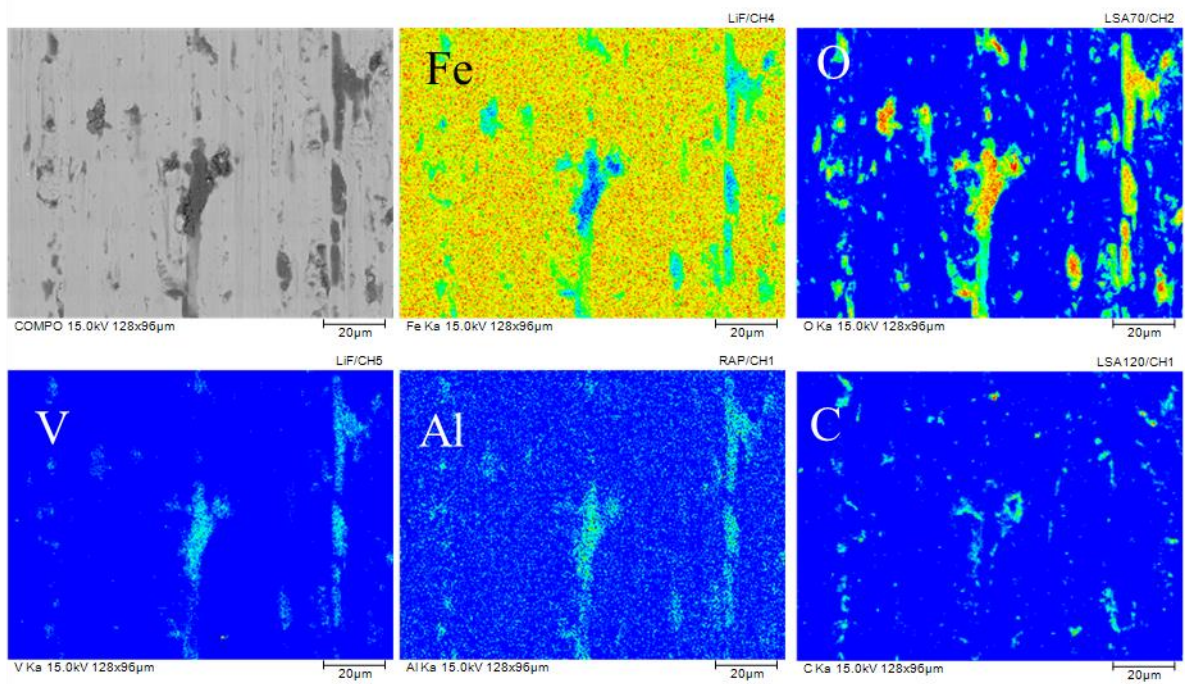
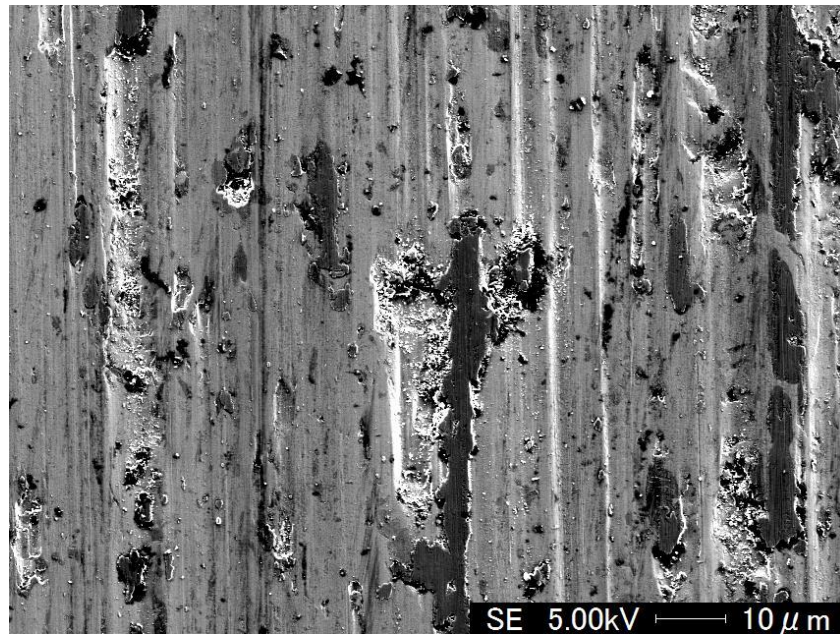


Fig. 5-13 Wear surface of V-Al-C sample plate in 375 s and element mapping.

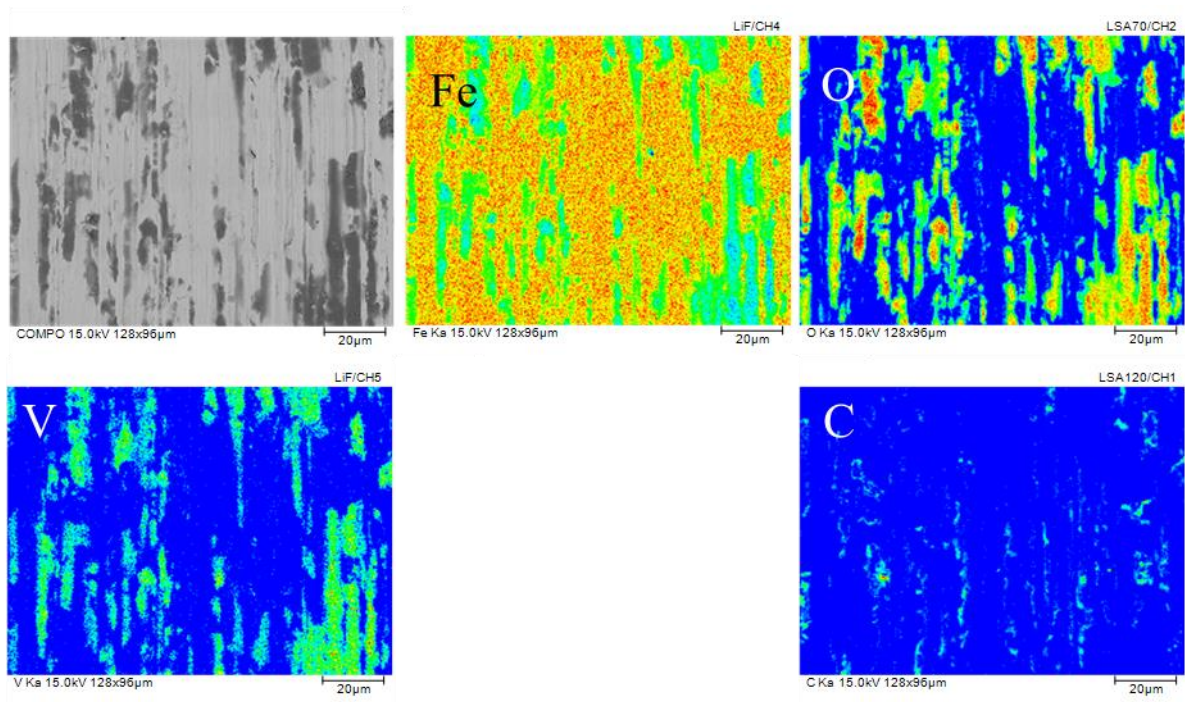
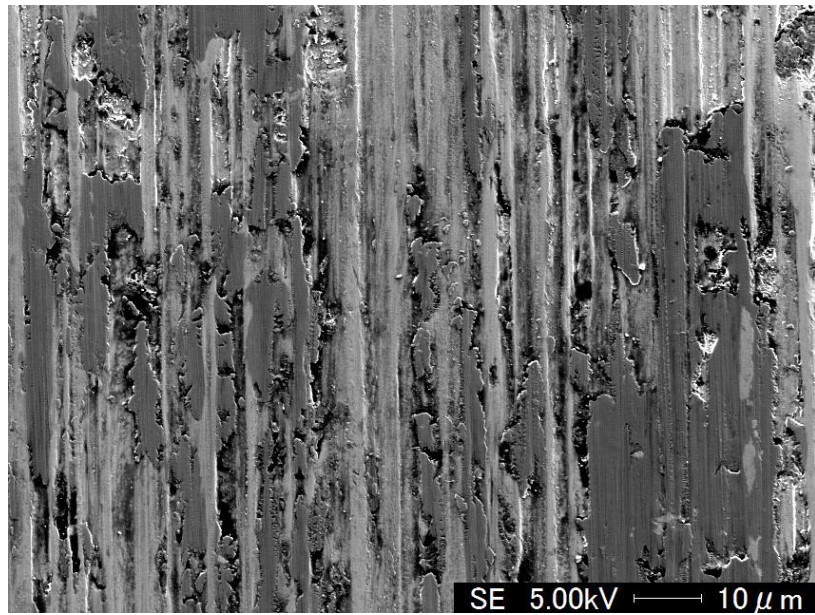


Fig. 5-14 Wear surface of V-C sample plate in 375 s and element mapping.

### 5.3.3 摩耗断面と摩耗粉観察

Figs. 5-11, 5-12 で観察した各試料のピン摩耗面の断面を Figs. 5-15, 5-16 に示す。どちらのピン表面にも  $V_2AlC$  および  $V_2C$  のコーティングは残存しており、数十～百 nm の厚さの表面酸化物が観察された。また、Figs. 5-13, 5-14 で観察した各試料のプレート摩耗面の断面を Figs. 5-17, 5-18 に示す。V-Al-C 試料では最大厚さ約数百 nm の V, Al および Fe を含む酸化物が検出された。V-C 試料では最大厚さ約 1  $\mu m$  の V と Fe を含む酸化物が検出された。

次に、375 s 後の摩耗試験後の摩耗粉を採取し、観察と分析を行った。V-Al-C 試料の摩耗粉を Fig. 5-19, 5-20、V-C 試料の摩耗粉を Fig. 5-21, 5-22 に示す。V-Al-C 試料の摩耗粉は Fig. 5-19 (a) に示すように褐色部が多く、Fig. 5-19 (b) の赤丸部に示すように一部球状の粒子になっており、Fe と O が検出された。摩耗粉中には Fig. 5-20 に示すような 20  $\mu m$  以上の摩耗粉も存在しており、この摩耗粉からは V, Al, C が主に検出され、一部 Fe や O も見られた。V-C 試料の摩耗粉は Fig. 5-21 (a) に示すように V-Al-C 試料の摩耗粉に比べて黒色部が多くなっていた。また、Fig. 5-21 (b) の赤丸部のように球状の粒子が多数見られ、Fe と O が検出された。摩耗粉中には Fig. 5-22 に示すように約 5  $\mu m$  以上の摩耗粉も存在しており、この摩耗粉からは V, C および Fe, O が検出された。

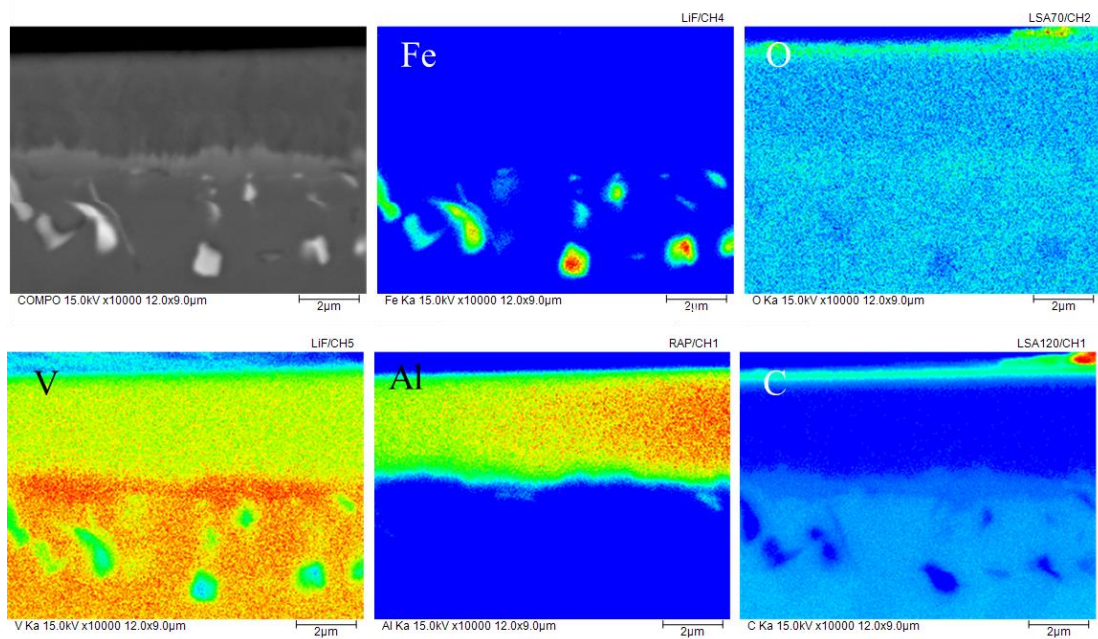


Fig. 5-15 Cross-sectional wear surface of V-Al-C sample pin in 375 s and element mapping.

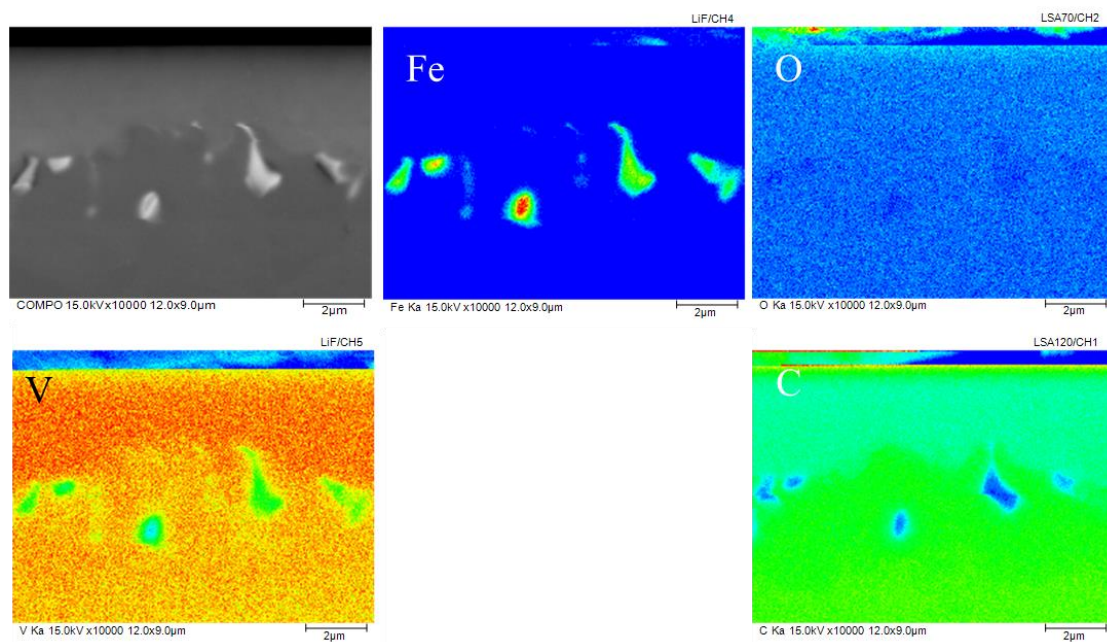


Fig. 5-16 Cross-sectional wear surface of V-C sample pin in 375 s and element mapping.

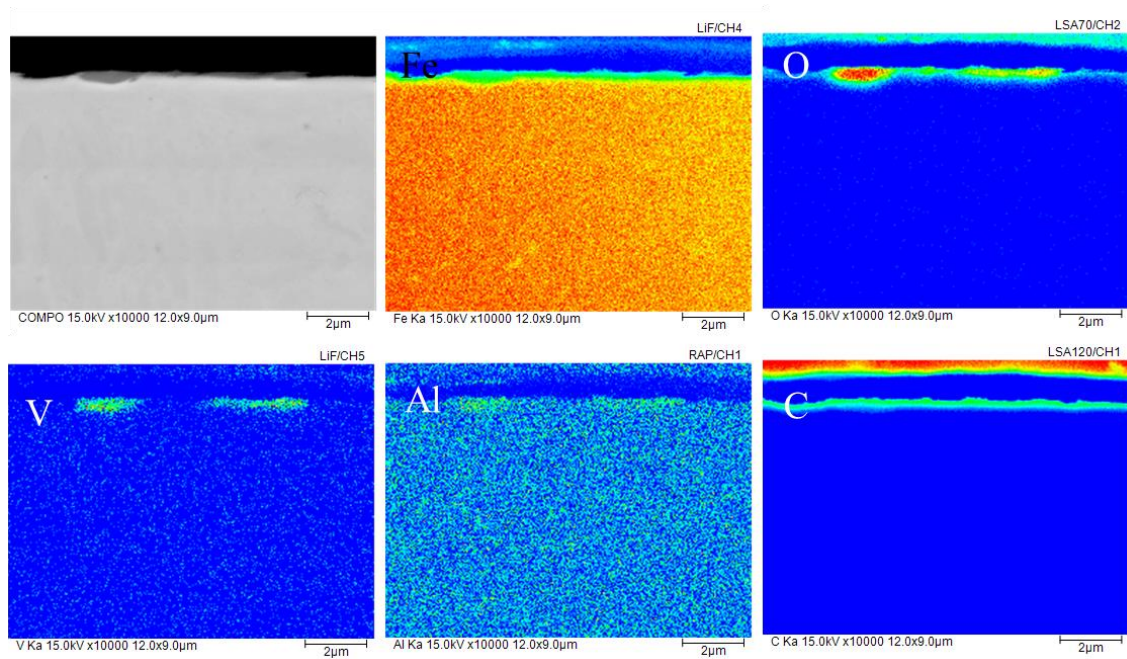


Fig. 5-17 Cross-sectional wear surface of V-Al-C sample plate in 375 s and element mapping.

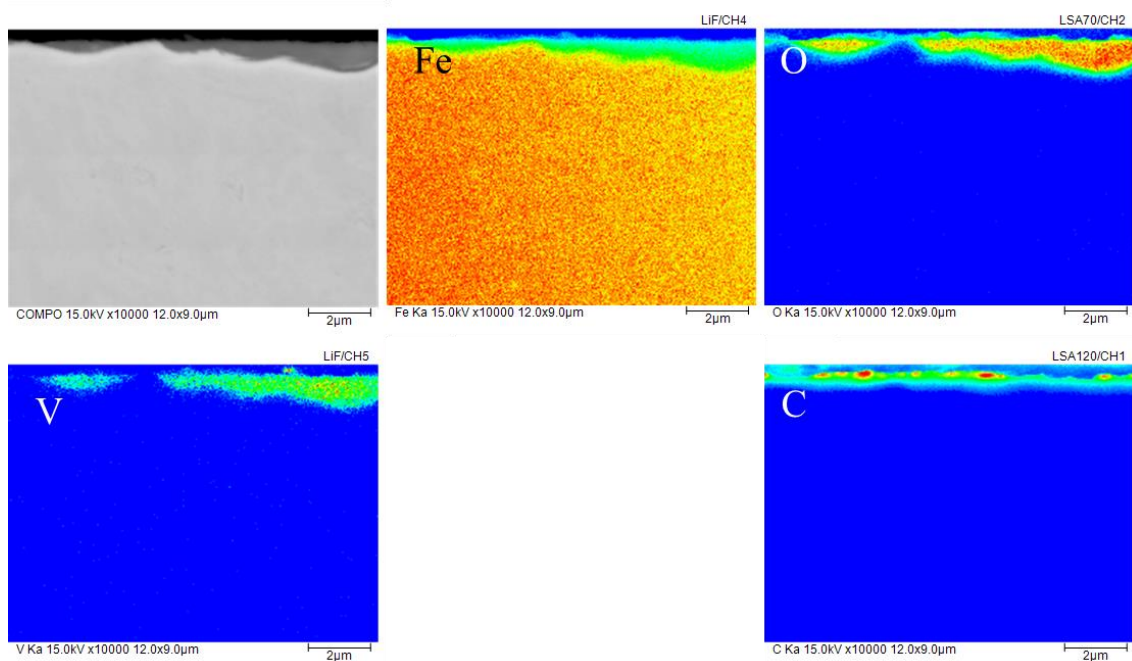


Fig. 5-18 Cross-sectional wear surface of V-C sample plate in 375 s and element mapping.

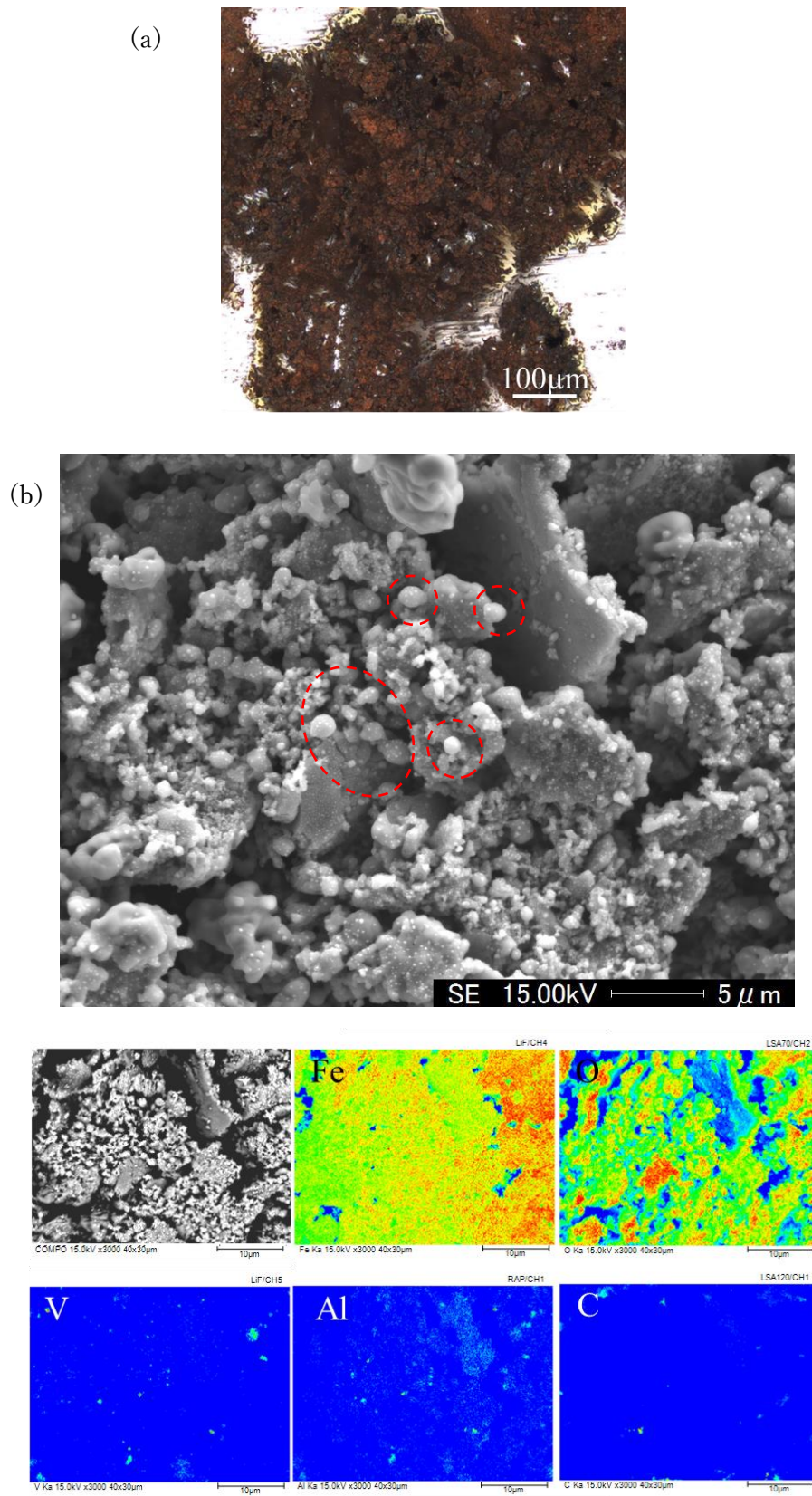


Fig. 5-19 Wear debris of V-Al-C sample in 375 s. (a) Macro observation and (b) element mapping.

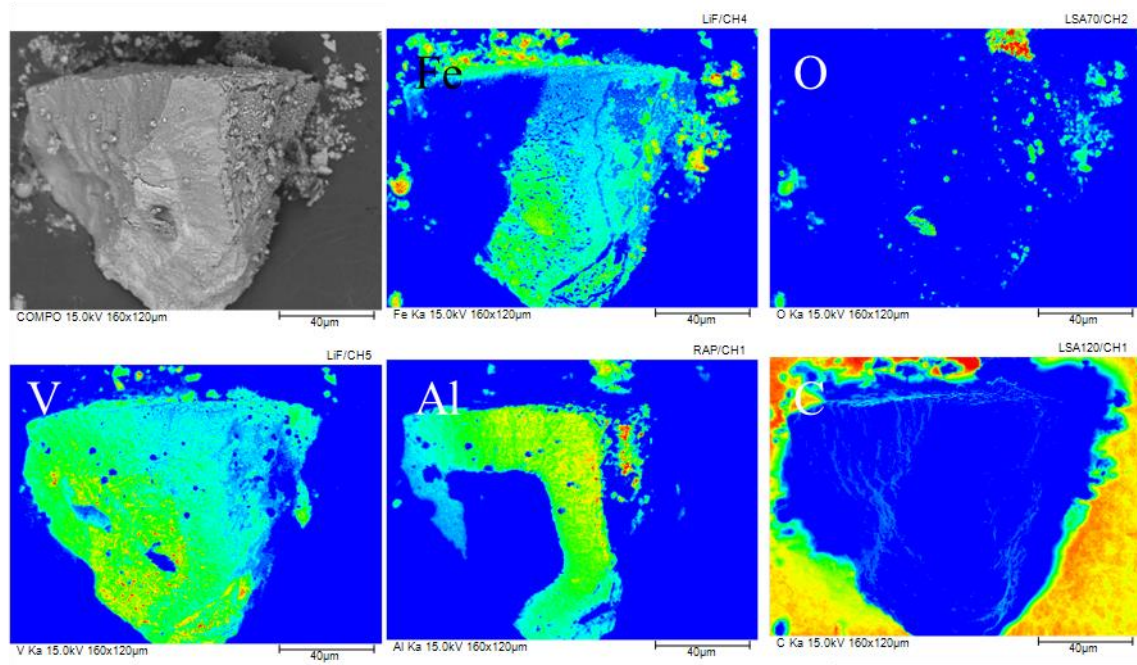
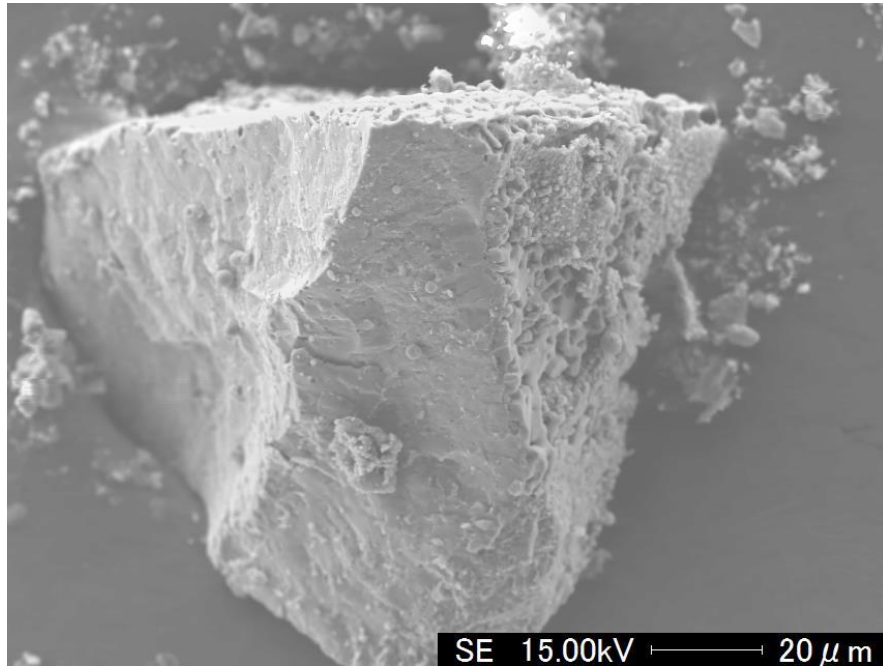


Fig. 5-20 Wear debris of  $V_2AlC$  particle in total wear debris of V-Al-C sample in 375. s.

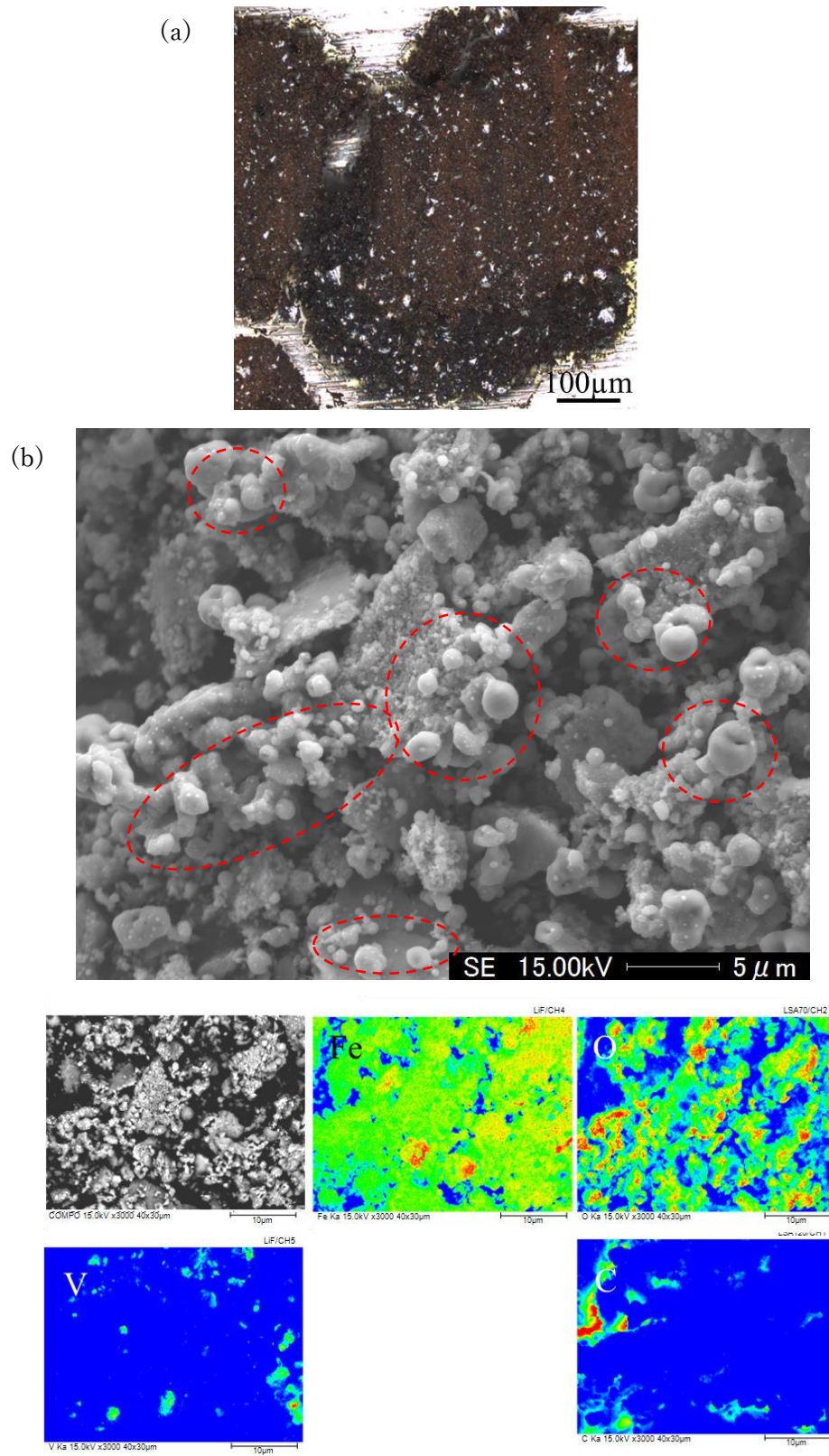


Fig. 5-21 Wear debris of V-C sample in 375 s. (a) Macro observation and (b) element mapping.

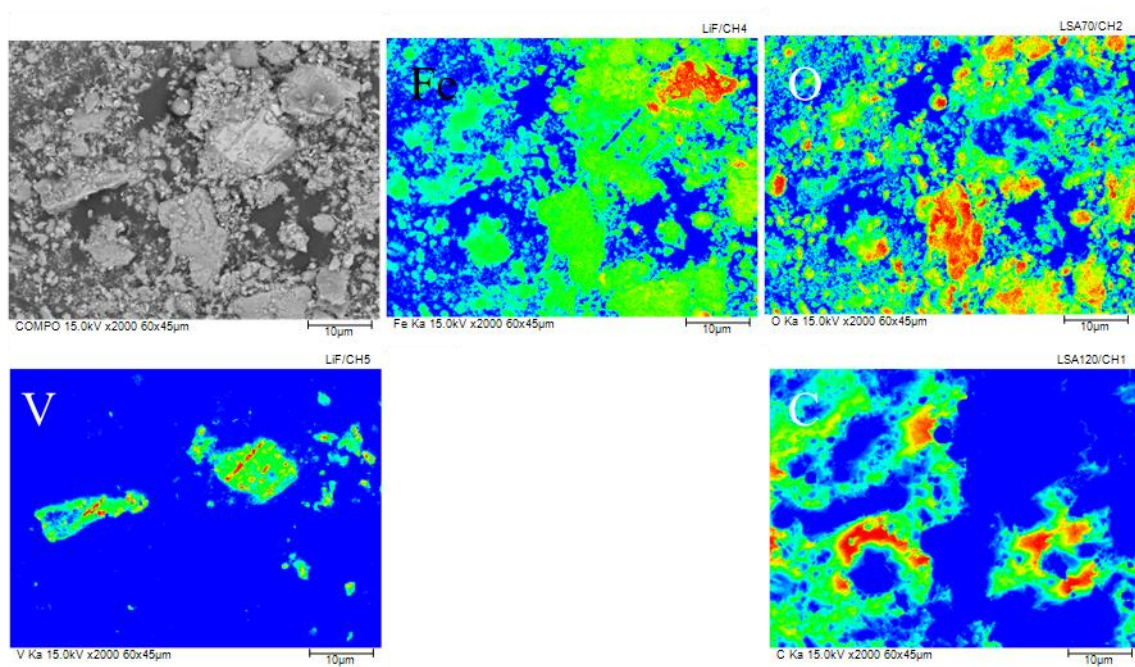
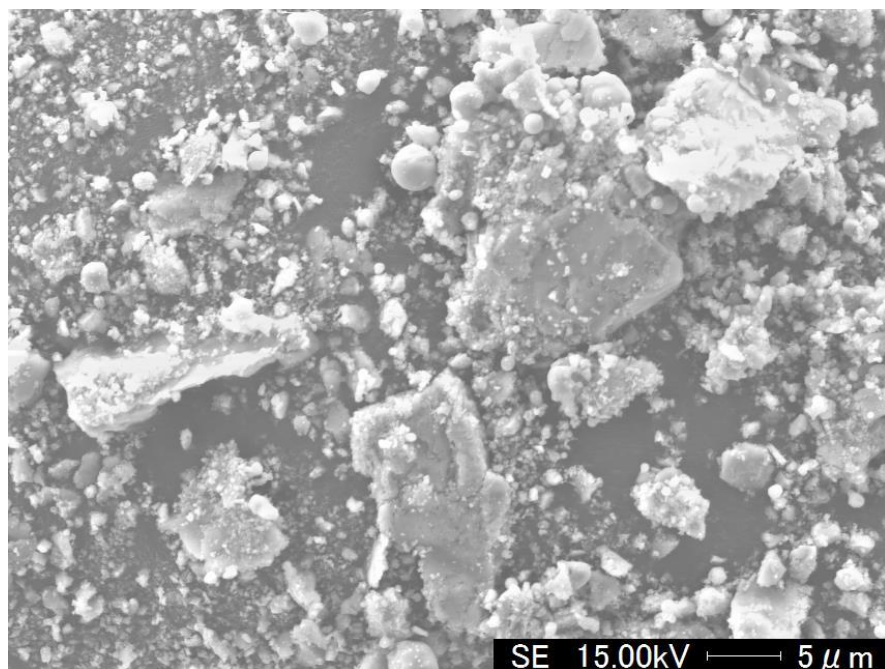


Fig. 5-22 Wear debris of  $V_2C$  particle in total wear debris of V-C sample in 375 s.

## 5.4 考察

V<sub>2</sub>C および V<sub>2</sub>AlC コーティングの摩耗試験の結果、V<sub>2</sub>AlC の方が摩耗体積は多くなった。一方、450 s から 600 s の摩耗体積の増加量は変わらないことから、375 s までの摩耗挙動の違いが摩耗体積の違いになったと考えられる。Figs. 5-4, 5-5 より 375 s 後の摩耗面は V-Al-C 試料は黒い斑点部分、V-C 試料は黒い斑点部分と茶色の付着物が見られた。黒い斑点部分は Fig. 5-20, 5-22 に示すように V<sub>2</sub>AlC は約 20 μm、V<sub>2</sub>C は約 5 μm と各コーティングの摩耗粉のサイズとほぼ同じであることから、セラミックスが脆性破壊しそれにより摩耗が進行したことが考えられる。黒い斑点部には、どちらの試料でも Fe と O が顕著に検出されていることから、脆性破壊した箇所にプレート由来の酸化鉄が埋まったものと考えられる。

摩耗によるセラミックスの脆性破壊について考察する。摩耗表面は平滑に見える固体表面でも凹凸があり、実際に接触を支える面積は Fig. 5-23 に示すように突起先端の変形した面積の総和である真実接触面積であり、マクロ的視点から見たみかけの接触面積に比べて非常に小さい。真実接触面積  $A(m^2)$  は

$$A = \frac{W}{H_V} \quad (5-1)$$

で表すことができる<sup>6), 7)</sup>。ここで  $W$  は荷重(N)、 $H_V$  は軟らかい方の材料のビッカース硬さ(Pa)である。みかけの接触面積に比べて真実接触面積は小さく、セラミックスは脆性材料であるため機械的要因でセラミックスの亀裂が伝播しての摩耗が進行する。また、真実接触面積部の摩擦で発生する温度(閃光温度)は金属同士の場合、1000°Cまで達すると言われている<sup>8)</sup>。従って、金属に比べて熱伝導率が小さいセラミックス場合、閃光温度は金属同士よりもさらに高温になり、熱的要因でもセラミックスの摩耗は進行する<sup>9)</sup>。

第 1 章で述べたようにセラミックス同士の摩耗について足立らは無次元パラメータであ

る機械的な摩耗の過酷さ( $S_{c,m}$ )と熱的な摩耗の過酷さ( $S_{c,t}$ )によって、摩耗量が増大することを報告しており<sup>10), 11)</sup>、それぞれのパラメータは

$$S_{c,m} = \frac{(1+10\mu)P_{\max}\sqrt{d}}{K_{IC}} \quad (5-2)$$

$$S_{c,t} = \frac{\gamma\mu}{\Delta T_S} \sqrt{\frac{vWH_v}{k\rho c}} \quad (5-3)$$

で表せる。また、衝撃抵抗値 $\Delta T_S$ は

$$\Delta T_S = \frac{\sigma(1-\nu)}{\alpha E} \quad (5-4)$$

で表せる<sup>12)</sup>。今回の実験結果および参考文献から算出したこれらの各値を Table 5-4 に示す。閃光温度の測定や計算については様々な議論があり、その値の測定や導出は非常に困難である<sup>23)</sup>。宇佐美らによると Fig. 5-25 に示すようにセラミックスと炭素鋼の摩耗試験で見られた球状の摩耗粉の存在は摩耗面が摩耗粉の溶融状態に達したためであると報告している<sup>9)</sup>。本実験でも Fe と O からなる球状の粒子が多数見られたことから、どちらのコーティングでも Fe の融点である 1536°C 以上になっていたことが考えられる。そこで、熱膨張率  $\alpha$  は、1536°C の値を用いた。また、高温の比熱  $c$  は報告されていなかったため、どちらも 727°C の値とした。さらに亀裂長さ  $d$  は材料の平均粒径の 1/2 で表せることから<sup>11)</sup>、 $V_2C$  の平均粒径を Fig. 5-12 に示す摩耗面から観察した結果から約 10  $\mu\text{m}$ 、 $V_2AlC$  の平均粒径は Fig. 5-24 の TEM 断面観察像から約 0.5  $\mu\text{m}$  とした。 $V_2C$  の強度および熱伝導率は報告されていないため、強度、 $\sigma$  および熱伝導率、 $k$  は VC の値を用いた。これらの値を (5-2) 式および (5-3) 式から計算すると  $S_{c,m}$  について  $V_2AlC$  は 3.24、 $V_2C$  は 9.55、 $S_{c,t}$  について  $V_2AlC$  は  $4.85 \times 10^{-3}$ 、 $V_2C$  は  $2.31 \times 10^{-2}$  となり本実験条件では機械的にも熱的にも  $V_2C$  の方が摩耗は過酷

となった。一方、実験結果からは  $V_2C$  がより摩耗体積は小さかった。このような結果となった理由は(5-2)式および(5-3)式はセラミックス同士の摩耗を前提とした式であるため、セラミックスと金属の摩耗について考える必要がある。

曾田らはセラミックスと炭素鋼の摩耗試験において、閃光温度が高くなるにつれ鉄や鉄酸化物のセラミックスへの移着層が生じ、この移着層によってセラミックスの摩耗が減少することを報告している<sup>25)</sup>。また、セラミックスの熱伝導率が低い場合には、閃光温度は高くなり、炭素鋼の摩耗粉は褐色から黒色主体の摩耗粉へと変化することを報告している。Figs. 5-19, 5-21 の摩耗粉から V-C 試料の方が球状粒子の数が多く、黒色の摩耗粉が多く観察された。 $V_2C$  の熱伝導率は報告されていないが VC が約  $15 \text{ W/Km}^{21)}$ 、 $V_2AlC$  が約  $45 \text{ W/Km}^{22)}$ であることから  $V_2AlC$  に比べて  $V_2C$  の方が閃光温度は高くなっていたことが考えられる。Figs. 5-4, 5-5 より V-C 試料にのみ、375 s 後の摩耗面に茶色の付着物が見られた。V-C 試料に見られた茶色の付着物は Fig. 5-12 の EPMA 分析の結果から炭素鋼由来の移着層(FeO)と考えられる。摩耗初期の移着層をさらに調査するために Figs. 5-26, 5-27 に各試料を 1 往復だけ試験した後の各摩耗表面の SEM 結果を示す。これより、摩耗初期のコーティング表面の炭素鋼由来の移着層は  $V_2AlC$  に比べて、 $V_2C$  でより大きいことがわかる。この結果は、375 s までの摩耗では、 $V_2C$  では炭素鋼由来の移着層が多く、セラミックスの摩耗が緩和された結果、摩耗量が減少したことが考えられる。また、摩耗が進行すると摩耗面積が大きくなり面圧がすることとなるため、450 s から 600 s の摩耗体積はどちらの試料も減少したと考える。セラミックスと金属間の摩擦係数は主に金属側で発生するせん断力に依存し、閃光温度が高いほどせん断抵抗は低くなることが報告されていることから<sup>9)</sup>、閃光温度が高かったと考えられる  $V_2C$  の方が摩擦係数も低くなったと考えられる。

なお、第 1 章で述べたように、これまで報告されている MAX 相の摩耗量や摩擦係数の低減は、環境温度が  $600^\circ\text{C}$  以上の試験<sup>1)</sup>や摺動速度が 20 または  $60 \text{ m/s}$  の試験<sup>2)</sup>での結果であり、これらは摺動面にコーティング由来の酸化物が形成したためであることが報告されて

いる。今回の試験条件では環境温度が 100°Cで摺動速度は 33.3 mm/s であり、摩耗粉のサイズから摩耗に寄与すると考えられるサイズのコーティング由来の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などの酸化物の形成は認められなかったため、摩耗体積は  $\text{V}_2\text{AlC}$  の物性値に依存して大きくなったと考える。

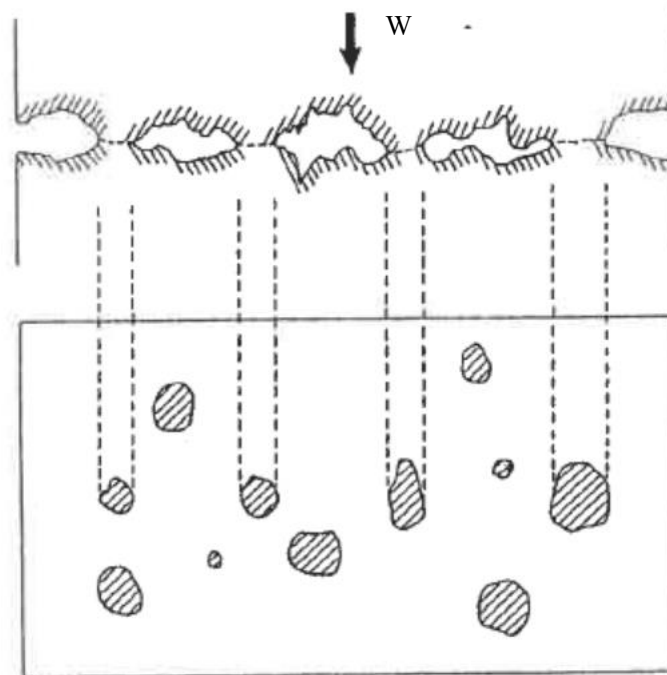


Fig. 5-23 Model of real contact area<sup>6)</sup>.

Table 5-4 Values of each parameter used for calculation of  $S_{c,m}$  and  $S_{c,t}$ .

| parameter             |                              | V <sub>2</sub> C     | V <sub>2</sub> AlC   | Ref.      |
|-----------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| $\mu$                 |                              | 0.8                  | 0.9                  | This work |
| $P_{\max}$            | MPa                          | 474.5                | 474.5                | This work |
| d                     | m                            | $5.0 \times 10^{-6}$ | $3.0 \times 10^{-7}$ | This work |
| $K_{IC}$              | MPa $\cdot$ m <sup>1/2</sup> | 1                    | 0.8                  | 13), 14)  |
| $\sigma$              | MPa                          | 607                  | 604                  | 15), 16)  |
| $\nu$                 |                              | 0.31                 | 0.23                 | 17), 18)  |
| $\alpha$              |                              | $6.7 \times 10^{-5}$ | $3.2 \times 10^{-5}$ | 19), 20)  |
| E                     | MPa                          | $3.6 \times 10^5$    | $2.5 \times 10^5$    | This work |
| $\gamma$              |                              | 0.5                  | 0.5                  | 11)       |
| $v$                   | m/s                          | 0.033                | 0.033                | This work |
| W                     | N                            | 29.4                 | 29.4                 | This work |
| $H_{v \text{ plate}}$ | Pa                           | $5.5 \times 10^7$    | $5.5 \times 10^7$    | This work |
| k                     | W/K $\cdot$ m                | 15                   | 45                   | 21), 22)  |
| $\rho$                | g/m <sup>3</sup>             | $5.47 \times 10^6$   | $4.03 \times 10^6$   | 23), 24)  |
| c                     | J/g $\cdot$ K                | 0.658                | 0.709                | 25), 26)  |

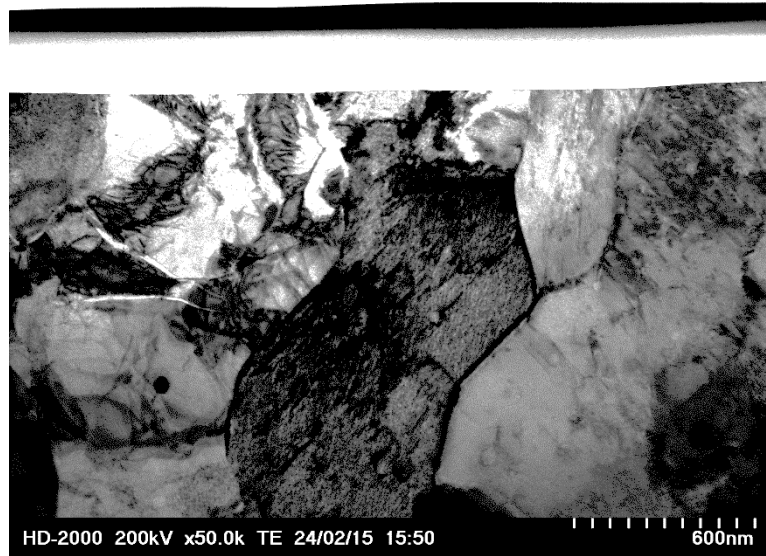


Fig. 5-24 Cross-sectional surface of V-Al-C sample pin.

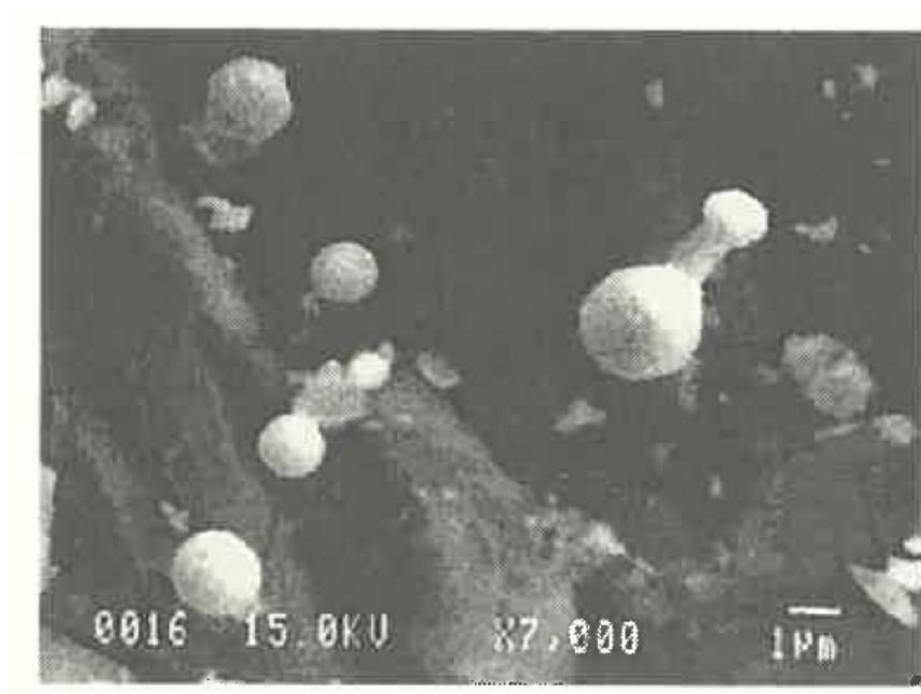


Fig. 5-25 Spherical wear debris<sup>9)</sup>.

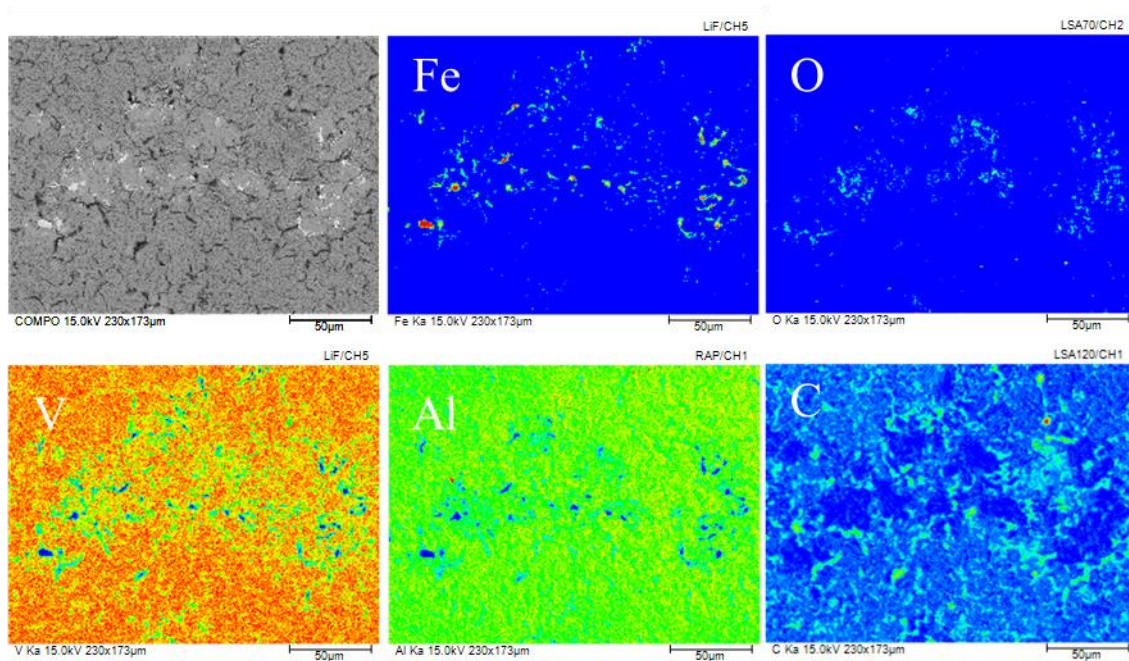


Fig. 5-26 Wear surface and element mapping of V-Al-C sample pin after one round trip wear test.

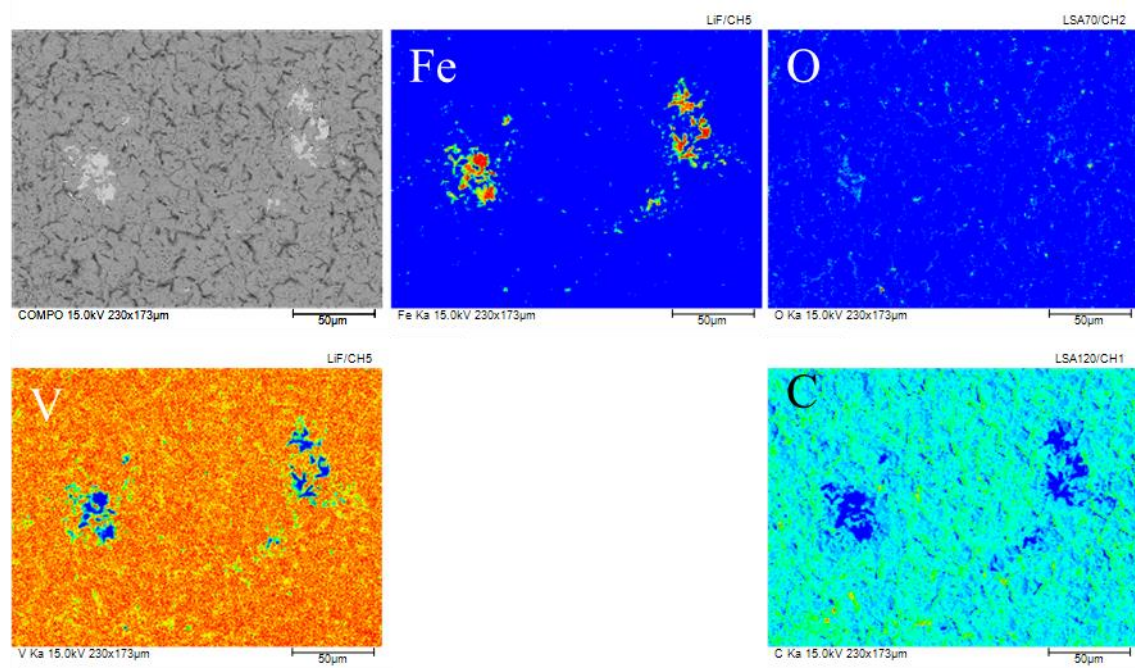


Fig. 5-27 Wear surface and element mapping of V-C sample pin after one round trip wear test.

## 5.5 結論

本研究では粉末バック法を用いて形成させた V-C および V-Al-C 試料についての耐摩耗特性を調査した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- ・ V-C 試料と比較し、V-Al-C 試料の摩擦係数は高く、摩耗体積も多くなった。
- ・ 熱伝導率の違いによって閃光温度が  $V_2C$  の方が大きかったため、プレート側の移着層がコーティング表面に形成し摩耗が緩和されたことにより  $V_2C$  の摩耗体積が減少したと考えられる。また、閃光温度が高くプレート側のせん断抵抗が小さくなったため、 $V_2C$  の方が摩擦係数は低くなったと考えられる。
- ・ より耐摩耗性が高いと期待された MAX 相コーティングは今回の摩耗試験条件下では、一般的な耐摩耗性コーティングである V 炭化物より耐摩耗性は低かった。より高温または早い摺動速度では表面に形成される  $Al_2O_3$  によって耐摩耗性が向上する可能性があるが、今回の実験では見られなかった。

## 参考文献

- 1) S. Wang, J. Ma, S. Zhu, J. Cheng, Z. Qiao, and J. Yang, W. Liu, *Materials and Design*, 67, (2015), 188.
- 2) H. Zhai, Z. Huang, Y. Zhou, Z. Zhang, S. Li, and Y. Wang, *Materials Science Forum Vols*, 475, (2005), 1251.
- 3) H. Zou, J. Zhang, L. Ren, W. Wang, F. Zhang, and Z. Fu, *Journal of the European Ceramics Society*, 44, (2024), 1421.
- 4) Z. Wang, H. Kang, R. Chen, P. Ke, and A. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 781, (2019), 186.
- 5) C. Du, C. Wang, H. Liang, L. Xue, Y. Xue, Z. Wang, X. Wang, and H. Yu, *Journal of the European Ceramics Society*, 43, (2023), 7341.
- 6) 笹田直 著, 摩耗, 株式会社養賢堂, (2008).
- 7) 橋本巨 著, 基礎から学ぶトライボロジー, 森北出版株式会社, (2006).
- 8) 山本雄二 鎌田楨宏 共著, トライボロジー, 理工学社, (1998).
- 9) 社団法人 日本トライボロジー学会 編集, セラミックスのトライボロジー, 株式会社養賢堂, (2003).
- 10) 足立幸志, 加藤康司, 陳寧, 日本機械学会論文集(C 編), 63, 609, (1997), 1718.
- 11) 足立幸志, 加藤康司, 陳寧, 日本機械学会論文集(C 編), 63, 611, (1997), 2448.
- 12) 李敬鋒, 川崎亮, 解子章, 渡辺龍三, 日本金属学会誌, 55, 4, (1991), 466.
- 13) X. Cai, Y. Xu, M. Liu, and J. Yang, *Surface & Coatings Technology*, 382, (2020), 125148.
- 14) Z. Wang, H. Kang, R. Chen, P. Ke, and A. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 781, (2019), 186.
- 15) M. Baucchio, *ASM Engineered Material Reference Book*, Second Edition, ASM International, (1994).
- 16) H. Zou, J. Zhang, L. Ren, W. Wang, F. Zhang, and Z. Fu, *Journal of the European Ceramic Society*, 44, (2024), 1421.
- 17) X. Chong, Y. Jiang, R. Zhou, and J. Feng, *The Royal Society of Chemistry*, 4, (2014), 44959.
- 18) A. Azzouz-Rached, H. Rached, I. Ouadha, D. Rached, and A. Reggad, *Materials Chemistry and Physics*, 260, (2021), 124189.
- 19) S. R. Kulkarni, M. Merlini, N. Phatak, S. K. Saxena, G. Artioli, S. Gupta, and M. W. Barsoum: *Journal of the American Ceramic Society*, 90, (2007), 3013.
- 20) E. K. Storms, and C. P. Kempter: *The Journal of Chemical Physics*, 42, (1965), 2043.
- 21) J. D. Hettinger, S. E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, and M. W. Barsoum, *PHYSICAL REVIEW B*, 72, (2005), 115120.
- 22) X. Liang, H. Wang, and C. Wang, *Acta Materialia*, 216, (2021), 117160.

- 23) M. T. Agne, and M. W. Barsoum, *Journal of Alloys and Compounds*, 665, (2016), 218.
- 24) 木村好次, 岡部平八郎 共著, トライボロジー概論, 株式会社養賢堂, (2003).
- 25) 曾田範宗, 森正緑, 潤滑, 31, (1986), 245.

## 第 6 章 総括

本研究ではチェーンの耐摩耗性向上を目的として、 $V_2AlC$  コーティングの粉末パック法を用いた成膜法を検討するとともに形成させた  $V_2AlC$  コーティングの耐摩耗性を評価することを目的として、研究を行った。本研究では、はじめに粉末パック法を用いたバナジウムおよびアルミニウムを含む炭化物膜の形成とそのメカニズムをそれぞれ検討した。次にこれらの研究で得られた炭化物形成手法を組み合わせることにより、粉末パック法を用いた  $V_2AlC$  の成膜を試みるとともに、その形成メカニズムを明らかにした。最後に形成した  $V_2AlC$  コーティングについての耐摩耗性を  $V_2C$  コーティングと比較し評価した。以下に本研究で得た成果を総括する。

第 1 章「序論」においては、工業的背景として金属チェーンの取り巻く環境をまとめ、摩耗と耐摩耗性コーティング技術、MAX 相の耐摩耗性とその形成手法について調査した。また、粉末パック法を用いた MAX 相の成膜についての可能性を検討し、本研究の目的を述べた。

第 2 章「炭素鋼上への粉末パック法を用いたバナジウム炭化物膜の形成とそのメカニズム」においては、粉末パック法によるバナジウム炭化物膜の形成、成長挙動を調査し、その成長メカニズムを明らかにすることを目的とした。塩浴法を用いたバナジウム炭化物膜では施工に関して、炭化物膜が外方成長する成長モデルが提案されており、粉末パック法でも膜の成長メカニズムは塩浴法と同じで、膜は外方成長すると考えられていたが、本章の実験結果から、粉末パック処理の初期には合金表面形成した  $V$  が内部に拡散し、連続的な内部炭化物膜が形成すること、また、炭素量が少ない合金では内部炭化物膜は一部内向きに成長することを明らかにした。一方、拡散対を用いたモデルの検証では  $V$  炭化物膜の内方成長は確認されなかったことから、炭化物膜の内方成長は粉末パック法でのみ生じる現象であ

ることが明らかになり、粉末パック法を用いたバナジウム炭化物膜の形成とそのメカニズムを提案した。

第 3 章「炭素鋼上への粉末パック法を用いたアルミニウムを含む炭化物膜の形成とそのメカニズム」においては、粉末パック法によるアルミニウムを含む炭化物膜の形成、成長挙動を調査し、その成長メカニズムを明らかにすることを目的とした。本章の実験結果から炭素量の多い炭素鋼では短時間で連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  炭化物膜が形成し、炭素量が少ない炭素鋼においても長時間 Al 粉末パック処理を行うことで連続的な  $\text{Fe}_3\text{AlC}$  炭化物膜が形成することを明らかにするとともに、その成膜メカニズムを提案した。

第 4 章「炭素鋼上への粉末パック法を用いたアルミニウムを含む炭化物膜の形成とそのメカニズム」においては、第 2 章および第 3 章で形成した炭化物形成手法を組み合わせることにより、MAX 相の一つである  $\text{V}_2\text{AlC}$  の粉末パック法を用いた成膜を試みた。V 拡散処理時間を長くし、厚い  $\text{V}_2\text{C}$  層を形成させた後、Al 拡散処理を低温で行うことで均一な  $\text{V}_2\text{AlC}$  膜を形成することに成功した。また、その形成メカニズムを提案した。

第 5 章「粉末パック法で形成した  $\text{V}_2\text{AlC}$  膜の耐摩耗性特性」においては、一般的な軸受鋼材である SUJ2 表面に  $\text{V}_2\text{C}$  および  $\text{V}_2\text{AlC}$  膜を形成させ、その耐摩耗特性を評価した。その結果、 $\text{V}_2\text{C}$  に比べて、 $\text{V}_2\text{AlC}$  の摩擦係数は高く、摩耗体積も多くなった。これは、閃光温度が  $\text{V}_2\text{C}$  の方が大きかったため、プレート側の移着層によって  $\text{V}_2\text{C}$  の摩耗体積が減少したためと考えられる。また、閃光温度が高くプレート側のせん断抵抗が小さくなるため、摩擦係数も  $\text{V}_2\text{C}$  の方が低くなった。本実験での摩耗条件では MAX 相の高耐摩耗性を示す際に見られる、摩耗面での明確な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の形成が認められず、期待される摩耗特性はみられなかった。今後、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の形成による高い耐摩耗性を示すと考えられる摩耗条件を検討し、耐摩耗性コーティング  $\text{V}_2\text{AlC}$  の適用領域を明らかにする必要がある。

第 6 章「総括」においては、本研究で得られた結果を総括した。

## 謝辞

本論文の執筆および本研究を進めるにあたり、ご指導ご鞭撻をいただきました北海道大学大学院工学院材料科学専攻 林重成教授に心から感謝の意を表します。林先生の終始熱心なご指導のおかげで共同研究の目的を達成することができただけでなく、研究者としてのあるべき姿を十分にご教授いただきました。

また、本論文を査読いただきました北海道大学大学院工学院材料科学専攻 橋本直幸教授、坂入正敏准教授に厚く御礼申し上げます。

上田光敏准教授、米田鈴枝助教授をはじめ先端高温材料工学研究室の皆様には、ゼミやミーティングにおいて活発に議論させていただき、大変良い刺激を受けることができました。

株式会社樺本チェーンの方々には有益な助言を賜り、特に社会人博士課程への進学の機会を与えてくださった株式会社樺本チェーン役員 西井久雄氏、メカ・マテリアル開発部部長 福池裕二氏、金属材料技術課課長 川田尚史氏に感謝致します。

最後に北海道への転勤を含め、支えてくれた家族にこの場をお借りして感謝します。