

機関番号：51303

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20569003

研究課題名 (和文) 鉄鋼材料の真空浸炭窒化後加圧ガス冷却による表面組織制御

研究課題名 (英文) Surface Microstructure Control of Cr-Mo Steels by High- Pressure Gas Cooling after Vacuum Carbonitriding

研究代表者

渡邊 陽一 (WATANABE Youichi) 仙台高等専門学校・マテリアル環境工学科・教授

研究者番号：60515154

研究成果の概要 (和文)：

高シリコン Cr-Mo 鋼に高濃度窒素を浸入させる浸炭窒化処理を行い、その後冷却速度を制御する目的で窒素ガスによる焼入れを行った。その結果、窒素を十分に固溶したマルテンサイト組織を形成できた。XRD 解析から、この組織の高い硬さと優れた焼戻し軟化抵抗は、窒素マルテンサイトからの ϵ Fe₃N と γ' Fe₄N の析出によるものと推察された。この組織に LIS-DLC 被膜の複合処理を行い、最大 4.5GPa までの面圧疲れ試験の結果、LIS-DLC 被膜によって寿命が約 6 倍向上することが分かった。これは、LIS-DLC 膜との優れた密着力と、摩擦係数が 0.135 から 0.112 へ約 17% 軽減することによって向上したものである。これより超高面圧・高速摺動部材への応用が期待できる。

研究成果の概要 (英文)：

We have investigated surface microstructures of high silicon containing Cr-Mo steel carbonitrided to high nitrogen content and quenched using cooling power-controlled N₂ gas. Pitting resistance of the steel DLC (Diamond-like-carbon)-coated by ion plating process after the carbonitriding and quenching have been investigated under the conditions of a high Hertzian pressure (P_{max}) of up to 4.5GPa with slipping of -60% and a 95°C oil-lubricating using roller-pitting tester. XRD analysis shows that the surface hardness and softening resistance during tempering are improved by precipitation of ϵ and/or γ' nitrides from nitrogen-solute martensite at the carbonitrided layer. Pitting lifetime of the steel DLC-coated after the carbonitriding is approximately 6 times longer than that of non-DLC coated one when P_{max} is 4.2GPa. This excellent pitting endurance can be explained from both the DLC adhesion and the friction coefficient decreased by approximately 17% due to the DLC coating. Thus, this hybrid treatment will be expected to be able to applied to the several super-high pressure and/or high revolution speed gears for next generation automobiles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	800,000	0	800,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	660,000	3,660,000

研究分野：鉄鋼材料，熱処理，表面改質

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：鉄鋼材料，浸炭窒化，窒素，ガス冷却，ダイヤモンドライクカーボン(DLC)，面圧疲れ，ピitting

1. 研究開始当初の背景

自動車、建機など燃費改善やEV拡大発展を目的とした表面硬化鋼部品の高機能化が切望されている。従来の高強度鋼、そして浸炭や窒化処理を更に発展させ複合化処理法（ハイブリッド表面改質法）の基礎研究から実用化開発まで多岐にわたる研究開発が国内外で活発化している。とりわけ、窒素の挙動に着目した窒化系表面改質法は、金属組織学的挙動が十分には解明されておらず、その拡大・発展は遅れている。一方、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)コーティングは、高硬度・低フリクションの効果で期待が大きく実用化が先行しているが、その機能や特性に関する基礎研究は発展途上にある。

2. 研究の目的

低合金鋼の窒素浸入に主眼を置いた浸炭窒化焼入れによって、得られた組織や特性を解明し、さらに各種DLC成膜による表面層の面圧疲れ特性への影響を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) 試験片：実用高強度歯車用鋼である高シリコンCr-Mo鋼(0.18C-0.4Mn-1.5Cr-0.45Mo, いずれもmass%)を用いた。
- (2) 浸炭窒化および冷却制御：真空炉を用い、1.05kPaの減圧下でアセチレンガスとアンモニアガスを用いた真空浸炭窒化法による。960°Cでの浸炭後850°Cで浸炭処理した。EMPA定量分析の結果では、表面炭素濃度は約0.58%、表面窒素濃度は約0.55%であった。また窒素ガスやアンモニアガスを用いた窒素単独の窒素固溶焼入れ（浸炭焼入れ）も行った。焼入れは、一般的な80°C油焼入れと、冷却速度を制御しやすい加圧窒素ガスによる方法を用いた。ガス圧1.0MPa~3.0MPa、ガス流速10~30m/sの条件で行った。
- (3) DLC成膜：主にイオンプレーティング、一部プラズマイオン注入法による方法で行った。イオンプレーティング法では、まずCr中間層（バッファ層）を設けた後アセチレンを用いたイオンガン(Liner ion source, LIS)法でDLC(a-C:H)を成膜した。膜厚は中間層を含め約1.5μmとした。比較として密着性に優れるとされる高周波プラズマCVD(PECVD)、アンバランス磁場スパッタリング(UBMS)法によるDLC成膜も行った。
- (4) 組織解析ならびに面圧疲れ特性評価：浸炭浸炭層の組織解析は主に顕微鏡、SEM, EPMA, XRDによって行い、面圧疲れ強さの評価は、二円筒式ローラーピッチング試験機を用いて転送部に発生するピッチングの発生寿命や摩耗深さを測定する方法で行った。面圧はこれまでに報告例のない、最大ヘルツ面圧で4.5GPaまで、同時に負すべり(-60%)

を付与し油潤滑下で行った。また一部ボールオンディスク式摩擦摩耗試験による摩擦係数の測定も実施した。

4. 研究成果

(1) 浸炭および浸炭窒化焼入れ組織

① 窒素固溶焼入れ

純N₂ガスのみでの浸炭焼入れで得られるマルテンサイトは、0.9%窒素浸入で最高硬さ380HV前後しか得られなかった。そこでNH₃ガスとN₂ガスの混合ガスによる浸炭を行ったが、最高硬さ620HV程度、全硬化層深さは0.6mmが限界であることが判明した。

② 真空浸炭窒化ガス冷却組織

そこで、炭素をも浸入させる浸炭窒化さらに焼入冷却速度を制御して組織制御を行った。まず表面硬さに及ぼす窒素ガス圧、ガス流速の影響を図1に示す。ガス圧1.0MPaでも流速20m/sを超えると、焼入温度から600°Cまでの熱伝達係数が1kW/m²K以上となり、その結果、最高硬さ850HVが得られた。

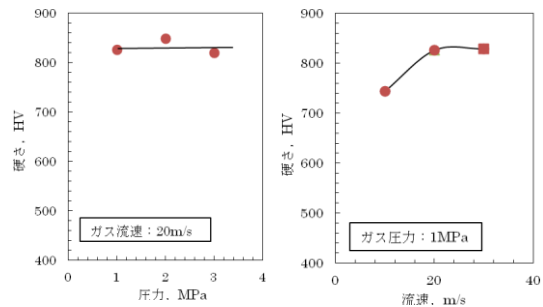


図1 浸炭浸炭後焼入れ層の最高硬さに及ぼすガス圧力およびガス流速の影響

得られた焼入れ組織は、微細な高炭素・高窒素固溶マルテンサイト組織に、同じく微細な高炭素・高窒素固溶残留オーステナイトの混合組織である。更にXRD結果の一例を図2に示す。

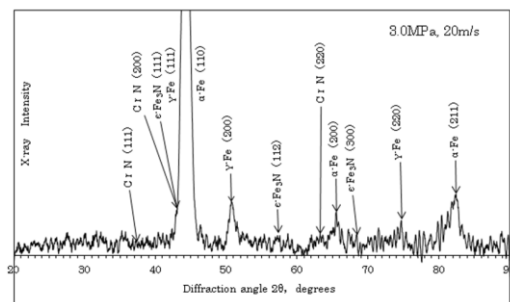


図2 浸炭浸炭焼入れ層のXRD結果(ガス圧3.0MPa, ガス流速20m/s)

CrNの他、ε-Fe₃Nの析出が認められた。ま

た 200°C, 300°C の焼戻しによって ϵ -Fe₃N ならびに γ -Fe₄N が析出することが判明した。これらは Fe-N 二元系の窒化層のレーラー線図でも予測されている。CrN は、主にオーステナイトでの浸炭過程で析出している。

これら窒化物は、析出強化や焼戻軟化抵抗の向上に寄与することが知られている。さらに高濃度の窒素を固溶させた焼入組織が形成できれば、発熱を伴うハードコーティングの下地組織として有効であるだけでなく、いっそうの発熱を伴う疲れ挙動、例えば、近年ニーズが高い面圧疲れ強さの改善にむけた応用が期待される。

(2) 浸炭窒化層への DLC 成膜状況

図 3 に、表面炭素量 0.58%, 窒素量 0.55% (以下 0.58C-0.55N のように略記) の真空浸炭窒化処理後 LIS-DLC 被膜処理した試験片断面表層部の (a) 光学顕微鏡写真ならびに (b) SEM 写真を示す。まず、(a) に見られる金属組織は、前述した炭素と同時に窒素を過飽和に固溶した非常に微細な針状マルテンサイトならびに微細に分散した残留オーステ

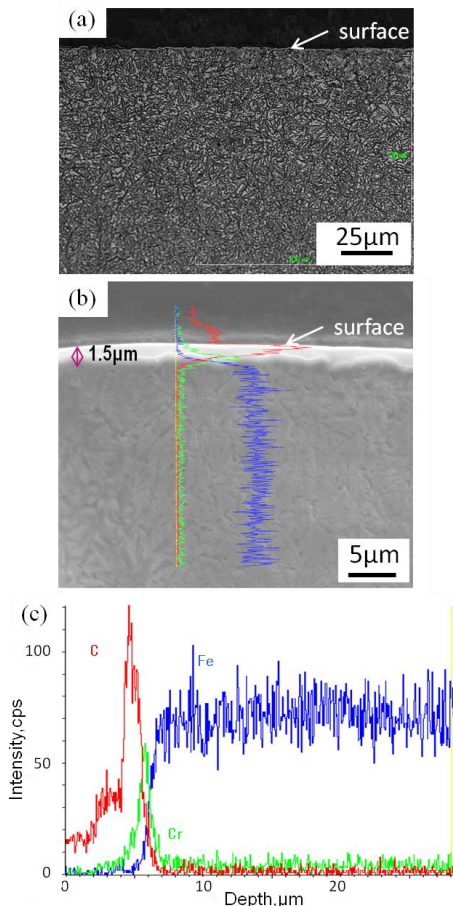


図 3 真空浸炭窒化後 LIS-DLC 被膜処理鋼の断面: (a) 光学顕微鏡写真, (b) SEM 像, (c) 深さ方向 EDS 分析結果。

ナイト (白色組織) の混合組織である。窒素量が増加すると残留オーステナイト量が増加するため最表面の硬さは低下する傾向にある。(b) SEM 像では、厚さが約 1.5 μ m の DLC 膜 (表面の白色層) の状況が分かる。中間層としての Cr 層の存在は (c) EDS 解析から確認することができる。ナノインデント (超微小押し込み試験機) で測定した DLC 膜の硬さは、30.1 GPa であった。

(3) 面圧疲れ強さ

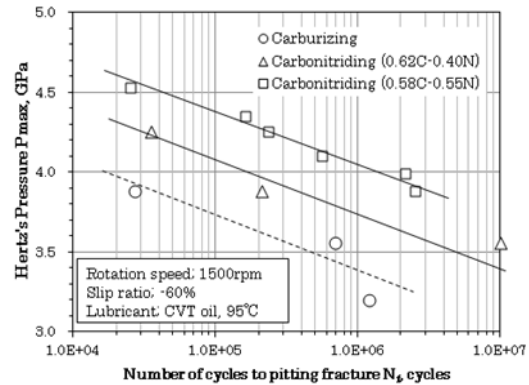


図 4 真空浸炭窒化材の面圧疲れ試験結果

図 4 に、窒素浸入量の異なる真空浸炭窒化処理材 (ガス浸炭材は比較材) の RP 試験結果を、ヘルツ面圧と寿命の関係で示す。面圧 4.0 GPa では、一般的なガス浸炭材に対し、真空浸炭材は、窒素 0.4% で約 10 倍、窒素量 0.55% では、50 倍以上の高寿命を示す。5 \times 10⁵ 回の時間強度では、面圧で夫々約 10%, 約 19% 向上する。真空浸炭窒化、特に窒素の効果が著しい。高面圧では、接触面の発熱が無視できず、この試験中 200°C 以上になっているものと思われる。このため、高寿命を示したのは、窒素が過飽和に固溶した微細マルテンサイトからの微細窒化物、主に γ' -Fe₄N の析出強化や多くの残留オーステナイトの存在が主原因であると思われる。

図 5 には、LIS-DLC 被膜処理材の RP 試験結果を、被膜なし材のデータと共に示す。真空浸炭窒化後の LIS-DLC 被膜処理によって寿命が向上することが判明した。その効果は 0.58C-0.55N 材の方が大きい。面圧 4.2 GPa では、0.62C-0.40N 材では約 1.7 倍に、0.58C-0.55N 材では約 6 倍に寿命が向上する。5 \times 10⁵ 回の時間強度で見れば、面圧で夫々約 2%, 約 7% 向上する。試験片表面の破損は、典型的な破壊的ピittingである。このピittingは、ほぼ表面に亀裂が発生し鋼内部に伝播して剥離に至る。DLC なしと DLC 材について、ピittingの発生していない転動痕およびその境界の表層断面を SEM 観察した結果 (図 6)、下地層が塑性変形によってくぼみ、DLC 膜はほとんど剥離している様子が分

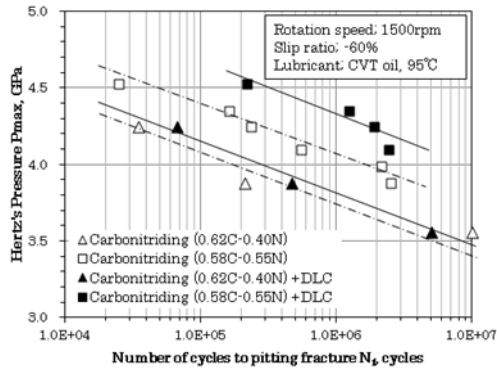


図5 真空浸炭窒化後 LIS-DLC 被膜材の面圧疲れ試験結果

かるが、EDS 分析の結果、DLC 層はわずかに残存していることが確認された。従って面圧疲労過程では、DLC 膜が一気に剥離するのではなく、徐々に摩耗ないし部分的剥離が進行し下地層から亀裂が発生してピittingに至るものと思われる。DLC 膜の密着性について、板状試験片を使い、マイクロクラッチ試験を行い、AE (Acoustic Emission) 信号が 10% に達した時 DLC 膜が剥離したとして、

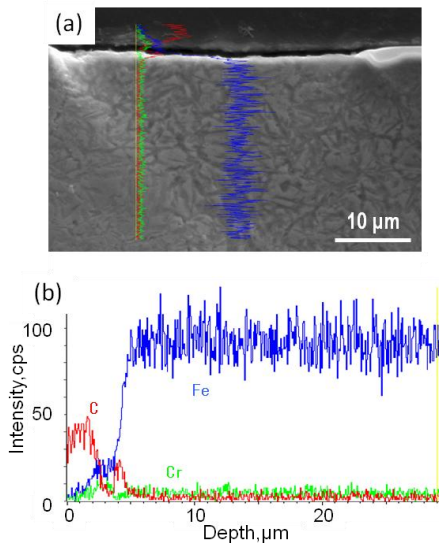
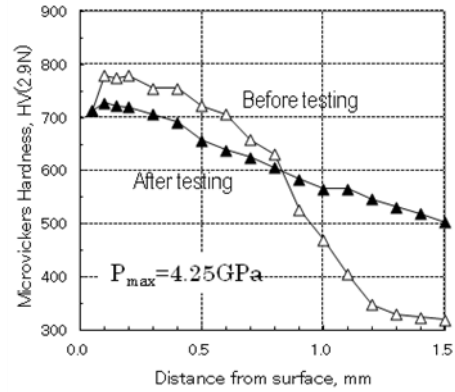


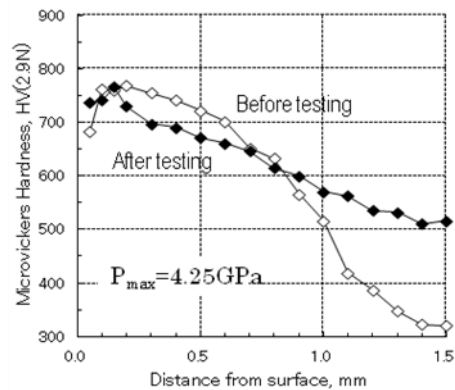
図6 真空浸炭窒化後 LIS-DLC 被膜材の RP 試験後転動断面

その時の応力を測定した。その結果、22.5N を示し、これは PECVD-DLC 膜 8.9N と比較しても高い数値であった。この要因として、Cr 中間層の存在が挙げられるが、LIS-DLC のナノ構造の特殊性も考えられる。

試験片の試験前後の断面硬さ分布を、面圧 4.25GPa での試験を例に図 7 に示す。最表面から深さ 0.2mm までに着目すると、DLC 被膜



(a) Vacuum carbonitriding (without DLC coating)



(b) Vacuum carbonitriding and DLC coating

図7 真空浸炭窒化材および真空浸炭窒化後 LIS-DLC 被膜材の断面硬さ分布 (面圧疲れ試験前後)

無しでは硬さ低下が著しいのに対し、DLC 被膜材ではほとんど低下していないことが分かる。このことから、接触面での発熱の程度、すなわち摩擦特性の違いが推察される。いずれも深さ 0.9mm 以上で硬化しているのは面圧負荷による加工硬化によるものである。摩擦摩耗試験から測定した油潤滑条件下での摩擦係数の変動はやや大きい、LIS-DLC 被膜によって明らかに軽減していることが分かった。摺動距離 $4 \times 10^5 \text{mm}$ では、LIS-DLC 材は 0.112 と、無し材の 0.135 に比し約 17% も軽減している。また、乾式での摩擦係数も測定した。この場合、DLC 被膜の効果は著しく、無し材に比べ約 84% も低減していた。摩擦摩耗試験後の摩耗痕を詳しく観察した結果、DLC 被膜材では試験片 (ディスク)、ボール共に摩耗深さや摺動痕幅が極めて小さかった。

真空浸炭窒化層 (窒素マルテンサイト、残留オーステナイト、 ϵ/γ' 窒化物、硬さ 700HV 以上) と LIS-DLC の優れた密着性に加え、低摩擦係数によって接触面での発熱を抑制し、結果として膜自体の剥離や摩耗、さらには基底 (真空浸炭窒化層) の軟化を抑えてピitting寿命が向上したものと推察できる。

(4) 結論

①窒素固溶焼入れは、最高硬さ 620HV 程度しか得られず硬化深さも十分には得られない。真空浸炭窒化後焼入冷却速度制御によって 850HV の高硬さが得られた。窒素固溶微細マルテンサイト相からの ϵ や γ' 窒化物の析出によりさらに硬化が期待される。浸入窒素量の増大はマルテンサイト相への固溶窒素量も増大し面圧疲れ寿命が向上する。

②組織制御された真空浸炭窒化後、LIS-DLC 被膜によって、面圧 4.2GPa では寿命が約 6 倍に、 5×10^5 回の時間強度で見れば面圧が約 7% 向上する。LIS-DLC 膜の浸炭窒化層との優れた密着性が確認できた一方、LIS-DLC 被膜によって、油潤滑下の摩擦係数が 0.135 から 0.112 へ約 17% 軽減する。これらのことが接触面での発熱・軟化を抑制しその結果としてピitting寿命が向上したものと思われる。

③真空浸炭窒化処理後 DLC 成膜の複合処理によって、これまでに実現できなかった 4.0GPa を超える超高面圧・高速摺動部材への応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ① 渡邊陽一，橋本裕絵，大野航，濱本浩幸，堤奈保，中村翔，全永夏，“真空浸炭窒化焼入れ後 DLC 被膜処理した高強度歯車用鋼の耐ピitting性”，仙台高専研究紀要，査読無，第 48 号，(2012)，pp.5-12.
- ② 濱本浩幸，中村翔，星野新一，渡邊陽一，全永夏，“真空浸炭窒化した高強度歯車用鋼の DLC 被覆による摺動および疲労特性の改善”，日本パーカライジング技報，査読有，24，(2012)，pp.35-41.
- ③ 渡邊陽一，“自動車歯車の面圧疲れ対策の現状と将来動向”，熱処理，査読有，51，3，(2011)，pp.108-113.

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① 渡邊陽一，橋本裕絵，濱本浩幸，堤奈保，中村翔，Youngha Jun，“真空浸炭窒化後 DLC コーティングした Cr-Mo 鋼の耐ピitting性”，第 71 回日本熱処理技術協会春季講演大会，平成 23 年 5 月 17-18 日（東京工業大学）.
- ② Youichi WATANABE，“The present status and future trend of technologies for improving performance of automotive power-train steel parts in Japan”，(invited)，The fall seminar on heat treatment of materials by the Korean Society for Heat Treatment，Nov. 3-4，2011，Korea Polytechnic Univ.，Shihung-city，Korea.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 陽一 (WATANABE YOUICHI)

仙台高等専門学校・マテリアル環境工学科・教授

研究者番号：60515154

(2) 研究分担者

なし。