

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 1 日現在

機関番号：51303

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560881

研究課題名(和文)炭窒化物分散析出強化型窒素固溶マルテンサイトを基地としたDLC成膜複合表面改質

研究課題名(英文)Compound surface-modification technique combined DLC film coating and martensitic transformation with dispersed-precipitated carbonitrides

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・客員教授

研究者番号：60515154

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：高濃度窒素を侵入させる浸炭窒化用のクロムモリブデン鋼を用いて、真空浸炭窒化焼入れによるマルテンサイト変態処理とDLC成膜処理を組み合わせた複合表面改質の研究を行った。まず、0.41～0.55%の窒素を侵入させた真空浸炭窒化後の焼入れによって、微細なCrN、Fe₄N、およびセメンタイトの析出を伴った窒素固溶した微細マルテンサイトと残留オーステナイトの混合組織が得られた。この組織を下地に、イオンビーム法ならびにプラズマCVD法によってDLC被膜処理や窒素イオン注入処理を行い、面圧疲れ試験を実施した。その結果、ヘルツ面圧が4.2GPaの高負荷条件で、優れた耐ピッチング性を有することが判明した。

研究成果の概要(英文)：A hybrid surface-modification technique with a combination of vacuum carbonitrided martensitic-transformation and a DLC film coating was investigated using Cr-Mo steel designed for carbonitriding to high nitrogen content.

Very fine martensite having solute-nitrogen, retained austenite, dispersed-precipitated CrN, Fe₄N and Fe₃C, was obtained by vacuum-carbonitrided-quenching of the Cr-Mo steel.

The results of a roller-pitting fatigue test show that each of a DL film (deposited by linear-ion-source: LIS method), a Si-doped DLC film coating and nitrogen-implantation (performed by plasma-based ion implantation; PBI, and deposition; PBIID methods) improve the pitting endurance of the steel vacuum carbonitrided with a nitrogen content of 0.41-0.55%, especially under a Hertz's pressure (P_{max}) of more than 4.2GPa.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学，材料加工・処理

キーワード：表面改質 鉄鋼 浸炭窒化 窒素 DLC

1. 研究開始当初の背景

自動車や建機用鋼部材は、CO₂ 排出低減や燃費改善への貢献から、飛躍的な小型軽量化や高機能化のニーズが一層高まりつつある。対象となる機械構造用鋼は、1980年代から不純物低減に代表される改善改良に加え、鍛造、機械加工や熱処理技術の進歩と共にレアメタル添加による高強度化も飛躍的に進歩した。しかしながら低コスト化や世界調達の流れから鋼材の低コスト化、種類削減や規格化により必要な部位すなわち表層部のみ高強度化を図る新しい表面改質技術に大きな期待がかけられつつある。従来の液体やガスによる浸炭焼入れは、減圧浸炭（真空浸炭ともいう）の実用化による生産性や作業環境改善から、真空浸炭へ置き変わりつつある。しかし真空浸炭技術は、これまでその商品化に重きが置かれ鋼の組織制御による高強度や高機能化には技術開発の余地が残されている。

また、強度だけでなく耐食性や低フリクション化など複数の特性を付与させることが厳しく要求されるようになった。そこで、これまでの技術分野の異なる工程を複数組み合わせ、最適化を図る複合化技術に関心が寄せられつつある。現在は広く行われている浸炭焼入れ後に行うショットピーニング工程も複合処理の一例である。この組み合わせにより、面圧疲れ、耐磨耗性、曲げ疲れ、衝撃性など複数の機能付与を可能とした。

一方、PVD や CVD 法などによるダイヤモンド(DLC)コーティングは、低フリクション化や耐磨耗性などの高機能化に優れた方面の商品化に成功している。しかし、DLCコーティング技術は、その成膜技術に重点が置かれ、下地層の影響を詳細に調べた研究開発は意外に少ないことから、鋼材やその組織との組み合わせ技術では、多くの研究開発の余地が残されている。

2. 研究の目的

そこで、自動車などに使われる歯車や各種摺動部材の面圧疲れ強さ向上によるサイズダウンと動力伝達効率を改善する低フリクション化を目的に、鋼の表面硬化熱処理による組織改質とそれを下地層として DLC 成膜する複合表面改質法の研究開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 使用した鋼材は、JIS規格鋼 SCr420H 鋼、ならびにすでに自動車用の高強度歯車用に量産されている高シリコンの Cr-Mo 鋼を用いた。一部純鉄や炭素鋼も用いた。実験用の縦型ミニ熱処理を製作し、純アンモニアガスによる窒化挙動解明のための基礎実験を実施した。光学顕微鏡、SEM、および XRD 法から浸窒機構および窒化物形成挙動を調べた。また、窒化による形成については、熱力学シミュレーションソフトを用いて数値計算予測を試み、実験結果との比較から考察を行った。

(2) さらに、量産大型炉を用い減圧下でアセ

チレンガスによる窒化続いてアンモニアガスによる窒化を行い油中に焼入れして組織制御実験（真空浸炭窒化焼入れ実験）を実施した。

その後、各種 DLC 処理法を検討（密着性の評価ならびに面圧疲れ寿命に関するスクリーニング実験）し、本研究では、PVD（物理蒸着法）の一種でイオンビーム法；リニアイオンソース法（LIS 法）による DLC 成膜ならびにプラズマ CVD 法の一つでプラズマベースドイオンインプラントレーションアンドデポジション(PBIID)法による窒素イオン注入およびシリコン含有 DLC 成膜法を選択し、真空浸炭窒化焼入れ組織への成膜を実施した。

組織・硬さ解析に続き、ボールオンディスク摩擦摩耗試験（摩擦係数、摩耗性の評価）ならびにローラーピットング試験（面圧疲れ特性評価）を実施し、真空浸炭窒化焼入れ処理と窒素イオン注入や DLC 成膜処理との複合処理効果を詳細に調べた。

4. 研究成果

(1) クロム含有鋼の窒化過程と窒化組織

JISSCr420H(0.22%C-0.21%S-0.78%Mn-1.1%Cr)鋼を用いた。試験片形状は直径 8 mm、高さ 20 mm の円柱状とし、底面をバフ研磨した後、窒化処理に供した。縦型ミニ実験炉(内径 13 mm アルミナ炉心管)を用い窒素ガスパージ後 NH₃ ガス雰囲気下 580 °C で 0.5 ~ 6h 処理し、炉冷した。図 1 に硬さ分布を示す。0.5 h 窒化の試料を除き、深さ 50 μm(化合物層直下の拡散層)における硬さは窒化時間によらず 600 HV 以上でほぼ一定であり、窒化時間と共により深くまで硬化している。

また、母相の硬さよりも 50 HV 高い点に至るまでの深さで定義される実用窒化層深さに対する窒化時間の影響を図 2 に示す。硬化深さは、窒化時間の平方根に比例している。これは EPMA 分析から求めた N 濃度分布と対応する。また、化合物層厚さも窒化時間の平方根に比例していた。

図 3 に XRD パターンを示す。0.5 h の窒化では母相以外のピークは確認できないが、1 h 窒化で窒化表面から ε 相および γ 相が出現する。その後 2 h では γ 相および母相が消滅し、

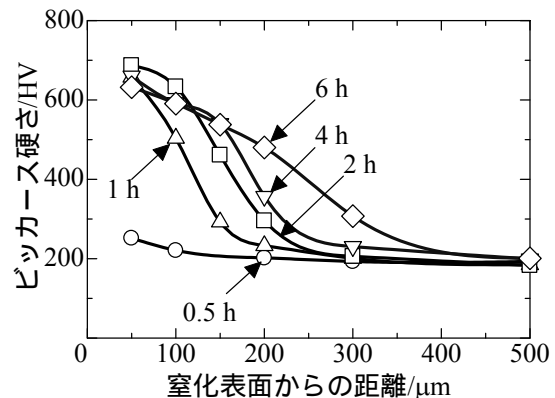


図 1 窒化した SCr420H 鋼の断面硬さ分布

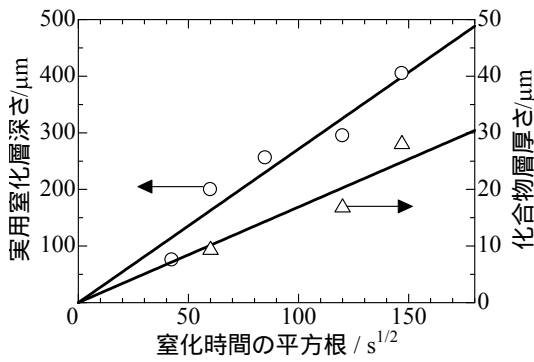


図 2 窒化深さおよび化合物層厚さと窒化時間の関係

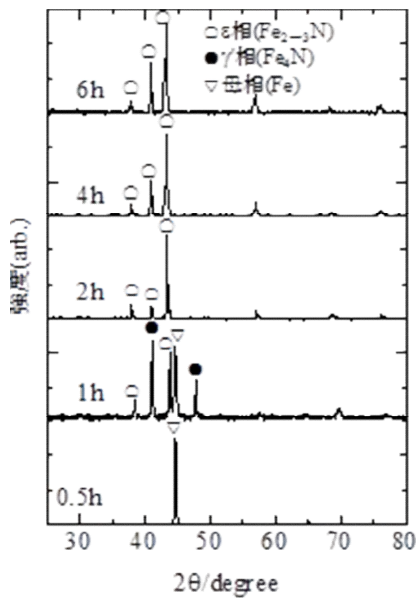


図 3 窒化層の XRD 解析結果

窒化表面はε相単相となることが判明した。4hおよび6hでも2h同様にε相単相である。

図4は窒化表面近傍断面のEDS分析の結果である。表面近傍ではCrの濃度分布がみられる。EPMA分析では同位置にNの濃化も認められた。これは計算で求めたLehrer図から、(Fe,Cr)Nであると考えられる。またN拡散層にも僅かであるが(Fe,Cr)Nと思われる析出が認められ、これが600HV以上に硬化した原因と思われる。

以上の結果および化合物層断面のEBSD分析結果も参考にし、化合物層生成過程を表した模式図を図5に示す。1hの窒化では表面にε相およびγ'相(ε+γ'相)が生成される。この時点では既にε相がγ'相よりも多く生成されている。(Fe,Cr)Nが、このε相中に析出し始め、続いて2hではε相が成長し(Fe,Cr)Nの析出量も増加して化合物層全体が厚くなる。ε+γ'相において、母相との界面に向かってγ'相からε相が分布している。6hではさらにε相とε+γ'相がそれぞれ厚くなっている。

以上まとめると、次のようになる。Cr鋼 JIS SCr420H のガス窒化を行い、1h以上の窒化では表面付近の拡散層硬さが600HV以上を

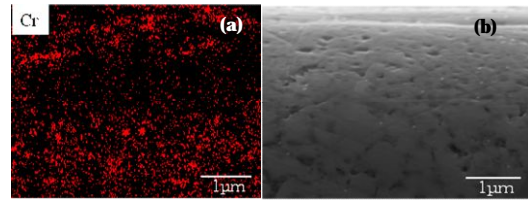


図 4 6h 窒化材の化合物層断面、(a)Cr 分布 (EDS 分析結果)および(b)二次電子像

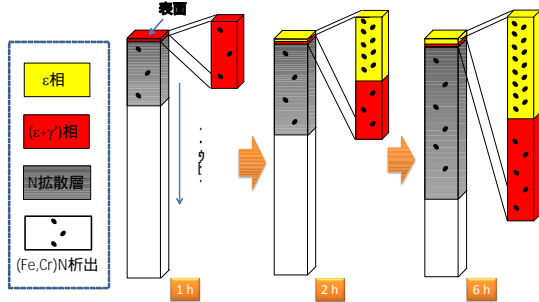


図 5 化合物層および N 拡散層形成過程の模式図

有することが明らかになった。また、実験および熱力学計算による化合物の予測から(Fe,Cr)N析出について詳細に考察した。化合物層は最表面にはε相が生成し、母相との界面に向かってγ'相からε相が分布する。

(2) 真空浸炭窒化後 DLC 成膜処理による表面改質と面圧疲れ特性

真空浸炭窒化組織

オーステナイト状態で窒化後焼入れすることによって優れた焼戻し軟化特性を示す。この原因は、α'相やγ'相といった窒化物が析出するためである。この特性を活かし、出来るだけ高濃度の窒素を過飽和に飽和させ、十分に変態させマルテンサイト組織が得られるよう、Crの適正添加、ならびにMo添加、さらに焼戻し軟化抵抗を高める目的でSi濃度を挙げた浸炭窒化用鋼が開発されている。本研究では、この高シリコンCr-Mo鋼(0.19%C-0.51%Si-0.36%Mn-1.44%Cr-0.43%Mo)を用いた。

真空浸炭窒化処理は、量産型の大型炉を用い、図6に示すヒートパターンでアセチレンガスによる浸炭処理後アンモニアガスによる窒化を行い、80℃の油に焼入れた。得られた組織を図7に示す。表層部の炭素および窒素濃度は、EPMAの定量分析の結果、夫々0.58%、0.55%であることが判った。この窒素を含有した非常に微細なマルテンサイト、残留オーステナイト、そして微細析出したCrN相の混合組織である。また、300℃程度の加熱によりγ'-Fe4N相の析出強化により優れた焼戻し軟化抵抗を示す。したがってその後のDLC成膜処理による昇温においても軟化を抑え、DLC膜の密着性も確保されるものと期待される。

PBII, PBIID法による窒素イオン注入およびSi含有DLC成膜処理

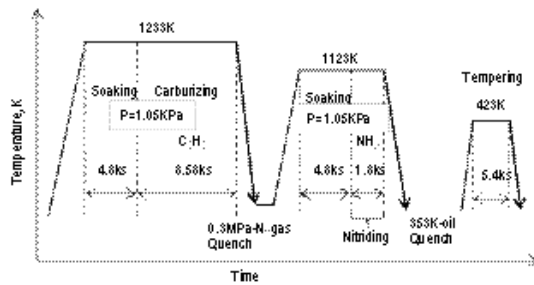


図 6 真空浸炭窒化プロセス

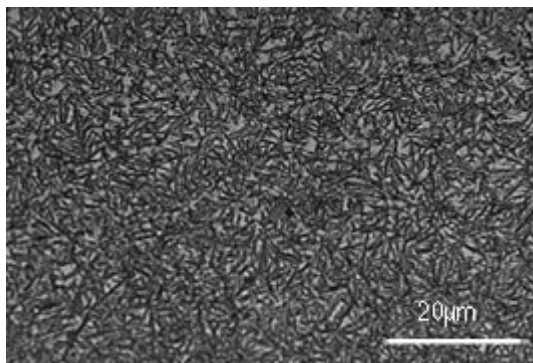


図 7 真空浸炭窒化焼入れ組織

上記真空浸炭窒化処理した鋼に、アルゴンイオンスパッタクリーニング処理後、RFパルスと負の高電圧（バイアス電圧）パルスを組み合わせ、窒素イオン注入を行った。また、Si源としてテトラメチルシラン TMS を用い、Si含有DLC成膜処理を行った。それぞれの断面組織を図8、図9に示す。

面圧疲れ試験結果

二円筒式ローラーピッチング試験を実施した。面圧は最大4.53GPa、回転数1500rpm、

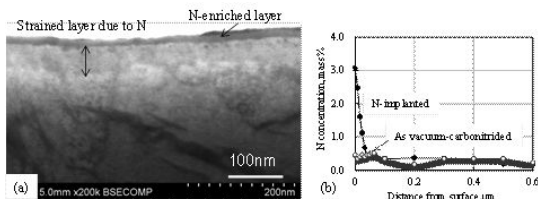


図 8 真空浸炭窒化後窒素イオン注入した断面組織；最表面には約3%の窒素が浸入。

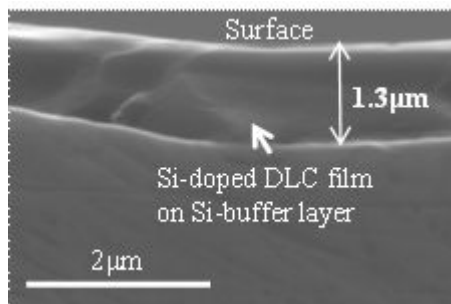


図 9 真空浸炭窒化後 Si 含有 DLC 成膜処理した鋼の断面組織

すべり率-60%、潤滑にはベルト式無段変速機オイルを95に均熱して使用した。相手材はSUJ2調質鋼(60-62HRC)を用いた。3.9GPa以上の高面圧条件について、窒素濃度の異なる真空浸炭窒化材およびLIS法によるDLC成膜材の結果と共に、整理した結果を図10に示す。高面圧になるほど、真空浸炭窒化焼入れによる窒素量の増加、そしてその後の窒素イオン注入ならびにDLC成膜によって、ピッ

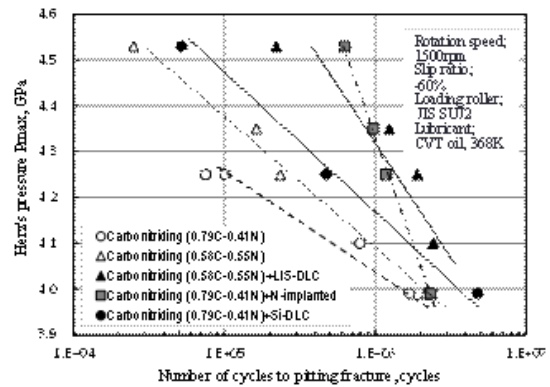


図 10 面圧疲れ試験結果

チング発生寿命が著しく向上することが判明した。最表面の3%の窒素イオン注入によって、真空浸炭窒化焼入れままに対し、10倍以上の寿命向上（面圧4.25GPa）を示す。また、Si含有DLC成膜処理は、同面圧で約4.5倍の寿命向上を示す。LIS-DLC成膜処理は、約6倍の寿命向上を示した。

これらの結果は、窒素の存在によって面圧強度が向上することと、真空浸炭窒化焼入れ組織へのDLC成膜処理が優れた密着性を示すこと、さらにDLC膜については低フリクション化する効果によって説明することができる。

(3) 結論

Cr鋼JIS SCr420Hのガス窒化による窒素の効果として、表面付近の拡散層硬さが600HV以上に硬化させる。また、実験および熱力学計算による化合物の予測から(Fe,Cr)N析出が明らかとなった。すなわち化合物層は最表面にはε相が生成し、母相との界面に向かってγ'相そして相が形成する。

高シリコンCr-Mo鋼を用い、真空浸炭窒化焼入れすることによって、微細な窒素含有マルテンサイトと微細な残留オーステナイトそしてCrNの析出した混合組織を得ることができる。この組織は昇温によって鉄窒化物の析出を伴うことから優れた焼き戻し軟化抵抗を示し、その後のDLC成膜などの発熱を伴う処理に対しても有効である。

面圧疲れ強さに関しては、高面圧になるほど、真空浸炭窒化焼入れによる窒素量の増加、そしてその後の窒素イオン注入ならびにDLC成膜によって、ピッチング発生寿命が著しく向上する。

以上の結果は、窒素の存在によって面圧

強度が向上することと、真空浸炭窒化焼入れ組織への DLC 成膜処理が優れた密着性を示すこと、さらに DLC 膜については低フリクション化する効果によって説明することができる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

平井勇也, 渡邊陽一, 高木眞一, “塩浴軟窒化処理した S15C 鋼の化合物層形成プロセス” 熱処理, 査読有, 第 54 巻(2014), pp.1-2.

渡邊陽一, “熱処理シミュレーション利用の現状と将来”, 素形材, 査読無, 第 55 巻(2014), pp.42-49.

渡邊陽一, “自動車における熱処理の現状と今後の展開”, Mechanical Surface Tech, 査読無, 第 10 巻(2013), pp.14-17.

濱本浩行, 星野新一, 渡邊陽一, “真空浸炭窒化した高強度歯車用鋼のプラズマイオン注入成膜法を用いた表面改質による疲労特性の改善” 日本パーカライジング技報, 査読有, 第 25 号(2013), pp.29-35.

平岡 泰, 牟田口誉晃, 星野新一, 渡邊陽一, “ガス窒化処理における温度 窒化ポテンシャル図に及ぼす合金成分の影響”, 日本パーカライジング技報, 査読有, 第 25 号(2013), pp.56-63.

[学会発表](計 8 件)

Youichi WATANABE, “Improvement of Contact-fatigue Properties of High-strength Low-alloy steel by Hybrid Technologies Combining Vacuum Carbonitriding and Diamond-like-carbon-film Coating”, (invited), 21st IFHTSE Congress in Munich, Germany, May 12-15, 2014.

渡邊陽一, “高濃度浸炭あるいは真空浸炭窒化焼入れ後 DLC コーティング複合処理による Cr-Mo 鋼の面圧疲れ特性改善”, 日本熱処理技術協会秋季講演大会, (招待講演), 2013 年 11 月 28-29 日, 名城大学。

鈴木理史, 渡邊陽一, 熊谷 進, 浅田 格, “実用 Cr 含有鋼のガス窒化における浸窒機構の研究”, 日本熱処理技術協会春季講演大会, 2013 年 6 月 6-7 日, 東京工業大学。

Youichi WATANABE,

“Surface-modification technologies for improving rolling-contact fatigue strength of automotive-gear steel”, (invited), 20th Congress of IFHTSE, Oct.23-25, 2012, Beijing, China

北村勇樹, 鈴木理史, 浅田 格, 熊谷 進,

渡邊陽一, “窒化処理を施した歯車用鋼材の表面組織”, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台, 2013 年 1 月 26 日, 仙台高専名取キャンパス。

他 3 件

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・客員教授

研究者番号: 60515154

(2) 研究分担者

熊谷 進 (KUMAGAI, Susumu)

仙台高等専門学校・マテリアル環境工学科・准教授

研究者番号: 30390389

浅田 格 (ASADA, Kaku)

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: 20300519