

論文の内容の要旨

論文題目	Surface Material Design and Control in Steels for Automotive Parts by Plasma Nitriding Technique (プラズマ窒化による自動車部品のための表面材料設計と制御に関する研究)
氏名	ノビ グラニト

1. 背景と目的

高信頼自動車部品、特にエンジン部品には耐摩耗性、疲労強度、耐スカッフ性などが要求される。そのために使用する前に通常、各部品に表面処理を施す。しかし、使用環境が過酷になると、従来の表面改質法が不十分である。例えば、ピストンリングの例を挙げると、無潤滑状態で高速往復運動するので、耐摩耗性、耐スカッフ性の優れた材料が必要とされる。最近になって、従来のピストンリング材の表面改質法である硬質クロムメッキやガス窒化を代わってガス窒化した表面上にさらに CrN コーティングを施すにより、耐スカッフ性を向上できるという報告例がある。このように、一つの処理では得られない特性を二つ以上の処理を組み合わせることにより実現される。また、表面層を硬くするという従来の表面改質の考え方に対して、表面層の靱性を向上するという考え方も検討されている。例えば、硬い CrN 層と靱性のある比較的柔らかい Cr 層を PVD 法で交互積層することによって優れた耐摩耗性を示した報告がある。しかし、このように積層すると界面が存在し、その界面における力学特性が問題となる。

本研究では界面を考慮する必要のない表面改質法である窒化に注目し、窒化による表面構造化の実現を検討し議論した。まず、従来のプラズマ窒化による窒化層の特性に及ぼす合金元素の影響について検討した後、適切な窒化パラメーターの選択により全く新しい表面構造化を行い、その形成メカニズム及び強化機構について議論を展開した。

2. 実験方法

本研究では窒化層の制御性のよいプラズマ窒化法を用いて、Fe-(3~20)Cr 合金を窒化し、窒化層特性を組織、硬さ、析出の分布形態から評価した

3. 従来の窒化層特性

最初に Fe-(3~20)Cr 合金を温度 773-823 K でプラズマ窒化し、窒化層組織、硬さプロファイル及び析出形態を評価した上で、窒化機構及び強化機構を速度論及び析出強化機構に基づいて議論し、検討した。

[結果]: 温度 773K でプラズマ窒化した Fe-Cr 合金の代表的な断面組織及び硬さプロファイルを図 1 に示す。従来報告されているような様な窒化層を観察した。X 線回折の結果、窒化層は a-Fe マトリックス中に CrN 析出した組織であることが判る。窒化層は表面から窒化先端まで硬さがほぼ一定な硬さプロファイルを示している。このような窒化層組織及び硬さプロファイルは窒化温度 823K まで形成されることを確認し、その厚さは窒化温度及び窒化時間と共に厚くなった。

この温度領域での窒化層の形成を Wagner の速度論に基づいて考察した。それによると析出物をつくる窒素と合金元素との反応が常に窒化先端で起こり、窒化先端の成長速度が $E^2=K_p t$ で記述できる。ここで、 K_p は窒化先端の成長速度定数、 t は窒化時間を表している。但し、このとき、

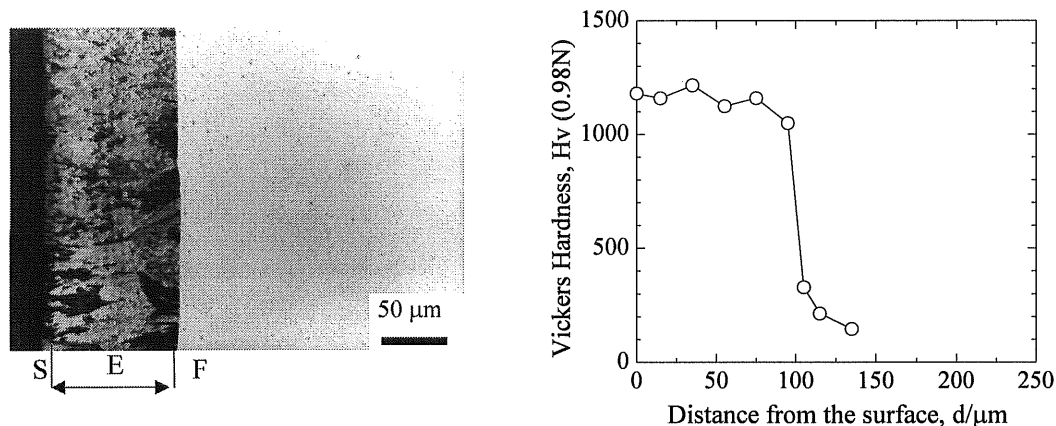


図1 773K57.6 ks (16h)でプラズマ窒化した Fe-13Cr 合金の窒化層断面の組織及び硬さプロファイル(S:表面, F:窒化先端, E:窒化層厚さ)

合金元素（クロム）の拡散が窒素の拡散に比べて小さいので、窒化先端への合金元素の拡散が起こらないという仮定を設けている。このことから窒化層の成長は窒素の拡散が支配していると考えられ、拡散した窒素が窒化先端でクロムと反応し、 CrN 析出物を形成する。その結果、一様に分布した CrN 析出物とマトリックスからなる窒化層が形成した。窒化層の硬さ上昇は Cr 濃度と共に上昇し、 $\Delta Hv=cf^{1/2}$ で表すことができる。ここで、 c は比例定数 f は CrN の体積比を表している。従って、この合金の窒化による硬さ上昇は析出強化によるものである。但し、析出物粒径とマトリックスのバーガースベクトルの大きさとの比を考慮して、 $f^{1/2} < 0.2$ のとき強化機構は転位の析出物のせん断機構によるもので、 $f^{1/2} > 0.2$ のとき Orowan 機構によるものである。

4. シングルストライプ窒化層

従来の窒化層では窒化時間及び窒化温度を変化させても窒化層組織及び硬さプロファイルは本質的に変化しないので、窒化層の新しい表面構造を実現するために、クロムの挙動に注目し、窒化層形成へのクロムの拡散の関与を検討した。そのために、通常の窒化温度よりも比較的高い温度、1023K でプラズマ窒化を行った。

[結果]: 温度 1023K でプラズマ窒化した窒化層の断面組織及び硬さプロファイルを図2に示す。従来と異なり、窒化層は表面で析出物の体積比が大きい層（強く腐食された層）と小さい層（腐食されない層）から構成されている。X線回折の結果から全窒化層中に CrN 及び Cr_2N を同定した。また、従来の Fe-14Cr の窒化材よりも表面硬さが低く (Hv 250)、第一層と第二層の界面付近まで硬さが上昇し、そして第二層では硬さが窒化先端に向かって減少した。一方、X線回折結果から計算した CrN の体積比は表面から (=16.7%) 窒化先端 (=2.72%) に向かって急激に減少し、窒化層中に固溶クロムが残存している固溶したことが判る。このことは、表面から侵入・固溶・拡散した窒素が第一層で多量 CrN 及び Cr_2N を形成し、固溶窒素の拡散のための有効断面積が狭

められたと考えられる。第一層において Gibbs の自由度は窒化中に温度は一定であるので、 $f=0$ となる。従って、固溶限を超えた窒素は直ちにクロムと反応し、 CrN 又は Cr_2N を析出し、析出量の多い第一層を形成する。この第一層では窒素が拡散するための有効断面積は小さくなり、固溶窒素濃度の低い第二層が形成される。このとき、第一層と第二層との境界でへのクロムの拡散が関与すると考えられる。また、表面での CrN 相と残りの $\text{Fe}(\text{Cr})$ 相の硬さをそれぞれの体積比を考慮して複合則から硬さを計算した結果、実測値とほぼ一致した。尚、内部での硬さ上昇は従来の析出強化によるものである。

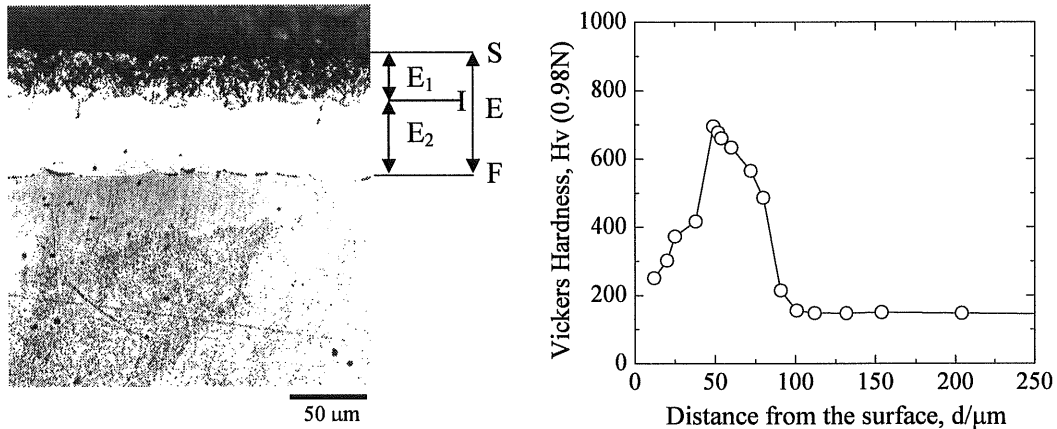


図2 1023K 3.6 ks (1h)でプラズマ窒化した Fe-14Cr 合金の窒化層断面の組織及び硬さプロファイル
 S:表面, F:窒化先端, I:析出物濃化層(第一層)と固溶クロム濃化層(第二層)との界面, E1:第一層の厚さ, E2:第二層の厚さ

5. ストライプパターン (縞状組織) 窒化層

窒化層の表面構造化を比較的高い温度、1023K でのプラズマ窒化により実現できた。しかし、上述のように表面硬さが低く、耐摩耗材として使用するのが難しいのでより実用的に近い窒化層の表面構造が必要である。そこで、従来の窒化層に近い硬さを得られ且つ耐摩耗性を実現するような表面構造を得るための窒化法案を検討した。

[結果]: 窒化温度 873K でプラズマ窒化した Fe-13/14Cr 材について従来の窒化層及びシングルストライプ窒化層とは異なる窒化層特性を示した。その断面組織及び硬さプロファイルを図3に示す。窒化層は腐食されやすい部分と腐食されにくい部分とが 10-15μm の幅で交互になった縞状組織として成長した。硬さプロファイルは各層の幅に対応した硬さの上昇と低下の繰り返しながら表面から窒化先端に向かって逆傾斜するという特徴を示している。X 線回折により窒化層は a-Fe マトリックス中に CrN のみを析出していることが判った。また、CrN の体積比の変動や EDX 分析結果から全クロム濃度の変動を組織と照合した。このとき、CrN と Fe(Cr) が共存するので、Gibbs の自由度が 1 となり、X 線回折及び EDX 結果を考慮の上、固溶クロム及び窒素の濃度が自由に变化できると断定できる。つまり、縞状組織は固溶クロムと窒素の濃度変化により生じる。縞状組織において最初に CrN-rich 層が形成されるので、シングルストライプと同様に、内部へ

拡散する窒素の経路が CrN 析出により妨げられ、内部への窒素の補給量が小さくなるので、窒素濃度の低い固溶 Cr-rich 層が次に形成される。シングルストライプに比べると表面で析出した CrN の体積比が低く(10.3%)、内部へ補給できる窒素量が比多くなる。この窒素はクロムの局所的拡散による固溶 Cr-rich 領域で反応し、CrN を析出して次の CrN-rich 層を形成する。これらの過程が繰り返されて縞状組織が形成される。この縞状組織の硬さプロファイルは CrN の体積比の分布に依存することがわかる。

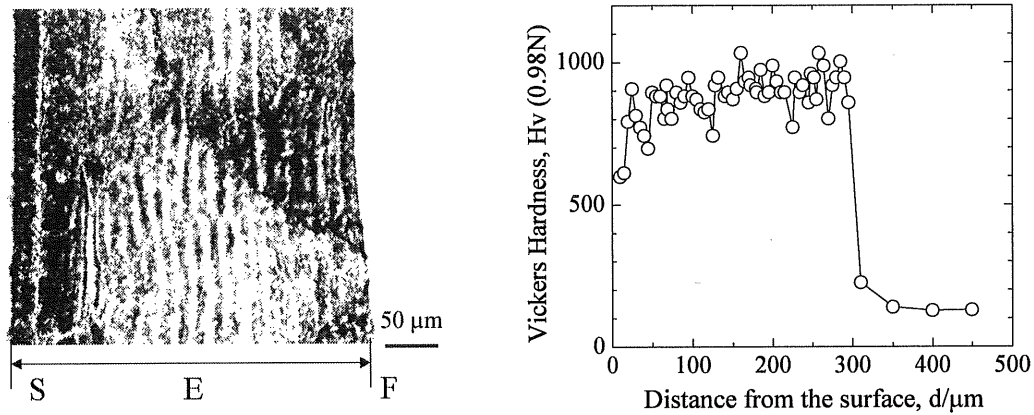


図3 873K 57.6 ks (49h)でプラズマ窒化した Fe-13Cr 合金の窒化層断面の組織及び硬さプロファイル(S:表面, F:窒化先端, E:窒化層厚さ)

6. 耐摩耗性

上述の表面構造化した窒化材の耐摩耗性を検討するために、スカップ試験を行った。プラズマ窒化したピストンリング材の耐スカップ性と比較しながら議論検討した。

[結果]: 一般に材料の耐スカップ性は表面硬さと比例し上昇する。表面硬さが Hv 700 となる従来の窒化層を示した試料のスカップ荷重限度が 525N に対して、表面硬さ Hv 900 の窒化材のスカップ荷重限度は 590N に向上した。しかし、傾斜硬さプロファイルを示したピストンリングの窒化材のスカップ荷重は同じ表面硬さ Hv 900 でも 650 N に達した。一方、本研究で得た縞状組織の窒化材は表面硬さは Hv 600 にもかかわらず、スカップ荷重は 670 N まで達した。従って、本研究の結果から、表面硬さよりも硬さプロファイルが重要であることが判る。特に、縞状組織の窒化材についてはその逆傾斜硬さプロファイル及び硬い CrN-rich 層と靱性のある Cr-rich 層の組み合わせが耐スカップ性向上に寄与すると考えられる。

7. 総括

本研究では合金元素 Cr の拡散を考慮し窒化による表面構造化を検討議論した。3種類の窒化層の表面構造、シングルストライプとストライプパターン及び均一な窒化層を開発した。特に、ストライプパターン窒化材の方は優れた耐スカップ性を示し、使用条件に適した表面構造化設計に貢献できると考えられる。