

学位論文の要旨

氏名	山根 健作
学位論文題目	ラジカル窒化による難窒化材の表面改質とその機能評価に関する研究

本論文は、比較的低温でかつ良好な表面性状が得られる窒化法として注目されているラジカル窒化法を、強固な不動態皮膜のため窒化が困難とされるNi基超合金Alloy718とマルテンサイト系ステンレス鋼SUS420J2に適用し、その有効性と機械的性質への影響についてまとめたものである。

第1章は緒論であり、従来の窒化法に対するラジカル窒化法の特徴と優位性、さらに本窒化法の各種材料への適用例を述べた上で、本窒化法を難窒化材に適用することの意義を明確にし、本研究の目的について述べた。

第2章では、難窒化材であるAlloy718を用いて、数種類の窒化条件でラジカル窒化処理を行い、その有効性とそれにより生じた組織および硬さの変化について検討した。ここでは実用面を考慮した条件を選び、検討したが、Alloy718に4~10 μ m程度の硬化層を生成させることができた。しかし、窒化の温度が高く、時間が長くなると、硬化層は厚くなるものの過時効となり、母材は軟化した。また、Alloy718で検討した窒化条件のうち、10 μ mの化合物層が生成された条件をSUS304とSUS420J2に適用した場合、ともに100 μ mを超える厚い硬化層を生成させることができた。

第3章では、Alloy718が主として高温で使用されることを考慮して、ラジカル窒化したAlloy718を用いて室温と500 $^{\circ}$ C下で摩耗試験を行い、摩耗特性に及ぼす窒化の影響について検討した。ラジカル窒化することにより、耐摩耗性は室温、500 $^{\circ}$ Cでともに向上した。特に室温ではこの特性が大幅に改善され、ガスタービン部品等実用部材への適用性があることを示した。

第4章では、ラジカル窒化材の室温と500 $^{\circ}$ C下での疲労強度と破壊機構、き裂の発生と伝ばに及ぼす化合物層の影響、さらに組織と温度環境が異なる場合におけるき裂伝ば抵抗の評価法について検討した。ラジカル窒化により、疲労強度は室温では上昇したが500 $^{\circ}$ C

で合処理の有効性について検討した。焼入れ焼戻し材にこれらの表面改質を行うと、いずれはほとんど効果は認められなかった。時効材と窒化材のいずれにおいても、500°Cでの疲労強度は、室温におけるそれに比べ高応力域では低く、低応力域では高くなった。またいずれの材料でも、室温ではすべての応力域で表面破壊したのに対し、500°Cの場合、高応力域では表面破壊、低応力域では内部破壊であった。この窒化材の室温における疲労強度上昇および500°Cにおける内部破壊の原因は、化合物層によるき裂発生抑制効果にあった。なお、高応力域における表面き裂の発生は、時効材では延性的であったのに対し、窒化材では、硬化厚さに相当する化合物層での脆性割れで生じた。一方、疲労寿命を予測する上で重要なき裂伝ば速度の評価について、結晶粒径を18~276 μm 、試験温度を室温と500°Cの条件で検討し、すべての結晶粒径と温度下で、き裂伝ば速度は微小き裂伝ば則 ($da/dN=C_1\sigma_a^n a$, σ_a : 応力振幅、 a : き裂長さ、 C_1, n : 定数) で整理できることを示した。その上で、き裂伝ば則に基づき、き裂伝ば抵抗に及ぼす組織と温度の影響について検討した。き裂伝ば抵抗は室温より500°Cの方が、また結晶粒径が小さい方が低かった。すべての材料と温度下において、破面にはストライエーションのほか結晶粒径を単位とする平坦な破面(ファセット)が観察された。このとき、ファセットの割合は結晶粒径の大きい方が、また室温より500°Cの方が高かった。き裂伝ば抵抗の温度依存性は両温度におけるヤング率の相違から、また結晶粒径依存性は、ファセットの割合と破面粗さ誘起き裂閉口の相違から説明された。さらに、任意の温度および結晶粒径に対し、微小き裂伝ば則と引張強さおよびヤング率を用いたき裂伝ば速度と疲労寿命の予測法を示し、実測値との比較のもとにその有効性を確認した。

第5章では、SUS420J2を用いて、CrNコーティング、ラジカル窒化処理およびラジカル窒化後にCrNコーティングする複合処理を行い、比較的延性の高い材料における疲労特性に及ぼす各種表面処理の影響、特に複れの場合も疲労寿命は大幅に増大した。このとき、焼入れ焼戻し材とCrNコーティング材ではすべて表面から破壊したが、ラジカル窒化材および複合処理材の全寿命域では内部の介在物を起点としてフィッシュアイ破壊した。破壊の起点およびフィッシュアイの位置は、ラジカル窒化材より複合処理材の方が深いものの、その他のフィッシュアイに関する形状、寸法の特徴およびそれらの寿命依存性には両材に相違はみられなかった。ラジカル窒化材と複合処理材の場合、フィッシュアイと試験片表面の間は脆性的に破壊した。特に複合処理材の場合、複雑な破壊となり、そこには試験片半径方向の段差が複数形成されていた。このことから、コーティング時に生じるドロップレットの疲労強度への影響が示唆された。

第6章では、各章を総括した。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第344号	氏名	山根 健作
審査委員	主査	皮籠石 紀雄	
	副査	戸谷 眞之	近藤 英二
		上谷 俊平	

学位論文題目 ラジカル窒化による難窒化材の表面改質とその機能評価に関する研究
(Study on Surface Modification of Hard-to-Nitride Metals by Radical Nitriding and its Evaluation of Mechanical Properties)

審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は、比較的低温でかつ良好な表面性状が得られる窒化法として注目されているラジカル窒化法を、強固な不動態被膜のため窒化が困難とされるNi基超合金とステンレス鋼に適用し、その有効性と機械的性質への影響についてまとめたもので、6章より構成されている。

第1章は緒論であり、従来の窒化法に対するラジカル窒化法の特徴と優位性、さらに本窒化法の各種材料への適用例を述べた上で、本窒化法を難窒化材に適用することの意義、本研究の目的について述べている。

第2章では、難窒化材で、ほとんど窒化の適用例がないAlloy718に、各種の窒化条件でラジカル窒化処理を行い、その有効性とそれにより生じた組織および硬さの変化について検討している。そして10 μ m程度と薄いものの窒化層を生成させることができた。しかし、窒化条件が高温、長時間になると化合物層は厚くなるが母材は軟化すること、Alloy718の窒化条件をSUS304とSUS420J2に適用した場合、両材ともに100 μ mを越える深い窒化層を生成させることができることを明らかにしている。

第3章では、ラジカル窒化したAlloy718について、室温と500 $^{\circ}$ C下で摩耗試験を行い、摩耗特性に及ぼす窒化の影響を検討した。ラジカル窒化により、耐摩耗性は室温、500 $^{\circ}$ Cともに大幅に改善され、ガスタービン部品等実用部材へ適用できることを示している。

第4章では、ラジカル窒化したAlloy718の室温と500 $^{\circ}$ C下での疲労強度と破壊機構、き裂の発生と伝ばに及ぼす化合物層の影響、さらに組織と温度環境が異なる場合におけるき裂伝ば抵抗の評価法について検討している。ラジカル窒化により疲労強度は室温では上昇したが500 $^{\circ}$ Cでは効果は小さい。500 $^{\circ}$ Cでの疲労強度は、室温におけるそれに比べ高応力域では低く、低応力域では高い。また化合物層の有無に関係なく、室温ではすべての応力域で表面破壊したのに対し、500 $^{\circ}$ Cの場合、高応力域では表面破壊、低応力域では内部破壊であった。室温における疲労強度上昇および500 $^{\circ}$ Cにおける内部破壊の原因は、化合物層によるき裂発生抑制効果である。高応力域における表面き裂の発生は、時効材では延性的であったのに対し、窒化材では、硬化厚さに相当する化合物層での脆性割れで生じた。また、疲労寿命評価において重要な母材のき裂伝ば速度の整理法を検討し、温度や組織に無関係にき裂伝ば速度は微小き裂伝ば則で整理できること、引張強さおよびヤング率を用いたき裂伝ば速度と疲労寿命の簡便な予測法を提案し、実測値との比較の基にその有効性を確認している。

第5章では、SUS420J2を用いて、CrNコーティング、ラジカル窒化処理およびラジカル窒化後にCrNのコーティングを行う複合処理を行い、比較的延性の高い材料における疲労特性に及ぼす各種表面処理の影響、特に複合処理の有効性について検討し、その疲労破壊機構を解明すると共に実用上の問題を指摘している。

第6章では、各章を総括した。

以上本論文は、材料の表面改質による機能改善法に関する研究で、難窒化材の代表例であるNi合金とステンレス鋼に対し、ラジカル窒化法は有力な改質技術であること、それにより、耐摩耗性と疲労特性は大幅に改善されることを明らかにした、工学的かつ実用的に価値の高い研究である。よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第344号	氏名	山根 健作
審査委員	主査	皮籠石 紀雄	
	副査	戸谷 眞之	近藤 英二
		上谷 俊平	

平成23年2月8日(火)15時より工学部共通棟202号教室において、学位論文発表会が開催された。出席者は約30名であった。約60分の論文内容の説明の後、約30分の質疑応答がなされた。発表に対し、出席者から多くの質問が出たが、発表者は的確に回答し、質問者の理解が得られた。以下に主な質疑応答の内容を示す。

[質問1] 高温環境における時効材の摩耗が酸化摩耗により抑制されたと解釈した理由は何か。

[回答1] 室温下での摩擦係数は0.8程度であったが、500℃では0.4程度まで軽減されており、この理由として高温で形成された酸化膜が潤滑剤のような効果を示したと考えている。

[質問2] ラジカル窒化において処理材の表面状態は影響するのか。

[回答2] 本研究の場合、表面状態の相違に起因して生じる複雑さを除き、窒化の影響のみを明らかにする目的で、試験片は全て電解研磨しており面粗度等を変えた実験は行っていない。一般的には表面粗さ、加工変質層、等に影響される。

[質問3] 窒化処理時の放電状態やエネルギー等はどの程度であったのか。

[回答3] ラジカル窒化では、放電中の前半は表面をクリーニングするスパッタやボンバードをさせているが、その時点で600~700Vであり、窒化過程で400~500Vであった。電圧としては高電圧な状態かもしれないが、電流密度としてはイオン窒化の数十分の一であり、イオン窒化からすればかなりソフトな窒化条件である。

[質問4] 時効処理を考慮して窒化処理を同時に行えば効率的ではないか。

[回答4] 本窒化法の特徴から、炉の最高温度が500-600℃以下となっているため、それ以上の温度となる時効処理はできない。

[質問5] 窒化による残留応力の存在は測定できなかったということだが、測定法とその理由は何か。

[回答5] X線 ($\sin^2\psi$ 法)により測定したが、化合物層が薄くばらつきが大きいため信頼性を確認できなかったため、記述しなかった。しかしき裂伝ばの初期段階で伝ばの遅れあるいは加速は認められなかったため、その影響は小さいと考えている。

[質問6] 窒素の母材への拡散状態はどうなっていたか。

[回答6] EPMAによる観察で、化合物層より内部での窒素は観察されず、その拡散は無いと考えている。

[質問7] SUS420J2でのコーティング材と複合処理材の表面で観察されたドロップレットとは析出物か、またその形成原因は何か。

[回答7] ドロップレットは、AIP特有のコーティング欠陥ともいえ、コーティング中に蒸発源から飛び出すイオンと共に、数 μm レベルの粒子(この場合はCr)が飛び出し、それがたまたま処理品に取り込まれたもので、析出物等ではない。また表面に観察されるピットはそれが抜け落ちてきたものである。

[質問8] き裂が内部で発生した場合のき裂伝ば速度が小さくなるのはなぜか。

[回答8] 真空中の伝ばと同様な環境となるため、き裂面の再溶着が生じるためである。

[質問9] き裂伝ば抵抗の評価に、静強度である引張強さと縦弾性係数を考慮した理由は何か。

[回答9] 疲労寿命を知るには多くの時間と手間を要するので、簡単に得られる静強度から予測できれば実用上有用である。ここでは、引張強さは疲労において重要な繰返し降伏応力と相関があること、縦弾性係数は疲労き裂の開口量を支配することを考慮した。

以上、最終試験の口頭発表およびその後の質疑応答を通じて、発表者は博士(工学)の学位を与えるに十分な学力と見識、および研究能力を有する者と認定された。