

研究報告 2018 (KISTEC Annual Research Report, 2018)

【機械・材料技術部】

◆高活性な光触媒凝集体の開発.....	1
小野 洋介 (材料評価グループ)	
◆窒化处理した炭素鋼の疲労強度特性に及ぼす表面化合物層の影響.....	3
高木 眞一 (材料物性グループ)	
殿塚 易行 (材料評価グループ)	
◆エアロゾルデポジション (AD) 法により作製した TiN 膜の基礎的特性.....	5
高木 眞一 (材料物性グループ)	
長谷川 誠 (横浜国立大学)	
◆低温ガス窒化により形成されるステンレス鋼の拡張オーステナイト.....	7
中村 紀夫、高木 眞一 (材料物性グループ)	
◆エステル系潤滑剤中の炭素鎖長と分岐の有無が DLC 膜の摩擦特性に及ぼす影響.....	10
吉田 健太郎 (材料物性グループ)	
◆鉄鋼材料の硬さ変化を利用した配線不要な温度測定具の開発.....	12
良知 健 (ナノ材料グループ)	
小田代 健 (アセイ工業株式会社)	

高活性な光触媒凝集体の開発

小野 洋介（機械・材料技術部 材料評価グループ）

1. はじめに

酸化チタン光触媒は、紫外光照射下で多くの有機物を分解できることから、脱臭や抗菌を目的とした製品に用いられている。酸化チタンに紫外光が照射されると電子が励起され、その結果生成したラジカル種が酸化チタン表面で有機物を分解すると言われている。その反応機構は複雑であり、高い光触媒活性を示すために酸化チタン材料に求められる条件は明確になっていない。これまでになされた多くの報告では、比表面積(単位重量あたりの表面積)が高く、結晶性が高い(欠陥が少ない)、アナターゼ相(準安定相)の酸化チタンが高い活性を示す傾向がみられ、経験則として広く受け入れられている。

比表面積が高いことが必要条件の一つであるため、光触媒用途では粒子径が数～数十ナノメートルの超微細な酸化チタン粒子が用いられている。しかし、ナノ粒子は空気中に舞いやすいなどハンドリング性が悪く、舞った粒子を吸入した場合は肺などへの有害性が懸念されている。スプレードライなどの技術により意図的に凝集体を形成すれば、これらの問題を改善できるが、多くの場合、凝集体を形成すると光触媒活性は低下してしまう。光や有機物が凝集体内部まで侵入しにくく、内部の反応の場を有効に利用できなくなることが主な原因と思われる。

これまで我々は、アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)粒子を酸化チタンと複合化することにより、酸化チタンの粒成長と相転移を抑制しながら高温焼成することを可能とし、高比表面積、低欠陥量、高アナターゼ相含有比を満たす高活性光触媒ナノ粒子が得られることを報告した[1]-[3]。さらに、これらの研究を進展させ、凝集体でありながら高い活性を示す光触媒が得られることが分かった[4]。凝集体に関する発明については特許出願しており[5]、企業への技術移転を目的として、本報告にて紹介する。

2. 実験方法

市販のリン酸二水素アンモニウム 1.2 g と硝酸カルシウム四水和物 4.1 g を蒸留水に溶解させ、29 mass%アンモニア水を用いて水溶液の pH を 10 に調整した。室温で 3 時間攪拌した後、ろ過により分離した固相を 110°C で乾燥してアパタイト粒子を得た。アパタイト粒子 0.25 g をチタンテトライソプロポキシド(TTIP、和光純薬工業(株)製)5 g 中に超音波洗浄機で分散させた後、大気中室温で 2 時間加水分解して酸化チタンを析出させ、遠心分離機で回収し前駆体となる酸化チタンとアパタイト粒子の複合体試料を得た。複合体試料 0.2 g をそれぞれ 500、600、700、800°C

で大気中 1 時間焼成し、1.0 mol/L の塩酸 10 ml で 10 分間酸処理して光触媒試料を得た。

これら試料の微構造を走査型電子顕微鏡(FEI Sirion)により観察した。また、表面積計(ユアサイオニクス(株)CHEMBET-3000)により比表面積を測定し、粉末 X 線回折装置(Philips X'pert Pro)により構成相を調査した。得られた X 線回折パターンを基に、次に示す Spurr の式[6]によりアナターゼ相の含有比を算出した。

$$F_A = 1 / (1 + 1.26 \times (I_r/I_A))$$

ここで、 F_A は試料に含まれるアナターゼ相の重量含有比であり、 I_r と I_A はそれぞれ X 線回折パターンにおけるルチル(110)とアナターゼ(101)のピークの積分強度である。

光触媒活性は、メチレンブルー色素を分解対象として評価した。試料 10 mg を 20 $\mu\text{mol/L}$ のメチレンブルー水溶液 50 ml に入れ、超音波で分散させた後、暗所で 24 時間攪拌した。その後、365 nm の波長の紫外光を 0.5 mW/cm^2 の強度で照射し、照射 15 分ごとに水溶液の波長 664 nm の吸光度を分光光度計(島津製作所(株)製 UV-3100PC)で測定した。照射時間に対する吸光度変化を 1 次反応式で近似して反応速度定数を算出し、これを光触媒活性とした。

3. 結果及び考察

焼成条件を 700°C とし得られた光触媒試料の走査型電子顕微鏡(SEM)像を図 1 に示す。大きさ数十 μm の凝集体を形成しており、凝集体は数十 nm オーダーのナノ粒子から構成されていることが分かった。チタンアルコキシドである TTIP の加水分解・脱水縮合反応は速いことから、大気中に含まれる少量の水分で急速かつ局所的に酸化チタン粒子が析出したと考えられる。すなわち、急速な析出反応では、粒子の核が同時に生成するため 1 次粒子径は小さく、局所的に析出して粒子がまとまった結果、このような凝集体が形成されたと考えられる。また、図 1 の SEM

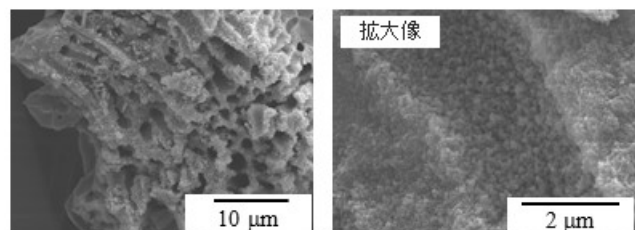


図 1 光触媒試料(700°C)の SEM 像

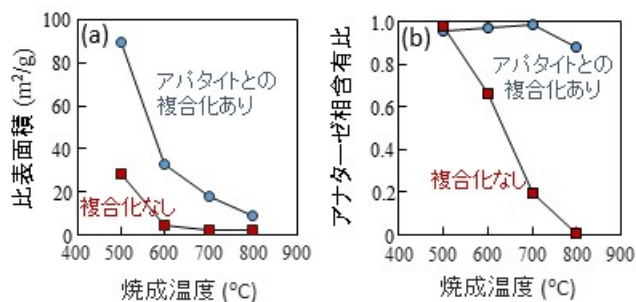


図2 焼成温度に対する(a)比表面積, (b)アナターゼ相含有比

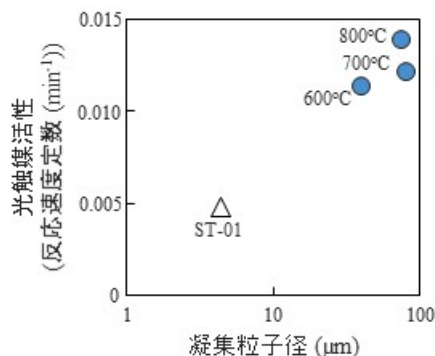


図3 光触媒試料と市販品の光触媒活性, 凝集粒子径の比較

像から、凝集体の内部に向かって直径数 μm のマクロ孔が形成されていることが分かった。マクロ孔はアパタイト粒子が酸処理により除去された際に形成されたと考察しているが、アパタイト粒子の大きさ(直径 20-30nm、長さ 200-300nm [7])と比較してマクロ孔は格段に大きいことから詳細は不明である。アパタイト粒子が凝集していたか、あるいは、アパタイト粒子周囲の酸化チタンごと酸処理で除去されたことが原因と考えている。百個以上の凝集体を同様に観察して本試料の体積平均の凝集粒子径を見積もったところ、 $82 \mu\text{m}$ であった。なお、観察する凝集体によっては、マクロ孔の形成が確認できないものもあった。

図2に、各焼成温度条件で得られた試料の比表面積と、Spurrの式から算出したアナターゼ相含有比をプロットした。アパタイト粒子との複合化の効果を検証するため、アパタイト粒子との複合化を省いた合成プロセスにより得られた試料の実験データを、図2に併せてプロットした。どちらの試料も焼成温度が高くなるにつれ粒成長が促進されるため、比表面積は低下した。しかし、その低下の度合いは、アパタイト粒子との複合化を経て得られた試料の方が顕著に小さかった。また、複合化をえていない場合は 600°C で相転移が確認されたのに対し、本試料については 700°C で焼成しても相転移しないことが分かった。既報で考察したとおり、アパタイト粒子が酸化チタン粒子同士の接触を妨げた結果、粒成長ひいては相転移が抑制されたと考えられる[1]-[4]。

図3に、本研究で得られた光触媒試料と光触媒用酸化チタンの市販品(石原産業(株) ST-01)の光触媒活性を、凝集粒子径に対してプロットした。本試料の凝集粒子径は市販品と比較して10~20倍大きく、光触媒活性は2~3倍高いことが分かった。すなわち、凝集体でありながら高い活性を示す光触媒が得られたと言える。本試料の光触媒活性の高さは、アパタイト粒子との複合化により粒成長と相転移を抑制されながら高温焼成されたことで高比表面積、低欠陥量、高アナターゼ相含有比の条件を満たしたことに加え、マクロ孔の形成により凝集体内部までメチレンブルーがすばやく拡散し、また、マクロ孔がより多くのメチレンブルーを吸着したことに由来すると考えられる。

4. 今後の展開

本報告では、高い活性を示す光触媒凝集体に関する研究成果を紹介した。凝集体であっても、それ自体がナノ粒子から構成される場合はナノマテリアル規制の対象から外れることはできないが、実用上、凝集体とすることでハンドリング性は明らかに改善され肺に吸入されにくくなる。そのため、ナノマテリアルの有害性がクローズアップされるほど、凝集体のニーズは高まると予想している。また、凝集体は粉のまま水処理に用いたときに回収しやすい特長があり、嵩密度が高いために運搬費の削減効果も期待できる。

一方、現時点ではラボレベルで少量の試料を作製した実績のみであり、スケールアップや再現性の確認、場合によっては合成プロセスの見直しを要する。光触媒活性の評価についても、ガスを分解対象とした試験や実環境下での評価が必要である。

今後は大学との共同研究として進めていくが、企業への技術移転にあたっては研究レベルから一緒に取り組む必要があると考えている。ご興味をお持ちの方は、KISTEC 機械・材料技術部までご連絡いただきたい。

【参考文献】

1. Y.Ono, T.Rachi, T. Okuda, M. Yokouchi, Y. Kamimoto, H. Ono, A. Nakajima, K. Okada, *Ceram. Int.*, **37**, 1563-1568 (2011).
2. Y.Ono, T.Rachi, T. Okuda, M. Yokouchi, Y. Kamimoto, A. Nakajima, K. Okada, *J. Phys. Chem. Solids.*, **73**, 343-349 (2012).
3. Y.Ono, T.Rachi, M. Yokouchi, Y. Kamimoto, A. Nakajima, K. Okada, *Mater. Res. Bull.*, **48**, 2272-2278 (2013).
4. Y. Ono, *Mater. Res. Bull.*, **83**, 340-344 (2016).
5. 特開 2017-71515 号公報
6. R.A.Spurr, H.Myers, *Anal. Chem.*, **29**, 760-762 (1957).
- 7 Y.Ono, *Ceram. Int.*, **41**, 3298-3300 (2015).

【外部発表】 口頭発表 1件, 論文等発表 1件

窒化処理した炭素鋼の疲労強度特性に及ぼす

表面化合物層の影響

高木 眞一（機械・材料技術部 材料物性グループ）

殿塚 易行（機械・材料技術部 材料評価グループ）

1. はじめに

窒化処理は、浸炭焼入れなどのマルテンサイト変態を伴う硬化処理と比較して変形が格段に小さいことに加え、最近実用化された窒化ポテンシャル制御技術により表面に生成する鉄窒素化合物層の結晶構造を制御することによって疲労強度の向上が可能であること¹⁾³⁾が報告されるようになり改めて注目されている。

著者らはこれまでに、合金鋼である SCM435 鋼の窒化材について、疲労強度に及ぼす表面化合物層の影響を調査してきた⁴⁾。その結果、SCM435 鋼のように表面から拡散した窒素と合金元素のクロムが結合して微細窒化物を形成し窒素拡散層（母相）の著しい硬化が起きる場合には、相対的に破壊強度の低い表面化合物層が先に破断することによって疲労き裂が生成し進展を開始するために、疲労強度は化合物層の破壊強度に支配されることが判明した。そして、疲労強度は化合物層を除去した場合に最も高く、表面化合物層が γ' 相、 ε 相の順に低い値となること、特に ε 相は脆く低い応力で破壊するために著しく低い疲労強度になることなどの結果を得た。

本稿では窒素拡散層が合金鋼のように著しく硬化しない炭素鋼の疲労強度特性に及ぼす表面化合物層の影響についてこれまでの知見を報告する。これらの炭素鋼では母相と比較して表面化合物層の強度が相対的に高くなり、疲労強度に及ぼす影響も合金鋼とは異なると推測される。

2. 実験方法

2.1 供試材と試験片

供試材は炭素鋼である S45C 鋼（調質材、焼戻し温度 620°C）および S10C 鋼（焼準材）である。これらの素材から丸棒状の切欠疲労試験片と平板状の曲げ疲労試験片の両方を加工した。切欠疲労試験片は直径 12mm の平行部に、切欠底の半径が 0.74mm、切欠底間の直径が 8mm の 60°V 型ノッチを加工した。応力集中係数は 2.54 である。曲げ疲労試験片は幅 18mm、厚さ 80mm、厚さ 5mm の平板状試験片とした。

2.2 窒化処理

窒化処理は水素センサーによる窒化ポテンシャル (K_N) 制御機能を備えたピット型ガス（軟）窒化炉を用いて実施し、窒化化合物層の表面側で γ' 相 (Fe_4N) あるいは ε 相 (Fe_{23}N) が主相になるようにそれぞれ調整した。窒化処理温度と時間はそれぞれ 570 °C および 5 hr である。また、比較材として窒化処理後に表面化合物層を電解研磨および手研磨により除去した試験片も準備した。

2.3 疲労試験

切欠疲労試験は以前に実施した SCM435 鋼のデータと比較するために実施した。四点曲げ疲労試験は引張側の平滑部の比較的広い領域にわたってき裂生成や組織変化を観察できる可能性があることから疲労損傷過程の観察を目的として実施した。

疲労試験はいずれの試験片に対しても油圧サーボ型の疲労試験機を用いて室温にて実施した。切欠疲労試験片には軸方向に繰返し応力を負荷し応力比は $R = -1$ （両振り）である。四点曲げ疲労試験は応力比を $R = 0$ （片振り）とし、引張側のスパン 60mm、圧縮側のスパンを 20mm として実施した。

3. 実験結果および考察

図 1 に代表例として窒化処理した S45C 鋼の表面近傍の断面の光学顕微鏡組織写真を示す。 γ' 相主体と ε 相主体の試験片を比較すると、表面化合物層の厚さは γ' 相が主体の場合に約 7 μm 、 ε 相の場合に約 15 μm と ε 相主体の方が厚い。S10C 鋼についても ε 相の方が厚い傾向を示した。

図 2 に窒化処理した各供試材の母相の硬さ分布をマイクロビッカース硬さ計で測定した結果を示す。図中には比較のために著者らが測定した SCM435 鋼窒化材の結果⁴⁾も示してある。S45C 鋼や S10C 鋼にはフェライト母相中に比較的粗大な針状の鉄窒化物 (Fe_4N) を析出するが、これらは硬さの増加にほとんど寄与しないために、固溶窒素によるわずかな硬度上昇が起こるのみである。なお、同一鋼種での硬さ分布は、窒化処理時の K_N 値によらずほぼ同様であった。S45C 鋼の表面化合物層直下における最大硬さは約 340HV であり、S10C 鋼では 210HV 程度であった。いずれも SCM435 鋼の場合と比較すると格段に低い値となった。

図 3 に炭素鋼である S45C 鋼および S10C 鋼の切欠疲労試験による S-N 線図を示す。図の縦軸は応力集中係数を乗じていない公称応力で示した応力振幅である。著者らが以前に報告した SCM435 鋼の窒化材の結果⁴⁾と異なり、化合物層を除去した場合よりも化合物層を有する方がむしろ高い疲労強度を示し、S10C 鋼では表面化合物層が γ' 相よりも ε 相の方が高い疲労強度を示している。

これらの結果から、炭素鋼においては表面化合物層の強度が母相の疲労強度よりも相対的に高く、疲労き裂の生成を抑制する効果を発揮しているものと推測している。しかし、このような場合に疲労き裂は、どこから生成し進展するのか明らかでない。そこで、四点曲げ疲労試験により、疲労損傷による表面近傍でのき裂生成や組織変化の様子を捉えることを試みた。図 4 に四点曲げ試験の結果から得た S45C 鋼の S-N 線図を示す。縦軸は曲げ疲労試験片の引張側に生じる応力最大値を示している。表面化合物層が γ' 相か ε 相かに関わらず、最大応力が 900MPa を超えるような高応力を負荷しても高サイクル領域まで破断することはなかった。そのため、さらに負荷応力を増加すると試験片が試験開始直後の低サイクル域で明白に塑性変形を起こした。これは、今回の四点曲げ疲労試験では応力比が $R = 0$ であるため疲労限度が母相の降伏強度を超えてしまい、塑性変形を起こしたと推測される。これらの試験片の表面には、塑性変形によって表面化合物層に多数のき裂が生じ

ており、疲労損傷過程の評価ができないことから試験を中断した。一方、巨視的な塑性変形を起こさずに高サイクル域まで未破断であった試験片の引張側の表面近傍の組織を図5に示す。表面化合物層の破断による疲労き裂生成や母相と表面化合物層との間の剥離などの現象は認められず、疲労試験開始前の金属組織と大きな差異はなかった。このように、今回の試験では疲労破壊に至る前に母相が塑性変形を起こしてしまい、表面近傍での疲労損傷過程を的確に捉えることができなかつたと考えられる。

3. まとめ

S45C 鋼および S10C 鋼のいずれの窒化材も合金鋼である SCM435 鋼の場合とは異なり、表面化合物層がある方が疲労強度は高い値を示し、また、表面化合物層が ϵ 相の方が γ 相の場合よりも高い疲労強度を示した。このことは、表面化合物層が母相よりも相対的に高強度であり、疲労き裂の生成を抑制する効果を発揮しているものと推測している。このような場合の疲労破壊に至る損傷機構については未だに明らかでない。今後は、応力比を $R = -1$ (両振り) の曲げ疲労試験を実施して疲労損傷過程について調査する予定である。

謝辞

窒化ポテンシャル制御によるガス窒化処理の実施に協力を頂いた (株) オーネックス技術研究所の伊藤経教 氏に感謝します。

文献

- 1) Kobayashi, S. Maeda, H. Imataka, Y. Gyotoku, M. Yusa, Y. Shimizu, M. Kanayama: *Trans. Soc. of Automotive Engineers of Jpn.*, 45(2014), 1153.
- 2) Y. Hiraoka, A. Ishida, O. Umezawa : *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, 57(2017), 64.
- 3) 高木眞一, 殿塚易行, 星川 潔, 伊藤経教: 「機械構造用鋼表面硬化部材の疲労損傷」シンポジウムテキスト, 日本鉄鋼協会編, (2016), 3.
- 4) 高木眞一, 殿塚易行, 中村紀夫, 伊藤経教: 鉄と鋼, 早期公開論文, https://www.jstage.jst.go.jp/article/tetsutohagane/advpub/0/advpub_TETSU-2018-011/_article/-char/ja

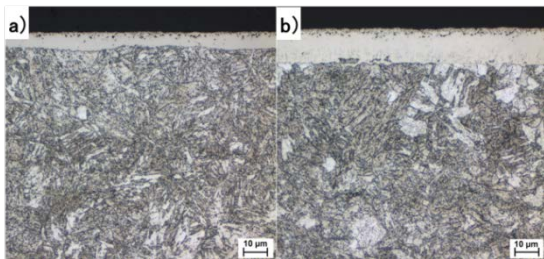


図1 S45C 窒化材の表面近傍の金属組織。 a) γ' 相主体材。 b) ϵ 相主体材。

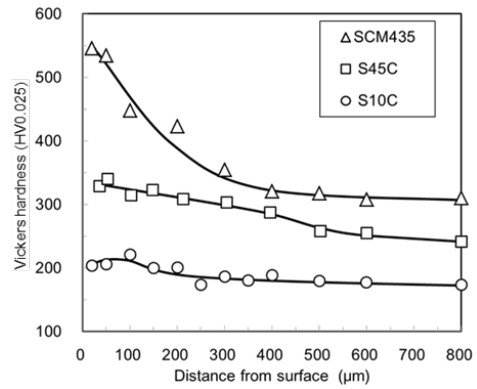


図2 窒素拡散層 (母相) の硬さ分布

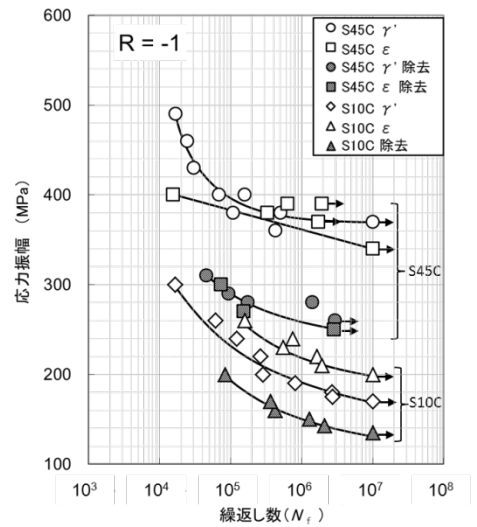


図3 切欠疲労試験の S-N 線図

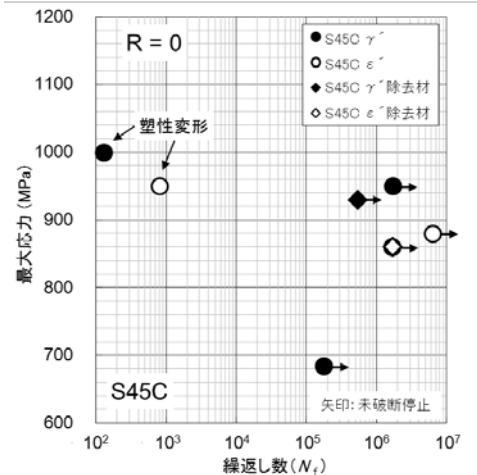


図4 四点曲げ疲労試験の S-N 線図



図5 疲労試験後の引張側表面近傍の金属組織 (S45C γ' 材 最大応力 950MPa 未破断)

エアロゾルデポジション（AD）法により作製した TiN 膜の 基礎的特性

高木 眞一（機械・材料技術部材料物性グループ）
長谷川 誠（横浜国立大学）

1. はじめに

エアロゾルデポジション（以下、AD）法は、サブミクロンレベルのセラミック微粒子をガスと混合してエアロゾル状態にし、ノズルを通して高速噴射し基材に衝突させることで、基材の表面に緻密かつナノサイズの結晶粒径を有する多結晶セラミックス膜を形成する技術である¹⁾。

金型や工具等の耐摩耗性が必要な部材ではセラミックスコーティングが多用されており、工業的にはアークイオンプレーティング法（AIP 法）による成膜が主流となっている²⁾。この方法は基材との密着性に優れ、多元系の膜や組成の異なる積層膜の成膜が可能であるなどの特長を有するが、膜を構成する結晶が柱状に成長するためき裂進展抵抗に劣ること、ドロップレットと呼ばれる突起状欠陥が生成すること、基材の熱影響が避けられないなどの欠点もある。AD 法の場合、常温にて突起状欠陥のない緻密な等軸ナノ結晶で構成される薄膜ができることから、工具や金型への適用も期待できる。そこで、本研究では AD 法を金型や工具への硬質薄膜として応用すること念頭に基礎的評価を行った結果を報告する。

2. 実験方法

成膜に用いる原料粉末として金型や工具への硬質薄膜材料として一般的な TiN の微粒子（日本新金属製 TiN-01、平均粒径 1.6 μm）を用いた。基材には高速度工具鋼である SKH51（硬さ：62HRC）の円盤（直径 22 mm、厚さ 4.5 mm）を用いた。この基材を機械研磨および粒径 3 μm のダイヤモンド砥粒によるバフ研磨により鏡面に仕上げたのち成膜に供した。

図 1 に AD 装置の構成を模式的に示す。原料の微粒子はエアロゾルチャンバー内で不活性ガスと攪拌・混合されて、エアロゾル状態となり、50～1 kPa 前後に減圧された成膜チャンバー内に、両チャンバーの圧力差により生じるガスの流れによって搬送、スリット状のノズルを通して加速され、基材上に噴射される。ガス搬送された微粒子は、微小開口のノズルを通すことで数百 m/sec まで加速され、この運動エネルギーによって粒子-基材間、あるいは粒子同士の結合が起こると言われている。

本研究では、あらかじめ 250℃で乾燥させた TiN 粒子をエアロゾルチャンバーに充填し、搬送ガスとして 10L/min の流量で He ガスを供給しながら、エアロゾル化しノズルから噴射した。ノズルと基材との距離は 7mm、ノズル口形状は 5 mm×0.5 mm であり、基材を装着した XY ステ-

ジを往復移動させながら複数回成膜して所望の厚さを得た。

基材上に成膜した TiN について、走査型電子顕微鏡（日本電子製、JSM 7800F Prime）による表面形状の観察、エネルギー分散型 X 線分析（EDS）（Oxford Instruments 製 Aztec Energy）による元素分析を実施し膜の性状を評価した。また、膜の硬さと密着性は、それぞれナノインデンテーション装置（Hysitron 社製、TriboIndenter）、およびロックウェル硬さ試験機（フューチャーテック社製、FR-3e）による圧痕試験によって評価した。

3. 実験結果および考察

図 2 に膜厚さが約 2 μm に成膜した TiN 表面の走査電子顕微鏡像を示す。AIP 法等の物理蒸着法と比較して表面の凹凸が顕著であり、サブミクロンサイズの TiN 粒子が観察される。

EDS により表面から膜の化学組成を面分析したところ、表 1 のようにチタンおよび窒素以外に多量の酸素が検出されることが判明した。また、同じく EDS により各元素の観察視野における分布状態を観測した結果（図 3）、酸素は視野全体にまんべんなく分布していることがわかる。これらの酸素は TiN 粒子の乾燥工程あるいは成膜工程において混入し膜中では TiN 粒子境界に濃化していると推測されるが詳細は不明である。なお、図中で局所的に酸素が極端に濃化している箇所はアルミニウムが検出されており、AD 装置にわずかに残留していたアルミナ粒子による汚染であることが判った。

図 4 にロックウェル圧痕試験による密着性評価の結果を示す。圧痕の周辺が大規模に剥離しており密着性はよくないことがわかった。また、ナノインデンテーション装置により測定した TiN 膜の硬さは 4.3GPa と AIP 法による TiN 膜の一般的な硬さである 20GPa と比較して著しく低い値であり、基材である高速度鋼と比較しても低い値である。

これまでに、AD 法により成膜したアルミナやイットリアといった酸化物系の膜について、表面が平滑で等軸のナノ粒子からなる膜構造を有しており、密着性は良好で硬さも緻密なバルク材と遜色ないという報告がある^{3) 4)}。しかし、窒化物や炭化物の膜に関する報告例はない。本研究に用いた AD 装置によりアルミナの薄膜を作製し硬さを測定した結果、バルク材のアルミナと遜色ない 14GPa が得られているので、装置に起因する問題とは考えにくい。

本研究において良好な膜質の TiN が得られない原因として、多量の酸素のコンタミネーションが粒子の結合を阻害していること、TiN 原料の粒子径分布が良好な膜質を得るのに適していないこと、そもそも窒化物系の微粒子では粒子間の結合が困難であることなどが考えられるが、今のところ詳細は明らかでない。

3. まとめ

エアロゾルデポジション法を用いて高速度工具鋼基材上に TiN 膜の作製を試みた。膜厚が約 2 μ m の TiN 膜が得られたが、膜の硬さや密着性において、実用されているア

ークイオンプレーティング法による膜と比較して劣っていることが判明した。今後は酸素混入の影響や TiN 原料粒子の粒径の影響などを調査し緻密で密着性の高い膜の作製に取り組む計画である。

【参考文献】

1. 明渡 純, 表面技術, 68, 692 (2017).
2. 高原一樹, 藤井博文, 神戸製鋼技報, vol. 50, (2), 53 (2000).
3. J. Akedo, Amer. Ceram. Trans., 146, 245(2003).
4. J. Iwasaki, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara, K. Uematsu, J. Ceram. Soc. Japan, 114, 272(2006).

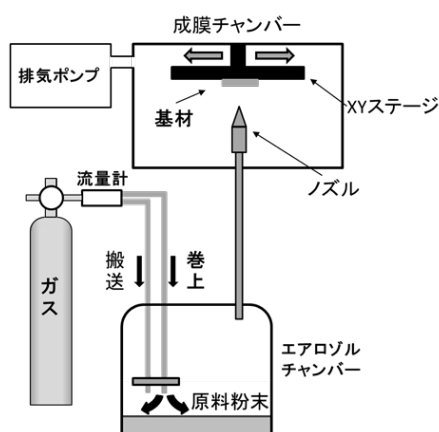


図1 AD装置の構成

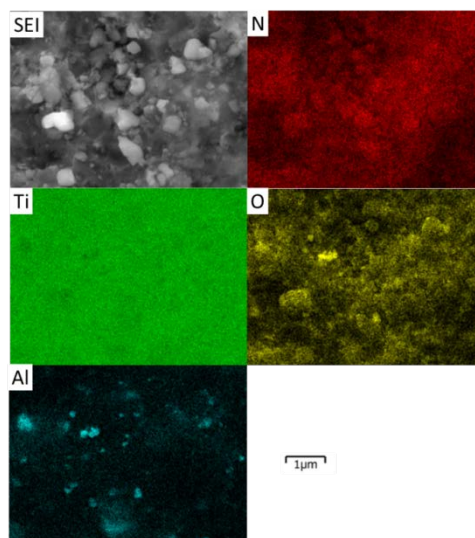


図3 EDSによるTiN膜表面の元素分布測定結果

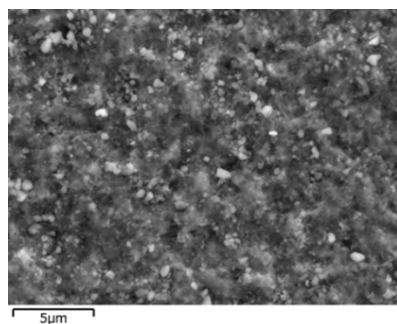


図2 TiN膜表面の二次電子像

表1 EDSによるTiN膜表面の面分析結果

元素	at%
N	26.23
Ti	42.13
O	30.29
Al	0.94
Si	0.07
Fe	0.34

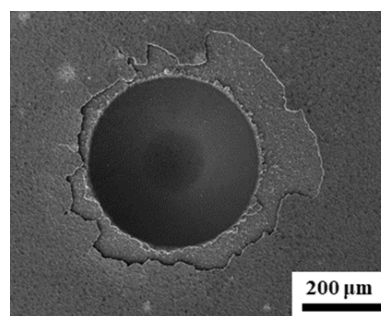


図4 ロックウェル圧痕試験による密着性評価結果

低温ガス窒化により形成される ステンレス鋼の拡張オーステナイト相

中村 紀夫、高木 眞一（機械・材料技術部 材料物性グループ）

1. はじめに

医療や食品関連の金属製品等に多用されているオーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れる反面、硬さが低く、耐摩耗性に劣る欠点がある。そこで耐摩耗性を付与するための表面硬化熱処理として、窒化処理を施す場合がある。しかし、ステンレス鋼の表面には窒素の侵入を阻害する不動態皮膜が存在するので、ガス窒化での窒化は困難である。これまでエッチング効果により不動態皮膜を除去できるプラズマ窒化が主に実施されてきた。また、ステンレス鋼に 500°C 以上の高温で行う通常の窒化処理を施すとクロム窒化物が生成し、表面硬度は著しく上昇するが、耐食性が大きく劣化する問題点がある。この問題点の解決に 450°C 以下の温度で施す低温窒化処理が注目されている。

著者らはこれまでガス窒化を阻害する不動態皮膜の除去方法を検討した結果、微粒子ピーニング処理あるいは酸による電解処理が有効であることを見出した。

本稿ではこれらの前処理後に高温と低温でガス窒化処理した表面の組織や結晶構造の違いについて調査した結果を報告する。

2. 実験方法

試験片は SUS316 の $\phi 30$ 丸棒から切り出した厚さ 5mm の円盤である。ガス窒化の前処理には鉄系メディアを用いた微粒子ピーニング処理（以下、FSP 処理）と酸を用いた電解処理（以下、EE 処理）を施した。ガス窒化条件は 570°C -5 時間（以下、高温ガス窒化）と 420°C -20 時間（以下、低温ガス窒化）である。ガス窒化後の結晶構造は X 線回折装置（Philips 製 X'Part）および電子線後方散乱回折装置（Oxford instruments 製 Aztec HKL）を用いて評価を行った。また、ガス窒化後の金属組織およびエネルギー分散型 X 線分析（Oxford instruments 製 Aztec energy）を用いた窒素分布についても評価を行った。

3. 結果および考察

図 1 および図 2 に FSP 処理および EE 処理後にガス窒化処理をした表面の X 線回折結果を示す。

ガス窒化前の FSP 処理材はオーステナイトの回折ピーク (γ) 以外にフェライトあるいはマルテンサイトと推測される回折ピーク (α) も検出される。この回折ピークは投射材である鉄系メディアが表層にわずかに移着したか、あるいは加工誘起マルテンサイト化により検出されたものと

考えられる。ガス窒化前の EE 処理材は γ の回折ピークのみが検出され、他の回折ピークは検出されない。

FSP 処理後の高温ガス窒化材では Fe_4N および CrN の回折ピークが強く検出されており、わずかに α の回折ピークも検出されている。一方、EE 処理後の高温ガス窒化材では α と CrN のピークが検出されており Fe_4N の回折ピークは検出されない。

FSP および EE 処理後の低温ガス窒化材では、いずれもオーステナイトの (111) と (200) の回折ピークが著しく低角度側にシフトしており、格子定数が大きくなっていることを示している。このように格子定数が大きくなった相は拡張オーステナイト相¹⁾や S 相²⁾と呼ばれ、低温域での窒化あるいは浸炭処理において報告されている。ただし、FSP 処理後の低温ガス窒化材において 2θ が 44° 付近に観測されるブロードな回折ピークについては高次の回折ピークが不明瞭であり特定できない。

図 3 および図 4 に高温および低温ガス窒化処理した表層部を断面方向から撮影した金属組織写真を示す。

高温ガス窒化材は FSP 処理および EE 処理後のいずれも組織現出の際のエッチングにより、強く腐食されており、耐食性が劣化していることが明らかである。ただし FSP 処理後の高温ガス窒化材は表面側に強く腐食を受けない層があり、EE 処理後の高温ガス窒化材とは異なる組織を呈している。図 1 の X 線回折の結果から、この層は FSP 処理後の高温ガス窒化材にのみ、強い回折ピークとして検出された Fe_4N と推察される。これ以外の強く腐食される領域は EE 処理後の高温ガス窒化材で形成される組織と同様と考えられ、斑点状の様子が観察されることから非常に微細な組織と推察される。また、FSP 処理後の高温ガス窒化材の方がガス窒化により形成される層が厚い。

次に、低温ガス窒化材は FSP 処理および EE 処理後のいずれも高温ガス窒化材のように強く腐食されておらず、生成した拡張オーステナイト相の耐食性が良好であることを示している。ただし、FSP 処理後の低温ガス窒化材は最表層付近に腐食される部分が微細に観察され、EE 処理後の低温ガス窒化材より、やや耐食性が劣る。この耐食性の劣化は FSP 処理に起因し、X 線回折において観測された 2θ が 44° 付近の回折ピークに対応する相によるものと推測されるが詳細は不明である。

図 5 および図 6 に高温および低温ガス窒化処理した表層部を断面方向から測定した窒素分布と電子線後方散乱回

折 (EBSD) による結晶相マップを示す。

高温ガス窒化材は FSP 処理および EE 処理後いずれも窒素が分布している領域において EBSD による電子線回折図形が明瞭に得られず、未解析点が多数存在する。図 3 の FSP 処理後の高温ガス窒化材に観察された Fe₄N と推察される層の領域はわずかに面心立方構造(FCC)と解析されているが母相や拡張オーステナイト相と同じ結晶構造であるため EBSD だけの判別は困難である。FSP 処理および EE 処理後いずれにも観察された斑点状の組織は、わずかに体心立方構造(BCC)あるいは CrN と解析されている。この領域の電子線回折図形が不鮮明で未解析点が多い理由として、組織が非常に微細であること、あるいは転位密度が極めて高いことが考えられる。この組織は元の FCC から BCC へと相変態するとともに CrN の析出により形成されると推測されるが、未だ不明な点が多い。この領域の解明には TEM を用いた高分解能の観察と分析が必要である。

低温ガス窒化材のうち EE 処理した場合には、窒素が分布している領域全体が FCC と解析されており、X 線回折結果と合わせて拡張オーステナイト相が形成していると考えられる。一方で FSP 処理した場合には、ほとんどが未解析点である。図 4 の組織観察結果によれば、最表層に微細な腐食領域が観察される以外は EE 処理した場合と同様に拡張オーステナイト相が生成していることから、高温ガス窒化材のような相変態や析出物生成の影響ではない。そのため、FSP 処理による加工ひずみによる影響と推察される。

以上のように、不動態皮膜を除去するための前処理方法やその後のガス窒化の処理温度によって、形成される組織や耐食性に違いがあることが明らかとなった。また、すべてのガス窒化材の表面硬さはビッカース硬さで 900HV を超えており、非常に硬い。表面硬さが高く、耐食性が最も良好なのは EE 処理後の低温ガス窒化である。そのため不動態皮膜除去のための前処理はメディア材による汚染やひずみの導入が起こる機械的処理よりも化学的処理の方が優れていると考えられる。

4. おわりに

オーステナイト系ステンレス鋼に前処理として FSP 処理および EE 処理を施した後、高温および低温ガス窒化を施した。ガス窒化により形成された表層の組織および結晶構造について評価を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) FSP 処理および EE 処理後に低温ガス窒化を施すことにより拡張オーステナイト相が形成する。
- (2) 両拡張オーステナイト相とも耐食性は良好であるが、EE 処理後の低温ガス窒化材の方が耐食性に優れる。
- (3) FSP 処理後にガス窒化を施すと、組織の微細化とひずみの影響により EBSD での解析が困難である。

【参考文献】

1. S. Thaiwatthana, X. Y. Li, H. Dong and T. Bell, *Surf. Eng.*, **18**, 433-437 (2002)
2. K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase, *Technol. Rep. Kansai Univ* **27**, 135-144 (1986).

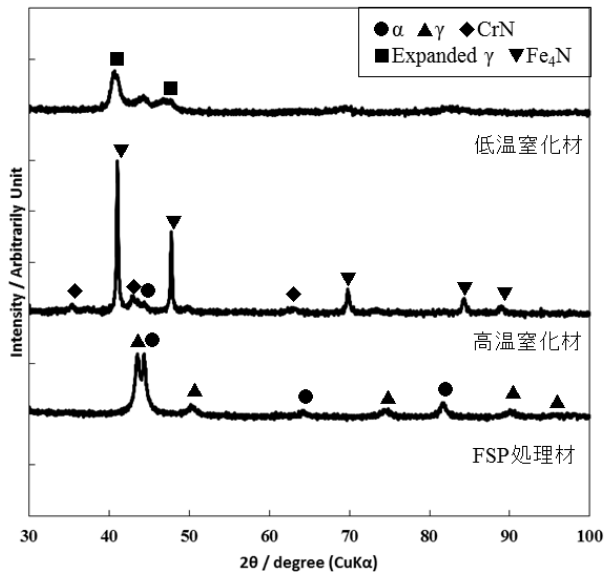


図1 FSP処理材のガス窒化材前後のX線回折プロファイル

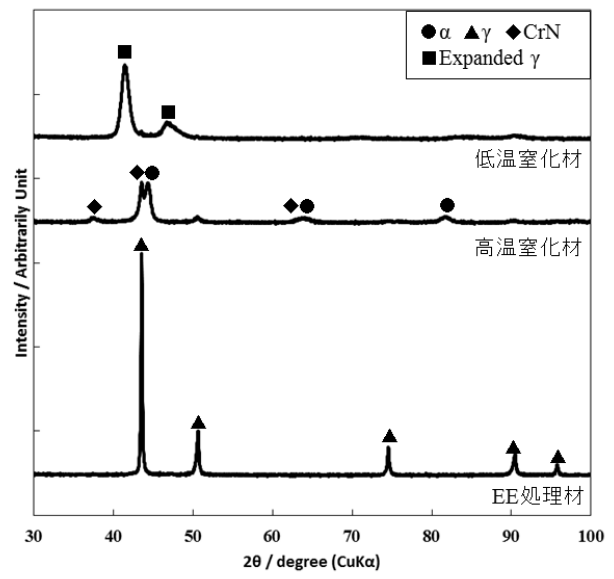


図2 EE処理材のガス窒化材前後のX線回折プロファイル

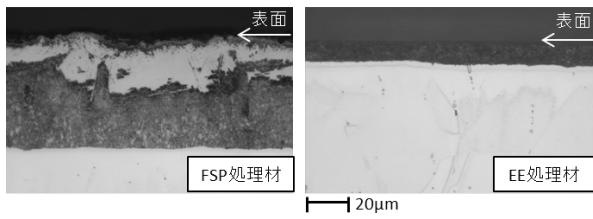


図3 高温ガス窒化材の金属組織写真

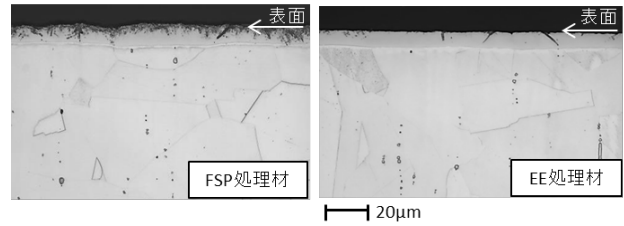


図4 低温ガス窒化材の金属組織写真

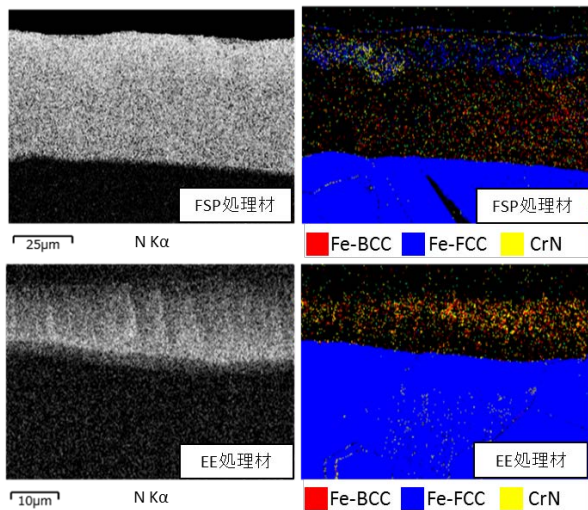


図5 高温ガス窒化材の窒素分布とEBSDによる結晶相マップ

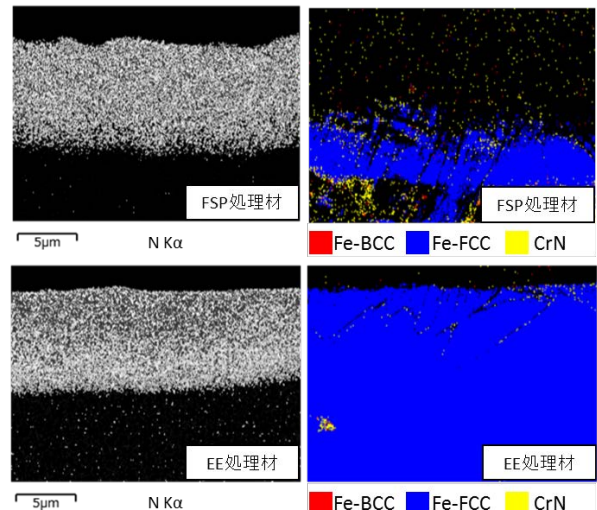


図6 低温ガス窒化材の窒素分布とEBSDによる結晶相マップ

エステル系潤滑剤中の炭素鎖長と分岐の有無がDLC膜の摩擦特性に及ぼす影響

吉田 健太郎 (機械・材料技術部 材料物性グループ)

1. はじめに

摩擦摩耗特性に優れた DLC 膜は、膜の種類や使用する潤滑剤によってその特性が異なることが知られている¹⁻³⁾。影響を及ぼす因子は様々あるが、これらの効果について体系化された報告はあまり存在しない。そこで著者は DLC 膜用潤滑剤の設計指針を得ることを目的として、低環境負荷で摩擦摩耗の抑制に効果のあるエステル系潤滑剤を用いて、これらの炭素鎖長と分岐の有無が、摩擦特性に及ぼす影響を調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試験片

基材には、SUJ2 軸受鋼(焼入れ, HRC60)のディスク (Φ 33 mm × t3 mm) およびピン (Φ9 mm × L9 mm) を使用した。全てのディスクとピンにラッピング研磨を施し、二乗平均平方根粗さ(Rq)をそれぞれ約 3 nm, 約 12 nm の鏡面状に仕上げた。その後、その表面に、プラズマ化学蒸着 (Plasma Chemical Vapor Deposition: PCVD) 法による水素含有 DLC (a-C:H, 水素含有量約 20 at%, 膜厚 1.0 μm) および T 字型フィルタードアーク (T-shaped Filtered Arc Deposition: T-FAD) 法による水素フリーDLC (ta-C, 膜厚 0.3 μm) を成膜した。

2.2 摩擦試験

SUJ2 同士 (基材まま), a-C:H 同士, ta-C 同士の 3 種類のディスクおよびピンの組合せで、往復式ピンオンディスク摩擦試験を行った。摩擦試験方法の模式図を図 1 に、試験条件を表 1 に示す。DLC を成膜したディスクおよびピンは、すべり摩擦試験の前に 2-プロパノールに浸漬させ、5 分間超音波洗浄を行った後、送風乾燥させた。

潤滑剤として、実用的な合成油であるアジピン酸ジエステルを基油に用いて、図 2 に示すようなエステル末端のアルキル部の炭素鎖長や分岐の有無が異なる 3 種類 (C6-C10 直鎖, C9 分岐, C10 分岐と呼称する) を用意した。これらの基油それぞれに対して添加剤として、オレイン酸またはオレイルアルコールを 1wt% 添加したもの、添加剤無配合のもの、計 3 種類を用意し、合計 9 種類の潤滑剤を作製した。試験開始前には、摩擦面にこれらの潤滑剤を 10 μl 滴下した。材料 3 種類、潤滑剤 9 種類で総計 27 水準の摩擦試験を実施した。

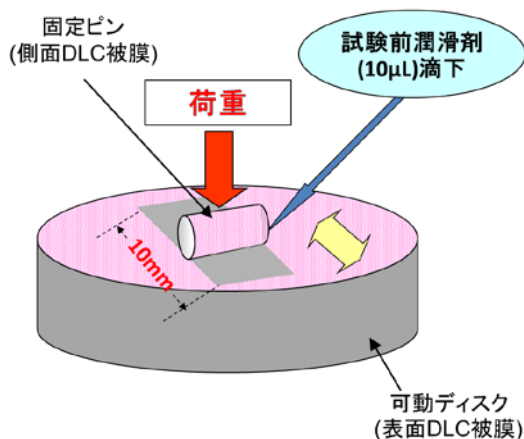


図 1. 往復式ピンオンディスク摩擦試験の概略図

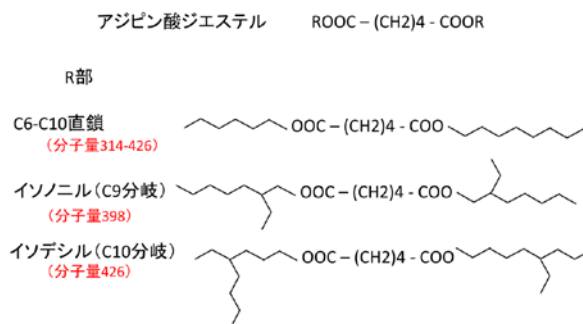


図 2. エステルの化学構造例

表 1 摩擦試験条件

潤滑剤供給方法	試験前滴下
潤滑剤量, μL	10
最大速度, mm/s	50
荷重, N	5
面圧, MPa	67
時間, s	600
温度, °C	23
湿度, %RH	51 - 54

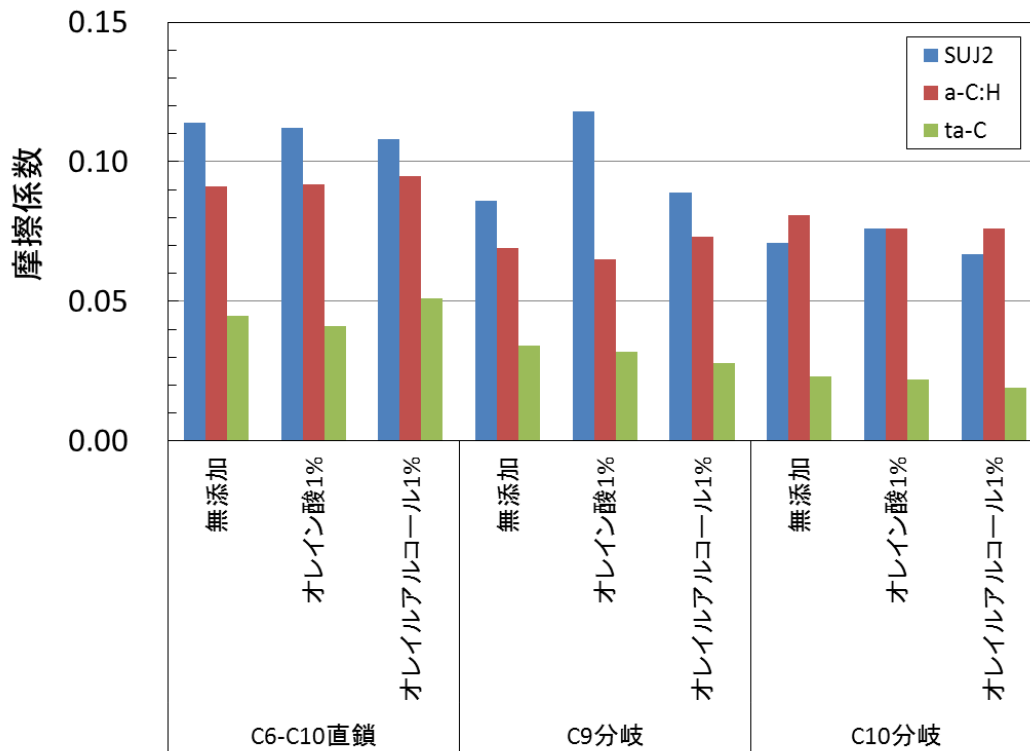


図3 各試験組合せにおける平均摩擦係数

3. 実験結果及び考察

各試験組合せにおける平均摩擦係数を図3に示す。各材料の平均摩擦係数について、SUJ2同士においては、C6-C10直鎖で0.11程度、C9分岐で0.08-0.12、C10分岐で0.07程度となった。a-C:H同士においては、C6-C10直鎖で0.09-0.10、C9分岐で0.06-0.07、C10分岐で0.07-0.08となった。ta-C同士においては、C6-C10直鎖で0.04-0.05、C9分岐で0.02-0.03、C10分岐で0.02程度となった。これらの結果から、エステル中のアルキル鎖の種類や添加剤の有無によって摩擦特性が異なることがわかった。9種類の潤滑剤のいずれを用いた場合においても、ta-C膜の摩擦係数が大幅に低くなる結果となった。ta-C膜表面は化学反応活性が高いことから、摩擦とせん断によりトライボ化学反応膜が生成しやすい状況が生まれ、摩擦係数が低減したことが示唆される³⁾。

潤滑剤に着目すると、SUJ2およびta-Cについては、C6-C10直鎖、C9分岐、C10分岐の順に摩擦係数が低くなる傾向があるのに対し、a-C:Hについては、C6-C10直鎖、C10分岐、C9分岐の順に低くなる。a-C:H膜はta-C膜に比べて、潤滑剤の化学構造や極性が異なるものに対して、摩擦係数の低減効果を発揮しにくいといった先行研究もあり⁴⁾、この摩擦係数の序列の違いも表面の化学反応活性に起因するトライボ化学反応膜形成能力から生まれるものと想定される。

ta-CがC6-C10直鎖、C9分岐、C10分岐の順に摩擦係数が低くなる原因については、炭素鎖長と分岐の多少によるものと考えられる。エステル系潤滑剤が摩擦係数を低減できるのは、摩擦表面への化学的な吸着が起きるためと推測されるが、詳細なメカニズムは不明である。本研究の潤滑

剤の組合せにおいて、平均分子量が大きくかつ炭素鎖に分岐をもつ方が低い摩擦係数を発現することを考えると、化学的に不安定である分岐部での吸着が、直鎖よりも多くの点で起きること、吸着した物質の分子量が大きいためによるトライボ化学反応膜の厚膜化によって低摩擦化が可能になったものと考えられる。

摩擦係数をさらに低減する効果を見据えて配合したオレイン酸またはオレイルアルコールについては、摩擦係数が低減した組合せも存在したが、その効果は著しく小さかった。

4. まとめ及び今後の展開

水素含有DLC(a-C:H)膜および水素フリーDLC(ta-C)膜について、エステル系潤滑剤を用いた摩擦試験を行った。その結果、ta-C膜の摩擦係数が総じて低い傾向となり、エステル中のアルキル基炭素鎖が長くかつ分岐している方が、その低減効果が増大した。

本研究は、環境負荷を低減する技術として、自動車分野をはじめ、食品、医療、福祉分野等、今後の成長が見込まれる分野への応用が期待される。また、切削、研削、塑性加工等をはじめとする機械加工への応用も可能である。

【参考文献】

- 1) C. Matta *et al.*; *Phys. Rev.*, 78, 8, 085436(2008).
- 2) M. Kalin & R. Simic; *Appl. Surf. Sci.*, 271, 317(2013).
- 3) 吉田ほか; トライボロジスト, 58, 10, 773(2013).
- 4) K. Yoshida, *et al.*, *Tribology*, 9, 1, 54(2015).

【外部発表】 口頭発表1件予定, 論文等発表1件予定

鉄鋼材料の硬さ変化を利用した 配線不要な温度測定具の開発

良知 健（機械・材料技術部 ナノ材料グループ）
小田代 健（アセイ工業株式会社）

1. はじめに

各種材料に目的とする特性を付与するため、様々な分野で熱処理が行われる。例えば半導体の分野ではウエハへの酸化膜形成、セラミックスの分野では焼結、ガラスの分野では成形等のために熱処理が施されるが、これら熱処理工程においては、加熱温度を始めとした熱処理条件が材料の特性に大きな影響を与えるため、温度管理が非常に重要となる。温度管理には一般的に熱電対が用いられるが、例えば搬送炉など熱処理の際に製品が移動を伴う場合には、配線の必要な熱電対の使用は困難である。また、複数箇所の温度分布を評価する際にも、全ての箇所に熱電対を配置するのは現実的ではない。これに対応した温度測定具として、温度を不可逆的に記録できる示温ラベルが既に製品化されているが、有機物であるワックスを使用しているため使用可能な上限温度が低いという問題がある。

そこで本研究では加熱によって不可逆的な物性変化が起こる鉄鋼材料に注目し、より高温に対応した配線不要で安価な温度測定具の製品化を目指した。具体的には、温度を評価したい箇所に鉄鋼材料の焼入れ材を設置し、熱処理後に硬さを測定することで、加熱温度（焼戻し温度に相当）を評価するというものである。ここでは、温度測定具に利用する鉄鋼材料として、比較的広い温度範囲で焼戻しにより硬さが変化するクロムモリブデン鋼 SCM435 を選定し、温度測定具としての使用上限温度や温度測定精度、適用可

能な雰囲気（窒素）を明らかにするとともに、加熱時間が硬さに与える影響についても評価した。

2. 実験方法

SCM435 はφ13 の調質材丸棒を用いて、大気中 850 °C で焼入れを行った。なお、焼入れにおける冷却条件は水冷とした。各焼入れ材を厚さ 5 mm の円盤状に切断し、試験片を作製した。

加熱温度に保持した電気炉に試験片を挿入して加熱し、空冷した後に表面を機械研磨（#600）してロックウェル硬さ試験機（フューチャーテック社製、FR-3e）により硬さを測定した。ロックウェル硬さ測定は荷重が大きく表面の粗さの影響を受けにくいいため、試験片の表面を鏡面レベルに仕上げる必要があるピッカース硬さ測定と比べて熱処理現場での表面研磨の負担を軽減できるという利点がある。硬さ測定は各試験片に対して 5 点ずつ行い、最大値ならびに最小値を除いた 3 値の平均をその試験片の硬さとした。

3. 結果及び考察

まず、硬さの加熱温度依存性から、温度測定具として使用可能な上限温度を調べた。図 1 に焼入れ材を大気中において 400～900 °C で 60 分加熱した時の硬さを示す。400 °C から 700 °C までは硬さが単調に低下するが、

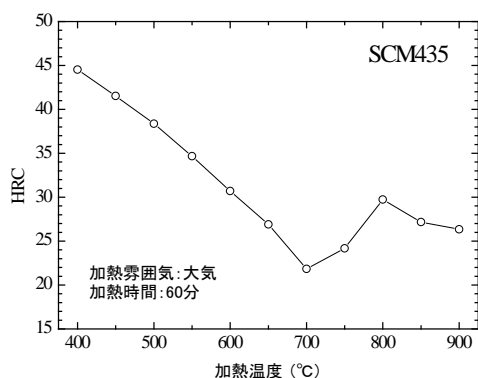


図 1 硬さの加熱温度依存性

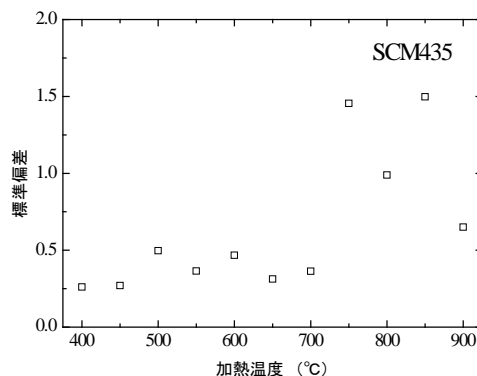


図 2 各加熱温度における試験片内硬さの標準偏差

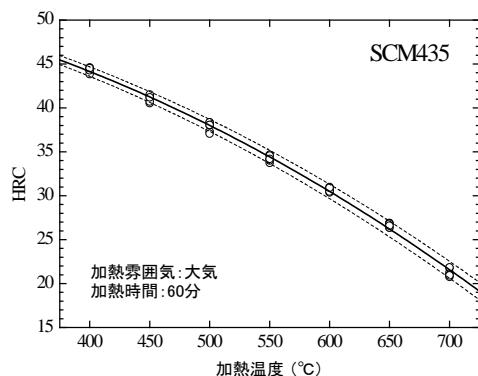


図3 各加熱温度における6試験片の硬さ

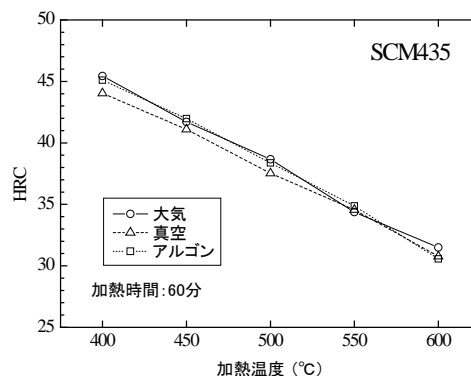


図4 各種加熱雰囲気における硬さの加熱温度依存性

が、700℃以上では上昇し、その後800℃から再び低下した。ここで、図2に各加熱温度での同一試験片内における5点の硬さ測定値の標準偏差を示す。これによると、750℃以上では試験片内の硬さのばらつきが大きくなることがわかる。これは加熱温度が750℃以上になると空冷時に試験片には再び焼きが入っていくが、硬さは冷却速度に敏感であり、今回のように冷却が空冷である場合には同一試験片内でも冷却速度が異なるためと考えられる。したがって、冷却条件の影響を受けやすい750℃以上では温度測定誤差が極端に大きくなるため、実用上の上限温度は700℃と判断した。

次に同一の条件で複数の試験片を加熱し、試験片間の硬さのばらつきを見ることで、温度測定精度を調べた。図3は大気中において400～700℃で各温度6試験片を60分加熱した際の硬さである。同図に測定値を2次曲線で近似した結果を実線で示す。ここで近似曲線から温度換算で±10℃に当たる硬さの範囲を破線で表すと、測定値の殆どがこの破線の範囲内にあることがわかる。そのためSCM435を温度測定具として利用した場合の温度測定精度は±10℃程度と考えられる。

さらに温度測定具として使用可能な加熱雰囲気について調べるため、真空中ならびにアルゴン雰囲気中での加熱も行った。図4は大気中、真空中、アルゴン中で試験片を60分加熱した際の硬さの加熱温度依存性である。真空中やアルゴン中の加熱でも、大気中と同様に温度の上昇とともに硬さが単調に低下し、真空中やアルゴン中など各種雰囲気中でも使用できることが示された。

加熱時間が硬さへ与える影響を調べるため、加熱時間を変化させて硬さを測定した。図5は加熱時間10、30、60、120分における加熱後の硬さである。加熱時間が長くなるほど硬さが低下することがわかる。また、この硬さの低下は温度が高くなるほど顕著である。このように同じ加熱温

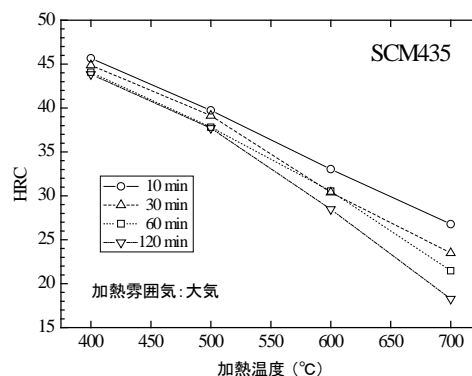


図5 各加熱時間における硬さの加熱温度依存性

度でも加熱時間によって硬さが変化する。また実際にはこれに加えて加熱速度や冷却速度も硬さに影響を与えると考えられるため、実際の熱処理条件に合わせた検量線を予め求めておき、それに基づいて加熱温度を評価する必要がある。

4. まとめ

クロムモリブデン鋼SCM435について、温度測定具としての利用可能性を調べた。その結果、使用上限温度は700℃であることがわかった。また、試験片間のばらつきの大きさから、±10℃程度の温度精度を有することが示された。さらに、大気中だけでなく、真空中やアルゴン中での熱処理の際にも適用可能であることから、幅広い熱処理工程での使用が期待される。しかし、加熱後の硬さは加熱時間の影響を受けるため、実際の熱処理条件に合わせた検量線が必要である。また、同じ鋼種の材料であっても材料ごとの組成の差が硬さに影響を与えると考えられるため、製品化にあたり使用する材料の組成管理も重要となる。

