

ガスケット用窒素吸収超微細ステンレス鋼の開発

Development of Ultra-fine Grained Stainless Steel by Nitrogen Absorption Treatment for Gaskets

西山 忠夫*
Tadao NISHIYAMA

桂井 隆*
Takashi KATSURAI

安達 和彦**
Kazuhiko ADACHI

要 旨

シリンダヘッドガスケット材料に求められる特性は、燃焼圧シールに必要な強度と、エンジン稼動中に破損しない疲労強度である。特にディーゼルエンジンは燃焼圧が高くガスケットに厳しい環境であり、材料には高強度化と高疲労強度化が要求される。この要求に対して、高強度化にはSUS301L 鋼の各組織における窒素の固溶限差を利用して、過飽和となった窒素を時効処理で Cr_2N として析出させる手法を検討した。また高疲労強度化には高加工性化や結晶粒微細化が有効であるため、中間焼鈍工程で窒素吸収処理させることにより、表層組織をオーステナイト化することで加工性を向上させ、さらに最終焼鈍時に析出する Cr_2N のピン止め効果により結晶粒を微細化する手法を検討した。

これにより従来材と比較して、ガスケットのシール性は約40%向上し、また疲労破損限界は約20%上昇することが確認された。

ABSTRACT

Desirable attributes for a material used in a cylinder head gasket are the strength required to form a combustion gas seal and sufficient fatigue strength such that the gasket may operate properly during engine operation. The high combustion pressure characteristic of diesel engines in particular creates a severe environment for the gaskets, necessitating the achievement of high levels of strength and fatigue in the material. In order to satisfy these requirements, a method of exploiting the difference in the solubility limit of the nitrogen in the martensite and austenite structures that form the composite structure of SUS301L stainless steel to enable the precipitation of Cr_2N by means of the application of an aging treatment to supersaturated nitrogen was examined. The achievement of high workability and refinement of the grains are effective in increasing fatigue strength. Workability was increased by employing a nitrogen absorption treatment in the intermediate annealing process to produce an austenite structure as the surface structure. In addition, the pinning effect of the precipitated Cr_2N during annealing refined the grains.

These innovations have enabled the development of a gasket displaying approximately 40% higher seal ability and an approximately 20% increase in fatigue limit in fatigue tests than those of a gasket formed from conventional materials.

1. まえがき

昨今、自動車の環境負荷低減へのニーズはさらなる高まりを見せており、地球温暖化の原因となる二酸化炭素(CO_2)の排出を削減する動きが加速している。 CO_2 排出削減のためには燃費向上が有効であり、欧州を中心に燃費の優れたディーゼルエンジンを搭載した車両の販売台数が拡大する状況にある。

ディーゼルエンジンの特徴の一つに高い燃焼圧が挙げられる。そのため、燃焼室をシールするシリンダヘッドガスケット(以下、ヘッドガスケット)には高いシール性能が求められる。

一般にヘッドガスケットは Fig. 1 に示すように、ビードと呼ばれる部分を持つ厚さ 0.2 mm 程度の複数枚の薄板から構成されており、このビードの荷重反発力を利用することで、燃焼圧をシールする構造となっている。このため、ガ

* 四輪開発センター

** 住友金属工業株式会社

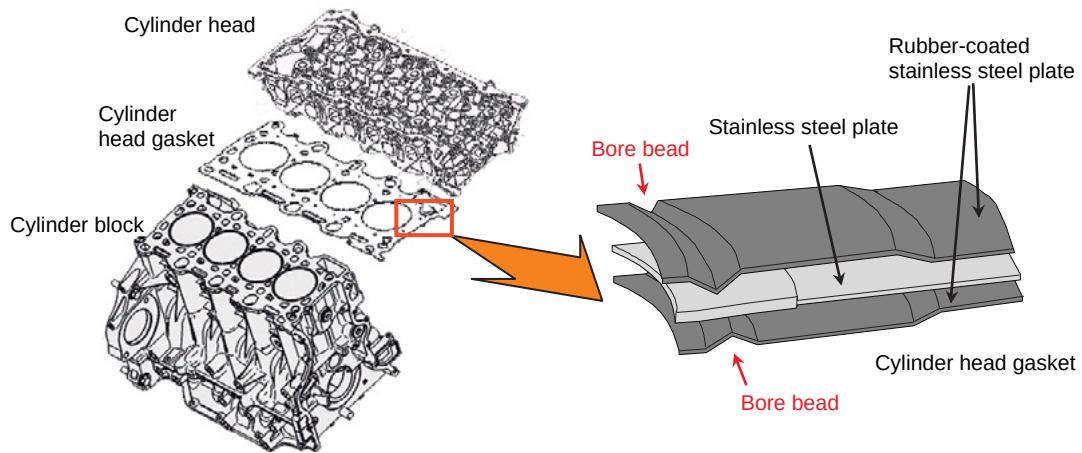


Fig. 1 Illustration of cylinder head gasket

スケット材料には高強度が要求される。また、エンジン稼動中は燃焼圧によりシリンダヘッドがリフトし、これに追従するビードには繰返し応力が発生する。このため、ガスケット材料には高疲労強度も要求される。

このビード部分は素材となる薄板材料のプレス加工で成形されるが、Fig. 2に示すような成形時に板厚表層部分に発生する局所的な加工応力によってガスケットの疲労強度が低下する⁽¹⁾。この疲労強度低下の原因は加工応力により結晶粒界で発生する微細クラックであるため、高疲労強度化には、結晶粒が微細で、高加工性であることが有効である。

以上からヘッドガスケット材料に必要な特性をまとめると、

- (1) エンジンで使用される時には高強度、高疲労強度であること
 - (2) 部品に加工される時には高加工性であること
- となり、使用時と加工時では相反する特性が要求される。

本開発では、これらの相反する要求特性を両立させる手法として、さらなる結晶粒の微細化とともに、部品加工後の熱処理による高強度化を検討し、またそのために必要な材料成分および素材製法についても検討をおこなった。

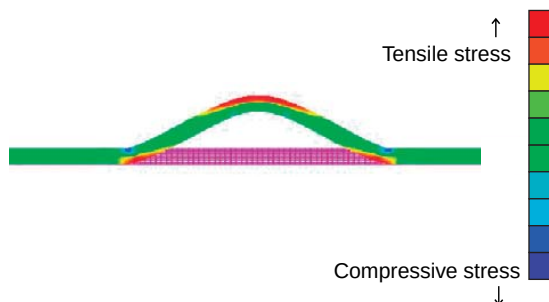


Fig. 2 Distribution of stress in section of bead-formed sheet

2. 高強度化の検討と効果確認

2.1. 高強度化の検討

高強度化の方法として一般的に、固溶強化、析出強化、加工強化および変態強化がある。ヘッドガスケット材料として主に使用されているのは準安定オーステナイトステンレス鋼に属する SUS301 鋼である。この材料は冷間加工により、オーステナイト組織が硬質な加工誘起マルテンサイト組織に変態し、必要な強度を確保した優れた材料である。そこでこの SUS301 系ステンレス鋼に対して他の強化手法を重畳し、組合せることでさらなる高強度化を検討する。

本開発では、この SUS301L 系ステンレス鋼特有の組織変化に着目する。各組織によってその特性は異なるが、相違点の一つに元素固溶量の違いが挙げられる。一般的に侵入型固溶元素は、結晶格子の空隙の大きなオーステナイト組織では固溶量が大きく、空隙の小さなマルテンサイト組織では固溶量が小さいという特徴がある。そこでこの特徴を活用し、冷間加工後のマルテンサイト組織中で過飽和に固溶した侵入型固溶元素を析出させる手法として、低温での時効熱処理により高強度化を図ることを検討する。

なお、侵入型固溶元素として一般に炭素(C)および窒素(N)があるが、炭素は Cr_{23}C_6 化合物の析出にともなう Cr 欠乏層を形成しステンレス鋼に必要な耐食性を低減させることから、窒素を選択する。

2.2. Cr_2N の時効析出の効果

ここではガスケット材として量産適用されており、約 0.1% の窒素を含有する NAR-301L HS1⁽¹⁾ で効果を検証した。この NAR-301L HS1 の最終冷間圧延後に時効処理をおこなった際の硬度変化を Fig. 3 に示す。200℃ という低温でありながら HV40 程度の硬度上昇が確認され、時効後の硬さは HV520 に達する。同材の母相を腐食除去後の残留物について透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron

Microscope: TEM)をもちいて観察した結果を Fig. 4 に示す。電子線回折, EDX 分析の結果, Fig. 5 に示すように時効処理後に多量かつ微細に分散しているのは Cr_2N であることが確認された。

すなわち, この低温熱処理での時効硬化は加工誘起マルテンサイト中で過飽和に固溶した窒素(N)が約17%と多量に含まれる Cr と化合物(Cr_2N)を形成し, 析出したものである。また, 同材のマルテンサイト量と時効後硬度の関係を Fig. 6

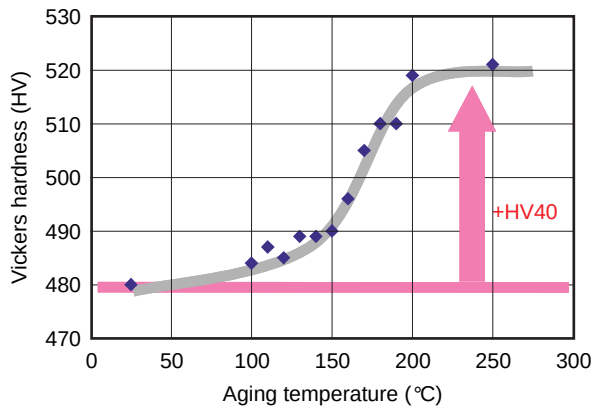


Fig. 3 Relationship between Vickers hardness and aging temperature in NAR-301L HS1

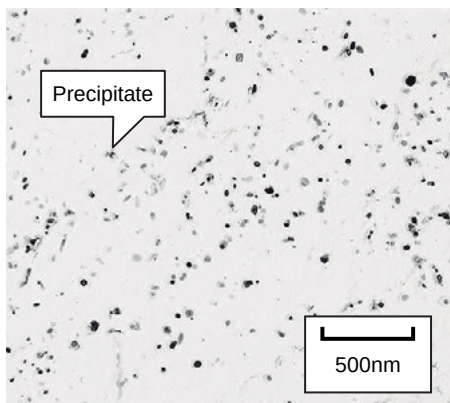


Fig. 4 TEM image of NAR-301L HS1 after aging treatment

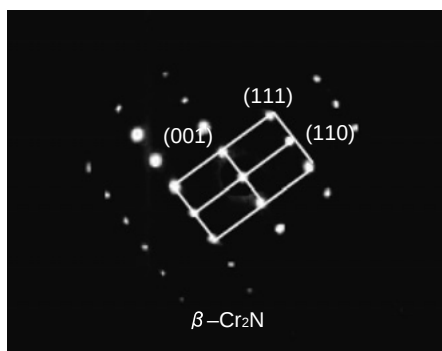


Fig. 5 Identification of precipitates by electron beam diffraction pattern

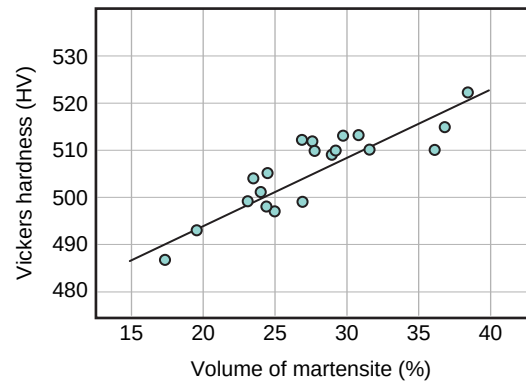


Fig. 6 Relationship between volume of martensite and Vickers hardness after aging treatment

に示す。時効後硬度はマルテンサイト量に比例する。これはマルテンサイト量が増加すると Cr_2N 析出領域が増加するためと考えられ, 検討内容と一致する結果が得られた。

3. 高疲労強度化の検討と効果確認

3.1. 高疲労強度化の検討

高疲労強度化には前述のように板厚表層部分の結晶粒微細化がきわめて有効であることから, この手法についてさらに検討する。SUS301L 系ステンレス鋼の微細化法としては, 加工誘起マルテンサイト組織の加熱によるオーステナイト組織への逆変態, 再結晶を利用する手法がある⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。この方法は前述した NAR-301L HS1 材で既に適用されており⁽¹⁾, 最終焼鈍前の圧延条件および最終焼鈍条件の最適化により, 一般的なステンレス鋼の約 1/10 平均結晶粒径となる約 2 μm の微細化を達成している。そこでさらなる結晶粒微細化を達成するためには, この方法に加えて析出物によるピン止め効果を活用し, 再結晶粒の粒成長を抑制する手法について検討する。

3.2. 析出方法の検討

一般にステンレス鋼では高い表面光沢を維持するため, 非酸化性雰囲気中での光輝焼鈍が広く適用されている。また, その雰囲気ガスとして水素と窒素の混合ガスが広く適用されている。このため, 耐食性向上等の期待される窒素吸収に関しても広く検討がなされている^{(5), (6)}。

Fig. 7 に NAR-301L HS1 の製造工程を示す。NAR-301L HS1 の最終焼鈍工程は, 粒成長を抑制し微細結晶粒を得るため他の焼鈍工程に対して比較的低温でおこなわれている。また, 一般に鋼材中の窒素固溶限は温度に比例するため⁽⁷⁾, 中間焼鈍の温度を最終焼鈍よりも高く設定すれば, 各温度における窒素固溶限の差を駆動力とした窒素の析出が利用できる。そこで高温の中間焼鈍で窒素を多量に吸収させた後, 低温の最終焼鈍において過飽和状態の窒素を析出させる手法を選択する。

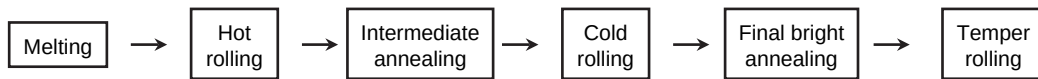


Fig. 7 Production process of NAR-301L HS1

3.3. 窒素吸収、析出による微細化および時効析出効果

この検討結果を元に、中間焼鈍を水素と窒素の混合ガス雰囲気中で実施した。Fig. 8に中間焼鈍後に採取した材料の組織写真を示す。断面を光学顕微鏡観察した結果、表層から約 $70\ \mu\text{m}$ の範囲において、材料のオーステナイト安定度が向上していることが確認された。これは、表層部でのオーステナイト安定化元素でもある窒素の吸収に対応し、内部のみが研磨応力により加工誘起マルテンサイトに変態したためである。なおFig. 9に示すようにEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)定量分析をすると、オーステナイト組織には母材の約3倍となる約0.3%の窒素が吸収されていることが確認された。これは中間焼鈍温度での窒素固溶限に近い値であり、最終焼鈍での Cr_2N 析出によるピン止め効果が期待できると考えた。

次にこの材料の最終焼鈍後の表層近傍部および板厚中心部の組織について透過型電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 10 に示す。板厚中心部の平均結晶粒径が約 $2.0\ \mu\text{m}$ であるのに対して、表層近傍部では平均結晶粒径約 $1.2\ \mu\text{m}$ まで微細化し、超微細粒組織となっていることが確認された。また、表層近傍部では板厚中心部と比較して多数の化合物が析出していることも確認される。なお電子線回折、EDX

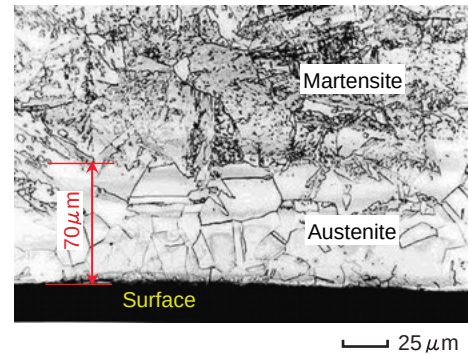


Fig. 8 Optical microscope image of surface structure after intermediate annealing process

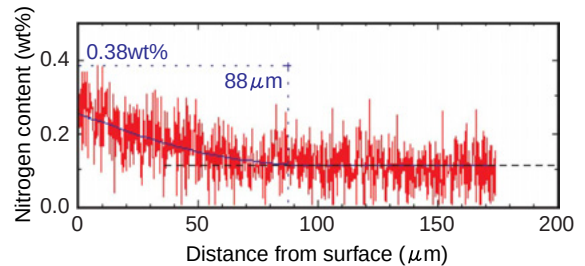


Fig. 9 Result of nitrogen content by EPMA

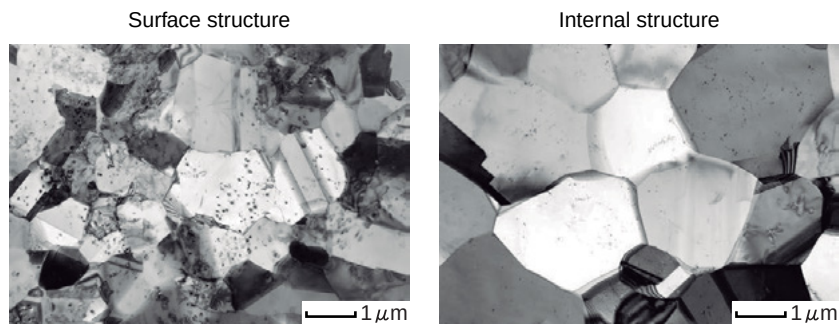


Fig. 10 TEM images of surface and internal structure after final annealing process



Fig. 11 Phase identification in surface structure after final annealing by EBSD analysis

分析の結果より、析出物は前述の時効処理の場合と同様に Cr_2N 化合物であることが確認された。

EBSP(Electron Back Scattering Pattern)での組織調査結果を Fig. 11 に示す。組織は表層部の結晶粒が板厚中心部に比べて微細化しているとともに、ほぼオーステナイト単相であることが確認された。

これはガスケット材料の必要特性とも一致し、強力なオーステナイト安定化元素である窒素の吸収により同組織が安定化し、オーステナイト組織による優れた加工性が維持されている可能性を示す。

4. 開発材の特性確認結果

4.1. 高強度化と高疲労強度化のまとめ

高強度化には、複合組織である SUS301L 鋼のマルテンサイト組織とオーステナイト組織における窒素固溶限の差を利用し、マルテンサイト組織中で過飽和となった窒素を低温時効処理で Cr_2N として析出させる手法をもちいた。これにより、HV40 程度の硬度上昇が確認され、約 20% の高強度化を図ることができた。

また高疲労強度化には、中間焼鈍における板厚表層近傍への窒素吸収処理法を適用した。中間焼鈍に対し最終焼鈍の温度を下げることで窒素固溶限の差を利用し、最終焼鈍

で過飽和となった窒素を Cr_2N として析出させ、この Cr_2N のピン止め効果によって表層部結晶粒を約 $1.2\ \mu\text{m}$ まで微細化できた。さらに窒素が強力なオーステナイト安定元素であることから、表層部組織をオーステナイト組織とすることで高加工性化することができた。

さらにこれら特性を効果的に利用するためビード加工後に時効処理をおこなうことで、相反する高強度と高加工性を両立したガスケット材料を開発することができた。

4.2. 部品への適用効果

本開発材を使用したガスケットでシール性、疲労強度の効果を検証した結果を、一例として Fig. 12, 13 に示す。なお時効処理はビード成形後におこなった。

シール性については、従来ガスケットと比較して約 40% 向上し、また疲労試験では約 20% 破損限界が上昇した。また、実機ディーゼルエンジンの耐久試験においても、高燃焼圧シール性と高疲労強度を有することが確認された。

5. まとめ

ガスケットの性能向上手法として SUS301L 系ステンレス鋼の中間焼鈍工程における窒素吸収処理と、 Cr_2N の時効析出処理を検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 高温での窒素吸収処理により、材料表層から $70\ \mu\text{m}$ の深さで濃度 0.3% 以上の窒素を吸収させることができる。
- (2) 吸収された窒素は、最終焼鈍工程において Cr_2N の形で析出することでピン止め効果が得られる。これにより板表面での再結晶粒の成長が抑制され、約 $1.2\ \mu\text{m}$ の超微細粒を得ることができる。
- (3) 時効処理することで、マルテンサイト中で過飽和となった窒素を Cr_2N として分散させ、析出強化により高強度化することができる。
- (4) 本開発材を使用したヘッドガスケットでは、従来材ガスケットと比較し、シール性が約 40%、疲労強度が約 20% 向上した。

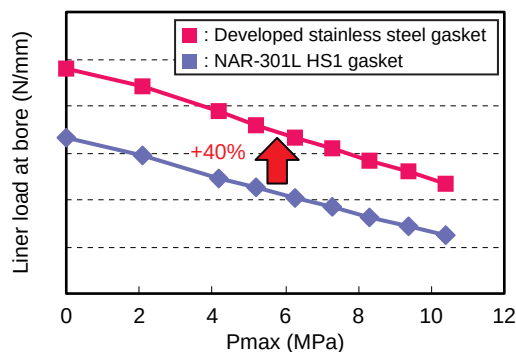


Fig. 12 Gasket sealability

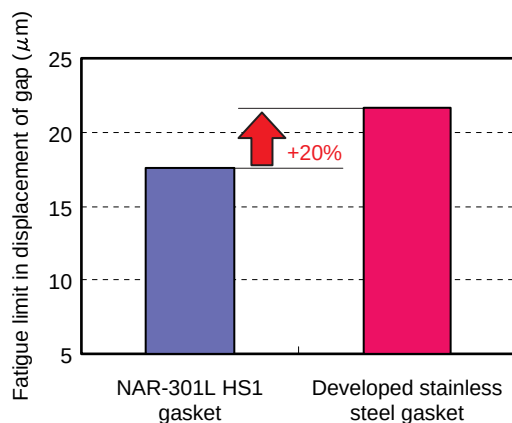


Fig. 13 Result of gasket fatigue test

参考文献

- (1) 桂井隆：シリンダヘッドガスケット用高疲労強度超微細粒ステンレス鋼の開発，HONDA R&D Technical Review, Vol.12, No.1, p.151-159
- (2) 高木節雄：加工誘起マルテンサイトのオーステナイトへの逆変態と結晶粒微細化機構，鉄と鋼，Vol.80, No.10, N529-535(1994)
- (3) 高木節雄：鉄鋼の結晶粒超微細化，熱処理，34 巻，5 号，p.260-264(1994)
- (4) 辻伸泰：鉄鋼材料の結晶粒微細化，鉄と鋼，Vol.88, No.7, p.1-11(2002)
- (5) 秦野正治，柘植信二：光輝焼鈍した SUS304 調質圧延材の変形組織におよぼす表面窒化の影響，熱処理，Vol.36, No.6, p.318-323(1999)
- (6) 土山聡宏，高木節雄：固相窒素吸収法の特徴と得られる高窒素ステンレス鋼の特性，電気製鋼，第77巻，2 号，p.163-169(2006)
- (7) Kikuchi, M., Kajihara, M., Frisk, K.: Solubility of nitrogen in austenitic stainless steels, Proc. Intl. Conf. High Nitrogen Steels, Ed. J.Foct & A.Hendry, p.63-74(1989)

■ 著 者 ■



西山 忠夫



桂 井 隆



安達和彦