

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月20日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560739

研究課題名（和文）高硬度・高窒素ナノ二相鋼の作製と耐熱性の研究

研究課題名（英文）Preparation of high nitrogen hard duplex steel with nanometer grain size and its thermal stability

研究代表者

古谷野 有 (KOYANO TAMOTSU)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：00215419

研究成果の概要（和文）：

鋼材の表面に軟質な高窒素オーステナイトを生成させ、それを低温時効することで結晶粒径が数十ナノメートルの α -Feと γ' -Fe₄Nからなる硬質層に転化する新しい表面処理法を考案し、基礎研究を行った。試料表面から内部に拡散した窒素が粒界で再結合して窒素ガスとなり試料を脆化させることがわかったが、窒化条件や急冷法を工夫して直径10mmの軟鋼棒表面130 μ mに900Hvの硬化層を生成させることができた。4件の特許を出願した。

研究成果の概要（英文）：A new technique for surface treatment of steel is studied, where soft high nitrogen austenite layer is initially formed and is decomposed into a mixture of equilibrium phases, i.e. α -Fe and γ' -Fe₄N, by low temperature aging. Because of the small grain size of several dozens of nanometers, the surface layer becomes as hard as martensite steel. It was found that nitrogen atoms taken up from nitriding atmosphere recombine at internal grain boundaries and turn out to be nitrogen gas bubbles, which embrittle the surface layer. With proper nitriding condition and improvement of quenching technique, the surface layer of 130 μ m in thickness and as hard as 900 Hv was formed on a mild steel bar with a size of ϕ 10mm x 100mm. Four patent proposals were submitted.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：熱処理、窒化

1. 研究開始当初の背景

機械類を構成する鋼部品には耐摩耗性を要求される場合が多い。硬度を上げるために炭素量の多い鋼を焼き入れして用いると、耐

摩耗性は確保されても材料全体のじん性不足で部品が破損してしまうから、鋼の表面だけ硬化させる処理を施して使用する。表面硬化法には鋼のマルテンサイト変態を利用す

る侵炭や高周波焼き入れ、窒化鋼と呼ばれる特殊鋼の表面に ϵ 相や γ' 相を含む硬い窒化物層を形成する窒化、加工硬化を利用するショットピーニングなどがある。

申請者は単相の高窒素オーステナイトを作製してマルテンサイト変態の研究を行ない、200 K 付近で等温マルテンサイト変態することを見いだした。一方、宮城高専の坂本らは高窒素オーステナイトが470 K 付近で等温マルテンサイト変態すると報告した。それを受けて申請者はオーステナイト単相試料で追試し、彼らが報告した硬化はマルテンサイト変態ではなく、オーステナイトが平衡相であるフェライトと γ' -Fe₄N に分解する拡散変態に起因することを明らかにした。この相分離によって生じる二相組織が極めて微細であるため軟質なオーステナイトが著しく硬化することがわかった。窒素はリサイクル性と資源の豊富さや環境安全性に優れるため、鋼材の表面処理としての可能性を探る基礎研究を提案した。

2. 研究の目的

本研究課題は自動車駆動系部品や金型の表面処理としての可能性がある鉄鋼の新しい硬化法に関する基礎研究である。本研究課題で調べた方法は純鉄の表面を650℃付近で一旦軟らかい高窒素オーステナイトにしてから200℃程度の低温熱処理でナノ二相鋼にして硬化させるもので、これまでに知られている鋼材の硬化法とは本質的に異なる。本研究ではこの方法に関する基礎研究として (1) 窒化および低温熱処理の最適条件を明らかにする (2) 高窒素ナノ二相鋼の耐熱性を調べる (3) 直径10ミリ×長さ100ミリの軟鋼棒の表面100μmを硬さ850HV以上のナノ二相鋼にするの三点を目的とした。

3. 研究の方法

本研究で実施する具体的な実験方法は

- (1) 自作のアンモニア窒化炉を使い600～800℃で試料を窒化
- (2) 急冷して高窒素オーステナイトを得る
- (3) 200℃程度で時効熱処理
- (4) 硬さ試験、組織観察、X線回折など各種測定
- (5) 測定結果をみて①～③の条件や装置を改良

上記5段階の地道な繰り返しである。①についてはガス流量、アンモニアガスの濃度、窒化時間、②については急冷テクニック、③については温度と時間、がパラメータである。これらを繰り返し目的の達成を目指した。

4. 研究成果

本研究で掲げた3つの目的に即して記述す

る。説明の都合で一部順番を入れ替える。

(1) 窒化条件

窒化は固体の試料表面から窒素を拡散させる方法であるため、窒化時間とともに試料中の窒素濃度が上昇し、試料内外の窒素ポテンシャルが一致したところで窒化が終了すると予想していた。本研究では最初に純鉄の薄板を窒化しオーステナイト単相にすることを試みた。図1に650℃における窒化前後の質量変化から求めた試料の平均窒素濃度の窒化時間依存性を示す。時間とともに窒素濃度は上昇するが、予想に反して6時間程度を境に平均窒素濃度が減少に転じた。減少に転ずるあたりから試料表面に水ぶくれのような気泡が発生し始めており、一度鉄の中に取り込まれた窒素が結晶粒界で再結合して気泡になったと考えられる。気泡は材料の強度を著しく低下させるので、窒素濃度が減少に転じる前で窒化を打ち切らねばならないことがわかった。窒素濃度のピーク高さと同様に窒化温度と試料厚さに依存することがわかった。光学顕微鏡で表面を見たとき、穴が殆ど無い単相のオーステナイトを室温に取り出せる試料厚さの限界は約100μmであった。この厚さの試料を用いて低温時効の実験を進めた。

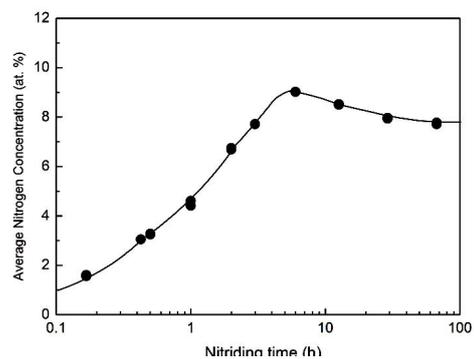


図1 窒化時間と平均窒素濃度

(2) 低温熱処理条件

過冷窒素オーステナイトのA1温度以下の等温変態に関する研究は非常に少なくBoseら(1950)によるものが多く引用されている。申請者が作製した試料を用いた福澤ら(2011)によるデータを図2に示す。Fe-C二元系オーステナイトの等温変態曲線に類似した形状で、ノーズ温度は400℃程度である。低温時効で試料が硬くなる理由は拡散が抑えられ組織が微細化することであるから、低い温度ほど高い硬度が期待できる。しかし、180℃程度になると変態完了までの時間が急激に長くなるため、実験可能な時間内で最高の硬さが得られる200℃で熱処理した。このときのビッカース硬度の熱処理時間依存性を図3に示す。この温度ではおよそ2日で完

全に硬化し、850~900HVに達する。熱処理時間を増やしても過時効で硬度が低下する傾向は見られなかった。

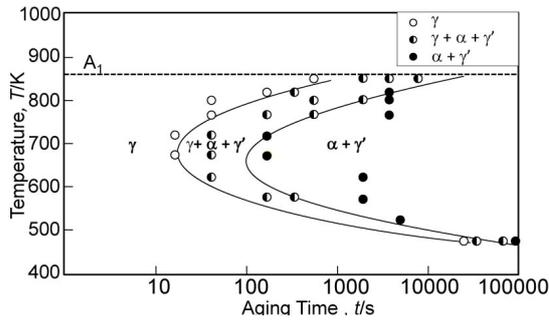


図2 福澤らによる等温変態曲線

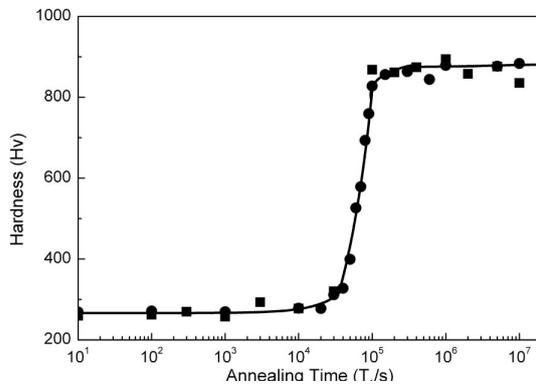


図3 200°Cにおける硬さと時効時間

(3) 直径10ミリ×長さ100ミリの軟鋼棒の表面硬化

10% NH₃ + H₂ 混合ガス中の 650°Cで厚さ 0.1mm まで単相が得られることが図1からわかった。この程度の厚さでは試料の両面から窒化が進むため、低い窒化ポテンシャルを用いて平衡に近い状態で均一に窒化できるが、丸棒では片側から窒素濃度0の丸棒内部に向かって窒素が拡散しつづけるため、窒素の半径方向の濃度勾配は避けられない。言い換えると表面から内部に向かう窒素原子の”流れ”が必要になるため窒化ポテンシャルは薄板試料より高く、窒化層の厚さを稼ぐため窒化温度も高めに、時間は長めになると予想された。しかしながら、窒化温度や窒化ポテンシャルが高すぎると表面に気泡を多く含む層が生成して脆化する。それで最適窒化条件を探すため、これらの組み合わせを網羅する実験を行なった。当然、窒化時間もパラメータであるが、これも変えると実験量が膨大になるので 24 時間に固定した。結果として窒化温度は 630~650°C、アンモニア濃度 50%程度で最も厚い 130 μm の窒化層が得られた。ポーラス層の発生を防止することは出来なかったが、それでも 200°C熱処理により 900HV

程度の硬さを得ることに成功した。その丸棒の断面組織写真を図4に示す。硬化層においてピッカース圧痕が小さくなっていることが見て取れる。



図4 窒化熱処理後の丸棒の断面組織

(4) 高窒素ナノ二相鋼の耐熱性

図5にオーステナイト単相試料を種々の温度で時効し、変態完了後の硬度を室温で測定した結果(●)を示す。時効温度が低いほど硬く、400°C付近から急激に硬度が下がることがわかる。焼入した S45C をそれぞれの温度で 24 時間熱処理した時の硬度(▲)も図に示した。急冷ままの S45C の硬さはほぼ同様であるが、時効窒素オーステナイトの方が高温での硬度が優れていることがわかる。この耐熱性の違いは、焼入 S45C は準安定なマルテンサイトの時効で組織が変化してしまうのに対し、時効オーステナイトは平衡相の微細な混合物だから熱的に安定であることに起因する。

図2と5から、時効窒素オーステナイトが高い硬度を維持している温度域では、熱処理温度は低いほど硬いが熱処理時間が長くなるトレードオフの関係にあることがわかったので使用目的で最適な時効温度、そして同時に時効時間がきまると考えられる。

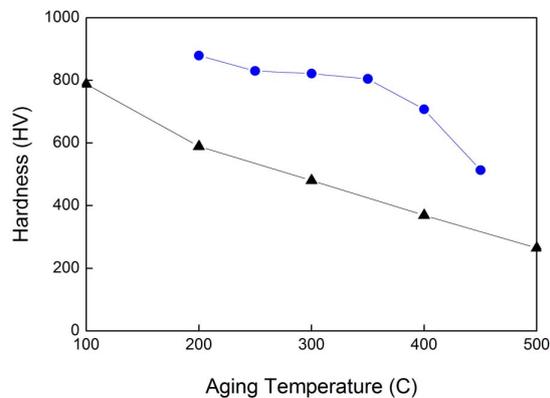


図5 時効温度と硬さの関係
●は高窒素オーステナイト、
▲は焼入 S45C。

本研究の位置づけ

鉄鋼材料において窒素は除去すべき元素として扱われてきたこと、そして窒素大量添加鋼の大量生産が不可能に近いことから固体の添加元素と比べると研究水準は十年単位で遅れているように感じている。近年レアメタルの資源問題やエコロジーの観点から窒素の添加元素としての可能性が検討されるようになってきたが、明治以降の我が国の製鉄業は大量生産を前提に発展してきたため、量産に向かない高窒素鋼の研究は、大量製鉄の歴史が短い韓国、中国に後れを取っているのではないかと申請者は危惧している。窒素を使えば炭素では作れない熱に強く硬い鋼が出来ることを発表したことで我が国の鉄鋼研究者に注目していただけたと考えている。日本鉄鋼協会 2010 年春の講演大会における申請者の発表は「鉄鋼研究ならび鉄鋼技術の向上と発展に多大なる寄与を果たすものと考えられる」として日本鉄鋼協会ジャーナルから投稿勧誘を受けた。

展望

鉄に窒素という最も安価で環境や人体に害が少ない元素を熱処理するだけで 850Hv を超える硬度が得られること、そしてそれを最も安価な鋼材である SS400 鋼材の表面に生成できる事も明らかにした。これを工業的に用いるときに欠くことが出来ない技術であるアンモニア窒化→急冷プロセスは工業的に実現可能と予想しているが、①窒素気泡の発生、②窒化時間が長い、③時効時間が長いという三つの課題が明らかとなった。①は窒素がガス元素であること、②は侵炭より低い温度で表面から窒素を拡散させること、③は処理の速さと硬度がトレードオフの関係にあることが原因であるため現時点では解決の糸口を見つけるには至っていない。更なる実験と解析、そして工夫が必要であると考えている。

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 7 件)

①古谷野有、土山聡宏、高木節雄、大森靖浩、SS400 丸棒表面の高窒素オーステナイト層生成と低温時効、日本鉄鋼協会講演論文集、査読無、24 巻、2011、1018.

http://taikai.isij.or.jp/fmi/xsl/Ronbun/record_detail.xml?-db=ronbunzi&-lay=Layout1&-recid=27448&-find=

②福澤範英、中田伸生、土山聡宏、高木節雄、古谷野有、大森靖浩、Fe-N 二元系オーステナ

イトの恒温変態組織に及ぼす変態温度の影響、日本鉄鋼協会講演論文集、査読無、24 巻、2011、1017.

http://taikai.isij.or.jp/fmi/xsl/Ronbun/record_detail.xml?-db=ronbunzi&-lay=Layout1&-recid=27589&-find=

③Al-Zain Yazan, H. Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, T.H Nam, S. Miyazaki, Anormalous temperature dependence of the superelastic behaviour of Ti-Nb-Mo alloys, Acta Materiarlia、査読有、59 (2011) 1464-1473.

DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.008

④古谷野有、川野祐輔、土山聡宏、高木節雄、高窒素オーステナイトの 473 K 等温時効、日本鉄鋼協会講演論文集、査読無、23 巻、2010、317.

http://taikai.isij.or.jp/fmi/xsl/Ronbun/record_detail.xml?-db=ronbunzi&-lay=Layout1&-recid=23830&-find=

⑤森戸茂一、岩見祐貴、古谷野有、大庭卓也、Fe-N 合金ラスマルテンサイトの組織と結晶学、熱処理、査読有、49 巻、2009、89-90. <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsht/journal/img/allcont.pdf>

[学会発表] (計 8 件)

①古谷野有、土山聡宏、高木節雄、大森靖浩、SS400 丸棒表面の高窒素オーステナイト層生成と低温時効、日本鉄鋼協会第 162 回秋期講演大会、2011 年 9 月 21 日、大阪大学

②福澤範英、中田伸生、土山聡宏、高木節雄、古谷野有、大森靖浩、Fe-N 二元系オーステナイトの恒温変態組織に及ぼす変態温度の影響、日本鉄鋼協会第 162 回秋期講演大会、2011 年 9 月 21 日、大阪大学

③T. Koyano, Isothermal martensitic transformation of binary nitrogen austenite, International conference on martensitic transformations, Sept. 6, 2011, Osaka, Japan

④古谷野有、高窒素オーステナイトの等温マルテンサイト変態、日本金属学会秋期大会、2010 年 9 月 27 日、北海道大学

⑤古谷野有、川野祐輔、土山聡宏、高木節雄、高窒素オーステナイトの 473 K 等温時効、日本鉄鋼協会第 159 回春期講演大会、2010 年 3 月 28 日、筑波大学

〔産業財産権〕

○出願状況（計4件）

①名称：鉄系材料およびその製造方法
発明者：大森靖浩他3名
権利者：JFEスチール(株)、筑波大学
種類：特許
番号：特願2011-184124
出願年月日：23年8月25日
国内外の別：国内

②名称：鉄系材料の製造方法
発明者：大森靖浩他3名
権利者：JFEスチール(株)、筑波大学
種類：特許
番号：特願2011-184110
出願年月日：23年8月25日
国内外の別：国内

③名称：鉄系材料およびその製造方法
発明者：大森靖浩他3名
権利者：JFEスチール(株)、筑波大学
種類：特許
番号：特願2011-85464
出願年月日：23年4月7日
国内外の別：国内

④名称：鉄系材料およびその製造方法
発明者：岩本隆他3名
権利者：JFEスチール(株)、筑波大学
種類：特許
番号：特願2010-117429
出願年月日：22年5月21日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古谷野 有 (KOYANO TAMOTSU)
筑波大学・数理物質系・講師
研究者番号：00215419