

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04785

研究課題名（和文）物質拡散による応力形成プロセスのその場観測技術の開発とそのメカニズムの解明

研究課題名（英文）Development of Real-Time Observation During Stress Formation via Atomic Diffusion And Analysis of the Mechanism

研究代表者

諸岡 聡 (Morooka, Satoshi)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・研究副主幹

研究者番号：10534422

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では鉄基地の表面に対して窒素を浸透させた際の応力形成プロセスのその場観測技術の開発と、その応力形成メカニズムについて調査を行った。種々の条件でガス窒化処理を行うと、平板の場合は表面に窒素が浸透して、従来の報告通り、表面硬さの上昇や大きな圧縮残留応力が付与されることを確認した。一方、薄板や粉末の鋼の場合は窒素を浸透させても圧縮残留応力が付与されないことを明らかにした。その理由として、放射光X線回折法による窒素雰囲気における加熱その場観測技術を用いて、窒素の浸透のみでは大きな弾性ひずみの増加を与えないことを明らかにした。得られた知見は、鋼の表面硬化技術に重要な指針を与えることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質拡散による表面を硬化させる技術は、新素材の開発のような派手さはないものの、産業プロセスにおいて、材料に付加価値を与える重要な技術である。このような技術は既に多くの現場で使用され、社会に還元されている。しかし、たとえ優れた技術であっても、材料は必ず壊れ、大きな事故に繋がる可能性が潜んでいる。このような危険を事前に把握するために、先端測定技術による学術的アプローチを用いた健全性評価が大いに力を発揮する。本研究で取り組んだ放射光X線回折法による窒素雰囲気における加熱その場観測技術開発は、学術的な要素が強いものの、未来を支える技術になり得る可能性があり、本研究を成し遂げることは社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed an in-situ observation during stress formation process via nitrogen penetration into the surface of iron base and investigated the mechanism of stress formation. It was confirmed that the gas nitrided flat plates of stainless steel increased the surface hardness and compressive residual stress due to the nitrogen penetration into the surface. On the other hand, it was found that nitrogen penetration didn't induce compressive residual stress in sheets and powders of stainless steel. As the reason, in-situ observation during heating in a nitrogen atmosphere using synchrotron radiation X-ray diffraction revealed that nitrogen penetration only doesn't cause a large increase in elastic strain. It is suggest that the obtained findings provide important guidelines for surface hardening technology of steels.

研究分野：金属物性，材料力学，量子ビーム工学

キーワード：窒化 オーステナイト系ステンレス鋼 圧縮残留応力 X線応力測定 放射光 中性子 その場測定

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分子の熱運動に基づく物質の運動現象である物質拡散は、産業プロセスにおいて、浸炭/窒化処理などの表面改質処理に利用されている。浸炭/窒化処理とは、母材の化学成分を大きく変えることなく、金属表面から侵入型元素である炭素または窒素を傾斜させて固溶させることで、最表面から化学物質層、拡散層、未拡散層の順に微視組織を制御することができる。この微視組織の制御は、耐摩耗性、耐疲労性、耐耐食性、耐熱性等の向上をもたらす。日本原子力研究開発機構内にある大強度陽子加速器施設 J-PARC は、現在、ターゲット材である液体水銀を格納するために浸炭処理を施した SUS316L 製のターゲット容器を使用している。さらに、高出力な環境でも耐えうる容器を開発するためには、表面改質処理の最適化とその特性評価を必要としている。しかしながら、浸炭/窒化処理による特性向上は微視組織の強化だけでなく、微視組織変化に伴う内部応力の形成も重要となるが、微視組織変化と応力形成メカニズムの関係を議論した研究は非常に少ない。

2. 研究の目的

本研究は、物質拡散強化の一つである表面改質処理を通じて、微視構造変化と応力形成プロセスのリアルタイム計測技術を開発し、そのメカニズムを定量的な解明を進めることである。これらを実現するために、以下の3項目を実施する。

(1) 鉄鋼材料の物質拡散による表面を硬化させる技術の一つである窒化技術に焦点を当てて、種々の条件による窒化処理を施した際の表面硬化の上昇や残留応力の変化を調査する。

(2) 中性子回折法による変形中その場測定を用いて、窒化処理を施した鉄鋼材料における応力定数(文献値)の実験的検証を行う。

(3) 放射光高エネルギーX線回折法による窒素雰囲気における加熱その場観測技術を開発して、応力形成メカニズムの解明を進める。

3. 研究の方法

(1) 本研究のガス窒化処理条件は、焼鈍温度 1173~1273K、拡散層のみという条件で、統合型熱力学計算ソフトウェア Thermo-calc を用いて、窒化処理時間を決定した。その結果として、(1)N₂ ガス雰囲気中で焼鈍温度 1273K、処理時間 1.8ks のガス窒化処理、(2)N₂ ガス雰囲気中で焼鈍温度 1173K、処理時間 9.0ks のガス窒化処理、(3)N₂ ガスと H₂ ガスの比率を 1:4 とした混合ガス雰囲気中で焼鈍温度 1273K、処理時間 1.8ks のガス窒化処理の3条件を選択した。ガス窒化処理は、この条件を基にして、浸炭窒化クエンチ炉を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼の平板(1mm 厚さ)、薄板(0.1mm 厚さ)、粉末に対して行った。拡散層の硬さ計測は、マイクロビッカース試験機を用いて行った。ここで、表面からの距離は、試験荷重の変化に伴うくぼみ深さの変化を利用して求めた。X線残留応力測定は、MnK α 線($\lambda=0.210314\text{nm}$)、照射領域 2 \times 5mm の条件で行った。

(2) 中性子回折実験は、大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設(MLF)に設置された BL19 匠を利用した。変形による引張軸及び幅方向の結晶格子の変化は、大型試料ステージに万能試験機を 45 度配置に設置して、入射中性子に対して 90 度位置に設置された 2 台の大型検出器でそれぞれ測定した。

(3) 放射光回折実験は、大型放射光施設(SPring-8)に設置された BL22XU を利用した。加熱による結晶格子の変化は、大型除振台に加熱炉を設置して、高エネルギー入射 X 線に対して透過配置に設置された CsI をシンチレータとした CCD カメラで測定した。

4. 研究成果

(1) 窒化処理を施したオーステナイト系ステンレス鋼の特性評価

図1は、条件(1)と条件(3)でガス窒化処理を施した平板の硬さと表面からの距離の関係を示す。両条件ともに、表面から内部にかけて硬さ勾配が形成している。この理由として、表面から内部にかけて窒素が浸透した影響によるものであり、窒素量の多い条件(1)の方が表面硬さの上昇が大きいことを確認した。図2は条件(1)~(3)でガス窒化処理を施した平板、薄板、粉末の残留応力を示す。平板の残留応力は条件(1)~(3)ともにおよそ 350MPa の圧縮残留応力である。また、ガス窒化処理後の冷却能を低下させると、残留応力の減少を示す。これらの結果は、残留応力の形成が、窒素の部分固溶により発生する弾性ひずみの増加よりも、熱収縮の不整合により発生する弾性ひずみの増加の影響を大きく受けることを示唆している。一方で、薄板や粉末の残留応力は、条件(1)や条件(3)で、ほとんど応力上昇を示さないことを明らかにした。この理由とし

て、薄板や粉末の場合、材料全体に窒素が拡散してしまい、窒素の部分固溶により発生する弾性ひずみの増加を期待することができない。さらに、窒素固溶による硬さ勾配がほとんど形成されないため、熱収縮の不整合により発生する弾性ひずみの増加も小さくなるからである。したがって、窒化による応力上昇、すなわち、残留応力の形成は、材料内部に窒素の濃度勾配を持ち、大きな熱収縮を与えることが重要であることを明らかにした。

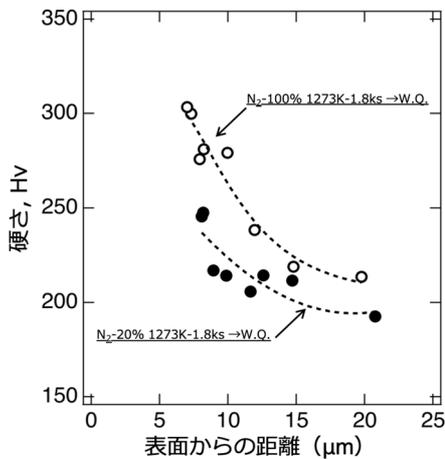


図 1 表面硬さ勾配に及ぼす窒素量の影響

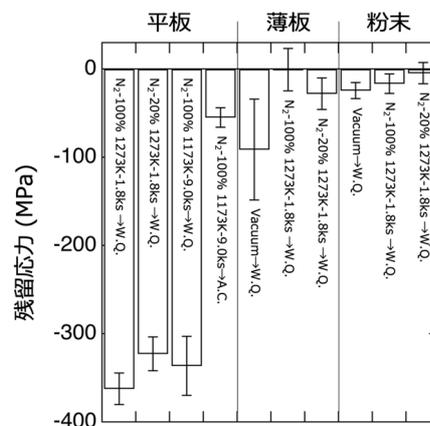


図 2 残留応力の形成に及ぼすガス窒化処理条件と試料形状の影響

(2) 中性子回折法による変形中その場測定を用いたオーステナイト系ステンレス鋼の特性評価

X線を用いた応力測定では、応力定数 K と \sin^2 線図の傾き M を乗算して応力を算出する。したがって、測定から正確な M 値を求めても、正確な K 値を使用しなければ、真の応力値を求めたことにならない。そこで、本研究の対象試料であるオーステナイト系ステンレス鋼に対して、 K 値の算出に必要な弾性定数及びポアソン比を求め、文献値と比較して検証を行う。図 3 は中性子回折法による引張変形中その場測定を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼の公称応力と $\{hkl\}$ 結晶格子ひずみの変化を測定した結果を示す。引張軸方向の $\{hkl\}$ 結晶格子ひずみは、公称応力の増加に伴い、直線的に増加する。一方で、幅方向の $\{hkl\}$ 結晶格子ひずみは、公称応力の増加に伴い、直線的に減少する。この理由として、オーステナイト系ステンレス鋼に引張変形を加えると、引張軸方向に伸び、幅方位に縮むことに対応するからである。この線図に対して、最小二乗法を用いて、公称応力- $\{hkl\}$ 結晶格子ひずみの傾きを求めた。引張軸方向の結果として、 $(111)_\gamma$ は 243.4GPa, $(200)_\gamma$ は 150.4GPa, $(220)_\gamma$ は 220.1GPa, $(311)_\gamma$ は 187.9GPa である。一方で、Kroner model を用いて計算した結果は、 $(111)_\gamma$ は 247.9GPa, $(200)_\gamma$ は 149.1GPa, $(220)_\gamma$ は 212.7GPa, $(311)_\gamma$ は 182.5GPa であり、実験結果と計算結果は良い一致を示した。したがって、先端測定技術を用いて、 K 値の算出に必要な弾性定数及びポアソン比を精密化することができる可能性を示した。

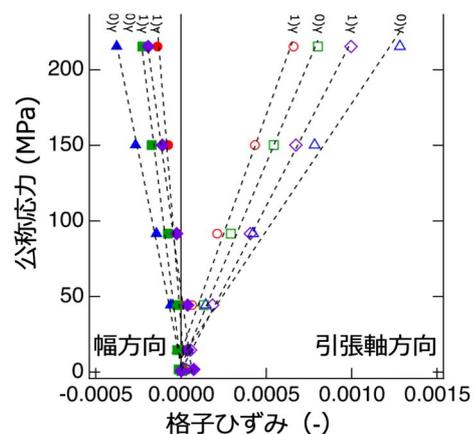


図 3 引張変形に伴う $\{hkl\}$ 結晶格子ひずみの変化

(3) 放射光 X 線回折法による窒素雰囲気における加熱その場測定を用いたオーステナイト系ステンレス鋼の窒素固溶挙動

ガス窒化処理を施したオーステナイト系ステンレス鋼の応力形成メカニズムの解明を進めるために、オーステナイト系ステンレス鋼に窒素が浸透する際の結晶格子ひずみの変化から、窒素の部分固溶により発生する応力を算出する必要がある。図 4 はオーステナイト系ステンレス鋼の温度、回折角、回折強度、時間の変化を (a) コンター図、(b) 熱処理履歴、(c) 1 次元プロットで示す。回折角は温度の上昇に伴い、直線的に増加する。この理由として、オーステナイト系ステンレス鋼に加熱を加えると、熱膨張に対応して、結晶格子が伸びるからである。続いて、この

図 4(c)を Reitveld 解析することで、窒素固溶による結晶格子の変化を求めることができる。しかしながら、解析の結果として、窒素の浸透による大きな結晶格子の変化を得ることができなかった。したがって、放射光 X 線回折法による窒素雰囲気における加熱その場測定を用いて、オーステナイト系ステンレス鋼に窒素の浸透挙動を観測した結果、窒素の浸透のみでは大きな弾性ひずみの増加を与えないことを明らかにした。

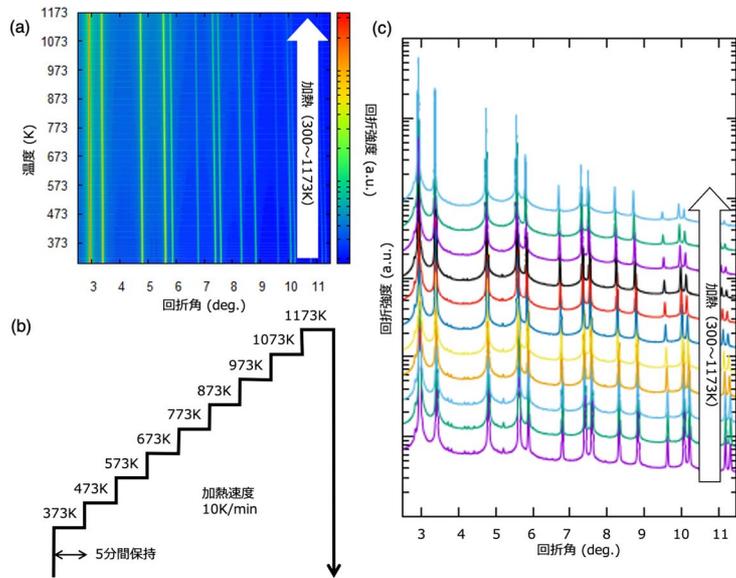


図 4 加熱に伴う $\{hk\}$ 結晶格子の変化：(a)温度-回折角-回折強度の関係，(b)回折強度-回折角の関係，(c)熱処理履歴。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 諸岡 聡	4. 巻 19
2. 論文標題 中性子の利用2 大強度陽子加速器(J-PARC) を利用した材料評価	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 保全学	6. 最初と最後の頁 29-34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 諸岡 聡	4. 巻 8
2. 論文標題 X線小角散乱法による溶接熱影響部の微視組織解析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SPRING-8/SACLA利用研究成果集	6. 最初と最後の頁 121-125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18957/rr.8.1.121	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 諸岡 聡、鈴木 裕士	4. 巻 60
2. 論文標題 原子力材料評価のための最新ナノマイクロ分析技術の新展開 2. 中性子回折法による材料強度研究	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 日本原子力学会誌	6. 最初と最後の頁 289-293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 諸岡 聡、川田 裕之
2. 発表標題 放射光X線回折を用いた鋼の相変態・熱時効その場測定
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	宮本 吾郎 (Miyamoto Goro) (60451621)	東北大学・金属材料研究所・准教授 (11301)	
研究 分担者	城 鮎美(瀬ノ内鮎美) (Shiro Ayumi) (60707446)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・関西光科学研究 所 放射光科学研究センター・主任研究員(定常) (82502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------