

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420688

研究課題名(和文) 高窒素オーステナイトの等温変態曲線の精密測定と表面処理応用の基礎研究

研究課題名(英文) Determination of T-T-T curve of high nitrogen austenite and application for the surface treatment

研究代表者

古谷野 有 (Koyano, Tamotsu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：00215419

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電気抵抗測定と組織観察を用いて高窒素オーステナイト(10at.%N)の等温変態曲線を決定した。ノーズ温度が400℃にある二段Cカーブを示すことがわかった。480℃以上ではFe<sub>4</sub>Nが析出してから縞状のブラウナイト組織が生じるが、450℃以下ではベイナイト組織が生じた。10mm軟鋼棒に生成させたオーステナイト層をノーズ温度で10分間熱処理すると750Hv程度の硬度が得られることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Isothermal transformation curve for high nitrogen austenite (10 at. %N) was determined using a combination of electric resistivity measurements and microscopic observations. The transformation curve forms double C curve with nose temperature of 400 C. Isothermal aging above 480 C resulted in formation of the Fe<sub>4</sub>N precipitation prior to the Braunitz transformation. Bainitic microstructure was formed at temperature lower than 450 C. Hardness of 750 Hv was recorded in austenite layer formed in mild steel rod of 10 mm in diameter upon aging at the nose temperature for 10 min.

研究分野：材料物性

キーワード：窒素オーステナイト 熱処理 電気抵抗 組織観察 TTT曲線

### 1. 研究開始当初の背景

機械部品には部品同志が摺動する部分が多い。そのような部品の耐摩耗性を向上させるには接触面の硬度を上げる必要がある。しかし、硬い材料は靱性が乏しいため、衝撃が加わると部品が大きく破損する可能性が高くなる。従って、部品全体を硬質材料で製作するのではなく、加工が容易な比較的軟らかい材料の表面だけを硬化する”表面処理”を施すことで靱性と硬度の両立を図ることが多い。

歯車やシャフトに代表される機械部品に鉄鋼材料を用いるとき施される表面処理として、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 Al や Cr を含む特殊鋼の表面に硬化層を形成する窒化、加工硬化を利用するショットピーニングがあり、工業的に用いられている。高周波焼入や侵炭は熱処理だけで出来る比較的安価なプロセスであるが、硬さを担保するマルテンサイトが準安定であるため、マルテンサイトの分解が始まる 250°C 程度の高温に曝されると軟化してしまう。加工硬化を利用するショットピーニングも高温になりうる環境での使用には適していない。窒化を含む析出硬化型の鋼材は高温に強いが、普通鋼より何倍も価格が高く、硬鋼ゆえに加工費も嵩むため鉄鋼の魅力であるコスト面の優位性を損ねてしまう。安価な普通鋼の表面に熱処理だけで、それも熱的に安定な平衡相だけで構成される硬質層を生成させる方法の開発が期待されている。

研究代表者は磁性材料の観点から高窒素マルテンサイトの研究を始めた(文献①)。その過程で高窒素オーステナイトが 200 K 付近で等温マルテンサイト変態することを見だし、準安定オーステナイトが起こす相変態の時間依存性に興味を持った(文献②)。そして、窒素オーステナイトを 200°C 程度で熱処理すると焼入鋼並の硬度が得られることを知り、鉄の窒化技術を転用して窒素オーステナイトの拡散変態と表面処理応用に関する基礎研究を始めた。

### 2. 研究の目的

本研究課題は自動車駆動系部品や金型で利用可能な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プロセスは鉄の表面を 650°C 付近で一旦軟らかい高窒素オーステナイトにしてから比較的低温の熱処理でナノメートルスケールの二相に分離させるもので、これまで用いられてきた鋼材の硬化法とは本質的に異なる。この手法で作製される硬化層は平衡相であるフェライトと  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N の二相で構成されているためマルテンサイトを用いた硬化層よりも高い耐熱性が期待される。

本研究課題では過共析オーステナイトの等温変態によって生成される組織を熱処理温度で整理すると同時に、熱処理条件を検討

する際の基礎データである等温変態曲線を精密に決定する。本研究により、鋼材の表面に生成させた窒素オーステナイト層を何°C で何時間熱処理すると望ましい硬質層が得られるか明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

窒素は炭素と異なり熔融鉄に対する溶解度が低いため、窒素を添加するには固体の鉄の表面から窒素を吸収させる方法が用いられる。従って、薄い鉄を出発試料にしなければ深さ方向に組成が均一な試料を作製することができない。等温変態曲線を測定するには均一組成のオーステナイト単相が必要であるため、市販の冷延純鉄板を原料に用いた。表面処理の実験には  $\phi$ 10mm の SS400 丸棒を用いた。

純鉄は窒化しにくいいため窒素ガスでは窒素オーステナイトを得ることは出来ない。より窒化力が高いアンモニアガス+水素ガス中の 630~700°C で熱処理することでマルテンサイト変態温度が室温より下にある過共析オーステナイトを得ることができる。このとき、アンモニアガスと水素ガスの流量比で試料の窒素濃度を制御できる。

本研究で実施した実験方法は以下の通りである。

- (1) 試料表面の汚染を除去し、窒化プロセスの再現性を確保するため、冷延純鉄板を乾水素雰囲気 1000°C で 1 時間熱処理する。そののち水素雰囲気のまま 650°C に炉冷する。
- (2)  $\gamma$  単相領域が最も高窒素側に広がっている 650°C で鉄をアンモニア+水素ガス中で熱処理して 10 at.% N のオーステナイト単相にする。
- (3) 水急冷で窒素オーステナイトを室温に取り出す。
- (4) 窒化前後の試料の質量変化から窒素濃度を求める。
- (5) 200~550°C に設定したソルトバス中で時効熱処理する。
- (6) 時効中に直流四端子法の電気抵抗測定を行い、変態の進行を連続的に観察する。
- (7) 硬さ試験、組織観察、X線回折などの測定を実施し、TTT 曲線にまとめる。

測定結果を適宜フィードバックして実験条件や装置の改善・改良に努めた。尚、ソルトバスを利用した理由は、室温まで過冷したオーステナイトをノーズ温度より上に昇温するには試料温度を急速に上げる必要があること、そして、変態の時間依存性を測るため目的温度に試料を急速加熱する必要があるためである。加熱した管状炉に試料を差し込むことも試したが、昇温速度が遅く、ノーズを迂回することはできなかった。

### 4. 研究成果

本研究課題により鉄の窒化条件について以下の知見を得た。

- ・窒化時間とともに試料中の窒素濃度は上昇するが、飽和する前に減少が始まるので、窒素濃度はピークを形成する。
- ・窒素濃度が頂点となる時間付近から試料表面に水ぶくれのような気泡が発生し始める。一度鉄の中に取り込まれた原子状窒素が粒界で結合して窒素分子、さらには気泡となって試料から離脱する。
- ・脱窒が起こるため長時間窒化しても厚い試料を均一に窒化する事は出来ない。オーステナイト単相を得られる上限は厚さ  $100\mu\text{m}$  であった。 $650^\circ\text{C}$  6時間窒化が最適である。

室温に取りだした厚さ  $100\mu\text{m}$  のオーステナイト単相を放電加工機で短冊状に切断し、電極として4本の  $0.2\text{mm}$  の鉄線をスポットウェルドで取り付けた。そしてソルトバス中に挿入した試料の電気抵抗を時間の関数として測定した。試料の比抵抗はオーステナイトの分解と共に低下した(図1)。

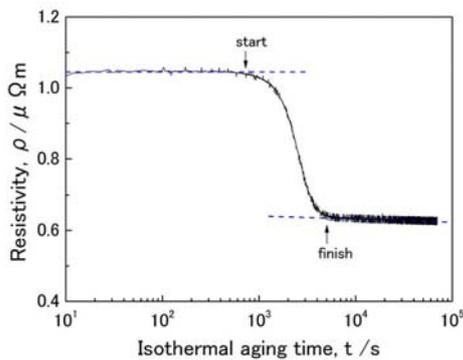


図1 250°Cにおける電気抵抗の時間依存性

この抵抗減少は  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_4\text{N}$  二相分離によって比抵抗が大きい高濃度の  $\gamma$  固溶体から比抵抗が小さい純鉄が析出することに起因する。これをまとめた TTT 曲線は図2の通りノーズが  $400^\circ\text{C}$  付近にあるC曲線である。

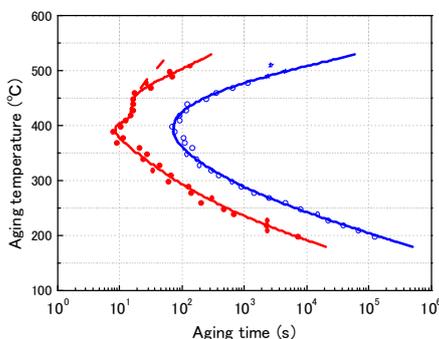


図2 10 at. % N オーステナイトの TTT 曲線

これまでに報告されている窒素オーステナイトのCカーブは単一のC曲線として描かれているが(文献③、④)、本研究課題では電気抵抗測定によって細かい温度間隔で測定したため変態開始線のノーズが二段にな

っていることがわかった。変態終了線も二段になるのかどうかは測定精度の限界で判断できなかったため一本のC曲線で表した。 $500^\circ\text{C}$  以上の変態終了線のデータに乱れがある原因は、ソルトによる試料の腐食である。高温かつ長時間の熱処理で試料の厚さが減少し、徐々に抵抗が増えていくため変態終了時間を正確に決めることが困難になるためである。

次に等温変態中の組織形成過程について述べる。C曲線の高温領域、A1温度から  $530^\circ\text{C}$  付近の間では粒界に  $\text{Fe}_4\text{N}$  が析出し(図2の破線が析出開始線)、その後粒界を起点としてパーライト様の縞状組織(ブラウナイト)が成長した。温度が下がるほどブラウナイトの縞は細かくなった。 $530^\circ\text{C}$  から  $480^\circ\text{C}$  では変態駆動力の増加によって粒内にも板状  $\text{Fe}_4\text{N}$  が析出するようになり、 $\text{Fe}_4\text{N}$  の隙間を縞状組織が埋める最終生成物になった(図3)。この写真で白い棒状析出物が初析  $\text{Fe}_4\text{N}$  で、黒い部分が縞状組織である。 $500^\circ\text{C}$  熱処理試料の1個の板状析出物に注目して試料同一箇所サンドペーパー研磨と組織観察を繰り返すことで三次元形態を調べたところ、厚さ  $0.8\mu\text{m}$ 、一辺  $6\mu\text{m}$  の正方形であった。この形態から析出した  $\text{Fe}_4\text{N}$  と母相のオーステナイトとの間に方位関係があると予想されるので、EBSDで調べたところ Cube to Cube の関係にあることがわかった。

熱処理温度が下ると粒内  $\text{Fe}_4\text{N}$  は細かく、数が多くなり、 $450^\circ\text{C}$  に至ると点状になる。この温度以下の最終生成組織は、 $\text{Fe}_4\text{N}$  の隙間をブラウナイト組織が埋めるのではなく、未変態オーステナイトと形態がよく似た窒素ベイナイト特有の光顕組織となる(図4)。ブラウナイト組織からベイナイト組織に移移する温度は炭素鋼と異なりノーズ温度より明らかに高い。これは、最短時間で最終生成物が得られるノーズ温度で熱処理すれば高硬度の窒素ベイナイトが得られることを意味する。変態終了後の硬度は熱処理温度が低い方が硬いが、ノーズ温度の時効でも  $750\text{Hv}$  程度の硬度が得られ、侵炭や高周波焼入に対する優位性が認められた。この硬度は直径  $10\text{mm}$  の軟鋼棒表面に生成させた窒素オーステナイト層を  $400^\circ\text{C}$  10分間熱処理することでも得ることができた。

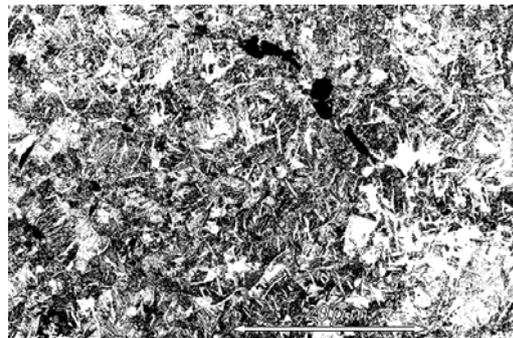


図3  $500^\circ\text{C}$  で熱処理した試料の光顕写真

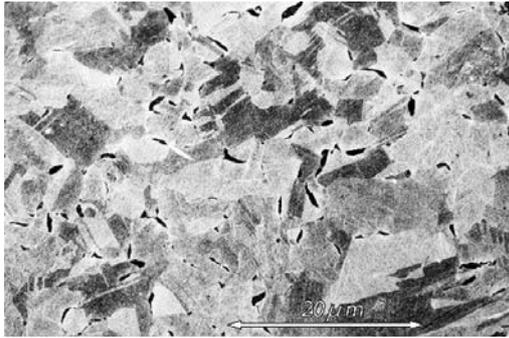


図4 250℃で熱処理した試料の光顕写真

<引用文献>

- ① T. Koyano, T. Nomiya, N. Kanoh, H. Numata, T. Ohba, E. Kita, and H. Ohtsuka, Magnetization of  $\alpha'$  iron-nitride produced through the fcc  $\rightarrow$  bcc martensitic transformation in high magnetic field, J. Appl. Phys., 100 (2006) 033906.
- ② T. Koyano, Isothermal martensitic transformation of  $\gamma$ -FeN in a magnetic field, Mater. Trans., JIM, 44 (2003) 2541-2544.
- ③ B. N. Bose and M. F. Hawkes, Eutectoid transformation in alloys of iron and nitrogen, Trans. AIME 188 (1950) 307-316.
- ④ N. Nakada, N. Fukuzawa, T. Tsuchiyama, S. Takaki, T. Koyano, Y. Iwamoto, Y. Ohmori, Isothermal transformation in Fe-N hypereutectoid alloy, ISIJ International, 53 (2013) 139-144.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① S. Morito, Y. Iwami, T. Koyano and T. Ohba, Effect of Solution carbon and nitrogen on the microstructural size and crystallography of lath martensite in FeN and FeC alloys, Materials Transactions, 査読有、57 (2016) 227-232.  
DOE: 10.2320/matertrans.MB201503
- ② Y. Al-Zain, H. Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, S. Miyazaki, A comparative study on the effects of the w and a phases on the temperature dependence of shape memory behavior of a Ti-27Nb alloy, Scripta Materialia, 査読有、103 (2015) 37-40.  
DOE: 10.1016/j.scriptamat.2015.02.032
- ③ T. Masumura, N. Nakada, T. Tsuchiyama, S. Takaki, T. Koyano, K. Adachi, he difference in thermal and mechanical stabilities of austenite between carbon- and nitrogen-added metastable austenitic stainless steels, Acta

Materialia, 査読有、84 (2015) 330-338.  
DOE: 10.1016/j.actamat.2014.10.041

〔学会発表〕(計6件)

- ① 土山聡宏、築山訓明、中田伸生、高木節雄、古谷野有、高温浸室処理により製造された Fe-N 二元合金における連続冷却変態と形成組織の予測、日本鉄鋼協会第 169 回春期講演大会 (2015 年 3 月 20 日) 東京大学駒場キャンパス(東京都目黒区)
- ② 土山聡宏、中田伸生、高木節雄、小野本達郎、古谷野有、高濃度の窒素を添加した鉄鋼材料の組織と機械的性質、日本金属学会第 156 回春季講演大会・功績賞受賞講演 (2015 年 3 月 20 日) 東京大学駒場キャンパス(東京都目黒区)
- ③ 黒川武紀、古谷野有、築山訓明、中田伸生、土山聡宏、高木節雄、過共析窒素オーステナイトの等温熱処理による組織形成過程、日本鉄鋼協会第 168 回秋期講演大会 (2014 年 9 月 26 日) 名古屋大学 (愛知県名古屋市千種区)
- ④ 井上蔵人、築山訓明、中田伸生、土山聡宏、高木節雄、古谷野有、Fe-N 二元合金に生成する高窒素マルテンサイトの組織と硬さ、日本鉄鋼協会第 168 回秋期講演大会 (2014 年 9 月 26 日) 名古屋大学 (愛知県名古屋市千種区)
- ⑤ 増村拓朗、中田伸生、土山聡宏、高木節雄、古谷野有、安達和彦、炭素および窒素を含有した準安定オーステナイト系ステンレス鋼のマルテンサイト変態挙動の相違、日本鉄鋼協会第 168 回秋期講演大会 (2014 年 9 月 24 日) 名古屋大学 (愛知県名古屋市千種区)
- ⑥ 黒川武紀、古谷野有、土山聡宏、窒素オーステナイトの格子定数測定、日本鉄鋼協会第 167 回春期講演大会・学生ポスターセッション (2014 年 3 月 22 日) 東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

該当無し

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・准教授  
研究者番号: 00215419