

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/129179 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C21D 9/02 (2006.01)
C21D 1/06 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)
C21D 7/06 (2006.01) C23C 8/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056923
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 23 日(23.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-093543 2010 年 4 月 14 日(14.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本発條株式会社(NHK SPRING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦 3 丁目 1 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 健 (SUZUKI, Takeshi) [JP/JP]; 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦 3 丁目 1 0 番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP). 小野 芳樹 (ONO, Yoshiki) [JP/JP]; 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦 3 丁目 1 0 番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP). 黒川 真平 (KUROKAWA, Shimpei) [JP/JP]; 〒2360004 神奈川県横浜市金沢区福浦 3 丁目 1 0 番地 日本発條株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 末成 幹生(SUENARI, Mikio); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 6 番 1 3 号 アサコ京橋ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SPRING AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ばねおよびその製造方法

(57) Abstract: A spring characterized by: having a total composition comprising, in terms of wt%, 0.27-0.48% of C, 0.01-2.2% of Si, 0.30-1.0% of Mn, not more than 0.035% of P, and not more than 0.035% of S, the balance being Fe and inevitable impurities; the thicknesses of a nitrogen compound layer and carbon compound layer on the surface being not more than 2 μm; the hardness at the center part of the cross section being 500-700 HV; a compressive residual stress layer with a thickness of 0.30 mm to D/4 [wherein D stands for the circle equivalent diameter (mm) of the cross section] being formed in the surface layer; and the maximum compression residual stress thereof being 1400-2000 MPa.

(57) 要約: 重量%で、C: 0.27~0.48%、Si: 0.01~2.2%、Mn: 0.30~1.0%、P: 0.035%以下、S: 0.035%以下、残部がFe及び不可避免不純物からなる全体組成を有し、表面の窒素化合物層および炭素化合物層の厚さが2 μm以下であり、かつ横断面において中心部の硬さが500~700HVであり、表層に横断面の円相当直径をD (mm)としたときに圧縮残留応力層が0.30mm~D/4の厚さで形成され、その最大圧縮残留応力が1400~2000MPaである。



WO 2011/129179 A1

明 細 書

発明の名称：ばねおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ばねおよびその製造方法に係り、特に、高い圧縮残留応力の層を表面から深部まで形成する技術に関する。

背景技術

[0002] 自動車用の弁ばねは小型・軽量化が指向されており、ばね素線径を細くし設計応力を増加させるため、素線の強度は増加する傾向にある。したがって、ばねは高い作用応力に対しても耐疲労性を維持するため一層の疲労強度の向上が求められており、これに対する一つ的手段としては、素線表層に高くかつ深い圧縮残留応力を形成することが挙げられる。これまで、ばねは、一般にショットピーニングにより素線表層に圧縮残留応力を形成していたが、近年の素線の高硬度化に伴い表層の塑性ひずみ量が減少し、深い圧縮残留応力層を得ることは困難となっていた。

[0003] また、従来のショットピーニングにより最表層の圧縮残留応力を高め、表面を起点とした早期折損は抑制されつつあるものの、一方で近年の設計応力の増加により、作用応力と残留応力の合成応力（素材内部が受ける正味応力）分布が径方向で最大となる深さは、素線径や作用応力等によるが表面から200～600 μ m程度の領域である。そして、その範囲の中に20 μ m程度の介在物が存在すると、介在物に素材の疲労強度を上回り折損起点となる程度の応力集中が生じる。そこで、そのような課題を解決すべく以下の技術が提案されている。

[0004] 特許文献1には、ガス窒化後ショットピーニングを施すことにより、表面部分の圧縮残留応力が1200MPa以上の窒化層を有し、圧縮残留応力の深さが250 μ m以上である耐久性を向上させたばねが開示されている。しかしながら、特許文献1に記載のばねは、その実施例にも開示されているように圧縮残留応力の深さは最大290 μ mであり、これより深い領域を起点

とする折損を防止することは難しいと考えられる。また、窒化層は延性がほとんどなく脆いため、窒化層が疲労亀裂の発生を促進して疲労強度を低下させる要因となる。

[0005] また、特許文献2には、 $90 \pm 10 \text{ kg f/mm}^2$ の圧縮残留応力が表層から $150 \mu\text{m}$ の深さまで分布した疲労強度に優れたばねが開示されている。しかしながら、特許文献2に記載されている疲労試験のせん断応力条件は $\tau = 65 \pm 50 \text{ kg f/mm}^2$ であり、近年の軽量高強度弁ばねの実用応力条件（例えば、 $\tau = 78 \pm 73 \text{ kg f/mm}^2$ ）と比較して小さい。

[0006] 特許文献3には、窒化処理後ショットピーニングを施した表面圧縮残留応力が 1600 MPa 以上の疲労強度に優れたばねが開示されている。しかしながら、単に表面圧縮残留応力のみの規定では疲労強度の向上は不十分であり、むしろ介在物の存在に起因した内部破壊の抑制が重要でありながら、内部の圧縮残留応力に関する記載はない。

[0007] 特許文献4には、鋼中の酸化物系介在物の組成を重量%で SiO_2 : $30 \sim 60\%$ 、 Al_2O_3 : $10 \sim 30\%$ 、 CaO : $10 \sim 30\%$ 、 MgO : $3 \sim 15\%$ で、かつそのサイズが円相当直径で $15 \mu\text{m}$ 以下である疲労特性に優れたばね用鋼が開示されている。しかしながら、酸化物系介在物の組成及び粒径を上記のような範囲に厳密に制御することは困難である。このため、製造したばね用鋼には酸化物系介在物が上記範囲に入るかどうかを確認する検査が必要となり、同一ロットのばね用鋼でも実際に検査されていない部分では酸化物系介在物が上記範囲を逸脱する可能性があり、その場合に、酸化物系介在物を起点とするばねの早期折損の懸念がある。

[0008] 特許文献5には、窒化処理後アモルファス粒子を投射材としたショットピーニングを施し最大圧縮残留応力が 1600 MPa 以上のばねが開示されている。特許文献5の実施例は表面の最大圧縮応力が約 2500 MPa であるが、圧縮残留応力の深さ分布に関する記述がない。実施例の添付図から推定すると圧縮残留応力の深さは $250 \mu\text{m}$ 程度であり、それよりも深い領域を起点とする内部破壊を抑制することは困難であると考えられる。

- [0009] 特許文献6には、表層に窒素化合物を有せず、表面から所定深さまで窒素を固溶させた窒素拡散層を備え、かつ焼入れ処理を施した浸窒焼入れ品とその製造方法が開示されている。これによると、窒素侵入後でも破壊起点となり得る脆性な窒素化合物が形成されず、かつ表面層は高硬度であるため、疲労強度の向上が期待できる。しかしながら、特許文献6には圧縮残留応力に関する記載はなく、表面高硬度層の厚さは最大60 μ mであることから、特許文献6に記載された内容のみでは疲労強度の大幅な増加は見込めない。また、特許文献6の製造条件では、浸窒温度が低いため、表面の窒素濃度が低くかつ濃化層の厚さが薄いものと予想される。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2009-52144号公報
特許文献2：特許第3028438号公報
特許文献3：特開2005-139508号公報
特許文献4：特開平6-158226号公報
特許文献5：特開2003-170353号公報
特許文献6：特開2007-46088号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] したがって、本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、表層の窒素化合物層および炭素化合物層の厚さを極力薄くするとともに、表層に高い圧縮残留応力の層を厚く形成することにより疲労強度を格段に向上させたばねおよびその製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは、高強度ばねの疲労強度に及ぼす圧縮残留応力分布について鋭意研究した。その結果、表層部の圧縮残留応力は、ある程度以上増加させても外部負荷により作用する応力に対して疲労強度の増加には限界があるこ

とと、内部を起点とする疲労破壊の抑制には表面から $300\mu\text{m}$ 以上の深さでの圧縮残留応力の存在が著しく効果的であるとの知見を得た。また、特許文献6に記載の技術よりも浸窒温度を高くし、表面に厚い窒素および炭素の高濃度層を形成することで残留オーステナイトを積極的に生成し、その後ショットピーニング等により残留オーステナイトの加工誘起マルテンサイト変態（体積膨張を伴う）を利用することが高硬度と高い圧縮残留応力の層を得る上で効率的との結論に達した。

[0013] 本発明のばねは上記知見に基づいてなされたものであり、重量%で、C：0.27～0.48%、Si：0.01～2.2%、Mn：0.30～1.0%、P：0.035%以下、S：0.035%以下、残部がFe及び不可避不純物からなる全体組成を有し、表面の窒素化合物層および炭素化合物層の厚さが $2\mu\text{m}$ 以下であり、かつ横断面において中心部の硬さが $500\sim 700\text{HV}$ であり、表層に横断面の円相当直径をD（mm）としたときに圧縮残留応力層が $0.30\text{mm}\sim D/4$ の厚さで形成され、その最大圧縮残留応力が $1400\sim 2000\text{MPa}$ であることを特徴とする。また、素線の横断面円相当直径が $1.5\sim 5.0\text{mm}$ であることが好ましい。なお、「横断面」とは、ばねの長手方向と直交する断面である。

[0014] また、本発明のばねの製造方法は、上記ばねを製造するもので、重量%で、C：0.27～0.48%、Si：0.01～2.2%、Mn：0.30～1.0%、P：0.035%以下、S：0.035%以下を満たし、残部が鉄及び不可避不純物からなる鋼材に対し、鋼の A_3 点以上 1100°C 以下に加熱し、 $50\sim 90$ 体積%の NH_3 と残部が不活性ガスおよび不可避不純物からなる混合ガス雰囲気接触させることで窒素および炭素を表層に濃化させる化学的表面処理工程と、次いで $20^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の速度で室温まで冷却する焼入れ工程と、次いで $100\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱する焼戻し工程と、次いで表層に圧縮残留応力を付与する圧縮残留応力付与工程を有することを特徴とする。

[0015] 以下、上記数値限定の根拠を本発明の作用とともに説明する。まず、本発

明に用いる鋼の化学成分の限定理由について説明する。なお、以下の説明において「%」は「重量%」を意味する。

[0016] [C : 0.27 ~ 0.48 %]

Cは焼入れ焼戻しによりばねに必要な荷重に耐え得る鋼の強度を確保するために必要な元素である。鋼材の硬さはCの濃度の増加に伴って高くなる傾向があるが、本発明の表面処理方法において400℃の焼戻し後でも鋼材の中心部の硬さを500HV以上とするためには、Cの濃度を0.27%以上とすることが必要である。一方、Cの濃度が過剰になると、焼入れ後の中心部の硬さが700HVを超え、靱性が著しく低下する。これに対し400℃を超える高温の焼戻しにより中心部の硬さを低下させることはできるが、同時に窒素および炭素の固溶層において窒素化合物や炭素化合物が生じてしまう。そこで、窒素化合物や炭素化合物を生じさせない程度の低温焼戻しを行っても鋼材の中心部の硬さを700HV以下とするためにCの濃度は0.48%以下とする。

[0017] [Si : 0.01 ~ 2.2 %]

Siは鋼の精錬において有用な脱酸元素であり0.01%以上を添加する必要がある。また、Siは固溶強化元素でもあり、高強度を得るために有効な元素であるが、Siの濃度が過剰であると加工性の低下を招くため2.2%以下とする。

[0018] [Mn : 0.3 ~ 1.0 %]

Mnは脱酸元素として添加されるが、固溶強化や焼入れ性の向上にも寄与するため、0.3%以上を添加する。一方、Mnの濃度が過剰であると偏析が生じ加工性が低下し易くなるため、1.0%以下とする。

[0019] [P : 0.035 %以下、S : 0.035 %以下]

PおよびSは、粒界偏析による粒界破壊を助長する元素であるため、濃度は低いほうが望ましく、上限は0.035%とする。PおよびSの濃度は、ともに0.01%以下であることが好ましい。

[0020] 次に、本発明のばねの物理的特性の限定理由について説明する。

[表面の窒素化合物層および炭素化合物層の厚さ]

窒素化合物や炭素化合物は脆く靱性が乏しいため、それらを表面に形成すると亀裂の発生を促進する。したがって、窒素化合物および炭素化合物はある程度許容されるものの、それらの厚さの上限は $2\mu\text{m}$ であり、 $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0021] [ばね中心部の硬さ]

ばね中心部の硬さは、ばねに必要な荷重に耐え得る強度を確保するために 500HV 以上必要である。一方、硬さが過剰に高い場合は鋼材自体の切欠き感受性が増加し、疲労強度が低下するため、 700HV 以下に抑える。

[0022] [表層の圧縮残留応力分布]

表層の圧縮残留応力の最大値は $1400\sim2000\text{MPa}$ であり、圧縮残留応力層の厚さ（表面から圧縮残留応力がゼロとなる位置までの距離、以下、同様）は $0.30\text{mm}\sim D/4$ である。表層の圧縮残留応力は疲労亀裂の発生および進展を抑制するため、圧縮残留応力の最大値は大きく、圧縮残留応力層の厚さは厚い方が望ましい。しかしながら、表層の圧縮残留応力の最大値が高すぎるか、または圧縮残留応力層の厚さが厚過ぎると、鋼材全体で残留応力をバランスするために内側に存在する引張残留応力が著しく高くなり、この引張残留応力が外部負荷によりばね素線に発生する引張応力と合成され、亀裂の発生を促進する。したがって、最大圧縮残留応力が 1400MPa の場合の圧縮残留応力層の厚さは $D/4$ とし、最大圧縮残留応力が 2000MPa の場合の圧縮残留応力層の厚さは 0.30mm とするのが望ましい。

[0023] また、表面から深さ $300\mu\text{m}$ の位置での圧縮残留応力は $100\sim300\text{MPa}$ であることが望ましい。高作用応力モード（例えば、最大せん断応力 $\tau=1470\text{MPa}$ ）において、深さ $300\mu\text{m}$ の位置での圧縮残留応力が 100MPa 未満の場合、作用応力との合成応力が 1100MPa を超え（素線直径を 5mm 、コイル平均径を 15mm 以上と想定）、素線の硬さから想定される疲労限度を上回る恐れが高く内部破壊を抑制するには不十分であ

る。逆に表面から深さ $300\mu\text{m}$ の位置での圧縮残留応力が 300MPa を超えると、内部側の引張残留応力が高くなり過ぎ、疲労強度を低下させる。

[0024] 次に本発明のばねの製造方法について説明する。本発明のばねは、上記化学成分の鋼材に対し、鋼の A_3 点以上 1100°C 以下に加熱し、 $50\sim 90$ 体積%の NH_3 と残部が不活性ガスおよび不可避不純物からなる混合ガス雰囲気とに接触させることで窒素および炭素を表層に濃化させる化学的表面処理工程と、次いで $20^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の速度で室温まで冷却する焼入れ工程と、次いで $100\sim 200^\circ\text{C}$ に加熱する焼戻し工程と、次いで表層に圧縮残留応力を付与する圧縮残留応力付与工程を施すことによって製造される。 A_3 点以上に加熱する前の鋼の組織については特に制限されないが、旧オーステナイト結晶粒径は小さい程良く、平均粒径は $30\mu\text{m}$ 以下が望ましい。例えば、熱間鍛造や線引き加工した条鋼材を素材として使用できる。以下に、各工程における限定理由を説明する。

[0025] [化学的表面処理工程]

化学的表面処理工程は、被処理材に窒素および炭素を侵入させることにより $0.30\text{mm}\sim D/4$ の厚さの圧縮残留応力層を形成するとともに積極的にオーステナイトを残留させ、焼戻し後に所定量の残留オーステナイトを存在させて後述する圧縮残留応力付与工程でさらに高い圧縮残留応力の層を得るための工程である。なお、以下の説明においては、圧縮残留応力付与工程を経た圧縮残留応力層を「高圧縮残留応力層」と称する。通常の焼入れ処理と同じ理由により、まず鋼材を A_3 点以上に加熱する。この場合において、加熱温度が高すぎると、 NH_3 ガスが導入後に直ちに分解され、被処理材への窒素および炭素の侵入（炭素の侵入については後述する）が著しく抑制されるため、加熱温度は 1100°C を上限とする。望ましくは $850\sim 1000^\circ\text{C}$ が良い。加熱時間は $15\sim 110$ 分とすることが望ましい。加熱時間が 15 分未満では、窒素および炭素の侵入量が少ないことにより生成する残留オーステナイト量が少なくなり、圧縮残留応力付与工程で所望の高圧縮残留応力層を得ることが困難となる。また、加熱時間が 110 分を超えると、表層に

2 μm を超える脆い窒素化合物や炭素化合物が形成し易くなり、これが亀裂の発生を促す。なお、本加熱時間は、化学的表面処理用ガスが工業的に管理できる誤差を含むほぼ1気圧の場合のものであり、減圧または加圧ガス雰囲気での処理では、その圧力に逆比例して加圧時間を調整することが望ましい。

[0026] 窒素および炭素を表層に濃化させるために鋼材と接触させる混合ガスは、被処理品への侵入窒素量が本発明で規定する濃度から計算される量以上で充分入る量を供給するが、標準状態（1気圧、20℃）で NH_3 濃度が50～90体積%のものとする。混合ガス雰囲気中の NH_3 濃度が50体積%未満の場合、窒素および炭素の侵入量が少なく、所望の高圧縮残留応力層を得ることができない。また、 NH_3 濃度が90体積%を超えると、表層の残留オーステナイト比率が増え過ぎるため、圧縮残留応力が高くなり、80～90体積%が好ましい。なお、これについては後の「残留オーステナイト比率」および「窒素および炭素の濃度」の項で詳しく説明する。

[0027] このように、化学的表面処理工程の温度および時間、標準状態での混合ガス組成は、鋼材表面に侵入した窒素および炭素が素早く内部に拡散することで表層に窒素化合物および炭素化合物の形成を抑制し、かつ圧縮応力付与工程を経て厚い高圧縮残留応力層を形成するために重要な条件である。

[0028] ここで、鋼材に NH_3 と不活性ガスからなる混合ガスを接触させることで、鋼材表層に炭素が濃縮することについて説明する。本発明者らが鋼材の内部方向の炭素の分布状態を調査した結果、化学表面処理前後で鋼材内部の炭素量に変化は認められないことから、この表層に濃縮した炭素は鋼材の内部から移動したものとは考え難い。現時点で表層に炭素が濃縮する原因は不明であるが、以下のように推測される。すなわち、鋼表面の NH_3 は上記条件の下で Fe が触媒となり N 原子と H 原子に分解される。原子状となった N は不対電子を持ったラジカル状態となっていると予想される。このラジカル N は何らかの理由で鋼中に侵入し固溶していてもラジカル状態を維持し、発明を実施するための形態で元素分析に用いた電子線マイクロアナライザー（島津製作

所製E P M A - 1 6 0 0)において、本来Nから得られる特性X線の波長に何らかの変化が生じ、これが分析上炭素として検出されている可能性があると考えられる。

[0029] [焼入れ工程]

化学的表面処理後の焼入れでは、室温までの冷却速度は速いほど良く、20℃/秒以上の冷却速度で行う必要がある。冷却速度が20℃/秒未満では冷却途中でパーライトが生成し、焼入れが不完全となり所望の硬さを得ることができない。室温までの冷却速度は、50℃/秒以上であることが好ましい。

[0030] [焼戻し工程]

鋼材の中心部が焼入れ後のマルテンサイト組織では、焼入れによって生じたひずみにより置き割れなどの不具合が生じやすくなるとともに、靱性が著しく低く低負荷応力下での折損も起こり得るため焼戻しを行う。焼戻しは、鋼材の中心部のひずみを低減するため100℃以上で行う必要がある。一方、焼戻し温度が200℃を超えると、鋼材の中心部の硬さが低くなりばねとして求められる荷重に耐えられない。

[0031] [圧縮残留応力付与工程]

表層の高くかつ厚い圧縮残留応力は、残留オーステナイトの加工誘起マルテンサイト（体積膨張を伴う）を利用して付与するものであり、その加工方法は、実操業上の生産性と経済性の制約を考慮し、ショットピーニングが好ましい。ショットピーニングで使用するショットとしては、カットワイヤやスチールボール等を用いることができる。また、圧縮残留応力の調整は、ショットの球相当直径や投射速度、投射時間、および多段階の投射方式で調整することができる。ここで、ショットの球相当直径は0.7～1.3mmが望ましい。ショットの直径が0.7mm未満では、十分に大きな投射ショットの衝突エネルギーが得られず、素線表層の塑性ひずみが小さくなり、所望の圧縮残留応力分布を得ることが困難となる。また、ショットの直径は、大き過ぎると素線の表面粗さが大きくなり、これにより表面起点の早期折損を招

きやすくなるため1.3mm以下が望ましい。また、ショットの硬度は被処理材の中心部の硬度より高いと効率が良く、ビッカース硬さ600HV以上が好ましい。

[0032] [残留オーステナイト比率]

焼戻し工程後であって圧縮残留応力付与工程前においては、ばねの素線の横断面における表面から深さ100μmまでの平均残留オーステナイト比率は、体積比で10～35%であることが望ましい。残留オーステナイトは塑性変形に誘起されてマルテンサイトに変態するが、この際体積膨張を伴う。したがって、焼戻し工程後にばね素線の表層に予め残留オーステナイトを存在させておくことで、その後の圧縮残留応力付与工程において表層に厚い高圧縮残留応力層を形成することができる。残留オーステナイト比率が10%未満では加工誘起マルテンサイト変態による体積膨張が小さく、所望の圧縮残留応力分布を得ることが困難となる。

[0033] 一方、残留オーステナイトは、それに含まれる窒素および炭素の濃度が高くなるのに伴って外力に対する安定度が増し、加工誘起マルテンサイト変態が起き難くなる。残留オーステナイト比率が35%を超える場合は、窒素および炭素の濃度が許容値を超えており、その結果、所望の圧縮残留応力分布を得ることが困難となる。残留オーステナイト比率を規定する範囲を表面から深さ100μmまでとしたのは、圧縮残留応力付与工程での加工において表面が最も加工度が大きく、深くなるほど小さくなるためであり、実質的に残留オーステナイトがマルテンサイトに変態する程の加工度を付与できるのは表面から深さ100μm程度であり、この領域における残留オーステナイトのマルテンサイト変態（体積膨張を伴う）がさらに深い領域の圧縮残留応力を形成する。したがって、表面から深さ100μmまでの残留オーステナイト比率が所望の圧縮残留応力分布を得るための重要因子となるためである。

[0034] [窒素および炭素の濃度]

前記焼戻し工程後であって圧縮残留応力付与工程前においては、ばねの素

線の横断面における表面から深さ $100\ \mu\text{m}$ までの窒素および炭素の合計濃度は、 $0.8 \sim 1.2$ 重量%であることが望ましい。窒素および炭素の合計濃度が 0.8 重量%未満では 10% 以上の残留オーステナイト比率を得ることが困難となり、 1.2 重量%を超えると前述の通り残留オーステナイトが安定化し、所望の圧縮残留応力分布を得ることができない。窒素および炭素の濃度を規定する範囲を表面から深さ $100\ \mu\text{m}$ までとしたのは、前述の通りこれら元素の合計濃度と残留オーステナイトの生成比率は密接に関連しているためである。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、表層の窒素化合物層および炭素化合物層の厚さを極力薄くするとともに、表層に厚い高圧縮残留応力層を有することにより疲労強度を格段に向上させることができる等の効果が得られる。

発明を実施するための形態

[0036] 表 1 に示す代表化学成分からなる直径 $4\ \text{mm}$ の丸棒鋼材に対し、表 2 に示す条件で化学的表面処理を行った。ここで、オーステナイト化を確実に行うために、2 次処理として 860°C で 15 分間保持した。その後 $20^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の速度で室温まで冷却して焼入れ、次いで焼戻しを 60 分間行った。次いで、焼戻しを行った丸棒鋼材に対してショットピーニングを行った。ショットピーニングでは、第一段目として球相当直径 $0.8\ \text{mm}$ のラウンドカットワイヤー ($630\ \text{HV}$) を、第二段目として球相当直径 $0.45\ \text{mm}$ のラウンドカットワイヤー ($630\ \text{HV}$) を、第三段目として球相当直径 $0.1\ \text{mm}$ の砂粒をそれぞれ使用した。

[0037] [表1]

鋼種	代表化学成分 (mass%) 残部は鉄および不可避免の不純物						$A_3(^{\circ}\text{C})$
	C	Si	Mn	Cr	P	S	
S35C	0.32	0.23	0.81	Tr.	0.01	0.01	797

[0038]

[表2]

No.	化学的表面処理						焼戻し温度 (°C)	表層の窒素化合物および炭素化合物の厚さ (μm)	中心部硬さ (HV)	最大圧縮残留応力 (MPa)	圧縮残留応力深さ (mm)	表面から深さ300μmの位置での圧縮残留応力 (MPa)	圧縮残留応力与工程前における表面から深さ100μmまでの平均残留オースタイト比率 (体積%)	圧縮残留応力与工程前における表面から深さ100μmまでの平均元素濃度 (wt%)			区分
	雰囲気 力入中 NH ₃ 濃度 (体積%)	1次 処理 温度 (°C)	1次 処理 時間 (分)	2次 処理 温度 (°C)	2次 処理 時間 (分)									窒素	炭素	窒素と炭素の合計	
1	93	800	105	860	15		200	0	593	1278	0.43	175	56.2	0.81	0.50	1.31	比較例
2	93	800	45	860	15		200	0	579	1285	0.42	34	52.0	0.74	0.48	1.22	比較例
3	93	800	20	860	15		200	0	580	1274	0.37	80	38.7	0.73	0.48	1.21	比較例
4	88	800	105	860	15		200	0	585	1519	0.43	80	31.6	0.60	0.49	1.09	本発明
5	78	800	105	860	15		200	0	591	1546	0.42	192	20.5	0.48	0.42	0.90	本発明
6	88	800	45	860	15		200	0	582	1527	0.34	83	27.0	0.57	0.48	1.05	本発明
7	78	800	45	860	15		200	0	592	1519	0.35	80	15.5	0.51	0.36	0.87	本発明
8	88	800	20	860	15		200	0	586	1542	0.36	137	26.4	0.48	0.42	0.90	本発明
9	78	800	20	860	15		200	0	578	1592	0.33	32	16.8	0.48	0.37	0.85	本発明
10	88	1200	83	実施せず	実施せず		200	0	520	1125	0.24	引張応力 122	6.1	0.42	0.18	0.60	比較例
11	0	800	105	860	15		200	0	527	1038	0.18	引張応力 118	1.7	0.32	0	0.32	比較例

[0039] 以上のようにして得られた鋼材に対し、以下の要領で諸性質を調査した。

その結果を表2に併記する。なお、表2中の下線は本発明で規定した条件を

満足しないことを示す。

[0040] (1) 表層の窒素化合物および炭素化合物の厚さ

丸棒の外周側面に対しX線回折プロファイルを測定し、窒素化合物および炭素化合物に相当するピークの有無から化合物の有無を判定した。また、その厚さは、電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた窒素および炭素の元素分布から測定した。

[0041] (2) 中心部の平均硬さ

横断面において、鋼材の中心から0mm、0.1mm、0.2mmの各位置でのビッカース硬さを測定しその平均値を求めた。

[0042] (3) 残留応力分布および残留オーステナイト分布

鋼材の外周表面に対しX線回折法を用いて残留応力、残留オーステナイトをそれぞれ測定した。また、鋼材を全面化学研磨後、上記の各測定を行い、これを繰返すことで深さ方向の残留応力および残留オーステナイトの分布を求めた。

[0043] (4) 窒素および炭素の濃度

丸棒の横断面に対し、前述の電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて表面から深さ100μmまでの窒素および炭素の濃度を求めた。

[0044] (5) 評価

本発明の条件を全て満足する本発明例No. 4～9は、表面に窒素化合物層および炭素化合物層が存在せず、しかも表層に厚い高圧縮残留応力層を有する。これに対し、比較例No. 1～3では、化学的表面処理工程における雰囲気ガス中の NH_3 濃度が高いため、焼戻し工程後であってショットピーニング前における表層の窒素および炭素の濃度が高い。その結果、残留オーステナイト量が過多となり、表層の最大圧縮応力が低くなった。比較例No. 10では、化学的表面処理工程における温度が高いため、窒素および炭素の侵入量が少なく残留オーステナイト量が少ない。その結果、圧縮残留応力層の厚さが浅く、かつ最大値が小さくなった。比較例No. 11では、化学的表面処理工程における雰囲気ガス中の NH_3 濃度がゼロであり、窒素および炭

素が侵入しないため、圧縮残留応力層の厚さが浅く、かつ最大値が小さくなった。

[0045] 以上のように、本発明によれば、表面に窒素化合物層および炭素化合物層が存在せず、しかも、 1400 MPa 以上の圧縮残留応力を有する高圧縮残留応力層を厚く形成しているので、疲労強度を格段に向上させることができる。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明は、自動車用の弁ばねや懸架用ばねあるいは自動車以外の用途のばねに広く適用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 重量%で、C：0.27～0.48%、Si：0.01～2.2%、Mn：0.30～1.0%、P：0.035%以下、S：0.035%以下、残部がFe及び不可避不純物からなる全体組成を有し、表面の窒素化合物層および炭素化合物層の厚さが2 μ m以下であり、かつ横断面において中心部の硬さが500～700HVであり、表層に横断面の円相当直径をD（mm）としたときに圧縮残留応力層が0.30mm～D/4の厚さで形成され、その最大圧縮残留応力が1400～2000MPaであることを特徴とするばね。
- [請求項2] 表面から深さ300 μ mの位置における圧縮残留応力が100～300MPaであることを特徴とする請求項1に記載のばね。
- [請求項3] 素線の横断面円相当直径が1.5～5.0mmであることを特徴とする請求項1または2に記載のばね。
- [請求項4] 重量%で、C：0.27～0.48%、Si：0.01～2.2%、Mn：0.30～1.0%、P：0.035%以下、S：0.035%以下を満たし、残部が鉄及び不可避不純物からなる鋼材に対し、鋼のA₃点以上1100℃以下に加熱し、標準状態（1気圧、20℃）における濃度が50～90体積%のNH₃と残部が不活性ガスおよび不可避不純物からなる混合ガス雰囲気とに接触させることで窒素および炭素を表層に濃化させる化学的表面処理工程と、次いで20℃/秒以上の速度で室温まで冷却する焼入れ工程と、次いで100～200℃に加熱する焼戻し工程と、次いで表層に圧縮残留応力を付与する圧縮残留応力付与工程を有することを特徴とするばねの製造方法。
- [請求項5] 前記化学的表面処理工程において、加熱温度が850～1000℃であり、かつ加熱時間が15分～110分であることを特徴とする請求項4に記載のばねの製造方法。
- [請求項6] 前記化学的表面処理工程において、混合ガス雰囲気中のNH₃濃度が80～90体積%であることを特徴とする請求項4または5に記載の

ばねの製造方法。

- [請求項7] 前記圧縮残留応力付与工程において、ショットピーニングを用いることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載のばねの製造方法。
- [請求項8] 前記圧縮残留応力付与工程のショットピーニングにおいて、ショットの球相当直径が0.7～1.3mmであることを特徴とする請求項4～7のいずれかに記載のばねの製造方法。
- [請求項9] 前記焼戻し工程後かつ圧縮残留応力付与工程前であって、ばねの素線の横断面において表面から深さ100μmまでの平均残留オーステナイト比率が体積比で10～35%であることを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載のばねの製造方法。
- [請求項10] 前記焼戻し工程後であって前記圧縮残留応力付与工程前において、ばねの素線の横断面における表面から深さ100μmまでのCとNの合計濃度が0.8～1.2重量%であることを特徴とする請求項4～9のいずれかに記載のばねの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C21D1/06(2006.01)i, C21D7/06(2006.01)i, C21D9/02(2006.01)i, C22C38/04(2006.01)i, C23C8/32(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C38/00, C21D1/06, C21D7/06, C21D9/02, C22C38/04, C23C8/32, F16F1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58-193323 A (Nippon Steel Corp.), 11 November 1983 (11.11.1983), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 62-137133 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 20 June 1987 (20.06.1987), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 11-241143 A (Chuo Spring Co., Ltd.), 07 September 1999 (07.09.1999), entire text & JP 2008-106365 A & US 6193816 B1 & DE 19852734 A & DE 19852734 A1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 June, 2011 (10.06.11)

Date of mailing of the international search report
21 June, 2011 (21.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D1/06(2006.01)i, C21D7/06(2006.01)i, C21D9/02(2006.01)i,
C22C38/04(2006.01)i, C23C8/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C38/00, C21D1/06, C21D7/06, C21D9/02, C22C38/04, C23C8/32, F16F1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 58-193323 A（新日本製鐵株式会社）1983. 11. 11, 全文 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 62-137133 A（住友電気工業株式会社）1987. 06. 20, 全文 （ファミリーなし）	1-10
A	JP 11-241143 A（中央発條株式会社）1999. 09. 07, 全文 & JP 2008-106365 A & US 6193816 B1 & DE 19852734 A & DE 19852734 A1	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小谷内 章

4 K

3 4 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5