



特集記事・9

鉄鋼材料を活かすナノ組織制御技術

CrCu添加型窒化処理鋼の3次元アトムプローブ解析

Three-Dimensional Atom Probe Analysis of Cr- and Cu- Added Nitriding Steels

新日本製鐵(株) 技術開発本部
先端技術研究所 主任研究員
新日本製鐵(株) 技術開発本部
広畑技術研究部 主幹研究員

高橋 淳 Jun Takahashi
川崎 薫 Kaoru Kawasaki

同左 川上和人 Kazuto Kawakami
同上 杉山昌章 Masaaki Sugiyama
主幹研究員

1 緒言

析出現象は鉄鋼材料の強化をはじめ組織制御等に利用されているが、この現象を原子レベルで観察することによって新たに得られる知見を鋼材設計等に活用できれば、高精度な析出制御により特性向上や工程改善に繋がるものと考えられる。本稿では、ナノレベル組織観察において有効な方法である3次元アトムプローブ法の鉄鋼材料への適用例として、古くより表面硬化に利用されてきた窒化処理鋼の析出挙動解析を行った例を紹介する。

窒化処理は、鋼材の表層部を硬化し耐磨耗性や耐疲労性の向上を図る方法であり、自動車用部品等の鋼の表面改質技術として利用されている。浸炭焼き入れ法に対し処理温度が低いため熱歪みが小さく、寸法精度に優れている特徴を有する。一般に窒化処理によって、最表層部に10 μ m程度の窒化鉄から成る化合物層と、これより内部に窒素(N)によって硬化された拡散層が形成される。この拡散層の硬化機構として、過飽和なNによる固溶硬化、合金元素とNのG.P.ゾーン(溶質原子からなる母相と整合な準安定クラスター)による硬化、微細析出物による硬化等が提案されている¹⁻⁴⁾。しかし、それらを直接定量観察することが難しかったことより硬化機構に不明な点が多く、表面硬化に対する定量的な考察はなされていなかった。従来の窒化処理鋼表面硬化の組織解析は主に透過型電子顕微鏡(TEM)により行われていたが、今回、3次元アトムプローブ(以下3DAPと表記)を適用し詳細な組織解析を行った⁵⁾。

窒化処理による硬化に及ぼす合金元素の影響は古くから調べられており、窒化物形成元素の種類によって到達硬度や硬化領域の深さは大きく異なっていることが報告されている。本研究で使用した窒化処理用鋼には、合金元素として窒化物形成元素であるCrと窒化物生成元素ではないが熱処理によって相分離析出するCuを含有しており、短時間の窒化処

理により硬化層をより厚くし、さらにCuの析出も利用し鋼材のそのものの強度を上昇させる成分設計となっている⁶⁾。特に本鋼材では、2種類の異なる析出物が共に生成する2相析出現象と、それらが及ぼす硬化挙動に興味を持たれた。従来技術では難しかった表面直下の組織観察を実践し、析出物の深さ方向の分布、形態を詳細に観察し、窒化処理鋼における硬化機構、析出機構を議論した。

2 試料

Cr-1.0 mass.%とCu-1.3 mass.%を添加した3 mm厚の熱延鋼板を、570 $^{\circ}$ Cの温度域で3時間、タフトライド法による窒化処理を行った。タフトライド法(Tufttoriding)は1950年代に西ドイツで開発された方法であり、シアン化合物とシアン化塩からなる塩浴中で行う軟窒化処理である⁷⁾。

鋼材断面を切断研磨し光学顕微鏡で観察したところ、試料表面には窒化鉄からなる厚み10 μ mの化合物層が形成されていた。窒化処理による硬度上昇を調べるために、0.1kg荷重のマイクロビッカース試験によって断面深さ方向の硬度を測定した。Fig.1に深さ方向の硬度プロファイルを示す。本

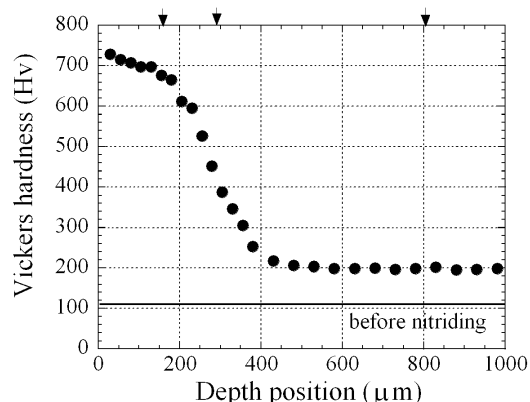


Fig.1 Depth profile of Vickers hardness

鋼材の窒化処理前の生地硬度は約Hv110程度であったのに対し、窒化処理によって、表層部においてはHv700以上の非常に高い硬度に達していた。表層部から内部に向かうにつれ硬度は減少し400 μm より深い領域ではほぼ一定値となったが、この鋼材内部の硬度もHv200に上昇していた。

3 観察試料作製

3DAP観察用の試料としては、硬度ピークに近い160 μm 深さの領域、硬度が約半分に相当する280 μm 深さの領域と、内部硬度に相当する800 μm 深さの領域から取り出した。各試料の表面からの深さ位置と硬度、硬度増加分をTable.1に示す。目的の深さに位置する薄板から0.2 mm角の棒状試料を切り出し、マイクロ電解研磨によって曲率半径50 nm以下の先端部を有する針状試料を作製した。取り出した試料の正確な深さ位置を、棒状試料断面の中心位置の硬度を測定し、Fig.1に示した硬度プロファイルから決定した。

また、表層部として100 μm 深さ位置、内部として800 μm 深さ位置の領域の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料も作製した。TEM薄膜試料は、目的の深さに位置する板を取り出し機械研磨によって薄膜化した後、電解研磨によって作製した。

TEM観察には200 kVの電界放射型TEM (日立製HF-2000) を使用し、3DAP観察にはOxford Nanoscience製のエネルギー補償型3次元アトムプローブ装置を使用した。3DAP測定は、試料位置温度を約60-80K、測定電圧を10-15 kV、パルス比を20-25 %で行い、各試料において100万原子の測定を数回行った。

4 組織観察

4.1 TEM観察結果

Fig.2に、100 μm 深さ (表層部) と800 μm 深さ (内部) の試料のTEM明視野像と制限視野回折パターンを示す。内部では直径5-20 nmのCu析出粒子が高密度に観察され、それらには帯状のコントラストが明瞭に見られ、内部欠陥を有する9Rまたはfcc構造と考えられる⁸⁾。一方、表層部ではこの

ようなCu析出物は観察されず {001} 面に沿った6-10 nmの線状構造が観察された。線状構造に垂直方向に明確なストリークを有する回折パターンを示すことから、{001} 面上の板状析出物と考えられる。この析出物は強い歪みコントラストを示しており、整合析出した窒化析出物である可能性が高い。しかし、サイズが小さいことから、エネルギー分散型X線分光 (EDS) による元素成分分析、回折パターンによる析出物構造解析は難しかった。

4.2 3DAP観察結果

各試料の3DAPの各測定データから質量電荷比スペクトルを求め、質量電荷比のピークを同定した。Fig.3は、表面から各深さ位置の3次元 (3D) 元素マップを示す。ボックスサイズは図中に示した。マップ中、点一個が原子一個に相当する。

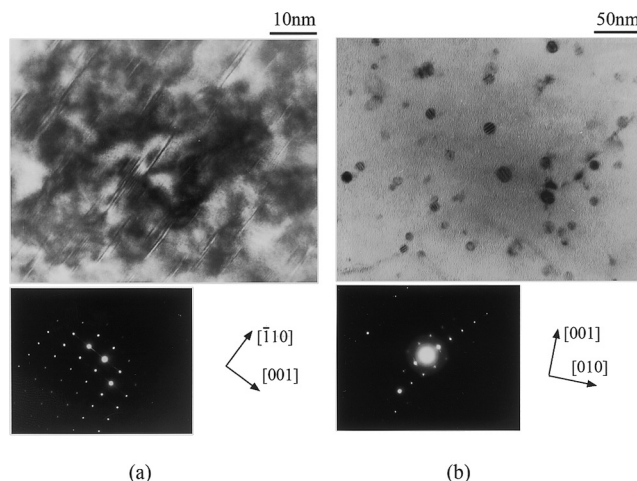


Fig.2 TEM bright-field images and selected area diffraction patterns of (a) the surface region (about 100- μm -depth) and (b) the inner region (about 800- μm -depth)

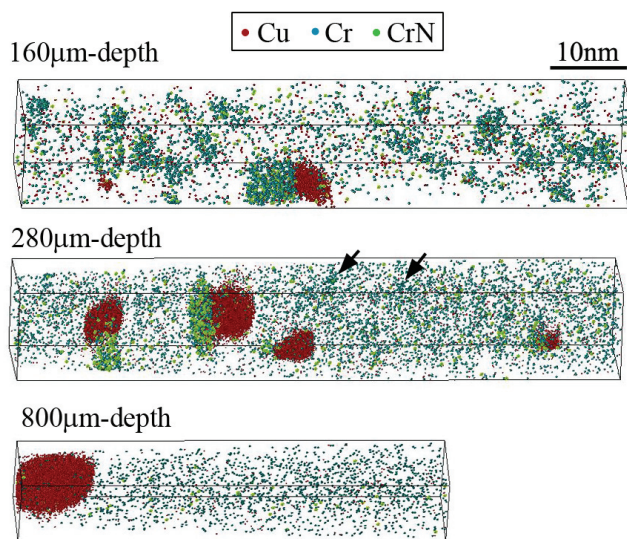


Fig.3 3D elemental maps in the regions of 160 μm , 280 μm and 800 μm below the surface

Table.1 Hardness properties of 3DAP specimens taken from the regions of 160 μm , 280 μm and 800 μm below the surface

Depth (μm)	Hardness (Hv _{0.1})	Hardness increment (Hv _{0.1})
160	677	~570
280	452	~350
800	201	~90

表面下800 μm 深さにおいては、球径に近い約10nmのCu析出粒子が観察される。全データの測定体積とCu粒子の観察個数から見積もったCu粒子の個数密度は約 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であった。一方、ボックス中Cr原子はほとんど均一に固溶しており、Cr窒化物は観察されない。

表面下280 μm 深さの領域の3D原子マップには、Cr原子の分布が不均一となり局在が見られ、この局在位置にN原子も局在していること、また複合イオン CrN^{2+} (質量電荷比31)が同じ位置に分布していることから、微細なCr窒化析出物が形成されていることが分かる。また、微細なCu粒子も観察されており、すべてのCu粒子はCr窒化物と対を形成していた。さらに詳細に観察すると、これらの対から少し離れた領域でCrとNからなるクラスター (Fig中矢印) が観察された。

表面下160 μm 深さの領域では、Cu粒子と対を成したCr窒化析出物以外に、単独Cr窒化析出物が多数観察される。これらの析出物はTEM観察により見いだされたように $\{001\}$ 面に沿った板状を示していた。さらに、Cu粒子と対を成したCr窒化物粒子のサイズは、単独に存在するCr窒化物よりも大きくなっており、これらの対の周りに析出物が存在しない析出物空乏層が広がっていた。

5 考察

5.1 析出挙動

Fig.4は、本実験で観察された析出物の分布を表す概略図である。表面下800 μm 領域ではCu析出物のみが存在し、表面下280 μm 、160 μm 領域ではCu粒子は必ずCr窒化物と対を形成していた。Cu析出は熱処理によって生じるため、窒化処理と共に始まるのに対し、Cr窒化物の析出は表面から拡

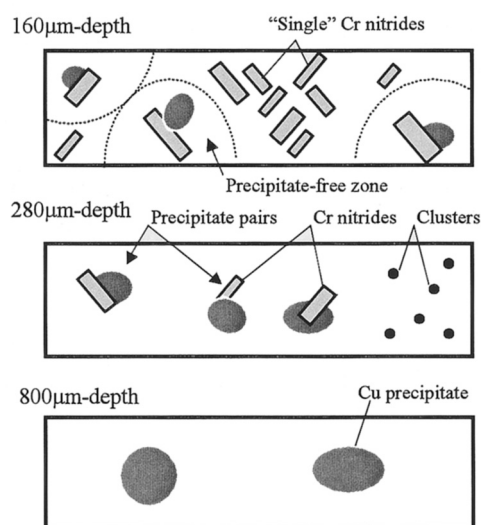


Fig.4 Schematic diagrams of the distribution and morphology of precipitates in the regions of 160 μm , 280 μm and 800 μm below the surface

散により、十分な量のNが到達した後には始まる。従って、表面下280 μm 、160 μm 領域においては、窒化物析出よりCu析出が早いことが推測され、この領域で観察されたCu粒子-Cr窒化物粒子対は、Cu粒子を異相析出核としてCr窒化物が生成したものと考えられる。表面下160 μm 領域では、Cu粒子-Cr窒化物粒子対の他に、単独Cr窒化物が高密度に分布し、それらのサイズは対を形成したCr窒化物よりも小さくなっていた。これは、単独Cr窒化物の析出が対を形成したCr窒化物の析出開始時間よりも遅いためと考えられる。従って、Cu粒子表面に析出したCr窒化物が成長中に周囲のCrを吸収し、固溶Cr原子の枯渇領域が形成され、さらに表面からNが拡散し濃度が高くなった後に、固溶Crが十分残されている領域において、新たなCr窒化物が均一核生成的に生じたことが考えられる。この析出初期の状態が、280 μm 深さ領域で観察されたCrNクラスターとみなせる。Cu粒子-Cr窒化物粒子対の周囲に析出物空乏層が存在することは、この機構によって説明される。一方、800 μm 深さ領域ではNが十分量到達できないため、Cuが単独に析出した状態のままとなる。

以上の考察から、この系では窒化熱処理によって、①最初にCu析出物が生成し、②これを異相析出核としてCr窒化物が不均一核生成し、③最後に窒化物から離れた固溶Cr原子が十分残っている領域においてCr窒化物が均一核生成的に発生したとする3段階の析出により、析出物形態及び分布が説明可能である。窒化物析出はNが拡散した後始まることから、Nの到達が遅い内部では析出の初期段階を反映している。余談ではあるが、より内部を観察することで窒化物生成の初期を推測する点は、遠くを観察することで宇宙生成初期を探る天文学に似て面白い。

Cu粒子-Cr窒化物粒子対の形態から、Cr窒化物の析出位置は、Cu粒子の表面とみなせる。この異相界面が優先核生成位置となるためには、整合歪み等の緩和または界面エネルギーの利得が必要となる。FeとCuの格子定数差は僅かであるため、おそらく、Cr窒化物とFeマトリックスの界面よりもCr窒化物とCu粒子界面の方が界面エネルギーが小さいと考えられる。この結果は、窒化物の生成をCuの析出によって制御できる可能性を与えるものである。

5.2 硬化挙動

Table.2に、3DAP測定によって求められた各試料における析出物の大きさと個数密度をまとめた。この結果から硬化機構を考察する。まず、N原子の拡散量が少ない鋼材内部では、固溶Nによる固溶硬化は考えられず、Cr窒化物の析出も観察されないことから、TEMと3DAPで観察されたCu粒子による粒子分散硬化 (析出硬化) が硬化の主体とみなせる。Cu粒子による粒子分散硬化の硬化原因については、剛性率

の違い、整合歪み、化学的硬化、転位芯との相互作用等、現在も議論がなされているがここではこの詳細については言及しない⁹⁾。

表面下160 μm 深さにおいて析出物以外のマトリックス中に固溶したN量を N^+ と FeN^{2+} イオンとして検出された量から求めると、約0.5at.%と見積もられた。この固溶硬化量は文献値から約Hv130と想定される¹⁰⁾。この値は、実際の窒化処理による硬化量Hv570に比べれば十分に小さいため、表層部(拡散層)でも、析出粒子の粒子分散硬化が主な硬化機構と考えられる。表層部ではCu粒子は常にCr窒化物粒子と対を形成しているため、総析出物個数密度はCr窒化物密度で代用できる。転位が粒子にピン止めされた場合のせん断応力は次式で表される^{11, 12)}。

$$\tau_c = \frac{0.8\mu b}{L} \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \quad \phi_c \leq 100^\circ \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\tau_c = \frac{\mu b}{L} \left[\cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \right]^{\frac{3}{2}} \quad \phi_c \geq 100^\circ \quad \dots\dots\dots(2)$$

μ は剛性率、 b はパーガーズベクトル、 L はすべり面上の粒子の平均間隔、 ϕ_c は粒子の両側の転位線の間の角度($0^\circ \leq \phi_c \leq 180^\circ$)を示す。 ϕ_c が小さいほど転位に対する粒子のピンニング力が大きくなりOrowan機構では $\phi_c = 0^\circ$ となる¹³⁾。 L の見積りは形状による影響も考慮に入れる必要があるが、ここでは3D元素マップから約10 nmと見積もった。Orowan機構を仮定し引張応力(MPa)の1/3倍を硬度(Hv)とすると¹⁴⁾、硬度上昇量は約Hv1080と算出される(引張応力はせん断応力の2倍とした)。実際の粒子分散硬化分はHv570からN固溶硬化分を差し引いたHv440であるため、Orowan機構で算出された値よりかなり小さいものであった。そこで(2)式から ϕ_c を見積もると約124°となり、Cr窒化物粒子がせん断(cutting)されていることを示唆する。一方で、Cu単独析出した800 μm 深さ領域での ϕ_c は140°とさらに大きい値となった。このことは、Cu粒子よりもサイズの小さいCr窒化物粒子の方が粒子1個当りのピンニング力が大きいことを意味し、表層部の硬化の主体がCr窒化物粒

子であることを示すものである。

6 表面直下部(硬度ピーク領域)の観察

これまでのアトムプローブ法では、鋼材の箇所から棒状試料を切り出し電解研磨によって針試料に加工するため、表面直下部からの試料作製は難しかった。そこで、収束イオンビーム(FIB)による針試料加工とlift-out法(マイクロサンプリング法)によるサンプリング技術を組み合わせ、Fig.5に示した試料作製フローによって、表面直下部からの試料作製法を構築した¹⁵⁾。鋼材表面部の断面から棒状試料を切り出し、試料台座に固定し、リング状のビームによって針状加工した。この方法により、硬度ピークに相当する表面下30 μm 位置を3DAP測定した結果を、他の深さ領域の測定結果と共にCrとCuの3DマップとしてFig.6に示す。Cu粒子が非常に高密度微細析出しており、またCr窒化物はそれ以上に高密度に析出しており、それらがネットワーク構造を示しているようにも観察された。総析出物個数密度は $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ にも達し、これがHv750もの高硬度化の原因となっていることが示される。

Crは窒化物として表面に近づくほど高密度に析出しており、表面からのNの拡散供給に対応した析出であることが示される。一方、Cuは窒化処理時の熱処理による析出であるが、表面に近づくほど高密度微細化しており、Cu粒子のオストワルド成長が何かの要因によって表面近傍で抑制されたことを示す。Fig.7に3Dマップから求めたNの全濃度と固溶濃度の深さプロファイルを示す。両濃度の差が析出に寄与したNに相当している。固溶N濃度は表面に近づくほど高濃度になっており、30 μm 位置ではフェライト中の固溶限0.38at%(585℃)よりもかなり高くなっている。このような過剰固溶窒素の報告は過去にもあり、これをExcess Nと呼び、析出に

Table.2 Estimated size and density of precipitates in the regions of 160 μm , 280 μm and 800 μm below the surface

Depth (μm)	Cr nitride precipitate		Cu precipitate	
	Size (nm)	Density (cm^{-3})	Size (nm)	Density (cm^{-3})
160	6-10	$\sim 1 \times 10^{18}$	3-8	$\sim 1 \times 10^{17}$
280	6-8	$\sim 1 \times 10^{17}$	3-8	$\sim 1 \times 10^{17}$
800	Not observed		5-20	$\sim 5 \times 10^{16}$

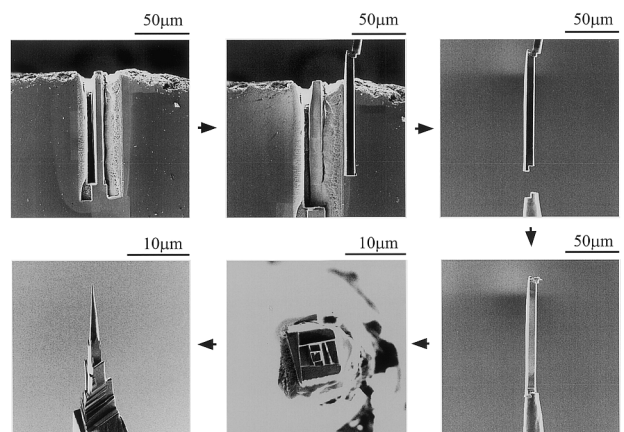


Fig.5 Needle specimen preparation flow by FIB

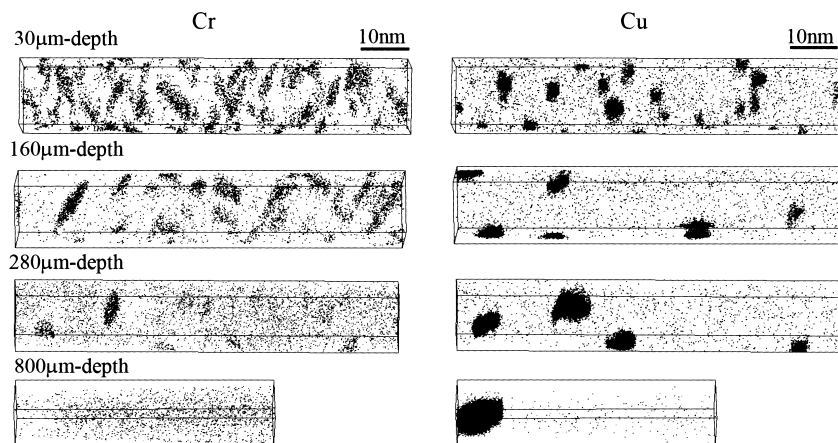


Fig.6 3D elemental maps of Cr and Cu in each depth region below the surface

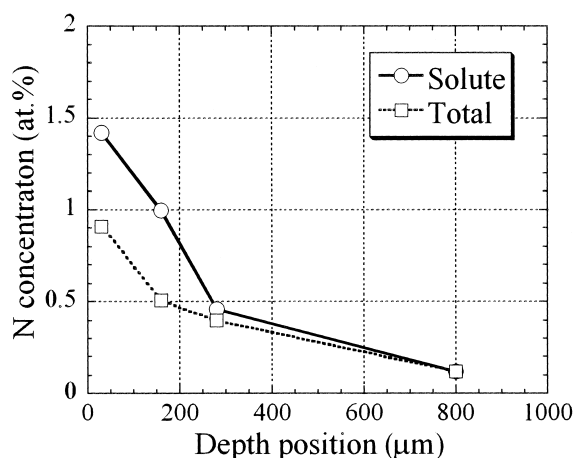


Fig.7 Depth profile of total and solute nitrogen concentrations

伴う欠陥に局在していると推測されている¹⁶⁾。表面では非常に高い濃度の固溶Nが存在し、これが置換型原子の拡散サイトである空孔と結合してCuの拡散を小さくし、Cu粒子のオストワルド成長を抑制した可能性がある。あるいは、表層部のCu粒子は常にCr窒化物と対を形成していたことから、この結合によってオストワルド成長の駆動力である界面エネルギーの負荷が小さくなった可能性も考えられる。

7 結言

鉄鋼材料のナノレベル組織解析技術の活用例として、3次元アトムプローブ法を用いた窒化处理鋼の析出挙動解析について紹介した。表面直下から内部までの3DAP解析を行い、高密度微細なCr窒化析出物、Cu析出物及びそれらの対を観察し、3段階の析出機構によってそれらの分布及び形態を説明した。析出機構を理解することで、硬化に最も寄与するCr窒化物の析出をCuによって制御できる可能性が考えられた。TEMでも観察が難しい原子レベルの鋼中元素の挙動が特性発現や組織形成に作用しており、より高度な組織制御の

観点から、ナノ組織観察技術の重要性が今後さらに高まるものとする。

参考文献

- 1) K.H. Jack : Heat Treatment '73, The Metals Soc., London, (1975), 39.
- 2) 高瀬孝夫：鉄と鋼, 66 (1980) 9, 1423.
- 3) 鈴木信一, 内藤賢一郎：鉄と鋼, 81 (1995) 6, 49.
- 4) 石川信行, 白神哲夫, 佐藤馨, 石黒守幸, 梶澤均, 桑原美博：鉄と鋼, 82 (1996) 2, 66.
- 5) J. Takahashi, K. Kawasaki, K. Kawakami and M. Sugiyama : Surf. Interface Anal., 39 (2007), 232.
- 6) 岸田宏司, 秋末治：鉄と鋼, 76 (1990), 759.
- 7) J. Müller : Metalloberfläche, 9 (1955), 52B.
- 8) P.J. Othen, M.L. Jenkin and G.D.W. Smith : Phil. Mag., A70 (1994), 1.
- 9) M.E. Fine and D. Isheim : Scripta Mater., 53 (2005), 115.
- 10) F.B. Pickering and T. Gladman : Iron and Steel Inst. Spec. Rep., 81 (1963), 326.
- 11) A.J. Ardell : Metall. Trans., 16A (1985), 2131.
- 12) 木村宏：材料強度の考え方, アグネ技術センター, 東京, (1998), 326.
- 13) E. Orowan : Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. Metals, London, (1948), 451.
- 14) W.C. Leslie : Met. Trans., 3 (1972), 5.
- 15) J. Takahashi, K. Kawasaki, K. Kawakami and M. Sugiyama : CAMP- ISIJ, 18 (2005), 1522.
- 16) P.M. Hekker, H.C.F. Rozendaal and E.J. Mittemeijer : J. Materials Science, 20 (1985), 718.

(2007年9月7日受付)