

# ナノ析出による鉄鋼材料の表面硬化

宮本吾郎、建山恭寛、古原忠

## 概要

窒化物生成元素を含む鉄合金の表面から窒素を流入させると、表面近傍にナノクラスター・ナノ析出物がフェライト母相中に微細分散して、表面が硬化される。本研究では、Fe-Al合金の窒化では窒化物は生成せず、ほとんど表面硬化しないのに対して、微量Vを複合添加したFe-Al-V合金の窒化では、窒化初期にV-Nクラスターが生成し、V-Nクラスター生成にAl窒化物析出が誘起されて、著しい表面硬化が現れることを明らかにした。更に、V添加量を0.1%まで低減しても、クラスター誘起析出現象が発現することを見出した。

## 1. 背景

自動車を初めとする輸送機器の燃費を改善する効果的な手法が、機器の軽量化である。例えば乗用車では鉄鋼材料が重量で約70%を占めるため、車体や駆動部分に使われる部材を高強度化して薄肉化・小型化することで軽量化される。歯車やクランクシャフト等の駆動系に使われる部材は、使用時に表面で高い負荷を受けるため、特にその表面硬度を増して、耐摩耗性を向上させる表面処理が施される。その中でも特に高精度部材の表面硬化処理として、小さな処理ひずみで表面を硬化できる窒化処理が有望視されている<sup>1)</sup>。窒化処理では、合金窒化物を表面近傍に生成させることで表面を硬化させる。窒化によって生成する窒化物は1～数原子層厚さと非常に微細であり、析出組織および強化量の関係は不明なまま実用に供しているのが現状である

そこで、我々はこれまで、純鉄に一種類の窒化物生成元素を添加した二元合金を窒化して、表面硬化挙動および硬化層で形成される窒化物を調査してきた。その結果、図1に示すようにTiやVといった強窒化物生成元素を添加した合金を窒化すると、フェライト母相の{001}面に一原子層のTi-NおよびV-Nクラスターが生成して、大きな表面硬化が現れることが明らかとなった<sup>2)</sup>。一方、同じ窒化物生成元素であるAl添加材は、窒化後もほとんど表面硬度は変わらない。窒化による摩擦摩耗特性向上を考えた場合には、高い表面硬さおよび厚い硬化層

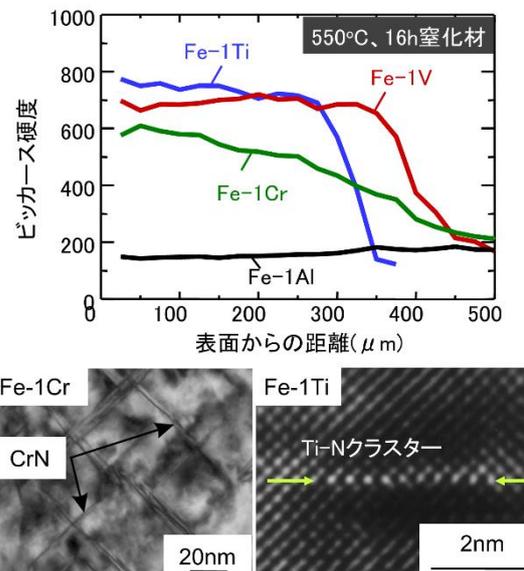


図1. 窒化した元素単独添加材でのナノ析出組織と表面硬化

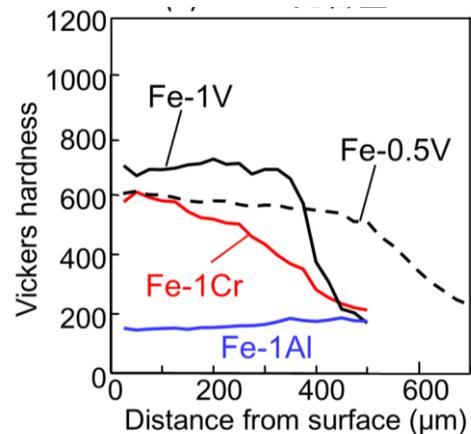


図2. 550°Cで16h窒化した元素単独添加材の表面付近の硬度分布

厚さを両立する必要があるが、図 2 に示すように添加量を増加すると硬さは増えるものの表面でより多くの窒素が窒化物を生成するために消費されてしまい、硬化層が薄くなるため、単独元素添加材では表面硬さと硬化層厚さの両立は難しい。そこで、本研究では、異種元素を複合添加が、窒化材のナノ析出組織および表面硬化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験方法

本研究では Fe-2Al-0.5V 合金を主として用いた。また、Al と V の合計添加量を 2at.% で一定とした Fe-(2.0-x at.%)Al-(x at.%)V 合金 (x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0) (以下, 2Al, 1.9Al-0.1V, 1.8Al-0.2V, 1.5Al-0.5V, 1Al-1V, 2V 合金) を比較のため用いた。各合金の組成は Table 2.1 に示す通りである。

Table 2.1 供試材の組成(at.%)

合金	Al	V	C	Mn	Si	S	Fe
<b>2Al-0.5V</b>	2.02	0.56	0.004	0.0027	0.0088	0.0048	
<b>2Al</b>	2.00	<0.005	0.0094	0.005	<0.04	0.0036	
<b>1.9Al-0.1V</b>	1.93	0.101	0.0101	0.004	<0.02	0.0041	
<b>1.8Al-0.2V</b>	1.81	0.201	0.0094	0.004	<0.02	0.0040	bal.
<b>1.5Al-0.5V</b>	1.46	0.499	0.0076	0.004	<0.04	0.0040	
<b>1Al-1V</b>	0.98	1.02	0.0083	0.004	<0.02	0.0043	

各合金を凝固偏析解消のための焼鈍後、日本電子工業製 JIN-1S 型イオン窒化装置を用いてプラズマ窒化を施した。窒化温度は 773, 823, 873K とし、窒化時間は 3.6, 14.4, 57.6, 115.2ks とした。H<sub>2</sub>+Ar 混合ガス雰囲気下 p(H<sub>2</sub>):p(Ar) = 4:5 で窒化温度まで昇温し、窒化温度に達した時点で N<sub>2</sub> ガスを導入して窒化し、窒化処理後は炉冷した。窒化処理中の炉内のガス圧は 1000Pa とし、ガス組成は p(N<sub>2</sub>):p(H<sub>2</sub>):p(Ar) = 2:4:5 とした。

各窒化試料について放電加工で長手方向に切断して断面を樹脂埋めおよび湿式研磨し、ダイヤモンドペースト(3, 1 μm)、コロイダルシリカを塗布したバフによって鏡面研磨を施した。研磨した断面において窒化表面から深さの異なる種々の領域で断面硬度測定を行なった。負荷荷重は 0.98N とし、窒化表面から深さ 1000~1600μm までの領域について 25μm 間隔で測定した。

また、断面において窒化表面から深さ方向に対して各元素の濃度分布を測定した。測定には JEOL 製 JXA-8530F を用い、加速電圧 15kV、プローブ電流 100nA、プローブ径 5μm とし測定した。N の標準試料には Fe<sub>4</sub>N を用いた。その他の元素の標準試料にはそれぞれの純物質を用いた。窒化表面から深さ 600~1000μm までの領域について 25μm 間隔で測定を行った。

窒化物の観察には、走査透過型電子顕微鏡(STEM)および三次元アトムプローブ法(3DAP)を用いた。いずれも収束イオンビーム(FIB)装置を用いたマイクロサンプリング法によって、表面から特定の深さの領域から薄片状試料および針状試料を作製した。STEM 観察には FEI 製 Titan<sup>3</sup> G2 60-300 を用い、加速電圧は 300kV とした。また、3DAP 測定には CAMECA 製 LEAP-4000HR を用い、パルス電圧は基準電圧の 20%とし、初期電圧

500V, detection rate = 1.0%, 試料温度 50K として測定した.

### 3. 実験結果および考察

図3に823Kで16h窒化したFe-2Al-0.5V合金の硬度分布および窒化層組織を示す. 背景で述べたようにAl単独添加材は, 窒化してもほとんど表面硬度は変わらないが, これに0.5%のVを複合添加すると, 硬度が著しく増加し表面ではHV1000を超えることが分かる. この硬度上昇の原因を明らかにするために, 硬化層のTEM観察を行ったところ, Al単独添加材では, 数 $\mu\text{m}$ 長さの粗大な鉄窒化物のみが観察されAl窒化物は生成していない. 一方, Fe-2Al-0.5V複合添加材では, 数nmの極めて微細な窒化物が高密度に生成することが明らかとなった.

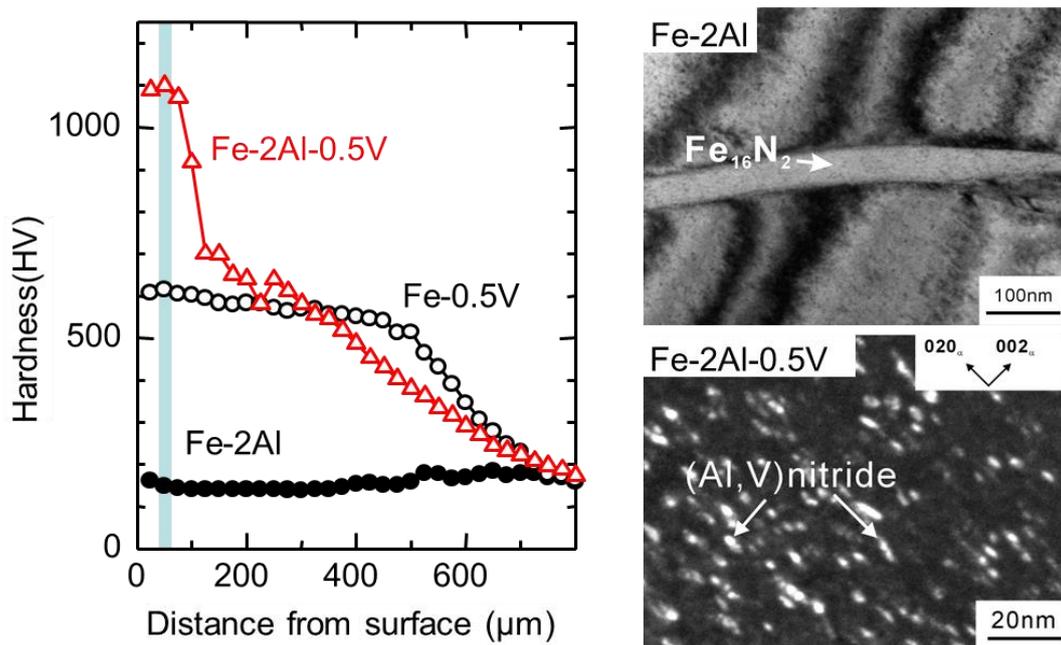


図3 823Kで16h窒化したFe-2Al-0.5V合金の硬度分布および, 窒化層中の窒化物組織(TEM)

この窒化物の詳細を明らかにするために, Fe-2Al-0.5V窒化材の表面から50 $\mu\text{m}$ および250 $\mu\text{m}$ の深さにおいて3DAP測定を実施した. 両深さは, それぞれHV1000を超える表面近傍および, なだらかな硬化が見られるより内部の領域に相当する. 図4は3DAP測定により得られたAlおよびVの三次元原子マップである. これを見ると, 窒素が流入してからの時間が短い, より内部の領域では, Al原子は均一に分布しており, Al窒化物は生成していない一方で, V原子マップには細かな不均一性が見られることからV-Nクラスターが生成していることが分かる. つまり, Nに対する引力相互作用のより強いVが窒化初期にはV-Nクラスターを形成するのに対して, 相互作用の小さなAlは固溶したままであることを意味している. これに対して, 表層付近では窒素流入からより長時間経過しており, V-Nクラスターに加えて, Al窒化物の析出も認められる. この結果は, V-Nクラスター生成によってAl窒化物析出が誘起されることを意味しており, クラスター生成によって析出組織の制御ができる可能性を示唆する興味深い結果である.

このようなクラスター誘起析出現象の適用による表面硬化の促進条件を明確にするため、AlとVの合計添加量を2at%と一定にして、V添加量を変化させた6種類の合金を作製して窒化し、表面硬さに及ぼすV添加量の影響を調査した(図5)。その結果、わずか0.1%のVを微量添加すると、表面硬度が600HV以上増加することが明らかとなった。更にこの合金の窒化層を3DAP測定したところ、Al窒化物析出が認められた。つまり、ごく微量のV添加によってクラスター誘起析出が発現するということが確かめられたわけである。このことは、ごく微量の第三元素添加によってナノ析出物分布を制御できることを示唆しており、省元素でも高い表面硬化を発現できる窒化鋼開発につながるものと考えている。

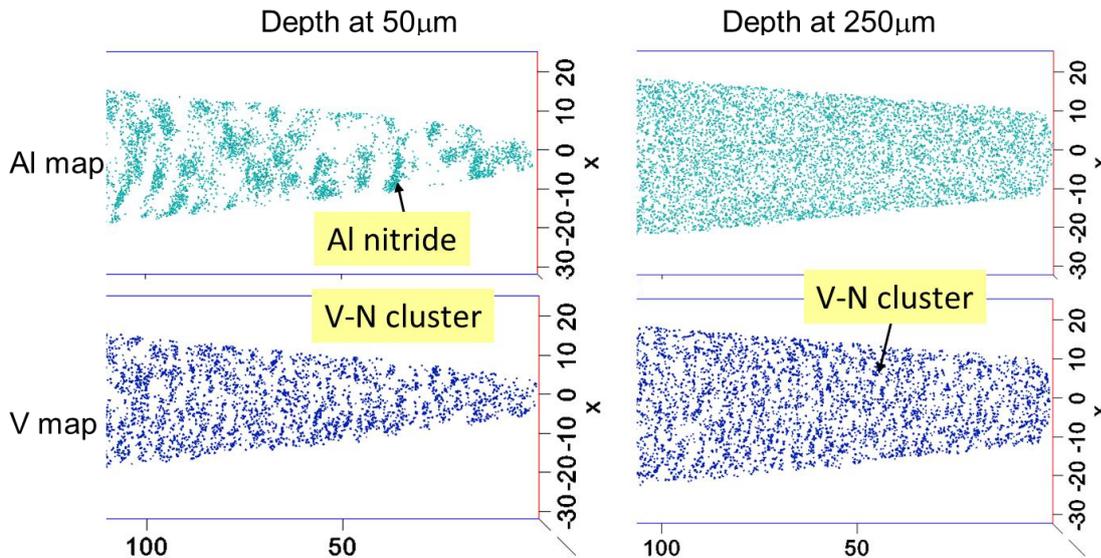


図4 823Kで16h窒化したFe-2Al-0.5V合金の異なる深さにおけるAlおよびV原子分布

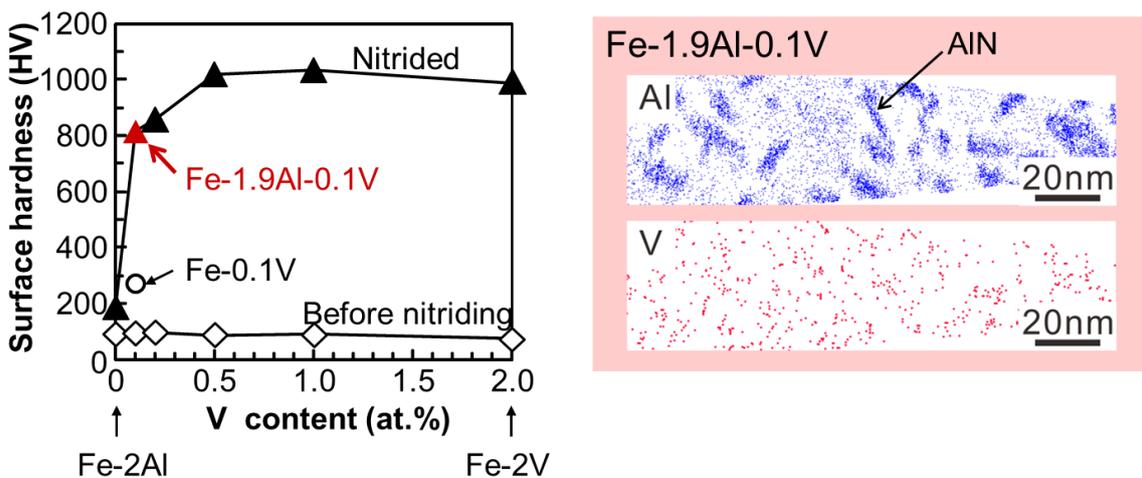


図5 823Kで16h窒化したFe-Al-V合金の表面硬度に及ぼすV添加量の影響および、0.1%V添加材での析出組織

#### 4. 結び

本研究では、鉄鋼材料の主要な表面硬化法の一つである窒化処理におけるナノクラスター／ナノ析出に注目して、Al と V を複合添加した Fe-Al-V 三元合金における窒化物析出を調査した。その結果、0.5%V 添加によって表面近傍で Al 窒化物析出が誘起されて多量の Al 窒化物が生成し、著しい表面硬化が現れることが明らかとなった。また、このクラスター誘起析出現象は、V 添加量を 0.1%まで低減しても発現することから、多量の元素添加を必要としない窒化鋼の開発につながるものと期待される。

#### 5. 参考文献

- 1) 鋼の熱処理, 1969, 日本鉄鋼協会
- 2) G. Miyamoto, Y. Tomio, H. Aota, K. Oh-ishi, K. Hono, T. Furuhashi, “Precipitation of nano-sized nitrides in plasma-nitrided Fe-M (M= Al, Cr, Ti, V) alloys”, Mater. Sci. Tech., 27(2011), 742-746.

#### 発表論文

1. G. Miyamoto, S. Suetsugu, K. Shinbo, and T. Furuhashi, “Surface Hardening and Nitride Precipitation in the Nitriding of Fe-M1-M2 Ternary Alloys Containing Al, V, or Cr”, Metall. Mater. Trans. A, 46A(2015), 5011-5020.

1) Surface hardening by nano-clustering / precipitation by nitriding in nitrified steels

2) Goro Miyamoto, Yasuhiro Tateyama, Tadashi Furuhashi

3) Abstract

In the nitriding process of Fe-M binary alloys containing strong nitriding forming element, such as V, Cr, Ti and Al, nano-sized cluster or precipitates are formed in ferrite matrix only near the surface, causing surface hardening. Present study has investigated surface hardening and precipitation behavior of Fe-Al-V ternary systems. It was found that combined addition of V to Fe-Al alloy induces precipitation of Al nitrides probably due to nucleation at V-N cluster / ferrite matrix interface, resulting in extremely high surface hardness. Furthermore, cluster induced precipitation phenomenon was found to appear by only 0.1%V addition.