

## Cr及びCu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 Steel

高橋 淳<sup>\*(1)</sup> 川崎 薫<sup>\*(2)</sup> 川上 和人<sup>\*(1)</sup> 杉山 昌章<sup>\*(3)</sup>  
 Jun TAKAHASHI Kaoru KAWASAKI Kazuto KAWAKAMI Masaaki SUGIYAMA

## 抄 録

ガス雰囲気中にて軟窒化処理し表層部を硬化させたCr及びCu添加鋼の3次元アトムプローブによる析出物解析を行った。表層部においては、微細なCu析出物、Cr窒化析出物及びそれらの対が観察され、これらが硬化に寄与していた。一方で、鋼材内部ではCu析出物のみが観察され内部の硬化に寄与していた。鋼材表面から深さの異なる領域の析出物分布及び形態を詳細に調べることによって、3段階の析出機構が生じていることが明らかにされた。窒化熱処理によって、最初にCu析出物が析出し、次にそれを異相析出核としてCr窒化析出物が不均一核生成する。この窒化物が成長中に周囲の固溶Cr原子が取り込まれ、Crが十分残留している領域において、最後にCr窒化物が均一核生成的に形成される。

## Abstract

Three-dimensional atom probe analysis of very fine precipitates was performed on a soft-nitrided steel containing Cr and Cu. Cu precipitates, Cr nitride precipitates and their pairs were observed in the surface region of the material, while only Cu precipitates were observed in the inner region, which mainly contribute to hardening due to nitriding. From the investigation on the distribution and morphology of the precipitates, it was found that there are the three stages of precipitation as follows. In the heat treatment for nitriding, Cu precipitates were generated first. Then, Cr nitrides nucleated heterogeneously on the surface of the Cu precipitates and their pairs formed. Finally, single Cr nitrides were nucleated homogeneously.

## 1. 緒 言

窒化処理は、鋼材の表層部を硬化し、耐摩耗性や耐疲労性の向上のための有効な方法であり、自動車用部品の鋼の表面改質技術として利用されている。表面硬化の方法としては浸炭焼き入れもあるが、窒化処理の方が処理温度が低いことから熱歪みも小さく寸法精度が良好である。一般に窒化処理によって、最表層部に10 $\mu$ 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.ゾーンによる硬化、微細析出物による硬化等が提案されている<sup>1)4)</sup>。しかし、それらを直接定量観察することが困難であったことから、定量的な理解はなされておらず不明な点も多い。

本研究で使用した窒化処理用鋼には合金元素として主にCrとCuを添加しており、窒化物に加えて、Cuの析出も生じることが予想される<sup>5)</sup>。これらの存在の有無、分布等を観察するために、3次元アトムプローブ(以下3D-APと表記)法により詳細な析出物解析を行った<sup>6)</sup>。特に本鋼材では、2種類の異なる析出物が共に生成することが期待される系であり、2相析出現象に興味を持たれた。本論文では、析

出物の分布、析出形態を調べることから、本窒化処理鋼における硬化機構、及び析出機構を明らかにする。

3D-APは、試料の構成元素約100万原子の空間位置を原子レベルの空間分解能で3次元可視化する装置であり、エネルギー補償器等の採用によって質量分解能が向上し、より実用的になった<sup>7,8)</sup>。最近では金属材料中のナノ組織構造解析に威力を発揮している<sup>9)</sup>。図1

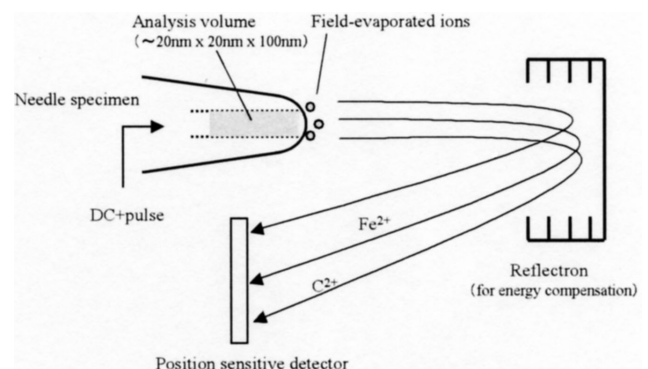


図1 3D-AP装置概略図  
Schematic drawing of 3D-AP apparatus

<sup>\*(1)</sup> 先端技術研究所 解析科学研究部 主任研究員 工博  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL: (0439)80-2169

<sup>\*(2)</sup> 広畑技術研究所 主幹研究員

<sup>\*(3)</sup> 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 工博

に3D-APの装置原理図を示す。針状試料にDC及びパルスの高電圧を印加し、試料先端部表面に形成した強電界によって表面構成原子を個々に電界蒸発させる<sup>10)</sup>。この電界蒸発によってイオン化した原子が検出器に到達するまでの飛行時間と到達位置座標を同時に計測し、そこから試料構成原子の元素種と存在位置を決定する。鋼材特性に影響するH, B, C, N等の軽元素から重元素まで全元素の分析が可能であり、さらに全同位体を分離可能な高い質量分解能を有している。

## 2. 実験

Cu-1.0 wt%とCr-1.3wt%を添加した3 mm厚の熱間圧延鋼板を試料とし、 $\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CO}$ 雰囲気中にて550~600℃の温度域で3時間の軟窒化処理を行った。表面には窒化鉄からなる15  $\mu\text{m}$ の化合物層が形成されていた。鋼材断面を切断研磨し、0.1kg荷重のマイクロビッカース試験によって深さ方向に硬度プロファイルを測定した。

透過型電子顕微鏡(TEM)観察用試料は、目的の深さに位置する薄板を取り出し、化学研磨で40  $\mu\text{m}$ まで薄膜化し、電解研磨によって薄膜試料を作製した。3D-AP試料は、目的の深さに位置する薄板から0.2mm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50nm以下の先端部を有する針状試料を作製した<sup>11)</sup>。TEM観察には200kVの電界放射型TEM(日立製作所製HF-2000)を使用した。3D-AP観察にはOxford Nanoscience製のエネルギー補償型3D-APを使用した。測定条件は、試料位置温度を約70K、プローブ全電圧を10kV~15kV、パルス比を25%とした。各試料において100万原子の測定を数回行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 硬度特性

本鋼材の窒化処理前の鋼の生地硬度は100HV<sub>0.1</sub>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700HV<sub>0.1</sub>以上の硬度に達していた。また、鋼材内部においても200 HV<sub>0.1</sub>に増加した。3D-AP観察用の試料としては、硬度ピークに近い160  $\mu\text{m}$ 深さの領域、硬度が約半分を示す280  $\mu\text{m}$ 深さの領域と、内部硬度に相当する800  $\mu\text{m}$ 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、硬度増加分を表1に示す。

### 3.2 TEM観察

写真1に、表面下800  $\mu\text{m}$ 深さ(内部)と160  $\mu\text{m}$ 深さ(表層部)の試料のTEM明視野像と回折パターンを示す。800  $\mu\text{m}$ 深さの試料では、最大径30nmのfcc-Cu析出物粒子が高密度に観察されている。一方、160  $\mu\text{m}$ 深さ試料ではこのようなCu析出物は全く観察されず、{001}面に沿った6~10nm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

表1 3D-AP用試料硬度特性  
Hardness properties of the specimens for 3D-AP

Depth ( $\mu\text{m}$ )	Hardness (HV <sub>0.1</sub> )	Increment of hardness (HV <sub>0.1</sub> )
800	201	~100
280	452	~350
160	677	~580

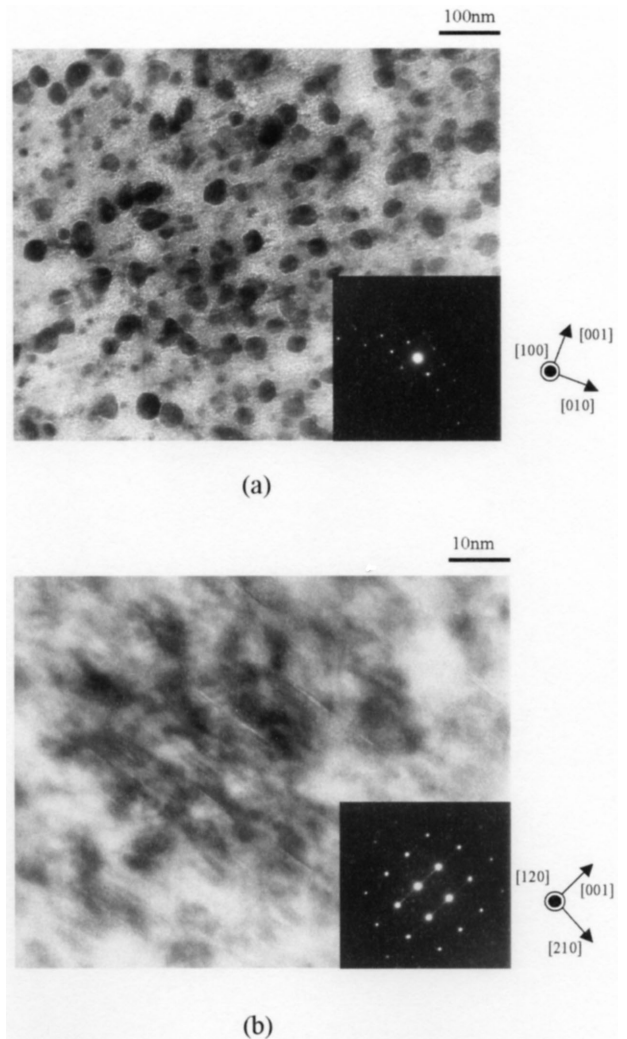


写真1 TEM明視野像と回折パターン  
(a) 表面下160  $\mu\text{m}$ , (b) 表面下800  $\mu\text{m}$   
TEM bright-field images and selected area diffract patterns  
(a) 160  $\mu\text{m}$  and (b) 800  $\mu\text{m}$  below the surface

(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不可能であった。

### 3.3 3D-AP観察

各試料の3D-AP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。本鋼材には電界蒸発時に2価の陽イオンとなるSiが少量含まれているため、これが1価のイオンとなるNと質量電荷比14で重なり、Nの分布をSiと分離して表示することができない。しかし、窒化析出物位置ではN原子が局在することから、析出物組成を調べることはできる。質量電荷比スペクトルから各ピークの元素の同定を行い、結果を3次元(3D)原子マップで表した。

図2は、表面下800  $\mu\text{m}$ 深さの鋼材内部領域の結果の一例である。Boxサイズは図中に示した。またマップ中、点一個が原子一個に相当する。約10nmの球径に近いCu析出物が観察される。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。TEM観察からは30nmの析出物がみられたが(写真1(a)), 3D-APで測定されたCu粒子はサイズの小さい10nm程度のものがほとんどであった。これは、Cu粒子サイズに分布があり、実際には10nm程度の微細なものが多いことを示す。一方、図で見られるように、Cr原子はほとんど均一に固溶しており、Cr窒化物



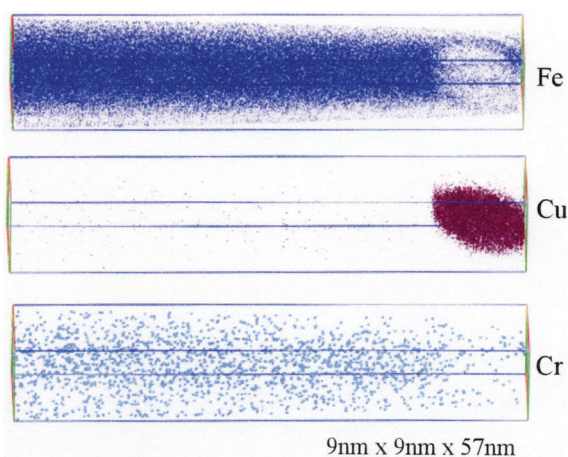


図2 表面下800µm試料の原子マップ  
3D elemental maps of an 800µm-depth specimen

は観察されない。

図3には、表面下280µm深さの領域の3D原子マップを示す。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<sup>2+</sup>(質量電荷比31)が同じ位

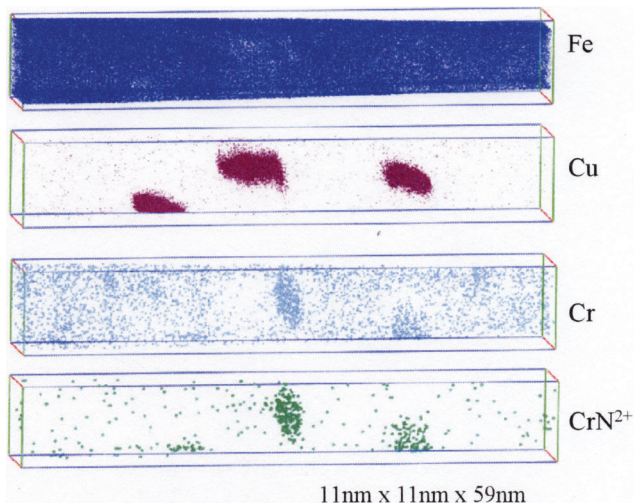


図3 表面下280µm試料の原子マップ  
3D elemental maps of a 280µm-depth specimen.

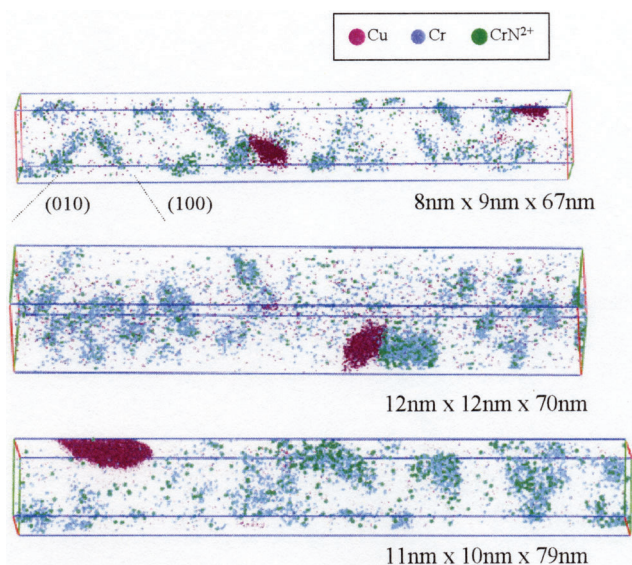


図4 表面下160µm試料の原子マップ  
3D elemental maps of 160µm-depth specimens

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。一方、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る。さらに詳細に観察すると、CrとNからなるクラスターが、これらの対から少し離れた領域で観察された。また、Cu粒子の個数密度は、表面下800µmの内部領域より高く、そのサイズは10nmよりも小さいものが多くなっていった。

図4には、表面下280µm深さの領域の3D原子マップを示す。ここではマップ中に複数の元素を同時に表示した。図3で観察されたCu粒子と対を形成したCr窒化析出物以外に、多数の単独Cr窒化物析出物が観察される。これらの析出物は{001}面に沿った板状を示している。さらに、Cu粒子と対を形成したCr窒化物粒子のサイズは、単独に存在するCr窒化物よりも明らかに大きくなっていった。また、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。

#### 4. 考察

##### 4.1 硬化機構

表2に、3D-AP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示した。この結果から本窒化処理鋼の硬化機構は以下のように考えられる。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(写真1(a))と3D-AP(図2)で観察されたCu粒子による粒子分散硬化(析出硬化)<sup>13)</sup>によると考えられる。TEMでは30nm径のCu粒子が観察されたが、実際の硬化に最も寄与しているのは、3D-APで観察された個数密度の高い10nm程度のCu粒子と

表2 析出物観察結果  
Analysis results of precipitates in the nitriding steel

Depth (µm)	CrN precipitate		Cu precipitate	
	Size (nm)	Density (cm <sup>-3</sup> )	Size (nm)	Density (cm <sup>-3</sup> )
800	Not observed		8-30	~5×10 <sup>16</sup>
280	6-8	~1×10 <sup>17</sup>	4-10	~1×10 <sup>17</sup>
160	6-10	~1×10 <sup>18</sup>	4-10	~1×10 <sup>17</sup>

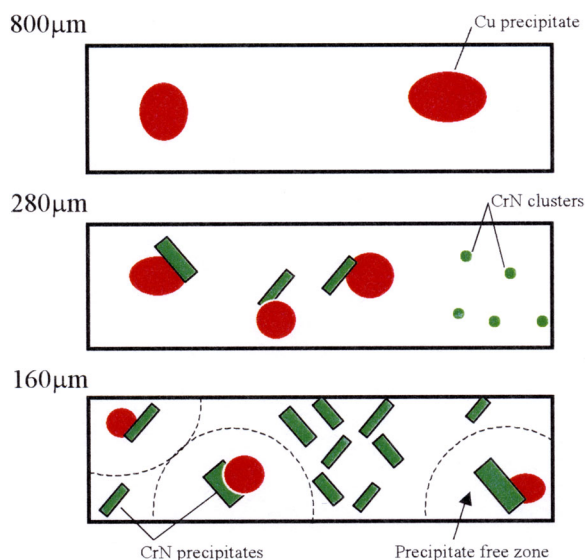


図5 析出物分布説明図  
表面下800µm、表面下280µm、表面下160µm  
Schematic diagrams of the distribution of precipitates  
800µm, 280µm and 160µm below the surface

みなせる。

表面下160 $\mu$ m深さにおいて析出物以外の領域の固溶N量を3D-APによって調べると、約0.5 at%と見積もられた。この固溶硬化量は文献値から約130 HVと想定される<sup>12)</sup>。この値は、実際の窒化処理による硬化量580HV<sub>0.1</sub>に比べれば小さく、表層部(拡散層)でも、Cr窒化物粒子とCu粒子による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窒化物密度で表される。一般に粒子分散硬化は析出物粒子の個数密度に強く依存するため、表層部のCr窒化物生成領域では、Cu粒子は硬化にそれほど寄与しないことが推測される。

転位が粒子にピン止めされた場合の引張応力増加量は次式で表される<sup>13,14)</sup>。

$$\Delta\sigma = \left( \frac{\beta G b}{\lambda} \right) \sin \theta \quad (1)$$

$G$ は剛性率、 $b$ はバーガーズベクトル、 $\lambda$ は粒子間の平均隙間間隔、 $\theta$ は粒子をつなぐ直線と転位線との張り出し角を示す。また、 $\beta$ はTaylor因子と転位の応力場の大きさに依存する線張力の係数から構成される定数で、3.2程度が妥当と考えられている<sup>13,14)</sup>。Orowan機構では $\theta = 90^\circ$ であり、このとき硬化量は最も高くなる<sup>15)</sup>。3D-APでは粒子間の隙間間隔を直接求めることができ、表面下160 $\mu$ mの3D原子マップより、微細Cr窒化物の平均隙間間隔は約10nmと見積もられた。

Orowan機構( $\theta = 90^\circ$ )を仮定し、引張応力(MPa)の1/3倍を硬度(HV)と算出すると<sup>16)</sup>、硬度上昇量は約2000HVと想定される。表1に示したように、実際の硬化分580HV<sub>0.1</sub>からN固溶硬化分を差し引いた450HV<sub>0.1</sub>を粒子分散硬化分とみなし、(1)式で見積もった $\theta$ の値は約13 $^\circ$ と非常に小さく、Cr窒化物粒子がせん断(Cutting)されていることが示唆される。これは、粒子が非常に微細であり整合析出していること、平均隙間間隔が非常に小さいことに由来していると考ええる。

以上の考察より、表層部拡散層の硬化は、3D-APで観察されたCr窒化物粒子による粒子分散硬化が支配的であり、鉄窒化物の寄与や、固溶Nによる固溶硬化分は小さいものと結論される。

#### 4.2. 析出機構

図5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 $\mu$ m領域ではCu析出物のみが存在し、表層下280 $\mu$ m、160 $\mu$ m領域ではCu粒子は必ずCr窒化物と対を形成していた。Cuの析出は熱処理初期から始まるのに対して、Cr窒化物の析出は、表面から十分な量のNが拡散した後に始まることになる。従って、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 $\mu$ m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った。

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 $\mu$ m深さ領域で観察されたCrNクラスタとみなせる。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。

表2から示されるように、表層部のCu粒子は、内部のものより、サイズが小さく個数密度が高くなっていった。Cu粒子のオストワルド成長が、表層部において何かの要因によって抑制されたことを意味する。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Cu粒子のFe/Cu界面の面積が小さくなり、オストワルド成長の駆動力である界面エネルギーが減少した可能性が考えられる。

以上の考察から、この系では3段階の析出機構が生じていることが提案された。窒化熱処理によって、最初にCu析出物が生成し、これを異相析出核としてCr窒化物が不均一核生成する。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。

## 5. 結言

3次元アトムプローブを用いて、窒化処理鋼の詳細な析出物解析を行った。本鋼材においては、微細なCu析出物及びCr窒化物析出物が高密度に生成し、粒子分散硬化によって拡散層の硬化に寄与していることが示された。表層部のCr窒化物は非常に微細で個数密度が高いため、粒子せん断(cutting)機構が作用していると考えられた。これら2種類の析出物は、窒化熱処理中の3段階の析出機構によって生成していることが明らかにされた。

#### 参考文献

- 1) Jack, K.H.: Heat Treatment '73. The Metals Soc., London, 1975, p.39
- 2) 高瀬孝夫:鉄と鋼. 66, 1423 (1980)
- 3) 鈴木信一,内藤賢一郎:鉄と鋼. 81, 49 (1995)
- 4) 石川信行,白神哲夫,佐藤馨,石黒守幸,桃澤均,桑原美博:鉄と鋼. 82, 66 (1996)
- 5) 岸田宏司,秋末治:鉄と鋼. 76, 759 (1990)
- 6) Takahashi, J., Kawasaki, K., Kawakami, K., Sugiyama, M.: Proceedings of 49th International Field Emission Symposium. Graz, Austria, 2004
- 7) Sijbrandij, S.J., Cerezo, A., Godfrey, T.J., Smith, G. D.W.: Appl. Surf. Sci. 94/95, 428 (1996)
- 8) Cerezo, A., Godfrey, T.J., Sijbrandij, S.J., Smith, G.D.W., Warren, P.J.: Rev. Sci. Instrum. 69, 49 (1998)
- 9) Hono, K.: Prog. Mater. Sci. 47, 621 (2002)
- 10) 酒井明:応用物理. 53, 183 (1984)
- 11) Miller, M.K., Smith, G.D.W.: Atom Probe Microanalysis. Principles and Applications to Materials Problem. Material Research Society, Pittsburgh, 1989, 49p
- 12) Pickering, F.B., Gladman, T.: Iron and Steel Inst. Spec. Rep. No. 81, 1963, p.10
- 13) 高木節雄:鉄鋼の析出制御メタラジー最前線. 日本鉄鋼協会, 東京, 2001, p.69
- 14) 中島孝一,二村裕一,土山聡宏,高木節雄:鉄と鋼. 89, 28 (2003)
- 15) Orowan, E., Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. Metals, London, 1948, p.451
- 16) Leslie, W.C.: Met. Trans. 3, 5 (1972)