

# ナノ析出による鉄鋼の高強度化

## Strengthening of Steels by Nano-sized Precipitation

古原 忠\*

Tadashi FURUHARA

**Synopsis:** Nano-sized precipitation of alloy carbides and nitrides in ferrite as a great potential for strengthening of low alloy steels with an effective use of alloying elements. Recently, fine dispersion of alloy carbide formed by interphase precipitation during ferrite transformation attracts attentions as a promising microstructure for high strength and high ductility. Furthermore, surface hardening obtained by nano-sized alloy nitrides during nitriding processes becomes more important for tough service condition of machinery parts. In this review, recent application of these nano-sized precipitation in low-alloy steels are explained briefly including the research studies carried out by the authors employing advanced nanoscale analytical techniques.

**Key words:** steel, precipitation strengthening, ferrite, pearlite, martensite, carbide, nitride, interphase precipitation, surface hardening, nitriding

### 1. はじめに

構造用鋼の高強度化は、鉄鋼材料の研究および開発に関わるものにとって倦くことなく追求される課題である。近年行われてきた鉄鋼のプロジェクト研究では、今までにない加工熱処理プロセスによる結晶粒微細化の追求に加えて、ナノサイズの析出物の分散制御に基づいた高強度化が検討され、著者らの研究グループもその一旦を担わせていただいた。鉄鋼における析出物制御は、古くは焼入れマルテンサイトの焼戻しに始まるが、近年は、熱間加工後の通常あるいは制御冷却で製造される低炭素薄鋼板や中炭素機械構造用鋼でも用いられている。本稿では、構造用鋼のバルク材および表面層の高強度化におけるナノ析出の応用について、著者らの研究も交えながらその事例と特性への影響について解説する。

### 2. 析出粒子の分散を利用した力学特性の設計

図1に示した材料試験（例えば引張試験）で得られる応力-ひずみ曲線は、強度と延性の指針を与える重要なデータである。表1は金属材料の強化因子とその手段をまとめたものである。鉄鋼材料の力学特性は、微細組織の状態により大きく変化するため、化学組成や製造プロセス条件を適切に選択することで、組織の最適化が図られる。組織の構成要素としては、結晶中の化学的欠陥である溶質元素（不

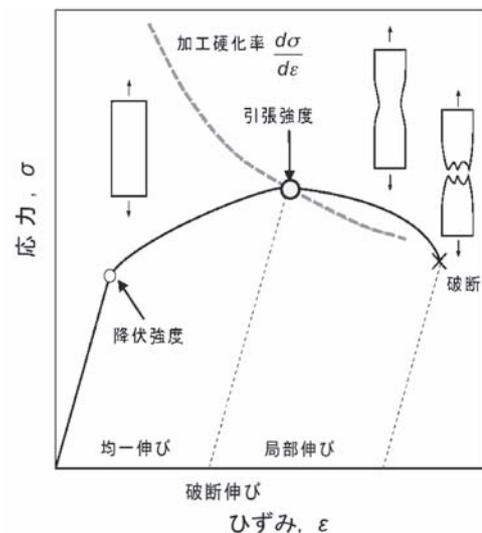


図1 引張試験の応力-ひずみ曲線において強度と延性を表す重要パラメータ。

純物や合金元素）や構造的欠陥としての原子空孔や転位、多結晶体や構造／組成の異なる第二相が含まれる場合に形成される結晶粒界および異相界面がある。これらの組織因子は、全て塑性変形時に転位の移動の障害となることから、その利用により材料を強化することができる<sup>1)</sup>。一般に強度が上昇すると延性や靱性は低下するため、実用上はそのバランスを改善する材料設計が必要である。

金属材料中に第二相粒子を分散させると、母相と粒子の

弾性定数および粒子の体積率と形状に依存してマクロな弾性的性質が変化する。降伏強度は、表1の各種強化機構に基づいて設計される。塑性変形後は、加工硬化後の最大変形応力である引張強度に達するまでは、材料の断面積が均一に減少しながら変形する。延性については、均一変形の限界ひずみを表す均一伸び、変形が集中して断面収縮が局部的に起こるネッキング現象が開始してから破断するまでの変形量である局部伸び、その和である破断伸びが重要なパラメータとなる。ネッキングの開始は、変形応力 $\sigma$ が加工硬化率 ( $d\sigma/d\varepsilon$ ) を上回る塑性不安定条件に達するところから起こる<sup>2)</sup> ことから、加工硬化率を上げることが延性向上の1つの手法となる。

表1 金属材料の強化因子と手段

強化因子	重要なパラメータ	強化の手段
溶質元素	<ul style="list-style-type: none"> <li>溶質元素量</li> <li>溶媒元素との原子サイズの差</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>溶質元素量の増加</li> <li>原子サイズの差が大きな溶質元素の添加</li> </ul>
転位	転位密度 (単位面積と交差する転位の本数)	転位密度 (塑性変形量) の増加
結晶粒界	<ul style="list-style-type: none"> <li>結晶粒径</li> <li>結晶間方位差</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>結晶粒径の微細化</li> <li>結晶間方位差の増大</li> </ul>
第二相	第二相の強度, 粒子サイズ, 量	<ul style="list-style-type: none"> <li>第二相の量の増加</li> <li>粒子サイズの増大 (切断機構)</li> <li>粒子サイズの微細化 (バイパス機構)</li> </ul>

図2は、析出粒子が分散する場合の臨界せん断応力と粒子サイズとの関係を示している<sup>3)</sup>。析出量が多いほど、転位の移動は困難になり、臨界せん断応力は析出量 (体積率) の1/2乗に比例する。一方、粒子サイズに対する依存性は複雑である。粒子が微細な場合は転位の移動に対して弱い障害物として働き、粒子が転位の通過により切断される。この場合、臨界せん断応力は粒子サイズが大きいくほど大きく半径の1/2乗に比例するが、ある程度粒子が大きくなると粒子自身のせん断強度が変形を支配し、応力は粒子サイズに対して変化しなくなる。さらに粒子径が大きくなると析出粒子がより強い障害物となって転位が粒子内を通過できなくなる。この時、転位は粒子間に張り出して、その部分での正負の転位成分の合体/消滅が起こることにより、粒子周りに転位ループを残して転位が通過するバイパス機構が働くようになる。この場合、臨界せん断応力は粒子間距離あるいは粒子半径に反比例する。

近年の日本における国家プロジェクトでは、実用プロセスに重きを置いた鉄鋼の組織と特性に関する研究が推進された。表2はこれらをまとめたものである。初期のプロジェクトでは、加工熱処理の極限を追求した大歪み加工プロセ

スによる結晶粒微細化が追求された<sup>4)</sup>。このことも相まって、最近では超強加工プロセスを用いた超微細粒鋼創製の研究が活発に行われている。バルク材として数百nm以下までのフェライトの結晶粒微細化を行うと、著しい強度上昇と延性脆性遷移温度の低下が起こる。しかし、フェライト単相の超微細粒化は加工硬化の低下による均一伸びの減少や吸収エネルギーの低下をもたらす、強度-延性バランスを考慮すると最適粒径があることが明らかになった。このような、超微細フェライト鋼の延性改善のために、粗大粒と超微細粒の混粒組織や、鉄炭化物など硬質第二相の微細分散組織の利用が行われている。後者の延性改善の手法では、硬質第二相である鉄炭化物を微細分散させることで、バイパス機構における転位の増殖によりフェライトの加工硬化を増大させ、均一伸びの増大が図られる<sup>5)</sup>。

一方、表2に挙げた最近の2つのプロジェクトでは、ナノサイズの析出物の分散制御が高強度化、高延性化の観点から追求された<sup>6) 7)</sup>。ナノ析出物を分散させると、転位の障害として働くことで大きな析出強化が得られると共に、先述した加工硬化の制御にも利用できる可能性がある。以下では、ナノ析出利用による高強度化の事例について紹介する。

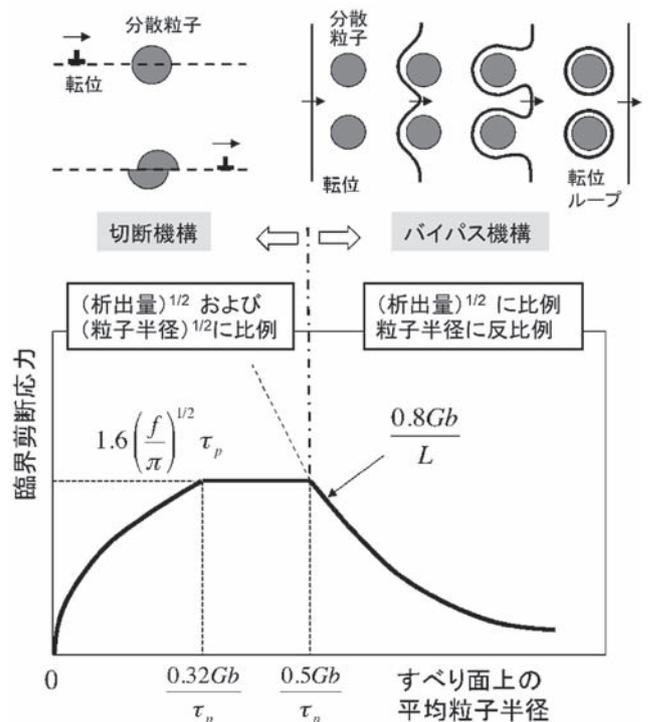


図2 粒子分散強化の機構に対応する臨界せん断応力の粒子サイズ依存性<sup>4)</sup>。  
 $f$ : 析出粒子の体積率,  $G$ : 母相の剛性率,  $b$ : 転位のバーガースベクトル,  $\tau_p$ : 粒子のせん断強度,  $L$ : 粒子間距離。

表2 近年の鉄鋼研究プロジェクト

プロジェクト	期間(年度)	主な研究内容
超鉄鋼材料研究 (STX-21)	1997~2006	超微細粒鋼, 高靱性高強度鋼, 高効率発電用耐熱鋼, 高耐食性鋼
メソスコピック組織制御材料創製技術の研究開発(鉄系)	1997~2001	超微細粒鋼創製による高強度-高延靱性化
環境調和型超微細粒鋼創製基盤技術の開発 (PROTEUS)	2002~2006	超微細粒鋼鋼板の工業製造基盤技術および革新的接合技術
ナノメタル技術(鉄系)	2001~2005	Cu析出制御による高強度・高延性化
鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発	2007~2012	厚板溶接部の信頼性・寿命向上のための溶接基盤技術特性の最適傾斜機能を付与する機械部品鍛造技術

### 3. 合金炭化物のナノ析出を利用したフェライトの高強度化

鉄鋼における微細析出物は種々の鋼種で利用されている<sup>9)</sup>。ナノサイズで分散が可能な析出物としては、炭化物／窒化物、金属間化合物、銅 (Cu) などがある。低合金鋼で最も一般的な析出物である鉄炭化物 (セメントイト) のサイズは、高密度の転位を含み微細分散が期待できる焼戻しマルテンサイトの場合でも数十nm程度であり、十分な強化量を得るには高炭素化が必要である。これに対して、炭化物生成元素を添加したマルテンサイト鋼では、500℃以上の温度での焼戻し処理により数nmのサイズの合金炭化物が析出する。モリブデン (Mo)、チタン (Ti)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V) などの添加鋼では、先に析出しているセメントイトとは別に微細な合金炭化物が析出し、焼戻し二次硬化を示す。Ti, Nb, Vなどの B1 (NaCl) 型構造を持つ合金炭化物のナノ析出は、フェライトと炭化物の間の界面自身やその炭化物近傍の整合ひずみ場が水素のトラップサイトとして働くため、高強度鋼の遅れ破壊の抑制にも有効である。フェライトからのCuの析出では、析出初期にはbcc構造を持つフェライトに整合なbccクラスターが生成するが、時効の進行に伴い稠密積層構造である9Rからfccへと構造が変化する。Cuは軟質粒子であるため、切断機構による析出強化を示すとともに、延性の向上ももたらし、そのナノ析出は極低炭素鋼であるInterstitial Free (IF) 鋼の焼き付き硬化性の向上にも利用される。一方、マルエージング鋼や析出強化型ステンレス鋼などの高合金では、合金炭化物析出による二次硬化と同じく、高温での焼戻し処理により硬質相であるNi<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Ti, FeMoなどがナノサイズで析出し著しい高強度化が達成される。

熱間圧延や熱間鍛造後の連続冷却で製造される中炭素非調質鋼は、自動車などのコネクティングロッドやクランクシャフトなどの機械構造用部材に用いられる。このような

部材では、疲労強度と降伏強度および靱性が要求される<sup>10)</sup>。この鋼種は元々フェライト/パーライト組織を基本としているが、図3に示す通り、オーステナイト域の熱間鍛造加工で再結晶によるオーステナイト母相粒径を微細にすると共に、オーステナイト中に加工組織を導入することで冷却時のフェライト・パーライト変態の核生成を促進する。さらに冷却中の変態時にはフェライト/オーステナイト界面での合金炭化物の析出 (相界面析出<sup>11)</sup>) を利用して高強度化が図られる。合金炭化物のナノ析出に必要な添加元素はVであり、これを0.1~0.2%程度添加した鋼が用いられている。最近の高強度化プロジェクトでは、合金設計と鍛造/冷却プロセス制御でのさらなる高強度化に加えて、部材内の強度分布の制御、微細組織と材質予測のモデリングまでが追求された<sup>7)</sup>。最近は、熱間圧延後コイル巻き取り工程でのフェライト変態時に起こる (Ti, Mo) Cの相界面析出を利用した高強度-高延性の低炭素フェライト薄鋼板も実用化されている<sup>12)</sup>。

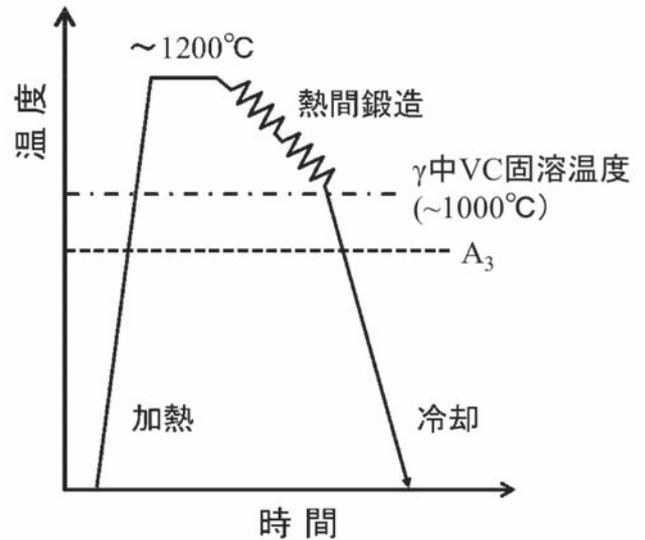


図3 VC相界面析出を用いた熱間鍛造非調質鋼の加工熱処理プロセス。  
A<sub>3</sub>:フェライト変態が可能になる温度。

図4はフェライト変態時の相界面析出組織の発達過程<sup>11)</sup>を示す模式図である。(a)のレッジ機構では、低エネルギーの結晶方位関係 (たとえば、最密面および最密方向がそれぞれ平行なK-S関係) が満足され、フェライト/オーステナイト相界面で整合性が良く界面の法線方向への移動が困難な界面 (図中の階段の広い面で、テラスと呼ぶ) が形成される。この場合、整合性が悪く移動が容易な界面 (図4(a)中のステップに対応し、ライザーと呼ぶ) を持つレッジ構造が形成され、ライザー界面の横方向 (図中のブロック矢印の方向) への移動の結果、縦方向への界面のマクロな移動、すなわちフェライトの成長が起こる。この移動しにくいテラス界面上で析出物の核生成が起こり、レッジ構造の

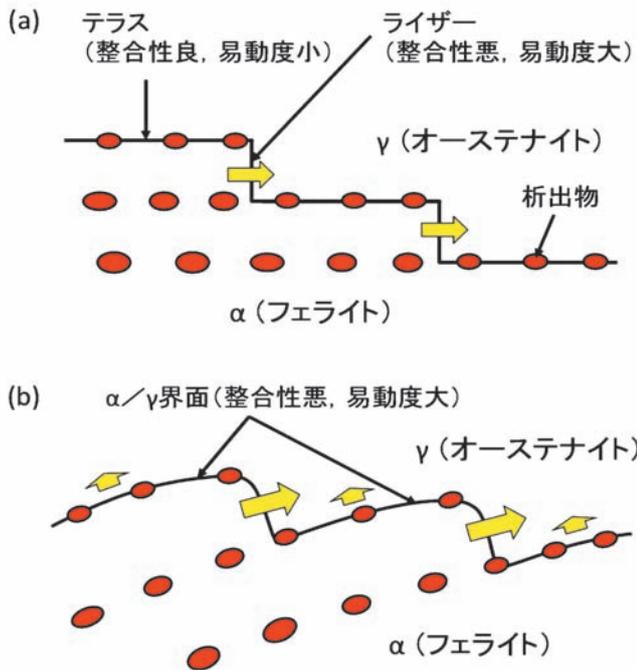


図4 相界面析出による炭化物の周期的な配列の形成機構<sup>11)</sup>；(a)レッジ機構，(b)擬レッジ機構。

ライザー界面の移動によってフェライト中に取り込まれるというプロセスが繰り返されると、析出物のシート状（ただし平面状）の分布が周期的な間隔で配列した組織が形成される。一方、(b)の擬レッジ機構では、界面は特定の結晶方位関係を持たないため、基本的には整合性が悪く易動度も大きい。しかし、界面の一部で炭化物が微細に析出すると、ピン止め効果でその部分の界面移動が抑制され、炭化物フリーの界面が優先的に移動する。このプロセスが繰り返されると、やはりシート状（ただし一般には曲面の形状になる）の炭化物の分散が得られる。図5 (a)は、Fe-0.1% C-1.5% Mn鋼（化学組成は重量%）に0.3%のVを添加した合金のVCの相界面析出組織のTEM写真である。図4に示すような相界面析出の特有のVCの周期的な点列状分布が観察できる。

このような合金炭化物のナノ析出を含むフェライト鋼を変形すると、炭化物が転位の運動の障害となるために高い降伏強度が得られる。図5 (b)は中炭素鋼であるS45Cに0.1~0.5%のVを添加した合金を用いて、VCが完全固溶する温度でオーステナイト化後種々の温度で恒温変態させて、その硬度を測定した結果<sup>13)</sup>である。Vを含まないS45C材（図中のVフリー材）では、フェライト+パーライト組織を示す700℃(973K)からベイナイトが混在する500℃(773K)までは変態温度が低下するほど単調に硬度は上昇するが、全面ベイナイト組織となる450℃(723K)では500℃よりも硬度は減少する。一方、V添加

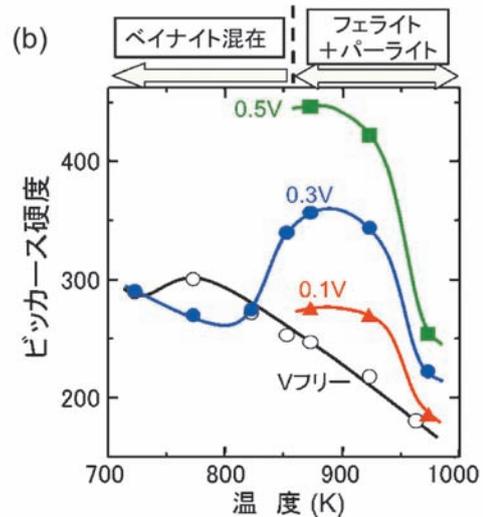
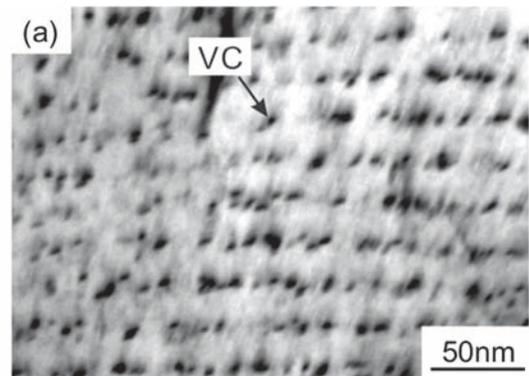


図5 (a) 0.3%V添加低炭素鋼フェライト中のVC相界面析出 (TEM)，(b) 種々の量のVを添加したS45C鋼の硬度の変態温度依存性（変態完了材）<sup>13)</sup>。

によってフェライト+パーライト組織の硬度は上昇し、その上昇量はV添加量が多いほど大きい。0.3% V材の硬度は600℃(873K)以上ではS45C材に比べ顕著に高いが、ベイナイトが生成し始める580℃(853K)より低温では大きく減少する。なお、V添加材では、初析フェライトのみならずパーライト組織中のフェライトラメラ部でもVC相界面析出が起こり高強度化に寄与している。この結果より、VCの相界面析出を用いて高強度化を図るためには、フェライト/パーライト変態温度域のなるべく低温で変態処理を行うのが効果的であることがわかる。

合金炭化物の相界面析出が起こったフェライト鋼の引張変形材では、析出粒子が転位の運動の障害になっていることがTEM観察によってわかる。図6は、TiCが相界面析出した低合金低炭素鋼に引張変形を加えた時のTEM明視野写真である<sup>14)</sup>。(a)では、矢印で示すように直径が約5nmのTiC粒子のところで転位が引っ掛かり、粒子間に張り出している様子が観察される。TiCがより粗大化している(b)では、明瞭な転位ループが見られ、バイパス機構による析出・分散強化が起こっていることは明らかである。

実際の引張試験結果でも、析出粒子のサイズが微細なほ

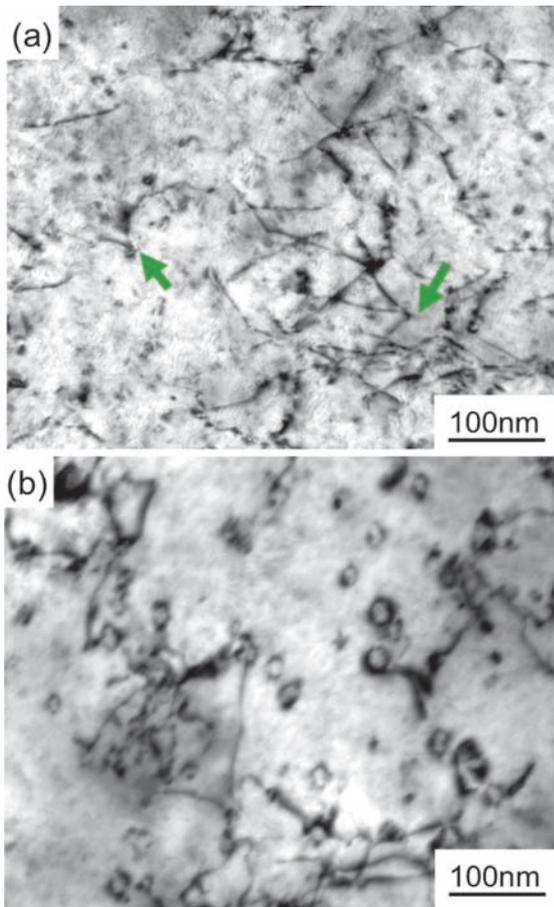


図6 TiCの相界面析出が起こった低炭素フェライト鋼の引張変形材のTEM組織<sup>14)</sup>。(a) 700℃, 30分保持 (TiC直径: 5.5nm), 1%変形, (b) 700℃, 48時間保持 (TiC直径: 18nm), 10%変形。

ど降伏強度は高くなる。低炭素鋼や中炭素鋼では、合金炭化物のシート内での粒子間距離はシートの間隔とそれほど変わらず、炭化物の分散強化はランダムな粒子分布を用いて評価できる。このようなナノサイズの炭化物による析出強化量を、従来のOrowanによる強化式<sup>15)</sup>

$$\sigma_{cal,Orowan} = \frac{0.8Mgb}{L} \quad (1)$$

を用いて計算した。ここで、 $M$ はTaylor因子である。計算値を測定値と比較すると、明らかに強化量を過剰評価する。一方、Ashbyが析出粒子間に張り出した転位の間に働く相互作用を考慮して元々のOrowanの式を修正したもの<sup>16)</sup>を以下に示す。

$$\sigma_{cal,Ashby-Orowan} = \frac{0.8Mgb}{2\pi\sqrt{1-\nu}L} \cdot \ln\left(\frac{x}{2b}\right) \quad (2)$$

ここで、 $\nu$ はポワソン比、 $x$ はすべり面上での平均粒子直径である。この式を用いて析出強化量を評価すると、計算

値は実験値とより良い一致を示すことがわかった<sup>14)</sup>。相界面析出によって形成されるナノ炭化物は、高強度化に寄与すると共に、転位の分布の均一化により動的回復を促進しマイルドな加工硬化状態を達成できる可能性がある。低炭素フェライト鋼では、大きな析出強化に加えて、比較的高い加工硬化によって均一伸びが確保され、ネッキング後も局所的に変形が集中せず、ポイド形成が抑制されることで、優れた局部延性が得られることが考えられる。

#### 4. 低合金鋼の窒化処理におけるナノ析出と硬化

浸炭や窒化などの表面改質処理や異種材料の接合などにおいて組成勾配下で起こる種々の組織変化は、複雑であるが実用上重要である。我々は、近年、組成勾配下での析出の事例の1つとして鉄合金の内部窒化における析出組織の研究を系統的に行っている。窒化は、浸炭よりも寸法変化が小さく、耐摩耗性、耐疲労性、耐食性、熱的安定性にも優れていることから、応用の拡大が期待されている。

鉄合金フェライトを窒化すると、図7の模式図に示す通り、表面には鉄窒化物からなる外部窒化層が生成し、その内部にはナノサイズの微細合金窒化物が析出した内部窒化層が形成され、硬度が大きく上昇する。表3に鉄合金の窒化時に析出する種々の窒化物をまとめる<sup>17) 18)</sup>。Fe-N 2元系状態図ではfcc構造を持つ $\gamma'$ もしくはhcp構造を持つ $\epsilon$ 相が平衡相として存在する。一方、低温での時効時には準安定相である $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>が析出する。フェライト中で微細分散する代表的な合金窒化物としては、B1型構造を持つTiN, VN, CrNがある。AlNは平衡相としては六方晶系(ウルツ鉱型)の構造を示すが、窒化中には主として準安定相なB1型構造を持って析出する。また、Ti, Vを添加したフェライト合金では、単原子層厚さの準安定クラスターの析出が平衡相であるB1型窒化物生成の前駆段階としておこる。

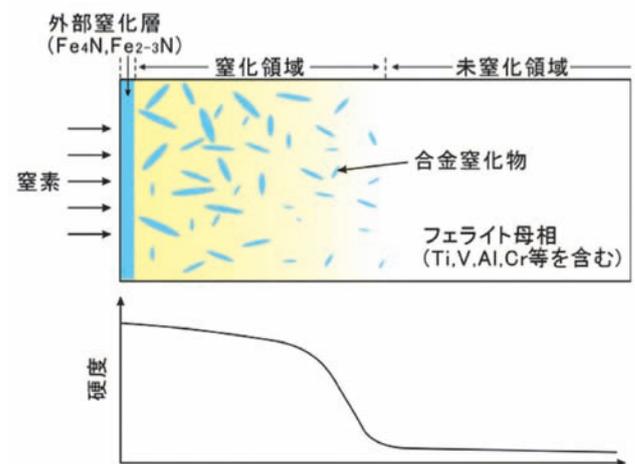


図7 鉄合金の窒化時に形成される組織の模式図。

表3 純鉄およびFe-M2元フェライト合金の窒化処理で析出する種々の窒化物<sup>17) 18)</sup>

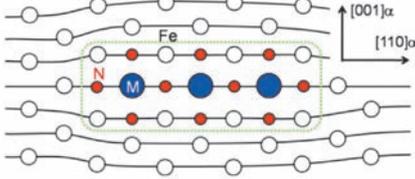
鉄窒化物	$\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ (hcp), $\gamma'$ - $Fe_4N$ (fcc) $\alpha''$ - $Fe_{16}N_2$ (bct)
合金窒化物	fcc (B1-type) : TiN, VN, CrN, AlN fct : $\theta$ - $MnN_{0.9}$ , $\eta$ - $Mn_{0.6}$ hex : AlN (wurzite), $(\alpha, \beta)$ - $Si_3N_4$ , $Cr_2N$ (hcp)
準安定クラスター	$Fe_2MN_3$ (bcc) 

図8は窒化物形成傾向が強い合金元素を添加したFe-1%Mフェライト二元合金を550℃で窒化した場合の試料表面から深さ方向の硬度プロファイルである<sup>19)</sup>。Tiを添加すると内部窒化層の硬度上昇が大きく、窒化層/未窒化層の境界で急激な硬度変化を示す。この傾向は同じ強窒化物生成元素であるVを添加した場合でも見られる。Cr添加材では硬度変化が比較的緩やかで硬化層の厚さも大きい。一方、Al添加の場合はこの処理時間ではほとんど硬化しない。なお、窒化層（硬度上昇領域）の厚さは、フェライト中の窒素の体拡散律速によって窒化時間の1/2乗にはほぼ比例して成長する<sup>20)</sup>。

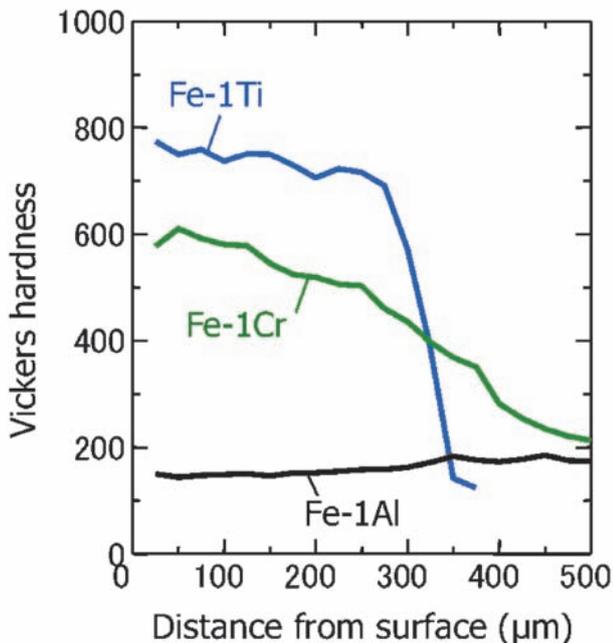


図8 Fe-1%M 2元系フェライト合金の550℃、16時間プラズマ窒化材の硬度プロファイル<sup>19)</sup>。

窒化による表面硬化の原因は、合金窒化物の微細な析出である。図9に、窒化したFe-Mフェライト低合金で析出した窒化物のTEM写真を示す<sup>19)</sup>。図8で硬度上昇を示さなかったFe-Al合金では、合金窒化物は見られず、粗大な板状の $Fe_{16}N_2$ が析出している。このような鉄窒化物の析出はほとんど硬化には寄与しない。AlNの析出は転位上に優先的に起こることから、転位密度の低いフェライトではその析出が遅いと考えられる。一方、大きな表面硬化を示したFe-CrおよびFe-Ti合金では、ナノサイズの合金窒化物が生成する。Fe-Cr合金では、B1型のCrNが均一微細に析出しているのがわかる。一方、Fe-Ti合金では、フェライトの{001}面に沿って単原子層厚さの準安定Ti-Nクラスター（図中では矢印によってクラスターの両端を示している）が生成する。窒化が進行すると、このような準安定クラスターは安定相であるB1型構造のTiNに遷移する。V添加材でも同様のクラスターの微細析出が見られる。

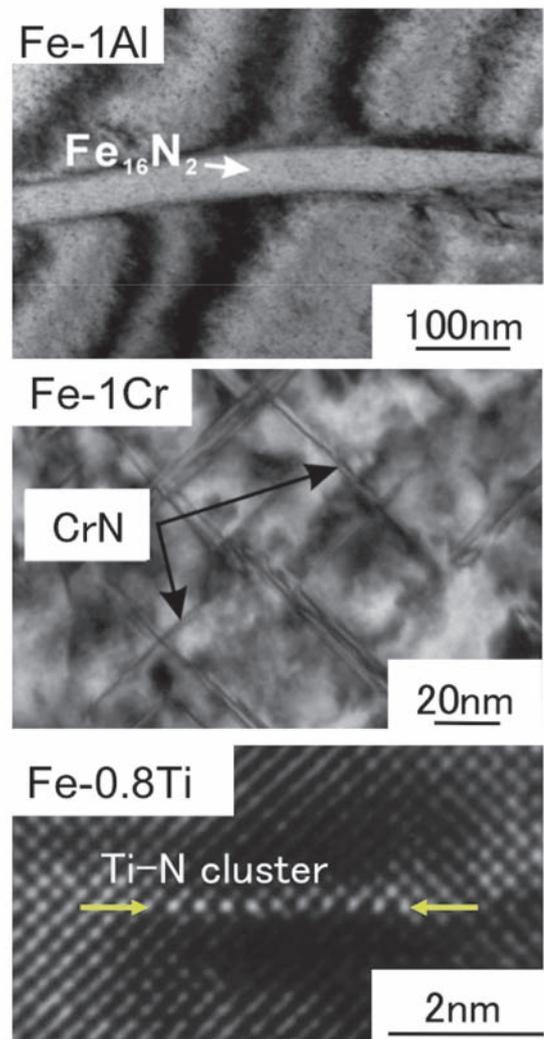


図9 Fe-M 2元系フェライト合金の窒化材の高分解能TEM写真（表面から60-100μm深さ）<sup>19)</sup>。用いた窒化条件はFe-1%AlおよびFe-1%Cr材では550℃、16時間、Fe-0.8%Ti材では570℃、5時間である。

図10はFe-1%Cr合金の窒化材中のCrNの分布を表面からの距離が異なる領域で調べたものである<sup>18)</sup>。表面から内部にかけての硬度低下に伴って、CrNの数密度が減少しており、暗視野像からは試料内部ほど板状のCrNの長手方向のサイズが大きくなっていることもわかる。このような窒化による硬度上昇も合金窒化物のバイパス型機構による分散強化によることが以前から示唆されている<sup>21)</sup>が、本稿で示した結果も、その知見と一致するものである。

図8に示したように、準安定クラスターの析出が起こるFe-TiおよびFe-V合金では、表面硬化が大きいとともに、硬化層中の硬度は深さ方向にほぼ一定で未窒化層の界面で急激に低下する。これより、クラスターの析出は窒素の侵入に伴って急速に起こると共に、処理中にはかなり安定

して存在していると考えられる。合金元素-窒素クラスターは、フェライト母相と同じbcc構造を持つ準安定相であるが、その形成の素過程は原子対の形成とその高次元化であり、窒素-置換型元素間の相互作用が関与する。原子間相互作用については熱力学的な観点からの評価はある<sup>22)</sup>が、実際の希薄合金において溶質元素が完全固溶状態なのかクラスタリングを起こしているのかといった区別はあまりされていない。今後固溶体中の元素の局在状態に関して種々の手法を用いた検討が必要である。

元素間の相互作用が複雑に関与する例として、フェライトに合金元素を複合添加した場合、炭素を含むマルテンサイト鋼を窒化した場合の事例を次に示す。図11は、AlとCrを複合添加したフェライト合金における窒化挙動を示

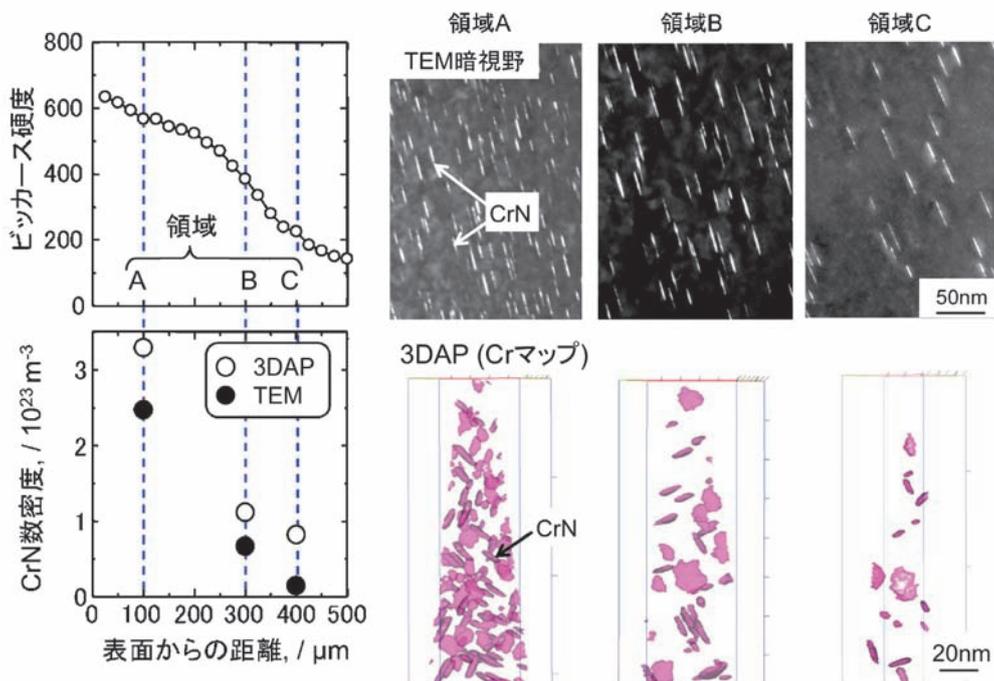


図10 Fe-1%Crフェライト合金中のCrN析出組織および硬度の表面から深さ方向への変化。観察は550℃で16時間窒化した試料について、TEM暗視野観察および3DAP測定により行った<sup>19)</sup>。

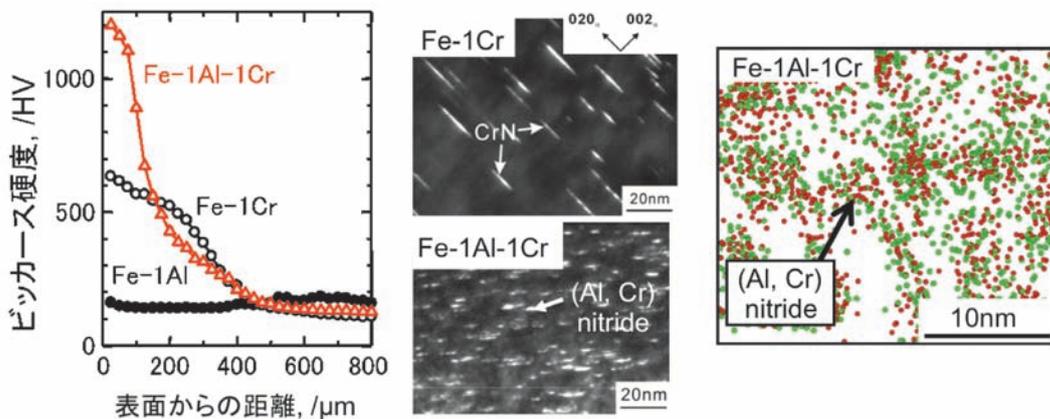


図11 フェライト合金窒化材の硬度と析出におよぼす元素複合添加の効果 (550℃, 16時間窒化)<sup>19)</sup>。左図: Al, Cr単独添加および複合添加材の硬度プロファイル。中央および右図: TEM暗視野像および3DAPのAl, Cr原子マップ。Al原子は緑色, Cr原子は赤色で表示。

したものである<sup>19)</sup>。左の硬度プロファイルでは、単独添加の場合の硬化挙動の重ね合わせでは説明できない大きな表面硬化が起こっている。TEM写真より複合添加材の窒化物が著しく微細かつ高密度化していること、3DAP解析結果よりAl およびCrが同じ領域に濃化していることがそれぞれ明らかである。これらの結果から、B1型構造を持つ (Al, Cr) Nの微細析出が硬化の要因であることがわかる。他の合金元素の組み合わせでも同様の微細析出および表面硬化のシナジー効果が現れる。JISの窒化用鋼 (SACM645) は Al, Cr, Moを複合添加した中炭素鋼であるが、以前の報告<sup>23)</sup>にあるように、窒化時には同様の複合析出物が形成されると考えられる。

図12は、Fe-0.6Cマルテンサイト合金にAlおよびCrを単独添加した場合に焼き入れ後窒化処理を行った際の硬化挙動への影響を示したものである<sup>24)</sup>。それぞれの元素を添加することで、より高い表面硬度が得られている。しかしながら、フェライト合金ではAlよりもCr添加の方が硬化が大きいものに対して、マルテンサイト合金ではその順序が逆転している。この違いには窒化処理中にマルテンサイト組織が受ける焼戻し効果が影響している。炭素を含む低合金鋼

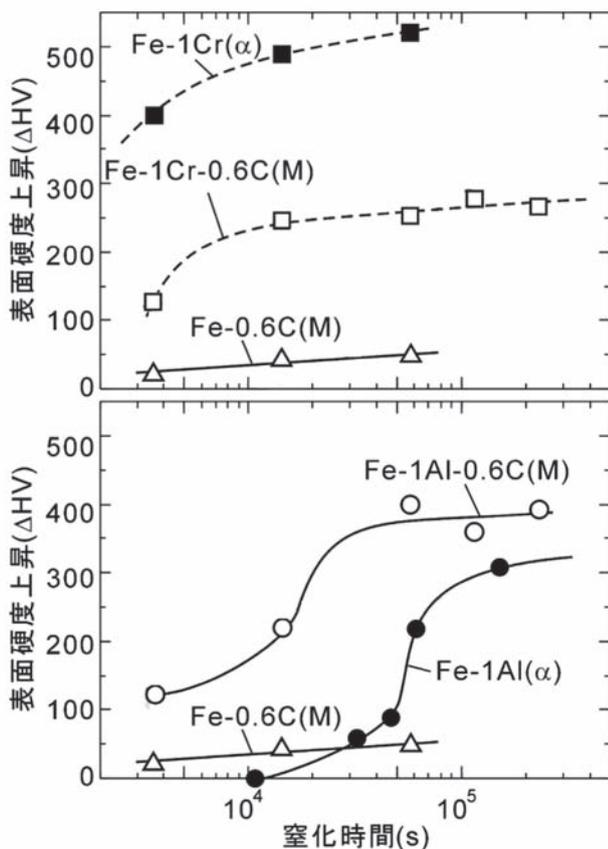


図12 Fe-0.6Cマルテンサイト (M) 合金の窒化材の表面硬度上昇におよぼすCrおよびAl添加の影響<sup>23)</sup>。Fe-AlおよびFe-Crフェライト ( $\alpha$ ) 合金の場合も比較のために示す。表面硬度上昇量は、表面硬度と未窒化層の硬度の差として求めた。

の焼戻し時には通常鉄炭化物であるセメンタイトが析出する。高温焼戻し中にはフェライトとセメンタイトでの置換型合金元素の分配が起こり、Mn, Crはセメンタイトに濃化し、Si, Ni, Alはフェライト中に濃化することが知られている<sup>25)</sup>。窒化処理中には、焼戻しによるセメンタイトの析出と同時に鉄窒化物の析出も起こるが、これらのサイズ/数密度は粗く、硬化への寄与はほとんどない。硬化の主因は、フェライト合金と同様に数nmのサイズの合金窒化物の微細均一析出であり、Cr, Alそれぞれを添加するとともにB1型構造のMN析出物がマルテンサイトより生成する。セメンタイト中にCrが濃化すると、窒化時に析出可能なマルテンサイト地のCr量が減少する。一方、Alはセメンタイト中に濃化せず、添加したAlはほぼすべてマルテンサイト中に存在する。AlNの析出は転位上核生成が主体であるため、フェライトよりも転位密度の高いマルテンサイトからの析出が急速かつ高密度に起こる。これらの結果、フェライトとマルテンサイトとで各元素の合金窒化物としての析出による硬化量が逆転するわけである。通常マルテンサイト鋼の窒化は、前処理として窒化温度よりも高い温度 (SACM645では600-700℃) で焼戻した後に行うので、ここで述べたようなセメンタイトとフェライト間の元素分配がより大きく影響する。今後、種々の元素が複合添加された機械構造用鋼におけるマルテンサイトの窒化挙動を詳細に調べることが重要である。

## 5. おわりに

以上のように、鉄鋼中のナノ析出組織は高い力学的機能の発現の可能性を秘めており、その有効利用を考えた研究開発はたゆまなく行われている。合金炭化物の析出およびひずみ時効の利用は、降伏比の向上のような応力-ひずみ応答制御の点でも重要である。また、高強度化による延性低下をできるだけ抑制するには、ナノ析出物の微細化のみならず析出物の構造やその安定性も考慮した材料設計が要求される。今後の研究開発では、特性を支配する原理原則の解明に基づいた材料開発、先端プロセス技術と密接に連携した材料設計がますます必要である。一部本稿でも紹介したように、近年発展の著しい最先端解析技術や計算材料科学の応用によって鉄鋼におけるナノ析出利用の研究がさらに進展することを期待したい。

## 参考文献

- 1) 加藤雅治:入門転位論, (1999), 139, 裳華房.
- 2) 駒井謙治郎ら編:機械材料学, (1991), 73, 日本材料学会.
- 3) 木村 宏ら著:講座・現在の金属学, 材料編3「材料強度の原子論」, (1985), 132, 日本金属学会.

- 4) 牧 正志:第177・178回西山記念技術講座,  
(2002) , 1, 日本鉄鋼協会.
- 5) A.Ohmori, S.Torizuka, K.Nagai: ISIJ Int., 44  
(2004) , 1063.
- 6) 長滝康伸, 佐藤馨, 細谷佳弘:鉄と鋼, 94 (2008) ,  
553.
- 7) 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発プ  
ロジェクト第1回シンポジウム講演予稿集, (2009) .  
第2回シンポジウム講演予稿集, (2012) .
- 8) 清水謙一ら著:金属学会セミナーテキスト「鉄鋼にお  
ける変態と析出」, (1968) , 日本金属学会.
- 9) T.Senuma: ISIJ Int., 42 (2002) , 1.
- 10) 野村一衛:まてりあ, 34 (1995) , 705.
- 11) R.W.K.Honeycombe: Phase Transformations in  
Ferrous Alloys, ed.by A.R.Marder and  
J.J.Goldstein (1984) , 259, TSM-AIME.
- 12) Y.Funakawa, T.Shiozaki, K.Tomita, T.Yamamoto,  
E.Maeda: ISIJ Int., 44 (2004) , 1945.
- 13) G.Miyamoto, T.Hori, B.Poorganji, T.Furuhara: ISIJ  
Int., 51 (2011) , 1733.
- 14) 紙川尚也, 阿部吉剛, 宮本吾郎, 船川義正, 古原 忠 :  
鉄と鋼, 99 (2013) , 352.
- 15) E.Orowan: Dislocation in Metals, ed.by M.Cohen,  
(1954) , 69, AIME.
- 16) M.F.Ashby: Physics of Strength ad Plasticity,  
ed.by A.S.Argon, (1969) , 113, MIT Press.
- 17) D.H.Jack, K.H.Jack: Mater.Sci.Engng., 11  
(1973) , 1.
- 18) D.S.Rickerby, S.Henderson, A.Hendry, K.H.Jack:  
Acta Metall., 34 (1986) , 1687.
- 19) 宮本吾郎, 富尾悠索, 末次祥太郎, 古原 忠:熱処理,  
51 (2011) , 128.
- 20) G.Miyamoto, A.Yonemoto, Y.Tanaka, T.Furuhara  
and T.Maki: ISIJ Int., 47 (2007) , 1491.
- 21) 楠見和久, 瀬沼武秀, 末広正芳, 杉山昌章, 松尾征夫:  
鉄と鋼, 86 (2000) , 682.
- 22) 西澤泰二 著:講座・現在の金属学, 材料編2「ミクロ  
組織の熱力学」, (2005) , 75, 日本金属学会.
- 23) 石川信行, 白神哲夫, 佐藤 馨, 石黒守幸, 椋澤 均,  
桑原美博:鉄と鋼, 82 (1996) , 164.
- 24) Y.Tomio, S.Kitsuya, K.Oishi, K.Hono,  
G.Miyamoto, T.Furuhara: Metall.Mater.Trans.A,  
45A (2014) , 239.
- 25) 佐藤知雄, 西澤泰二:日本金属学会誌, 19 (1955) ,  
385.