



# 1. はじめに

析出強化は金属材料の強化機構の一つであり,他の強化機構に比べ,大きな強化量が得られることが知られている<sup>(1)</sup>.特に,Al合金やMg合金では溶質原子が局所的に濃化した G-Pゾーンやナノクラスターを積極的に利用して高強度化が図られている<sup>(2)(3)</sup>.一方,鉄鋼材料では固相変態を利用した組織制御が広く用いられているが,ナノクラスターの利用 はそれほど進んではいないのが現状である.

著者らは、 $\alpha$ -Fe(bcc 構造)合金の窒化処理において、窒 素原子(N)と置換型原子(s)が濃化したクラスターが形成さ れ、大きな硬化が生じることを見出している<sup>(4)(5)</sup>.このN-s クラスタリングは、N-s間の引力相互作用によって引き起こ される.そこで、本稿では窒化材で観察されているN-sク ラスタリングと硬化挙動を紹介した後、N-s相互作用の実測 と理論評価ならびにクラスタリングシミュレーションに関し て、JST CREST「軽元素戦略に基づく鉄鋼材料のマルチス ケール設計原理の創出」(2011-2015年度、研究代表:古原 忠)、JST 産学共創プログラム「ナノクラスタリング・ナノ 析出の学理に基づく鉄鋼材料の表面硬度分布制御と摩擦摩耗 特性向上の指導原理確立」(2016-2019年度、研究代表:宮 本吾郎)にて得られた成果を中心に紹介する.

# 2. 窒化処理における N-s クラスタリングと表面硬化

窒化処理は,機械構造部材や金型等の耐摩耗性,疲労強 度,耐食性を向上させるために用いられ,マルテンサイト変 態を利用した浸炭処理や高周波焼入れと比べ,処理ひずみが 小さく高精度部材の表面硬化に適していることから,窒化処 理における表面微細組織制御に改めて注目が集まっている.

窒化処理では、試料表面からN原子が侵入、拡散し、母 相中に固溶しているs原子と微細な合金窒化物を形成するこ とで表面近傍の硬さが上昇する.通常,窒化鋼には窒化物生 成元素である Cr, Al, V, Mo, Ti が添加されており, 窒化処 理における元素の役割を理解するため、Fe-s 二元フェライ ト(*α*)合金を用いてその窒化挙動が多く調べられている. Fe-Cr 合金の窒化処理では CrN(B1 構造)が比較的短時間か ら形成されて表面硬化する一方, Fe-Al 合金の窒化処理では 準安定な AlN(B1 構造)が徐々に析出し,長時間処理後に安 定な AlN(ウルツ鉱型構造)へと遷移するため、通常の窒化 時間では表面硬化が小さいことが明らかになっている(5). 一 方,Fe-Ti合金の窒化では短時間の窒化処理でも大きな表面 硬化が得られ,X線回折やTEMによる歪コントラスト解 析,内部摩擦といった間接的な手法により,図1に示したよ うな{001}<sub>α</sub>面上にTi原子が1層並びその周囲にNが結合 しているクラスターモデルが提唱されている(6). このクラス ターモデルは N-s 原子の規則化を伴う bcc 中での相分離と

Keywords: solute clustering, solute interaction, nano-precipitation, precipitation strengthening, first principles calculation, steel 2019年11月29日受理[doi:10.2320/materia.59.128]

<sup>\*</sup> 東北大学金属材料研究所;1)准教授 2)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)

<sup>\*\*</sup> 大阪府立大学大学院工学研究科;教授

<sup>\*\*\*</sup> 東北大学多元物質科学研究所;1)助教 2)教授

<sup>\*\*\*\*</sup> 大阪府立大学大学院人間社会システム科学研究科;准教授

Nano Clustering of Interstitial and Substitutional Solute Atoms in Steels; Goro Miyamoto\*, Hiroshi Numakura\*\*, Masanori Enoki\*\*\*, Tokuteru Uesugi\*\*\*\*, Hiroshi Ohtani\*\*\* and Tadashi Furuhara\*(\*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. \*\*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai. \*\*\*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai. \*\*\*\* Graduate School of Humanities and Sustainable System Sciences, Osaka Prefecture University, Sakai)





 図2 823 K で 16 h 窒化した Fe-s 二元合金の断面硬さ 分布と窒化層で観察される溶質原子クラスタ ー,ナノ窒化物の TEM 写真<sup>(4)</sup>.(オンラインカラー)

も捉えられる.また,クラスター内の N-s 原子配列は,B1 構造の{001}面内のものと同じであるため,クラスターから B1 構造への遷移は3次元的な積層発達と考えることもでき る.

著者らの一人は,高分解能電子顕微鏡を用いてTiやVを 添加したFe-s二元合金を窒化すると,図2に示すように $\alpha$ -Fe の{001}面に沿った一原子層のN-s クラスターが形成さ れることを直接確認している<sup>(4)</sup>. クラスターが生成するTi やV添加材は,数原子層厚さを持つ平衡窒化物(CrN)が生 成するFe-Cr 合金と比べても表面硬度が著しく増加するこ とから,クラスターは大きな強化能を有していることが分か る<sup>(4)</sup>. 一方,第一原理計算によるとB1型構造を持つ窒化物 の中でAIN は VN や CrN よりも熱力学的に安定である<sup>(7)</sup>に も関わらず,Fe-Al 合金を窒化しても,AIN は析出しにく く,表面硬化はほとんど見られない. この理由は次節で説明 するように N-Al 原子間相互作用の特異性にあると考えられ る.

クラスターを母相と結晶構造は同じで組成の異なる領域と 定義すると、α-Fe中でN原子とs原子が濃化した領域と欠 乏した領域への二相分離によってクラスタリングが発現する ものと考えられる.二相分離が発現するためには自由エネル ギー曲面に上に凸の屈曲が現れることが熱力学的な必要条件 である.図3(a)に示すように、N-s間に引力相互作用が働 くと、N-sが濃化した固溶体は安定化するため、FeとN-s を通る断面において上に凸の屈曲が生じ、二相分離が起こる



可能性がある. Thermo-Calc (データベース:TCFE2)を用 いて Fe-(N-s)断面における  $\alpha$ -Fe の自由エネルギーを計算 した結果<sup>(4)</sup>,図 3(b)に示すように,Fe-Ti-N 系や Fe-V-N 系,Fe-Cr-N 系の bcc 相では実際に上に凸の屈曲が現れる ことが確かめられている.しかしながら、 $\alpha$ -Fe 中に N が高 濃度に固溶した bcc 相の自由エネルギーが経験的な熱力学 計算により適切に評価できているかどうかは疑念があり,他 の実験や理論的な評価による検証が望まれる.そこで,次節 以降に述べる  $\alpha$ -Fe 中の N-s 相互作用の実測や N-s クラス タリングの理論的評価を実施した.

# 3. N-s 相互作用の実験的評価

Numakura<sup>(8)</sup>は  $\alpha$ -Fe 中の侵入型溶質元素(i)の応力誘起拡 散による力学損失に及ぼす s 原子の影響および, i 原子の固 溶度に及ぼす s 原子の影響を調べることで,  $\alpha$ -Fe における i-s 相互作用を系統的かつ定量的に評価してきた. 図4(a) は,力学損失測定の一例であり,Fe-N二元合金で約300 K に現れるスネークピークとは別のピークが,微量 Cr 添加に より約320 K の位置に現れている<sup>(8)</sup>.これは,Cr 原子近傍 のサイトにある N 原子のジャンプの障壁が増加しているこ とを表しており,N-Cr 間の引力相互作用を示唆している.



図4 (a) 窒化した Fe-Cr 合金のスネーク緩和<sup>(8)</sup>, (b) 等 N 活量の窒化により試料に吸収された N 量の Cr 濃度依存性<sup>(9)</sup>. (a) 中記載の数値は, Cr 濃度 (mol%)を表す.(オンラインカラー)

一方, Cr 添加量が増加すると, 300 K よりも低温側に第3 のピークが現れるようになる. このピークは Cr 添加量が増 加すると顕著になることから, Cr 原子が複数個集まったク ラスターに隣接した侵入型位置における N 原子のジャンプ に対応すると考えられる.

図4(b)は等しいN活量で焼鈍したFe合金に吸収される N濃度のCr濃度依存性を測定した結果である<sup>(9)</sup>.その際, 窒化処理中の合金窒化物析出を避けるため,元素添加量を極 微量として析出駆動力を低減させ,さらに,窒化処理中のs 原子の拡散距離がs原子間の距離を大きく超えないように窒 化温度と時間を設定し,合金窒化物が速度論的に生成しえな い条件でN原子を添加している.これを見ると,Cr量が増



35 回俗度側正により評価した(a) N-S, (b) C-S 原 子間の相互作用係数<sup>(8)</sup>.(オンラインカラー)

加するほど N 濃度が増加しており, N-Cr 間には引力相互作 用が働くために, N の固溶量が増加していることが分かる.

同様の固溶度測定により、種々の置換型溶質元素(s:V, Cr, Mn, Ni, Al, Si, P)とN, 炭素(C)の相互作用係数を実験 的に評価した結果を図5<sup>(8)</sup>に示す.図5(a)を見ると、周期 律表で Fe よりも左側にある元素は N に対して引力相互作用 を持ち, Feから左に離れるほど引力が強くなることが分か る. 右側にある元素(Ni, Al, Si, P)は相互作用が小さいか, 反発の相互作用を有する.一方,Cと置換型元素間の相互作 用は、Nに比べて小さく、周期律表でFeよりも左側にある 元素であっても, 強い引力相互作用は示さない. また, 最近 では、TiやNbとNの相互作用も測定され、これらの原子 は V と同等もしくはそれ以上の引力相互作用を有すること が明らかとなっている<sup>(10)</sup>.これらNに対して強い引力相互 作用を有する元素はいずれも窒化処理において N-s クラス ターを形成することから、N-s原子間の強い引力が N-sク ラスタリングを引き起こしていると考えられる.一方,前述 したように Al は安定な窒化物を形成するにもかかわらず, N-Al 間の相互作用係数は小さい. さらに、Al 添加によって α-Fe 格子が膨張し、その結果見かけの固溶度が増加する効 果を考慮すると、N-Al 間の相互作用エネルギーはむしろ反 発となることが最近示されている(11). このことから, 固溶 状態ではNとAlは隣接して存在しにくいため, N-Alクラ スターや Al 窒化物が生成しにくく, Fe-Al 合金の窒化では 表面硬化が生じないものと理解できる.

### 4. N-s クラスタリングの理論的評価

近年,計算機の能力が向上し,第一原理計算が相安定性や 溶質相互作用,粒界や界面,表面の構造評価に広く利用され るようになっている.しかしながら,第一原理計算を用いた α-Feにおける C-s 相互作用の評価に関しては,実験で引力 型相互作用が確認されている元素であっても,引力相互作用 が過小評価される場合や斥力型となる場合が多く,実験と計 算で乖離が生じることが指摘されている<sup>(12)(13)</sup>.その原因と して第一原理計算時の緩和条件の影響が議論されてい る<sup>(14)</sup>.実験と計算の乖離の他の要因として,今回の取り組 みでは溶質原子のクラスタリングに注目した.従来の計算で は、Nとsを一原子ずつ含む系において N-s相互作用が評 価されていたが、N-s間に引力相互作用が生じる場合にはN とsを複数含んだクラスターも一定程度存在していると考え られる. そこで, 複数のN原子ならびにs原子から構成さ れる多体クラスターを考慮して、二通りのアプローチで N-s 相互作用の理論評価を行った.

一つ目が、第一原理計算に基づくクラスター展開法であ る. 系に含まれる N, s 原子の数や配置を変えた第一原理計 算により得られた各種規則構造のエネルギーを再現するよう に,種々の溶質原子数からなるクラスターの有効クラスター 相互作用を決定した. その際, クラスターの体積を純鉄と同 じとする体積緩和なし条件および最もエネルギーが安定とな るよう体積を緩和させたエネルギーを用いる体積緩和条件の



(a) 体積緩和条件でのクラスター展開法により求 図 6 めた Fe-Ti-N 系における自由エネルギーの等高 線図,(b)体積緩和条件および(c)体積緩和なし 条件で評価した Fe-TiN 断面における自由エネ ルギー曲線(15). (オンラインカラー)

二通りを用いた.

図 6(a)に, Fe-Ti-N 系において体積緩和条件で評価した α-Feの自由エネルギーを示す<sup>(15)</sup>. Nの原子分率が50%以 上では不安定であるため、50%以下の組成領域のみ示して いる.Fe 側から TiN クラスター側にエネルギー曲面は急峻 に降下し、Ti:N=1:1の領域でエネルギーが最も低くな っている.Fe-TiN 断面における自由エネルギー(図6(b)) を見ると、1000K,4000Kともに上に凸の形状をしてお り,強い二相分離傾向があることが分かる.一方,体積緩和 なし条件では、弾性的効果によって TiN クラスター分率の 増加に伴い自由エネルギーが増加するが、500 K では上に凸 の形状となり、二相分離傾向を示す.

評価した有効クラスター相互作用に基づき, Fe 原子と Ti 原子ならびに N 原子と侵入型空孔の位置を交換するモンテ カルロ(MC)シミュレーションを行った. その際, N原子の 拡散は Ti 原子に比べて著しく速いことを簡易的に取り入れ るため、原子位置の交換判定は、Fe 原子と Ti 原子は隣接す る原子対を選択するのに対して、N原子と侵入型空孔の場 合にはセル中に含まれる全ての組み合わせの中から選択し た. また,置換型サイトのFe原子とTi原子あるいは侵入 型サイトのN原子と空孔の原子位置交換を全溶質原子に対 して行う過程を1モンテカルロステップ(MCS)とした.ク ラスター形状がほぼ定常状態となった 4000 MCS 後の Ti お よび N 原子の分布を図7に示す(15).1000 K における体積 緩和条件では、球状クラスターが形成することが分かる(図 7(a)). 一方, 体積緩和なし条件では 1000 K では, 明瞭な クラスター生成は認められず,500Kで計算すると,{001} 面に沿った一原子層の Ti-N クラスターが形成されることが 明らかとなり、実験で見られた Ti-N クラスターをよく再現 する結果が得られた.このことより,弾性的効果が板状クラ スター生成には大きく影響していることが分かる.また、今 回の計算では実際の窒化温度よりもかなり低い温度でのみ Ti-N クラスターが生成する結果となったが、原子位置の局 所的な緩和を考慮することで現実に近い温度においてもクラ スターが生成し、さらに他の添加元素におけるクラスタリン





Spherical Ti-N cluster

Mono-layer Ti-N cluster on 001<sub>a</sub> plane

図 7 MC シミュレーションにより得られた 4000 MCS 後の Ti-N クラスター(a) 体積緩和条件,(b) 体 積緩和なし条件<sup>(15)</sup>. 組成は1at%Ti-1at%Nで あり,大きい球が Ti 原子を,小さい球が N 原子 を表し, Fe 原子は表示してない. (オンラインカラ -)

グ挙動についても MC シミュレーションで再現できること が最近確認されている.

二つ目のアプローチとして、多体クラスターにおける N-s 相互作用を陽に検討するため、 $\alpha$ -Fe中の一個の s 原子(s: Al, Ti および V) と 1~4 個の N 原子からなるクラスターの 相互作用エネルギーを第一原理計算により評価した<sup>(16)</sup>. N 原子と s 原子の配置は、図8(a)に示すように実験ならびに MC シミュレーションで観察されている{001}面上に存在す る第二近接位置の関係を優先して計算を行った. bcc 単位胞 を 4×4×4に拡張したスーパーセルで計算を行い、第一原 理計算で得られた孤立溶質原子のエネルギーを基準にクラス ターのエネルギーを算出し、クラスターのエネルギーの N 原子数に対する差分を多体クラスターと N 原子間の相互作 用エネルギーとした.



図8 (a) スーパーセル法で計算した N 原子と s 原子 の配置,(b) クラスターの全エネルギーの N 原 子数による変化,(c) 多体クラスターにおける相 互作用エネルギーの N 原子数による変化<sup>(15)</sup>.(オ ンラインカラー)

図8(b), (c)に全クラスターエネルギーおよび相互作用エ ネルギーのN原子数による変化を示す<sup>(16)</sup>.N-Ti, N-Vク ラスターの場合には、全クラスターエネルギーはほぼ単調に 低下し,引力相互作用はN原子数増加に伴い増加する.一 方,興味深いことにN-Alの全クラスターエネルギーはN 原子数が2までは増加することから, N-Al間には反発の相 互作用が働き,N原子数が3以上では引力型に転じてい る. 固溶度から評価した N-Alの相互作用係数は単体対に近 い状況ではほぼゼロ、すなわち相互作用はほとんどないのに 対して,N数が増えるほど窒化物の安定性に近づき,N原 子とAl原子は引き寄せ合うものと理解できる. TiやVを 添加した合金の窒化とは異なり、Fe-Al 合金の窒化では N-Al クラスターや Al 窒化物が析出しにくい(図 2<sup>(4)</sup>)のは, N 原子と Al 原子がクラスタリングする初期段階では反発しあ い,Al 窒化物の析出初期段階でエネルギー障壁を乗り越え 得る必要があるためと考えることで、定性的に理解できる.

TiやVをFe-Al合金に複合添加すると初期にTi-N,V-N クラスターが生成しAlN析出が促進されて顕著な表面硬化 が発現することも見出されており<sup>(17)(18)</sup>,一種類のs原子と N原子それぞれ複数個から成る多体クラスターに加えて, 元素種の異なるs原子が混在した多体クラスターにおける N-s相互作用の解明も鉄合金におけるクラスタリング制御に おける重要な課題として挙げられる.

# 5. 終わりに

本稿では、α-Fe中でのN-s相互作用に起因するN-sクラ スタリングに関して得られている知見を概説した.N-s間に 強い引力相互作用が働くと、α-Fe中での二相分離により N-sクラスターが生成することが実験、理論両面から明確に なっている.更に、クラスターの大きな強化能や、多体化に よって相互作用が反発から引力へと変わるという興味深い結 果が得られている.非鉄金属の高強度化に有効活用されてい るナノクラスターを鉄鋼材料でもより積極的に活用していく ために、溶質元素間の相互作用のより精緻な解明および相互 作用に立脚した溶質原子ナノクラスタリング制御の指導原理 確立を目指して研究を進めてゆきたい.

本研究は JST CREST「元素戦略を基軸とする物質・材料 の革新的機能の創出」および JST 産学共創基礎基盤研究プ ログラム「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造 制御に基づく新指導原理の構築」による成果であり、ここに 謝意を表します.

# 文 献

- (1)牧 正志:鉄鋼の組織制御:その原理と方法,内田老鶴圃, (2015).
- (2) 里 達雄:まてりあ, 56(2017), 338-345.
- (3) H. Okuda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Tabuchi and H. Kimizuka: Sci. Rep., 5 (2015), 14186, 1–6.

- (4) G. Miyamoto, Y. Tomio, H. Aota, K. Oh-ishi, K. Hono and T. Furuhara: Mater. Sci. Tech., 27 (2011), 742–746.
- (5) 宮本吾郎, 富尾悠索, 末次祥太郎, 古原 忠:熱処理, 51 (2011), 128-133.
- (6) D. S. Rickerby, S. Henderson, A. Hendry and K. H. Jack: Acta Metall., 34(1986), 1687–1699.
- (7) 上杉徳照, 私信.
- (8) H. Numakura: Arch. Metall. Mater., **60**(2015), 2061–2068.
- (9) H. Numakura, Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Symp. Steel Science (ISSS2012), Iron and Steel Institute of Japan, 2012, 19–28.
- (10) 沼倉 宏,石井朝晃,林 思龍,宮本吾郎:日本金属学会秋 期講演大会予稿集,(2018),246.
- (11) 宮本吾郎, 沼倉 宏, 榎木勝徳, 上杉徳照: JST ヘテロ構造 制御公開シンポジウム予稿集, 2018年9月.
- (12) J.-D. Kamminga, T. P. C. Klaver, N. Nakata, B. J. Thijsse and G. C. A. M. Janssen: J. Comp. Mater. Design, **10**(2003), 1–11.
- (13) 澤田英明,川上和人,杉山昌章:日本金属学会誌, 68(2004), 977-982.
- (14) M. H. F. Sluiter: Proc. Int. Symp. Steel Science 2012 (ISSS2012), 29–39.
- (15) 榎木勝徳, 大谷博司:鉄と鋼, 105(2019), 334-342.
- (16) 上杉徳照, 瀧川順庸: CAMP-ISIJ, **31**(2018), 748.
- (17) G. Miyamoto, S. Suetsugu, K. Shinbo and T. Furuhara: Metall. Mater. Trans. A, 46A (2015), 5011–5020.
- (18) 朱 萌,宮本吾郎,古原 忠:鉄と鋼,105(2019),324-333.

#### ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 宮本吾郎

2006年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了 2006年12月-20012年6月 東北大学金属材料研究所 助手(後に助教に名称

 変更)
 回研究所 准教授

 2012年7月-現在
 同研究所 准教授

専門分野:金属材料の微細組織制御

◎熱力学および結晶学に基づく相変態・析出を用いた組織制御法の確立なら びに特性改善に取り組み,新規組織解析法の開発も行っている.

\*\*\*\*



宮本吾郎





榎木勝徳

沼倉 宏







大谷博司

古原 忠