

47. サブラティスエンジニアリングに基づく高耐摩耗合金創製の学理構築

東北大学金属材料研究所 教授 古原 忠

概要

本研究では、オーステナイト系高合金において低温窒化により高濃度の窒素を強制固溶させて、置換型副格子の元素配置と窒素の規則配置を重畳させて設計する新指針「サブラティスエンジニアリング」の原理に基づき高耐摩耗鉄合金の創製に関する学理構築を目指した。モデル合金の基本組成としては Fe-35%Ni 合金を選択し、窒素に対して異なる相互作用を持つ種々の置換型元素 X を 10% 添加した合金を作製した。非平衡かつ過飽和な窒素固溶状態からのクラスタリング挙動を評価するために低温プラズマ窒化処理を行い、マルチスケールでの組織解析と表面硬化の評価を行った。その結果、窒素と強い引力型相互作用を持つ元素添加材で窒素吸収が大きく、スピノーダル分解による元素クラスタリングが顕著に誘起されることで、大きな表面硬化をもたらすことが明らかとなった。また個々の組成の合金を溶製せずにハイスループット評価を行うために、異なる Cr 組成の合金を拡散接合して Cr 組成勾配を形成した試料の窒化組織においてスピノーダル分解組織の評価と熱力学的検証も行った。その結果「サブラティスエンジニアリング」の原理に基づいてオーステナイト合金の表面硬化設計が可能であることを示され、今後のオーステナイト鋼の耐摩耗性向上に向けた新たな制御指針が得られた。

背景および目的

固溶体結晶中の元素分布は、ランダム状態ではなく、結合性や原子サイズの違いに起因して多様な周期性を持つことが解明されつつある。このような規則性は従来短距離原子間相互作用に基づいて議論されるが、アルミニウム合金やマグネシウム合金、ハイエントロピー合金では隠れた中・長距離相互作用が関与して多様な長周期規則構造が形成され、力学機能の著しい向上に寄与する。しかし、周期性・規則性の起源の詳細については不明で、これを利用した材料設計原理の構築は未踏の研究領域である。

最重要な構造用金属材料である鉄鋼では、侵入型格子点を占有する炭素や窒素が広く利用されており、その著しい固溶強化や種々の化合物形成による析出・分散強化が高強度化に大きく寄与する。鉄の主な結晶構造は、常圧下では高温で fcc 構造 (γ 鉄: オーステナイト)、低温で bcc 構造 (α 鉄: フェライト) が存在する、一方、鉄窒化物の構造を考えると、 γ' -Fe₄N は fcc 鉄格子中に、 α'' -Fe₁₆N₂ は 4 つの擬 bcc 鉄格子中にそれぞれ N 原子を 1 つ含んだ構造である。また、また高压相である hcp 構造を持つ ϵ 鉄に対応して、hcp 単位格子中に N 原子を 2~3 個含む ϵ -Fe₂₃N が存在する。このように、鉄-窒素化合物中の N の分布は規則性を持つことがわかる。また、Fe の格子点を占める置換型合金元素についても、その種類や添加量によって多様な規則構造の形成やスピノーダル分解に代表される濃度分離を引き起こし、特に複数の元素添加の場合にはその組み合わせにより規則化と濃度分離の重畳 (スピノーダルオーダーリング) も起こるが、従来このような現象に関する侵入型固溶体における議論はほとんどない。

これに対して、我々は侵入型元素-置換型元素間の相互作用に基づくスピノーダルオーダーリングにより発現する合金元素と窒素のクラスタリング・ナノ析出挙動を、特に低合金フェライト鋼において解明し、金属という不

規則性の強い固体結晶において、侵入型副格子中の元素の規則配置の設計を置換型副格子中の元素配置と重畳させて行う新指針「サブラティスエンジニアリング」の原理を提唱してきた[1]。

本研究では、その概念に基づく高強度材料設計をさらに一歩進め、オーステナイト系高合金において、侵入型副格子の元素の規則配置の設計を、置換型副格子の元素配置と重畳させて行う新指針「サブラティスエンジニアリング」の原理に基づき高耐摩耗鉄合金の創製に関する学理構築を目指すものである。

方法

鉄の結晶格子フレームとして fcc 構造（オーステナイト）、基本組成として Fe-35Ni 合金を選択した。この合金に、窒素に対して異なる相互作用を持つ種々の置換型元素 X(X:Al, Mo, Mn, Cr, V)を 10% 添加した合金を作製した。窒化処理には Cr 添加材のように不動態皮膜を形成する合金でも窒素添加が可能なようにプラズマ窒化にて行い、窒化処理条件は非平衡かつ過飽和な窒素固溶状態からのクラスタリング挙動を評価するために 400℃ という低温で 30 時間行った。

また同じ合金系であっても、周期構造形成に関わる規則化・相分離傾向は元素含有量によって異なることから、個々の合金を溶製するのではなくハイスループットの評価を行うために、Fe-35Ni 合金と Fe-35Ni-30Cr の組成を持つ固溶体合金を拡散接合して Cr の組成勾配を形成した後、400℃ で同様のプラズマ窒化処理を行った。その後、窒化材の局所組成は SEM-EDX および FE-EPMA で評価し、対応する局所硬度をマイクロビッカース試験により測定した。ナノスケールでの局所領域の規則化・濃度分離は TEM および 3DAP 解析で評価した。

結果および考察

図 1 は、Base 合金(Fe-35Ni)および 10Al 合金、10Cr 合金窒化材の横断面組織である。左の光学顕微鏡組織を見ると、最表面に黒く腐食された鉄窒化物を含む外部窒化層、その内側に窒素が過飽和に固溶しほとんど腐食されない拡張オーステナイト(γ_N)層がそれぞれ生成している。右の SEM 写真からは、外部窒化層中の鉄窒化物(γ')は、10Al 材では板状であるが、Base 材、10Cr 材および他の元素添加材では層状の形態を示すことができる。

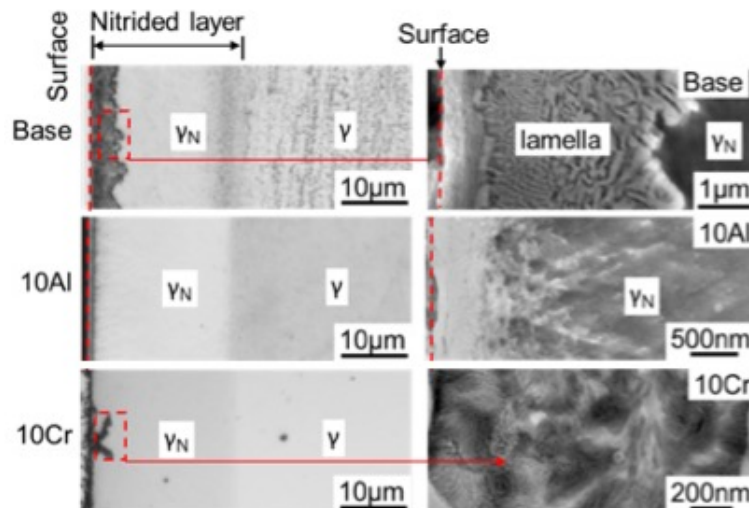


図 1. Base 合金 (Fe-35Ni)、10Al 合金および 10Cr 合金窒化材の横断面の光学顕微鏡および SEM 組織。

各試料とも表面付近は大きな硬化を示し γ_N 層では奥行きに向けて硬度は徐々に低下する。また、EPMA 測定で求めた窒素濃度は表面で最も高く奥行き方向に向けて低下する。図 2 は各合金の γ_N 層における窒素濃度と硬

度との相関である。それぞれの合金で N 濃度が高いほど硬度は大きいことがわかる。硬化上昇量については $Mn < Al < Mo < Cr < V$ の順で大きくなっている。また Fe-N 二元合金と同じ窒素濃度で比較すると、硬度は元素添加材の方が大きく、純粋な固溶強化では表面硬化を説明できないことがわかる。

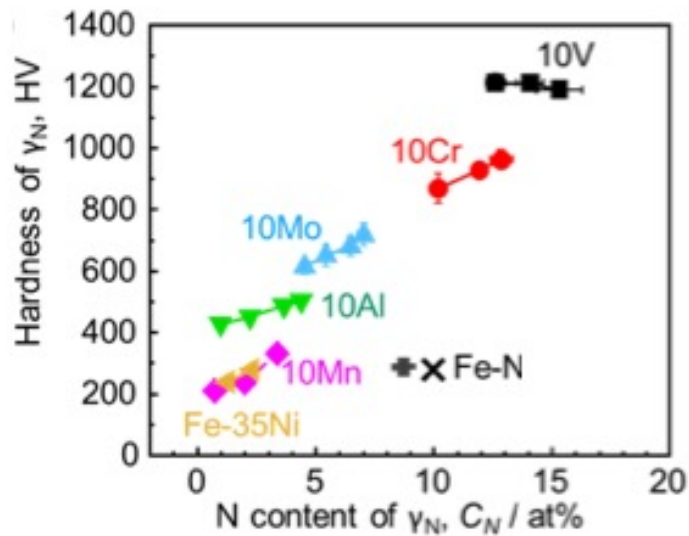


図 2. 各合金窒化材の γ_N 層における窒素濃度と硬度との相関.

図 3(a)および(b)は 10V 材における表面から 0.5 ミクロンおよび 8 ミクロンの深さの γ_N 領域での $[001]_\gamma$ 方向の TEM 回折図形と対応する明視野像 (020_γ 二波条件) である。それぞれの領域での窒素濃度は 19at% および 14.5% に相当する。ともにスピノーダル分解による濃度分離を示すストリークが $\langle 001 \rangle_\gamma$ 方向に観察されているが、窒素濃度がより高い表面側の(a)では赤い円で囲ったように γ 構造に対応した $110\gamma'$ 規則反射も認められる。よって、fcc 構造中で濃度分離と規則化が重畳したスピノーダルオーダリング現象が生じたことがわかる。(c)は 3DAP を用いたクラスター解析で現出した置換型添加元素のクラスタリング挙動を示している。V、Cr および Mo リッチなクラスタリングが Al、Mn と比較して高濃度かつ高密度で生じていることがわかる。表 1 に、スピノーダルオーダリング現象を誘起する重要な因子である置換型合金元素(X)と窒素(N)間の相互作用を示す。窒素に対して Al は反発相互作用を示すが、他の元素はすべて引力相互作用を示し、その大きさは $V > Cr > Mo > Mn$ の順となっており、組織観察結果とも良く対応している。

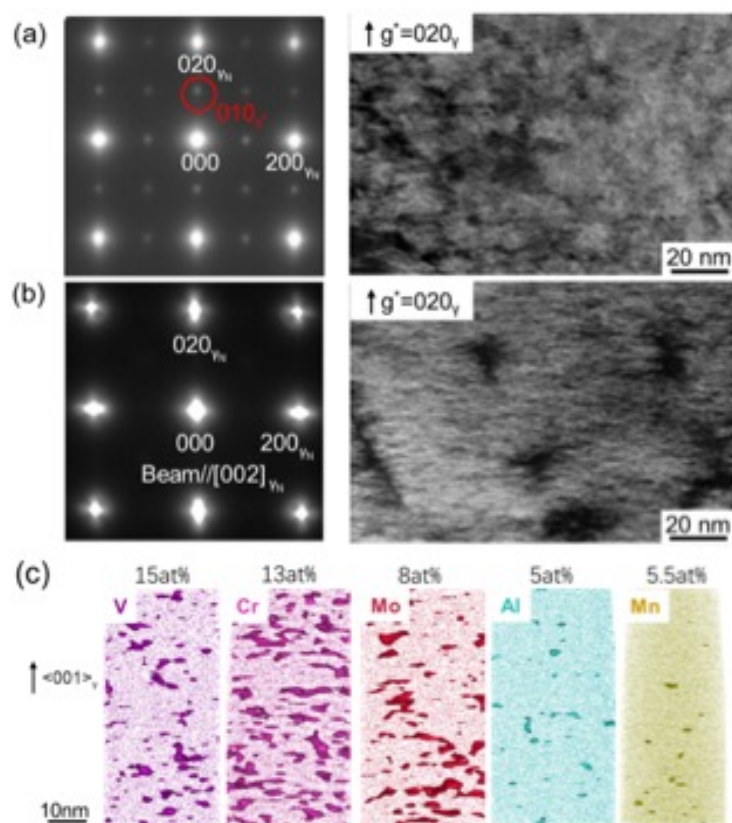


図 3. (a)(b) 10V 合金の表面から 0.5 ミクロンおよび 8 ミクロンの深さにおける γ_N 層の TEM 回折図形および $\langle 001 \rangle_{\gamma}$ 変調構造. (c) 各種 10X 合金における元素クラスタリングを示す X 元素マップ.

表 1. 置換型合金元素 (X) と窒素 (N) 間の相互作用.

Element	Al-N	Mn-N	Mo-N	Cr-N	V-N
$W_{X-N}^{\gamma}/RT^{\circ}$	26.1	-12.6	-21.7	-57.7	-61.2

図 4(a)は、Fe-35Ni-Cr 合金拡散対を窒化した試料における局所領域の窒素濃度とビッカース硬度の相関である。拡散対においては 200 ミクロンの範囲で 0~30at%Cr の濃度勾配を形成されたが、その Cr 量とほぼ 1 対 1 の割合で窒素が吸収されている。実際には図 3 でも示されたように、Cr および N についてはナノスケールでの濃度分離が生じていることが 3DAP 解析により確認されている。図中の fcc1 および fcc2 のシンボルは Cr リッチおよび Cr プアな領域にそれぞれ対応している。一方、硬度については領域の平均 Cr 濃度に対して上に凸の相関になっており、fcc1 中の N 濃度の変化と良い相関がある。詳細な検討により、窒素の固溶強化よりも、スピノーダル分解による濃度変調が誘起する弾性ひずみ場の形成による強化機構[2]によって硬度上昇を説明することが妥当であると示唆された。現在 V 添加の場合でも拡散対試料を作製し、窒化材における組織と硬度のハイスループット評価を行っていることを付け加えたい。

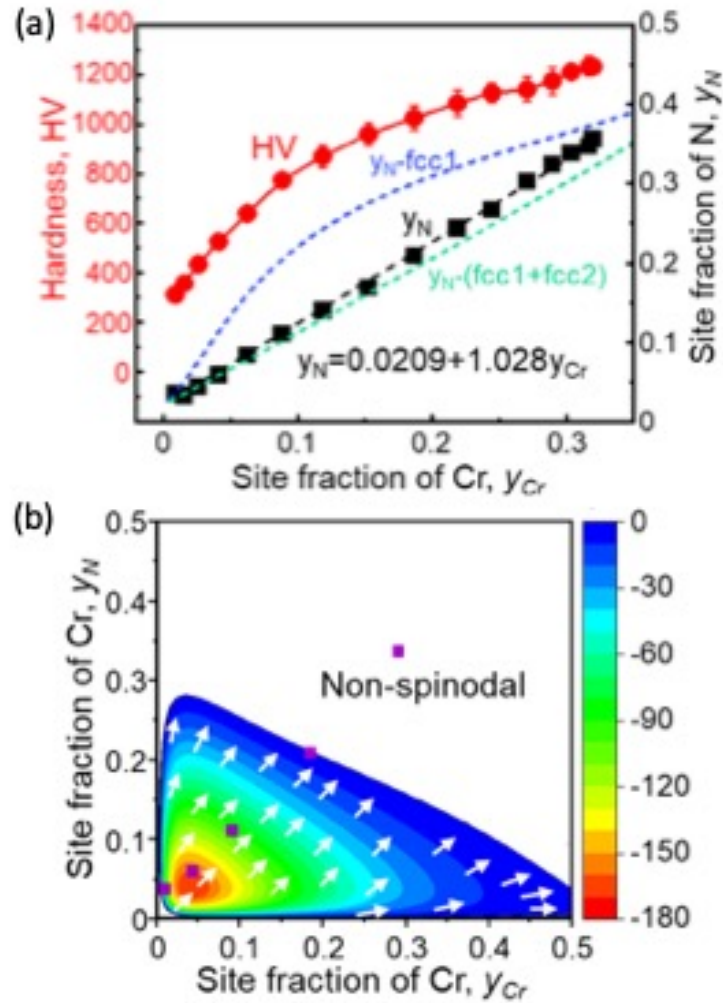


図 4. (a) Fe-35Ni-Cr 拡散対窒化材における窒素濃度とマイクロビッカース硬度との関係. (b) (Fe-35N)i-Cr-N 合金系の fcc 相におけるスピノーダル分解領域 (ThermoCalc 計算).

まとめ

以上、本研究では、オーステナイト高合金鋼の低温窒化処理により窒素を過飽和に固溶させた場合の母相粒のクラスタリング・析出挙動およびそれに起因する表面硬化挙動をマルチスケール解析により評価した。その結果、以前低合金フェライト鋼で見出したものと同様に、置換型合金元素と窒素間の引力型相互作用に二相分離が誘起されることで、著しい表面硬化が生じることが明らかとなった。本研究結果は「サブラティスエンジニアリング」の原理に基づいてオーステナイト合金の表面硬化および耐摩耗性設計が可能であることを示すものであり、今後のオーステナイト鋼の高強度化に新たな制御指針を与えるものである。また、本原理は耐食性に寄与する表面化合物層および疲労特性と深く関連する残留応力の設計にも貢献することが期待できる。

(完)

発表論文

- 1) Yulin Xie, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi: " High-throughput investigation of Cr-N cluster formation in Fe-35Ni-Cr system during low-temperature nitriding", *Acta Mater.*, 253(2023), 118921.
- 2) H. Kubo, G. Miyamoto, S. Tagashira, T. Furuhashi: "Alloying effects on the microstructure of Fe-1mass%M binary alloys treated by austenitic nitriding and quenching treatment", *ISIJ Inter.*, 64(2024), pp. 226-234.
- 3) Yongjie Zhang, Satoshi Morooka, Wu Gong, Stefanus Harjo, Goro Miyamoto, Tadashi Furuhashi: "In-situ characterization of tempering behaviors and alloying effects on tempering kinetics in high-carbon martensitic steels" , *Proceedings of the 7th International Conference on Steel Science (ISSS2024)*, 2024, pp. 81-87.
- 4) Yulin Xie, Goro Miyamoto, Yuichiro Hayasaka, Tadashi Furuhashi : "Alloying effects on spinodal decomposition induced nano-sized X-N clustering during low-temperature nitriding of austenitic Fe-35Ni-X alloys", submitted to *Acta Materialia*, 2025.

引用文献

- 1) T. Furuhashi, Y.-J. Zhang, M. Sato, G. Miyamoto, M. Enoki, H. Ohtani, T. Uesugi, H. Numakura: "Sublattice alloy design of high-strength steels: Application of clustering and nanoscale precipitation of interstitial and substitutional solutes", *Scripta Mater.*, 223(2023), 115063.
- 2) M. Kato, T. Mori, L. H. Schwartz: *Acta Metall.*, 28(1980), 285-290.