

## (討15) 合金鋼マルテンサイトの焼戻し時効過程について

On the tempering and aging processes of alloy steel martensite

東京大学工学部 ○ 荒木透 他

金属材料技術研究所 Toru ARAKI et al

## 1. 緒論

鋼の強度を高める手段として適量の炭素を含んだマルテンサイト組織を利用することはきわめて有効であるが、焼入れたままのマルテンサイトはきわめて硬い反面靱性を欠く。古くは「焼戻し処理」とはこの焼入鋼の硬さを柔らげ靱性の回復を計ることが焼戻しの第一義であると考えられ、焼戻し (tempering) の言葉が初期に用いられた原始的意味では、炭化物の析出凝集成長とマルテンサイト地のフェライト化、回復、再結晶などの軟化と靱性回復の過程が主体であった。

しかし高い強度で利用される鋼種としては、いわゆる焼戻し第1段階の③カーバイドのコヒレント微細析出や第4段階の特殊炭化物反応による焼戻し二次硬化現象などが利用され、その過程の中にはマルテンサイトの時効 (aging) 現象による強化機構が含まれてくる。

現在、超強力鋼あるいは耐熱鋼の基質として各種の合金鋼の焼戻しマルテンサイト組織が用いられている。例えば、 $C=0.3\sim 0.55\%$ の範囲のCr, Mo, W, Vなどの炭化物生成元素を多く含んだ合金鋼マルテンサイトの焼戻し時効は多くの強力鋼に関する研究の対象になっている。この鋼種はとくにオースフォーム処理による強化効果の著しいことが鋼材における最大の強度を達成する候補として期待される処である。また一方、炭素を含まない体心立方マルテンサイト組織の靱性の高い基地を用いる鋼種が登場しつつあり、金属性合金元素による時効強化機構を利用する鉄合金のグループの中で新しく開発されたマレージック鋼が脚光を浴びるようになった。

以下これら二種のマルテンサイトについて、焼戻しと時効の過程に関する若干の知見について紹介し考察を加えてみたい。

## 2. 含炭素合金鋼マルテンサイトの焼戻し、時効

2.1 焼入組織の炭化物析出と回復過程 Cr, Mo, Vなどをあていど含む合金鋼は自己焼戻しや低温の焼戻し (第1段階) に対する抵抗が低合金鋼や炭素鋼に対して強い。焼入直後のマルテンサイトは内部に不均一に存在する弾性歪み分布が耐力や弾性限の低い状態をもたらしているが、焼戻しの初期において若干の応力緩和が行なわれてこれらのかなりの増加現象がみられることがある。さらにミクロ的にはマルテンサイト中に高密度に存在する転位への炭素の拡散偏析およびそれに引きつスキ格子欠陥を中心としたFe-Cクラスターの生成、さらに③カーバイドの核発生などが転位の移動を阻止して硬度や強度は瞬間的に微増することはあっても全く軟化がみられない。さらに昇温してせん移炭化物 (④) が消失すると入れかわりにセメントタイトの微細片状のものがコヒレントに近い状態で、 $\{110\}_m$ あるいは $\{112\}_m$ の晶癖をもってWidmannstätten状に析出する段階に至っても容易に成長凝集 (coalescence) が行なわれず、転位の釘づけはそのまま続けられるために硬度はほとんど低下をみない。この状態は $450^\circ\text{C}$ 辺の焼戻しまで続く。もし炭素鋼の場合はこの温度でセメントタイトの凝集にともなうかなりの転位の移動とサブスレインの生成

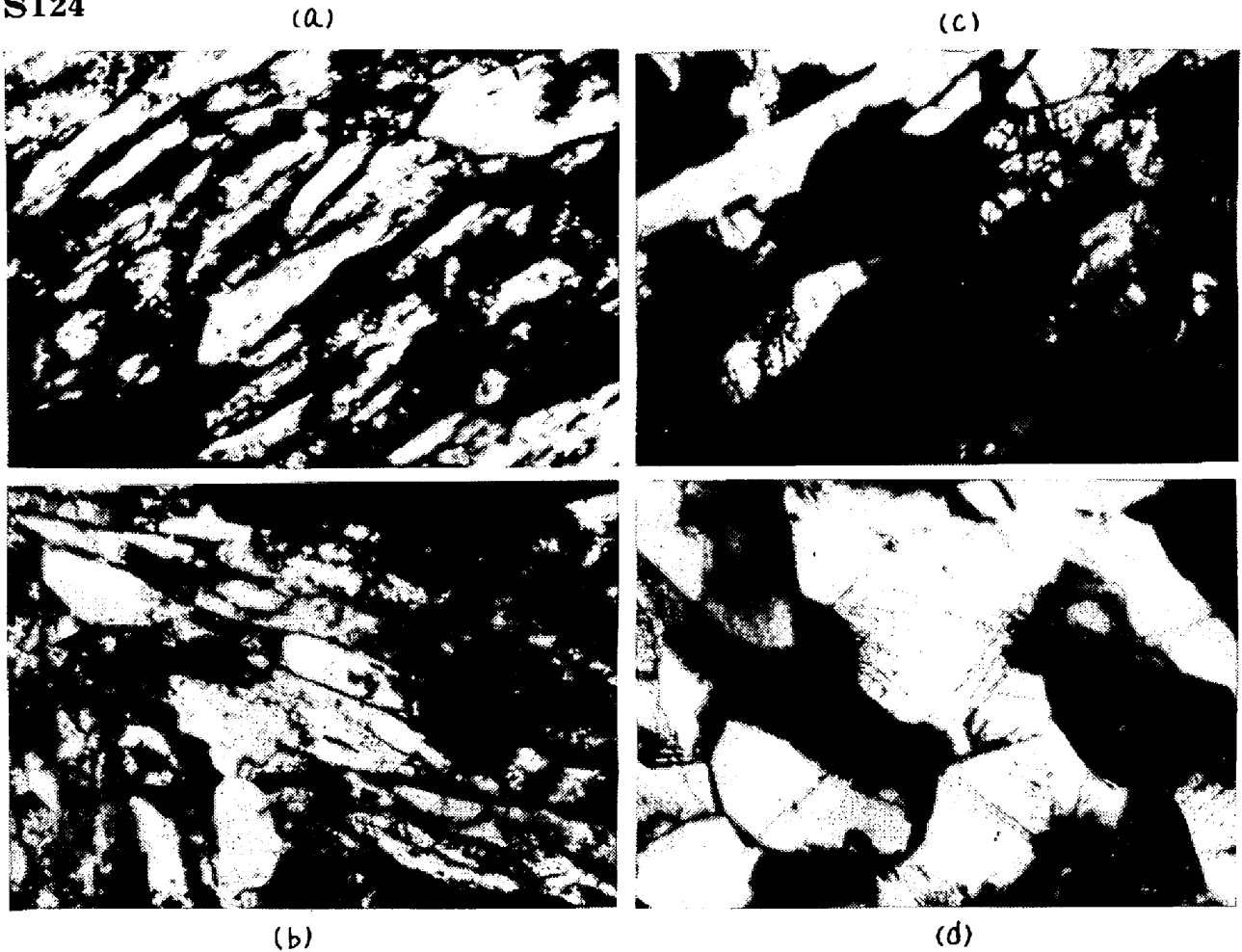


Photo. 1

Transmission electron micrograph

x25,000

による回復現象がみられるはずである。さらに高温の焼戻しにおいてはカーバイド生成元素の拡散移動によって特殊炭化物  $Cr_7C_3$ ,  $Mo_2C$ ,  $V_4C_3$  などの置換, 核生成反応が行なわれる。

Fe-12%Cr-0.2%Cの鋼およびこれにMo, V, Nbなどを添加した著者等の実験によつて, この特殊炭化物反応とマトリクス中の転位の再配列回復の過程を示すとつぎのように考察される。

1) 12Crベース鋼は400~500°Cの焼戻しによって炭化物反応に対する時効をうけ, セメントイトと同位置およびそれ以外のサイトにも  $Cr_7C_3$ の形のWidmannstätten状の析出が行なわれて僅かな二次硬化現象を示す。

2) 500~550°Cの焼戻しにおいてもなお転位密度はきわめて高い。 $M_{23}C_6$ の微小なものか粒界に認められはじめる。(Photo. 1a)

3) 600°C×100hrs辺の焼戻しによってところどころ転位密度の少ない場所が形成される(→印)。これがサブグレインの核となるものとみられる。(Photo. 1b)

4) 700°C×100hrsでサブグレインがマトリクス全体に形成され, 一部のものから拡張をはじめ。(Photo. 1c) ポリゴニゼーションによってマルテンサイトのlathは形かくすれはじめるのがみられる。

5) 700°C×1000hrsの焼戻しに至つてサブグレインの成長一次再結晶が明瞭にみられるが,  $M_{23}C_3$ 系の高温安定型複炭化物が粒界で凝集成長しており(約0.5μ程度), 多

傾角の粒界はこれによって一応移動がせき止められるように見える。すなわち再結晶粒の内部には転位はきわめて僅かで清浄なもののみが残っており、粒界は安定な形を形成している。(Photo. 1d)

上述の 1)~5)の段階は L.M. parameter,  $T \times (20 + \log t) \times 10^3$  で表現すると、それぞれ 15, 18, 19, 20, 21~22 に相当する時効因子を有するものである。

Mo, V, Nbなどをそれぞれ 1%, 0.4%, 0.4% 単独添加した場合上記の 1)段階における二次硬化が顕著にみられるようになる。炭化物反応の内容が変わるにともない、2)3)の段階の開始が若干遅れ(高い L.M. p. 側)でみられるが 4)5)の回復再結晶の過程には効果はみられない。しかしこれらの元素を同時添加すると炭化物反応が逐次的に行なわれるせいか、全般に著しく回復軟化が遅れ強度の維持がすぐれていることが観察された。

## 2.2 塑性変形を受けたオーステナイトより変態したマルテンサイトの挙動

前述のごとくオースフォーミング効果の大きい Mo, C を含む合金鋼マルテンサイトとして Fe-5%Mo, 0.3%C を試料とし、アルゴン気流中 1100°C 1hr オーステナイト化後通常の水冷または一度 550°C に保ちながらプレス加工(オースフォーム)後水冷焼入れ処理を行なったものについて焼戻し、時効の挙動をしらべた。通常焼入れ鋼とオースフォームの焼戻しの挙動のあらまはしは前述の 12Cr 鋼と大きな差はないが、より高温側(500~600°C)でまず雲状に分散していた Mo を含むセメンタイト系の複炭化物よりの軟化が始まり効果的な Mo<sub>2</sub>C の針状微細析出がみられるようになる。

Photo. 2(a), 2(b) は 600°C x 50hrs 焼戻しの雲状複炭化物および Mo<sub>2</sub>C の針状析出組織を示す。(抽出レプリカ x 50,000)である。オースフォーム後のマルテンサイトの焼戻し時効に対する挙動は、初期複炭化物が粒界のみならず粒内にも析出し、さらに Mo<sub>2</sub>C への反応析出が若干おくれで長きに渡ることから X線格子常数測定の数値より Mo の移動としてもみられている。また微細針状の Mo<sub>2</sub>C は高温側長時間側になっても粒状化の程度はわずかで均一微小な形が保たれ回復現象の進行を妨げている。このような炭化物反応の形態的な相違はオースフォーム組織の焼戻し硬度を高め(約 Hv 30~50)韌性を保持させているものと考えられる。

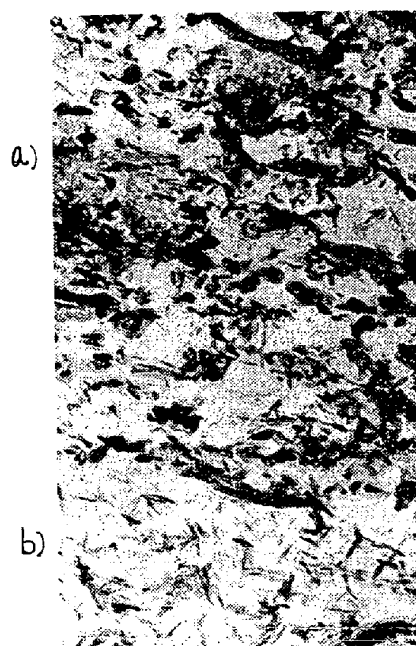


Photo 2 × 50000

## 3. 時効硬化型の合金鉄マルテンサイトの焼戻し、時効

マレージンス鋼を中心とする高合金系超強力鋼の基質は、Fe-Ni, Fe-NiCr など炭素量 < 0.02% 程度の BCC マルテンサイトで、200°C 辺に Ms 点を有するマッシュマルテンサイトが用いられる。この組織そのものの焼戻し過程にも微量の interstitials の転位との相互作用や内部歪みの平衡化にともなう降伏点、弾性限の上昇などの時効現象がみられる。さらに内耗や電気抵抗の初期の急減現象が時効硬化現象(Ni, Mo, Co, Ti など金属性合金元素の相互作用)とともに観測せられている。

この種の合金鋼の時効硬化の機構は未解明のところが多いが過時効によって逆変態のオーステナイト核発生がみられる一方、 $Ni_3Ti$ ,  $Ni_3Mo$ ,  $Fe_2Mo$ などの微細相の転位を主サイトとする析出成長が観察されている。利用される硬化のピークはむしろこの析出前段階にあり、数十オングストローム以下のクラスター的なもののコヒレント析出や短範囲の規則化などが予想されるが確認されていない。

転位の移動再配列と回復現象は時効硬化のあとに続いて行われ、析出硬化元素の多いほど遅れることがみられる。逆変態のオーステナイトの析出はFe-Ni系の場合500°Cで顕著にみられるが、マトリクスが回復した組織ではマッシュに析出し、微細析出相が多い高転位密度ではWidmannstätten片状に析出する場合がみられる。(Photo. 3a および 3b)

この種の鋼の「マルテンサイトの時効」(maraging)において、硬化におよぶ微細組織の変化はきわめて速やかで、incubationをもたないことが知られる。これにはミクロの応力緩和による転位の移動と、これに引き続いて極短範囲のもしくは転位を通じての(パイフ)拡散が関係していると考えられる。すなわち急速な硬度や電気抵抗の変化、Mo, Tiなどの集合を示差するマトリクスの格子常数の低下などが観察され、内部摩擦の観測値はこれと対応して初期の急速な低下がみられ引き続いて硬化のための停滞が起り、以後緩徐な時効がみられる。

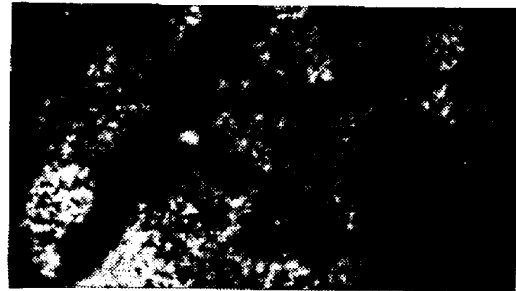
熱処理術語焼戻し(tempering)は、ある温度範囲におけるマルテンサイトの時効と回復の過程を含むものとするれば、maragingもそれに含めて考えることができる。しかし、Fe-5%Ni-Al-Ti鋼の場合のごとく焼入母相がフライト的の例では、時効過程と焼戻し回復過程とははっきり区別される。すなわち550°C辺の時効硬化はNi-Al-Ni(Al,Ti)のBCC規則格子相がクラスター状にgeneralに核発生分布した状態で起り、昇温すると過時効とともに粒界反応析出物が層状に発生するに至り、700°Cを越すとこれらの析出物は再溶して「不規則」の様なBCC固溶体。回復再結晶した状態となる。後者の過程はフライト母相の溶体化処理とも唱えうるものであるが、同鋼種が0.15%程度の炭素量を含む場合には、カーバイドの凝集成長と回復過程も行なわれ焼戻しと称することもできる。マレージング鋼のオーステナイト化焼入れ処理が米国では通常annealingと呼ばれることと考えあわせて、これら術語の再確認検討を要するものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 荒木透; 材料の強度と疲労総合シンポジウム(第12回) 2) 宮原, 藤田, 荒木; 鉄と鋼 52 (1966) 1561
- 3) 渡辺, 荒木, 藤木; 鉄鋼協会講演大会(第73回)予講(1167) 4) 金尾, 青木, 荒木他; 同左 (1967)
- 5) 荒木, 佐川, 増井; 鉄と鋼 53 (1967) (巻頭論説) 6) R. Miner, C. Cupp; Trans MS. AIME 236 (1966) 1563



(a) ×23,000



(b) ×45,000

Photo. 3 Over-martensitized structures