

微量リン (P) の影響に着目した高炭素 マルテンサイト鋼の低温焼戻し挙動の再評価

細谷佳弘*・松村雄太*・小川恭平*

Reassessment of the Low Temperature Tempering Behavior of High Carbon Martensitic Steel Focusing on the Effect of Trace Amount of Phosphorus

Yoshihiro HOSOYA, Yuta MATSUMURA and Kyohei OGAWA

Key words: High Carbon Steel, Phosphorus (P), Martensite, Low Temperature Tempering (LTT), Atom Probe Tomography (APT)

* (株) 特殊金属エクセル・新機能材料開発本部 (TOKUSHU KINZOKU EXCEL CO.LTD New Functional Materials R&D H.Q.)

住 所: 〒 335-0342 埼玉県比企郡ときがわ町玉川 56 (56, Tamagawa, Tokigawa-machi, Hiki-gun, Saitama 355-0342)

連絡方法: Tel 0493-65-4030

Fax 0493-65-3578

E-mail y-hosoya@tokkin.co.jp

機械構造用炭素鋼鋼材 (JIS G4051) や炭素工具鋼鋼材 (JIS G4401) の成分規格では、リン (P) の含有量が 0.030 mass% 以下 (S09CK~S20CK では 0.025 mass% 以下) に規制されている⁽¹⁾。これは、焼入れ-焼戻し後のマルテンサイトのじん性に悪影響を及ぼさない P 量と解釈されるが、300℃ 以下の低温焼戻し (以後 LTT と称す) に着目すると、0.030 mass% 未満の P の本質的な影響を明らかにした論文は見当たらない。

著者らは、1.0 mass% 程度の炭素 (C) を含有するメリヤス針のじん性におよぼす微量 P の影響を明らかにするため、母成分を揃えて P 量を 0.005 mass%, 0.016 mass%, 0.023 mass% の 3 水準変化させたラボ溶解鋼からサンプル調整した 0.4 mm^t の球状化焼なまし材を、800℃ から焼入れ後 200~400℃ の LTT に伴うじん性値の変化を調べた⁽²⁾。その結果、0.005~0.023 mass% の範囲でも P の低減に伴ってじん性回復温度が低温側にシフトすることを明らかにした (Fig.1⁽²⁾)。そこで本稿では、マルテンサイトの LTT 挙動に及ぼす微量 P の本質的な影響を明らかにするため、Atom Probe Tomography (以後 APT と称す) 分析による P 原子と C 原子の存在状態を基に再評価した結果を紹介する。

0.005 mass%P 鋼 (以後 LP と称す) と 0.023 mass%P 鋼 (以後 HP と称す) の二鋼種について、東北大学金研大洗センターの協力を得て、FIB (Focused Ion Beam) 装置で球状セメンタイトを含まないマルテンサイト母相から針状サンプルを加工後、CAMECA 社製三次元アトムプローブ (LEAP4000XHR) 装置を用いて、分析温度: 50K, 電圧パルスモードで APT 分析を行った。

LP と HP の焼入れまま (以後 As-Q と称す) と 250℃ で焼戻した (以後 QT250 と称す) サンプルにおける代表的な C 原子の二次元元素マッピング像を Fig.2⁽²⁾ に示す。LP, HP 共に As-Q の状態で既に C の短周期の濃度ゆらぎが観察されるが、両者の分布状態に顕著な差は認められない。これに対し QT250 では、LP, HP 共に C のクラスタリングが

観察されるが、濃淡の差は LP の方が大きく、分布状態は HP の方が密である。

そこで、LTT 前・後における P と C の原子濃度 (at%) の変化を比較するため、Fig.2 のデータから [5 nm × 5 nm × 200 nm] の領域を抽出して、長手方向に 1.5 nm 間隔 (セル体積: 37.5 nm³) で分析した P と C の一次元濃度プロファイルの例を Fig.3⁽³⁾ に示す。LP では C のピークは疎らであるのに対し、HP では 5 at% を超える C のピークが 20~50 nm の間隔で観察される。QT250 では P 量に関わらず C の濃化が進み、LP では θ 炭化物 (Fe₃C) と思われる 25 at% 近い C のピークが観察される。その他のピークに関しては、5 at% を超える残存ピークが少数観察されるものの As-Q の状態で観察された C の濃度ゆらぎはほとんど観察されなく

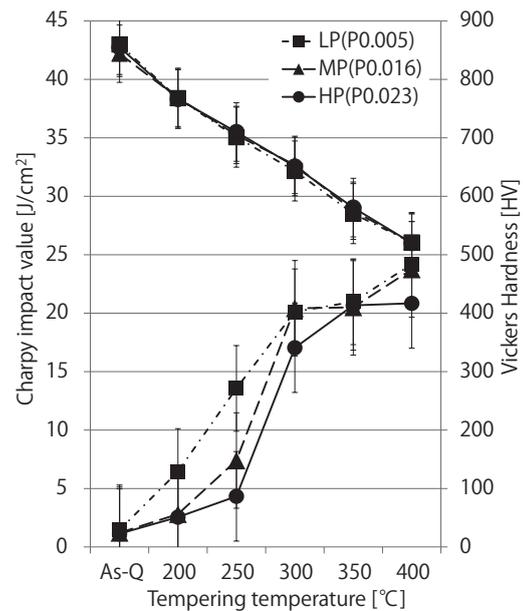


Fig.1 Effect of phosphorus (P) content ranging from 0.005 to 0.023 mass% on the low temperature tempering behavior evaluated by both Charpy Impact value and Vickers Hardness(HV)⁽²⁾.

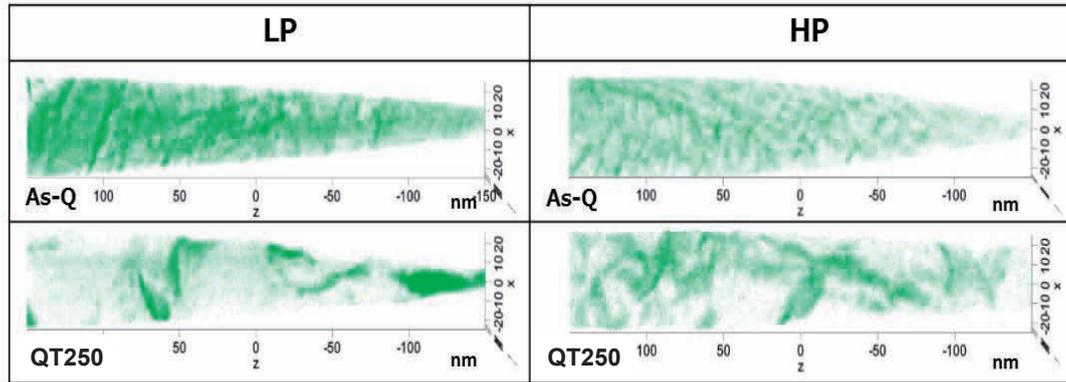


Fig.2 Two-dimensional C atom maps in the samples of both LP and HP before and after tempering at 250°C analyzed by the APT⁽²⁾.

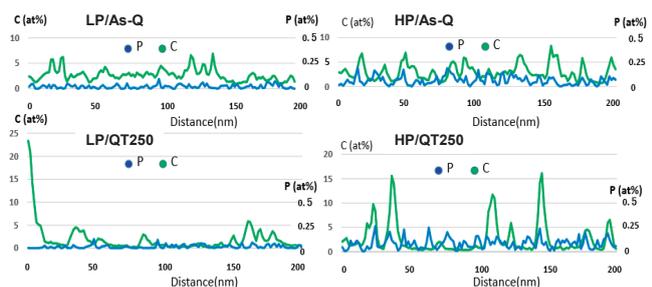


Fig.3 One-dimensional C and P concentration profiles in the samples of LP and HP before and after tempering at 250°C analyzed by the APT⁽³⁾.

なる。HPで観察される10~15 at%のCのクラスタリングピークは、Caballeroら⁽⁴⁾やZhuら⁽⁵⁾が炭化物析出の前駆過程と解釈したクラスタリング濃度と一致する。

そこで、上記結果をさらに検証するため、LPとHPの全てのAPT分析データから、250°C焼戻し前・後におけるCとPの存在状態を比較した。分析した複数の針の全体積から検出された元素の内、主要なFe, C, P, Mn, Cr, Siについて一辺が15 nmの立方体(セル体積: 3,375 nm³)に割振って、各セル中の総原子数からPとCのat%を求めた。検出された総原子数は、As-Qが(4.5~5.2) × 10⁷個であったのに対し、QT250は解析精度を高めるため針の本数を増して(1.6~2.5) × 10⁸個とした。両者の相関をFig.4⁽⁶⁾に示す。As-QでのCの濃度分布は、含有P量の差によるシフトは認められるものの、P濃度によらず共析組成(=3.6 at%)を中央値として±2.5 at%程度の範囲で変動している。分布状態はLPとHPでほとんど差が無く、γ相中でのPとCの局所的な濃度ゆらぎが凍結された状態と考えられる。これに対しQT250では、Cが消失するセルが増加すると同時にCが濃化したセルが増加する。Cの濃化は、LPではP濃度が0.01~0.10 at%の広い範囲のセルで観察されるのに対し、HPではP濃度が0.05 at%近傍のセルに集中する。

0.05 at%程度の微量のPがCのクラスター形成に支配的な影響をおよぼすメカニズムに関しては、P濃度が0.05 at%程度まではマルテンサイト中に固溶したP量に伴う格子ひずみによる弾性応力場にCが引き寄せられてクラスターを形成し、0.05 at%を超えると次第にPとCの斥力的相互作用⁽⁷⁾が支配的となるためCが濃化し難くなると推定

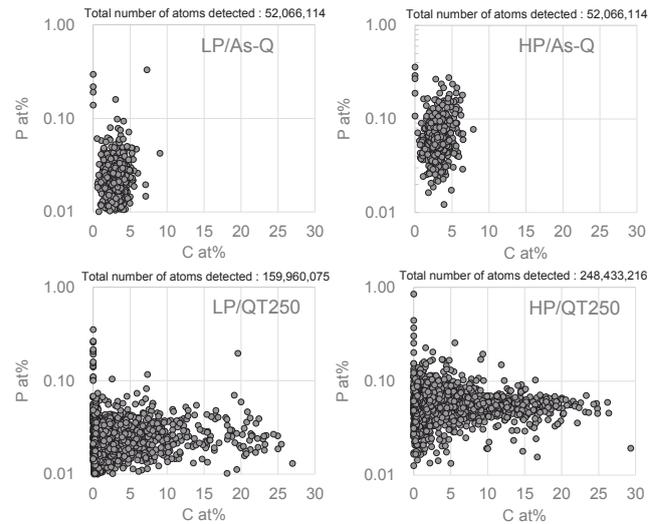


Fig.4 Correlation between atomic concentration of C and P atoms in the samples of LP and HP before and after tempering at 250°C calculated for the every cubic cells (size: 15³nm³) which are separated from the whole volume of needles analyzed by the APT⁽⁶⁾.

される。以上の結果から、LTT時に過飽和固溶Cが炭化物として析出する反応が、微量Pの存在によってクラスター形成を経て進行することが、Fig.1に示したじん性回復遅滞の主因ではないかと考えられる。

(2018年10月29日受理)

参考文献

- (1) 細谷佳弘: ふえらむ, **20**, p.13 (2015).
- (2) 松村雄太, 細谷佳弘, 土屋英司, 戸村恵子, 井上耕治, 永井康介: CAMP-ISIJ, **173**, S186 (2017).
- (3) 細谷佳弘, 松村雄太, 土屋英司, 戸村恵子, 井上耕治, 永井康介: CAMP-ISIJ, **173**, S187 (2017).
- (4) F. G. Caballero, M. K. Miller and C. Garcia-Mateo: Metallurgical and Materials Trans. A, **42A**, p.3660 (2011).
- (5) C. Zhu, A. Cerezo and G. D. W. Smith: Ultramicroscopy, **109**, p.545 (2009).
- (6) To be published.
- (7) H. Numakura: Archives of Metallurgy and Materials, **60**, p.2062 (2015).