

1. はじめに

マルテンサイトの焼戻し現象の解明は、半世紀以上にわたる鉄鋼材料研究の主要テーマであるが、300°C未満の低温焼戻しにフォーカスすると未解明の課題も少なくないと思われる。マルテンサイトの低温焼戻しの特徴は、「炭素(C)原子は格子間移動するが金属原子は置換移動せず、80~200°C(第1段階の焼戻し)で ϵ 炭化物が生成し、250~450°C(第3段階の焼戻し)で θ 炭化物(セメントイト)が形成される」⁽¹⁾が普遍的解釈と言えよう。しかし、不定炭化物である ϵ 炭化物(Fe_{2-3}C)のマルテンサイト相中での生成過程や、安定炭化物である θ 炭化物(Fe_3C)への遷移機構などについては未だに解明されておらず、合金元素の影響に関しても、Feより原子半径の小さいPは置換移動しないのか、さらに ϵ 炭化物や θ 炭化物の生成に対して直接または間接的に影響を及ぼさないかなどについても疑問は尽きない。

最近の研究によると、3D アトムプローブ(3DAP)解析によって10~15at%程度のCクラスターと隣接して ϵ 炭化物が観察される例⁽²⁾、 ϵ 炭化物中に過剰に固溶した炭素のペアに起因する内部摩擦が観察される例⁽³⁾、第一原理計算ではSiが ϵ 炭化物の析出を遅滞させる例⁽⁴⁾など新たな知見が報告されており、最新の実験・解析手法によって低温焼戻しに伴う諸現象の解明が進みつつある。ところが低温焼戻しに対するPの影響については、「Pは400°C以下では拡散しないため0.03mass%程度の実用鋼では Fe_3P は析出しない」⁽⁵⁾などの解釈故か、300°C未満の焼戻しに対するPの影響に関する研究は見当たらない。

そこで本報告では、所定の硬さを維持するため250°C焼戻しが一般的であるメリヤス針の組織と材質制御に焦点を絞って、高炭素マルテンサイトの低温焼戻しに対するPの本質的な影響について、機械的特性と原子レベルでの元素分配の双方から検証した結果について紹介する。

2. 過共析鋼を母材とするメリヤス針の金属組織と材質制御

ニット編みに用いられるメリヤス針はベラ針とも称され、先端部にフックとフックを開閉するラッチ(ベラ)が取り付けられている⁽⁶⁾。一台の編機には数千本のメリヤス針がセットされ、カムで高速往復駆動させてメリヤス地を編む。メリヤス針には厳しい二次加工に耐えるため高纯净度で偏析の少ないSK95相当の過共析鋼が用いられる。板厚公差は $\pm 5\mu\text{m}$ 以下に管理され、複数回の球状化熱処理と冷間圧延を繰り返すことで、図1(B)⁽⁷⁾に示すような球状セメントイトが均一微細に分散したメリヤス針用素材に調整される。

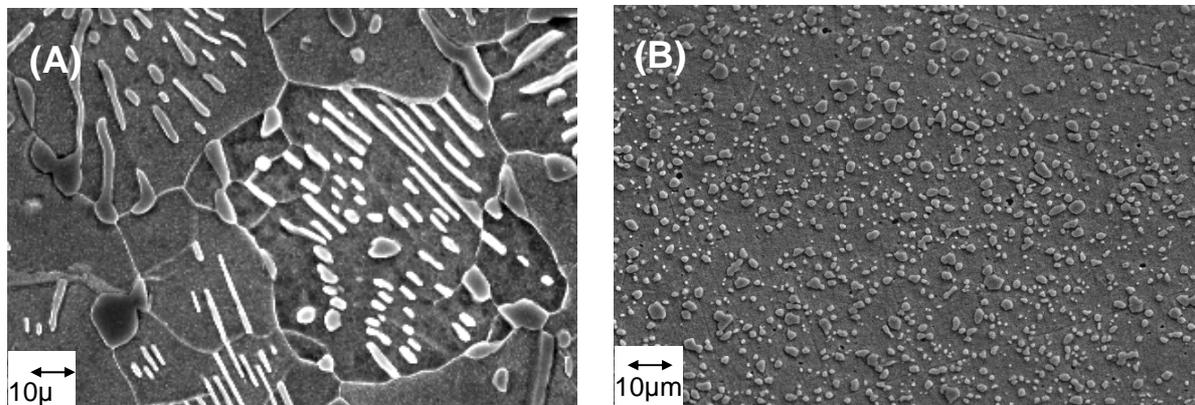


図1 原材料(熱延鋼板)(A)とセメントイトの微細球状化処理後のメリヤス針素材(B)のSEM像⁽⁷⁾

記念公演⑧

針メーカーでは、数十工程にわたる打抜き(せん断加工)、切削、伸線、かしめ、曲げなどの多岐にわたる二次加工を経た後、焼入れ・焼戻し処理によって低温焼戻しマルテンサイト相に球状化セメンタイトが均一微細分散したメリヤス針が製造される。メリヤス針は耐久性・耐摩耗性を付与するため HV \geq 700 の硬さに調整されるが、焼入れに伴う焼曲りや焼伸びなどの形状不良が発生しないことも重要な要件となる。

3. メリヤス針の硬さと衝撃特性におよぼす微量 P と低温焼戻し温度の影響⁽⁸⁾

母成分を揃えて P 量のみ 0.005mass%(LP), 0.016mass%(MP), 0.023mass%(HP)の 3 水準変化させた 1.0mass%C 鋼を、50kg 真空溶解炉にて溶製した。0.03mass%以下の P は不純物元素と見なされる含有量であり、何れも商用鋼の範囲である。鋼塊を分解圧延と熱間圧延によって板厚 3.6mm に圧延後 680°C で巻取り相当処理を行った。該鋼板を原材料として、球状化焼鈍と張力を付加した冷間圧延を繰り返して 0.4mmt の冷間圧延鋼板とした。焼入れ処理は 800°C \times 10min 保持後に 80°C の油焼入れを行い、200°C から 400°C の範囲で 60min 焼戻し処理を行った。

機械的特性の代表例として、ビッカース硬さ(HV)と 10mm \times 60mm の矩形サンプルの中央に先端 R0.02mm-深さ 2.5mm の I ノッチ加工を施したサンプルを用いてシャルピー衝撃試験を行った。

両者の結果を図 2⁽⁸⁾に示す。400°C 以下での焼戻しでは硬さに対する P の影響は認められないが、焼戻しと共に単調に低下する結果は、HRC で評価した小柴らの結果⁽⁹⁾と異なる。また、従来 300°C 未満での衝撃値に対して P は影響しないと考えられていたが、明瞭な P の影響が認められ、LP では 200°C 以下で既に靱性が回復傾向であるのに対し、MP では 200°C 以上、HP では 250°C 以上で顕著な靱性回復が認められる。破断面は劈開破面が主体で、靱性回復と共に劈開破面率の減少とともにデインブル破面が観察されるようになった。

従来、高炭素マルテンサイトの機械特性に対する P の影響に関しては、旧オーステナイト粒界への偏析または固溶状態の P の影響として解釈されてきたが⁽¹⁰⁾、図 2 の結果を見る限り、微量の P が靱性値を低下させているのではなく、靱性回復温度を高温側にシフトさせていると見る方が妥当であろう。焼戻しに伴う靱性回復はマルテンサイト中の過飽和固溶 C が炭化物として析出して 0.2~0.3mass%C の低炭素マルテンサイトへの遷移に伴う現象と見なされるため、不純物レベルの微量 P が ϵ または θ 炭化物の析出に直接または間接的に影響していることを示唆している。

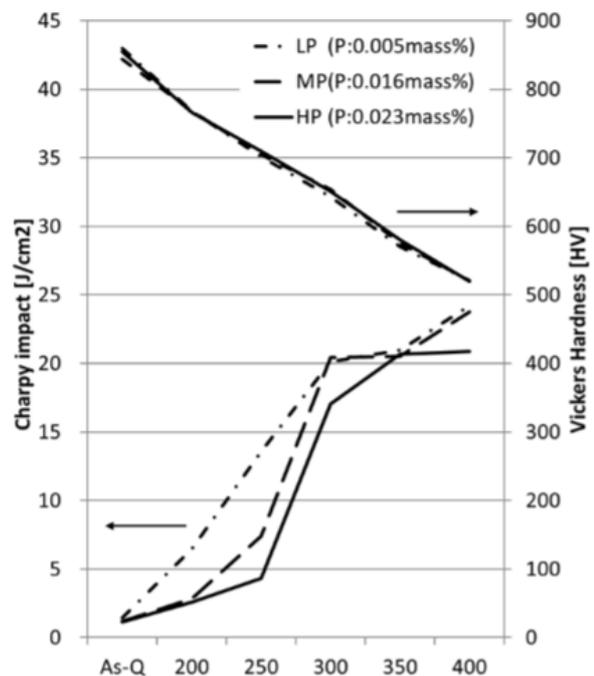


図2 硬さとシャルピー衝撃値におよぼす P 量と焼戻し温度の影響⁽⁸⁾

4. 高炭素マルテンサイトの低温焼戻し過程での C 原子の拡散濃化挙動に対する微量 P の影響⁽⁸⁾

マルテンサイトの低温焼戻しで析出する ϵ 炭化物は、過飽和固溶状態の C が安定な θ 炭化物に遷移する過程で観察されているが、3DAP を用いた最近の研究では ϵ 炭化物析出の前駆段階として C のクラスタリングがマルテンサイト母相中に形成されることが明らかにされている⁽¹¹⁾。

記念公演⑧

そこで、図 2 中の LP と HP について焼入れのままのサンプル(As-Q)と 250℃で焼戻したサンプル(QT)について、CAMECA 社製 LEAP4000XHR を用いて 3 次元アトムプローブ(3DAP)解析を行った。

3DAP で得られたプローブ先端から 300nm の領域の C 原子の分布状態を図 3⁽⁸⁾に示す。LP, HP ともに As-Q の状態で C 原子の存在状態に疎密が観察された。250℃で焼戻すことによって C の局所的濃化が進むが、LP では濃化傾向が顕著であるのに対し、HP では局所的濃化の進行が遅れているように見える。この結果は、0.023mass%程度の微量 P であっても低温焼戻し過程での C の濃化(クラスタリング)の速度に対して、少なからず影響を及ぼすことを示している。

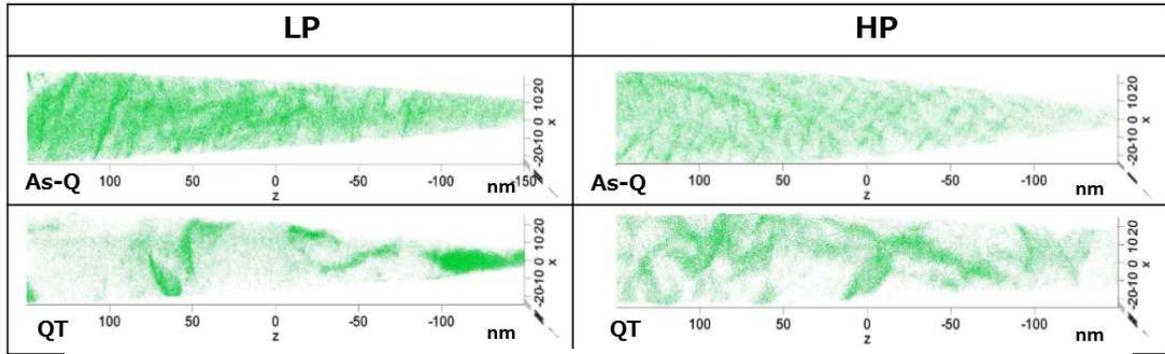


図 3 As-Q と QT 後における C 原子の分布状態の変化を示す 3DAP 像⁽⁸⁾

5. 低

温焼戻し挙動に対する P の影響に関して C 原子との相互作用に着眼した考察⁽¹²⁾

図 3 に示した原子のマッピングデータを基に解析した、5 x 5 x 200nm の領域における P と C の一次元濃度プロフィールを図 4⁽¹²⁾に示す。As-Q では、LP, HP ともに共析組成 (3.6at%) に対して ±2.5at% 程度の C の濃度ゆらぎが観察される。濃度分布は LP では疎らであるが、HP では 5at% 以上の C のピークが周期的に観察される。HP では 0~0.2at% の範囲で P の濃度揺らぎが観察される。

QT 後は、LP では C のピークは比較的 P 濃度の低い位置で観察され、θ 炭化物と思われる 20at% を超える C のピーク位置には P の濃化は観察されない。これに対して HP では、0.25at% (0.14mass%) に達する P の濃化が 10~20nm 間隔で観察され、多くのピークが C のピーク位置に重畳して観察される。低温焼戻し温度における P 原子と C 原子の原子間相互作用に関するデータは公表されていないが、P の濃化位置近傍に C が濃化する何らかの駆動力が作用しているものと考えられる。

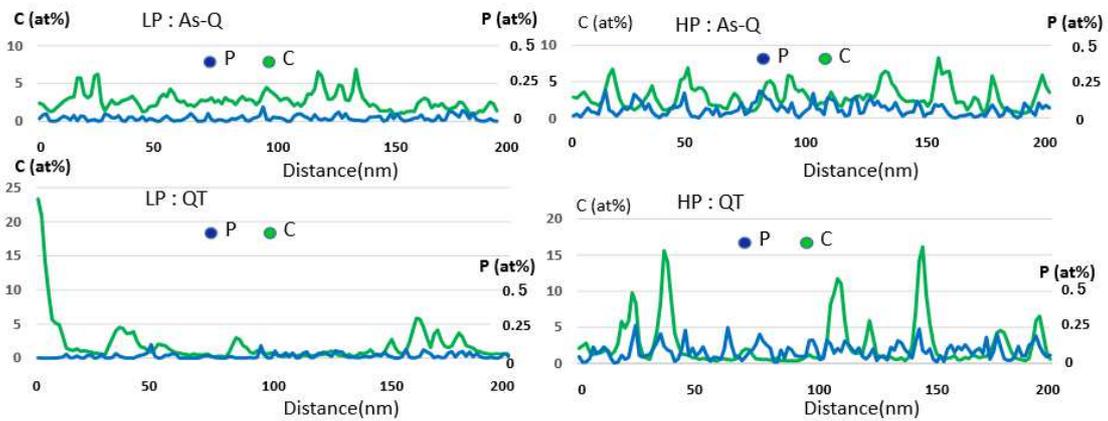


図 4 3DAP で求めた As-Q と QT 後における C 原子と P 原子の一次元濃度プロフィール⁽¹²⁾

記念公演⑧

そこで、Cの析出に対するPの影響についてFe-P二元平衡状態図を基に考察する。金子らによる α 相中へのPの固溶限($\ln P_{\alpha} = 4.97 - 4490/T$)⁽⁶⁾を低温焼戻し領域まで外挿した状態図に図4で示したPのピークを重ねた結果を図5に示す。金子らの解釈では、400°C以下ではPは拡散しないため0.18at%未満のPは固溶状態を維持すると考えられるが、HPにおけるPの濃化ピークは0.18at%を遥かに超えている。このことは、原子レベルではPは局所的に Fe_3P として析出するための駆動力は十分に高い状態にあり、マルテンサイト相中の高転位密度と格子ひずみの状態を考慮すると、400°C以下でもPが局所的に移動する可能性は高いと思う。このことは、250°C焼戻しでもPの濃度分布が変化することからも示唆される。

本報告では、さらに25 x 25 x 150nmの領域に存在する全てのC, P, Fe原子を対象として、それらの原子を中心とした半径1nmと10nmの球体領域内に存在するP原子とC原子の動径分布解析を基に考察を進めることで、以下の結論を導き出す。

1. P原子は250°C程度の低温焼戻しでもマルテンサイト相中を置換移動する。
2. マルテンサイトの低温焼戻し過程でのCのクラスタリングと ϵ -および θ -炭化物の析出は、0.03 mass%未満であっても含有するPの影響を受ける。
3. Pによる靱性回復温度の高温側へのシフトは、Pの濃度ゆらぎに起因したPの濃化とその近傍の弾性応力場へのCのクラスタリング過程を経ることで、炭化物析出が遅滞することによって考えられる。

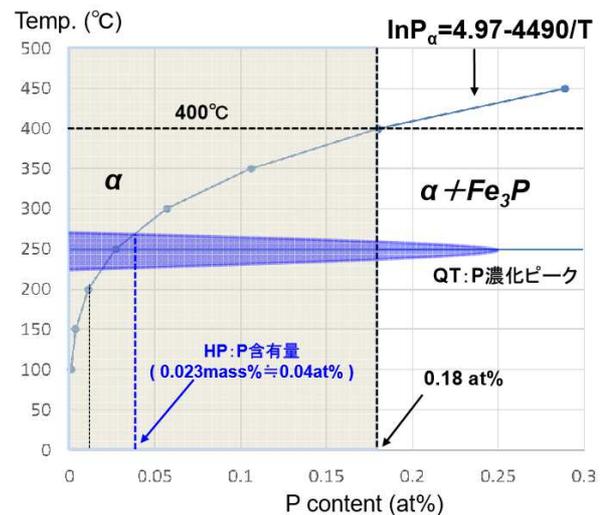


図5 Fe-P二元平衡状態図⁽⁵⁾とPの過飽和濃化

6. おわりに

金属材料工学がマテリアル工学と称されて久しく、最近では鉄鋼材料学の原点である共析鋼のメタラジーに目を向ける研究者も少なくなったように思われる。計算機シミュレーションが脚光を浴びる今日、半世紀前に研究された高炭素鋼の諸現象を再評価するのは実に楽しい。正に「温故知新」の宝庫と言える。

7. 参考文献

- 1) 佐藤知雄: 鉄と鋼, Vol.45, No.8 (1959), p.813.
- 2) F.G.Caballero, et.al.: Metallurgical and Materials Trans. A, Vol.42A (2011), p.3660.
- 3) M. Shimotomai: Metallurgical and Materials Trans. A, Vol.47A (2016), p.1052.
- 4) 澤田英明: CAMP-ISIJ, No.173, (2017), 191.
- 5) 金子秀夫 他: 日本金属学会誌, Vol.29 (1965), p.166.
- 6) 日本のものづくり力連載記事: ふえらむ, Vol.17 (2012), No.5, p.250
- 7) 細谷佳弘: ふえらむ, Vol.20 (2015), No.1, p.13.
- 8) 松村雄太 他: CAMP-ISIJ, No.173, (2017), 186.
- 9) 小柴定雄: 日立評論 No.12 (1959), p.101.
- 10) G.Krauss: ISIJ International, Vol.35, No.4 (1995), p.349.
- 11) C.Zhu, et.al.: Ultramicroscopy 109 (2009), p.545.
- 12) 細谷佳弘 他: CAMP-ISIJ, No.173, (2017), 187.