UDC 621 . 785 . 616

技術論文

析出強化を擁する焼入れままマルテンサイト組織

As Quenched Martensite with Precipitation Hardening

藤 原 知 哉* 河 野 佳 織
Kazuki FUJIWARA *Kaori KAWANO*

抄 録

鋼のマルテンサイト組織の硬度は，侵入型元素のC量に依存し，MnやNiといった置換型元素は焼入れ性を高め，焼入れ処理時のマルテンサイト生成を容易にするものの，生成したマルテンサイト組織の硬度は上げないことがよく知られている。本報告では，Fe-C-Ni-Mo鋼を用いて，焼入れ処理時の硬度に及ぼす，種々熱処理条件の寄与を調査した。その結果，析出強化と焼入れままマルテンサイト組織の組み合わせにより硬度にNiやMoの影響する場合があることが見い出された。

Abstract

It is well known that Mn and Ni, Mo of substitutional elements is well known that not raise the hardness of the martensite which facilitates martensite generated by increasing the hardenability, although C of the interstitial element to increase the hardness of the steel martensite. In this report, we investigated the contribution of various heat treatment conditions on the hardness during quenching process by using the Fe-C-Ni-Mo steel. As a result, the combination of precipitation strengthening and hardening remain martensitic structure, it has been found that there is a case in which Ni and Mo content will affect the hardness of martensite.

1. 緒 言

オーステナイト（γ）からフェライト（α）への変態については，その変態の起こる温度やkineticsから拡散変態，せん断変態等の機構が明らかにされており，一方αからγへの変態では様々な現象が明らかにされている[1-4]。M. Lacoude et al.[5]及びI. N. Kindin et al.[6]は，α→γ変態は最初，せん断的に起こり，格子欠陥を多く含んだγが生成するが，すぐさま“再結晶”が起こり，格子欠陥の少ないγへと移行することを報告している。このα→γ変態機構を支持する現象の1つとして，マルエージング鋼を低温でγ化し焼入れることで，高温でγ化し焼入れて得られたマルテンサイトよりも硬度が上昇することが報告されている[7]。

18Niマルエージング鋼では，焼入れ後の時効処理を含んだ結果となっているが，800℃近傍に加熱し焼入れた場合にマルテンサイトが最も硬化することを示している。これはγの未再結晶域に加熱されることで，せん断型逆変態により生じたγからマルテンサイトが生成したと考えられている[7]。さらに，マルエージング鋼に関する研究によると，Bなどを添加すると生成が容易になることが報告されている[8]。これはNbとBの化合物がピニング効果によりオーステナイトの未再結晶域を拡大するためと理解されている。

低炭素鋼ではα→γ変態時にせん断型変態は起こらないものの，マルテンサイトの硬度を上昇させる有効な手段はC量の増加であることは良く知られている[9]。また，マルテンサイト変態後の硬度においても，Moを含む鋼ではセメンタイトとseparate precipitation[10, 11]により2次硬化[12]が生じることが知られている。こうした析出物はγ域まで加熱されることで固溶するが，α→γ変態点を低下させた場合には，元素の拡散速度が小さくなるため，低炭素鋼ではα→γ変態に重畳して隠された現象が見られる可能性がある。そこで本報告では焼入れ性や析出強化に有効なNi, Moなどを含有した鋼のα→γ変態のメタラジーを検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材の化学成分と鋼板の製造条件

本研究では，供試材のA_{c3}点を低く抑えることを考慮した。A_{c3}点を低下させる元素としてMnやNiがあるが本研

* 先端技術研究所 基盤メタラジー研究部 上席主幹研究員 博士（工学） 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

表1　試作合金の分析値（mass%）
Chemical compositions of the Fe-Ni-Mo alloy

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Sol.Al	N
0.10	0.034	<0.001	0.005	0.005	6.12	0.16	0.02	0.004	0.0006
0.10	0.031	<0.001	0.004	0.005	6.09	0.15	0.51	0.016	0.0010
0.10	0.024	<0.001	0.005	0.006	6.18	0.15	1.02	0.015	0.0006
0.10	0.036	<0.001	0.005	0.005	7.97	0.14	0.02	0.012	0.0005
0.10	0.030	<0.001	0.005	0.005	8.14	0.14	0.33	0.018	0.0007
0.10	0.025	<0.001	0.004	0.005	8.12	0.18	0.75	0.015	0.0010
0.003	0.026	<0.001	0.005	0.006	8.04	0.15	0.49	0.001	0.0008
0.04	0.027	<0.001	0.005	0.005	8.07	0.15	0.48	0.002	0.0009
0.23	0.035	<0.001	0.004	0.006	7.88	0.14	0.24	0.013	0.0007
0.10	0.032	<0.001	0.006	0.005	9.92	0.16	0.02	0.018	0.0006
0.10	0.027	<0.001	0.005	0.006	10.05	0.16	0.59	0.014	0.0005
0.10	0.024	<0.001	0.004	0.004	10.05	0.17	0.87	0.011	0.0006
0.002	0.026	<0.001	0.005	0.006	10.06	0.16	0.50	0.002	0.0008
0.05	0.027	<0.001	0.004	0.004	10.01	0.15	0.40	0.001	0.0006
0.20	0.029	<0.001	0.005	0.005	9.89	0.15	0.40	0.019	0.0010

究では Ni を用いた。合金系は Fe-Mo-C 合金に 6 ～ 10%の Ni を添加した。また一部の供試材に 0.03%の Nb を添加している。供試材はいずれも研究所の 50kg 高周波真空溶解によって溶製したものであり，それらの化学成分を表1に示す。50kg 丸型鋳塊の供試材はいずれも 1150℃ ×2h 保持後，1000℃以上で熱間鍛造し 50mm 厚のブロックを作製した。ブロックは 1200℃で 48h の均質化処理をおこなった後，室温まで冷却した。その後，あらためて 1150℃に 1 時間加熱した後，1100 ～ 900℃で熱間圧延をおこない，15mm 厚の鋼板に仕上げたのち，室温まで空冷した。空冷時の鋼板表面での冷却速度は約 1℃/s であった。圧延後の鋼板から富士電波工機(株)製サーメックマスタ用の小型試験片（直径 8mm×高さ 12mm）を採取した。

2.2　フォーマスタでの熱処理条件

フォーマスタでは，室温から 3 ～ 30℃/s の加熱速度で 600 ～ 1100℃までの種々の温度まで加熱し，2 ～ 300s 保持した後，室温まで He ガスを吹き付けて冷却した。He ガスによる冷却速度は 1.3℃/s であった。

2.3　組織観察方法

熱処理後のサーメックマスタ試験片から光学顕微鏡，走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM），透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope：TEM），レプリカ法による析出物観察用の試験片を採取した。光学顕微鏡ならびに SEM 観察は，1mm×6mm×12mm の板状試験片をエメリー紙にて各 1mm と 0.5mm まで減厚し，測定面を #2000 で研磨後，buffing 研磨で鏡面とした。その後，ナイタール腐食した。TEM 用の試験片は，0.1mm 以下まで湿式機械研磨し，直径 3mm のディスクに打ち抜き，過塩素酸＋酢酸電解液ツインジェット電解研磨により作製した。ビッカース硬度は光学顕微鏡試験片を用いて荷重 1kg にて測定した。

3.　実験結果

3.1　マルテンサイトの硬度に及ぼす加熱速度，温度の影響

図1に(a)0.1C-6Ni-0.5Mo 鋼と(b)0.1C-10Ni-0.5Mo 鋼を 3℃/s でγ域である 850℃まで加熱し，850℃で 300s 間保持した後 He ガスで室温まで冷却した時の焼入れ組織を示す。組織はいずれもラスマルテンサイト組織となっていた。図2に各焼入れ組織の硬度を示す。熱処理条件は，3℃/s で

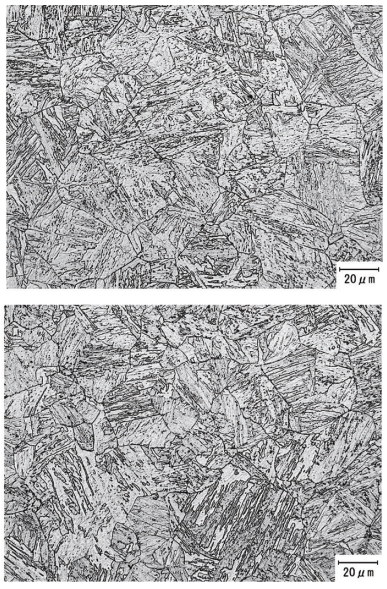

図1　3℃/s にて 850℃まで加熱，300s 保持後，冷却した組織
(a)0.1C-6Ni-0.5Mo 鋼，(b)0.1C-10Ni-0.5Mo 鋼
Microstructure of as quenched specimen
(a) 0.1C-6Ni-0.5Mo and (b) 0.1C-10Ni-0.5Mo

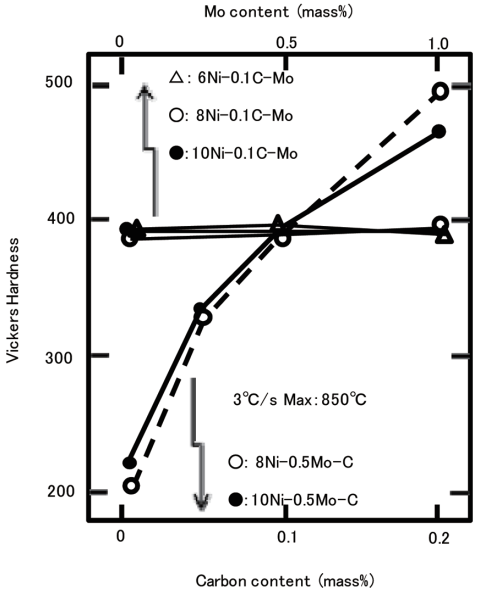

図2　3℃/s にて加熱，300s 保持後，冷却した組織の硬度
Hardness of quenched microstructure (heating rate: 3℃/s, holding: 300s at 850℃)

850℃まで加熱後，300s 間保持したのち，室温まで He ガスで冷却したものである。従来から知られているように，得られたマルテンサイト組織の硬度は C 量によって変化しており，0.005％から 0.2％まで C 量が増加することによってビッカース硬度はおよそ 210 から 500 まで変化している。

一方，Ni 量が 8%，10％と変化しても硬度はほぼ同じであることが確認される。さらに，3℃/s で加熱し，焼入れた場合の硬度に及ぼす Mo 量の影響を図２に示す。この図からわかるように，Mo 量の変化は通常加熱した場合のマルテンサイトの硬度にはほとんど影響を与えないことが明らかである。図３に 0.5Mo-0.1C 鋼を 850℃まで 3℃/s で加熱し 300s 保持した場合と 850℃まで 30℃/s で加熱し，2s 保持後に He ガスで室温まで冷却した組織の硬度を示す。さらに同図には各々の鋼の A_{c3} 点＋約 25℃まで 30℃/s で加熱後，2s 保持したのち室温まで He ガス冷却をおこなった場合の硬度も示す。ここで，A_{c3} 点＋25℃の温度とは 0.5Mo-0.1C-10Ni 鋼で 725℃，0.5Mo-0.1C-8Ni 鋼で 750℃，0.5Mo-0.1C-6Ni 鋼で 770℃であった。3℃/s で加熱後 300s 保持した場合と比較して，30℃/s で加熱し 2s 保持後に He ガス冷却をおこなうことにより，硬度が上昇するとともに，加熱温度が低いほど硬度が上昇することがわかる。

さらに 3℃/s で加熱し 300s 保持した場合は Ni 量が 6 ～ 10％まで上昇した時の，硬度変化は ΔHV10 に満たないが，850℃ないし A_{c3} 点直上に 30℃/s で加熱し 2s 保持後に冷却した場合には，Ni 量に伴って硬度の上昇が大きくなっている。また硬度に及ぼす Ni 量の影響は 850℃よりも A_{c3} 点直上に加熱した場合の方が大きい。これより，10Ni-0.5Mo 鋼の場合には 725℃に 30℃/s で加熱し 2s 保持後に冷却することによって 850℃に 3℃/s で加熱し 300s 保持後に冷却するよりも ΔHV40 程度硬度が上昇している。

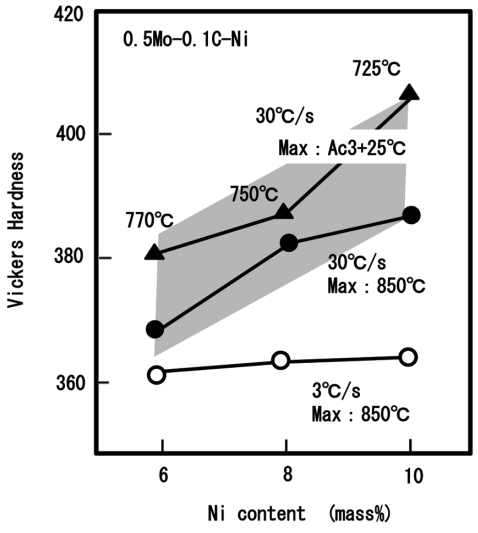

図3　3℃/s にて加熱，300s 保持と，30℃/s にて種々の温度まで加熱 2s 保持後冷却した組織の硬度
Comparison of hardness of quenched microstructure (heating rate: 3℃/s, holding: 300s and heating rate: 30℃/s, holding: 2s)

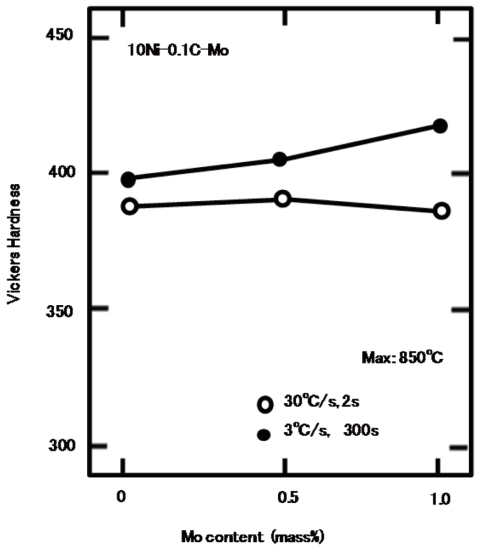

図4　3℃/s にて加熱，300s 保持と，30℃/s にて加熱 2s 保持後冷却した組織の硬度
Comparison of hardness of quenched microstructure (heating rate: 3℃/s, holding: 300s and heating rate: 30℃/s, holding: 2s)

図４に 3℃/s および 30℃/s で 850℃まで加熱し，各々 300s 保持後，ないし 2s 保持後に He ガスで冷却した場合の硬度を示す。図３と同様，3℃/s で加熱し 300s 保持した場合は，Mo 量による変化が小さいかむしろ 1% Mo 添加の場合は残留 γ 生成のためか，硬度が低下している。しかし，30℃/s で加熱し 2s 保持後に冷却した場合には，やはり硬度が上昇し，Mo 量が多いほどその差は大きくなる。1% Mo 添加の場合には，加熱温度は同じであっても 3℃/s，300s 保持の場合よりも ΔHV35 程度上昇している。

3.2 マルテンサイト組織に及ぼす熱処理条件の影響

図5に0.1C-10Ni-0.5Mo鋼をSEMで観察した結果を示す。30℃/s加熱2s保持により，組織が微細になっている。これは旧γ粒径が微細になっていることでマルテンサイトのパケットやブロックが微細になっているからと推定される。

3℃/sで加熱し300s保持後と，30℃/sで加熱し2s保持後にHeガス急冷した組織の変化を透過型電子顕微鏡で観察した結果を図6に示す。3℃/sで加熱し300s保持後は，マルテンサイトのラスの長さが比較的長く，また幅も1μm弱程度と従来からの研究で明らかにされているような典型的なラスマルテンサイト組織となる。しかし，A_{c3}点直上に30℃/sで加熱し2s保持後にHeガス冷却した場合には，マルテンサイトのラスが短くマルテンサイトパケットを形成しなくなるのが特徴である。しかし，マルテンサイトラスの厚さは3℃/s加熱300s保持の場合も，30℃/s加熱2s保持の場合もほぼ変化していない。図7にラス厚さを測定した結果を示す。ラスの厚さは0.1～0.4μmが中心であり，加熱速度が3℃/sであっても30℃/sであっても顕著な相違は見られなかった。

図8に硬度に及ぼす725℃への加熱速度の影響を示す。30℃/sではHV420～440であるのに対し，3℃/sでは380～400に低下している。725℃での保持時間はいずれも2sである。硬度の変化はある保持時間から急激に生じるので

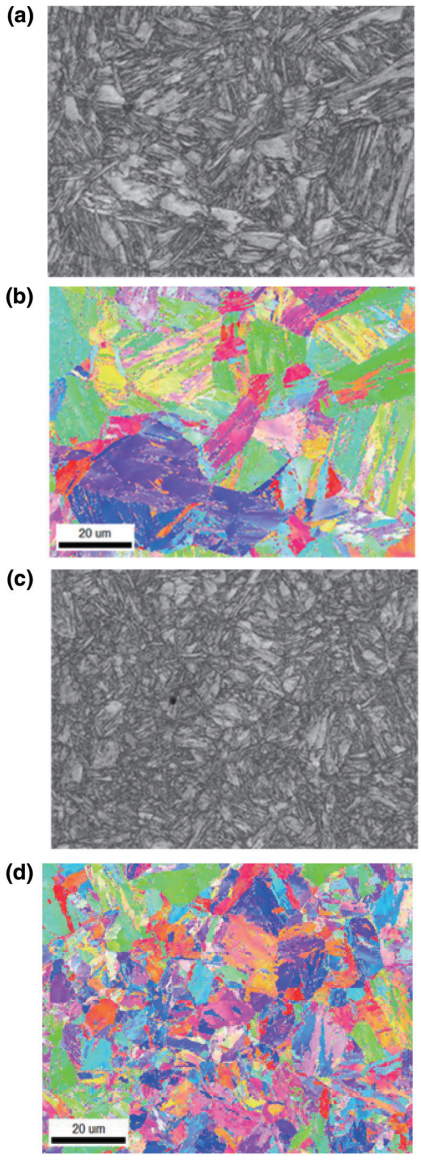

図5　3℃/sにて加熱，300s保持および30℃/sで加熱，2s保持後，冷却した組織（0.1C-10Ni-0.5Mo鋼）
Microstructures of 0.1C-10Ni-0.5Mo, (a) (b) heating rate: 3˚C/s, holding: 300s, (c) (d) heating rate: 30˚C/s, holding: 2s

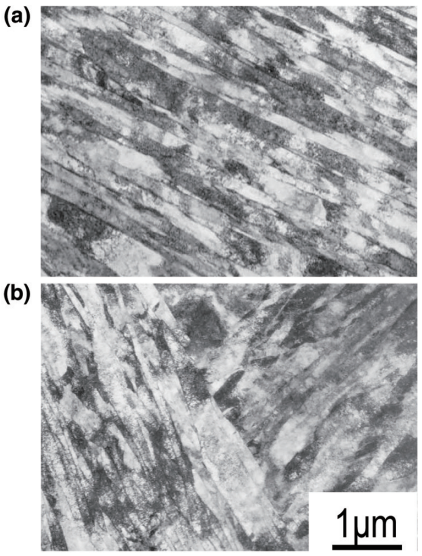

図6　3℃/sにて加熱，300s保持(a)および30℃/sで加熱，2s保持(b)後，冷却した組織（0.1C-10Ni-0.5Mo鋼）
Microstructures of 0.1C-10Ni-0.5Mo, (a) heating rate: 3˚C/s, holding: 300s, (b) heating rate: 30˚C/s, holding: 2s

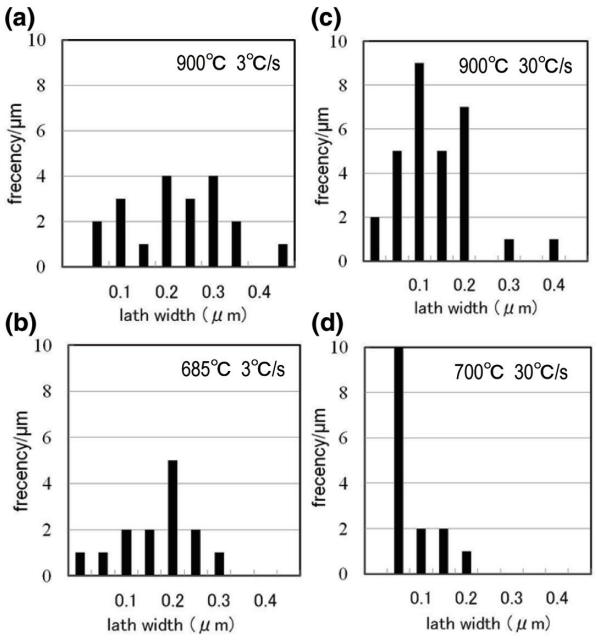

図7　3℃/sにて加熱，300s保持後，および30℃/sにて加熱，2s保持後に冷却した組織のラス厚さ
Comparison of lath width of microstructures ((a) (b) heating rate: 3˚C/s, holding: 300s and (c) (d) heating rate: 30˚C/s, holding: 2s)

はなく，徐々に生じていることがわかる。次に硬度に及ぼす 725℃での保持時間の影響を示す。2s 保持では硬度 420 ～ 440 であったが，300s 保持まで増加させることで硬度は 380 ～ 400 に低下している。その変化は加熱速度の時と同様，保持時間の増加とともに徐々に低下している。

次に硬度に及ぼす加熱温度の影響を示す（図9）。加熱速度は 3℃/s と 30℃/s であり，保持時間は前者では 300s，後者では 2s である（図 10）。3℃/s，300s 保持の場合は，A_{c3} 点（700℃近傍）以上で硬度は 380 とほぼ一定となる。しかし 30℃/s で加熱し 2s 保持の場合は，A_{c3} 点から 900℃までは硬度 420 でほぼ一定であり 3℃/s で加熱し 300s 保持した場合と A_{c3} 点と 1000℃の間でほぼ一定の硬度差を有するが，900℃以上で低下し，1000℃以上では 3℃/s，300s 保持の場合と同じ硬度になる。

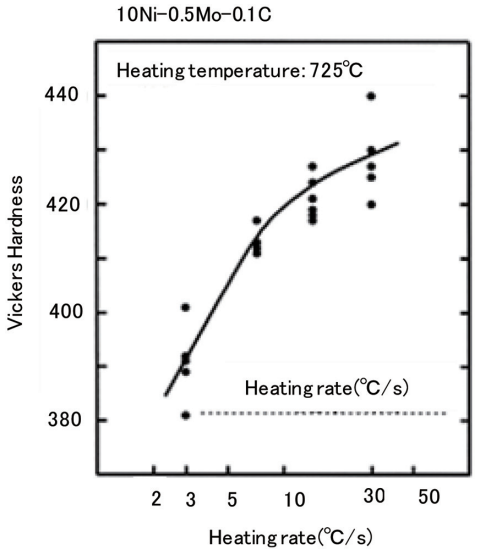

図8　725℃まで種々の加熱速度で加熱した後，冷却した組織の硬度
Effect of heating rate up to 725°C on the hardness of microstructure

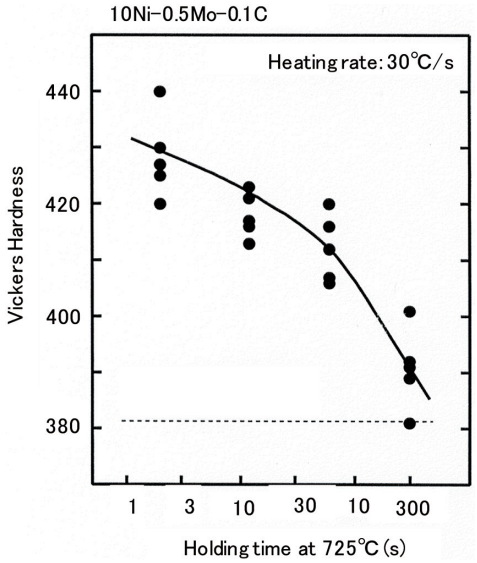

図9　725℃で種々の時間保持した後，冷却した組織の硬度
Effect of holding time at 725°C on the hardness of microstructure

熱間圧延し室温まで空冷後，加熱速度 3，30℃/s，加熱温度 900，1000，1100℃，保持時間 2，10，300s で処理した結果を表2に示す。空冷後，900℃で熱処理した場合を比較して，2s 保持から 300s 保持のいずれの時間後に，He ガス冷却をおこなっても硬度の上昇は見られなかった。また，3℃/s と 30℃/s で 900 ～ 1100℃の各温度に加熱し，各々 300s 保持後，2s 保持後に冷却した場合の硬度を比較したが，この場合も両者に差は見られなかった。

図 11 に Nb を含む 0.1C-0.5Mo 鋼に図 10 と同様の熱処理をおこなった場合の硬度を示す。この場合も図 10 と同じく，A_{c3} 点から 1000℃付近まで，3℃/s の場合に比べて 30℃/s の場合は一定の硬度差が生じており，1050℃に加熱することで両者の硬度はほぼ同じになる。

図 12 ～ 15 に，3℃/s で加熱し 300s 保持後に冷却したマルテンサイト組織と，30℃/s で加熱し 2s 保持後に冷却したマルテンサイト組織で析出物の相違を示す。

図 12 および図 13 に示すように 3℃/s で加熱し 300s 保持した組織では Nb(C,N) などの炭窒化物の析出はほとんど観察されなかった。一方，図 14 および図 15 に示すように 30℃/s で加熱し 2s 保持後に冷却した組織では Nb(C,N) の析

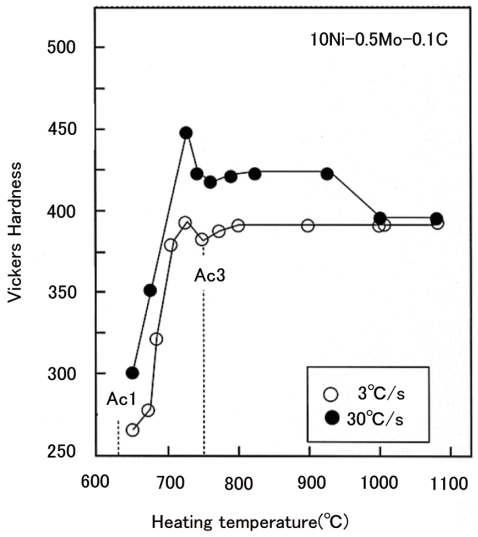

図 10　種々の温度まで 3℃/s，または 30℃/s にて加熱後，各々 300s，2s 保持後に冷却した組織の硬度
Effect of heating temperature on the hardness of microstructures (heating rate: 3°C/s or 30°C/s)

表2　中間熱処理を施した場合の硬度の変化
Hardness of microstructure applied additional heat treatment

	2s	10s	300s
3°C/s	402	395	397
30°C/s	400	396	392

	900°C	1000°C	1100°C
3°C/s	402	395	397
30°C/s	400	396	392

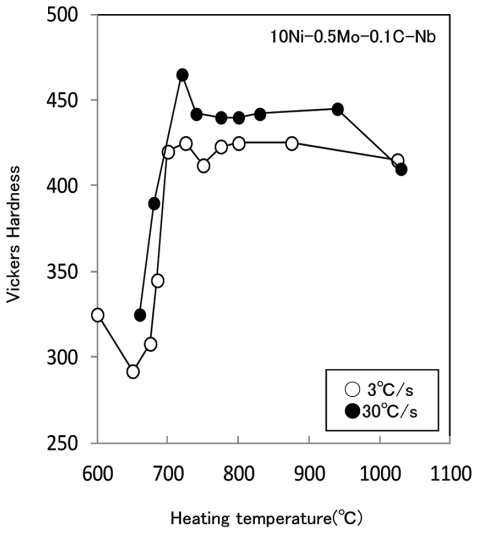

図 11　種々の温度まで 3℃/s，または 30℃/s にて加熱後，各々 300s，2s 保持後に冷却した組織の硬度
Effect of heating temperature on the hardness of microstructures (heating rate: 3˚C/s or 30˚C/s)

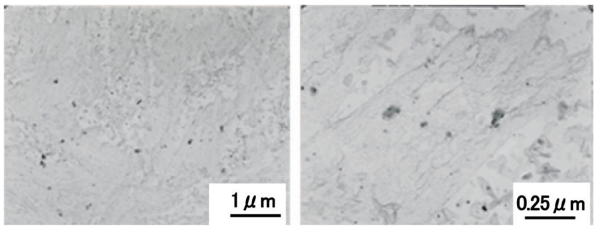

図 12　850℃まで 3℃/s にて加熱，300s 保持後，冷却した組織のレプリカ観察結果
Precipitate of the specimen heated at 3˚C/s up to 850˚C and holded for 300s

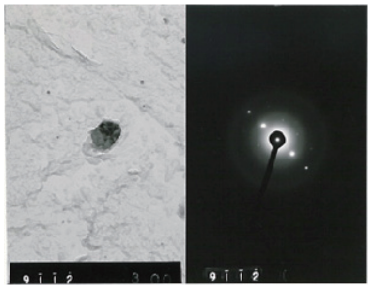

図 13　850℃まで 3℃/s にて加熱，300s 保持後，冷却した組織のレプリカ観察結果
Precipitate of the specimen heated at 3˚C/s up to 850˚C and holded for 300s

出が観察された。これらのことから，30℃/s で加熱し 2s 保持後に He ガス冷却したマルテンサイト組織には，加熱前に析出し未固溶の炭窒化物が焼入れ後にそのまま残ったものと思われる。

こうした MC 炭化物の固溶度を考えると，MoC 系炭化物の γ への固溶は 900℃以上であるとされている [13]。本報告において 30℃/s で加熱し 2s 保持後に冷却した硬度と 3℃/s で加熱し 300s 保持後に冷却した硬度を比較した場合，加熱温度が 900℃までは両者に一定の差があるのに対し，

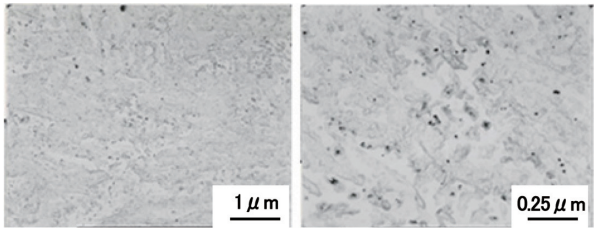

図 14　850℃まで 30℃/s にて加熱，2s 保持後，冷却した組織のレプリカ観察結果
Precipitate of the specimen heated at 30˚C/s up to 850˚C and holded for 2s

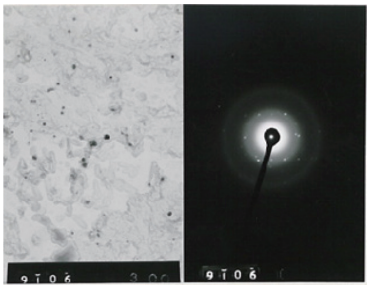

図 15　850℃まで 30℃/s にて加熱，2s 保持後，冷却した組織のレプリカ観察結果
Precipitate of the specimen heated at 30˚C/s up to 850˚C and holded for 2s

1000℃以上では両者の硬度がほぼ一致することと符合する。即ち，加熱前に Mo や Nb の微細炭窒化物が析出しており，これらが 30℃/s 加熱 2s 保持という熱処理において非平衡状態で存在したまま急冷されるため，こうした炭窒化物による析出強化と焼入れままのマルテンサイトによる強化が重畳したものと推察される。1000℃以上に加熱されることによってこれら炭窒化物は γ 中に溶解し析出強化能が消滅したものと考えられる。

低炭素低合金鋼では A_{c3} 点が本検討の鋼種よりも高く，γ 域への加熱によって炭窒化物の溶解が進行する為，非平衡状態での析出強化と焼入れままマルテンサイトによる強化が重畳する条件はごく限られると思われるが，A_{c3} 点の低下により両者の重畳が出現するものと推察される。

4. 結　　言

γ 域まで 3℃/s で加熱し 300s 保持した後，He ガス冷却した焼入れマルテンサイト組織では，従来知見通り硬度は C 量に依存し，Ni や Mo 等の添加量に依存しない。一方，30℃/s で加熱し 2s 保持後に He ガス急冷した焼入れマルテンサイト組織の硬度は前者の硬度よりも HV30 程度高くなった。またこの硬度は Ni や Mo 量の増加とともに高くなった。得られた組織はラスマルテンサイトであり，A_{c3} 点以上への 3℃/s，300s 保持と比較して旧 γ 粒径が微細になりその影響でマルテンサイト組織のパケットが微細になっているものの，ラス幅や転位密度の差は見られなかった。焼入れ組織の硬度は，加熱速度の低下，保持時間の長時間化により徐々に低下し，従来から知見されているマルテンサイ

トの硬度と一致するようになった。これらのことから，本報告で用いた供試材は A_{c3} 点が低いため，$\alpha \rightarrow \gamma$ への変態後も未固溶の微細析出物が存在し，焼入れマルテンサイトと析出強化の重畳が見られたものと考えられる。

参照文献

1) 田村今男，成吉幸雄，下岡貞正，中島雄二郎：鉄と鋼．64, 568 (1978)
2) 渡辺征一，邦武立郎：鉄と鋼．61，96 (1975)
3) Kimmins, S. T., Gooch, D. J.: Metal Sience. 17, 519 (1983)
4) Miyamoto, G., Usuki, H., Li, Z.-D., Furuhara, T.: Acta Materialia. 58, 4492 (2010)
5) Lacoude, M. et al.: Comt. Rend. Groupe 7. 259 (1858), 1117 (1964)
6) Kinde, I. N. et al.: Fiz. Metal. Metalloved. 21, 585 (1966)
7) 細見広次, 芦田善郎, 波戸浩, 石原和範:鉄と鋼．61, 1012 (1975)
8) 鈴木理，栗林一彦：CAMP ISIJ．5，1986 (1992)
9) 例えば　Krauss, G.: Hardenability Concepts with Applications to Steel. AIME. 1978, p. 235
10) Sato, K.: J. of Japan Inst. of Metal. 7, 363 (1968)
11) 稔野宗次：鉄鋼における変態と析出．日本金属学会，1968, p. 159
12) 例えば　牧正志：鉄鋼の組織制御 その原理と方法．内田老鶴圃，2015
13) 例えば　西沢泰二:日本金属学会会報．12 (6)，401-417 (1973)

藤原知哉　Kazuki FUJIWARA
先端技術研究所　基盤メタラジー研究部
上席主幹研究員　博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8　〒660-0891

河野佳織　Kaori KAWANO
先端技術研究所
基盤メタラジー研究部長　博士(工学)