中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し軟化抵抗に及ぼす Si, Cr, Mo の影響 *

寺本真也 **, 久保田学 **, 高橋 淳 **

Effect of Silicon, Chromium and Molybdenum on Resistance to Temper Softening of Medium-carbon Martensitic Steel

Shinya TERAMOTO, Manabu KUBOTA and Jun TAKAHASHI

The addition of alloy elements such as silicon, chromium and molybdenum is effective in the restraint of temper softening in martensitic steels. The martensitic steel containing such alloy elements is known to have excellent resistance to temper softening in low and high temperature tempering treatments. However, the effects of the compound addition and its mechanism have not yet been satisfactorily revealed. In this study, the effect silicon, chromium, and molybdenum on resistance to the temper softening of the medium-carbon martensitic steel was investigated. As a result, it is revealed that the temper softening resistance quantity is maximum at the tempering temperature 773 K in the martensitic steel containing silicon, chromium, and molybdenum; this is because of the miniaturization of cementite (θ) and clustering of $(\text{Cr, Mo, Mn})_2\text{C}$. Moreover, it is revealed to form this cluster at a tempering temperature lower than the temperature at which the alloy carbide usually precipitates (823 K-873 K).

Key Words : Resistance to temper softening, Cementite, Cluster, Medium-carbon martensitic steel, Silicon, Chromium, Molybdenum

1. 緒 言

弁ばねの高応力設計による軽量化は慣性質量を低減し、荷重を低減させる。荷重の低減はカム駆動の摩擦損失を減少させ、結果的には燃費向上へ寄与することができる¹⁾。弁ばねは内燃機関の吸排気弁を開閉するばねであり、1分間に数千回の繰返し荷重を受けるため耐疲労特性が求められる。弁ばねの疲労強度を向上するためには、鋼材の疲労強度を向上することが重要である。一般に鋼材の疲労強度を向上するには、鋼材の強度を向上することが有効である²⁾。高強度弁ばねでは更なる疲労強度向上のために窒化処理(673K-773K)し表面を硬化させる。その一方で、内部は窒化処理による長時間の焼戻し処理により強度が低下する。窒化ばねでは、この焼戻し軟化を抑制するために、Si-Cr オイルテンパー線 (SAE9254) をベースに C, Si, Cr の増量や V, Mo を添加した鋼材が使用されてきた^{3)~5)}。

マルテンサイトの焼戻し軟化抵抗に及ぼす合金元素の影響については、古くから多くの研究がある^{6)~8)}。例えば、Si は焼戻し温度 673K 以下で大きな焼戻し軟化抵抗を示す。これは Si 添加により Fe 炭化物の遷移 ($\varepsilon \rightarrow \theta$) が遅延するからと考えられている。Cr は焼戻し温度 673K ~ 773K

で大きな焼戻し軟化抵抗を示す。これは Fe 炭化物 θ 中に Cr が濃化し粗大化を抑制するからである。V や Mo は焼戻し温度 823K ~ 973K で大きな焼戻し軟化抵抗を示す。これは合金炭化物 (VC, Mo_2C) が析出するからである。また Si, Cr, Mo を同時に添加することで複合効果があり、低温及び高温焼戻しにおいて大きな焼戻し軟化抵抗を有することが報告されている⁹⁾。上述したように、窒化処理する高強度弁ばねに用いられる鋼材には多量の Si, Cr に加えて Mo を添加する。しかしながら、これら複合添加の向上効果とそのメカニズムは必ずしも明らかになっていない。

本研究では、これら複合添加による焼戻し軟化抵抗の向上効果を検証することを目的として、中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し軟化抵抗に及ぼす Si, Cr, Mo の添加の影響を調査した。

2. 実験方法

2.1 供試鋼と熱処理条件

供試鋼の化学成分を Table1 に示す。0.6mass% C-1Mn 鋼を基本組成として、Si を 2%, Cr を 1%, Mo を 0.5% 単独添加した鋼と Si, Cr, Mo を複合添加した鋼を準備した。これらの鋼は 10kg の真空溶解で溶製した。この鋼塊

を1523K以上に加熱した後、 ϕ 30mmまで熱間で鍛伸した。この棒鋼から ϕ 6mm、高さ30mmの円柱を切り出して試験片を作製した。これら試験片を1223K、1.8ksで加熱後油冷し、マルテンサイト組織を得た。その後473K～923Kの温度(50K間隔)で7.2ksの焼戻し処理を行い水冷した。

Table 1 Chemical composition of steels. (mass%)

No.	Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	N
1	Base	0.60	<0.01	1.00	0.001	0.003	<0.01	<0.01	0.0041
2	Si	0.61	1.97	1.01	0.002	0.002	<0.01	<0.01	0.0031
3	Cr	0.60	<0.01	1.02	0.002	0.002	1.00	<0.01	0.0037
4	Mo	0.59	<0.01	0.99	0.001	0.004	<0.01	0.51	0.0041
5	SiCr	0.60	1.97	1.00	0.002	0.002	1.00	<0.01	0.0035
6	SiMo	0.60	2.00	0.99	0.002	0.004	<0.01	0.51	0.0042
7	CrMo	0.60	<0.01	1.00	0.002	0.004	1.01	0.51	0.0042
8	SiCrMo	0.60	1.98	1.00	0.002	0.002	1.01	0.50	0.0034

2.2 硬さ測定

ピッカース硬度計を用いて、焼入れ又は焼戻し後の硬さを試験荷重98Nで測定した。

2.3 水素トラップ量の測定

最近の研究^{10)～12)}では、鋼材中に析出したV、Mo、Tiなどの微細な合金炭化物は環境からの水素をトラップさせる効果があり、この水素トラップ量は合金炭化物による析出強化量と良い相関関係があることが報告されている。そこで、焼戻し処理したサンプルの水素トラップ量を測定することにより鋼中の炭化物の析出挙動を推定した。試験片は熱間鍛伸した棒鋼から ϕ 7mm、高さ100mmの円柱を切り出して作製した。これら試験片を1223K、1.8ks加熱した後、油焼入れした。その後473K～923Kの温度で7.2ksの焼戻し処理を行い水冷した。水素チャージは3g/INH₄SCNを添加した3% NaCl水溶液中で0.2mA/cm²の電流密度で42hの陰極チャージを行った。その後、室温で96h放置してから、ガスクロマトグラフを用いて、昇温速度が100K/hの条件で水素量を測定した。本研究では鋼中に水素チャージして室温で96h放置後、鋼中に残った水素量を「水素トラップ量」として定義した。

2.4 透過電子顕微鏡による析出物観察

焼戻し処理した試料からFIB(集束イオンビーム; FB2100, Hitachi)を用いて透過電子顕微鏡(TEM)観察用試験片を作製した。その後、FIBによるダメージ層を除去するために低エネルギーイオンミリング装置(GentleMillHL, Hitachi)で観察面を研磨した。TEM観察にはJEOL社製JEM-2100Fを用い、加速電圧200kVにて観察及び分析を行った。炭化物の同定は制限視野電子回折図形の解析により行った。

2.5 3次元アトムプローブによる析出物観察

3次元アトムプローブ(3DAP)観察用の針試料は電解研磨法によって作製した。3DAP測定には、遅延ライン型位置検出器を搭載したエネルギー保障型3DAP装置(OxfordNanoScience)が用いられた。測定温度は

60K-80K、測定電圧は10kV-15kV、パルス比は20%とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 焼戻し軟化抵抗に及ぼす合金元素の影響

Fig.1 (a), (b) に中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し硬さの変化を示す。焼戻し軟化抵抗を定量的に示すパラメータとして合金元素添加材とBase材の硬度差 Δ HVを用いて、焼戻し軟化抵抗に及ぼす合金元素の作用を比較した。Fig.1 (c), (d) に各試料の Δ HVの焼戻し温度に対する変化を示す。過去の知見同様に、Siは673K以下の低温焼戻しで、Crは723K以上の高温焼戻しで軟化を顕著に抑制する。また773K～823KにMo添加による焼戻し軟化抵抗量の極大が認められる。これら3元素の複合添加は全ての焼戻し温度で最も大きな軟化抵抗となり、特に723K～873Kで焼戻し軟化抵抗量の極大となり、ばねの窒化処理温度(673K～773K)と重なる。これは窒化処理による焼戻し軟化を抑制するのに、Si、Cr、Moの複合添加材が有効であることがわかる。

3.2 水素トラップ量の測定

水素放出曲線は昇温途中で鋼材から放出された水素量を測定したものであり、水素が放出された温度域から水素を捕捉(トラップ)していた主たるサイト(例えば、格子欠陥、粒界や微細析出物)が推測でき、放出水素量(水素トラップ量)からトラップサイト量の大小が比較できる。Fig.2にSiCr材とSiCrMo材の水素トラップ量の焼戻し温度依存性を示す。SiCr材は673Kで、SiCrMo材は673Kと773Kで水素トラップ量のピークが認められる。焼戻し温度の上昇とともに水素トラップ量が増減する特異な現象は、焼戻しによる炭化物の析出、粗大化に対応することが知られており^{10)～12)}、Fig.2の水素トラップ量のピークは微細炭化物による水素トラップが起因していることが考えられる。Fig.3とFig.4にこれら水素トラップ量のピーク前後の水素放出曲線を示す。いずれも焼戻し温度の上昇とともに水素トラップ量が増える場合(例えば、Fig.3におけるSiCrの623K焼戻し材と673K焼戻し材)、水素放出ピーク温度は変化しないのに対して、焼戻し温度の上昇とともに水素トラップ量が減る場合(例えば、Fig.3におけるSiCrの673K焼戻し材と723K焼戻し材)、水素放出ピーク温度が低温側へシフトしている。前者の水素放出ピーク温度は425K～450K、後者の水素放出ピーク温度は400K前後であり、過去の文献^{10)～13)}から前者の主たる水素トラップサイトは微細炭化物で、後者は転位などの格子欠陥と推察される。Fig.2における673Kの水素トラップ量のピークはいずれの鋼種でも認められることから、Fe炭化物 ϵ に起因してトラップした水素であると考えられる。一方、Fig.2における773Kの水素トラップ量のピークはSiCrMo材のみで認められることから、Mo炭化物あるいはMo複炭化物に起因してトラップした水素であると考えられる。したがって、水素トラップ量の挙動からSiCrMoの673K焼戻し材ではFe炭化物 ϵ が析出し、773K焼戻し

Fig. 1 Effect of alloying elements on the hardness change of martensite tempered for 7.2 ks: (a) effect of each alloy element; (b) combined effect of alloying elements; (c) (d) resistance to softening by the addition of alloying elements tempering for 7.2 ks at each temperature; $\Delta HV = HV - HV_{Base}$.

Fig. 2 Effect of alloying elements on trapped hydrogen content.

Fig. 3 Hydrogen evolution curves of the specimens tempered at 673 K, 623 K and 723 K for the SiCr steel. The heating rate was 100 K/h.

Fig. 4 Hydrogen evolution curves of the specimens tempered (a) at 673 K, 623 K and 723 K, (b) at 773 K, 723 K and 873 K for the SiCrMo steel. The heating rate was 100 K/h.

材では Mo 炭化物あるいは Mo 複炭化物と Fe 炭化物 θ が析出していると推定した。

3.3 析出物の観察

TEM または 3DAP を用いて、鋼中の析出物を観察した。Fig.5 に SiCr の 673K 焼戻し材、Fig.6 に SiCrMo の 623K 焼戻し材の TEM 組織を示す。電子線回折図形の解析により、いずれも Fe 炭化物 ε が析出していることがわかる。観察された Fe 炭化物 ε はフェライトに対して、Jack が報告した方位関係¹⁴⁾に近い方位関係を有している。

Fig.7 に SiCr の 773K 焼戻し材、Fig.8 に SiCrMo の 773K 焼戻し材の 3DAP による元素マップを示す。SiCr 材では 15nm 超の球状セメンタイトが析出している。一方、SiCrMo 材では 5nm ～ 20nm の不定形状のセメンタイトが高密度に分散している。またセメンタイトの析出位置から離れた領域に、100 原子～1000 原子の C, Cr, Mo 及び Mn 原子から構成された $(\text{Cr,Mo,Mn})_2\text{C}$ のクラスタ又は析出物が観察される。ここで、本データをもってクラスタか析出物か判断できないため、クラスタ又は析出物と記載する。通常合金炭化物が析出する焼戻し温度は 823K ～ 873K であるのに対して、このクラスタ又は析出物はそれよりも低温で形成することがわかる。以上の結果から、SiCrMo 材の 773K における大きな焼戻し軟化抵抗は、微細なセメンタイトと $(\text{Cr,Mo,Mn})_2\text{C}$ のクラスタ又は析出物に由来すると考えられる。

4. 結 言

本研究では Si, Cr, Mo の単独ならびに複合添加した中炭素マルテンサイト鋼の焼戻し軟化抵抗について検討し、以下の結論を得た。

- (1) Si, Cr, Mo の複合添加鋼は、ばねの窒化処理温度である 673K ～ 773K で焼戻し軟化抵抗量が極大となる。これは窒化処理による焼戻し軟化を抑制するのに、Si, Cr, Mo の複合添加が有効であることがわかった。
- (2) Si, Cr, Mo の複合添加鋼の 773K における大きな焼戻し軟化抵抗は、微細分散したセメンタイトと通常合金炭化物が析出する温度 (823K ～ 873K) より低温で生成した $(\text{Cr,Mo,Mn})_2\text{C}$ のクラスタ又は析出物に由来すると考えられた。

参考文献

- 1) 寺床圭一郎, 特殊鋼, 62-4(2013), 28.
- 2) 村上敬宜, 高橋宏治, 高田昌幸, 鳥山寿之, 日本機械学会論文集(A編), 64-618(1998), 271.
- 3) 安田 茂, 中野 修, 伊澤佳伸, 近藤 覚, 小野田光芳, 鎗田 博, 子安善郎, 内田尚志, ばね論文集, 42(1997), 1.
- 4) 吉原 直, 黒田武司, 佐藤仁資, 茨木信彦, ばね論文集, 45(2000), 15.
- 5) 圧縮コイルばねのへたりに関する研究委員会, ばね論文集, 59(2014), 47.

Fig. 5 TEM images of carbides in the SiCr martensitic steel tempered at 673 K for 7.2 ks, (a) bright field image, (b) dark field image, (c) selected area diffraction pattern taken from (a), (d) corresponding key diagram to (c).

Fig. 6 TEM images of carbides in the SiCrMo martensitic steel tempered at 623 K for 7.2 ks, (a) bright field image, (b) dark field image, (c) selected area diffraction pattern taken from (a), (d) corresponding key diagram to (c).

Fig. 7 3D elemental maps of the SiCr steel tempered at 773 K for 7.2 ks. The box size is 34 nm×37 nm×52 nm.

(b) 25nm×27nm×30nm

Fig. 8 3D elemental maps of (a) the area where cementite is precipitated and (b) the area where cementite is not precipitated in the SiCrMo steel tempered at 773 K for 7.2 ks.

- 6) Bain, E.C. and Paxton, H.W., "Alloying elements in steel second edition", (1961), P.182, American Society for Metals.
- 7) Grange, R.A., Hribal, C.R. and Porter, L.F., Metallurgical Transactions, 8A(1977), 1775.
- 8) 古原 忠, 牧 正志, 材料とプロセス, 14(2001), 1114.
- 9) 木村勇次, 原 徹, 津崎兼彰, 材料とプロセス, 14(2001), 1307.
- 10) 土田武広, 原 徹, 津崎兼彰, 鉄と鋼, 88-11(2002), 771.
- 11) Wei Fu-Gao, Hara Toru, Tsuchida Takehiro and Tsuzaki Kaneaki, ISIJ International, 43-4(2003), 539.
- 12) 小坂 誠, 吉田 卓, 樽井敏三, 材料とプロセス, 17(2004), 1371.
- 13) Enomoto Masato, Hirakami Daisuke and Tarui Toshimi, Metallurgical and Materials Transactions A, 43(2012), 572.
- 14) Jack, K.H., Journal of the Iron and Steel Institute, 169(1951), 26.