



Title	低炭素焼入マルテンサイト鋼の再結晶に及ぼす固溶型MnSの影響
Author(s)	田海, 啓司; Taumi, Hiroshi; 伊藤, 洋一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 91-98
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42341
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_91-98.pdf



低炭素焼入マルテンサイト鋼の再結晶に及ぼす固溶型 MnS の影響

田海 啓司 伊藤 洋一 成田 敏夫

(平成4年9月18日受理)

The effect of Precipitated MnS on Recrystallization in Low Carbon Martensite Steel

Hiroshi TAUMI, Yoichi ITO and Toshio NARITA

(Received September 18, 1992)

Abstract

Primary recrystallization of the deformed martensite steel was studied with interest on the effect of precipitated MnS. In this study, specimens with or without precipitated MnS were prepared by solution heat-treatment. It was found by optical and transmission electron microscopic observations that the depletion area of sulfur in a cold worked matrix was recrystallized preferentially. It is, therefore, suggested that dissolved sulfur in the matrix was a more effective inhibitor for recrystallization.

1. 結 言

低炭素焼入マルテンサイト鋼は加工と加熱を組み合わせることにより鋼の結晶粒微細化を図ることができる有効な加工熱処理法¹⁾²⁾として注目されている。この焼入マルテンサイト鋼はマルテンサイト変態で高密度の転位³⁾⁴⁾($10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$)が導入されているにもかかわらず、長時間の焼鈍でもマクロ的な再結晶が期待できないという性質⁵⁾を有している。ところが、焼入マルテンサイト鋼は加工を加えると容易に再結晶可能⁵⁾となる。このことは、変態による高密度な転位に加えマルテンサイト鋼は加工によって剪断変形を受けその後の焼鈍によって転位の再配列が起こり転位セルやサブグレンの形成などにより粒界移動を伴う再結晶がもたらされると解釈できる。一方、鋼中の MnS は従来から多数の研究⁶⁻⁸⁾が主として珪素鋼を対象に望ましい集合組織を発達させる方法として展開されてきている。近年、同様なインヒビターが MnS から AlN, MnSe, BN, TiC へと対象が変わっているとはいえ、S は不純物元素として鋼中に常に存在し、Mn と反応し MnS 相を生成するので、鋼中におけるこれら MnS の存在を活用して有効利用を図るべきである。ところで、鋼中の MnS は鋼塊の凝固過程で偏析によって液相晶出する他に、冷却中に S の固溶度変化により固体析出する固溶型 MnS があり、前者の MnS は再結晶粒の抑制作用に対し性的に不適当⁹⁾である。そこで、本研究では、固溶型 MnS の析出量を制御した焼入マルテンサイト鋼に冷間圧延を加えて再結晶過程に対する固溶型 MnS の影響について検討した。

2. 実験方法

供試鋼は溶製後、均質化のため熱間鍛造された。化学組成 (mass %) は0.14% C, 0.02% Si, 0.35% Mn, 0.006% S, 0.023% Al, 0.017% P である。この鋼の一方は光顕サイズの多数の固溶型 MnS を含むマルテンサイト組織を得る目的で、1360°C で溶体化したのち徐冷却し、1050°C から氷水焼入された。以後これを A 試料と呼ぶ。他方は対比材であり、同じく溶体化後、MnS の析出が生じない温度、すなわち1200°C から氷水焼入した。これを B 試料と呼ぶ。なお、以上の熱処理はいずれも石英管内で約 10^{-3} Pa に真空引後カプセル封入して行った。これら両試料を室温で10~70%圧延した。圧延中に試料温度が上昇するのを防ぐため数パス毎に氷水中で冷却している。再結晶熱処理は400~700°C の範囲で保持時間を変えて行い、得られた試料を光学顕微鏡及び電子顕微鏡 (TEM-EDS) で組織観察した。光学顕微鏡観察は試料をピクリン酸飽和水溶液または3% ナイタル液で腐食して行った。電子顕微鏡組織はテスポール研磨装置 (研磨液 $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 19$) を用いて薄膜作成し加速電圧200Kv の透過型電子顕微鏡を用いて観察した。また同装置に付設したエネルギー分散型 X 線アナライザー (EDS) を使って析出物、マトリックスの同定、分析を試みた。マイクロビッカース硬度計で再結晶による軟化挙動も調べた。

3. 結果および考察

(1) 焼入れ組織と圧延組織について

厚さ約3mmの短冊状の試片を種々の温度から氷水中に急冷し焼入れ温度と硬度の関係を求めた。

その結果は図1に示される。図から明らかなように、硬度は1050°C以上の温度ではほぼ一定であり、A、B試料のマルテンサイト組織は共に最大硬さの状態にあることがわかる。

A試料、B試料の焼入れ組織の光顕写真をそれぞれ写真1(A)、(B)に示す。マトリックスは両方とも典型的なブロック粒界を有する低炭素マルテンサイト組織となっており、平均オーステナイト粒径は共におよそ250 μm である。A試料には写真1(A)に示すような方向性をもつ、ウイドマンステッテン状固溶型 MnS が平均300N/mm²の数密度で存在しており、それらの分散の状態は粒内、粒界にかかわらず均一である。一方、B試料には写真1(A)で見られたようなウイドマンステッテン状固溶型 MnS は存在していない。

次にA、B両試料の焼入れ状態における電顕組織写真をそれぞれ写真2(A)、(B)に示す。ともにマトリックスは薄板状ラスマルテンサイトから構成されており、加えて両写真には、変態による多数の微細な転位が観察される。写真2(A)の中央部に見られるおよそ長さ4 μm 、幅0.2 μm の短冊状の析出物は制限視野解析により、 α -MnS と同定された。一方、(B)のマトリックス内にも微細な針状析出物が分布しており、同じく制限視野解析をした結果、地鉄のスポットの他にA試料と同様 α -MnS の (200) 面のスポットが認められた。従ってこれら析出物は形態や大きさは

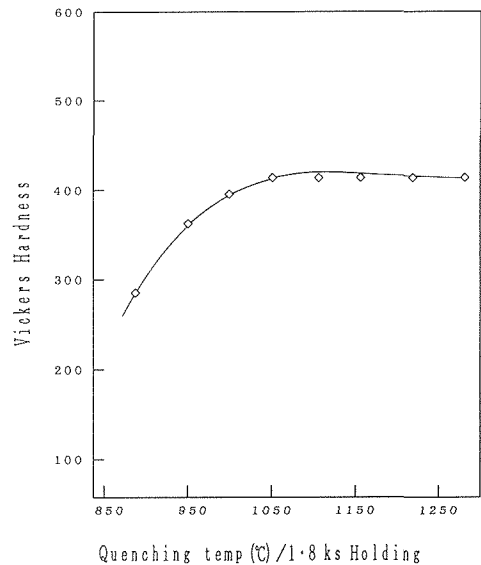


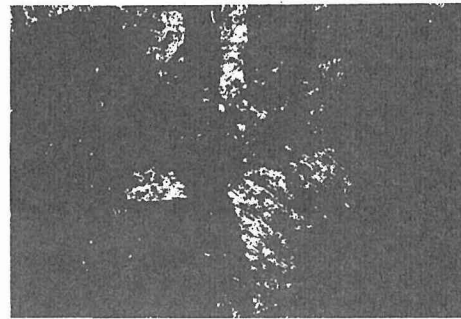
図1 焼入れ温度と硬度の関係

異なるものの同一結晶構造を持つ MnS¹⁰⁾¹¹⁾であることがわかる。A試料の短冊状 MnS が溶体化後の過程で析出したものであることは、その大きさから見ても明らかであるが、B試料の微細針状 MnS は1200°C からの氷水焼入れ時に析出したものと推測される。

写真3はB試料の30%圧延された電顕組織写真を示す。多数の微細な転位を含むラスマルテンサイト相が大きく乱されて変形帯を構成し、湾曲したラスマルテンサイト相を分断して導入されたすべり帯もしばしば明瞭に観察された。更に、ラス境界が不明確な領域も存在し、このような組織の乱れは、圧延率が高くなるほど、すなわち強加工になるほど大きく、すべり帯の導入生成頻度も高くなり、ラスの形態をとどめない領域が増加する結果となった。

(2) 軟化挙動について

再結晶による軟化挙動を調べるためA、B両試料(圧延率0, 10~70%)を400~700°Cで1.8ks時間焼鈍した。B試料における、圧延率0, 10, 70%の軟化曲線を代表例として図2に示した。As-rolledにおける硬度は圧延率0, 10, 70%の順で増加している。無圧延(焼入れまま)では温度増加に対し終始緩やかな減少だけが示されたのに対し、圧延加工された試料では温度上昇に伴って緩やかに硬度が減少した後、急激な軟化が起こっている。図2よりB試料の軟化開始、終了温度はそれぞれ圧延率10%では565, 610°C、圧延率70%では540, 570°Cと高圧延率の方が低く、圧延率10~70%の範囲における軟化挙動はこれら両曲線の間に入って



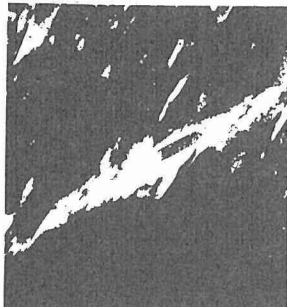
A 試料



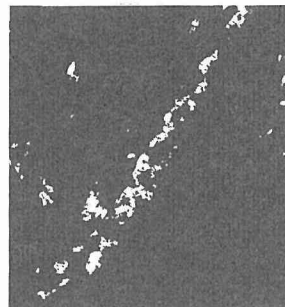
B 試料

200 μm

写真1 焼入れ組織(光顕観察)



A 試料



B 試料

2 μm

写真2 焼入れ組織(電顕観察)

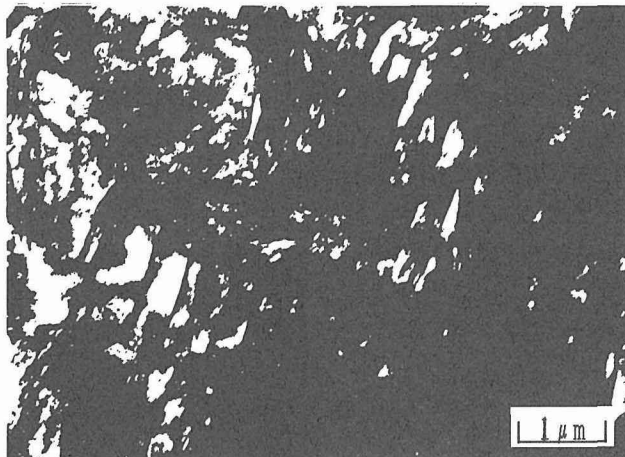


写真3 焼入鋼の30%圧延組織(電顕観察)

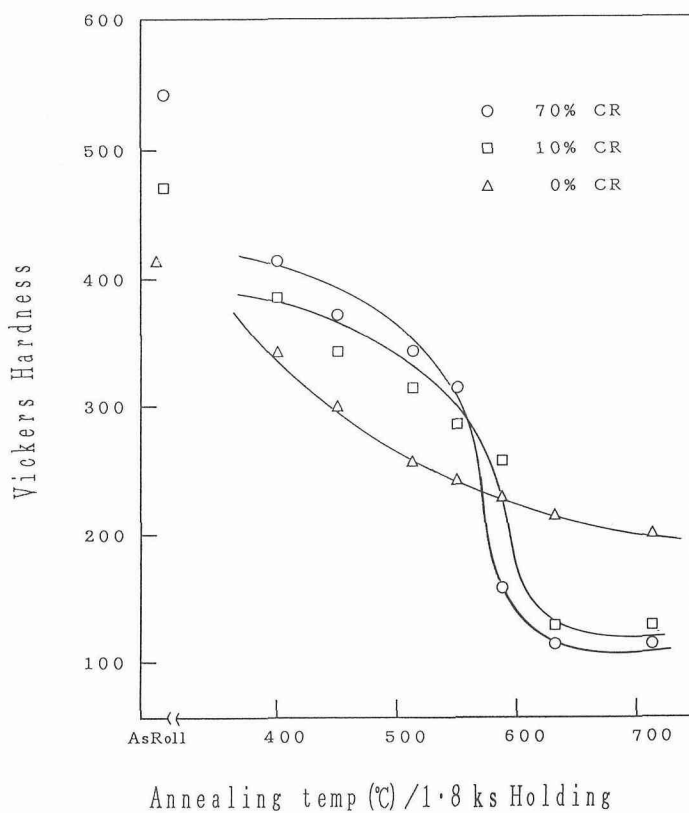


図2 B試料の軟化曲線

推移し、結果として、比較的加工率依存性が乏しい軟化曲線となった。A試料の軟化曲線の傾向は無圧延、圧延材のいずれもについてもB試料と同様であるが、B試料に比べそれぞれの加工率で、軟化開始、終了温度が50~70°C低くなる傾向を示した。次に再結晶初期の挙動を調べるため上記の軟化曲線を参考にして、30%圧延率を加えたA、B試料の焼鈍温度を580°C一定とし、保持時間を3 ksまで変化させた場合の再結晶フェライト粒数並びにA試料における固溶型 MnS 数を顕微鏡下で測定した結果を図3に示した。図3より、A試料はB試料よりもフェライト再結晶粒は細かく、再結晶開始に要する時間は短くなることが示される。すなわち再結晶核生成サイトの数がA試料がB試料より多いことを示唆する結果になった。圧延直後および焼鈍過程における固溶型 MnS 数の測定に際しては組織の乱れのため MnS の識別は難しく光学顕微鏡光路にフィルター装着することによって識別を可能とした。焼入ままの組織では300N/mm²であった固溶型 MnS 数が、圧延加工直後には200N/mm²まで減少していたが、これは識別困難による数え落としが原因であろう。焼鈍開始と共に MnS の数密度は急激に減少し、1 ksでは80N/mm²、1.2ksではさらにその半分まで減少する。このように、光顕サイズの固溶型 MnS が恒温保持中に数密度を減少する実験結果は従来報告されたことはなく非常に興味ある現象である。

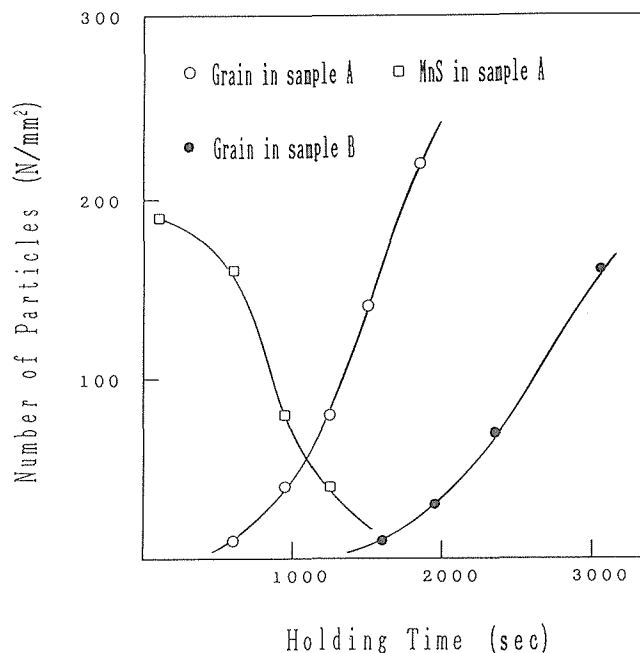
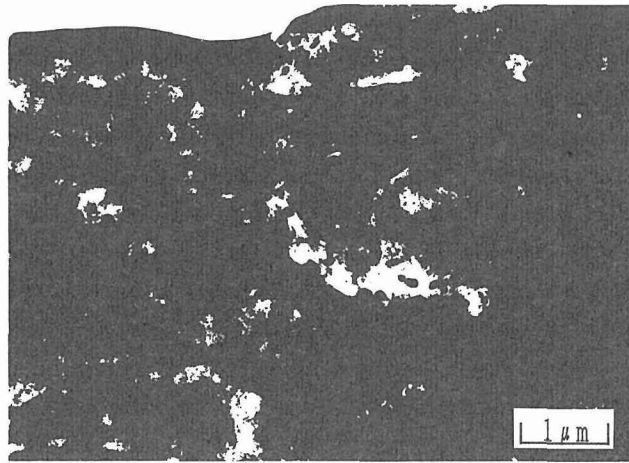


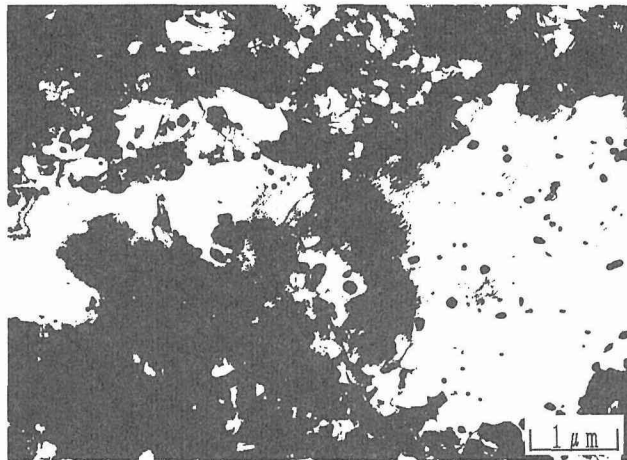
図3 A、B試料の保持時間とフェライト再結晶粒数並びにA試料の保持時間と固溶型 MnS 数の関係

(3) 再結晶組織について

図3より580°Cにおける恒温保持中にフェライト再結晶粒の核生成・成長挙動にA、B試料に差異がみられたので、それらの検討のため電顕組織観察を行った。30%圧延したA試料を580°Cで、1.2ks保持した時の組織写真を写真4(1)に示す。核生成・成長初期の再結晶粒を示しており、ラスマルテンサイト内にいくつかの再結晶粒が存在する。また成長初期の再結晶粒はサブグレンの



(1) 580°C-1.2ks



(2) 580°C-1.8ks

写真4 30%圧延焼入鋼の焼鈍組織(電顕観察)

合体によって形成したと思われる形状や、小さなサブグレनが密集している場所に多くみられる。再結晶粒の形状はラスの方向に沿って細長く伸びており、大部分はラス方向に成長していることから、再結晶の核生成・成長領域は結晶粒界などに限定されず、加工によって導入されたすべり帯が核生成サイトとなるため再結晶粒の分布は広範囲にわたることがわかる。写真4(2)に示した保持時間が1.8ks経過した試料の電顕観察写真では再結晶粒が急速に成長し、未再結晶部分も明瞭に識別でき、再結晶フェライトは転位密度の高い隣接粒を食って成長する様子が見られている。一方、再結晶を開始した粒内には粒状炭化物の析出が観察される。再結晶フェライト領域では粒内、粒界を問わず粒状炭化物が析出、成長していることが観察される。

先に記述したようにB試料は、A試料よりも再結晶による軟化開始温度が50~70°C高く、また同一温度においても図3にみられるように再結晶に長時間を要する。この理由としてまず考えられるのは両試料におけるMnsの分布密度の違いである。A試料のMnSは光顕でも観察できる大きさを持つが、それだけに分布は粗となる。一方、B試料のそれは微細なため、定量的な数密度

の測定はできなかったが分布は明らかに密である。高密度に分布した析出物が転位の移動を妨げ、再結晶を遅らせることは良く知られた現象であり、この密度の違いが両試料の再結晶挙動に違いを生じた第一の理由である。しかし、EDSで再結晶部と未再結晶部の固溶S濃度を分析した結果は固溶Sが関与した第二の理由の存在を示唆した。写真4(2)が示すように未再結晶領域には転位網と絡んだ状態の微細MnSが存在するが、再結晶フェライトの粒内や粒界には全く観察されない。これは焼入れ時には存在したMnSがフェライトに固溶¹¹⁾¹²⁾した可能性があり、従ってそこでは固溶S濃度が高いと考えたが、EDS分析の結果はこの予想に反して再結晶フェライトではSがほとんど検出されず、逆に転位の密な未再結晶領域から供試材の分析値よりも幾分高い0.01~0.05mass%の値が得られた。微量なため定量的には疑問もあるが、未再結晶領域の方がS濃度が高い傾向は明らかである。この結果はB試料の微細なMnSが溶解し未再結晶領域に偏析する可能性を示唆する非常に興味深い現象である。ところで、A、B両試料を比べたとき、A試料は徐冷によって十分にMnSを析出させており、従って再結晶熱処理における固溶S濃度が低いと考えられる。一方、B試料は前者よりも高温から焼入れており析出が不十分であるだけ固溶S濃度が高いと推測される。もし、S原子が転位に固着しその動きを妨げるならば、固溶Sの多いB試料の方で再結晶の遅滞効果は顕著になるはずであり、上述のMnS密度の影響に対する付随的な役割をはたしていると推測された。以上の検討より、低炭素鋼焼入マルテンサイトの再結晶挙動は固溶型MnSの分布密度の相違で著しい影響を生じることが判明した。

4. 結 論

低炭素焼入マルテンサイト鋼の再結晶過程に及ぼす固溶型MnSの影響を検討するため、光顕サイズの固溶型MnSおよび電顕サイズのそれを含む二種類の試料が用意され、硬度測定、組織観察等を行って、次の結論を得た。

- (1) 光顕サイズの固溶型MnSを含む試料は電顕サイズの微細な固溶型MnSを含む試料より再結晶による軟化の開始、および終了の温度がいずれも50~70°C低くなった。
- (2) 再結晶の核生成領域はラスマルテンサイト相が圧延によるすべり変形を受けた部分であったが、そこでは固溶S濃度も低く、固溶型MnSもほとんど存在しないS欠乏域であることが判明した。

終わりに、本実験で使用した鋼材の提供ならびに試料の分析をしていただいた(株)日本製鋼所室蘭製作所と電子顕微鏡の使用に際し大変お世話になった北大工学部超高圧研究室の皆様へ深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Baily D. J and Stevenson. R: Met. Trans, 10A (1979) p47
- 2) Baily D. J, Stevenson. R and Thomas. G: Met. Trans, 10A (1979) p57
- 3) Speich. G. R: AIME 245 (1969) p2553
- 4) Norstrom. L-A: Metal. Sci 10 (1976) p429
- 5) Tokizane. M, Matumura. N, Maki. T and Tamura. N: Metall. Trans 13A (1982) p1379
- 6) Ainslie. N. G and Seybolt. A. V: JISI 194 (1960) p341
- 7) Fielder. H. C: AIME 239 (1967) p260
- 8) Wriedt. H. A: Met. Trans, 7A (1976) p711

- 9) 松原嘉市：鉄と鋼 51 (1965) p2220
- 10) 小泉真一 菊池 毅 板東誠志郎：鉄と鋼 66 (1980) p1123
- 11) 田海啓司 長崎隆吉 松原嘉市：鉄と鋼 73 (1987) p159
- 12) Baird, J. B and Arrowsmith, J. M: JISI 240 (1966) p204