



入門講座

鉄を知る-4

鉄の相変態と熱処理

三島良直

Yoshinao Mishima

東京工業大学 大学院総合理工学研究科
材料物理科学専攻 教授

Fundamentals on Phase Transformation and Heat Treatment of Ferrous Alloys

1 はじめに

工業材料として最も重要であり、また我々の身の回りの金属製品のほとんどを占めていると言っても過言でない鉄鋼材料には炭素鋼、合金鋼、ステンレス鋼、工具鋼、耐熱鋼、鋳鋼など、多くの種類がありそれらが適材適所に用いられている。強度や延性をはじめとする機械的性質、耐熱性、耐腐食性などの性質は鋼の成分と熱処理によって用途に応じて調整される。特に熱処理によって制御される組織の多彩さ、すなわち得られる機械的特性の多彩さは他の金属・合金をはるかに凌ぎ、これが資源的に豊富なため材料として安価であるばかりでなくリサイクル性においても問題が少ないこととあいまって鉄鋼材料が広範な分野で使用される理由である。

本稿は鉄鋼材料の熱処理と組織についてその基礎を平易に解説することを目的とする。熱処理は鉄鋼材料の最も基本となる鉄-炭素合金において起こるいくつかの相変態を利用して組織制御を行うことがその主たる目的であるため、まず鉄-炭素合金の平衡状態図に現れる原子拡散によって起こる相変態と、焼入れのような急冷により拡散を伴わないで起こる相変態について理解し、これらを利用した組織制御を行うための熱処理の原理を学ぼう。



2 鉄-炭素合金の平衡状態図と相変態

2.1 鉄-セメンタイト(Fe_3C) 2元系平衡状態図

実用されている構造用あるいは機械構造用の鉄鋼材料は通常種々の合金元素を含有し、その組成に応じて強さと靱性の組み合わせを得るための熱処理を行っている。しかし、基本的には加熱する、あるいは冷却するという熱処理の際に利用する相変態や析出、それによって得られる組織調整に関する基本的な考え方は鉄-炭素2元合金に対するそれ

とほぼ同等と考えて良い。したがってまず鉄-炭素2元系平衡状態図、あるいはもっと実用的な鉄- Fe_3C 2元系状態図を理解しよう。図1に示す後者の状態図¹⁾は、純鉄と鉄-炭素2元系状態図で純鉄に炭素を加えていったときに鉄の1次固溶体の次に現れる中間相のセメンタイトと呼ばれる鉄の炭化物(Fe_3C 、 θ 相)との間の状態図であって、セメンタイトを純物質と考えた場合の鉄との2元系状態図ということになる。図中点線で示すのが純鉄と炭素の最も安定な状態であるグラファイトとの間の2元状態図における相境界である。炭素量が1%以下の炭素鋼の熱処理を考える際には実線の鉄- Fe_3C 2元系状態図を考えればよいことが理解できるであろう。このような組成範囲の鉄-炭素合金(炭素鋼)とこれに種々の合金元素を加えた合金を「鋼」と

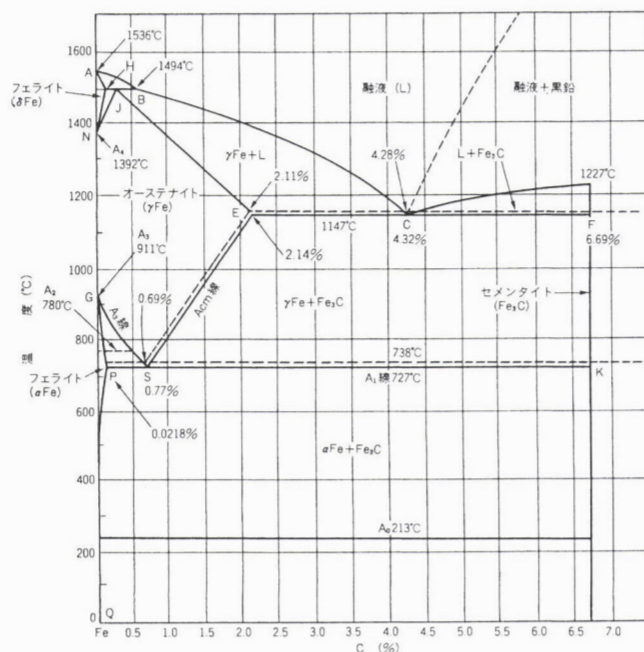


図1 鉄-セメンタイト2元系平衡状態図¹⁾
(点線: 鉄-炭素(黒鉛)系)

呼ぶ。

まずこの鉄-Fe₃C状態図(鉄-炭素系に比べて準安定系と呼ぶ)を読み取ろう。左端縦軸の純鉄は融点が1536℃であるがそれ以下の910℃と1392℃に固相の結晶構造が変化する同素変態があり、910℃以下で体心立方晶(bcc)、それ以上1392℃までは面心立方晶(fcc)、それ以上融点までは再び体心立方晶となる。それぞれの結晶構造に対して炭素は侵入型に固溶し、1次固溶体を形成している。それらは低温側から、 α フェライト、 γ オーステナイト、そして δ フェライトと呼ばれる。 α フェライトに対する炭素の最大固溶量は727℃で0.02mass%にすぎないため図ではその存在域は見にくく、これを拡大した図2²⁾を参照して欲しい。これに対して γ オーステナイトは炭素を最大2.14mass%固溶し、その存在域は非常に広い。炭素鋼のオーステナイトは高温領域でのみ存在するが、本稿の終節で述べるようにMn、Niなどが多く固溶した鋼では室温においてもオーステナイトが安定となる。 δ フェライトは図の左上から読み取れるように炭素を最大0.1mass%固溶する。なお、炭素の原子半径は鉄に比べて小さいので、鉄中では α フェライト、 γ オーステナイトいずれの場合でも炭素は鉄原子の結晶格子のすき間、つまり侵入型位置を占めて固溶しているのが特徴である(侵入型固溶体)。鉄中での侵入型元素としてはCの他にN、O、Hなどがある。それ以外のSi、Mn、Niなどのほとんどの合金元素は結晶格子中の鉄原子に置換した形、つまり置換型位置を占めて固溶する(置換型固溶体)。

次に一見複雑なこの状態図を、状態図の基本系に分割して眺めてみよう。まず、低炭素側、1494℃には包晶変態があり、液相と δ フェライトから γ オーステナイトが生成す

るのがわかる。次に炭素量2.14mass%以上の1147℃には液相が γ オーステナイトとセメンタイトに分離する共晶変態があり、また炭素量0.02mass%以上の727℃においては γ オーステナイトが α フェライトとセメンタイトに分解する共析反応があることが理解できる。実用鋼の組織にとって平衡状態図上に表れる重要な相はオーステナイト(γ)、炭素の固溶限が0.02mass%と小さいため純鉄側の910℃以下の非常に狭い領域にあるフェライト(α)、そして炭化物セメンタイト(θ)であり、また重要な相変態は、以上述べた3つのうち $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ の共析変態である。鋼の共析変態温度はA₁温度と呼ばれる。またこの共析変態をパーライト変態と呼び、炭素量0.77mass%を共析組成と呼ぶ。

これ以下の炭素量の鋼は亜共析鋼、共析組成以上約2.0% Cまでの高炭素鋼を過共析鋼という。亜共析鋼がオーステナイト単相となるのは図中のA₃線以上であり、A₃温度は炭素量増加とともに低下し、またA₁温度とA₃温度の間においてはオーステナイトとフェライトの2相共存である。強さと粘さを兼ね備えることの必要な構造用鋼は、炭素鋼でも合金鋼でもほとんどすべて亜共析鋼である。一方、過共析鋼はA_{cm}線以上でオーステナイト単相となり、A_{cm}温度は炭素量の増加とともに上昇する。A₁温度とA_{cm}温度の間ではオーステナイトとセメンタイトの2相が共存する。硬さや耐磨耗性を重視する工具鋼などには過共析鋼も多く用いられる。

2.2 標準組織とその生成過程

炭素鋼をオーステナイト状態(A₃、あるいはA_{cm}温度以上)から徐冷(たとえば空冷)して、平衡状態図にほぼ従って形成した組織を標準組織という。図1の平衡状態図と比較しながら標準組織を理解しよう。図3に炭素量の異なる種々の鋼の標準組織を示す³⁾。ほぼ共析組成の鋼(共析鋼)(b)は全面が共析変態によって形成したパーライト組織である。パーライト組織はフェライトとセメンタイトが交互に層状をなしている。亜共析鋼(a)はA₃とA₁温度の間でオーステナイトから生じたフェライト(白い部分)相とA₁(共析)変態で生成したパーライト(黒い部分)からなっている。このフェライトを初析フェライトと呼ぶ。なお、この写真では倍率が低いためパーライトのしま模様が現出していないが、この部分を高倍率で観察すれば(b)と同じ組織を呈している。当然ではあるが(a)の組成から(b)の共析組成までの亜共析鋼ではC量が増すほどパーライト量が増加する。過共析鋼(c)では、A_{cm}とA₁温度の間で元のオーステナイト粒界に沿って生成した網目状のセメンタイト相とパーライトからなっている。このセメンタイトを初析セメンタイトと呼ぶ。このように標準組織は初析フェライト相、

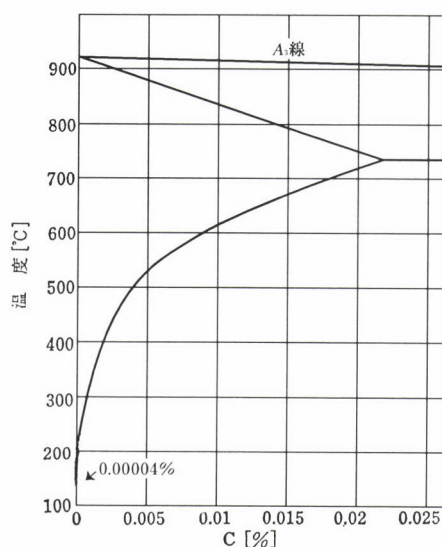


図2 α フェライトに対する炭素の固溶限²⁾

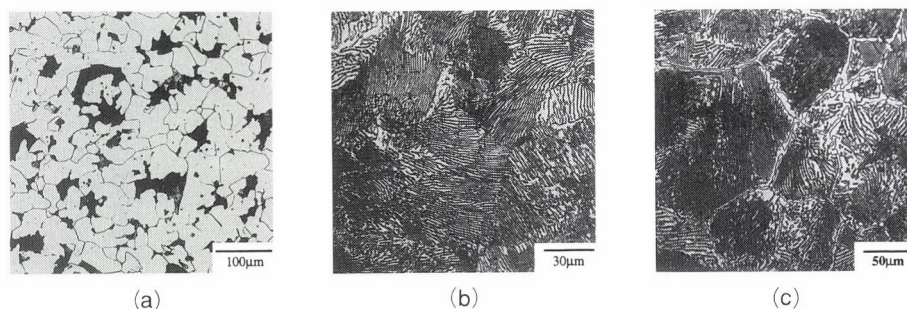


図3 鋼の標準組織³⁾：(a)0.25mass%C炭素鋼(亜共析鋼)を900°Cで1時間加熱後炉冷、(b)0.79mass%C炭素鋼(ほぼ共析鋼)を850°Cで1時間加熱後炉冷、(c)1.25mass%C炭素鋼(過共析鋼)を950°Cで1時間加熱後炉冷

初析セメンタイト相、パーライトからなるが、パーライトは組織につけられた名称であって、相ではないことを確認しよう。すなわちパーライト組織はフェライトとセメンタイトの2つの相からなっている。よって炭素量の変化により図3のように室温での組織が大きく変化しても、それを構成している相はいずれの場合も平衡状態図が示すようにフェライトとセメンタイトの2相からなっているわけであり、例えば亜共析鋼においてははこの法則によって決まる両相の存在比は(初析フェライト+パーライト中のフェライト)：(パーライト中のセメンタイト)となっているはずである。

なお、図1の状態図は炭素鋼にNi、Cr、Mnなどの合金元素を加えると A_1 、 A_3 点やフェライト、オーステナイトへの炭素の固溶限などが変化する。このことは非常に重要であり、鋼の熱処理では合金元素添加の効果を最大限に利用する。

2.3 マルテンサイト変態

図1の鉄-セメンタイト系2元状態図で出現する固相は、純鉄の δ フェライト(体心立方晶)、オーステナイト(面心立方晶)、 α フェライト(体心立方晶)であって、これらはすべて純鉄の同素変態に基づいて状態図中に存在すること、またセメンタイトは鉄と炭素からなる中間相であることはすでに述べた。これらの相のうち δ フェライトを除く実用材料の組織で重要な各相は温度の上げ下げやそれぞれの温度での保持、すなわち熱処理によって原子拡散を通じて状態変化を遂げる。

ここで鉄鋼材料に現れる相として、今までに一度も現れず、かつ最も重要なものに登場してもらわねばならない。それがマルテンサイトと呼ばれる相(しばしば組織としても呼ばれる)である。マルテンサイト相は鉄-セメンタイト系状態図において高温で安定な鉄と炭素の1次固溶体であるオーステナイトを急冷して得られる相であって、すなわち平衡状態図には現れないマルテンサイト変態と呼ばれる相変態によって生じる相である。この変態の最大の特徴は、

fccのオーステナイトが急冷されることにより原子の拡散をとまわずに無拡散で結晶構造をbccに変えるというものである。マルテンサイトはその生成機構が異なるものの、基本的には α フェライトと同様bcc構造のため α' という記号が付されることが多い。マルテンサイト変態のメカニズムについてここで触れる余裕はないが、1)これにともなって非常に多くの格子欠陥が結晶中に導入されると同時に、2)本来低温相 α フェライト中には炭素が0.02mass%しか固溶できないのにオーステナイト中で固溶していた炭素が急冷によりbcc結晶内に強制的に固溶させられた状態となり、このため α' マルテンサイト相は正確にはbccではなくbct(体心正方晶)結晶構造となることが非常に重要である。これら2つが焼入後の鋼のマルテンサイトが著しく硬い事の原因となるが、同時にその後の加熱、すなわち焼戻しにより強制的に固溶させられていた炭素が炭化物として析出し、平衡状態図の記述どおりフェライトとセメンタイトの2相共存状態となる過程において、強度の低下と延性の発現が起こり、鋼を必要な機械的性質に調質できる原理となっているのである。これについては第4章で詳しく触れる。なおマルテンサイトは非平衡な相と定義できるがその内部組織は炭素量、あるいは合金元素によって変化するためマルテンサイト組織と呼ばれることも多い。これについては次章で触れる。

3 等温変態と連続冷却変態

すでに述べたように2元系平衡状態図が述べているのは、ある組成の合金をある温度で十分に長時間おくとその合金の状態が单相、2相共存のいずれであるかの情報、また存在する相の種類とその存在比率である。では、初めの状態(組成と温度)を規定し、次にある温度に瞬時に到達させたとしてその合金は時間の経過とともにどのように平衡状態に移行するのであろうか。その情報を得るには等温変態線図(TTT線図)が必要となる。また、初めの状態を規定し、そこからある温度まで種々の速度で冷却したときには

どのような相変態が起こるかを知らるためには連続冷却変態線図(CCT線図)が必要となる。

3.1 等温変態線図

いま高温でオーステナイト γ 単相となる鉄-炭素合金を共析変態温度より低い温度に急冷し、そこで保持すると平衡状態図から最終的にフェライトとセメンタイトの2相組織となることはわかる。このときどのように変態が進行するかを等温保持時間に対して表したものを等温変態線図(Time Temperature Transformation Diagram: TTT図、あるいはIsothermal Transformation Diagram: IT図)と呼ぶ。

この例を885°Cでオーステナイト域に保持した(オーステナイト化という)後に種々の温度で等温変態させた共析鋼(0.77mass% C)について図4に示す^{1,4,6)}。なお、オーステナイト化した後、これを A_3 温度以下まで冷却した時にfccの結晶構造を保ったままの、すなわち過冷却された状態をしばしば過冷オーステナイトと呼ぶことに留意しよう。図4の等温変態線図上にはまずおよそ550°Cに頂点のあるC型の曲線が2本描かれており、これは $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ の共析変態のそれぞれ始まりと終わりを示している。C曲線の最も短時間側に位置する頂点部分をノーズ(鼻)と呼び、この温度で共析変態が最も早く進行することになる。また、ノーズ温度より低い温度での共析変態の結果生じる組織は図3の鋼の標準組織に見られるようなパーライトとは異なり、その指紋状の特徴が明瞭でなくなる。すなわち、原子拡散をともなう共析変態によって生じるパーライト組織は変態温度が高温ほど粗く、低いほど細かい組織となる。さらに過冷オーステナイトの変態温度を低くし、次に述べる M_s 温度と呼ばれる温度に近づくとき過冷オーステナイトからのフェラ

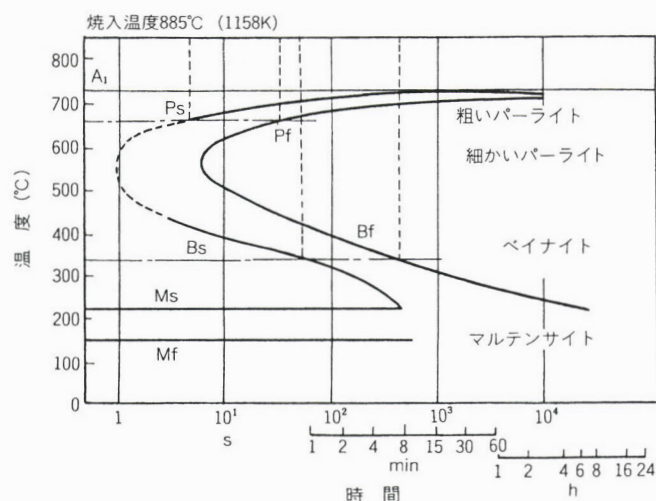


図4 885°Cでオーステナイト化後に等温変態した共析鋼の等温変態線図^{1,4,6)}

イトの生成様式が変化し、ベイナイトと呼ばれる組織となる。これは原子拡散をともなう共析変態と前章で述べた無拡散変態であるマルテンサイト変態の中間型の変態によって生じる組織であり、組織中のセメンタイトの形状により上部ベイナイトと下部ベイナイトに区別される。これら2つのベイナイト組織は光学顕微鏡では区別できず、また一般的には次に示すマルテンサイト組織と類似しているといえる。

220°C付近と150°C付近には時間に依存しない2本の直線が存在する。これが無拡散変態であるマルテンサイト変態の開始温度(M_s)と終了温度(M_f)である。マルテンサイト変態は前章で述べたように平衡状態図には表れない相変態であって、その光学顕微鏡組織は共析鋼やそれより炭素量の多い高炭素鋼と0.1~0.3mass%程度の低炭素鋼では異なり、その例を図5に示しておく³⁾。マルテンサイト変態にともなっては、非常に多くの格子欠陥が結晶中に導入される。一般に低炭素鋼のマルテンサイトは高密度の転位を含むが、炭素量が多くなるほど双晶が多くなる。前者を転位型マルテンサイト、後者を双晶型マルテンサイトと呼ぶ。ここで結晶の塑性変形を担うのが転位の運動であるすべり、あるいは双晶であることを思い出すと、マルテンサイト変態は原子の拡散ではなく結晶格子の塑性変形によるものであることが推察できる。なお、マルテンサイト変態は無拡散変態であるために変態が起こるか、起こらないか、また変態がどのくらい進行したかは焼入れる温度だけに依存するためその開始と終了温度は時間軸に平行な直線で表されるのである。

炭素鋼の組成が共析組成からずれた場合には、前節で述べたように亜共析鋼では初析フェライトの、過共析鋼では初析セメンタイトが生成するプロセスが共析変態温度より高い温度で起こることになる。図6には亜共析鋼の等温変態線図の例を示す⁵⁾。共析変態に対するC-曲線の高温側が A_1 温度に漸近するのは共析鋼と同じであるが、初析フェライトの生成に対する曲線の高温側はその鋼の A_3 温度に漸

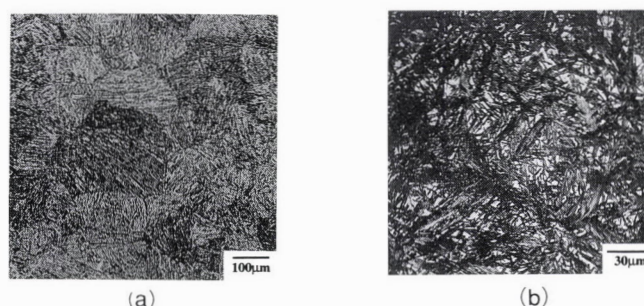


図5 a)低炭素鋼(0.3mass%C)と、b)高炭素鋼(1.2mass%C)マルテンサイトの光学顕微鏡写真(1100°Cでオーステナイト化後水冷)³⁾

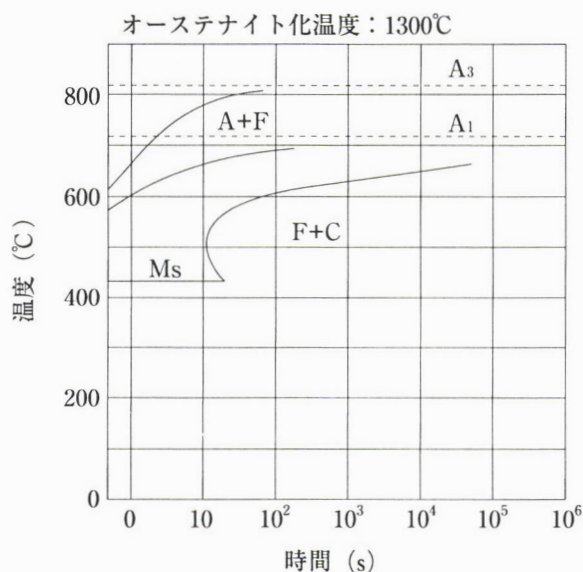


図6 亜共析鋼(0.17mass%C、0.72mass%Mn)の等温変態曲線図(オーステナイト化温度1300°C)⁵⁾。Aはオーステナイト、Fはフェライト、Cはセメンタイトを意味しC曲線の高温側の生成物(F+C)はパーライト、低温側はベイナイトである。

近することを確認しよう。さらにこれらのC曲線の変態開始曲線は共析鋼と比べて短時間側に位置すること、すなわち炭素量が低いほど拡散変態の開始時間が短時間側に移行することにも着目しよう。また M_s (M_f)温度は共析鋼に比べて高いこと、すなわち炭素量が低いほどそれらが高くなることも読みとろう。

次に炭素鋼に合金元素が加わり、いわゆる合金鋼となった場合の等温変態線図の特徴を述べておく。図7はその例で炭素量が0.42mass%の亜共析鋼にNiやMnなど1~2mass%ずつ入った構造用鋼(米国規格AISI4340鋼)の等温変態図である^{5,6)}。まず気がつくのはC曲線が2つ存在しその間にある温度範囲でオーステナイトが長時間安定な湾(オーステナイトベイと呼ぶ)が存在することである。ここで高温側のC曲線が共析(パーライト)変態に対応し、低温側がベイナイト変態に対応する。すなわち、炭素鋼では一つのC曲線で表された2つの相変態が温度軸に対して2つに分離することになる。これが多くの合金鋼の等温変態線図の特徴である。合金鋼の M_s 温度については第4章4.2節で述べる。

最後に一つ注意点を述べておく。等温変態線図におけるC曲線は拡散によって起こる相変態の時間的進行具合を示すものである。したがって同じ温度でも、もし原子拡散が速くなるような状況があると、当然変態の進行は速くなる。一般に合金の結晶粒界においては粒内に比べて拡散が速く、したがって拡散によって起こる変態の核発生はしばしば粒界で起こる。すなわち結晶粒度の異なる材料を比べたときには結晶粒が小さいほど総粒界面積は大きく、同じ温

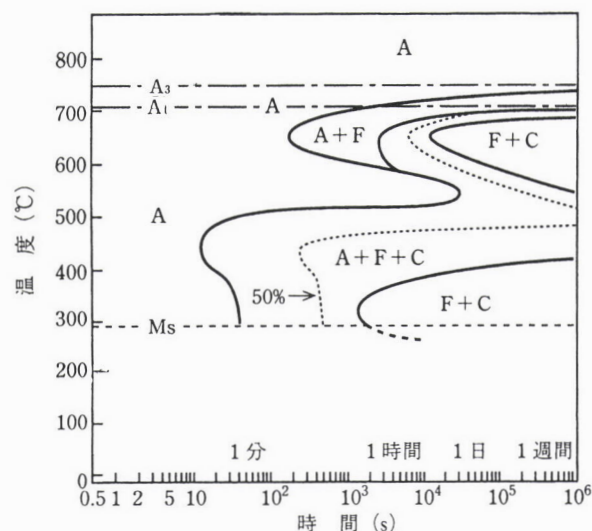


図7 840°Cでオーステナイト化した0.42C-0.78Mn-1.79Ni-0.80Cr-0.33Mo鋼(AISI 4340鋼、組成はmass%)の等温変態線図^{5,6)}。Aはオーステナイト、Fはフェライト、Cはセメンタイトを意味し高温側C曲線の生成物(F+C)はパーライト、低温側C曲線の生成物(F+C)はベイナイトである。

度で拡散が速く起こると言って良い。等温変態させる材料の結晶粒径はその前のオーステナイト域での加熱の際に決定され、その温度が高いほど未変態のオーステナイトの結晶粒は大きくなる。すなわち等温変態線図においてはそれを作製した実験条件としてオーステナイト域での加熱温度、あるいは結晶粒を規定する必要がある。なお、図6の等温変態線図のオーステナイト化温度は1300°Cであり、この炭素量に対応する A_3 温度よりかなり高い。すなわちこの図はオーステナイト化温度を低く選ぶとさらに短時間側へシフトすると予想できる。

3.2 連続冷却変態図

等温変態は技術的にそのやり方を考えると工業的に歓迎される熱処理法ではない。これより現実的なのは連続冷却であって、水焼入れ、油焼入れ、空冷、炉冷などがすべてこれに該当する。もし冷却のみにより材料の組織制御が来るとすれば、後に述べる焼入・焼戻しのような2段階の処理が不要となり、製造工程が簡略化する。一方で熱処理する部材の厚みが大きいと表面部と中心部で冷却速度が異なるために組織が不均一になるという「質量効果」として知られる問題に注意しなければいけない。鋼の連続冷却変態線図(Continuous Cooling Transformation Diagram: CCT図)を共析鋼について示すと図8のようになる^{1,4,6)}。なお、ここではそれ以上の温度での相変態が存在しないことから冷却曲線の開始を A_1 温度に取っている。図中点線で示した等温変態図(図4に相当)におけるノーズ温度

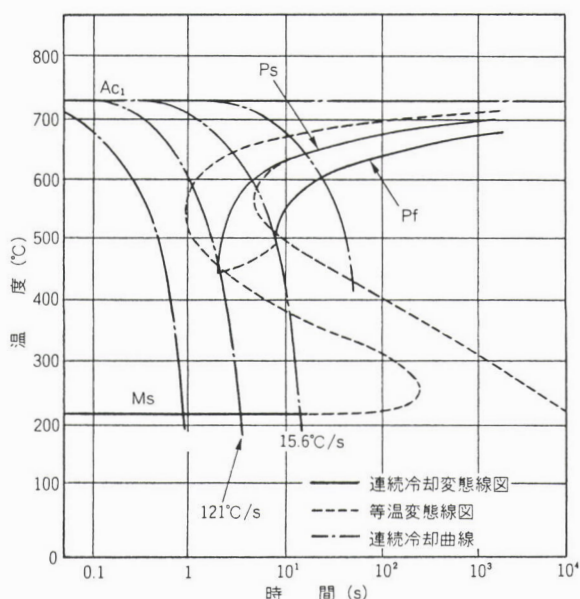


図8 共析鋼の連続冷却曲線の例。図中 P_s と P_f は共析変態の開始点と終了点を示す^{1,4,6)}。

付近以上のC曲線の一部が少し右下にシフトした形で存在することがまず第一の特徴であり、次に等温変態ではノーズ温度以下で起こるベイナイト変態が起こらないことも特徴である。

この図からは2つの臨界冷却速度を読み取ることが出来る。一つはそれより速ければ等温変態曲線に全く触れなくなる臨界冷却速度(121°C/s)であり、もう一つはその冷却速度より遅ければC曲線で表される変態(ここでは $\gamma \rightarrow \alpha + \theta$ 共析変態)が完結するという冷却速度(15.6°C/s)である。前者は鉄鋼材料を焼入れてマルテンサイトとしたい場合の、「これよりは速く冷却しなければ」あるいは「(部材の中心部の冷却速度を考えると)これより薄い板(あるいは細い棒)でなければ」という条件を与えるものである。後者は逆に部材全体を拡散変態によって生じる組織にしたい場合の、「(部材の表面の冷却速度を考えると)これより遅く冷却しなければ」という条件を与えられるものである。前者に対する臨界冷却速度が遅いほど焼入れしやすくなるという意味で「焼入れ性が高い」材料ということになる。さらに興味深い点は2つの臨界冷却速度の間の冷却をした場合に得られる組織である。この場合拡散変態が開始する条件は満たしているが、終了する条件を満たしておらず、オーステナイトの共析変態が完了しないうちに M_s 温度を通過することになる。すなわちこの条件を満たす速度で冷却した鋼はパーライト中にマルテンサイト相が残存、分散した組織になるのである。

このことを合金鋼において積極的に利用するとまさに多彩な組織が得られる。すでに述べたように合金鋼の等温変

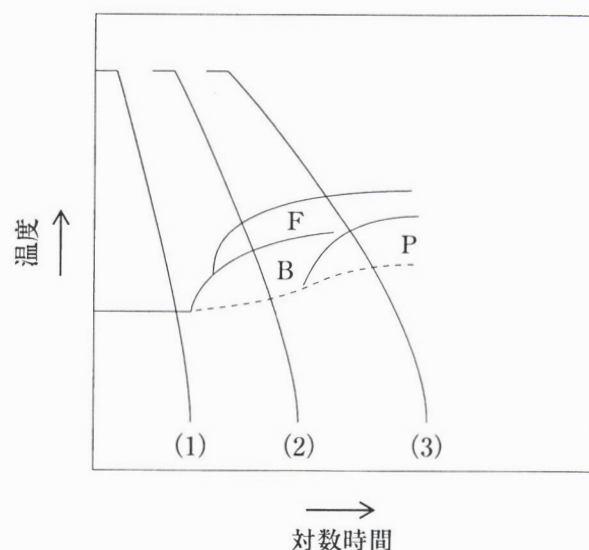


図9 亜共析合金鋼の連続冷却線図の模式図

図中Fは初析フェライトの生成、Pはパーライト(共析)変態、Bはベイナイト変態、Mはマルテンサイト変態による組織形成を示し、冷却曲線(1)によりマルテンサイト組織が、(2)により(フェライト+ベイナイト+マルテンサイト)、(3)によれば(フェライト+パーライト)あるいは(フェライト+パーライト+マルテンサイト)組織が得られることを示す。

態図に特徴的なことはベイナイト変態のC曲線がパーライト変態のものと分離して存在することであり、このことは連続冷却変態線図にも反映される。図9に模式的に示す連続冷却変態線図は亜共析合金鋼のものである。ここでオーステナイトの冷却によって出現するのはマルテンサイト相(M)、初析フェライト相(F)、パーライト(P)、ベイナイト(B)であり、図中に示したような数種で冷却することにより、M、(F+B+M)、(F+P)、そして(F+P+M)などの組織を選ぶことができるのである。このような手法が現在鉄鋼材料の製造工程において巧みに利用されているのである。

4 鉄鋼材料の焼入れと焼戻し

鉄鋼材料をその熱処理法から分類すると調質鋼と非調質鋼に分けることができる。非調質鋼は基本的には前章で述べたように連続冷却熱処理を主体としてフェライトやパーライト組織の調整によって所定の性質を得ようとするものであり、焼入れをとみなわないことから一般に溶接性がよい。これに対して調質鋼は「焼入・焼戻鋼」ともいわれ、基本的には前章で述べた2つの臨界冷却速度の内の100%マルテンサイト組織を得るための限界より速い冷却速度、すなわち「焼きが入る」冷却を施した後に焼戻しと呼ばれる加熱の際に起こる組織変化を利用して強さと延性・靱性の組み合わせを調整するものである。ここでは調質鋼におけ

る焼入・焼戻処理について解説する。

4.1 焼入マルテンサイトの性質

鉄鋼材料の熱処理において利用する相変態のうちで最も重要なものの一つが γ オーステナイト $\rightarrow\alpha$ フェライト変態であるが、高温で安定なオーステナイトを常温あるいはそれ以下に焼入れることによってこの変態が γ オーステナイト $\rightarrow\alpha'$ マルテンサイトの形態をとることはすでに述べた。この過冷オーステナイトのマルテンサイト変態に特徴的なことが、1) 変態が拡散ではなく、無拡散変態で起こるため変態にともなって原子空孔や転位、双晶など多くの結晶欠陥が導入されることもすでに述べたがさらに、2) 原子の長距離拡散をとまなわないため、平衡状態図上で炭素はフェライト中にわずかししか固溶しないにもかかわらず、オーステナイト中に固溶した炭素のほぼ全量が強制的にマルテンサイト中に固溶する(過飽和固溶体となる)ことが重要であり、これら2つの相乗作用により炭素鋼あるいは炭素を含む低・中合金鋼の焼入マルテンサイトが著しく高い強度を示すのである。

図10に炭素鋼の焼入最高硬さと炭素量の関係を示すが、一般に炭素含有量の高い鋼ほど焼入硬さが高いことがわかる²⁾。ここで最高硬さとは焼入れによってマルテンサイト組織が100%得られたときの硬さであって、図は冷却速度(焼入方法)の違いにより得られるマルテンサイト量が異なる場合の焼入組織の硬さの炭素濃度依存性を示してある。すなわち、上述の2)の理由からマルテンサイトに過飽和に固溶する炭素量が多いほど硬さが高くなることになるが、さらに重要なことはこのとき1)の条件も同時に満たされる、すなわちマルテンサイト中の格子欠陥密度も鋼の炭素含有量とともに増加するのである。これについては次に述べる。

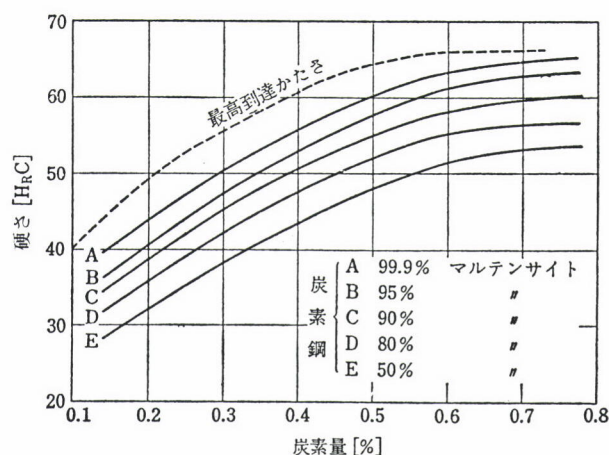


図10 炭素鋼の焼入マルテンサイトの生成量と硬さの炭素濃度依存性²⁾

4.2 合金元素のマルテンサイト変態温度におよぼす影響

マルテンサイトの強度を支配する上記2つの因子と重要な関連をもつのが炭素鋼のマルテンサイト変態開始温度(M_s)と終了温度(M_f)である。すでに述べたように $\gamma\rightarrow\alpha'$ 変態は拡散をとまなわずに起こるため、変態は冷却中の M_s で始まり M_f で終わりその過程は時間に依存しない。したがって、鋼の M_s 温度が高いほど(このとき同時に M_f も高くなる)マルテンサイトは冷却中の高い温度域で生成することになる。このときマルテンサイトは引続き冷却過程で高温にさらされることになり、無拡散変態によって生成するマルテンサイトが含有する高密度の格子欠陥が原子拡散によって消滅する機会が多くなり、したがって常温まで冷却した状態での欠陥密度が結果的に低くなることになる。この現象は冷却速度が遅い場合により顕著になることは明かであろう。図11に炭素鋼における M_s 、 M_f 温度と炭素含有量の関係を示すが、炭素量の増加とともにこれらの温度が低下する状況がわかる⁶⁾。すなわち、図10に示した焼入マルテンサイトの硬さが炭素含有量の増加とともに上昇する理由として過飽和炭素量の増加に加えて M_s 温度の低下にともなう格子欠陥密度の増加という因子が含まれることが重要である。

鋼に合金元素を添加する場合の M_s 、 M_f 温度におよぼす影響はこの観点から重要である。一般に合金元素はオーステナイト安定化元素とフェライト安定化元素に区別され前者は M_s 、 M_f 温度を低下させる。図12に合金元素の M_s 温度に及ぼす影響をまとめて示す⁷⁾。(注：この図では純鉄のマルテンサイト変態開始温度を720℃としている。これは極低炭素鋼の M_s 温度測定結果を詳細に検討し、その外挿値として得られた結果である。炭素の微量添加によって M_s 温度は急激に減少した後、炭素濃度の増加と共にこれよりゆるやかに減少する。したがって、図11のような実用炭素鋼における M_s 温度の炭素濃度依存性においては純鉄における値

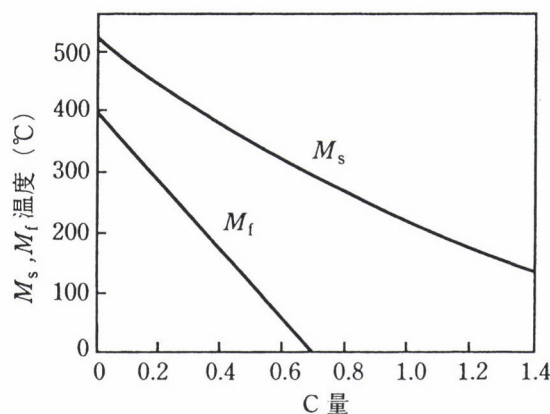


図11 炭素鋼の M_s ならびに M_f 温度の炭素濃度依存性⁶⁾

を550°Cとして示す。これは後に示す合金鋼の M_s 温度を表す実験式においても該当する。)すなわち、図11のように M_s 温度を低下させる炭素はそれ自体オーステナイト安定化元素であり、他に顕著に M_s 温度を下げる元素としてはNi、Mnなどが挙げられる。一方、CoやAlなどはその逆の働きをする元素であり、 M_s 温度はこれらの効果を合わせた形として次式のような経験式が得られている(各元素濃度は重量%)¹⁾。

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 550 - 361 \times (\% \text{C}) - 39 \times (\% \text{Mn}) - 35 \times (\% \text{V}) \\ - 20 \times (\% \text{Cr}) - 17 \times (\% \text{Ni}) - 10 \times (\% \text{Cu}) \\ - 5 \times (\% \text{Mo} + \% \text{W}) + 15 \times (\% \text{Co}) + 30 \times (\% \text{Al})$$

M_s 温度を下げることによってより格子欠陥密度の高いマルテンサイトが得られるが、一方 M_f 温度も低下することから焼入れによって組織を100%マルテンサイトとすることが原理的に難しくなる。すなわち、 M_f 温度が常温以下になると通常の水焼入れではマルテンサイト変態が終了せず、未変態のオーステナイトが一部常温まで凍結されてしまう。これを残留オーステナイトと呼ぶ。実際には鋼の M_f 温度が室温以上であっても、局部的に合金元素が偏析しているような部分で M_f 温度が室温以下となっていて残留

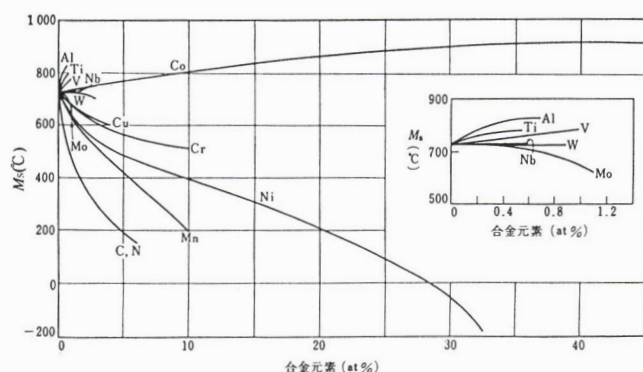


図12 純鉄の M_s 点に及ぼす合金元素添加の影響⁷⁾

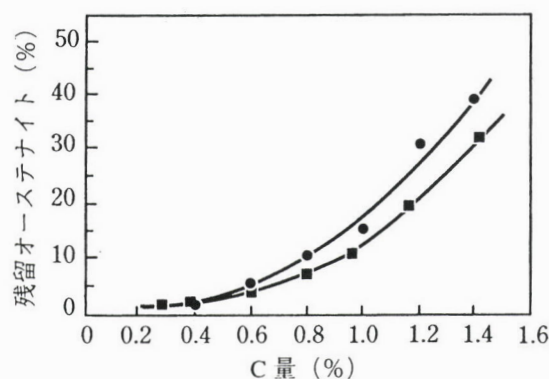


図13 炭素鋼の焼入れ後に存在する残留オーステナイト量と炭素濃度との関係⁶⁾

オーステナイトが生成することもある。図13に炭素鋼における鋼中の炭素量と焼入れ後の残留オーステナイト量を示す⁶⁾。図11で M_f 温度が室温付近まで低下するのは炭素量0.6%あたりであるが、図13ではこれより低い炭素量でも残留オーステナイトが数%存在することがわかる。鋼中の残留オーステナイトは通常マルテンサイト結晶粒(低炭素鋼ではラスと呼ばれる細長い粒、高炭素鋼では双晶境界等)境界にフィルム状に存在する。オーステナイトはマルテンサイトに比べて軟らかく、このような形態で安定に存在する場合には、脆性な焼入マルテンサイトの靱性を改善する場合がある。逆にその後の焼戻しによって炭化物に変態し、脆化の原因となることもあり、その功罪については一概にはいえない。残留オーステナイト量を極力減らし、組織を完全なマルテンサイトとするためには、鋼を M_f 温度より十分に低い温度に焼入れればよく、例えば焼入れ後すぐに液体窒素温度にまで冷やす方法がとられる。これがサブゼロ処理と呼ばれるものである。

4.3 鋼の焼戻過程と諸性質の変化

前節で述べた理由により、炭素鋼の焼入マルテンサイトは高い強度を有するが、その強度に反比例して延性や靱性には乏しい。さらに焼入れたままのマルテンサイトには変態応力や熱応力による残留応力も存在する。したがって、実用的には焼入マルテンサイトはそのまま用いられることは稀であり、焼戻処理が行われる。焼戻しにともなって鋼におこる変化は図14に示すように一般に第1過程から第4過程にわけられる⁶⁾。まず焼入れマルテンサイトを150°C位の温度まで加熱すると過飽和に固溶した炭素が炭化物として析出し、これにともないマルテンサイト中の炭素固溶量は減少する。このとき析出する炭化物は準安定相であって、いくつかのものが報告されているが、一般には準安定 ϵ 相(Fe_2C 、最密六方晶)が安定析出相であるセメントイト(Fe_3C 、正方晶)に先だって析出するとされている。第2過程は200~300°Cで起こる残留オーステナイトの分解過程を指す。前にも触れたが、残留オーステナイトは合金組成で決まる M_f 温度からはその存在が予測できないような場合

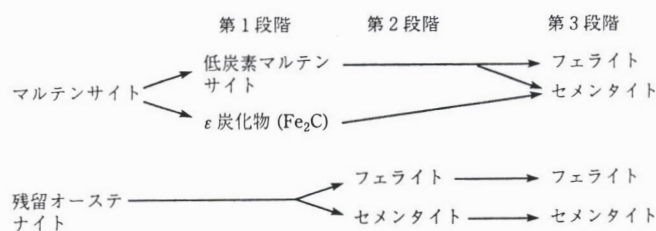


図14 鋼の焼戻過程⁶⁾

でも、局所的に存在し、これが加熱によって平衡状態図どおりフェライトとセメンタイトに分解する。もちろんこの第2過程は残留オーステナイトが存在しない鋼や合金元素の影響などで過冷オーステナイト相がこの程度の温度まで安定な場合には起こらない。第3過程は準安定炭化物 ϵ 相の溶解と安定相のセメンタイト相の析出に対応する。セメンタイト相の析出によりマルテンサイトの炭素量はさらに減るが、この段階では母相のマルテンサイトの転位密度はまだかなり高い。この過程からが焼入マルテンサイトの強度低下をもたらしつつも延性を付与する重要な過程であり、共析鋼で約250°C近辺より開始する。第3過程以後は析出セメンタイトは粗大化、凝集し、次第に球状化していくが同時にマルテンサイトも転位などの格子欠陥のない平衡状態図どおりのフェライトと同じ性質となる。この時の組織の例を図15に示すが³⁾、図5の焼入マルテンサイト組織とは全く異なっている。以上述べたような鋼の焼戻過程は本質的には炭素鋼の場合も合金鋼の場合も同様である。

このような焼戻しの過程は第2過程までの低温焼戻しとそれ以後の高温焼戻しに区別して考えることが出来る。低温焼戻しは ϵ 炭化物の析出をともなうものの目的としては急冷焼入れによって生じる残留応力の緩和が第1であって、この段階では依然として高い硬さと耐磨耗性を備えている。一方、高温焼戻しにおいては残留オーステナイトも分解し、焼戻しの主たる目的はセメンタイト相の析出状態を調整することによる強度と靱性の組み合わせに関する調整である。特に第4過程では図15のように析出セメンタイト相は粗大化、球状化し、また母相もマルテンサイトとしての特徴を失い延性に富むフェライトとなるため著しく靱性に優れた状態となる。

炭素鋼を焼戻した場合の引張諸性質の変化を0.4%C鋼について図16に示す^{2,6)}。まず200~250°Cまでの焼戻しで特徴的なのは、低温焼戻しによる弾性限の向上、ならびに降伏応力の増加であって、これらは微細な ϵ 炭化物の析出によると考えてよい。しかしこの間では延性に関する性質は

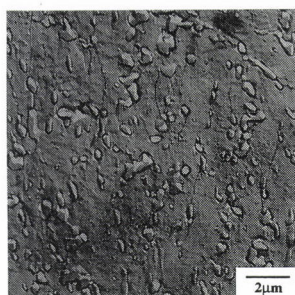


図15 焼戻しの第4過程における(フェライト+セメンタイト)組織³⁾

非常に低く本質的には脆性である。250~300°C以上の高温焼戻しでは、降伏応力ならびに引張り強さの低下とこれにともなう伸び、絞りの増加が特徴である。多くの実用材料はこの段階の焼戻しによって必要とする強度と延性の組み合わせを得る。ここで注意を要することとして、300~575°C程度の温度範囲では衝撃靱性を著しく低下する「焼戻脆性」の現象が起こる場合があり、この温度範囲の焼戻しを避けるため実用的な高温焼戻しの温度範囲はおおよそ600°C以上とされてきた。しかし、これらの温度での焼戻しにともなう脆化のうちおよそ400°C以上で起こる脆化の原因が製鉄後の鋼に含まれる不純物元素であるP、Sn、Asなどが粒界に偏析することによって起こることが明らかとなり、また近年の製鋼技術の著しい進歩により、これら不純物元素を極度に低減した鋼(超清浄鋼)を作る技術が確立したことから近年では焼戻脆化に関する気配りの必要性は減少した。

焼戻しの第3過程以降は析出セメンタイト相の分散状態のコントロールによる強度と延性、靱性の組み合わせの調整と言える。このとき強度を決定する因子は主として、1)母相マルテンサイトの強度、2)セメンタイト相による析出・分散強化である。この段階ではマルテンサイト自体の強度は炭化物の析出による固溶炭素量の減少と熱的な回復による転位密度の減少といずれも低下する状況であり、実際焼戻しの進行にともなって著しく軟化する。一方、これに対してセメンタイトの析出は本質的には強度にとってプラスの効果を与えるものであるが、この母相の軟化の程度のは

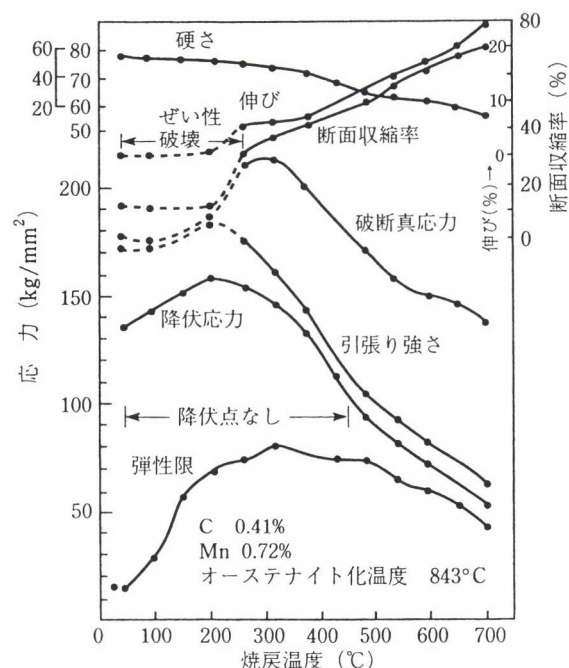


図16 0.4mass%炭素鋼の焼戻しにともなう種々の機械的性質の変化^{2,6)}。焼戻時間は各温度で1時間である。

うがはるかに大きいために鋼の強度は低下するのである。なお、析出相であるセメンタイトははじめ針状であるが、第3過程の後期以降でその形態が粗大化により球状となるまでは光学顕微鏡のオーダーでは確認することができない。

4.4 鉄鋼材料の2次硬化

炭素鋼に合金元素を添加すると一般に焼戻しによる鋼の軟化を遅らせる。これは鋼中の炭素の拡散速度がほとんどの合金元素によって遅くなるためであって、すなわちセメンタイトなどの炭化物が析出、粗大化する過程が遅くなることによる。しかし焼戻しによる機械的性質の変化の傾向は図16と同様であり、構造用低、中合金鋼における合金元素の役割はむしろ焼入性の向上、あるいは溶接性向上のために炭素量を軽減しつつ強度レベルを維持または向上させることにあると言ってよい。ここで中、高合金鋼のなかで焼戻挙動が特に異なる例を挙げておく。

鋼を使用する温度が室温である場合はこれまでに述べてきたような焼入焼戻しによって所要の機械的性質を得れば原理的に実用に供する事が出来る。しかし、鋼を高温で使おうとする場合は話は難しくなる。なぜなら例えば200℃で焼戻して得た強度も、これを500℃で使おうとすれば使用中

にあつと言う間に焼戻しが進み、軟化してしまうであろう。焼入後の500℃や600℃の焼戻しによって低温焼戻しと同じ様な高い強度が得られれば、その材料は焼戻温度と同程度の温度で使用することが出来るであろう。すなわちそのような温度で焼戻しても高い強度を維持するような合金鋼はないだろうか？ 図17に0.5mass% Cの鋼にCr、Mo、V、Wを添加した鋼の焼戻しにともなう硬さの変化を示す^{2,6)}。これらを図14と比べて欲しい。このように焼入マルテンサイトの焼戻しによっていったんは硬さ(強さ)が減少するものの焼戻温度が高くなると再度硬化する鋼を2次硬化鋼といい、この現象は「2次硬化」と呼ばれる。このような現象は合金元素の中でも「特殊炭化物形成元素」と呼ばれる元素を含む鋼に見られるものであって、500~700℃での焼戻しに際してセメンタイトに代わる特殊炭化物を析出することで硬化を起こす。特殊炭化物形成元素として知られている元素にはNb、V、Cr、Ti、W、Moなどがありセメンタイトに代わって析出するのはNbC、VC、Cr₂₃C₆、Mo₂Cなどの炭化物である。実用鋼ではこの現象を利用して通常はこれら合金元素の2種類以上が複合添加されているが、熱間工具用鋼では耐酸化性向上のため4~5%以上のCrが添加されるのが普通である。

5 炭素鋼、低・中合金鋼と高合金鋼

実用鋼の多くは炭素鋼に合金元素を添加して用いる。鋼の組成をみると炭素鋼といえども例えば0.5%Mnが添加されている。これは鋼に不純物として含まれる硫黄をMnSとして固定するためであり、このような意味合いで微量添加される元素は多い。またAlキルド鋼では微量Alが溶鋼中の窒素とAlNを形成し微細に分散することから分塊とする段階で微細粒が得られる。

さらに、鋼のなかで特に高張力鋼と呼ばれるものにはNi、Cr、Moなどが数パーセントの量で複合添加される。これらは添加される合金総量によって低・中合金鋼と呼ばれる。これは図7の等温変態線図においてパーライト変態など拡散変態に対するC曲線を右側、すなわち長時間側へずらすこと、すなわちマルテンサイトを得やすくする(焼入性を高める)ことを主目的とするほか、すでに述べたように炭素鋼ではパーライト変態とベイナイト変態のC曲線が一体であったのに対してこれを分離させることが可能なためである。これにより、特に連続冷却変態線図を巧みに利用して多彩な構成相の組み合わせが得られることも3.2節で述べたとおりである。

さらに合金元素を多く添加していくと鉄-炭素2元系をベースに考えてきた鉄鋼材料が例えばFe-CrやFe-Ni₂元

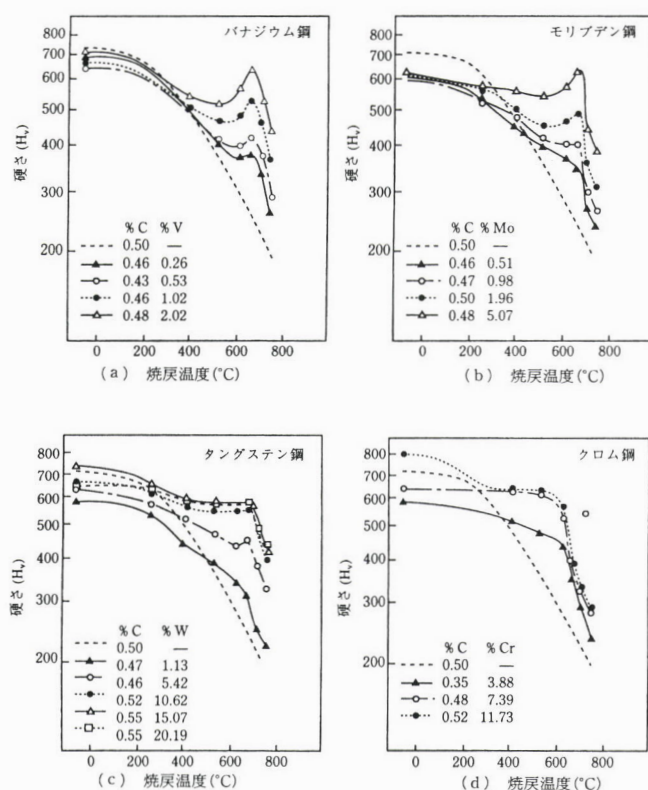


図17 特殊炭化物形成元素を含む0.4mass% C鋼の焼戻しにともなう硬さ変化^{2,6)}。焼戻時間は各温度で1時間である。(図中、点線は0.4mass% C炭素鋼についての結果である)

系をもとに考え、炭素を添加する場合は第3元素として見るようになる。その一例がステンレス鋼である。ステンレス鋼はその表面に安定な酸化皮膜を形成することでその膜を通しての酸素の侵入を防ぐため、「錆び(stain)のない(less)鋼」と呼ばれる。安定な皮膜とはCrの酸化物であるため、ステンレス鋼の基本はFe-Cr合金ということになる。鉄にCrを13mass%以上添加した合金は低温から高温までフェライトが安定となり、これを基本とする合金をフェライト系ステンレス鋼という。またCrとNiをうまく配合すると低温から高温までオーステナイトが安定となり、オーステナイト系ステンレス鋼と呼ばれる。フェライト系に比べるとオーステナイト系は加工性に優れ我々の身の周りの食器などに広く使われている。オーステナイト系ステンレス鋼の代表的な組成はFe-18mass%Cr-8mass%Niであり、しばしば「18-8ステンレス鋼」と呼ばれる。以上のことから類推できるようにCrとNiを適当に配合すると、高温でオーステナイトであるが低温ではフェライトが安定な合金も作ることが出来るであろう。この時はFe-C系合金の場合と話が似ており、高温のオーステナイトを焼入れることによりマルテンサイトとすることが出来る。これがマルテンサイト系ステンレス鋼である。ここで得られるマルテンサイトは炭素が合金に含まれなくとも、無拡散変態によって導入される格子欠陥によって強度が高くステークナイフなどの用途に使われるのである。これらが高合金の例である。

6 おわりに

以上、鉄鋼材料の熱処理がどのような材料中の状態変化を期待して行われるか、についてできるだけ平易に述べる努力をしてきたつもりである。話の脈絡がうまくいっているか、くどいところはないか、などと不安は多い。願わくば鉄鋼材料の、あるいは金属材料の基礎を学ぶ読者にとって今まで読んだ教科書や今までに聴講した講義によって得た理解が少しでも深まってくれば、と思う。最後に使用した図面の多くが参考文献に挙げた優れた教材が出典であることを明らかにして感謝を表するとともに、さらなる勉強をされたい向きにはこれらを是非参考にさせていただきたいと思う。

参考文献

- 1) 鉄鋼材料, 講座・現代の金属学 材料編 4, 日本金属学会, (1985), 16.
- 2) 鉄鋼材料学, 金属工学標準教科書, 荒木透編, 丸善, (1970), 28.
- 3) 金属組織写真集, 鉄鋼材料編, 西沢泰二, 佐久間健人編著, 金属工学シリーズ 9, 日本金属学会, (1973)
- 4) 熱処理技術入門, 日本熱処理技術協会, 日本金属熱処理工業会編, 大河出版, (1997)
- 5) Atlas of Isothermal Transformation and Cooling transformation Diagrams, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, (1977)
- 6) 解いて分かる材料工学II, 材料の組織と強度, 加藤雅治, 永田和宏編, 丸善, (1997)
- 7) 西山善次: マルテンサイト変態, 基本編, 丸善, (1971)
(1998年11月27日受付)