

## 技術資料



## Technical Data

# 中Cマルテンサイトステンレス鋼における粗大な粒界炭化物の析出と焼入れ時の残留

河野正道\*

## Precipitation of Grain Boundary Coarse Carbides and Their Residue at Quenching of Medium Carbon Martensitic Stainless Steel

Masamichi KAWANO

### Synopsis

Residue of grain boundary coarse carbides on quenching from a heat of 1030 °C of 0.37C-13Cr steel is investigated. A series of coarse carbides in an annealed condition is tracked and compared after quenching. The grain boundary carbides after quenching were observed in the same area as before quenching. It could be concluded that the grain boundary coarse carbides in quenched dies were derived from annealed material. Precipitation of coarse carbides at the grain boundary was not observed in quenching after heating to 1030 °C. In contrast, carbides remarkably precipitate and cover the grain boundary when quenching after heating to 1180 °C, with no insoluble carbides. It is assumed that grain boundary carbides that precipitated during cooling after hot working lead to the series of coarse carbides in the annealed condition.

## 1. はじめに

プラスチック射出成形金型の中で、高鏡面・高硬度・高耐食性が必要な用途には0.37C-13Crのマルテンサイトステンレス鋼（以下、中CマルテンサイトSUSという）が用いられる。その焼入れ組織では、長さ1～10 μmの炭化物が列をなしていることがある。このネックレス状に分布する粗大な炭化物（以下、粒界炭化物という）は、金型を早期破壊に至らせる一因となる。このため、中CマルテンサイトSUSの組織制御においては、粒界炭化物の発生防止が重要な課題となっている。

粒界炭化物の来歴には、(1) 焼入れの冷却中に析出、(2) 焼入れ前の焼なまし材から残留、の二通りが考えら

れる。一般には(1)と判断されることが多い。その根拠は、焼入れ速度が小さい0.2C-13Cr鋼（SUS420J1）の粒界腐食<sup>1)</sup>や低靱性<sup>2)</sup>である。一方で(2)の根拠は、中CマルテンサイトSUSは焼入れ温度で未固溶炭化物が多い、焼入れの冷却中に析出したと考えるには粒界炭化物が大きい、ことである。原因を(1)か(2)のいずれと認識するかによって、粒界炭化物の発生防止策は異なる。

本報の目的は上記(2)の検証である。同一部位において、粒界炭化物の状態を焼入れ前後で比較する。また、熱間加工後の冷却条件に着目し、焼なまし材に観察される粒界炭化物の来歴を推測する。以上によって、粒界炭化物に対して高確度の発生防止策を講じる一助とする。

2023年1月18日 受付

\* 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所 (Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

## 2. 供試材の相変態

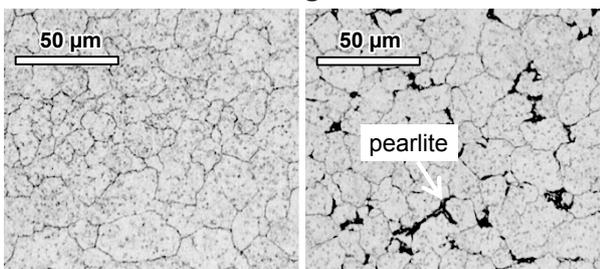
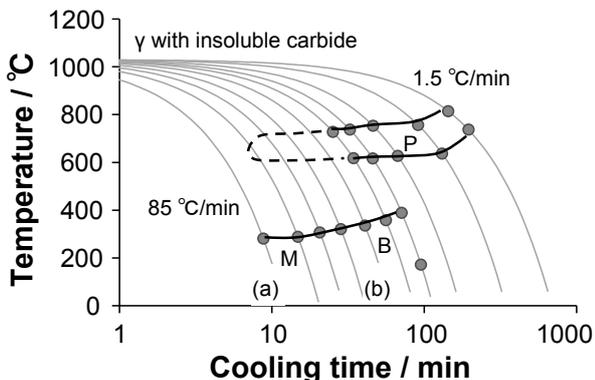
国内外で販売されている中CマルテンサイトSUSの成分範囲をTable 1に示す。海外で入手した鋼Aは、シリコン量が多くモリブデン量が少ないグレードである。

Table 1. General range of chemical composition in commercial used medium carbon martensitic stainless steel. Steel A is used for this investigation.

	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
Range	0.34-0.42	0.25-1.10	0.25-0.65	13.0-14.0	0.05-0.65	0.03-0.35
Steel A	0.37	1.02	0.41	13.4	0.12	0.22

200 °C/hの加熱速度で求めた鋼Aの変態点は、 $A_{c1}$ 点が826 ~ 852 °C、 $A_{c3}$ 点は919 ~ 944 °Cであった。統合型熱力学ソフトウェアThermo-Calc (Version 2022b, TCFE9)によれば、焼入れ温度1030 °Cでオーステナイト(以下、 $\gamma$ という)中に $M_7C_3$ が1.14 mass%分散し、1100 °C以上では未固溶炭化物が存在しない。

鋼AのCCT線図と組織をFig. 1に示す。焼入れ温度は1030 °Cである。冷却速度85 °C/minではFig. 1(a)のマルテンサイトが得られた。17 ~ 50 °C/minでは815 ~ 600 °Cの区間に相変態による冷却線の変化は検出されなかったが、組織にはパーライトが観察された。17 °C/minの場合がFig. 1(b)であり、旧 $\gamma$ 粒界に散在する黒い部位がパーライトである。



(a) 85 °C/min, 667 Hv (b) 17 °C/min, 563 Hv

Fig. 1. CCT diagram and examples of the microstructure of steel A. Austenitized at 1030 °C with insoluble carbide.

## 3. 実験条件

### 3. 1 粒界炭化物の追跡

Fig. 2は、焼入れによる粒界炭化物の変化を調査する実験工程である。焼なまし状態の鋼Aから作成した10 mm × 10 mm × 25 mmの試験片をピレラ(ピクリン酸5 g + 塩酸25 cc + エタノール500 cc)で腐食し、長さ1 ~ 10 μmの粗大な炭化物が連なる領域をビッカースの圧痕でマーキングする。

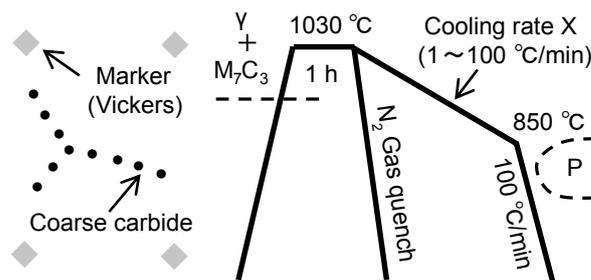


Fig. 2. Experimental condition of controlled quenching. Series of coarse carbides is marked, then the same area is observed after quenching. A cooling rate by  $4 \times 10^5$  Pa  $N_2$  gas quench of 376 °C/min to 850 °C and 316 °C/min below 850 °C is assumed.

焼入れは真空中で行い、試験片に溶接した熱電対のフィードバック制御で温度を管理する。1030 °Cからパーライト変態点直上の850 °Cまでを冷却速度 $X = 1 \sim 100$  °C/minで制御し、850 °C以下は100 °C/minの冷却でマルテンサイト単相化する。1030 °Cから $4 \times 10^5$  Pa (4 Bar)の窒素ガス圧で急冷する水準も設けた。この場合の冷却速度は、850 °Cまでが376 °C/min、850 °Cから300 °Cまで316 °C/minである。

焼入れ後は炭化物の脱落を避けるため再研磨せず、焼入れ前のマーキング部位を光学顕微鏡で観察する。組織の識別が困難な場合は、炭化物の脱落に注意しながら軽く研磨後に再腐食する。

### 3. 2 粒界炭化物の析出

Fig. 3は、焼なまし材に観察される粒界炭化物の来歴を推測する実験工程である。試験片の成分やサイズはFig. 2の場合と同様である。未固溶炭化物の存在しない温度域( $\geq 1100$  °C)における熱間加工後の冷却に着目した。熱間加工を模擬した1180 °Cの加熱後、1130 °Cから温度 $T_Y$ までを冷却速度 $Y = 0.3 \sim 10$  °C/minで制御する。 $T_Y$ は1100 ~ 820 °Cとした。1100 °Cは計算平衡状態図上で未固溶炭化物が存在しない最低の温度、820 °Cは

パーライト変態点の直上である (Fig. 1).  $T_Y$  以下は  $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で冷却する. 得られたマルテンサイトをピレラで腐食し, 旧  $\gamma$  粒界を光学顕微鏡で観察する. また, 粒界に観察される析出物の構成元素を SEM-EDX (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray spectroscopy) で分析する.

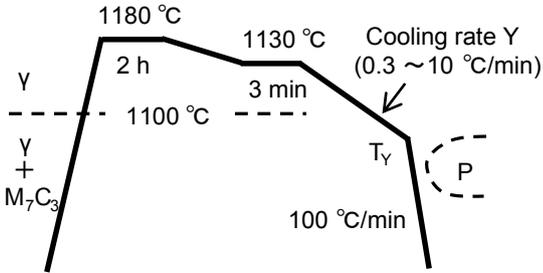


Fig. 3. Controlled cooling of the austenite with no insoluble carbides. The condition after hot working is simulated over the temperature  $T_Y$ .  $T_Y$  is set above  $820\text{ }^\circ\text{C}$  in order to avoid pearlite transformation.

### 3. 3 衝撃値の確認

$11\text{ mm} \times 11\text{ mm} \times 55\text{ mm}$  の角棒に対する熱処理工程を Fig. 4 に示す. 初期の焼なまし材には粗大な粒界炭化物がほとんど存在しない.

工程 (a) では Fig. 3 に準じた熱間加工模擬の  $1180\text{ }^\circ\text{C}$  加熱後,  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $820\text{ }^\circ\text{C}$  まで冷却する. 以降, さまざまな中間熱処理 ( $\leq 1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) を経由して再び焼なまし状態とした後,  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  から焼入れる. 工程 (b) では初期の焼なまし材をそのまま焼入れる. 焼入れは, 3. 1 節で述べた  $4 \times 10^5\text{ Pa}$  の窒素ガス冷却であり, 冷却速度は  $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  程度である. このような急速焼入れで  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  加熱時の未固溶炭化物の状態を維持すると同時に, 炭化物の析出を抑制する. 焼入れ後は  $200\text{ }^\circ\text{C}$  焼戻しで  $52 \sim 53\text{ HRC}$  に調質し,  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 55\text{ mm}$  の U ノッチ衝撃試験片を作製する. 衝撃試験は室温で行う.

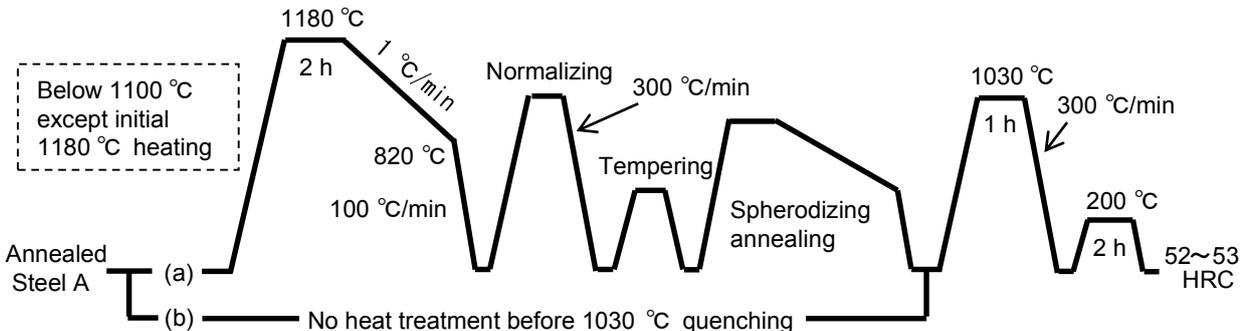


Fig. 4. Heat process route (a) and (b) for impact test specimens. Initial annealed condition has fewer grain boundary coarse carbides.

## 4. 実験結果

### 4. 1 焼入れままの硬さ

Fig. 2 の実験を対象とし,  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  から  $850\text{ }^\circ\text{C}$  までの冷却速度  $X$  が焼入れままの硬さにおよぼす影響を Fig. 5 に示す.  $4 \times 10^5\text{ Pa}$  ガス冷却の場合を除き,  $850\text{ }^\circ\text{C}$  以下の冷却速度は  $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  である. いずれの水準にもパーライトは析出していなかった.  $X \geq 100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の硬さは  $56\text{ HRC}$  程度である.  $X \leq 100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  では  $X$  が小さいほど硬さは低下した.

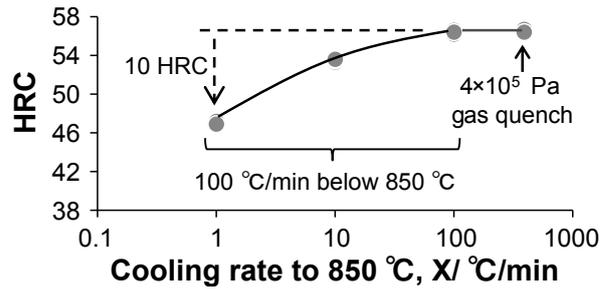


Fig. 5. As-quenched hardness related to Fig. 2. No pearlite is observed in any specimens.

### 4. 2 粒界炭化物の追跡

$1030\text{ }^\circ\text{C}$  焼入れの前後における同一部位の比較を Fig. 6 に示す. 焼入れままの硬さ (Fig. 5) が異なる  $X \leq 100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の水準を対象にした. 焼入れ前には, 長さ  $1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の粒界炭化物が顕著である. 焼入れ後の「点列状に分布する  $1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$  の炭化物 (図中, 小さい矢印)」の位置は, 粒界炭化物が焼入れ前に存在していた位置と同じである.  $X = 376\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の場合も同様の結果であった. また,  $X$  の大きい方が焼入れ材の粒界炭化物は小さい.

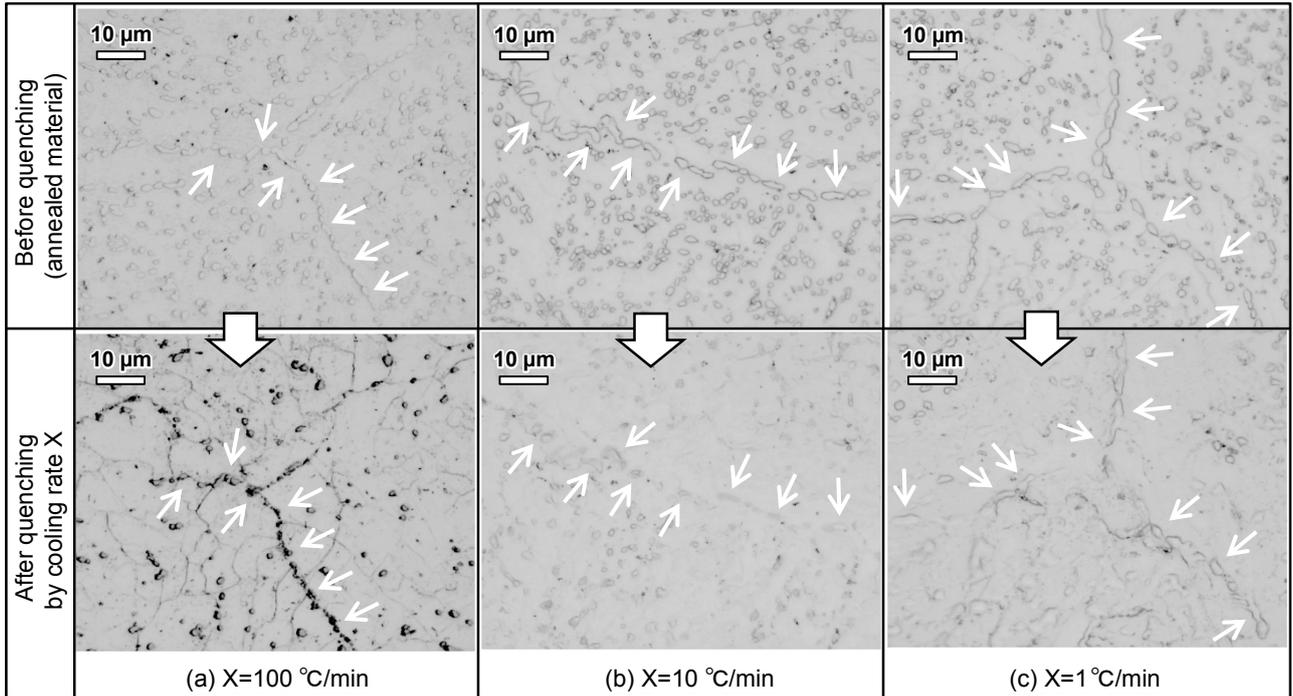


Fig. 6. Comparison of carbide distribution related to Fig. 2. Specimens were quenched from 1030 °C with various cooling rates X. Small arrows indicate coarse carbides. The same area is tracked through quenching.

### 4. 3 粒界炭化物の析出

未固溶炭化物の存在しない 1130 °C から温度  $T_Y$  までを冷却速度  $Y = 0.3 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で制御し、 $T_Y$  以下は  $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の冷却でマルテンサイト単相化した (Fig. 3). Fig. 7 は、 $Y = 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  かつ  $T_Y = 820 \text{ }^\circ\text{C}$  である場合の析出物を SEM-EDX で分析した結果である。パーライトが観察されない一方で、粒界を覆うように炭化物が存在する。この棒状や塊状の炭化物はクロム系である。

Fig. 8 は  $Y$  と  $T_Y$  による組織変化の代表例である。Fig. 8(a) は  $Y = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  かつ  $T_Y = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  の場合であり、薄い旧  $\gamma$  粒界に  $1 \text{ } \mu\text{m}$  以上の粗大な炭化物は認められない。 $Y = 0.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  かつ  $T_Y = 870 \text{ }^\circ\text{C}$  の Fig. 8(b) で

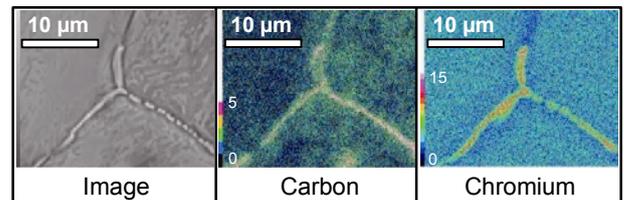


Fig. 7. Element concentration analyzed by SEM-EDX. From 1130 °C down to 820 °C,  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  was given. Then the specimen was quenched, as shown in Fig. 3. Coarse carbides at the grain boundary can be identified. Intensity is indicated on the color bar as 0, 5 and 15 .

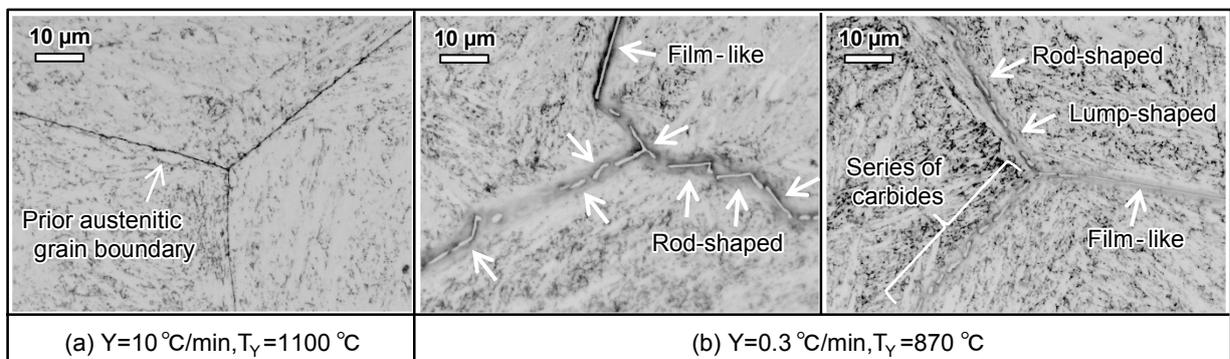


Fig. 8. Influence of cooling rate and temperature on carbide precipitation related to Fig. 3.

は、太く現出された旧  $\gamma$  粒界に粗大な炭化物が存在する。炭化物は  $Y = 1^\circ\text{C}/\text{min}$  の Fig. 7 よりも顕著であり、形態は塊状や棒状あるいはフィルム状とさまざまである。

旧  $\gamma$  粒界における炭化物の存在状態を Fig. 9 に示す。同じ  $T_Y (\leq 960^\circ\text{C})$  では、粒界を覆う粗大な炭化物は冷却速度  $Y$  が小さいほど目立つ。また、同じ  $Y$  では  $T_Y$  の低い方が炭化物は顕著である。図中、破線より右下の領域では  $1\ \mu\text{m}$  以上の炭化物が旧  $\gamma$  粒界に確認された。

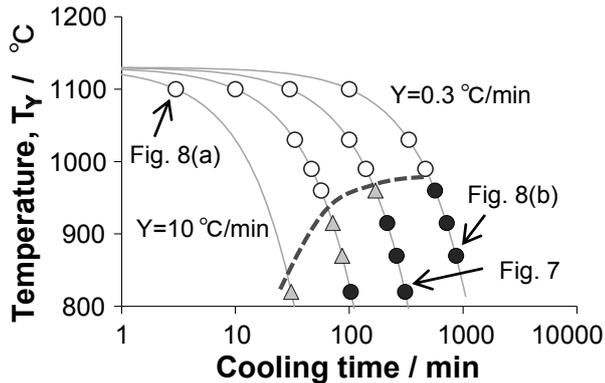


Fig. 9. Carbide precipitation at grain boundary by cooling rate and temperature. Cooling starts at  $1130^\circ\text{C}$  with no insoluble carbides. Coarse carbides were not observed for open circle condition. In solid circle condition, remarkable coarse carbides could be seen.

#### 4. 4 衝撃値の確認

Fig. 4 の工程で 52 ~ 53 HRC に調質した衝撃試験片の組織を Fig. 10 に示す。Fig. 7 ~ Fig. 9 と同様に、工程 (a) では  $1180^\circ\text{C}$  加熱後の冷却中に粒界炭化物が析出する。その後の熱処理でも粒界炭化物は消失せず、焼戻し組織に点列状で観察された。低倍率の検鏡によって見積もった旧  $\gamma$  結晶粒径は約  $250\ \mu\text{m}$  である。

工程 (b) では点列状に分布する粗大な粒界炭化物が認められず、旧  $\gamma$  結晶粒は  $25\ \mu\text{m}$  程度と微細である。

破面と衝撃値を Fig. 11 に示す。工程 (a) では破面が粗く衝撃値は  $5 \sim 7\ \text{J}/\text{cm}^2$  と低い。破面が滑らかな工程 (b) は、衝撃値が  $24 \sim 37\ \text{J}/\text{cm}^2$  と高い。

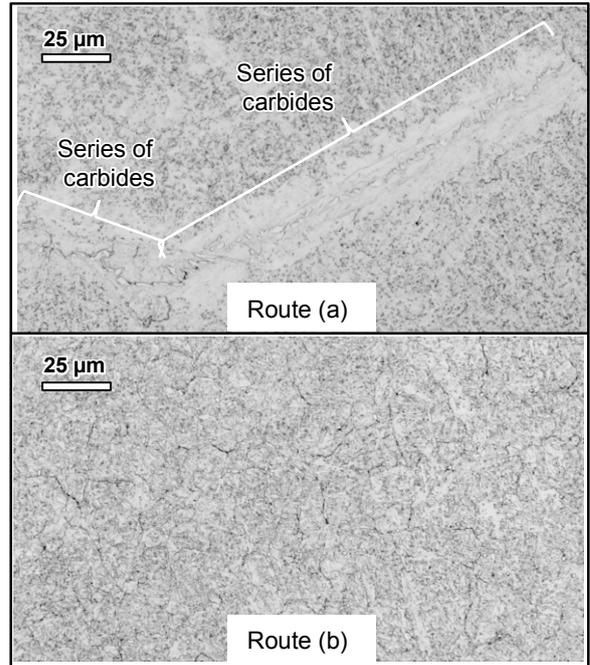


Fig. 10. Microstructure of specimens given by route (a) and (b) in Fig. 4.

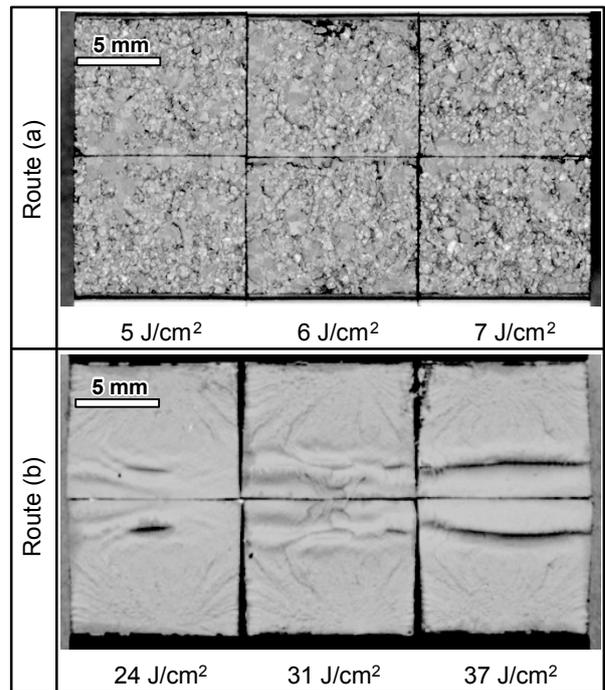


Fig. 11. Fracture surface and impact value of U-notched specimens related to Fig. 4 and Fig. 10.

## 5. 考 察

### 5. 1 焼入れ組織の粒界炭化物

Fig. 6 において焼入れ後の炭化物が小さく少ない理由は、固溶による体積減少や消失、あるいは軽い研磨による脱落と考えられる。一方、焼入れ前後での同一部位の

比較によって、焼入れ材の粒界炭化物は焼なまし材の粒界炭化物と同じ位置に存在することが判明した。すなわち、早期破壊した金型で問題視される「ネックレス状に分布する  $1 \sim 10\ \mu\text{m}$  の炭化物」は焼入れの冷却中に析出したのではなく、焼なまし材からの残留である可能性が高い。

## 5. 2 金型の焼入れ

Fig. 6では、冷却速度  $X$  が大きいほど粒界炭化物は小さい。したがって、金型の粒界炭化物をできるだけ目立たせないためには、1030℃焼入れにおける850℃までの冷却速度を大きくすること（以下、高温域急冷という）が有効と考えられる。

ただし、高温域急冷で制御できる冷却速度の範囲は広くない。各種の焼入れ方案中、冷却強度は放冷が最小、油冷が最大である。484 kgの金型では、中心部の1030℃から850℃への冷却速度は空気焼入れ（放冷）が7.5℃/min、油焼入れ（油冷）は27.8℃/minであった。金型の工業的な焼入れにおいて、制御可能な冷却速度の範囲は約4倍と理解できる。この差では、Fig. 6の $X = 1$ ℃/minに対する $X = 100$ ℃/minの場合ほどは、粒界炭化物の粗大化抑制効果を期待しにくい。

また、高温域急冷は金型を大きく熱変形させる危険性が高い<sup>3)</sup>点にも注意を要する。Fig. 6とFig. 10から、金型の粒界炭化物をなくすには、金型用素材である焼なまし材の粒界炭化物をなくすことが必要と考えられる。

## 5. 3 焼なまし材の粒界炭化物

熱間加工が完了した高温の金型用素材は、割れや変形を回避するためゆっくり冷却される。約800℃までの冷却速度が10℃/min以下の場合、 $\gamma$ 粒界を覆うように炭化物が析出する（Fig. 7～Fig. 9）。この粒界炭化物は熱間加工後のさまざまな熱処理で分断あるいは成長し、焼なまし材にネックレス状で分布する（Fig. 6）と考えられる。そして、焼入・焼戻し後の金型に引き継がれ、衝撃値を著しく低下させる（Fig. 10, Fig. 11）。

近年の金型の大型化によって、金型用素材も大型化している。例えば、厚さ $\geq 250$  mm、幅 $\geq 500$  mm、長さ $\geq 2000$  mmのサイズも珍しくない。このように大きな素材の断面内では、中心付近の粒界炭化物が顕著になると予想される。理由は、表面部より結晶粒が粗大かつ冷却速度が小さいためである。熱間加工後の冷却だけでなく、以降のさまざまな熱処理を適正化することが、焼なまし材の粒界炭化物の発生防止に有効と考えられる。

## 5. 4 冷却中の炭化物形態

$\gamma$ から排出された炭素は、1030℃焼入れでは未固溶炭化物の粗大化に（Fig. 5, Fig. 6）、未固溶炭化物が存在しない場合は粒界炭化物の析出に（Fig. 7～Fig. 9）、それぞれ消費された。この結果は、未固溶炭化物の有無によって焼入れ組織の炭化物形態は異なるという

SUS420J1とSUS420J2の知見<sup>4)</sup>に整合する。ただし、1030℃焼入れにおいても、Fig. 6の倍率では確認できない微細な粒界炭化物が析出した可能性もある。その検証と靱性への影響解明は今後の課題である。

## 6. おわりに

中CマルテンサイトSUS（0.37C-13Cr）の1030℃焼入れ前後で同一部位を比較し、粒界炭化物の変化を観察した。また、熱間加工後の冷却を模擬した実験によって、焼なまし材に観察される粒界炭化物の来歴を推測した。得られた結論を以下に示す。

1. 焼入れ後の粒界炭化物の位置は、焼入れ前に粒界炭化物が存在していた位置と同じである。従って、金型に観察される1～10  $\mu\text{m}$ の粒界炭化物は、焼入れ冷却中の析出ではなく金型用素材である焼なまし材から残留した可能性が高い。
2. 未固溶炭化物の存在しない $\gamma$ を10℃/min以下で冷却すると、粒界を覆うように炭化物が析出する。このようにして熱間加工後に析出した炭化物が、以降のさまざまな熱処理で分断あるいは成長し、焼なまし材の粒界炭化物になると考えられる。
3. 1030℃加熱時の粒界炭化物（焼なまし材からの残留）をできるだけ粗大化させないことが目的であれば、焼入れの高温域急冷は有効な手段である。高温域急冷では、制御可能な冷却速度の範囲や金型の熱変形を考慮する必要がある。

（文 献）

- 1) 寺岡慎一, 福田章宏, 小林雅明, 高橋明彦, 竹本正人: 新日鉄技報, **389**(2009), 39.
- 2) 川上哲, 朝日均, 上野正勝: CAMP-ISIJ, **4**(1994), 894.
- 3) 渡辺憲一, 北川利博, 河野正道, 大藤孝: 型技術, **26**(2011), 112.
- 4) 板倉邦輔, 山本誠司, 広瀬之彦: 熱処理, **35**(1995), 36.



河野正道