18 Ni-Co-Mo 鋼 の オ ー ス フ ォ ー ム *

安 中 嵩** 荒 木 透*** 渡 辺 敏**

Takashi Yasunaka, Tôru Araki and Satoshi Watanabe: Ausforming of 18 Ni-Co-Mo Steel.

Ausforming was applied to 18 Ni-Co-Mo steels containing 0.002~0.1% C. Effects of ausforming on the aging behavior, mechanical properties and microstructure with thin foil and extrusion replica electron microscopy have been studied.

Disk-shaped precipitates in overaged low carbon alloys were found to have a structure close to that of Ni_3Mo .

Ausforming accelerated age hardening and precipitation of Mo_2C , but diminished the strength increment due to aging. In fully aged alloys, increase in 0.2% yield strength by ausforming was increased with carbon content but the trend gradually saturated beyond 0.05% C. The increasing rate of yield strength of the aged 0.1% C alloy was 0.39 kg/mm² per % reduction above 17% reduction in thickness.

The strength of the present alloys ausformed and fully aged can be explained by the combination of ordinary strengthening and the decreased age hardening by ausforming, the primary cause of the former being the increase of dislocation density in martensite.

(Received May 11, 1968)

I. 緒 言

強度の高い材料を得るためには各種の強化法を組み合わせる必要がある。著者らはさきに Fe-25 Ni-2 Ti 合金の加工熱処理について報告した⁽¹⁾。これにひきつづき時効とオースフォームによる複合強化をはかるために、0.1% までの C を含む Fe-18 Ni-Co-Mo 合金をオースフォームして、時効や機械的性質におよぼすオースフォームの影響を調べた。その結果について報告する。

II. 実 験 方 法

試料の組成を Table 1 に示す。試料は原料として電解鉄、電解 Ni、Co ショット、金属 Mo などを用いて 10 kg

Table 1 Chemical compositions of specimens (wt%)

Alloy No.	C	Si	Mn	Ni	Co	Mo	Al	N
1	0.002	0.013	0.05	17.97	7.43	5.06	0.08	—
2	0.019	0.008	0.05	18.06	7.00	5.06	0.09	—
3	0.045	0.07	0.04	17.80	7.35	5.09	0.08	0.0007
4	0.097	0.06	0.01	17.99	7.23	5.99	0.09	0.0006

高周波真空溶解炉により溶解し、Ar 雰囲気中で 7 kg 角型鋼塊に铸造した。C は溶解末期に Ar 雰囲気中で銑鉄を用いて添加した。鋼塊は 1100°C で圧延して、10 mm 丸棒および 30 mm 角棒としてこれを供試材とした。

本実験におけるオーステナイト化温度は硬度測定と光学顕微鏡観察の結果すべて 1100°C としたが、後で述べるよ

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

*** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

* 1967 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 安中, 荒木: 本誌, 31 (1967), 1058; 金材技研報告, 11 (1968), 57.

うに 0.1% C 合金では少量の未溶解炭化物が残留した。

オースフォーム温度は試料の Ms 点がいずれも 185°C 以下であるので 460°C とした。オースフォームは石英管中に真空封入した厚さ 13.7~22 mm, 巾 24 mm の試料を 1100°C 1 hr オーステナイト化したのち、460°C で 10 min 保持、500 t 油圧鍛造プレスによつて圧下、ただちに水冷、そして液体窒素中 (-196°C) で 2 hr サブゼロ処理を行なつた。同時に 1100°C 1 hr 加熱、水冷、-196°C 2 hr の普通処理の試料を作成した。

これらの試料について 480°C で種々時間を変えて時効したのち硬度を測定した。この結果から、480°C において最大強度が得られるように時効時間を変えて時効したものについて引張試験を行なつた。試験片は平滑試験片と切欠試験片を用いたが、平滑試験片は平行部直径 3 mm, 平行部長さ 15 mm のものである。切欠試験片は平行部直径 4 mm, 平行部長さ 15 mm のものに切欠底での直径が 3 mm になるように試験片の中央部の円周上に 60° の角度の溝状の切欠をつけたもので、Neuber の計算式によると応力集中係数は約 5 である。引張試験機はインストロン型万能引張試験機を使用した。

また必要に応じて C 抽出レプリカおよび薄膜による透過電子顕微鏡観察を行なつた。C 抽出レプリカはグリセリンを含む王水系の混合酸で表面を腐食したのち、C を蒸着、10% HCl アルコール溶液中で電解剥離した。電流密度は 25 mA/cm² とした。薄膜はバルクの試料から切出した板を化学研磨により薄くし、これをリン酸、クロム酸飽和溶液中で電解して作成した。

III. 実 験 結 果

1. 時 効 の 挙 動

480°C で時効した場合の時効硬化曲線を Fig.1 に示した。普通処理の場合、最大硬度に達する時間は 0.002% C

フォームしたものは普通処理のものにくらべて時効による強度増加量はさらに小さい。

Fig.1 Aging curves for Fe-18Ni-Co-Mo alloys at 480°C

合金にくらべて 0.02% C 合金のほうが長い、それ以上では C が増すにつれて短時間になる。オースフォームしたものは時効が促進され、最大硬度に達する時間はさらに短くなる。また普通処理したものにみられる 2 次の硬化現象が不明瞭になる。これはとくに 0.05% C 合金において著しい。0.1% C 合金では 0.05% C 合金でみられるような特徴は少なくなる。

時効前の硬度は C の増加につれて増加するが、時効による最大硬度までの増加量は減少する。これを Fig.2 に示

Fig.2 Hardness of quenched alloys and hardness increment due to aging at 480°C as a function of carbon percent

す。C 量の多いものはベースの焼入状態においてすでに C による強化が大きく、その後の炭化物の析出反応が時効硬化に総合的には負に作用するためと思われる。またオース

2. 機械的性質

0.1% C 合金について 480°C で最大強度が得られるように時効したときのオースフォームの圧下率と機械的性質との関係を Fig.3 に示す。圧下率が 17% のとき強度は普通処理のものより低下する。圧下率 17% 以上では 0.2% 耐力の強度増加率は 0.39 kg/mm²/% red. である。また C 量と機械的性質との関係を Fig.4 に示す。時効条件は同様に 480°C で最大強度が得られる条件を選んだ。実線は普通処理のもの、鎖線はオースフォームしたものである。強度は C 量の増加とともに増加している。靱性は 0.05% C まではあまり低下しないが、0.1% C では靱性の低下が著しい。0.1% C 合金では粒状の炭化物が認められた。10% HCl アルコール溶液中で電解した

Fig.3 Effect of ausform deformation on the mechanical properties of 0.1% C alloy fully aged at 480°C

電解残査の Debye-Scherrer 法による X 線回折の結果、この炭化物は M₆C であることがわかった。そしてこの炭化物は時効前の試料にもみられることから、オーステナイト化したときの未溶解炭化物であり、この炭化物のために靱性が低下したと思われる。

時効後のオースフォームによる 0.2% 耐力の増加は C 量に依存し、C 量が増すほど強度増加は大きくなるが、0.05% C 以上では一定値に近づく。これを Fig.5 に示す。

3. ミクロ組織

Photo.1 に 480°C 40 hr 過時効した 0.002% C 合金の薄

膜電子顕微鏡写真を示す。マトリックス一面に分散した直径 200~250 Å の disk 状の析出物と薄い板状の析出物が

Fig.4 Effect of ausforming and carbon percent on the mechanical properties fully aged at 480°C

Fig.5 Increase in 0.2% yield strength as a function of carbon content, 64% ausforming

Photo.1 Thin-foil electron micrograph of 0.002% C alloy aged 40hr at 480°C ($\times 100000 \times \frac{1}{2}$)

ある。この disk 状の析出物の抽出レプリカと電子回折写真を **Photo. 2** に示す。またこの電子回折の結果から計算した

Photo.2 Extraction replica micrograph and diffraction pattern taken from 0.002% C alloy, aged 40 hr at 480°C ($\times 40000 \times \frac{1}{2}$)

Table 2 Comparison of the d spacings and intensities deduced from electron-diffraction patterns from extraction replica of 0.002 %C alloy with those of Ni_3Mo and Fe_2Mo

Extraction replica		$\text{Ni}_3\text{Mo}^{(2)}$		$\text{Fe}_2\text{Mo}^{(3)}$	
d Å	I	d Å	I	d Å	I/I_0
2.22 2.13	S	2.224	W	2.36	60
		2.220	M	2.18	100
		2.112	S		
2.00	S			2.05	60
				2.02	100
		1.969	S	1.98	60
		1.951	V S		
		1.553	V W		
1.29	W	1.523	M		
				1.37	60
				1.33	60
1.24	W	1.280	M	1.29	100
		1.267	W		
				1.23	60
		1.191	W		
		1.186	M	1.18	60

析出物の面間隔は **Table 2** のとおりである。Fe-Ni-Mo の析出物については Ni_3Mo 説^{(4)~(6)} や Fe_2Mo 説⁽⁷⁾ などがあ
るが、本実験では disk 状の析出物は Ni_3Mo に近い構造を
もつものであると思われる。板状の析出物についてはその
制限視野回折は **Photo. 3** にその一例を示すように、時効
中に逆変態したオーステナイトである。なお Photo.3 には

- (2) S. Saito and P. A. Beck : Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 938.
- (3) ASTM Xray powder data card No.6~0622.
- (4) B.G.Reisdorf : Trans. Amer. Soc. Metals, **56**(1963), 783.
- (5) A. J. Baker and P. R. Swann : Trans. Amer. Soc. Metals, **57**(1964), 1008.
- (6) J.M.Chilton and C. J. Barton : Trans. Amer. Soc. Metals, **60**(1967), 528.
- (7) G.P.Miller and W.I. Mitchel : J. Iron Steel Inst., **203**(1965), 899.

オーステナイトとマルテンサイトのスポットの他に disk 状の析出物のスポットとその二重回折パターンがみられる。

Photo.4 はオースフォームしたもので disk 状の析出物

Photo.3 Typical thin-foil selected-area diffraction pattern of plate-like precipitates showing in Photo.1

Photo.4 Thin-foil electron micrograph of 0.002% C alloy, ausformed 64% reduction in thickness and aged 40 hr at 480°C ($\times 100000 \times \frac{1}{2}$)

の形状にはあまり変化はないが、逆変態オーステナイトは不明瞭になり、かつ若干の方向性をもつ。なおマトリックスの転位密度はオースフォームによりあまり増加していない。

つぎに過時効した 0.1% C 合金の場合を Photo.5 に示す。(a)は普通処理, (b)はオースフォームしたものである。disk 状の析出物はあまり明瞭には見られなくなる。また電子回折によつても disk 状の析出物によるスポットは弱くなり、 Mo_2C のスポットがあらわれてくる。なおオースフォームしたものは普通処理をしたものに比較して転位密度の増加が著しい。Photo.6 は 0.1% C 合金の 480°C 10 hr 過時効したものの抽出レプリカで、残渣の一部に微細な針状の Mo_2C が存在する。0.05% C 合金の最大強度に達する以前の 480°C 1 hr 時効したものの抽出レプリカ電子回折パターンによると、回折線は弱い、やはり Mo_2C の析出が起こっていることが認められる。0.05% C 合金で時効による強度のピークが著しくあらわれるのは Mo_2C の析出によるものであろう。さらにオースフォームしたもののほうが一般に回折線は強く、 Mo_2C の析出は促進されている。

IV. 考 察

Fe-18 Ni-Co-Mo 合金ではオースフォームは時効に影響をおよぼす。すなわち時効を促進し、また時効による強度

(a)

(b)

Photo.5 Thin-foil electron micrograph of 0.1% C alloy, aged 20 hr at 480°C (a) conventional, (b) ausformed 64% reduction in thickness ($\times 60000 \times \frac{1}{2}$)

Photo.6 Extrusion replica micrograph and diffraction pattern taken from 0.1% C alloy, aged 10 hr at 480°C ($\times 40000 \times \frac{1}{2}$)

増加量を減少させる (0.1% C 合金のとき 10 kg/mm²)。したがって、ある一定量以上の加工を加えなければオースフォームは有効ではない。これらの現象はすでに報告した

Fe-25 Ni-2 Ti 合金についてのものと同様の現象であつて、オースフォームにより部分的に溶質原子の凝集などの析出前段階が起こり、このため時効が促進し、かつ平均の時効強度増加量は減少すると考えるのが妥当である⁽¹⁾。しかし 18 Ni マルエージングのオースフォームに関する Kula らの報告⁽⁸⁾では 20% 圧下率のときの強度は普通処理のものと同程度で強度の低下はみられない。Fe-25 Ni-2 Ti 合金の場合、オースフォーム後の時効による強度増加量はオースフォーム温度が高いほど減少する。これと同じ現象がみられるものとする、Kula らの実験はオースフォーム温度が 343°C と低いのであまり強度の低下がみられなかつたのかもしれない。また時効による強度増加量は C 量が増すほど普通処理のものにくらべて小さくなる (Fig. 2)。

0.002% C 合金ではオースフォームしても転位密度はあまり増加しないが、0.05% 以上の C を含むものではオースフォームすると転位密度の増加が著しく、C によるオースフォームの有効性を示している。そして 0.05% C 以上ではオースフォームによる強度増加は一定値に近づく (Fig. 5)。本実験では 0.1% C 合金のときのオースフォームによる強度増加率は 0.39 kg/mm²/ % red. であるが、この値は Kula らがまとめた 0.1~0.6% C 合金のときの値 0.5 kg/mm²/ % red.⁽⁹⁾に近い。本実験の場合は時効処理の影響によつて強度増加率は通常のオースフォームの場合より若干低下していると思われる。つぎに Fe-30 Ni-0.017 C 合金および Fe-30 Ni-0.003 C 合金のオースフォームによる平均強度増加率はそれぞれ 0.21⁽¹⁰⁾, 0.13⁽¹⁾ kg/mm²/ % red. 程度であるので、オースフォームによる時効量の減少を 10 kg/mm² として、圧下率 64% のときの強度増加量を計算すると、

(8) E. B. Kula and C. F. Hickey : Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 1707.

(9) E. B. Kula and S. V. Radcliffe : J. Metals, **15** (1963), 755.

(10) M. Cohen : J. Iron Steel Inst., **201** (1963), 833.

それぞれ 12.4, 7.3 kg/mm² となり本実験の 0.02, 0.002% C のときの 12.0, 8.0 kg/mm² とよく一致する。

以上のことから 18 Ni-Co-Mo 鋼のオースフォームは普通の炭素鋼の場合にみられるオースフォームによる強化に加えて、オースフォームの影響による時効硬化量の減少を付加したものであるとして説明できる。そして C の添加は有効であるが、本合金系では 0.05% 程度の C を含むものがもつともオースフォームによる強化に有効であるという結果を得た。

V. 結 論

0.002~0.1% C を含む 18 Ni-Co-Mo 鋼のオースフォームを行ない、時効や機械的性質におよぼす影響を調べつぎの結果を得た。

(1) 0.002% C 合金のとき過時効状態で析出する disk 状の析出物は Ni₃Mo に近い。

(2) オースフォームは時効を促進し、また 0.05% C 以上の合金では Mo₂C の析出を促進する。しかし時効による強度増加量を減少させる。

(3) 時効後のオースフォームによる強度増加は C 量が増すにしたがつて増加するが、0.05% 以上では一定値に近づく。

(4) 本合金系におけるオースフォームによる強化効果は C 量に依存し転位密度の増加を主原因とする通常のオースフォームの強化 (0.1% C 合金の場合 0.39 kg/mm²/ % red.) に加えて、オースフォームの影響により減少した時効強化が加わつたものとして説明できる。

終りにオースフォームについて協力していただいた工業化研究部総括室、化学成分の分析を依頼した金属化学研究部化学分析室の方々に感謝します。