14 Ni-5~15 Co-5 Mo および 14 Ni-5~7.5 Co-7~10 Mo 系 マルエージ鋼の析出

添 野 浩* 土 屋 正 利*

Kô Soeno and Masatoshi Tsuchiya : Precipitation in 14 Ni-5~15 Co-5 Mo and 14 Ni-5~7.5 Co-7~10 Mo Maraging Steels. Precipitation in 14 Ni-5~15 Co-5 Mo, 14 Ni-7.5 Co-7 Mo and 14 Ni-5 Co-10 Mo maraging steels has been investigated as a function of cobalt or molybdenum content by measuring the change in electrical resistivity at liquid nitrogen temperature. Age-hardening has also been measured in some of the maraging steels, and the relation between tensile strength and resistivity decrease has been investigated.

The results can be interpreted satisfactorily in terms of two precipitation stages. The precipitates formed in a low temperature region and in a high temperature region are named as the phase-L and the phase-H, respectively. In the low temperature region, the phase-L is precipitated in the early stage of isothermal aging and is gradually converted into the phase-H with the lapse of aging time. In the high temperature region, it is considered that the phase-H is precipitated from a solid solution without the precipitation of the phase-L. The temperature where the phase-L is precipitated in the early stage increases with increasing cobalt or molybdenum content. The line of demarcation between the precipitation of the phase-L and that of the phase-H is determined as a function of cobalt content in 14 Ni-5~15 Co-5 Mo maraging steels.

(Received December 25, 1976)

I. 緒 言

Fe-Ni-Co-Mo 系マルエージ鋼の場合、2種の析出相が存在する^{(1)~(5)}。低温側および高温側で形成される析出相を、それぞれ Phase L および Phase H とすると、Phase L→Phase H のように析出が進行するか、時効初期から Phase H が形成されるかの境界温度は、組成によって変動するが⁽⁵⁾⁽⁶⁾、なお系統的研究が行われていない。

前報⁽⁵⁾で 10~18 Ni-10 Co-5 Mo 系マルエージ鋼の析出を検討し、上記の境界温度が Ni 含有量の減少にともなって低温に移動することを明らかにした。すなわち 18 Ni-10 Co-5 Mo の境界温度は 475~450°C の間にあるが、11 Ni-10 Co-5 Mo の境界温度は約 400°C である。

本報は、14 Ni-5~15 Co-5 Mo の析出、復元などを測定し、境界温度に及ぼす Co の影響を明らかにするとともに、14 Ni-7.5 Co-7 Mo, 14 Ni-5 Co-10 Mo などについても同様な測定を行ない、Mo の影響についても検討した結果である。Ni 量を 14% にした理由は、Mo 量を増加しても γ 相を残留せず、また約 525°C 以下の等温時効に関する限り、逆変態 γ 相⁽⁷⁾が生成しにくく、比較的広い組成範囲にわたり、マルエージ過程における析出を検討できるからである。

II. 実験方法

試料および最終的な溶体化条件を Table 1 に示す。試

料の作り方は前報⁽⁵⁾と同様で、0.6 mm ϕ の線材を用い、比抵抗および引張強さを測定した。

主として、液体窒素温度における比抵抗変化を測定して等温時効を検討した。なお境界温度を明瞭にするため、時効試料の復元を検討する必要があるが⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾、この場合にも前報⁽⁵⁾と同様、液体窒素温度における比抵抗変化を測定した。

等温時効と復元の測定のみでは、境界温度を決定しにくい場合、等温時効による引張強さの変化を検討した。Amsler 社製の微小万能試験機を用い、cross head 間の距離 10 mm、一方の cross head を 16 mm/min で移動させて引張試験を行なった。

引張試験に用いた試料の溶体化温度を、比抵抗測定に用いた試料より低温にした理由は (Table 1 参照)、オーステ

Table 1 Chemical composition of maraging steels investigated.

Ni (%)	Co (%)	Mo (%)	Mn (%)	Solution	
				For resistivity measurement (°C)	For tensile test (°C)
14	5	5	0.15	1000	900
14	7.5	5	0.15	1000	900
14	12.5	5	0.15	1000	—
14	15	5	0.15	1000	900
14	7.5	7	0.15	1150	975
14	5	10	0.15	1150	1025

* 株式会社日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi)

ナイト結晶粒の粗大化によって時効後に試料が脆化するのを、できるだけ抑制するためである⁽⁸⁾⁽⁹⁾。Table 1 の溶体化条件で未溶解相を残留しないことは、電子顕微鏡による薄膜の透過観察で確認している。なお時効時間約 800 min までは、所定温度に保持した塩浴中に試料を浸漬して行ない、さらに長時間時効する場合には、試料を Ar 雰囲気の中に移して時効を継続した。

III. 実験結果および検討

1. 14 Ni-5~15 Co-5 Mo 系マルエージ鋼の測定

この系に属する 14 Ni-10 Co-5 Mo については前報⁽⁵⁾で報告し、時効初期から Phase H が析出する温度範囲と Phase L→Phase H のように析出が進行する温度範囲との境界は、450~425°C の間にあることを明らかにしている。

前報⁽⁵⁾と類似の結果で、比較的容易に析出を検討できる例として、14 Ni-12.5 Co-5 Mo の時効曲線を Fig.1 に示す。450°C 時効の比抵抗減少に注目すると、約 3000 min の時効近傍で一旦停留し、その後時効時間が増加するにともない、再び比抵抗減少も顕著になる傾向がみられる。すなわち Phase L が析出し(第 1 段の比抵抗減少)、さらに長時間の時効で Phase H の形成量が増加して第 2 段の比抵抗減少が進む⁽⁴⁾⁽⁵⁾。475°C 以上の時効では比較的単純な比抵抗減少曲線になるので、時効初期から Phase H が形成されると考えられ、また 425°C 以下で 10⁴ min までの等温時効では、Phase L の析出による第 1 段の比抵抗減少が主として測定されているとみられる。

Fig.1 Isothermal aging curves of the 14 Ni-12.5 Co-5 Mo maraging steel.

$\Delta\rho$: Decrease in specific resistivity at liquid nitrogen temperature.

境界温度をさらに明確にするため、Fig.1 から推定した境界温度近傍で、ほぼ類似した比抵抗減少量になるよう等温時効した試料を作り、それらの復元を検討した⁽⁴⁾⁽⁵⁾。等温時効の条件および等温時効後の比抵抗減少量を Table 2 に示すが、425 および 450°C の時効時間は、第 1 段の比抵抗減少過程の範囲内にとられている (Fig.1 参照)。等温時効試料を、あらかじめ復元温度に保持された塩浴中に浸漬して急熱し、短時間保持後に試料を急冷して液体窒素温度における比抵抗 ρ_r を測定する操作をくり返し、Fig.2

Table 2 Aging and resistivity decreases in specimens used in the reversion experiments.

Specimen	Aging		$\Delta\rho$ ($\mu\Omega\text{-cm}$)	Reference
	(°C)	(min)		
14 Ni-12.5 Co-5 Mo	425	1700	-21.80	Fig.2
	450	600	-18.57	
	475	200	-15.88	
14 Ni-5 Co-5 Mo	375	49400	-6.21	Fig.5
	400	21780	-9.18	
	425	3500	-7.59	
14 Ni-7.5 Co-5 Mo	375	23100	-12.36	Fig.5
	400	21700	-13.44	
	425	10000	-14.53

Fig.2 Illustration of $R_{\max}$ (%) and $R_{\max}$ (%) vs reversion temperature curves of the aged 14 Ni-12.5 Co-5 Mo maraging steel.

(a) の関係から、それぞれの復元温度における最大復元量 $R_{\max}$ (%) を求めた。Fig.2(b) から明らかなように、425 および 450°C の第 1 段比抵抗減少過程で形式された析出相の $R_{\max}$ (%) は大きい、475°C 時効試料の $R_{\max}$ (%) は小さい。すなわち前報⁽⁴⁾⁽⁵⁾と同じ理由で、Phase L→Phase H のように析出が進行する温度領域と、時効初期から Phase H が析出する温度領域との境界は、14 Ni-7.5 Co-5 Mo の場合 475~450°C の間にあると推定される。

Fig.3 は 14 Ni-7.5 Co-5 Mo の時効曲線で、測定の範囲では比抵抗が 2 段に減少する曲線はみられない。しかし 400°C 以下の等温時効が、高温側の時効から予想されるよりも急速に進行する傾向がみられる。このことを明瞭にするため、 $\Delta\rho = -12.0 \mu\Omega\text{-cm}$ に達するまでの時効時間と時効温度との関係を示したのが Fig.4 である。

Fig.3 と同様な等温時効を 14 Ni-5 Co-5 Mo についても

Fig.3 Isothermal aging curves of 14 Ni-7.5 Co-5 Mo maraging steel.

Fig.4 Relation between the reciprocal of absolute aging temperature and logarithmic time giving a constant resistivity decrease.

行った。14 Ni-7.5 Co-5 Mo に比較して 14 Ni-5 Co-5 Mo の比抵抗減少は緩慢なため、375°C の時効時間を 5×10^4 min まで延長し、 $\Delta\rho = -6.0 \mu\Omega\text{-cm}$ に達するに要する時間と時効温度との関係 (Fig.4 参照) を検討したが、14 Ni-7.5 Co-5 Mo のように比抵抗の減少速度が急に変化する傾向はみられない。

時効初期から Phase H が析出する領域から、Phase L→Phase H のように析出が進行する領域に等温時効温度を移すと、等温時効における比抵抗減少が急速に進行するようになることを既報⁽⁴⁾⁽⁵⁾で明らかにしている。したがって 14 Ni-7.5 Co-5 Mo の場合、境界温度は 425~400°C の間にあり、14 Ni-5 Co-5 Mo の境界温度は 375°C よりさらに低温にあるように推定される。

境界温度の推定をさらに確実にするため、375, 400 および 425°C ではほぼ類似の $\Delta\rho$ になるよう等温時効した試料 (Table 2 参照) の復元をしらべ、さらにそれらの温度で等温時効した試料の引張強度 σ_B と $\Delta\rho$ との関係も検討し

た。これらの結果を Fig.5 および Fig.6 に示す。先ず復元に注目すると、425°C 時効試料の復元はいずれの場合も小さいので、時効初期から Phase H が形成され、また 14 Ni-7.5 Co-5 Mo の 375°C 時効は Phase L→Phase H の析出領域に属していると考えられる。しかし Fig.5 の結果だけでは、14 Ni-5 Co-5 Mo の 400 および 375°C 時効、14 Ni-7.5 Co-5 Mo の 400°C 時効などが、いずれの析出領域に属しているか明確でない。Fig.6 の σ_B と $\Delta\rho$ との関係をみると、14 Ni-5 Co-5 Mo では 3 種の時効温度を区別できないが、14 Ni-7.5 Co-5 Mo の場合 375 と 400°C 時効とが同一関係になり、明らかに 425°C 時効と区別できる。

一定の $\Delta\rho$ に対する σ_B の比較において、Phase L が析出した試料の σ_B は、Phase H が析出した試料より明らかに大きいことを既報⁽⁴⁾の 18 Ni-10 Co-5 Mo 系マルエージ鋼で報告した。このことを考慮すると、Fig.6 の結果は、Fig.4 の等温時効速度の比較から推定した境界温度に一致

Fig.5 $R_{\max}(\%)$ vs reversion temperature curves of the aged 14 Ni-5 Co-5 Mo and 14 Ni-7.5 Co-5 Mo maraging steels.

Fig.6 Relation between tensile strength and resistivity decrease.

Aging:

- (a) 14 Ni-5 Co-5 Mo
375°C, 3×10^4 and 5×10^4 min
400°C, $6 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ min
425°C, $1.5 \times 10^3 \sim 6 \times 10^3$ min
- (b) 14 Ni-7.5 Co-5 Mo
375°C, $1 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^4$ min
400°C, $5.5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ min
425°C, $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ min

Fig.7 Isothermal aging curves of 14 Ni-15 Co-5 Mo maraging steel.

Fig.9 Isothermal aging curves of 14 Ni-7.5 Co-7 Mo maraging steel.

Fig.8 Relation between tensile strength and resistivity decrease.

することになる。すなわち 14 Ni-7.5 Co-5 Mo の境界温度は 425~400°C の間、14 Ni-5 Co-5 Mo の場合は 375°C より低温と考えられる。

Fig.7 は 14 Ni-15 Co-5 Mo の時効曲線であるが、475°C の時効で比抵抗が 2 段に減少する曲線になるので、475°C 以下の温度は Phase L→Phase H の析出領域になる。しかし 500°C 時効が 2 段の比抵抗減少曲線になっているか否か、測定の範囲では明らかでなく、さらに検討が必要である。境界温度を明確にするため、復元を検討する方法⁽²⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾を併用してきたが、境界温度が高い試料になると、Fig.2 のように境界温度を明確に反映する復元の結果が得られなくなる。これは既報⁽⁴⁾⁽⁵⁾でも明らかにしているように、比較的高温で形成される Phase L の復元が低減するためである。そこで復元実験の結果を省略し、先に示した Fig.6 と同様、等温時効試料の σ_B と $\Delta\rho$ との関係を明らかにした結果を Fig.8 に示す。400~475°C の間で等温時効した試料の σ_B と $\Delta\rho$ との関係は一致し、525 および 550°C 時効試料に比較すると一定の $\Delta\rho$ に対する σ_B の値が著しく大きい。Fig.8 から、Phase L→Phase H の析出領域の上限は 500°C 付近で、525°C 以上では時効初期から Phase H が形成されると考えられる。

2. 14 Ni-7.5 Co-7 Mo, 14 Ni-5 Co-10 Mo の測定および境界温度の検討

境界温度に及ぼす Mo の影響を明らかにするため、Mo

Fig.10 Isothermal aging curves of 14 Ni-5 Co-10 Mo maraging steel.

Fig.11 Relation between tensile strength and resistivity decrease.

Fig.12 Relation between tensile strength and resistivity decrease.

含有量を高くした 2 つの試料の析出過程を検討した。等温時効曲線を Fig.9 および Fig.10 に、また等温時効試料の σ_B を測定して σ_B と $\Delta\rho$ との関係を明らかにした結果を Fig.11 および Fig.12 に示す。

Fig.9 と Fig.11 および Fig.10 と Fig.12 との比較が

ら, 14 Ni-7.5 Co-7 Mo および 14 Ni-5 Co-10 Mo の境界温度は, それぞれ 450~425°C および 475~450°C の間にあるとみられる. なおいずれの試料も境界温度が比較的低いので, 例えば 14 Ni-12.5 Co-5 Mo の場合に示したように (Fig.2 参照), 境界温度近傍で等温時効した試料の復元を測定する方法でも, 上記の境界温度の推定をうらづける結果が得られる. 一例として, 14 Ni-7.5 Co-7 Mo を 425°C で 2800 min, および 450°C で 1800 min 時効し, 比抵抗減少量約 $-20 \mu\Omega\text{-cm}$ (Fig.9 参照) の試料を 575°C で復元した場合を示すと, 前時効 425°C の試料で $R_{\max}=63\%$, 前時効 450°C の試料は $R_{\max}=19\%$ である.

Fig.13 は, 以上に述べた測定から, 境界温度に及ぼす Co および Mo などの影響を明らかにした結果である. Phase L→Phase H のように析出が進行する温度領域は, Co あるいは Mo 量の増加により明らかに高温に移動する. とくに 14 Ni-5~15 Co-5 Mo の境界温度から % Co 当りの境界温度の上昇を推定すると, 約 13.5°C である. 前報⁽⁵⁾で 18~10 Ni-10 Co-5 Mo の析出を検討し, 境界温度に及ぼす Ni 量の影響を明らかにしたが, 前報の結果から % Ni 当りの境界温度の上昇を求めると, 約 8.8°C になる. すなわち境界温度を上昇させる傾向は, Ni 量より Co 量の影響の方が大きいといえる. なお本報における測定の範囲では, Phase L および Phase H の本質は明らかでないので, 析出相の解明^{(10)~(12)}は今後に残された問題である.

Fig.13 Effects of cobalt and molybdenum contents on the precipitates formed in the early stage of precipitation.

IV. 総 括

14 Ni-5~15 Co-5 Mo および 14 Ni-7.5 Co-7 Mo, 14 Ni-5 Co-10 Mo などの試料について, Phase L→Phase H のように析出が進行する領域と, 時効初期から Phase H が析出する領域との境界温度を明らかにする研究を行なった.

(1) 14 Ni-5~15 Co-5 Mo 系で, 境界温度に及ぼす Co の影響を明らかにしたが, 境界温度は % Co 当り約 13.5°C 上昇する. なお一例を示すと, 14 Ni-7.5 Co-5 Mo および 14 Ni-15 Co-5 Mo の境界温度は, それぞれ 425~400°C および 525~500°C の間である.

(2) 前報⁽⁵⁾で 18~10 Ni-10 Co-5 Mo 系の析出を検討し, 境界温度は % Ni 当り約 8.8°C 上昇することを明らかにした. これと (1) の結果との比較から, 境界温度を上昇させる傾向は Ni 量より Co 量の影響の方が大きい.

(3) 14 Ni-7.5 Co-7 Mo および 14 Ni-5 Co-10 Mo の境界温度は, それぞれ 450~425°C および 475~450°C の間である. これを 14 Ni-5~15 Co-5 Mo 系と比較することにより, 境界温度は Mo 量の増加によっても顕著に上昇することが結論される.

本研究を行なうに当たり, 御支援をいただいた飯塚富雄部長ならびに測定の一部を手伝っていただいた田口和夫氏に深甚なる謝意を表する.

文 献

- (1) D.T.Peters and C.R.Cupp : Trans.Met.Soc. AIME, **236**(1966), 1420.
- (2) D. T. Peters : Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 1981.
- (3) 添野 浩, 黒田哲郎 : 鉄と鋼, **55**(1969), 1243; Trans.ISIJ, **10**(1970), 369.
- (4) 添野 浩 : 金属学会誌, **39**(1975), 528.
- (5) 添野 浩, 土屋正利 : 金属学会誌, **41**(1977), 647.
- (6) 添野 浩, 近崎充夫, 土屋正利 : 鉄と鋼, **63**(1977), 505.
- (7) D.T.Peters : Trans.ASM, **61**(1968), 62.
- (8) 添野 浩, 黒田哲郎, 土屋正利, 田口和夫 : 鉄と鋼, **62**(1976), 220.
- (9) 添野 浩, 黒田哲郎, 土屋正利, 田口和夫 : 鉄と鋼, **62**(1976), 1009.
- (10) 清水謙一, 岡本尚機 : 金属学会誌, **35**(1971), 204.
- (11) 鈴木朝夫 : 金属学会会報, **11**(1972), 649.
- (12) 鈴木朝夫 : 鉄と鋼, **59**(1973), 822.