Tiを含有する18%Ni マルエージング鋼の 切欠靱性に及ぼす時効の影響

浅 山 行 昭*

The Effect of Aging on Notch Toughness of 18%Ni Maraging Steels Containing Ti

Yukiteru Asayama*

18%Ni maraging steels containing 1.4% or more Ti were found to show delayed failure exhibiting intergranular fracture during loading on notched specimens aged at temperatures below 770 K. The maximum sensitivity of the delayed failure was obtained at an aging temperature of 690 K. It was estimated that Ti-related precipitates, which are very sensitive to delayed failure, were produced along the pre-austenite grain boundaries during aging. The aging reaction activation energy to promote delayed failure was calculated to be 250 kJ/mol.

On the other hand, the embrittlement characterized by transgranular quasi-cleavage fracture occurred when aged at temperatures below 770 K, quite independently of the aging reaction promoting the delayed failure.

Embrittlement did not occur when aged at temperatures above 770 K. However, embrittlement did occur when specimens were re-aged at temperatures below 770 K, after pre-aging at higher temperatures. In this case, intergranular cracking due to the delayed failure did not proceed.

The activation energy determined from the embrittlement behavior by re-aging was 180 kJ/mol. This value conformed with that of the low temperature aging reaction, estimated from the change in electrical resistivity. Therefore, it was likely that the embrittlement was closely related to the precipitation of low temperature aging.

However, even when aging was performed above 770 K, the embrittlement showed a tendency to increase with aging time.

It is concluded that the cause of embrittlement is due to an increase of the transition temperature brought about by precipitation depletion of Ni and/or Mo in the matrix.

(Received August 14, 1979) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 9 (1980), pp. 963~972

I. 緒 言

著者は先に高強度マルエージング型ステンレス鋼の切欠靱性に及ぼす時効の影響について研究し、低温時効相の析出が切欠靱性を劣化させる大きな要因であることを報告した⁽¹⁾。このような切欠靱性の劣化は1750 MPa (250 Grade) 程度の強度を有する18%Ni マルエージング鋼では認められていない⁽²⁾⁽³⁾。おそらく、多量のNiを含有しているために遷移温度が低くなっていて、常温における切欠靱性の劣化は顕著に現われないものと推定される。近年現用マルエージング鋼よりも強度をもっと高めようとする試みがあって、硬化元素のうち、Co, Ti含有量を増加させようとする傾向にある⁽⁴⁾⁽⁵⁾。しかし、それに伴って時効後の延性や靱性の劣化が顕在化しつつある⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

本報告はTiを1.0%以上含有し、Co, Mo含有量がそれぞれ異なる3種類の18%Ni マルエージング鋼と、比較のためにTi含有量が0.67%のものについて切欠靱性に及ぼす時効の影響を研究したものである。

切欠靱性は析出過程と密接な関係を有し、低温時効相の析出に伴って切欠靱性が劣化すると同時に、Ti含有量の多い試料ではおくれ破壊感受性がマトリックスの脆化とは別に高まってくることも明瞭になったので、これらの結果について報告する。

II. 実 験 方 法

実験に供した18%Ni マルエージング鋼はいずれも冷間圧延材で、その化学成分をTable 1に示す。

No.1~No.3 試料は厚さ2.0 mm, No.4 試料は厚さ0.5

* 三菱重工業株式会社名古屋航空機製作所(Nagoya Aircraft Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Nagoya)

Table 1 Chemical compositions of steels studied in wt%.

Steel No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Co	Ti	Al
1	0.006	0.02	0.002	0.005	0.005	18.11	2.88	15.90	1.40	0.07
2	0.006	0.02	0.002	0.007	0.005	17.94	3.90	12.48	1.46	0.07
3	0.008	0.02	0.003	0.005	0.005	17.71	4.80	8.46	1.59	0.07
4	0.021	0.03	0.050	0.010	0.004	18.91	5.00	9.10	0.67	0.14

Fig.1 Dimension of notched tensile specimen in mm.

mmの板材である。これら板材から Fig.1 に示す切欠引張試験片を製作し、1073 K で 1.8 ks 加熱水冷したあと、切欠先端に約 1.0 mm の疲労き裂を入れた。

時効処理は硝石系の中性ソルトバスで行い、時効後の冷却はすべて水冷した。

切欠引張強度の計測は定歪み速度の引張試験機を用い、Cross head の速度を 8.3×10^{-5} m/s, ないしは 2.5×10^{-6} m/s として引張試験を行った。

硬度はロックウエル C スケールで計測したが、No.4 試験片については板厚が薄いために、ロックウエル A スケールで計測し、これをロックウエル C スケール値に換算した。

切欠引張試験片の破面は走査型電子顕微鏡で観察した。特に疲労き裂に隣接した部分については粒界破面の有無を詳細に観察した。

なお時効に伴う析出挙動を調べるために電気抵抗も測定した。試験片は板材から 0.5~0.7 mm 角、長さ 250 mm の線材を削り出し、これを外径 16 mm のコイル状に巻いたものである。このコイル状試験片を 1073 K に 1.8 ks 加熱後水冷してから両端に各 2 本の Ni 線を点溶接して電気抵抗測定に供した。電気抵抗は通常の電位差計法により、試験片を液体窒素に浸漬して測定した。

III. 実験結果

1. 等時時効後の硬度と切欠引張強度

633~873 K の各温度で 7.2 ks 時効したときの硬度と切欠引張強度を Fig.2~6 に示す。切欠引張強度は各試験片についての値そのままをプロットした。No.1~No.3 試験片は Co の含有量が大きく異なっているが、773 K で 7.2 ks の時効を施したときに 2260 MPa (230 kgf/mm²) 程度の引張強度が得られるように Mo と Ti 含有量を調整したものである。したがって、773 K の時効ではいずれの試験片もほぼ等しい硬度を示すことはもちろん、他の時効温度でも Fig.2 に示すように、試験片間にはほとんど差は認められず、同様の硬化曲線を示した。

No.4 試験片はもともと 1860 MPa (190 kgf/mm²) 程度の強度を有する市販品で、No.1~No.3 試験片に比べると Ti 含有量が少なく、693 K 以上の温度で時効した場合には No.1~No.3 試験片よりも硬度はかなり低い。しかしいずれの試験片も 773 K で最高硬度を示し、それよりも高い温度で時効すると過時効状態となり硬度は低下する。

673 K 以下の温度で時効した No.4 試験片の硬度は他の試験片よりも高い値を示して、硬度に影響する低温時効反応が No.4 試験片では他の試験片と異なっていると思われるが、この点については後述する。

各試験片の切欠引張強度は Fig.3~6 に示すように、時効

Fig.2 Hardness of No.1~4 steels after aging at temperatures ranging from 633 to 873 K for 7.2 ks.

Fig.3 Notch tensile strengths of No.1 steel after aging at temperatures ranging from 633 to 873 K for 7.2 ks.

Fig.4 Notch tensile strengths of No.2 steel after aging at temperatures ranging from 633 to 873 K for 7.2 ks.

Fig.5 Notch tensile strengths of No.3 steel after aging at temperatures ranging from 633 to 873 K for 7.2 ks.

Fig.6 Notch tensile strengths of No.4 steel after aging at temperatures ranging from 633 to 873 K for 7.2 ks.

温度に対してそれぞれ異なった傾向を示すと同時に、No.1～No.3 試料では引張速度によっても大きく左右された。すなわち、引張速度が遅い場合の No.1～No.3 試料の切欠引張強度は時効温度の上昇に伴って最初急激に低下し、710 K 付近において最低値に達したあと回復に向うが、この回復傾向は試料によって大きく異なっていて、No.1 試料の回復が最も遅く、873 K でやっと 600 MPa に達する

のに対し、No.3 試料は回復が最も早く、753 K ですでに 600 MPa に達していて、それよりも高い時効温度ではほとんど変化がなく、ほぼ一定値を保持している。

一方、引張速度が速い場合には No.1～No.3 試料はそれぞれ異なった傾向を示す。No.1 試料は引張速度が遅い場合と大差はなく、710 K 付近で最低値を示すが、No.2、No.3 試料ではむしろ 713 K までは高い値を示していて、引張速度が遅い場合とは全く異なった傾向を示す。時効温度が 713 K を越えると急速に低下し、引張速度が遅い場合の値にまで達したあとは引張速度に関係なく、各試料特有の回復曲線を示しながら漸増する。

No.4 試料は引張速度はもちろんのこと、時効温度によっても変化せず、ほぼ一定の高い値を示し、No.1～No.3 試料とは異なった挙動を示した。Fig.6 には引張速度が遅い場合の切欠引張強度を示す。

2. 等時時効した切欠引張試験片の破面

673～713 K で時効した No.1～No.3 試料の切欠引張強度は引張速度が遅い場合には、いずれの試料も 200 MPa 前後の非常に低い値を示したが、破面は No.1 試料と No.2、No.3 試料とは全く異なっている。Photo.1 に 2.5×10^{-6} m/s で引張った後の破面の一例を示す。時効温度は 693 K である。No.1 試料では人為的に入れた疲労き裂に隣接した破面領域と、そのあとに両側にごくわずかに剪断破面の痕跡を残した滑らかな脆性破面が認められる。疲労き裂に隣接した破面領域は Photo.2 に示すように、典型的な粒界破面であるが、脆性破面領域は Photo.3 に示す

Photo.1 Fracture surfaces of notched tensile specimens of No.1～3 steels extended at a cross head speed of 2.5×10^{-6} m/s after aging at 693 K for 7.2 ks.

Photo.2 Fractograph of No.1 steel aged at 693 K for 7.2 ks. Intergranular fracture surface found in the vicinity of artificial fatigue crack.

Photo.3 Fractograph of No.1 steel aged at 693 K for 7.2 ks. Quasi-cleavage and dimple pattern co-existing in the final fracture surface.

ように、擬劈開破面と Dimple 破面が混在した様相を呈している。しかし、No.2, No.3 試料では人為的に入れた疲労き裂に隣接した破面領域にはどこにも剪断破面は認められず、全面が粒界破面であって、No.1 試料に認められた急速破断面は全く認められない。

一方、引張速度が速い場合には No.2, No.3 試料でも粒界破面に続いて急速破断した領域が認められる。Photo.4 に 8.3×10^{-5} m/s で引張った後の破面の 1 例を示す。時効温度は 693 K である。No.1 試料は引張速度が遅い場合とほぼ同様な破面を呈し、わずかに存在する粒界破面に続いて脆性破面が大部分を占める。しかし、No.2, No.3 試料では全面が粒界破面を呈するのではなく、粒界破面に引続いて、両側にかなりの剪断破面を伴った急速破断部が認められる。特に No.3 試料の急速破断部はほぼ全面が剪断破面となっていて、マトリックスの靱性が良好であることを示している。急速破断部の破面は Photo.5 に示すように、Dimple 破面であって、擬劈開破面はどこにも認められなかった。

引張試験中の荷重の変化とき裂伝播状況を詳細に観察すると、全面が粒界破面を示す場合は荷重が負荷されてから暫くするとき裂の進行が始まるが、やがて荷重の増加は停止し、き裂のみが進行する期間が続く。これは定歪み速度

Photo.4 Fracture surfaces of notched tensile specimens of No.1~3 steels extended at a cross head speed of 8.3×10^{-5} m/s after aging at 693 K for 7.2 ks.

Photo.5 Fractograph of No.3 steel aged at 693 K for 7.2 ks. Final fracture surface occupied predominantly by the dimple pattern.

の引張試験であるため、粒界き裂の進行に伴って増大する開口変位に見合った試験片の歪み増加速度と、引張試験機の歪み速度が丁度一致した状態になるためと思われる。そのあととき裂の進行による試験片剛性の低下のために試験片の歪みは急速に増大するので、引張試験機の歪み速度がこれに追従できず、荷重は徐々に低下していくが、き裂はこの間もゆっくりと進行し、荷重が零に達するまでこの状態が続いて破断に至る。このことから、引張試験中におくれ破壊によって粒界き裂が明らかに進行しているといえる。

引張速度が速い場合にはおくれ破壊によって生ずるき裂の進行速度よりも引張試験機の歪み速度が速いので、荷重負荷の初期におくれ破壊によるき裂進行が若干は生じて

も、やがて極限応力に達し急速破断に至る。

Fig.7 と 8 に各試料の破面に認められた粒界破面の長さと時効温度の関係を示す。No.1 試料では 773 K 以上、No.2, No.3 試料では 753 K 以上の温度で時効すると、引張速度に関係なく粒界破面は全く認められなくなる。

引張試験中の粒界き裂伝播速度が速いほど、おくれ破壊感受性が高いとするならば、マトリックスが脆化していない限り、一定の歪み速度で引張試験を行った場合の粒界き裂長さはおくれ破壊感受性を現わしているものと思われる。したがって Fig.8 から No.2, No.3 試料のおくれ破壊感受性は 693 K で時効した場合に最も高くなっているといえる。引張速度が速い場合の No.2, No.3 試料の切欠引張強度は 693 K 付近で時効すると極小値を示したが、これはマトリックスの靱性が低下したためではなく、粒界き裂長さの影響によるものである。

一方、No.1 試料ではマトリックス脆化の影響があるため、粒界き裂長さのみでおくれ破壊感受性を論ずることはできないが、あとで述べる等温時効における切欠引張強度とその破面から、No.2, No.3 試料と同様、693 K 前後の温度で時効した場合におくれ破壊感受性は最も高くなっているものと推定される。

Fig.7 Intergranular crack lengths found in fracture surfaces of notched tensile specimens extended at a cross head speed of 2.5×10^{-6} m/s after aging.

Fig.8 Intergranular crack lengths found in fracture surfaces of notched tensile specimens extended at a cross head speed of 8.3×10^{-5} m/s after aging.

ところで、No.4 試料は実験した範囲では時効温度や引張速度に関係なく粒界破面は全く認められず、すべて全面が剪断破面を呈した。

3. 等温時効

633~693 K の所定温度で等温時効した No.1 試料の切欠引張強度と硬度を Fig.9, 10 に示す。引張試験は 2.5×10^{-6} m/s の遅い速度で実施した。

切欠引張強度は時効温度によって決る一定の潜伏期間を経たのちに急激に低下する。切欠引張強度が低下しはじめると粒界破面が現われ、時効時間と共に粒界破面の領域は拡大し、やがて全面が粒界破面となる。Fig.11 に時効時間と粒界破面の長さを示す。急速破断面は大部分剪断破面であるが、693 K で 7.2 ks 時効したものだけは脆性破面となっている。同じ 693 K 時効でも、時効時間が 0.6 ks の場合は全面が粒界破面を呈しているの、時効の初期には粒界破壊を助長する時効反応が起り、続いてマトリックスを脆化させる時効反応が生ずるものと思われる。

Fig.9~11 の結果からアレニウスプロットを求めると、Fig.12 に示すように、633~673 K の温度範囲でそれぞれ直線関係が得られる。データ数が少ないので、若干信頼性

Fig.9 Notch tensile strengths of No.1 steel after isothermal aging at temperatures ranging from 633 to 693 K.

Fig.10 Hardness of No.1 steel after isothermal aging at temperatures ranging from 633 to 693 K.

Fig. 11 Intergranular crack lengths found in fracture surfaces of notched tensile specimens of No.1 steel after isothermal aging at temperatures ranging from 633 to 693 K.

Fig. 12 Arrhenius plot constructed from notch tensile strength, hardness and intergranular crack length data of No.1 steel shown in Figs. 9~11.

Fig. 13 Notch tensile strength and hardness of No.4 steel after isothermal aging at 693 K.

に欠ける点はあるが、これから見掛けの活性化エネルギーを求めると、いずれも 250 kJ/mol が得られた。

Fig. 13 に No.4 試料を 693 K で時効した場合の時効時間と硬度ならびに切欠引張強度の関係を示す。時効時間と共に硬度は上昇するが、切欠引張強度は 432 ks 時効しても若干の低下を示すのみで、粒界破面はいずれの試料にも

認められず、No.1~No.3 試料のようなおくれ破壊も、またマトリックスの顕著な脆化も示さなかった。

4. 高温時効後の等温時効

Fig. 14 は No.1~No.3 試料を 833 K で 7.2 ks 高温時効したあと、693 K で再び等温時効したときの時効時間と切欠引張強度の関係を示したものである。引張速度は 2.5×10^{-6} m/s である。各試料とも時効時間の増加に伴って切欠引張強度は漸減する。特に No.1 試料では低下が著しい。

破面は溶体化処理後直ちに時効処理した場合と異なり、いずれの試験片にも粒界破面は認められなかった。**Photo. 6** に 693 K で 356.4 ks 時効した No.1 試料の破面を示すが、粒界破面はどこにも認められず、擬劈開破面が支配的であった。高温時効後に低温時効を施せば、おくれ破壊感受性を高める時効反応はもはや起らず、マトリックスを脆化させる時効が主に起るものと思われる。

Fig. 15 は No.1 試料を 833 K で 7.2 ks 時効したあと、633~693 K の所定温度で等温時効を施したときの硬度と切欠引張強度の変化を示したものである。データは多少ばらついてはいるが、これらのデータからアレニウスプロット

Fig. 14 Notch tensile strength of No.1~3 steels re-aged isothermally at 693 K after pre-aging at 833 K for 7.2 ks.

Photo. 6 Fractograph of No.1 steel re-aged at 693 K for 356.4 ks after pre-aging at 833 K for 7.2 ks. All fracture surface occupied predominantly by the quasi-cleavage pattern.

Fig.15 Notch tensile strength and hardness of No.1 steel re-aged isothermally at temperatures ranging from 633 to 693 K after pre-aging at 833 K for 7.2 ks.

Fig.16 Arrhenius plot constructed from notch tensile strength data of No.1 steel shown in Fig.15.

トを求めると、Fig.16 に示すように、ほぼ直線関係があるものと見なすことができるので、これより活性化エネルギーを算出すると 180 kJ/mol という値が得られた。

IV. 考 察

No.4 試料の等温時効後の硬度は Fig.2 に示したように、690 K 以下の温度で時効した場合には他の試料よりも高い値を示した。おそらく低温時効相の析出と密接な関係にあるものと思われる。溶体化処理後に累積時効したときの電気抵抗の変化を Fig.17 に、またその温度微分曲線を Fig.18 に示す。No.4 試料のみに 690 K 付近の低温時効反応(Pa)が顕著に認められる。これが硬度にも強く影響したものと思われる。Pa は Ni ないしは Co の規則化ないしは Rich zone の生成にもとづくものと考えられている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。Ti 含有量の多い試料では焼入れによって凍結された Ni, Ti の短範囲規則化配列⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾が時効によって崩壊する結果抵抗が増加し⁽¹²⁾、これが Pa の生成に伴う抵抗減

Fig.17 Resistivity changes in isochronal aging of No.1, No.2, No.3 and No.4 steels quenched from 1073 K.

Fig.18 Temperature derivative curves of resistivity changes in isochronal aging of No.1, No.2, No.3 and No.4 steels.

少を相殺して、見掛上 Pa の生成を小さくしていると考えられるが、この外に Ni, Ti 短範囲規則化配列の凍結に影響されて Pa そのものの生成も遅らされているものと推定される。690 K 以下の温度で時効した場合に、No.1～No.3 試料の硬度が No.4 試料に比べて低いのはそのためであろう。

Fig.19 に 633～673 K の所定温度で等温時効を施した場合の電気抵抗の変化から求めた活性化エネルギーと抵抗減少量との関係を示す。No.4 試料は抵抗減少量に關係なく活性化エネルギーはほぼ一定であり、その値は約 200 kJ/mol である。Fig.18 に示したように、No.4 試料は 690 K 付近に Pa の析出反応が認められるので、得られた活性化エネルギーは Pa の析出に関するものであろう。No.1～No.3 試料の活性化エネルギーは時効の初期にはやや小さい値を示すけれども、時効に伴って抵抗減少が進むと急速に増大し、抵抗減少が 5% を越えるころになってほぼ一定

Fig.19 Relationship between activation energy and resistivity change obtained from electrical resistivity changes of No.1~4 steels aged isothermally at 633~673 K.

値に落着く。おそらく Ni, Ti の短範囲規則化配列の崩壊反応に強く影響されて、No.4 試料とは異なった傾向を示したものと思われるが、小さい値を示した時効の初期には Pa の反応がある程度支配的になっているものと思われる。

ところで No.1~No.3 試料を 770 K 以下の温度で時効するとおくれ破壊感受性が高まり、引張試験中に切欠先端から粒界に沿ってき裂が伝播する。おくれ破壊は荷重負荷時間に強く影響されるため、同一条件で時効しても引張速度が遅いほど、破断した試験片の破面には粒界き裂の伝播領域が広がる。一定の歪み速度で引張試験を実施した場合の粒界き裂長さから推定すると、おくれ破壊によるき裂の進展速度は 690 K 付近で時効した場合に最も大きくなり、それよりも高い温度で時効するとかえって減少する。

引張試験した試料を研磨したのち、ナイタルで腐食し、顕微鏡組織を観察すると、おくれ破壊した試料では前オーステナイト粒界が明瞭に認められるけれども、おくれ破壊の徴候を全く示さない No.4 試料や、770 K 以上の温度で時効した No.1~No.3 試料では前オーステナイト粒界はほとんど腐食されず粒界は判然としない。Photo.7 に組織の一例を示す。

このようにおくれ破壊感受性を高める時効を施した場合には粒界に何らかの析出相が生成し、そのために粒界近傍の組成に変化をきたして、ナイタルで腐食され易くなったものと思われる。Ti の少ない No.4 試料では時効条件にかかわらず粒界が腐食されないことから、No.1~No.3 試料では粒界に Ti が関与した析出相が生成するものと考えられる。この析出相の生成に要する活性化エネルギーは Fig.12 から、250 kJ/mol と推定される。

試験片が破断するまでの荷重負荷時間が短ければ切欠引張強度はおくれ破壊の影響をあまり受けず、主にマトリックスの靱性に支配されるから、引張速度が速い場合の切欠引張強度からマトリックスの脆化を知ることができる。

700 K 前後の温度で 7.2 ks 時効した No.1 試料の切欠引張強度は 200 MPa 程度の非常に低い値を示し、破面からもわかるように、マトリックスは明らかに脆化している。しかし、No.2, No.3 試料においては同じ時効を施しても切欠引張強度は高く、No.1 試料とは破面も全く異なっていて、マトリックスは脆化していない。

時効に伴うマトリックスの脆化はマルエージング型ステンレス鋼においては顕著に現われ、低温時効相の析出と密

Photo.7 Microstructures of No.3 and 4 steels aged at various temperatures for 7.2 ks. (a) No.3, 633 K, (b) No.3, 673 K, (c) No.3, 713 K (d) No.3, 753 K, (e) No.3, 793 K, (f) No.4, 693 K

接な関係にあることが判明している⁽¹⁾。しかも脆化が始まるまでの潜伏期間は組成によって大幅に異なる。したがって No.2, No.3 試料も時効時間が長くなれば当然脆化することが予想される。

Fig. 20 に 673~833 K で 86.4 ks 時効した No.1~No.3 試料の硬度と切欠引張強度を示すが、713 K で時効すると No.1 試料はもちろんのこと、No.2, No.3 試料も切欠引張強度は低く、明らかにマトリックスが脆化していることを示している。しかし、673 K 時効においては No.1, No.2 試料は脆化している、No.3 試料はまだ脆化に至っていないので、時効に伴うマトリックスの脆化は Co ないしは Mo 含有量に強く影響されているものと思われる。Mo はその理由は必ずしも明確ではないが、その含有量が多くなるほど遷移温度は低下し、脆化までの潜伏期間は長くなる⁽¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。したがって、少なくとも Mo の少ない試料ほど脆化が始まるまでの潜伏期間は短くなり、早期に脆性破壊したものと思われる。

No.4 試料は Fig. 13 に示したように、693 K で 432 ks 時効してもマトリックスの脆化は認められない。しかも硬度は HRC 56 以上の高い値を示している、時効後の硬度が高いほど脆化しやすいとは必ずしもいえない。No.3 と No.4 試料は Ti を除いてはほぼ同様の組成であるので、マトリックスの脆化には Ti も大きく寄与しているものと思われる。

Fig. 21 に 833 K で 7.2 ks 高温時効したあと 633~673 K の所定温度で等温時効を施した場合の電気抵抗の変化から求めた活性化エネルギーと抵抗減少量との関係を示す。活性化エネルギーは抵抗減少量が 2% までは試料に関係なく一定の値を示し、Fig. 19 に示した No.4 試料の Pa の活

Fig. 20 Notch tensile strength and hardness of No.1~3 steels aged at temperatures ranging from 673 to 833 K for 86.4 ks.

Fig. 21 Relationship between activation energy and resistivity change of No.1~4 steels aged isothermally at 633~673 K after pre-aging at 833 K for 7.2 ks.

性化エネルギーにはほぼ等しい値を示した。

Fig. 14 に示したように、高温で時効したあと再び低温で時効すると、マトリックスは脆化する。この場合の脆化に要する活性化エネルギーは Fig. 16 に示すように、Pa の析出に要する値とほぼ一致しており、Pa の析出が脆化と密接な関係にあるものと思われる。高温時効によって Ni_3Mo や Ni_3Ti が析出し、マトリックス中の Ni や Mo 含有量が低下しているところへ、さらに低温時効を施すために、Ni Rich zone の生成によってマトリックス中の Ni は一層低下し、そのために遷移温度は上昇し、マトリックスの脆化を助長するものと思われる。

このようにマトリックス中の Ni や Mo 含有量の低下による遷移温度の上昇がマトリックスの脆化に大きく寄与しているとすれば、高温時効後に低温時効を施さなくても、等温時効だけを十分に施さえすればマトリックス中の Ni や Mo 含有量は低下し、脆化することが予想される。

Fig. 22 に No.1~No.3 試料を 793 K で等温時効した場合の硬度と切欠引張強度を示す。硬度は 14.4 ks 時効した

Fig. 22 Notch tensile strength and hardness of No.1~3 steels after isothermal aging at 793 K.

ところで最高値を示し、それよりも長時間時効すれば過時効状態となり硬度は低下するが、切欠引張強度は時効時間と共に単調に低下し続けるのみである。このことから、マトリックス中の Ni や Mo 含有量はマトリックスの靱性を支配する重要な要因であるといえる。

Co は Mo の過飽和度を高める効果を有するといわれているので⁽¹⁵⁾、Mo が関与する低温時効相や高温時効の析出を促進させるものと思われる。これら析出相は同時に Ni も関与しているので、マトリックス中の Ni や Mo 含有量の低下をもたらす Co も間接的にマトリックスの脆化に寄与しているものと思われる。

V. 総 括

本研究は Ti を含む 18%Ni マルエージング鋼の時効に伴って生ずる切欠靱性の劣化挙動を一部電気抵抗の変化と対比しながら検討したもので、得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) Ti 含有量の低い 18%Ni マルエージング鋼を 670 K 以下の温度で時効すると、Ti 含有量の多いものに比べて高い硬度を示した。Ti が 670 K 付近にピークを有する低温時効相の析出を抑制する効果を有しているためと思われる。

(2) 1.4% 以上の Ti を有する 18%Ni マルエージング鋼では 670 K 前後の温度で時効すると、マトリックスの脆化とは関係なくおくれ破壊の感受性が高まり、引張試験中に切欠部先端から粒界き裂が進展する。おそらく Ti が関与した化合物が粒界に析出し、これがおくれ破壊感受性を高めるものと推定される。この化合物の析出に要する活性化エネルギーは 250 kJ/mol 程度である。

(3) Ti の多い 18%Ni マルエージング鋼ではおくれ破

壊の感受性が高まることは別に、700 K 前後の温度で時効すると、組成によって決まる一定の潜伏期間を経たのちにマトリックスは脆化する。Mo 含有量が少なく、Ti の多い試料ほど脆化開始までの潜伏期間は短い。

(4) 高温時効後に再度低温で時効するとマトリックスはやはり脆化するが、この場合にはおくれ破壊は全く生じなくなる。

(5) マトリックスの脆化は時効に伴って Rich zone や金属間化合物が析出する結果、マトリックス中の Ni および Mo 含有量が低下し、遷移温度が上昇するためと推定される。

文 献

- (1) 浅山行昭：日本金属学会誌，**43**(1979)，777.
- (2) R.F.Decker, J.T.Eash and A.J.Goldman : ASM Trans., Quart., **55**(1962)，58.
- (3) 河部義邦：日本金属学会会報，**14**(1975)，767.
- (4) G.W.Tuffnell and R.L.Cairns : Trans. ASM, **61**(1968)，798.
- (5) 日本特許公報，昭 49-42572.
- (6) C.S.Carter : Met. Trans., **1**(1970)，1551.
- (7) 添野 浩，黒田哲郎，田中和夫：鉄と鋼，**64**(1978)，228.
- (8) 添野 浩：日本金属学会誌，**39**(1975)，528.
- (9) 木下禾大，徳永洋一，豊島孝行：日本金属学会誌，**33**(1969)，260.
- (10) J.K.Abraham, J.K.Jackson and L.Leonard : Trans. ASM, **61**(1968)，233.
- (11) J.A.Whiteman and D.S.Sarma : Met.Trans., **5**(1974)，163.
- (12) 添野 浩：日本金属学会誌，**39**(1975)，1059.
- (13) 浅山行昭：日本金属学会誌，**41**(1977)，973.
- (14) 浅山行昭：日本金属学会誌，**42**(1978)，649.
- (15) D.T.Peters and C.R.Cupp : Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966)，1420.