清浄化した 3.5 GPa 級マルエージング鋼の疲れ強さ*

尹 鐘大** 形浦安治*** 須藤 一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 11 (1982), pp. 1068-1073

Fatigue Strength of Cleaned 3.5 GPa Grade Maraging Steels

Zhong da Yin**, Yasuji Kataura*** and Hajime Suto**

In order to improve the fatigue strength of a 3.5 GPa grade maraging steel (8%Ni-20%Co-14%Mo-Fe), the alloys were melted carefully in CaO-lining crucibles with basic flux (CaO : CaF₂ : Al₂O₃=6 : 3 : 1) and were deoxidized with Mn, Si, Al, Ti and Ca individually or compositely. These alloys subjected to thermomechanical treatments were fatigue-tested with a one-side tension machine, and inclusions in these alloys were analysed metallographically. Results obtained are as follows: (1) As compared with a conventionally vacuum-melted alloy in an Al₂O₃ crucible, the alloys melted in basic atmosphere as mentioned above showed superior fatigue strength, and the size, number and mass pct. of inclusions were decreased distinctly. (2) The endurance limit of the alloys deoxidized with Al and Ti compositely was 2.3 GPa. This value may be almost the limiting value expected for 3.5 GPa grade steels. (3) The workability of the alloys deoxidized with Al and Ca compositely was very superior. The tensile strength of this drawn and aged wire 0.2mm in diameter was 4.3 GPa.

(Received May 24, 1982)

I. 緒 言

著者らは前報⁽¹⁾で 3.5 GPa 級マルエージング鋼の疲れ強さのバラツキが大きいこと, その原因としては非金属介在物が考えられ, この種の鋼の実用化のためには清浄鋼の溶製が不可欠であることを述べた。今回は前回と同様の組成の鋼について, 溶解法, 脱酸法を改めて介在物量の低減を行い, 疲れ強さの向上と, 耐久寿命のバラツキ幅を小さくすることを目的として実験を行うことにした。

II. 試料および実験方法

溶解原料として電解鉄, 電解ニッケル, 粒状コバルト, 金属モリブデンを用いて真空溶解炉を使用した。その溶解プロセスを Table 1 に示す。このうち M-1 合金は前報⁽¹⁾と同様の合金で, Al₂O₃ りつばを用いて真空溶解し, 10 回で合計 15 min 間の水素還元を行い, 再び真空にしてから Mn 脱酸を行った。他の 5 種類の合金の場合はすべて CaO りつばを使用した。Fe, Ni, Co, Mo を予めるつばに装入して 1500°C~1600°C で 10⁻⁴ Torr (1.3×10⁻² Pa) 以下の真空中で溶解を行い, 溶け落ち後 10 min 間保持してから雰囲気を大気圧の Ar に切り換え, 種々の脱酸剤を添加し, 約 3 min 間保持後, 再び 10⁻³ Torr (1.3×10⁻¹ Pa) 以

下の真空中に引き, 20 min 間保持後 1/2 気圧 (5×10⁴ Pa) の Ar 雰囲気にして casting し, 3 kg の鋳塊を得た。なお塩基性溶剤 (CaO : CaF₂ : Al₂O₃=6 : 3 : 1) の約 60 g 添加も行った。試料の記号は用いた脱酸剤を示すように A (Al), M (Mn), S (Si), AC (Al+Ca), AT (Al+Ti) とした。これら各試

Table 1 Melting processes.

Code	Melting process
M-1	vacu. melted-(1 atmo. H ₂ -evacu.)×10 times-vacu. ×5 min-0.5 wt%Mn-cast
A	vacu. melted-1 atmo. Ar-flux*(1 min)-0.2 wt%Al-evacu. (1.3×10 ⁻¹ Pa×20 min)-0.5 atmo. Ar-cast
M	vacu. melted-1 atmo. Ar-0.5 wt%Mn (3 min)-flux*-evacu. (1.3×10 ⁻¹ Pa×20 min)-0.5 atmo. Ar-cast
S	vacu. melted-1 atmo. Ar-0.5 wt%Si (3 min)-flux*-evacu. (1.3×10 ⁻¹ Pa×20 min)-0.5 atmo. Ar-cast
AC	vacu. melted-1 atmo. Ar-flux*-0.2 wt%Al (3 min)-0.15 wt%Ca-evacu. (1.3×10 ⁻¹ Pa×20 min)-0.5 atmo. Ar-cast
AT	vacu. melted-1 atmo. Ar-0.2 wt%Al (3 min)-0.1 wt%Ti (1 min)-flux*-evacu. (1.3×10 ⁻¹ Pa×20 min)-0.5 atmo. Ar-cast

*flux; CaO:CaF₂:Al₂O₃=6:3:1, 60-75 g/heat.

** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学金属材料研究所 (Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai) 1982 年 6 月死亡

* 1982 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

Table 2 Chemical composition of alloys used (wt%).

Code	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Ti	Ni	Co	Mo	Fe
M1	0.013	0.015	0.350	0.004	0.005	0.004	—	—	8.03	20.20	13.40	bal.
A	0.002	0.001	0.001	0.001	0.0001	0.043	<0.001	—	8.14	21.60	14.10	bal.
M	0.001	0.001	0.330	0.001	0.005	0.003	—	—	8.16	20.80	14.60	bal.
S	0.002	0.210	0.001	0.002	0.0001	0.015	0.008	—	8.25	21.70	14.50	bal.
AC	0.002	0.002	0.002	0.003	0.0003	0.100	0.001	—	8.13	21.40	14.20	bal.
AT	0.002	0.002	0.001	0.002	0.0003	0.077	0.001	0.110	8.12	21.40	14.30	bal.

Fig.1 Schematic diagram of processes for thermo-mechanical treatments used.

Fig.2 Dimensions of fatigue test pieces.

料の化学組成を Table 2 に示す。普通溶解による M-1 にくらべて C% が低くなったのは真空度および真空時間が長いためであり、Si% が低下したのは CaO りつぽを使用したためであろう。各铸塊を 1300°C で 4 h 均質化焼なまし後、12×12 (mm) の角材に熱間鍛造を行い、Fig.1 の方法で厚さが約 0.9 mm の板に圧延し、圧延方向が負荷軸になるように Fig.2 に示す疲れ試験片を作製した。

疲れ試験機は、偏心重錘を回転させ、その遠心力を利用して振動荷重を 30 Hz で与える型式のもので、今回の実験では片振り引張り疲れ試験を行った。

III. 実験結果および考察

Fig.3 に合金 A を Fig.1 のプロセスによって冷間圧延を施した後 500°C で時効処理をしたときの硬さの変化を示す。Fig.4 はこの合金を最大応力 2.0 GPa で繰返し片振り引張りを行ったときの累積破壊確率曲線を示す。図中の丸印の中の数値は 500°C での時効時間 (h) を示す。これから最高硬さを示した 4 h の時効処理よりも 16 h 時効処理をしたほうが寿命が長いことが分かった。したがって以後疲れ試験片は 500°C で 16 h 時効処理を施した。

Fig.5 に合金 M-1 と合金 M の疲れ特性を比較して示す。両合金とも Mn 脱酸材であるが、CaO 内張りるつぽを使用することにより耐久限の下限値が 1.3 GPa から 2.3 GPa

Fig.3 Age-hardening curves for "alloy A" subjected to cold rolling.

Fig.4 Cumulative fracture probability curve for "alloy A" subjected to aging for various times (shown in circles) at 500°C. Repeated stress was 2.0 GPa.

まで向上し、寿命のパラッキ幅も明らかに小さくなった。

供試合金の S-N バンドを Fig.6 にまとめて示す。これから明らかなように、溶解方法の改善により、合金 M-1 に比べて疲れ寿命は著しく向上した。Al と Ca の複合脱酸を行った合金 AC はやや大きいパラッキを示し、耐久限が 1.5 GPa から 2.0 GPa までの広がりをもっている。

著者らは前報⁽¹⁾で、3.5 GPa 級マルエージング鋼の疲れ強さのパラッキが大きい理由として非金属介在物を挙げた。今回使用した合金の熱間圧延材の延伸方向に平行な断面における介在物の分布を Photo.1 に示す。Al₂O₃ 系るつぽを使用した Mn 脱酸鋼中には熱間加工によってもあま

Fig. 5 S-N bands for "alloy M-1" and "alloy M" aged at 500°C for 16h.

Fig. 6 S-N bands for all alloys used.

り変形しない、C系介在物が分散している。これに対して、注意深く溶解した合金Mでは、圧延方向に伸びたA系介在物が存在していた。疲れ強さに対してC系介在物がとくに悪影響を及ぼすことはよく知られている^{(2)~(6)}。耐久限がもっとも高く、データのバラツキも比較的小さい合金Aと合金S中の介在物はいずれも小さい。そして、もっとも優れた疲れ特性を示した合金AT中の介在物はいずれも微細であった。これに対してデータが比較的広く分散した合金AC中には比較的大形の介在物が存在していた。

Table 3 に組織解析装置を用いて試料中の介在物を定量的に測定した結果を示す。これにみられるとおり、試料断面積 1 mm² 中の介在物の数は合金 M-1 でもっとも多く、溶解法の改善によって著しく減少することが確められた。たとえば、合金 M-1 中の介在物数が 5.17 個/mm² であるのに対して、合金 AT 中には僅かに 0.35 個/mm² の介在物しか存在しない。介在物の平均直径を比較してみると、合金 AC の場合にもっとも大きく、これがこの合金の疲れ強さのバラツキ幅を大きくしていたものと思われる。介在物

の占める面積率で比較してみると、合金 M-1 がもっとも大きく、合金 AT では合金 M-1 の 1/24 の介在物しか存在しない。合金 M と合金 AC を比較してみると、介在物の数および面積率の点では両者同等であるにもかかわらず、合金 M のほうが優れた疲れ特性を示している。この理由は介在物の形状効果、つまり合金 M 中には A 系介在物、合金 AC 中には C 系介在物が存在することによると思われる。

以上のとおり、今回の注意深い溶解法により疲れ特性が向上したのは介在物の低減によることが明らかになったが、介在物の数の多い試料は同時に大きさおよび量も大きいため、介在物の数、大きさ、量のうちのいずれがもっとも重要であるかについては分からない。

Fig. 7 は介在物の X 線微小分析結果である。Al₂O₃ りつぽを使用して溶解した合金 M-1 中の介在物には Mn, Al,

Si, O が含まれている。川田ら⁽⁷⁾は 1.3 GPa 以上の引張強さを有する強力鋼の靱性がけい酸塩や Al₂O₃ の介在物により著しく害われると述べているが、合金 M-1 に含まれる介在物もこの種のものであろう。合金 M 中の介在物中には Al, Si, S が含まれていないので、Mn の酸化物であろうと思われる。(Al+Ca) 複合脱酸を行った合金 AC 中の介在物には Al, Ca, O が含まれている。音谷ら⁽⁸⁾によれば Ca 脱酸鋼中のカルシウム・アルミニート系脱酸生成物は溶鋼中で短時間に成長すると述べているが、合金 AC 中の介在物もこの種のものと思われる。そして尚若干の注意を払うことにより、本合金でも介在物量の少ない、疲れ強さの高い材料が得られる可能性が大きい。

三木ら⁽⁸⁾⁽⁹⁾によれば $m\text{CaO}, n\text{SiO}_2$ 系および $m\text{CaO}, n\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物 ($m/n=2\sim3$) は C 系から A 系へと崩壊が進むことを認めているが、合金 AC 中の介在物も冷間加工によって **Photo. 2** に示すように A 系→B 系に崩壊した。本合金はとくに熱間および冷間加工性が良好であった。そして、溶体化材を伸線加工により直径 1.5 mm から 0.2 mm まで中

Photo.1 Non-metallic inclusions in alloys used.

Table 3 Analysis of inclusions.

Code	Number/mm ⁻²									Mean dia./ μm	vol/%
	total	size/μm									
		0.5	1.0	2.5	4.0	5.0	6.5				
M1	5.17	0.26	1.03	2.85	0.59	0.23	0.14	0.07	0.417	0.435	
A	1.81	0.29	0.85	0.55	0.08	0.03	0.00	0.01	0.329	0.058	
M	2.85	0.16	1.03	0.80	0.29	0.22	0.16	0.18	0.425	0.240	
S	1.46	0.18	0.46	0.68	0.06	0.02	0.03	0.04	0.422	0.113	
AC	2.21	0.25	0.61	0.94	0.21	0.10	0.02	0.08	0.594	0.240	
AT	0.35	0.06	0.09	0.16	0.03	0.01	0.00	0.00	0.292	0.018	

間焼なましを行うことなく、全く断線することなく減面することができた。この線材を 525°C で時効処理を行ったところ、Fig. 8 のように、最高 4.3 GPa という極めて高い引張強さが得られた。

周知のように 1 GPa 以下の引張強さの構造用鋼では、両振り耐久限 σ_W と引張強さ σ_B の比、 σ_W/σ_B 、つまり耐久比はおおよそ 0.5 である。しかし、 σ_B が 1 GPa 以上の強靱鋼では介在物などの内部切欠効果のために σ_W/σ_B が 0.5 以下になり、またバラツキが大きくなる⁽¹⁰⁾。そして介在物

などによる重要な内部切欠のない材料の σ_W の値はおおよそ $\sigma_B/2$ であろうと思われる。今回のマルエージング鋼は 3.5 GPa の σ_B を有するので、この σ_W の最高の期待値は 1.75 GPa と推定される。Fig. 9 は Smith の方法による疲れ限度線図⁽¹¹⁾である。DOH は両振り (引張り/圧縮) 疲れ限度であり、CI は片振り引張り疲れ限度である。CI は $2/3 \cdot \sigma_B$ に等しい。従って 3.5 GPa 級マルエージング鋼の片振り引張り疲れ限度は 2.3 GPa を越えることは難かしい。今回の実験では合金 AT の耐久限は 2.3 GPa であった。この合金中には最大 5 μm の直径の介在物がなお存在していたが、この程度までに介在物を減少させることにより、疲れ強さの上限値にはほぼ到達できた。

IV. 結 言

3.5 GPa 級マルエージング鋼の疲れ強さを向上させるために介在物量を低減させるべく CaO 内張りつばを使用して注意深い溶解を行い、次の結果を得た。

Fig.7 EPMA analysis of inclusions in alloys used.

Photo.2 Non-metallic inclusions in "alloy AC" subjected to cold rolling.

(1) Al_2O_3 りっぱによる通常の真空溶解材 (合金 M-1) にくらべて今回の特殊溶解材の耐久限はいずれも優れ, また, バラツキの幅も小さくなった。これらの合金中の介在物の分布状態を調べたところ, 数, 量, 最大介在物寸法ともに減少していることが分かり, また X 線微小分析により, 介在物の組成も普通真空溶解材と異なっていることが確かめられた。

(2) (Al+Ti) で複合脱酸した合金 AT がもっとも優れた疲れ強さを示したが, この耐久限の値 (2.3 GPa) は 3.5 GPa

Fig.8 Tensile strength of "alloy AC" wires aged at 525°C.

級マルエージング鋼の耐久限の最高期待値に近い値である。

(3) (Al+Ca) 複合脱酸材, 合金 AC 中にはやや粗大な介在物が存在していたために, その疲れ強さは合金 AT に及ばなかった。しかし, この合金中の介在物は脆弱で, 冷間圧延によって粉砕されるために加工性に対してあまり有害でない。すなわち合金 AC の冷間伸線性は極めて良好であった。0.2 mm まで伸線した溶体化材を 525°C で時効するこ

Fig.9 Fatigue limit diagram showing the relationship between tension-compression endurance limit, σ_w , and one-side tension, σ_t , for the materials whose endurance ratio, σ_w/σ_B is 0.5.

とにより, 4.3 GPa の引張強さを示した.

本報告中, (Al+Ca)脱酸材(合金 AC)の伸線加工, およびその時効材の引張試験に関する結果は柳内英治工学士の協力によることを記し, 謝辞にかえる.

文 献

- (1) 尹 鐘大, 須藤 一: 日本金属学会誌, **46**(1982), 441.
- (2) R.F.Thomson: Trans. ASM, **56**(1963), 803.
- (3) L.O.Uhrus: Iron and Steel Inst., Spec. Rep., **77**(1963), 104.
- (4) M.Atrinson: J.Iron Steel Inst., **195**(1960), 64.
- (5) 藤原達雄, 福井祥一: 電気製鋼, **35**(1964), 170.
- (6) M.Nishida and P.Kim: Proc. 12th Japan National Congress for Appl. Mech., (1962), 69.
- (7) 川田雄一: 日本材料強度学会誌, **6**(1971), 1.
- (8) 音谷登平, 形浦安治: カルシウム鋼 清浄化と介在物制御, 丸善, (1981).
- (9) 三木 修, 佐藤弘祐, 小新井治朗, 中村守文, 初岡延泰: 鉄と鋼, **64**(1978), S119.
- (10) 横堀武夫: 材料強度学, 技報堂, (1955).
- (11) 須藤 一: 材料試験法, 内田老鶴園新社, (1976), 132.