含クロム無コバルトマルエージング鋼の機械的性質

浅山行昭* 川瀬嘉孝* 岡田真樹*
望月俊男** 坂下修一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 1 (1987), pp. 76-82

Mechanical Properties of a Cobalt Free Maraging Steel Containing Chromium

Yukiteru Asayama*, Yoshitaka Kawase*, Masaki Okada*
Toshio Mochizuki** and Shuichi Sakashita**

The relation between mechanical properties and heat-treatment was studied on an Fe-3Cr-14Ni-3Mo-1.5Ti steel. The steel is a new cobalt free maraging steel in which deterioration of toughness introduced by formation of low temperature precipitates associated with the presence of titanium is suppressed by addition of chromium.

When the steel is annealed at comparatively low temperature, the toughness of the steel after aging decreases with the effect of Laves phase present undissolved in the matrix. However, the steel annealed at a high temperature at which the Laves phase dissolves into the matrix shows excellent properties as follows, when aged at 783 K for 1.8 ks.

Tensile strength	1820 MPa.
Yield strength(0.2% off set)	1750 MPa.
Elongation(G.L.=25 mm)	13.5%.
Reduction of area	65%.
Fracture toughness(K_{IC})	130 MPam ^{1/2} .
Hardness HRC	51.

(Received September 8, 1986)

Keywords: cobalt-free maraging steel containing chromium, $Fe_2(Ti, Mo)$ Laves phase, tensile strength, fracture toughness, delayed failure in air environment, heat-treatment

I. 緒 言

高強度で、しかも良好な靱性を有する 18%Ni マルエージング鋼の優れた性質は、Co と Mo の相乗作用によって生成してくる微細析出相の特異な性質に強く依存するといわれていて⁽¹⁾⁽²⁾、Co を含むマルエージング鋼に、Mo 以外の元素を添加して強化を計っても良好な靱性はほとんど期待できないと報告されている⁽³⁾。しかし、その後の研究により、Co と Mo の相乗作用による強化機構や⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾、高強度にもかかわらず高靱性である理由が次第に解明されるに及んで⁽⁷⁾、強度水準によっては Co の効果を期待せずとも良好な靱性を有するマルエージング鋼開発の可能性が現実味を帯びてきた。無 Co 18%Ni マルエージング鋼の出現はその一つと考えられる⁽⁸⁾。Co 供給の不安定さからも新しいマルエージング鋼の開発には大きな期待が寄せられているといっても過言ではない。

著者の一人は先に Ti を強化元素とする Fe-Ni-Mo-Ti

系合金に Cr を添加すると、Ni 含有量が 12%以上であれば、強度の上昇に加えて靱性も著しく向上することを見出した⁽⁹⁾。これにもとづいて新しい無 Co マルエージング鋼として Fe-3Cr-14Ni-3Mo-1.5Ti 鋼を開発し、熱処理と機械的性質の関係を析出挙動と関連して考察した結果、工業的にも有用な材料であることが判明したので、ここに報告する。

II. 実 験 方 法

本実験に用いた無 Co マルエージング鋼の基本成分は Fe-3Cr-14Ni-3Mo-1.5Ti であって、高純度金属を用いて高周波真空溶解後、再度真空消耗電極溶解法により製造したものである。鋼塊は 1473 K で 86.4 ks 均質化処理したあと、断面が 30 mm×50 mm の角材に鍛造し、引続いて 1093 K で 7.2 ks 加熱空冷したものである。化学成分と変態点を Table 1 に示す。

この供試材から Fig. 1 に示す引張試験片と破壊靱性試験片を採取した。破壊靱性試験片は切欠が鍛造方向に対し

* 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)

** 三菱製鋼株式会社宇都宮製作所(Utsunomiya Works, Mitsubishi Steel MFG., Co., Ltd., Utsunomiya)

Table 1 Chemical composition and transformation temperatures of steel used in the investigation.

Steel No.	Composition in mass %								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti
60	0.006	0.030	0.020	0.007	0.003	14.34	2.88	3.24	1.52

Steel No.	Trans. Temp. (K)			
	As	Af	Ms	Mf
60	935	978	487	391

Fig.1 Dimensions of tensile and fracture toughness specimens. Dimensions are in mm.

て直角になるように採取した。

試験片はすべて所定の溶体化処理と時効処理を施して試験に供したが、破壊靱性試験片は溶体化状態で切欠部先端に約 2.0 mm の疲労き裂を入れた[†]。溶体化処理は中性のソルト中で、また、時効処理は硝石系の中性ソルト中ではない、加熱後の冷却はすべて水冷とした。

破壊靱性試験片については、試験後、破面を走査型電子顕微鏡によって観察した。また、溶体化処理後の組織を透過型電子顕微鏡により観察すると同時に、レプリカ法により抽出した析出物については電子回折ならびにエネルギー分散 X 線分析(EDX)により、析出物の同定を行った。

比較的低い温度で時効した試験片は引張試験中におくれ破壊にもとづくき裂発生が懸念されるので⁽¹⁰⁾、特にことわらないかぎり引張試験片および破壊靱性試験片は、時効処理後に 423 K で 3.6 ks のベーキングを施し、これを直ちにシリコンオイルに浸漬し、そのまま室温まで冷却した。

[†] 時効条件によっては疲労き裂導入中におくれ破壊にもとづく枝分かき裂の発生が懸念されたので、本研究ではすべて溶体化直後に疲労き裂を入れた。

引張試験はシリコンオイルが十分に付着したまま行い、試験中に大気との接触を遮断した。さらに、引張破断後は破面を観察し、おくれ破壊にもとづくき裂発生が起っていないことを確認した。なお、平滑引張試験片の伸びはゲージ長さを 25 mm として計測した。

また、時効に伴う析出挙動を調べるために電気抵抗を測定したが、試験片の形状および測定方法は前報⁽⁹⁾と同様である。

III. 実験ならびに考察

1. 時効後の機械的性質に及ぼす溶体化処理温度の影響

1033 K から 1213 K までの各温度で 3.6 ks 溶体化したあと、783 K で 18.0 ks 時効処理した場合の機械的性質を Fig.2 と 3 に示す。平滑引張試験片による試験結果は Fig.2 に示すように、溶体化温度の上昇に伴って引張強度、耐力は若干低下傾向を示すが、それでも引張強度は 1.8 GPa 程度の高い値を維持し、耐力も引張強度に対する比が溶体化温度に関係なく、18% Ni マルエージング鋼の場合と同様に⁽¹⁾、0.98 程度の高い値を示した。伸びと絞り、1123 K 以上の溶体化温度で処理すると急に増加する傾向を示し、1183 K で最高値に達した。その値は伸びで 13.5%、絞りは 64% という高い値が得られた。もっとも、1123 K 以下の温度で溶体化処理を施しても伸びは 10.5% 以上、絞りは 50% 近い値を示している、他の同程度の高強度を有する材料と比べても優れた性質を示している。

Fig.3 は破壊靱性(K_{IC})と硬度の結果を示したものであ

Fig.2 Mechanical properties obtained from tensile specimens aged at 783 K for 18.0 ks after annealing at various temperatures for 3.6 ks.

Fig.3 Hardness and K_{IC} obtained from fracture toughness specimens aged at 783 K for 18.0 ks after annealing at various temperatures for 3.6 ks.

Fig.4 Scanning electron fractographs of fracture toughness specimen aged at 783 K for 18.0 ks after annealing at 1033 K for 3.6 ks.

Fig.5 Scanning electron fractograph of fracture toughness specimen aged at 783 K for 18.0 ks after annealing at 1183 K for 3.6 ks.

Fig.6 Transmission electron micrographs of specimen annealed at 1023 K for 14.4 ks (a) and at 1183 K for 1.8 ks (b).

る。溶体化温度が 1063 K 以上になると、 K_{IC} も伸びや絞りと同様に溶体化温度の上昇に伴って向上し、1153 K ではほぼ最高値に達する。それ以上溶体化温度が上昇しても一定の値を維持している。1063 K 以下の溶体化温度では K_{IC} は低いといっても 85 MPa^{1/2} 程度の値を示していて、必ずしも靱性が低いとはいえず、むしろ 1153 K 以上で溶体化処理した場合の K_{IC} が優れていると考えるべきであろう。

硬度は 1093 K 以上の溶体化処理ではやや低下するが、その量は僅少である。

2. 溶体化処理温度と組織の関係

1033 K で 3.6 ks 溶体化したあと、783 K で 18.0 ks 時効処理した破壊靱性試験片破面は Fig.4(a) に示すように、微細なディンプル破面を呈している。さらに拡大してみると、Fig.4(b) に示すように、あたかも分散強化型合金の破面のように⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、ディンプル破面の一つ一つのくぼみの中には微細な粒状の析出物が認められる。Fig.5 は 1183 K で 3.6 ks 溶体化処理したあと、同じく 783 K で 18.0 ks 時効処理した破壊靱性試験片の破面状況である。Fig.4(a) と同一の倍率で観察した結果であるが、各ディンプルの大きさは Fig.4(a) に比べて非常に大きく、これをさらに拡大してみても粒状の析出物はほとんど認められなかった。

顕微鏡組織を観察すると、低い温度で溶体化処理した試料では粒状の析出物がマトリックス中に認められるが、溶体化温度の上昇と共に粒状析出物の数は少なくなり、1123

K 以上ではほとんど認められなくなる。また、溶体化温度が低い場合には長時間の溶体化処理を施しても粒状析出物は消失しない。Fig.6 に溶体化処理状態の組織の一例を示す。Fig.6(a) は 1023 K で 14.4 ks の溶体化処理を施したもので、溶体化としてはやや長い処理時間ではあるが、多数の粒状析出物が認められる。一方、1183 K では 1.8 ks の短時間の溶体化処理でも、Fig.6(b) に示すように、粒状析出物はすでに消失している。

1023 K で 14.4 ks 溶体化処理した試料について抽出レプリカ法により析出物を取り出し、電子回折および EDX 分析により、その結晶構造と組成を調べてみると、Fig.7 に示すように、析出物はいずれも $\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Mo})$ の組成を有する Laves 相であることが分かった。Laves 相は前報⁽⁹⁾で報告したように、時効処理中に析出してくるので、溶体化処理温度が低い場合にはマルテンサイト中で析出した Laves 相がオーステナイト域へ受継がれ残存したもの

Fig.7 Transmission electron micrograph, electron diffraction pattern and EDX spectrum of a spherical particle extracted electrolytically on replica from specimen annealed at 1023 K for 14.4 ks. The electron diffraction pattern and EDX spectrum indicate that the particle is $\text{Fe}_2(\text{Ti}, \text{Mo})$.

であろう。したがって、溶体化温度の上昇に伴ってこの Laves 相はオーステナイト中に固溶していくものと考えられる。

以上の破面ならびに組織調査から、機械的性質に及ぼす溶体化温度の影響を考察してみると、Laves 相の微細粒子が残存していても、783 K で 18.0 ks 時効したものは、マトリックスの靱性が本来良好なために、引張試験において負荷応力が高くなっても脆性破壊することなく、転位は析出物の境界に堆積し、やがてここを起点としたボイドが発生し、これらが合体して破壊に至ると考えられる。したがって、高温で溶体化処理して析出物を完全に固溶させれば、ボイド発生は抑制される結果、延性、靱性はさらに向上したものと推定される。

3. 時効条件と機械的性質

1183 K で 3.6 ks の溶体化処理を施したあと、713 K から 853 K までの各温度で 18.0 ks 時効したときの機械的性質を Fig.8 と 9 に示す。Fig.8 は平滑引張試験片による試験結果である。引張強度と耐力は 770 K 付近の時効で最高値を示したあと、時効温度の上昇と共に低下する。一方、伸び、絞り率は 733 K で最低値を示し、それよりも高い温度で時効すると、いずれも上昇傾向を示した。 K_{IC} は 733 K までは低い値を示しているが、それよりも時効温度が上昇すれば増加し、793 K 以上になると、本試験に用いた破壊靱性試験片では、もはや厚さが ASTM の規定を満

足しないほどにまで高い値を示した。

Fig.10 と 11 に 783 K で等温時効したときの機械的性質を示す。引張強度および耐力は 10^4 s 近くではほぼ最高値に達し、そのあとは時効時間と共に漸減する。伸び・絞り率は時効の初期にやや低い値を示すものの、そのあとは伸び 13%、絞り 65% 程度の高い値を維持する。時効時間が長

Fig.9 Hardness and K_{IC} obtained from fracture toughness specimens aged in the temperature range from 713 to 853 K for 1.8 ks after annealing at 1183 K for 3.6 ks.

Fig.8 Mechanical properties obtained from tensile specimens aged in the temperature range from 713 to 853 K for 18.0 ks after annealing at 1183 K for 3.6 ks.

Fig.10 Mechanical properties obtained from tensile specimens isothermally aged at 783 K after annealing at 1183 K for 3.6 ks.

くなると、これらの値はさらに増加する。 K_{IC} はFig.11に示すように 10^3 s 近くで最低値を示したあと時効時間と共に増加し、 10^5 s 近くになると、試験片の厚さがASTMの規定を満足しないほどにまで高い値となった。

Fig.11 Hardness and K_{IC} obtained from fracture toughness specimens isothermally aged at 783 K after annealing at 1183 K for 3.6 ks.

Fig.12 Electrical resistivity changes and their logarithmic time derivative curves in isothermal aging in the temperature range from 723 to 813 K.

Fig.12に723 Kから813 Kの温度範囲で等温時効したときの電気抵抗の変化とその微分曲線を示す。 K_{IC} が最低値を示す時効時間は抵抗微分曲線に現われてくる第1ピークをやや過ぎた時間に相当しているので、本実験に用いた供試材料といえども、 K_{IC} はTi低温相の析出に強く支配されているものと思われる⁽⁹⁾。前報において14%程度のNiを含有するもので、Crが3%程度添加された材料ではTi低温相の析出に伴う切欠靱性の低下はほとんど認められなかったけれども、前報⁽⁹⁾で用いた試験片の厚さが2 mmに対して、本実験で用いた破壊靱性測定用試験片の厚さは15 mmであるので、十分な厚さを有する試験片を用いれば、Crを添加した材料といえどもTi低温相の析出に伴う靱性の低下は明瞭に現われてくるものと思われる。しかし、本実験に用いた供試材料にはCrが添加されているためにTi低温相は抑制され、早期に Ni_3Ti (DO_{24}) η 相ないしは $Fe_2(Ti, Mo)$ Laves相が析出してくるので⁽⁹⁾、時効時間と共に K_{IC} は急速に向上していく。したがって、783 Kで時効した場合には時効時間が 10^4 sになると引張強度は1.8 GPa以上で K_{IC} は120 $MPa m^{1/2}$ にも達する。

4. おくれ破壊

Tiで強化したマルエージング鋼には時効の初期にTi低温相の析出に強く影響されて、大気中ですら容易に起こるおくれ破壊が現われる⁽¹⁰⁾。しかし、このおくれ破壊を強く支配するTi低温相はCrが添加されると抑制され、早期に Ni_3Ti (DO_{24}) η 相ないしは $Fe_2(Ti, Mo)$ Laves相が析出してくるので、本実験に用いた供試材料は最高強度を示す時効条件では大気中でのおくれ破壊は抑止されるものと期待される。

783 Kで18.0 ks時効した破壊靱性試験片を423 Kで3.6 ksベーキングしたあと十分に脱脂して所定の応力を負荷し、そのまま大気中で放置した。その結果はFig.13に

Fig.13 Delayed failure test in air environment performed by using fracture toughness specimens aged at 783 K for 18.0 ks after annealing at 1183 K for 3.6 ks.

示すように、 K_{IC} の 0.95 ないしはそれ以上の高い K 値を 10^7 s (6 ヶ月) 以上負荷しても破断しなかった。また、長時間の荷重負荷後に引張破断して破面を調べたが、疲労き裂先端隣接部はもちろんのこと、他のいかなる個所にもおくれ破壊特有の粒界破面は認められなかった。

IV. 結 言

前報⁽⁹⁾に示した研究成果にもとづいて新しく開発した含 Cr 無 Co マルエージング鋼 (Fe-3Cr-14Ni-3Mo-1.5Ti) の熱処理と機械的性質の関係を調べた結果、以下のことが明確になった。

(1) 変態点以上の温度で溶体化しても、その温度が比較的低い場合には、 Fe_2 (Ti, Mo) の組成を有する粒状の Laves 相が残存する。

(2) 溶体化によって Laves 相が残存するような低い温度で溶体化処理しても、時効条件が適正であればマトリックスは脆化しないが、負荷応力が高くなり塑性域に入ると Laves 相の界面にはボイドが発生し、これがやがて合体して破壊に至るため、延性、靱性は低下する。

(3) 1153 K 以上の温度で溶体化すれば Laves 相はほぼ完全に固溶し、時効後の延性、靱性は向上する。

(4) Cr を含有していても、時効の初期に認められる Ti 低温相の析出によって靱性は劣化する。

(5) 1173 K で溶体化処理したあと、783 K で 18.0 ks 時効したものは引張強度が 1.81 GPa で、 K_{IC} は $130 \text{ MPam}^{1/2}$

という高強度で高靱性の機械的性質が得られる。

(6) 783 K で 18.0 ks 時効したものは、大気中ではおくれ破壊を起さない。

最後に、電子顕微鏡による組織観察、電子回折、ESD 分析において、三菱重工(株)高砂研究所の志水悦郎氏にお世話になった。記して謝意を表する。

文 献

- (1) R.F.Decker, J.T.Each and A.J.Goldman: Trans. Quart, ASM, 55(1962), 58.
- (2) H.J.Rack and D.Kalish: Met.Trans., 2(1971), 3011.
- (3) S.Floreen and G.R.Speich: Trans. Quart, ASM, 57(1964), 714.
- (4) D.T.Peter and C.R.Cupp: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), 1420.
- (5) D.T.Peters: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), 1981.
- (6) 徳永洋一, 高木節雄: 日本金属学会会報, 21(1982), 234.
- (7) 浅山行昭: 日本金属学会誌, 49(1985), 972.
- (8) Harry E.Chandler and Donald F.Baxter: Metal Progress, (1983), 18.
- (9) 浅山行昭: 日本金属学会誌, 50(1986), 879.
- (10) 浅山行昭: 日本金属学会誌, 50(1986), 695.
- (11) 梅沢英夫, 森 勉, 中村正久: 日本金属学会誌, 37(1973), 1026.
- (12) 尾中 晋, 加藤雅治, 田中良平: 日本金属学会誌, 50(1986), 141.