18%Ni マルエージング鋼の時効硬化挙動と疲労特性[†]

森山 三千彦* 高木 節雄** 徳永 洋一**

Age Hardening Behavior and Fatigue Property of 18%Ni Maraging Steel

by

Michihiko MORIYAMA*, Setsuo TAKAKI** and Youichi TOKUNAGA**

The influence of aging treatment on the fatigue strength of 18Ni-maraging steels has been investigated in relation to the behavior of age hardening and the formation of reversion austenite in an 18Ni-8Co-5Mo steel. In the present study, fatigue test was performed on two series of specimens in order to make the effect of age hardening phases on fatigue property clear; in the first series, the strength of test pieces was controlled to have the same proof strength by varying aging temperature and time, and in the second series, it was changed by varying aging time at 750K, which is usually applied as the aging temperature in the commercial 18Ni-maraging steel. Fractography was also examined to study the fracture mode. The main results obtained are as follows.

(1) The fatigue limit is almost independent of the aging condition of specimens as far as they have the same proof strength. The computed fatigue strength, however, decreases when specimens have been hardened through the precipitation of low temperature phases.

(2) In the case of 750K aging, specimens strengthened to around the maximum hardness (Hv 450) have the almost same value in the fatigue limit independent of small difference in the aging time, although the fatigue limit of under-aged specimens was much lower.

(3) A small amount of reversion austenite, which is formed in an over-aging condition, is very effective in increasing fatigue resistance. An amount of 3 vol% austenite was enough for improving the fatigue limit of a maraging steel used.

Key words : Fatigue, Maraging steel, Age-hardening, Reversion austenite, Fractography, Rotating bending test

1 緒 言

マルエージング鋼の疲労強度はその静的強度・じん性の高さに見合うほど高くなく、高強度マルエージング鋼においては耐久限度比は0.5を下回る。このことが高強度鋼の用途の拡大を妨げている一つの要因にもなっており、高強度構造用鋼では強度・じん性と同様に疲労強度を増大させることも重要な課題の一つである。

マルエージング鋼は複雑な熱処理によって強化されているので、熱処理条件が疲労特性に及ぼす影響をまず詳細に把握することが不可欠であろう。これまでのマルエージング鋼の疲労に関する研究では、溶体化温度の影響に関して、Tuffnell¹⁾らは、溶体化温度が高くなると粒径が粗大化することにより、粒界破壊が多くなるために疲労寿命が低下することを指摘している。また、溶体化材の時効の効果については、Vanswan²⁾らは、疲労強度の上昇を報告している。一方、き裂進

展の挙動に関して、酒井³⁾、小林⁴⁾らは時効熱処理条件の差異の影響は大きくないことを報告している。介在物の影響については疲労き裂の起点になることや普通の鋼と同様に清浄度が良くなると疲労強度が著しく向上することも分かっている。最近の研究では、村上⁵⁾らが人工微小欠陥の大きさと疲労強度の関係を検討し、マルエージング鋼の疲労強度にも微小欠陥の評価法が成立することを報告している。

一方、マルエージング鋼の強化機構についても、近年、析出状態の変化が詳しく調べられ、Co, Moを含む18%Niマルエージング鋼の場合、低温相であるMo rich zoneの形成過程が強化の主体を占めており、時効の後期段階で高温相のNi₃Mo(金属間化合物)^{8)~10)}に変化することが明らかにされた。しかし、マルエージング鋼の時効過程は複雑であり、時効温度や時効時間によって硬化に寄与する析出相が異なったり、マルテンサイトが逆変態したオーステナイトが形成された

† 原稿受理 平成5年9月13日 Received Sep. 13, 1993

* 都城工業高等専門学校機械工学科 〒885 都城吉尾町, Dept. of Mech. Eng., Miyakonojo National College of Tech., Yoshio-cho, Miyakonojo, 885

** 九州大学工学部材料工学科 〒812 福岡市東区箱崎, Dept. of Mat. Sci. & Eng., Kyushu Univ., Higashi-ku, Fukuoka, 812

りする。これまで、マルエージング鋼の疲労特性をこのような時効組織との関係で系統的に研究した報告は見当らない。

実用マルエージング鋼は高強度化の目的で若干量の Ti が添加されているが、本研究では時効反応が複雑になるのを避けるため、Ti を含まない 18Ni-8Co-5Mo 鋼（マルエージング鋼の基本成分鋼）を用いた。時効熱処理条件は、共著者らの時効反応の解析結果^{9),10)}に基づいて、広い温度と時間域について総括的に検討し、この中で、特徴的な時効条件を選定して疲労試験を行い、疲労特性に及ぼす時効組織の影響を検討した。

2 実験方法

2・1 供試材料

供試材は高周波真空溶解炉で溶製し、鍛造により直径 19 mm の棒材にして Fig. 1 の形状に旋削加工した。Fig. 1 は回転曲げ疲労試験に供した試験片の形状を示す。供試材の化学成分ならびに熱膨張測定によって得られたマルテンサイト変態点 (Ms, Mf) とオーステナイト逆変態点 (As, Af) を Table I に示す。

Table I. Chemical composition (wt %) (a) and transformation temperature (K) (b) of the steel used. As, Af are reversion start and finish temperatures, Ms, Mf are martensitic transformation start and finish temperatures, respectively.

(a) (wt. %)				
Ni	Co	Mo	C	Fe
18.07	8.16	5.08	0.003	bal.
(b) (K)				
As	Af	Ms	Mf	
837	1076	515	395	

2・2 熱処理と回転曲げ疲労試験

試験片の溶体化熱処理は 1123K で 7.2 ks 保持後空冷して行った。時効処理にはソルトバスを用い、種々の温度で時効後空冷した。比熱測定には、広根-長崎式装置を用い、 $\phi 18 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ の試料を、真空中約 100 K/ks の平均昇温速度で 870K 付近まで測定した。試料の硬さ試験はピッカース硬度計を用い、逆変態による γ の測定には振動試料形磁力計を用いた。代表

的な時効条件の試料については、疲労試験を行った。試験片の熱処理ひずみを除去するため、Fig. 1 の両端の把持部はあらかじめ $\phi 15.5 \text{ mm}$ に旋削し、溶体化処理のあと $\phi 15 \text{ mm}$ に仕上加工した。また $\phi 7 \text{ mm}$ の中央試験部は溶体化処理ののち、機械加工することなくそのまま時効処理に供した。そして、最終的に表面硬化層や残留応力を取り除くため、試験片はリン酸・クロム酸液で $50 \mu\text{m}$ 程度、表面を電解研磨したのち、疲労試験に供した。疲労試験には小野式回転曲げ疲労試験機（容量 98 N・m, 回転数 3400 rpm）を用い、S-N 曲線を求めた。そして、疲労試験のあと、破面の SEM 観察を行って、破壊機構を検討した。

3 実験結果および考察

3・1 時効硬化挙動

Ni マルエージング鋼の基本合金ともいえる Fe-18%Ni-10%Co-5%Mo 合金の 723K 時効硬化曲線 (a)、ならびに各硬化段階まで時効を施したのち水冷した試料の再加熱による比熱-温度曲線 (b) を Fig. 2 に示す。この比熱-温度曲線上には 620, 740 および 800K にピークをもつ 3 種類の発熱反応が存在する。これらのうち 620K ピークの反応について、Spooners¹¹⁾は、時効初期に Co rich な短範囲規則相が形成されることを示し、その後の時効で、規則化していない Ni rich な領域で Ni を含む金属間化合物が析出するものと推論している。800K ピークの反応は、 Ni_3Mo や Fe_3Mo Laves 相などの金属間化合物の析出に相当するものである。一方、740K ピークの反応は、Ni マルエージング鋼における時効硬化の主役をなすもので、共著者らはその機構として、転位と Mo 原子の弾性的相互作用に基づく、一種のひずみ時効説を提案した。^{8),17)} 620K 発熱ピークが最初の 60 s 時効材でほとんど消滅したあと、740K ピークは硬化の進行とともに小さくなり、ほぼ最高硬度に到達する 18 ks 時効材では完全に消滅してしまう。この間、高温相の析出に相当する 800K 発熱ピークには、まったく変化が見られないことから、マルエージング鋼の硬化は 740K ピークの発熱反応、つまり Mo rich zone（低温相）の形成によると結論できる。そして時効時間が 18 ks を越えると、この段階では高温相が析出するため、800K 発熱

Fig. 1. Dimensions of test piece for fatigue test.

Fig. 2. Hardness change in Fe-18Ni-10Co-5Mo alloy during isothermal aging at 723K (a), and specific heat versus temperature curves (b): Aging time is shown by the arrow, in conjunction with the hardness aging curve.

ピークは徐々に小さくなる。しかし、かなりの高温相の析出が予想される 180 ks 時効材の硬度は、高温相がほとんど析出していない 18 ks 時効材の硬度にほぼ等しい。このことは、高温相の析出過程が硬化にほとんど寄与していないことを示している。

Fig. 3 は種々の時効処理を施した試料について同様な実験を行い、高温相の析出を確認できる下限の時効条件と、最高硬度を与える時効条件とを、それぞれ時効温度と時間の関係で整理したものである。亜時効条件の場合には、時効温度が 720K 以下では、前述のように Mo rich zone の形成のみが硬化に寄与し、それより高温側では、時効の初期段階での硬化が zone 形成によって進行し、続いて後期段階でそれらが高温相へ移行する。Peters は、主に硬度と電気抵抗を測定した結果から、約 733K を境にして、反応の kinetics が異なる低温相と高温相が析出することを指摘しているが、Fig. 3 の結果は、ある特定の温度を境にして両相が独立して析出するのではなく、670~770K 間の広い温度範囲で、時効時間とともに低温相から高温相への移行が進行することを示している。しかし、硬化に寄与する反応は低温側では低温相、770K 付近では高温相であることは間違いない。

Fig. 3. Effect of aging condition on the appearance of the 800K peak in specific heat versus temperature curves of Fe-18Ni-10Co-5Mo alloy: Aging condition giving the maximum hardness is shown by the shadowed area.

疲労試験に先立ち、供試材の時効温度、時効時間と硬さとの関係を求めた。Fig. 4 にそれぞれ 700K、750K、800K、850K で時効した場合の結果を示す。温度が高いと早く最高硬さに達するがその最高硬度は低く、時効温度が低いほど硬化速度は遅いがその最高硬度が高くなる傾向にある。

700K 時効の場合は、低温時効相の析出による硬化が主体で 1000 ks までのすべての試料で γ は出現していない。750K の温度は、通常本鋼の時効処理に採用される温度に相当し、1 ks 程度までの時効では Co と Ni が関与した短範囲規則相形成反応がまずはじめに起っているが、硬化量は小さい。その後、低温相である Mo rich zone が形成される過程で大きな硬化が生じ、45 ks で最高硬さが得られる。この段階では、低温相の一部が高温相に変化していると推察されるが、まだ逆変態オーステナイトは出現していない。それ以後、 γ の出現に伴って硬さが低下し、200 ks 時効で γ 相は 1% 形成され、450 ks 時効では 3% になる。800K 時効では、5 ks 時効で最高の硬さ値に達したあと、逆変態オーステナイト量の増加に対応してしだいに硬度が低下する。850K 時効においては、時効温度が As 点 (837K) より高いため、0.5 ks 程度の初期から γ が出現し始め、その量は 10 ks 時効で 24% にも達する。なお、Fig. 4 中には、疲労試験を行った試料についてのみ、耐力と引張強さも付記している。

3.2 S-N 曲線

3.2.1 同じ耐力で時効条件を変えた場合の疲労挙動 Fig. 5 は、耐力が $\sigma_{0.2} = 1372 \pm 20$ MPa (140 kgf/mm²) の一定の応力レベルになるような条件で時効処理した試料の S-N 曲線を示す。疲労限度は 700K-25 ks 時効材が $\sigma_w = 478$ MPa, 750K-9 ks 時効材が $\sigma_w = 492$ MPa, 800K-1.65 ks 時効材が $\sigma_w = 460$ MPa, 850K-0.32 ks 時効材が $\sigma_w = 450$ MPa で、通

Fig. 4. Changes in hardness with aging treatment. The 0.2% proof stress and ultimate tensile strength are indicated in the figure for specimens used in fatigue test.

常時効処理に採用されている 750K で時効した 750K-9 ks 時効材がわずかに高い程度であるが、大きな差はない。しかし、高応力域では低温相のみが硬化に寄与している 700K-25 ks 時効材の場合に時間強度が著しく低下しているのが特徴的である。マルエージング鋼のき裂進展抵抗について、酒井らは、熱処理条件による顕著な影響は見られないと報告し³⁾、小林らは、標準的な熱処理の影響をほとんど受けないが、亜時効段階でき裂進展抵抗はやや減少するようであると報告している⁴⁾。本研究での $S-N$ 曲線はき裂進展の他に、き裂の発生や停留の要素も含んでおり、同列には比較し難い面もあるが、酒井ら、小林らの結果との対

比を考えれば、疲労限度については類似の傾向を示した。しかし、熱処理の時効相として、低温相のみが存在する状態では $S-N$ 曲線の時間強度が著しく低下することがわかった。750K-9 ks 時効は最もよく採用されている時効処理条件であり、硬化層としては低温相の一部が高温層の Ni, Mo へ移行し、低温相と高温相の両者が共存する状態である。耐力が等しくなる時効条件の中では、この状態が最も疲労特性がよい。さらに高温相の割合が多い 800K、ならびに 850K での時効材については、疲労限度はわずかに低下するものの、高応力域での時間強度は、750K-9 ks 時効材と変わらない。

Fig. 5. $S-N$ curves in specimens having the almost same 0.2% proof stress.

3・2・2 時効温度 750K での時効時間の影響 マルエージング鋼は通常 750K 程度で時効処理されることが多いので、この温度で時効時間を変えて疲労強度を検討した。Fig. 6 は 750K での時効時間を 1 ks, 9 ks, 45 ks, 450 ks に変えた試料の $S-N$ 曲線である。9 ks, 45ks 時効材の疲労限度はそれぞれ $\sigma_w=492$ MPa と $\sigma_w=485$ MPa でほぼ等しい。組織は、前述のように、9 ks 時効材では低温相が硬化の主体をなし一部高温相も共存している。さらに 45 ks 時効材では低温相の一部が高温相に遷移し、両相が共存した状態で最高の硬度となった状態である。45 ks 時効材の方がビッカース硬さで 40 程度も高いにもかかわらず、時間強度、疲労限度とも 9 ks 時効材と同じ値を

Fig. 6. S-N curves in specimens aged at 750K.

示した。1 ks 時効材については硬化が不十分なため疲労限度が低く $\sigma_w=380$ MPa を示した。逆変態オーステナイトが 3 % 出現している 450 ks 時効材では疲労限度が $\sigma_w=625$ MPa で最も高い。45 ks 時効材と比較すると、ビッカース硬さは逆変態オーステナイトの出現により若干低下しているが、疲労限度が著しく向上している。このことは、微量のオーステナイト相の存在が疲労き裂の進展に対して、大きな抵抗となり得ることを物語っており、マルエージング鋼の疲労限度を増大させるうえで有効な手段と考えられるが、この点に関しては今後さらに詳細に検討する予定である。

3・3 フラクトグラフィによる破壊挙動の検討

一般のマルエージング鋼のフラクトグラフィについては比較的多く検討されている。田中らはマルエージング鋼においては、表面近傍に存在する介在物が疲労き裂の主要な発生源となっていると報告している。本研究でも Fig. 7 のような破面が最も多く観察された。この場合、まず介在物のはく離が起こり、その部分に応力集中が起って、破壊の起点になったものと考えられる。

Fig. 6 中の 750K 時効で 45 ks 時効材が 9ks 時効材に比べ、ビッカース硬さが 40 高いにもかかわらず疲労限度が同じ値を示した原因の一つは、Fig. 7 に示すような介在物 (20 μm 程度) によって疲労限度が本来の特性値より低く押えられているためと考えられる。村上らは、微小介在物が硬さと疲労強度の関係に及ぼす影響について、直径 40 μm の人工微小穴が焼なました S45C (Hv=170) に存在する場合には、疲労強度は 2 % しか低下しないのに対し、焼入れた状態 (Hv=650) の試料に存在する場合には 32 % も低下すると指摘している。マルエージング鋼の 750K 時効材では 45 ks 時効材が 9 ks 時効材より硬いので、介在物の影響が大きくなり、そのため、疲労限度が大きく低下したのと考えられる。

750K-45 ks, 770 MPa, $N=9.5 \times 10^4$

Fig. 7. Fractograph showing the initiation site of fatigue crack.

750K-450 ks, 647 MPa, $N=7.3 \times 10^5$

Fig. 8. Fractograph showing fish eye structure.

また、750K-450 ks 時効材と 700K-25 ks 時効材など一部の試験片には Fig. 8 のようなフィッシュアイが観察された。高強度鋼ではフィッシュアイが破壊の起点になることも指摘されているが²⁵⁾、当材料でも表層に

750K-1 ks, 420 MPa, $N=9.7 \times 10^5$,
Depth of 1 mm from the surface.

Fig. 9. Fractograph showing the tire track.

介在物がないような場合、フィッシュアイが破壊の起点になり得ることが確認された。

マルエージング鋼の疲労破面ではストライエーションやタイヤトラックが観察されることは良く知られており、当研究でも、特に低温時効相のみが存在する試料ではタイヤトラックの出現が顕著になる傾向が見られた。Fig. 9 に 750K-1 ks 時効材で観察されたタイヤトラックの一例を示す。通常のタイヤトラックの出現は、それがまばらに観察される程度であるが、低温時効相のみが存在する試料では、Fig. 9 に示すようにタイヤトラックが連続的に観察された。

そのほか、ほとんどすべての時効材にブロック割れが見られた。Fig. 10 はその一例である。角田らは、マルエージング鋼に現れる破面はパケットあるいはブロックを単位として分割されていることを指摘し²⁶⁾、小林らもパケット境界の破壊がき裂進展に関与すると述べている⁴⁾。マルテンサイト鋼の母相はラスマルテンサイトと呼ばれる組織であり、同一の結晶学的性質を有するラスが多数集まって、1つのブロックを形成し、同一の晶へき面を有するブロックが集まってパケットを構成している。つまり、パケットやブロックは通常の結晶粒と同様な結晶学的性質を有するので、これらの形態や大きさがマルエージング鋼の疲労に影響することも容易に予想されるが、これまで述べてきたように、析出硬化相の種類や逆変態オーステナイトの有無といったよりミクロ的な組織要因が、マルエージング

850K-0.32 ks, 573 MPa, $N=6.81 \times 10^5$,
Depth of 1 mm from the surface.

Fig. 10. Fractograph showing the fracture facet.
The size of facet corresponds to that of martensite blocks.

鋼の疲労特性に大きく影響し得る点についても、十分留意する必要がある。

4 結 言

18%Ni マルエージング鋼の時効硬化挙動解明と疲労試験を行って、得られた結果を要約する。

(1) 時効硬化速度は時効温度に依存し、時効温度が高い程短時間で最高硬さに達するが、その最高硬度は低い。

(2) 耐力が同一応力レベルとなる時効条件では、疲労限度に顕著な差はないが、低温時効相析出のみによる硬化の場合には、時間強度が低下する。

(3) 時効温度を 750K で一定として、時効時間を変えた場合、最高硬度近傍 (Hv 450) では、疲労限度はほぼ同じであるが、短時間時効では疲労限度が低下する。

(4) 逆変態オーステナイトがわずかに出現すると疲労限度は高くなる。例えば、本報ではオーステナイトが 3% 程度存在することにより、引張強さ約 1500 MPa 程度の時効材で、疲労限度が 29% 増大する。

(昭和63年11月9日 日本材料学会第19回疲労シンポジウムにて講演)

参 考 文 献

- 1) G. W. Tuffnell, D. L. Pasquine and J. H. Olson, Trans. ASM, 59, 769 (1966).

- 2) L. F. Vanswam, R. M. Pelloux and N. J. Grant, Met. Trans. **6A**, 45 (1975).
- 3) 酒井達雄, 藤谷景三, 田中道七, 日本機械学会論文集, **44**, 2175 (1978).
- 4) 小林光征, 北郷 隆, 杉山五久夫, 日本機械学会論文集, A-**49**, 699 (1983).
- 5) 酒井達雄, 藤谷景三, 田中道七, 材料, **25**, 276 (1975).
- 6) 尹 鐘大, 形浦安治, 須藤 一, 日本金属学会誌, **46**, 1068 (1982).
- 7) 村上敬宜, 阿部雅二郎, 清田高德, 日本機械学会論文集, A-**53**, 1482 (1987).
- 8) 徳永洋一, 高木節雄, 日本金属学会誌, **44**, 696 (1980).
- 9) 徳永洋一, 高木節雄, 日本金属学会報, **21**, 234 (1982).
- 10) S. Takaki and Y. Tokunaga, Japan Inst. Trans. **23**, 225 (1982).
- 11) S. Spooner, H. J. Rack and D. Kalih, Met. Trans., **2**, 2306 (1971).
- 12) 清水謙一, 岡本尚機, 日本金属学会誌, **35**, 204 (1971).
- 13) G. R. Speich, Trans. Met. Soc. AIME, **227**, 1426 (1963).
- 14) J. M. Chilton and C. J. Barton, Trans. ASM, **60**, 528 (1967).
- 15) A. F. Yedneral and M. D. Perkas, Phys. Met. Metallog., **33**, 89 (1972).
- 16) H. Marcus, L. H. Schwartz and M. E. Fine, Trans. ASM, **59**, 468 (1966).
- 17) 高木節雄, 徳永洋一, 日本金属学会誌, **43**, 840 (1979).
- 18) 徳永洋一, 森重光之, 日本金属学会誌, **43**, 834 (1979).
- 19) D. T. Peters, Trans. Met. Soc. AIME, **239**, 1981 (1967).
- 20) 酒井達雄, 藤谷景三, 田中道七, 材料, **24**, 455 (1975).
- 21) C. M. Carman and M. F. Schuler, J. Iron Steel Inst., **208**, 463 (1970).
- 22) 田中道七, 舟橋 登, 日本機械学会論文集, **43**, 389 (1972).
- 23) 村上敬宜, 福田四郎, 遠藤達雄, 日本機械学会論文集, **44**, 4003 (1978).
- 24) 村上敬宜, 河野博之, 遠藤達雄, 日本機械学会論文集, **45**, 1479 (1979).
- 25) 小寺沢良一, “フラクトグラフィとその応用”, p. 232 (1981) 日刊工業新聞社
- 26) 角田方衛, 丸山典夫, 内山 郁, 鉄と鋼, **68**, 451 (1982).