

論 文

UDC 669.14.018.29 : 669.15'24-194.55 : 621.784.8 : 539.56

18%Ni マルエージング鋼における高温溶体化脆化*

細 見 広 次**・芦 田 喜 郎**

波 戸 浩**・石 原 和 範**

Embrittlement Due to the High Temperature Solution Annealing
in 18%Ni Maraging Steels

Koji. HOSOMI, Yoshio ASHIDA,

Hiroshi HATO, and Kazunori ISHIHARA

Synopsis:

Embrittlement due to the high temperature solution annealing (H.T.S.A.) in 18%Ni maraging steels has been reported, but the mechanism is not known. A study has been made of the effects of the solution annealing condition, aging condition and cold working on this embrittlement, and discussions are given on the cause of the embrittlement.

The embrittlement is not observed in high temperature solution annealed condition. However, it becomes pronounced with increase in the aging temperature or aging time. The degree of the embrittlement becomes larger with higher solution annealing temperature or with increase in the strength level. The embrittled specimens show the characteristic bamboo blind-like fracture surfaces. When the cold working is applied after the H.T.S.A., the toughness recovers. On the other hand, H.T.S.A. specimens as-quenched show a very large uniform elongation in the liquid nitrogen, probably due to the twin deformation. From the above results and the microstructure observations, it is inferred that abnormal precipitation on the lath boundary is accelerated during aging in the H.T.S.A. specimens because of the characteristic martensite substructure (lower dislocation density or grid-like dislocation arrangement), and consequently that the cracks can form easily in the H.T.S.A. specimens.

It is also made clear that stringer-like martensite is introduced when quenched from the temperatures below austenite recrystallization temperature, while blocky martensite is formed from recrystallized austenite.

1. 緒 言

18% Ni マルエージング鋼は、高強度にしてしかも高靱性を有する鋼であることが広く知られている。しかしこのような18% Ni マルエージング鋼においても、熱処理条件の変化によつて特異な脆化現象の認められる場合がある。たとえば、1000°C以上の高温より750~1050°Cの温度域を徐冷あるいはその温度域に階段焼入れすると脆化する現象（“熱脆化”）が認められており、その原因はオーステナイト(γ)域における γ 粒界へのTi(C, N)の析出であることが明らかにされている^{1)~3)}。そして γ 粒径の大きいほど、この脆化現象は大となる²⁾⁴⁾。また、

高温の溶体化温度より、たとえ急冷し、熱脆化を防止してもその後時効処理を施すと脆化する現象が認められている⁵⁾⁶⁾。この脆化原因については、前 γ 粒の粗大化で説明が試みられている⁶⁾が必ずしもその機構が解明されたとはいえない。一方溶体化状態での靱性は溶体化温度の上昇とともに高くなるという報告²⁾もあり、単純に前 γ 粒の粗大化によつて著しい靱性の低下を説明しうるものかいは疑問である。

そこで本研究は、250, 300, および 350 Grade 18% Ni マルエージング鋼を用いて、機械的性質におよぼす溶体化条件、時効条件、試験温度、冷間加工などの影響を検討するとともに、破面形態およびマルテンサイト

* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 8 月 22 日受付 (Received Aug. 22, 1974)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., Wakiham, Fukiai-ku, Kobe 651)

Table 1. Chemical composition of specimens.

Grade	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe
250	0.016	0.028	0.005	0.006	0.010	17.87	7.80	5.10	0.42	0.071	bal.
300	0.010	0.033	0.021	0.002	0.004	17.86	9.28	4.82	0.76	0.140	bal.
350	0.004	0.010	0.011	0.005	0.003	17.55	12.08	4.60	1.45	0.102	bal.

(α')組織などの観察により、高温溶体化脆化の原因を明らかにしようとするものである。

2. 供試材および実験方法

本実験では、250, 300, および 350 Grade 18% Ni マルエージング鋼を供試材とした。その化学成分を Table 1 に示す。おのおの 90 kg 高周波 真空溶解ののち、消耗電極式真空再溶解をおこない、 $1200^{\circ}\text{C} \times 8 \text{ hr}$ のソーキング処理後、熱間鍛造にて $20 \text{ mm } \phi$ の試料を作製した。なお冷間加工の影響を調べるためには、 10 mm , 15 mm および 25 mm 厚の板材を熱間圧延にて作製し、溶体化処理後 30%, 50% および 70% の冷間圧延をおこなった。

これらの供試材を用いて各種の熱処理を施したが、溶体化条件を変えるためには $700 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の各温度で 1 hr 保持後水冷をおこない、時効は 250 および 300 Grade では $490^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ hr}$ 空冷、350 Grade では $510^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ hr}$ 空冷の条件でおこなった。以後この時効条件を標準時効と呼ぶ。なお一部の供試材については、 430°C , 490°C , 550°C で 1~23 hr の時効をおこない時効状態を変化させた。なお本実験では溶体化処理後の冷却はすべて水冷としたがそのときの冷却速度は約 $70^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上であった。この冷却速度では 18% Ni マルエージング鋼特有の熱脆化は機械的性質に影響を及ぼす程度には起こらない⁷⁾ ので本実験結果への熱脆化の影響は無視するといえる。

所定の熱処理をおこなったあと、材料試験として、引張試験およびシャルピー衝撃試験をおこなうとともに、一部破壊靱性試験もおこなった。引張試験は平行部径 5 mm 、平行部長さ 25 mm 、標点間距離 20 mm の試験片を用い、インストロン型島津オートグラフによつて、見掛けの歪速度 $6.67 \times 10^{-4}/\text{sec}$ でおこなった。なお試験温度は室温 (約 23°C) と液体窒素温度 (-196°C) である。シャルピー衝撃試験は、250, および 300 Grade は 2 mm V ノッチ (JIS 4 号) を用いたが、350 Grade では衝撃値の差を明確にするために 2 mm V ノッチ (JIS 3 号) を用いた。また破壊靱性試験は、片側切欠の AS-

TM の recommendation に従った試験片を用いて平面歪破壊靱性値 (K_{IC}) を求めた。

組織観察は光学顕微鏡 (腐食液; $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$) および 200 kV 透過電子顕微鏡によりおこなった。また、シャルピー衝撃破面を用いて走査型電子顕微鏡により破面観察をおこなった。この場合、一部の破面について破面と組織との対応を調べるため、破面に Ni メッキを施し、断面方向 (破面と 45° 傾いた面) を研磨、腐食したあと、Ni メッキを剝離し、破面と腐食面の境界を観察した。

3. 実験結果

3.1 標準時効状態での機械的性質

250, 300, および 350 Grade 18% Ni マルエージング鋼の引張性質およびシャルピー衝撃性質におよぼす溶体化温度の影響を標準時効状態において検討した。その結果を Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 に示す。溶体化処理は、 $700 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の各温度で 1 hr 保持後水冷した。各鋼種とも 800°C 以下の溶体化温度では温度の低下とともに強度が著しく低下する。その低下の程度は Grade の高いほど大きく、 700°C 溶体化処理では各鋼種とも 0.2% 耐力は約 $160 \text{ kg}/\text{mm}^2$ で同一強度レベルとなる。この強度低下は、18% Ni マルエージング鋼のマルテンサイト (α') $\rightarrow$ オーステナイト (γ) 変態終了点 (A_f 点) が $770 \sim 790^{\circ}\text{C}$ であるために、 A_f 点以下の溶体化処理では完全に γ 化しえず、室温において溶質原子濃度の高い γ が一部残留するためと考えられる⁹⁾¹⁰⁾。このように 800°C 以下の溶体化処理では強度低下が著しいが延性、靱性の増加はごくわずかである。 800°C 以上の溶体化処理を施した場合、250 Grade では溶体化温度の上昇とともに強度、靱性は若干減少するが顕著な変化は認められない。一方、300, 350 Grade においては、ある臨界の溶体化温度以上で延性、靱性が著しく低下する現象が認められる。すなわち 300 Grade では 1050°C 以上、350 Grade で 850°C 以上の溶体化温度で伸び、絞り、シャルピー衝撃値の低下がおこり始め、溶体化温度の上昇とともに低下の程度が大きくなる。また、350 Grade では

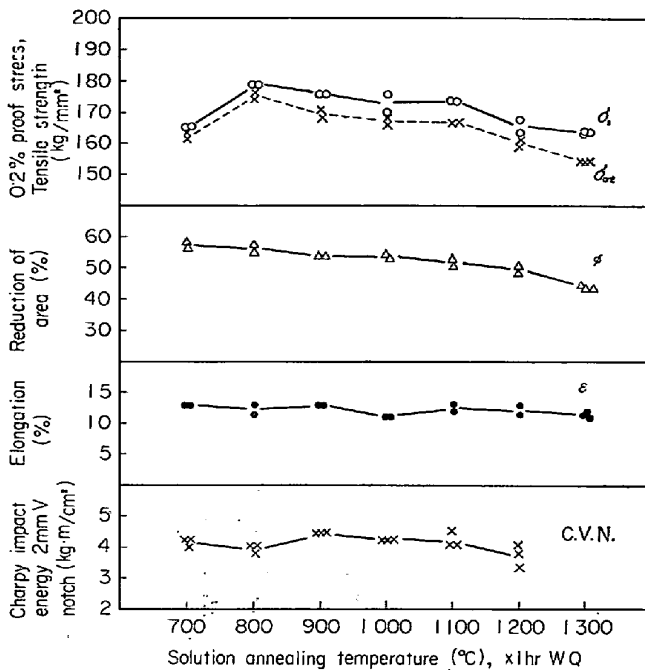


Fig. 1. Effect of solution annealing temperature on the mechanical properties in 250 grade 18%Ni maraging steel (490°C×3hr AC aged).

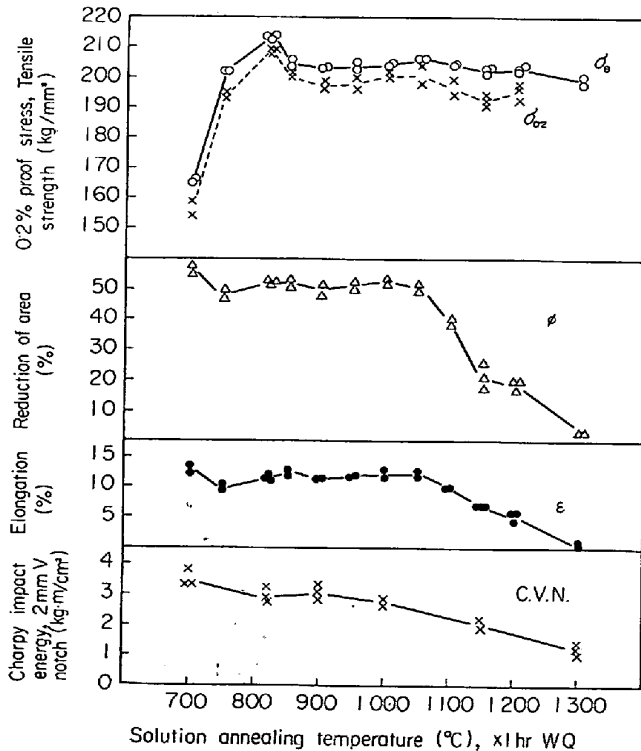


Fig. 2. Effect of solution annealing temperature on the mechanical properties in 300 grade 18%Ni maraging steel (490°C×3hr AC aged).

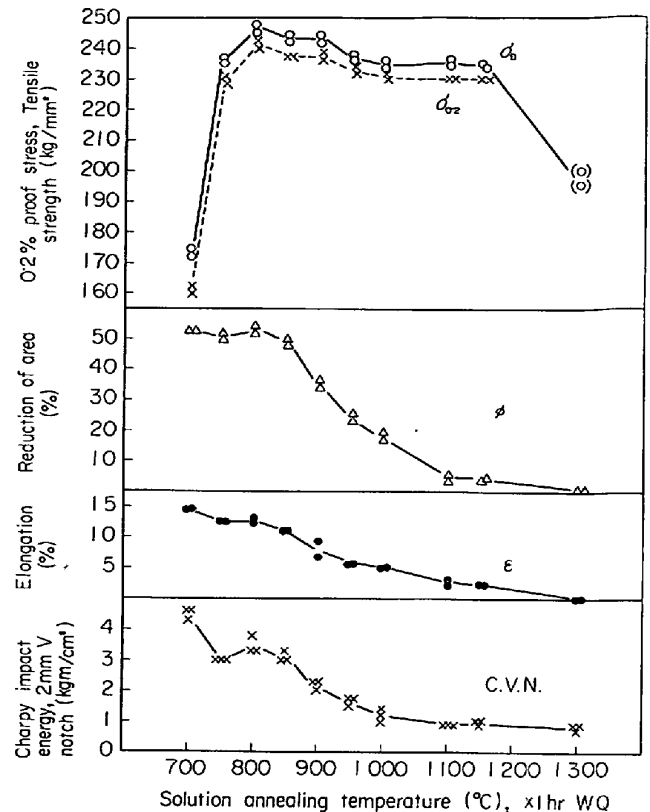
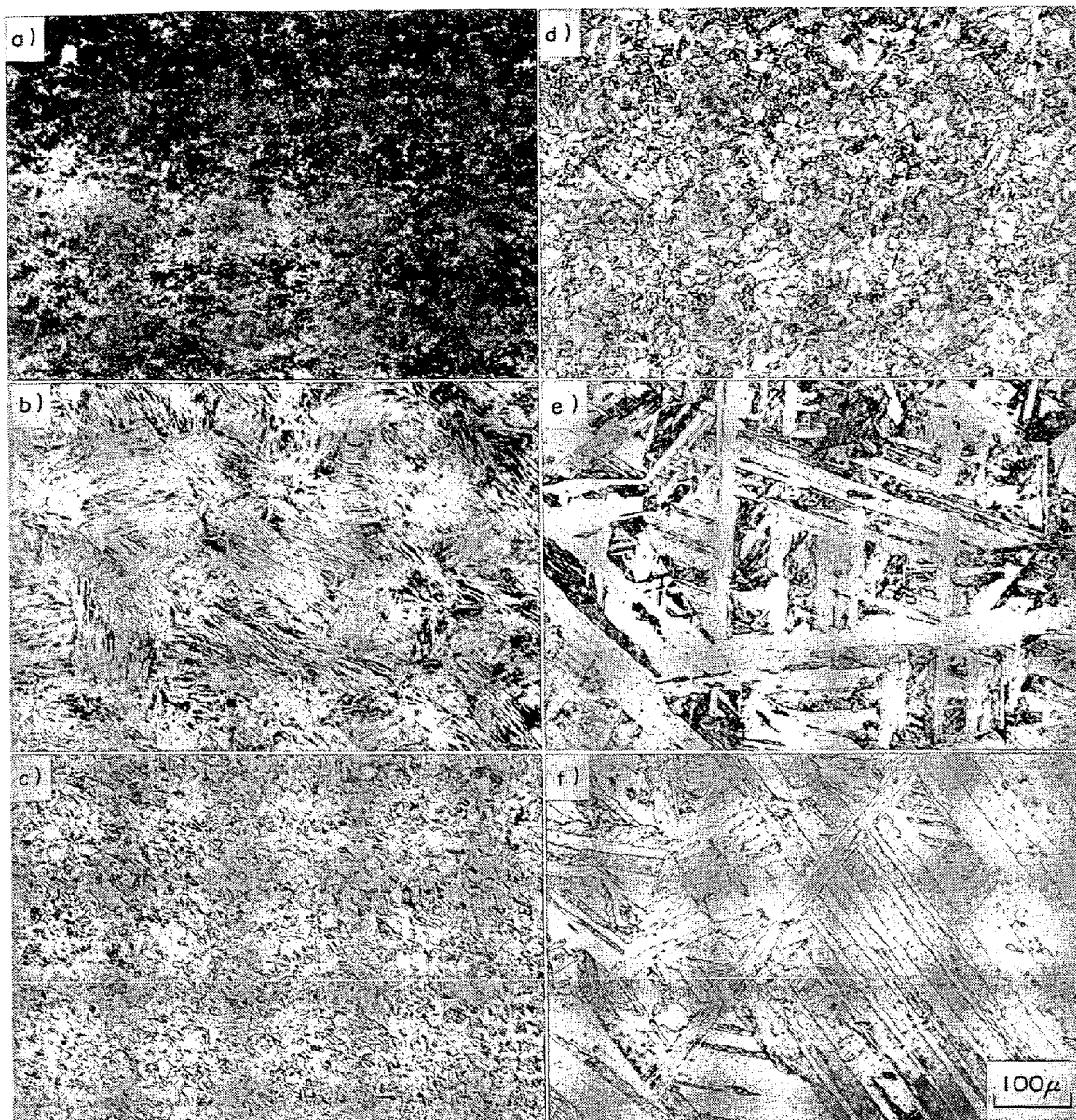


Fig. 3. Effect of solution annealing temperature on the mechanical properties in 350 grade 18%Ni maraging steel (510°C×3hr AC aged).

1300°Cの溶体化処理において著しく脆いために弾性域において早期破断がおり、強度も低下しているこのように18%Niマルエージング鋼において高温で溶体化をおこない、その後時効することによって脆化する現象はすでに認められている⁶⁾⁶⁾が、その原因については十分解明されていない。以後この現象を“高温溶体化脆化現象”と呼ぶ。またFig. 1, 2, 3の結果より引張試験における伸び、絞りおよびシャルピー衝撃値は同様な傾向を示すので、本論文では、それらの値の低い状態をまとめて“脆化*”と呼ぶことにする。

各鋼種とも溶体化温度による光学顕微鏡組織の変化は同様であつたので一例として300 Gradeの組織変化をPhoto. 1に示す。700°Cでは残留 γ によると思われる白いムラが観察される。820°Cでは特異なStringer状 α' 組織^{11)~13)}を示しており、この組織を示す場合強度が約5 kg/mm²高い(Fig. 2)。Stringer状 α' については後で考察する(考察4, 1.)。850°C以上の溶体化

* “脆化”という言葉には種々の物理的意味が包含されているため厳密な表現ではないが、ここでは延性および切欠靱性の低下という現象をまとめてあらわす言葉として、文章の複雑さを避けるために便宜上用いた。



a) 700°C, b) 820°C, c) 850°C, d) 1000°C, e) 1150°C, f) 1300°C

Photo. 1. Optical micrographs of 300 grade 18% Ni maraging steel ($T^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr WQ}$).

温度では γ が再結晶をおこし、850°C附近で前 γ 粒は最も小さく、高温になるにしたがつて粗大化する。 γ の再結晶は α' と γ 変態時の変態歪によつておこると考えられる¹⁴⁾。再結晶をおこした γ 粒より生成した α' は通常のマッシュ α' 組織を示しており、パケットおよびブロック¹⁵⁾が明りように認められる。

Photo. 1によれば、パケットおよびブロックの大きさは、溶体化温度すなわち前 γ 粒径と密接な関係があると考えられる。ちなみに前 γ 粒径 d_f とブロック幅 d_b の関係をFig. 4に示す。 d_f を対数目盛に、 d_b を普通目盛にとるとほぼ直線関係が得られ、溶体化温度の上昇による前 γ 粒の粗大化は同時にブロックの粗大化をもたらすことが明確にわかる。

そこで以上のような前 γ 粒あるいはパケットないしブロックの変化が時効後のマルエージング鋼の性質にどのように結びつくかを検討した。時効後の機械的性質はFig. 1~3に示したが、このうちの伸び、絞り、シャルピー衝撃値で表わした性質は、おのおのの物理的意味は異なるものの、これらの値が低下する過程は同一鋼種では同一の溶体化温度以上で始まり、同様な溶体化温度依存性を示すことがわかった。そこで、一例として絶対値の変化が最も大きかつた絞りと d_f の関係を求めるとFig. 5に示すような直線関係が得られた。250, および300 Gradeでは d_f の小さい範囲の傾きの小さい直線部分からある臨界の d_f 以上で傾きの大きい直線部分へと遷移している。また、350 Gradeでは傾きの大きい直線

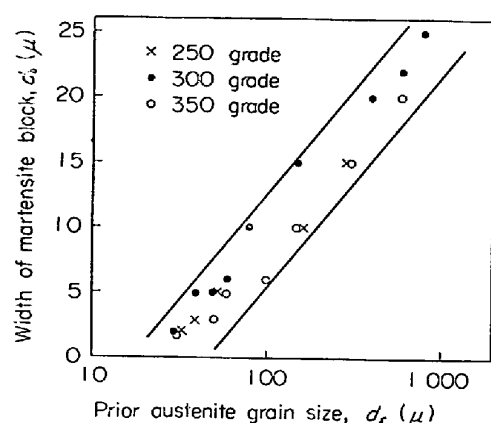


Fig. 4. Relation between prior austenite grain size (d_γ) and width of martensite block (d_b) in 250, 300 and 350 grade 18%Ni maraging steels.

のみのようであるが、非常に小さな d_γ の領域においては同様な遷移が存在するものと考えられる。この結果は高温溶体化脆化が連続的な前 γ 粒の変化のみで説明しがたいことを意味する。すなわち、ある臨界の前 γ 粒径以上になると時効ごの絞り急激に低下する現象は前 γ 粒径が大きくなるにつれ、何らかの他の因子が付加されたために起こるものと推察される。

高温溶体化脆化がおこる場合の破壊様式を調べるため

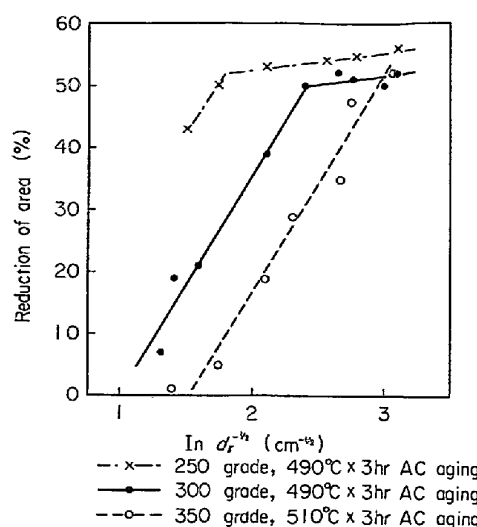


Fig. 5. Effect of prior austenite grain size (d_γ) on the reduction of area in 250, 300 and 350 grade 18%Ni maraging steels.

シャルピー衝撃破面の中央部を走査型電子顕微鏡により観察した。その結果を Photo. 2 および Photo. 3 に示す。820°C, 900°C などの低温溶体化材では細かいディンプルパターンを示す典型的な粒内延性破面であるが、高温溶体化脆化のみられる 1150°C ないし 1300°C 溶体化材では、きわめて特異なスタレ状破面を呈してい

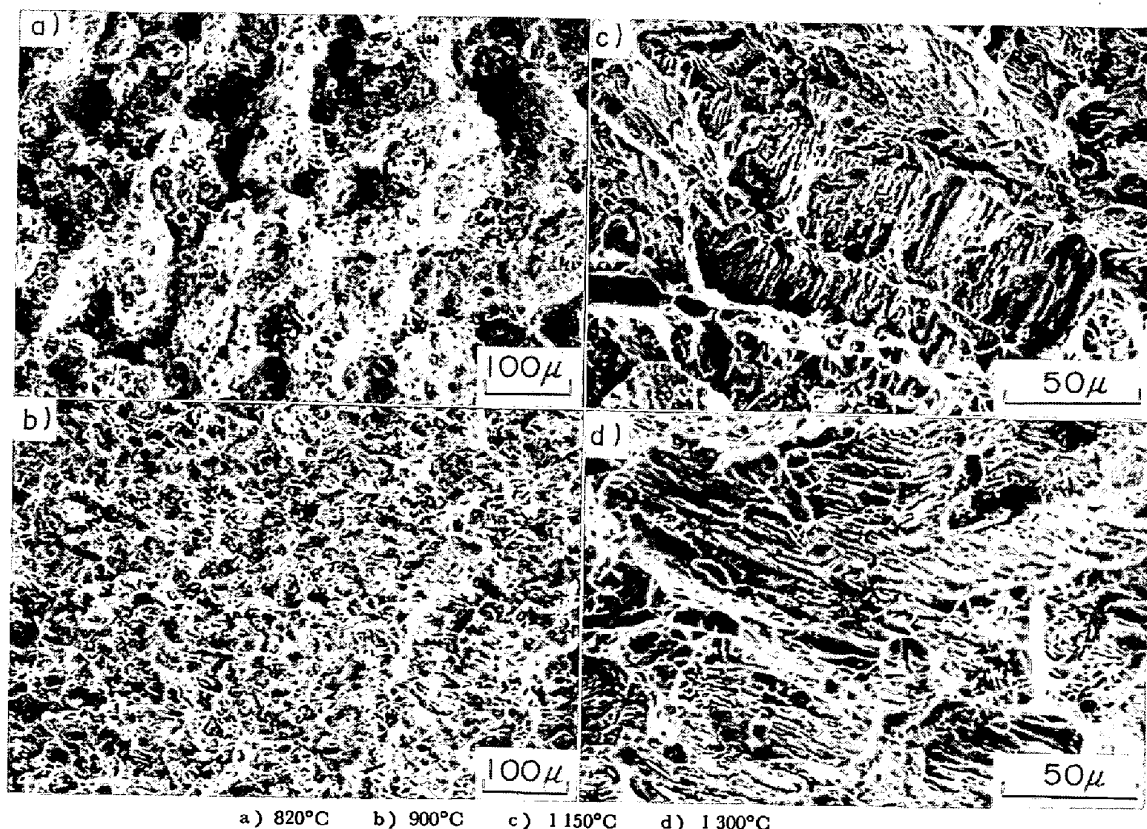


Photo. 2. Scanning electron micrographs of 2mm V notch charpy impact specimens in 300 grade 18%Ni maraging steel ($T^\circ\text{C} \times 1\text{hr WQ} + 490^\circ\text{C} \times 3\text{hr AC aged}$).



Photo. 3. Scanning electron micrographs of 2mm V notch charpy impact specimens in 350 grade 18%Ni maraging steel ($T^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr WQ} + 510^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr AC aged}$).

る。この破面は heavy tear line により囲まれた一定の方向性をもつスダレの集団よりなりたっている。スダレ状破面と組織との対応を Photo. 4 および Photo. 5 に示した。A 部が破面、B 部が組織である。スダレ状破面の微小単位はブロック内の数個のラス集団に対応しているようである。また Photo. 4 に認められるように、破面のごく近傍では双晶変形をしたと思われる平行なすじが観察される。一般に変態双晶のない転位マルテンサイトの変形はすべりでおこり¹⁶⁾¹⁷⁾双晶変形をおこさないといわれているが、衝撃試験では歪速度が著しく大きいため一部双晶によつて変形する可能性がある。さらに Photo. 5 において認められるように、サブ・クラックが存在しており、それはブロック内を横切る場合もあるが、主にブロック境界、ラス境界に沿っている。これは、ブロック境界、ラス境界などがなんらかの原因により脆化していることを示唆している。

以上の結果より、18%Ni マルエージング鋼は高温で溶体化をおこない、その後標準時効処理を施すと著しく脆化すること、またその脆化は Grade が高いほど、よ



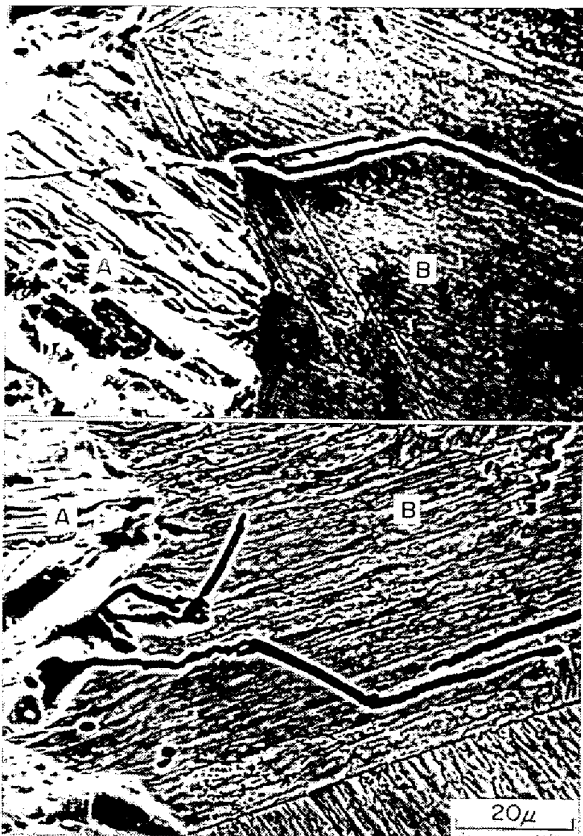
Photo. 4. Scanning electron micrographs of 2mm V notch charpy impact specimens in 350 grade 18%Ni maraging steel ($1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr WQ} + 510^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr AC aged}$).

り低温からおこることがわかった。さらに、そのときの前 γ 粒およびその中のパケットおよびブロックは著しく粗大化しており、前 γ 粒径の $-1/2$ 乗と絞りの関係は、2段の変化を示すこと、また脆化材のシャルピー衝撃破面は、きわめて特異なスダレ状を呈することが明らかとなった。

以上のような高温溶体化脆化現象の機構を解明するためには、この現象が、i) 溶体化状態 (Virgin α') ですでに認められるのか、あるいは、ii) 溶体化後の時効により導入されるのか、(aged α') を分離する必要がある、そのうえで原因を検討しなければならない。そこで 300 Grade 18%Ni マルエージング鋼を用いて、溶体化状態での機械的性質、時効条件の影響、冷間加工の影響などを検討した。

3.2 溶体化状態での機械的性質

300 Grade 18%Ni マルエージング鋼の室温 (約 23°C) および液体窒素温度 (-196°C) での引張性質および溶体化温度の影響を溶体化状態において検討した。溶体化処理は $700 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の各温度で 1 hr 保持後水冷した。まず室温での引張試験結果を Fig. 6 に示す。



A : Fracture surface B : Polished and etched surface

Photo. 5. Scanning electron micrographs of 2mmV notch charpy impact specimens in 350 grade 18%Ni maraging steel (1 150°C×1hr WQ+510°C×3hr AC aged).

強度、伸び、絞りはいずれも各溶体化温度によつてほとんど変化せず、0.2% 耐力は約 80 kg/mm²、引張強さは約 100 kg/mm²、伸びは約 17%、絞りは約 75% である。この結果は溶体化温度の上昇とともに靱性が向上するという報告²⁾とは異なるが、少なくとも高温溶体化を施しても溶体化状態では脆化現象は認められないことを示している。

しかしながら、溶体化状態では強度レベルが低く、そのために脆化していても見かけ上影響が現われない可能性がある。そこで、溶体化状態において強度レベルを上げるために、液体窒素中で引張試験をおこなった。その結果を Fig. 7 に示す。伸びの値は局部収縮開始までの均一伸び ϵ_u と破断までの全伸び ϵ_t について求めた。強度レベルは室温引張に比べて著しく上昇し、引張強さが約 150 kg/mm² である。溶体化温度の上昇とともに、0.2% 耐力は低下し、引張強さは若干減少する傾向を示している。一方、伸びについては、溶体化温度の上昇とともに均一伸びが著しく増大し、それに伴つて全伸びも増加している。これは、きわめて特異な現象であり、均

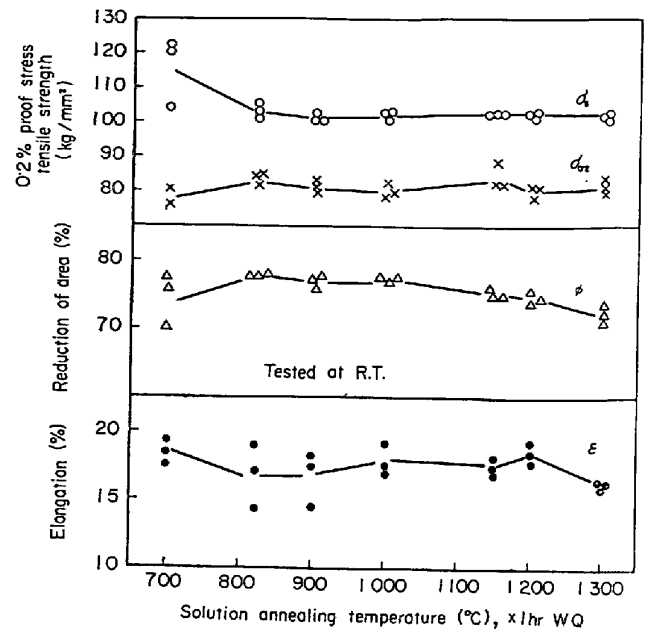


Fig. 6. Effect of solution annealing temperature on the tensile properties at R.T. in 300 grade 18%Ni maraging steel (as quenched).

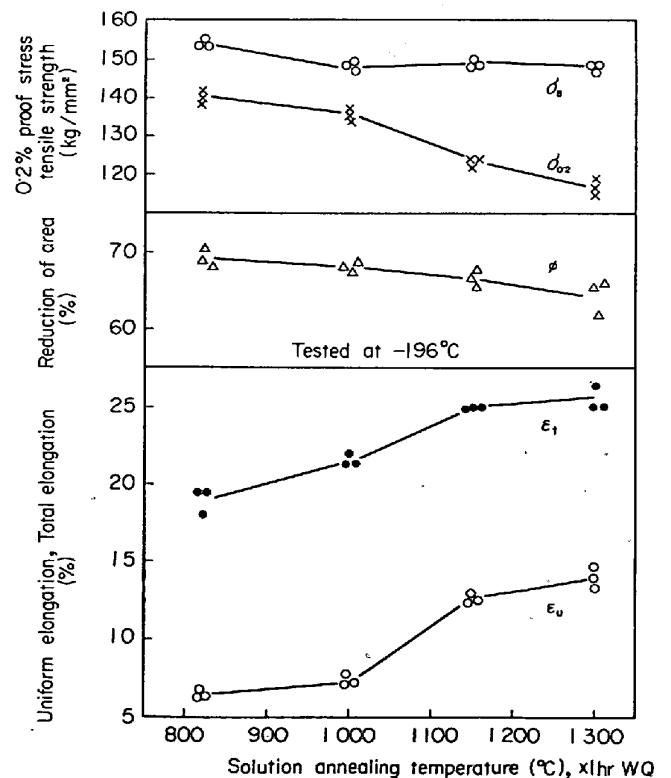


Fig. 7. Effect of solution annealing temperature on the tensile properties at -196°C in 300 grade 18%Ni maraging steel (as quenched).

一伸びの増大する溶体化温度範囲は時効後に認められる高温溶体化脆化温度範囲と一致する。また絞りは溶体化の温度上昇とともに、若干減少する。このときの公称応

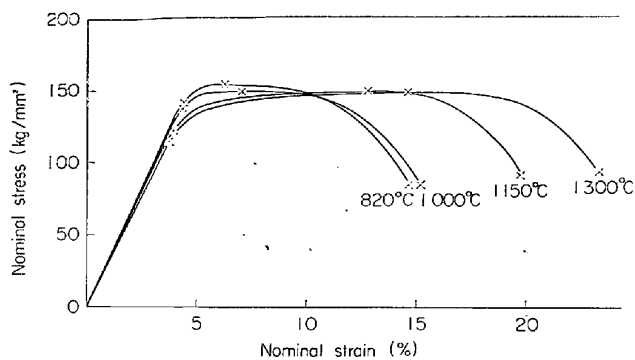


Fig. 8. Nominal stress-strain curves of 300 grade 18%Ni maraging steel at -196°C (as quenched).

力-公称歪曲線を Fig. 8 に示す. 820°C および 1000°C 溶体化材は最大荷重点までの均一伸びが小さくその後の局部収縮伸びが大きいというマルエージング鋼あるいは一般に低炭素マルテンサイト鋼特有の応力-歪曲線を示す. 他方 1150°C および 1300°C 溶体化材は低温溶体化材よりも耐力は低いがその後の加工硬化が大きく著しく大きな均一伸びを示し, 局部収縮伸びは比較的小さい. 以上の現象は溶体化状態での α' は溶体化条件によつて低温変形挙動が異なることを意味している. そこで両者の引張変形後の α' 下部組織を調べた. その結果を Photo. 6 および Photo. 7 に示す. 820°C 溶体化材では著しく tangle した転位構造のみ (Photo. 6 a) を示すが, 1150°C 溶体化材ではラス内に変形双晶と思われるバンド (Photo. 6 b および Photo. 7) が認められた. このバンドはラス内の微細な変形双晶と考えられ, 量的に多くないことから適度に加工硬化が起こり大きな均一伸びが得られたものと推察される.

3.3 時効条件の影響

300 Grade 18% Ni マルエージング鋼の引張性質におよぼす時効温度, 時効時間の影響を, 低温溶体化材と高温溶体化材について検討した. その結果を Fig. 9 に示す. 低温溶体化は $850^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 水冷, 高温溶体化は $1150^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 水冷とした. また時効温度は 430°C , 490°C および 550°C , 時効時間は 1~23 hr の範囲とした.

430°C 低温時効では時効時間とともに強度は増加し, 伸び, 絞りも低下する. この場合短時間時効では高温溶体化材においても脆化程度は小さく, 時効時間の増加とともに脆化が著しくなる. また 490°C 標準時効においても, 強度レベルは異なるが低温時効の場合と同様な傾向を示す. 一方高温時効では, 低温溶体化材の場合時効時間とともに強度は低下し, それに伴って伸び, 絞りは

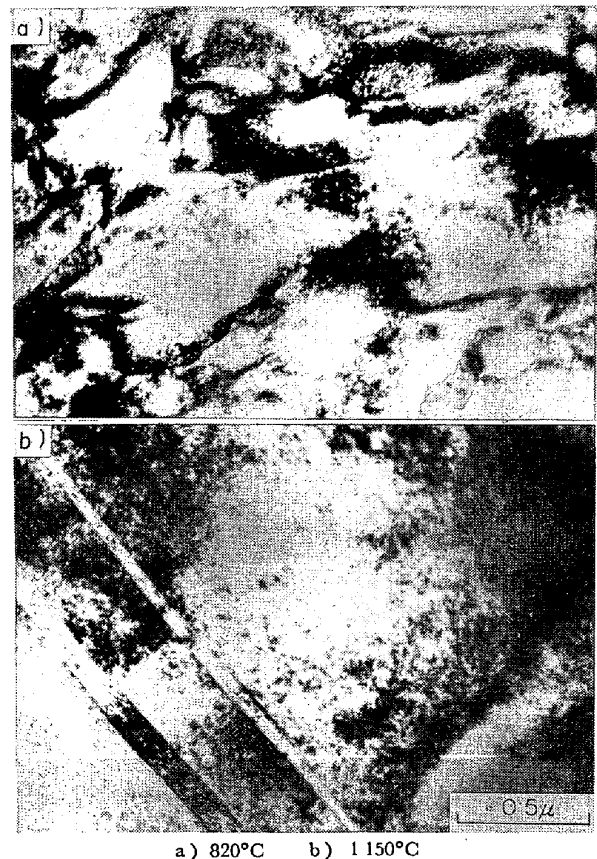


Photo. 6. Transmission electron micrographs of 300 grade 18%Ni maraging steel after tensile test at -196°C ($T^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr WQ}$).

増加するが, 高温溶体化材の場合は時効時間とともに強度が低下するにもかかわらず伸び, 絞りも同時に低下する.

このことは, 時効過程が脆化によつてもつとも大きな影響を与える因子であることを明確に示しており, 高温溶体化脆化は, 高温で溶体化したことによつて何らかの原因が形成され, その後時効中に異常な析出現象を起こすことにより現われるものと推察される.

3.4 冷間加工の影響

高温溶体化脆化は, ある特定の virgin α' を時効した場合に認められる現象であることがわかつたので, 時効過程に変化をもたらす 1 つの手段として, 冷間加工を与え, その影響を検討した. その結果を Fig. 10, Fig. 11 に示す. (900°C , 1150°C) $\times 1 \text{ hr}$ 水冷の溶体化処理後 0~70% の冷間圧延をおこない, その後 $490^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ hr}$ 空冷の時効処理を施した. 低温溶体化材においては冷間加工度とともに強度が上昇し, それに伴い, 伸び, 絞りは若干減少する. 一方高温溶体化材では, 強度は低温溶体化材と同様な傾向を示すが, 伸び, 絞りは冷間加工度とともに著しく増大し, 約 50% の加工度で最大値を示

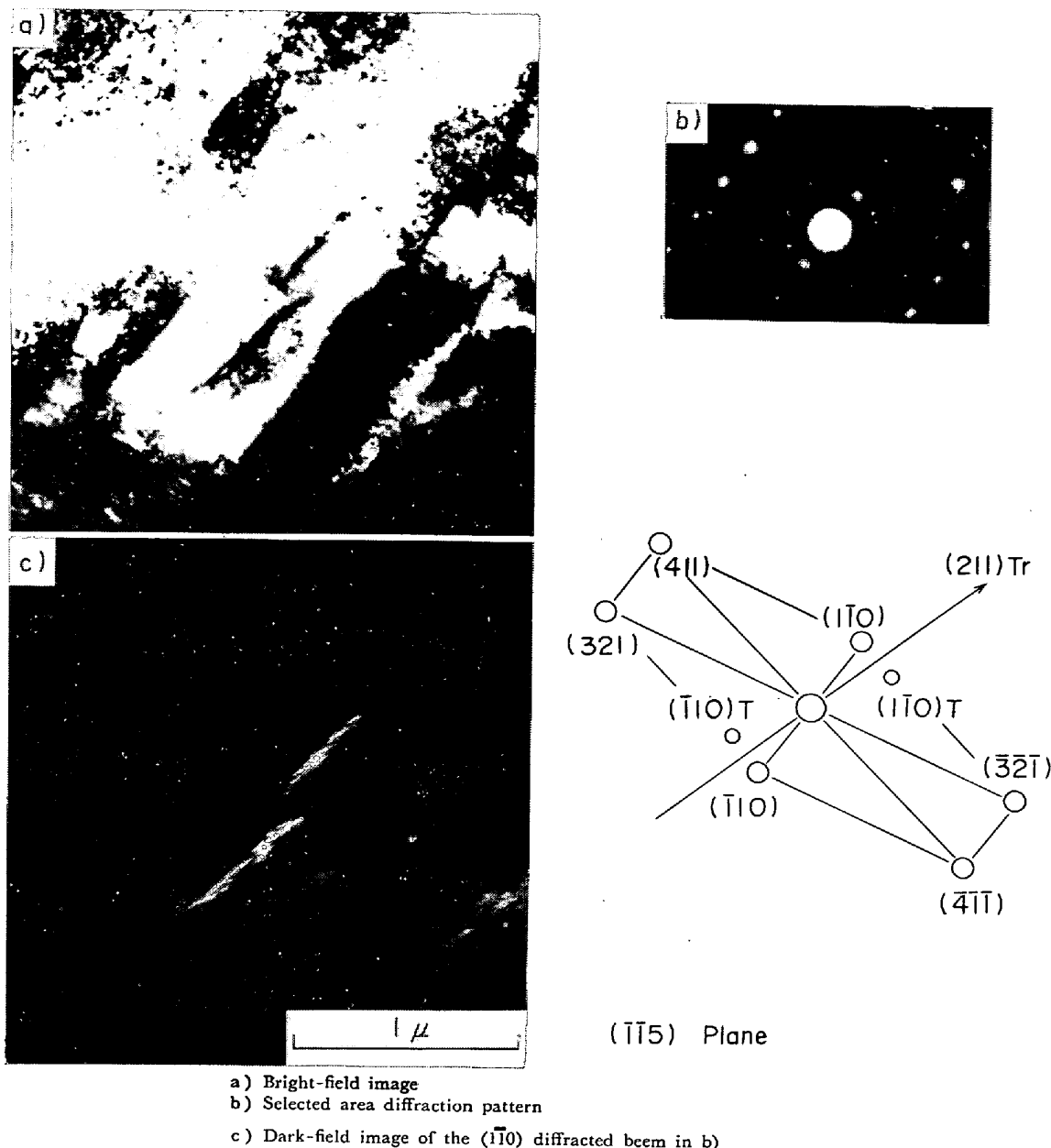


Photo. 7. Transmission electron micrographs of 300 grade 18%Ni maraging steel after tensile test at -196°C ($1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr WQ}$).

し、その後わずかに低下する。この結果は、冷間加工によって高温溶体化脆化現象が現われ難くなることを意味しており、時効後に脆化をもたらすはずの特定の virgin α' 状態が加工により消失したものと理解される。

4. 考 察

4-1 Stringer 状マルテンサイトについて

18% Ni マルエージング鋼の組織は光学顕微鏡観察によると、一般に前 γ 粒の中に明りようなパケット、およびブロックが認められる¹⁵⁾。このようなマッシュ α' 組織を block 状 α' と呼ぶことにする。しかし、溶体化温度によっては Photo. 1 に認められたような特異な St-

ringer 状 α' 組織を示すことがある。Stringer 状 α' についてはすでに報告されており^{11)~13)}、 γ 粒の粗大な場合に 815°C の再溶体化処理を施すと Stringer 状 α' が生じ、細粒の場合は block 状 α' を生ずるといわれている¹¹⁾¹²⁾。

本実験結果によれば、Stringer 状 α' は 820°C 前後の溶体化処理後室温に冷却した場合に生じており、 $\alpha' \rightleftharpoons \gamma$ 変態および γ の再結晶が大きく関与していると考えられる。そこで $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態および γ の再結晶を Stringer 状 α' 組織との関係を明確にするために 250 Grade を用いて以下の実験をおこなった。2 個の試料をもちいて、均一固溶体を得るため $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 水冷処理をお

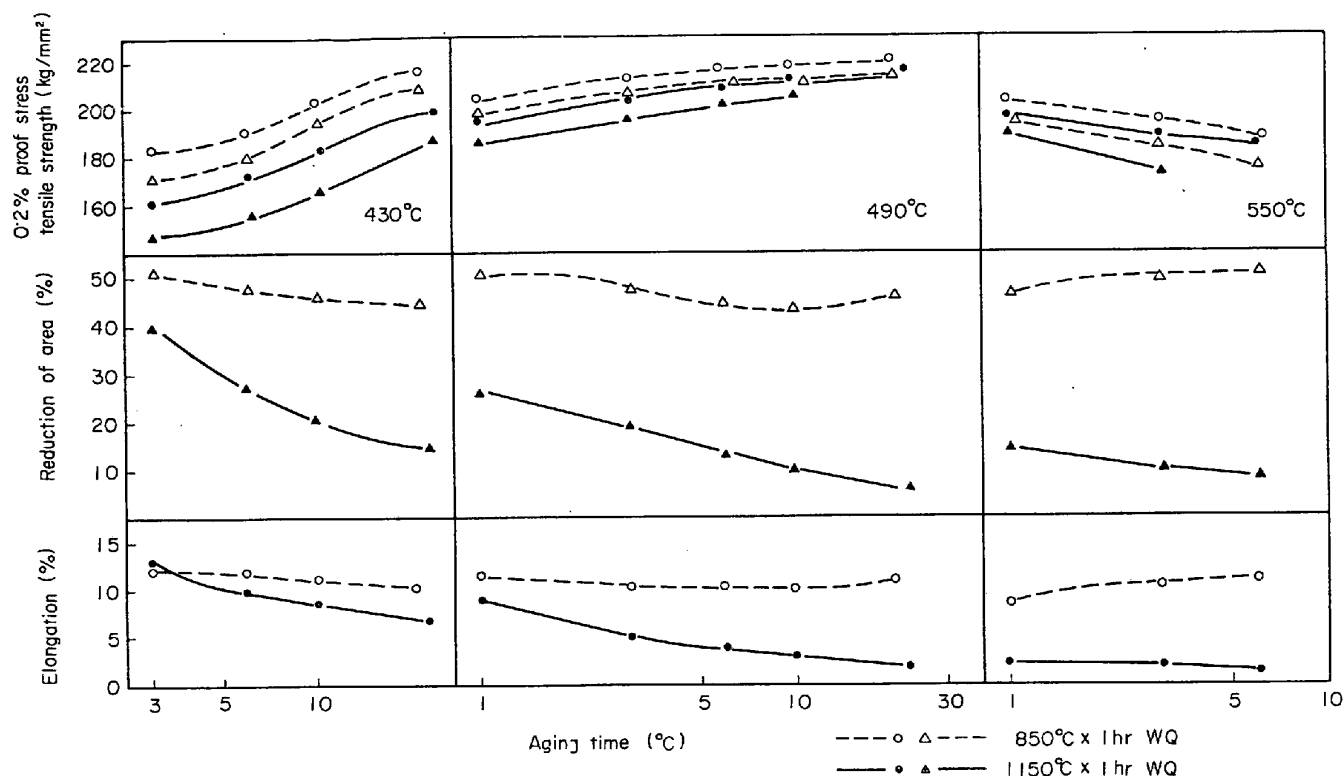


Fig. 9. Effect of aging condition on the tensile properties in 300 grade 18%Ni maraging steel.

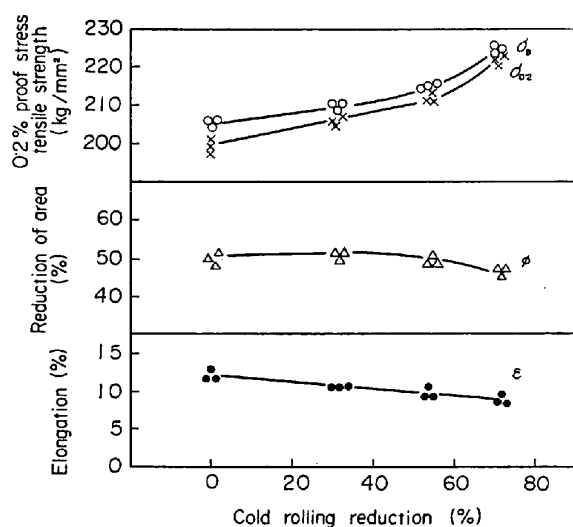


Fig. 10. Effect of cold rolling reduction on the tensile properties in 300 grade 18%Ni maraging steel (cold rolled after 900°C x 1hr WQ, and 490°C x 3hr AC aged).

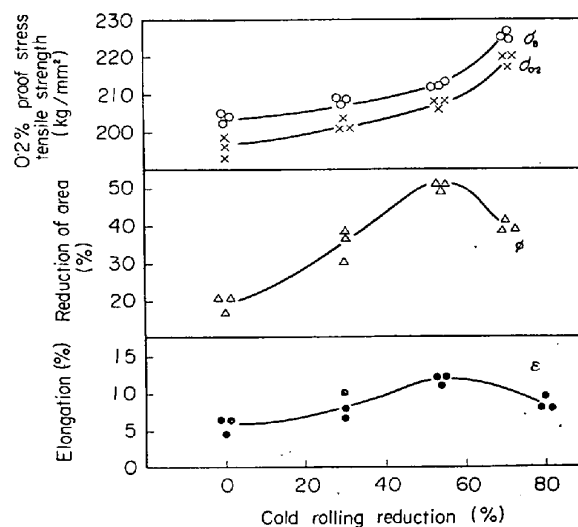


Fig. 11. Effect of cold rolling reduction on the tensile properties in 300 grade 18%Ni maraging steel (cold rolled after 1150°C x 1hr WQ, and 490°C x 3hr AC aged).

こない、そのときの光学顕微鏡組織を観察したのち、おのおの 800°C, 1000°C に真空中で再加熱し、その後水冷した。そのときの前 α 粒および α' 組織を 1200°C 水冷ままと同一視野で観察した。その結果を Photo. 8 に示す。1200°C 溶体化処理のままでは粗大化した前 γ 粒の中に block 状 α' が生成している。この状態で 800°C の再溶体化処理をおこなうと前 γ 粒はまったく不変であ

り、その中に Stringer 状 α' が生成しているのがわかる。またパケットあるいはブロックと称される部分の形状は 1200°C 水冷後のそれらを受けついでいるように観察される。一方、1000°C 再溶体化処理をおこなうと、 γ 粒は再結晶を起こし、もとの γ 粒とは異なる粒を形成し、その中に生成された α' の形態は、1200°C 溶

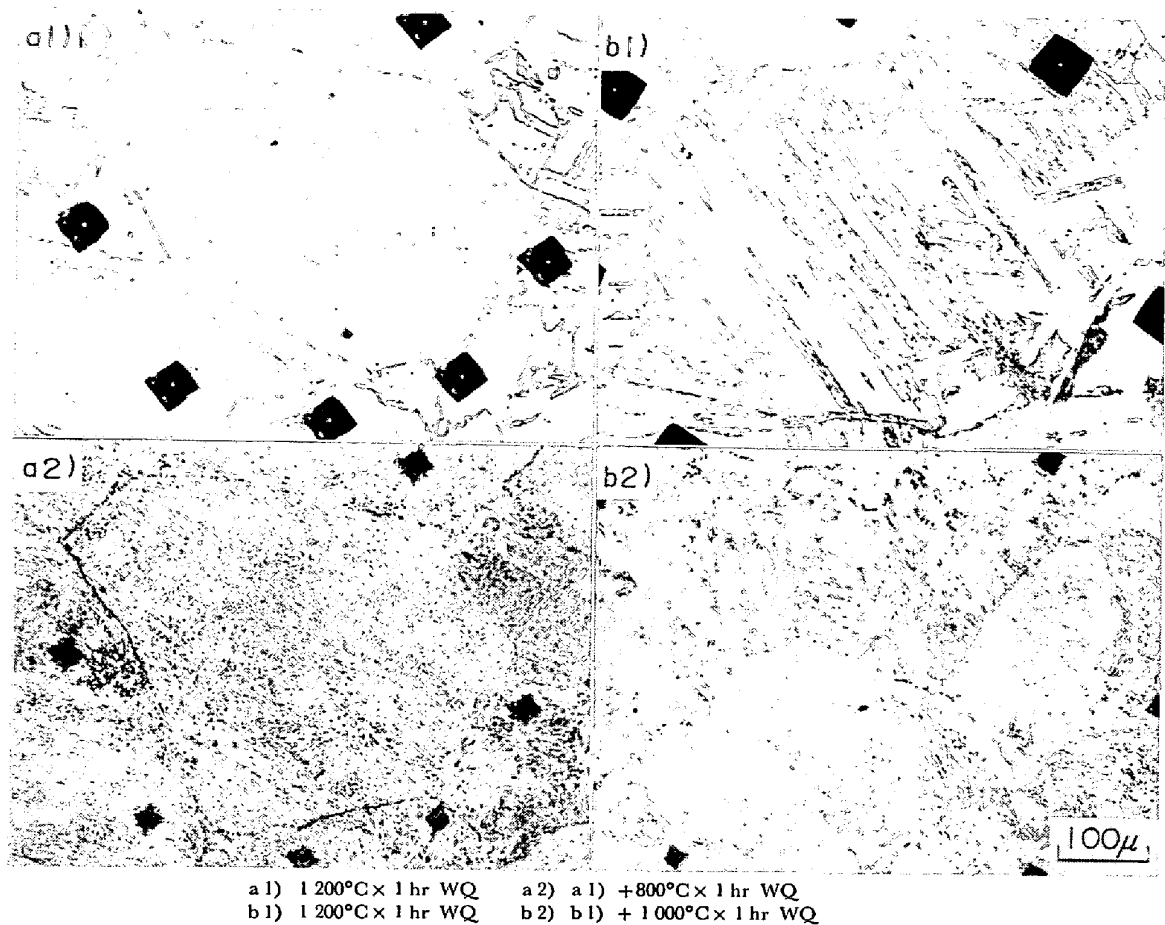


Photo. 8. Optical micrographs of 250 grade 18%Ni maraging steel.

体化処理のままと同様の block 状 α' である。Photo. 8 の結果より、 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態終了点 (A_f 点) 以上でしかも γ の再結晶温度以下の温度に加熱後冷却された場合に Stringer 状 α' が生ずるものと考えられる。

つぎに $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態と Stringer 状 α' 組織との関連性を検討するために、同一試料を用いて以下の実験をおこなった。すなわち、 $1200^\circ\text{C} \times 1\text{ hr}$ の溶体化後、 M_s 点直上の 280°C (油冷)、 M_s 点直下の 190°C (油冷) および M_f 点以下の 20°C (水冷) の各温度に焼入れをおこない、その温度からただちに 800°C に昇温し、1 hr 保持後空冷処理をおこなった。そのときの光学顕微鏡組織を Photo. 9 に示す。 M_s 点直上の 280°C 焼入れの場合は block 状 α' のみを示し、 M_f 点以下の 20°C 焼入れの場合は Stringer 状 α' のみを示す。また M_s 点直下の 190°C 焼入れの場合は、一部 Stringer 状を呈し、残りは block 状を呈する。この結果は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を経たのち 800°C 附近に再加熱された場合にのみその後生ずる α' 組織は Stringer 状を呈することを示している。

以上の検討結果より、Stringer 状 α' 組織は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を経たのち A_f 点～再結晶温度の間の温度域に再加熱

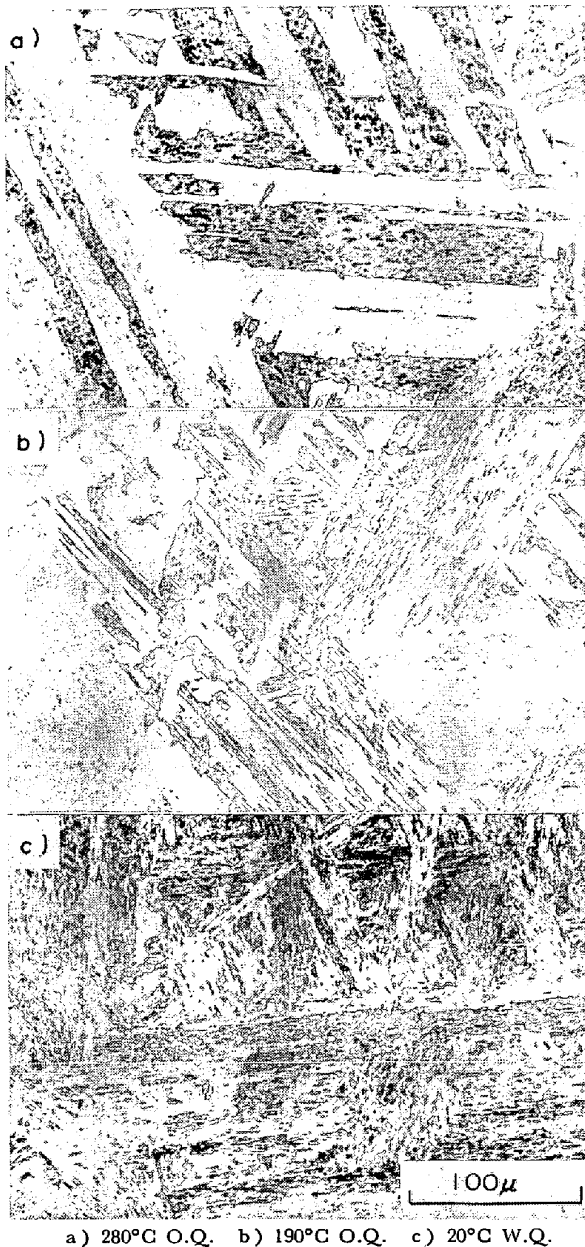
され、その後 α' 変態をおこした場合に生ずることが明らかとなった。

一般に 18% Ni マルエージング鋼における $\alpha' \rightarrow \gamma$ 変態挙動は加熱速度によつて異なるといわれている。すなわち高速加熱 ($\geq 1300^\circ\text{C}/\text{min}^{18)$, $\geq 13000^\circ\text{C}/\text{min}^{19)$, $\geq 500^\circ\text{C}/\text{min}^{20)$) の場合は、濃度変化なしに直接 martensitic に $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態をおこす。また低速加熱の場合は、変態前に α' 中で短範囲の拡散により溶質原子濃度の分配がおこり、その後溶質原子濃度の高い部分から martensitic に $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態をおこす^{19)~21)}。本実験では約 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度であり低速加熱に属するので、 α' 中で濃度変化をおこしたのち martensitic に $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態がおこると考えられ、その変態歪あるいは変態応力などが、特異な Stringer 状 α' 組織をもたらす原因であると推測される。

4.2 高温溶体化脆化原因について

250, 300, および 350 Grade 18% Ni マルエージング鋼で認められた高温溶体化脆化現象の実験結果を要約すると以下のものであった。

i) 高温溶体化をおこない、その後時効処理を施すと



a) 280°C O.Q. b) 190°C O.Q. c) 20°C W.Q.

Photo. 9. Optical micrographs of 250 grade 18%Ni maraging steel (1 200°C×1hr→T°C OQ or WQ+800°C×1hr WQ).

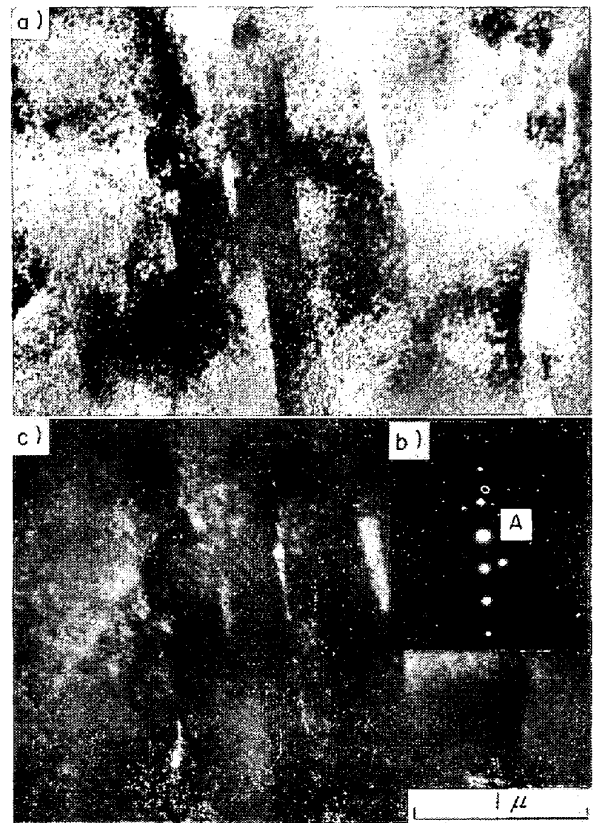
溶体化温度の上昇とともに著しく脆化する。この脆化は、高温溶体化状態では認められず、時効の進行とともに著しくなる。

ii) この脆化は、Gradeが高いほど、より低温から起こりその程度は著しい。

iii) 高温溶体化脆化材の衝撃破面中央部は特異なスダレ状を呈し、数個のラス集団に対応する。

iv) 溶体化温度の上昇とともに前 γ 粒およびパケット・ブロックは粗大化する。

v) 高温溶体化材を冷間加工し、その後時効処理を施すと、脆化は認められず、伸び、絞りが回復する。



a) Bright-field image
b) Selected area diffraction pattern
c) Dark-field image of diffracted beam, A in b)

Photo. 10. Transmission electron micrographs of 300 grade 18%Ni maraging steel (1 150°C×1hr WQ+490°C×3hr AC aged).

vi) 高温溶体化状態の液体窒素中での引張試験では著しく大きな均一伸びを示す。これは双晶変形によるものと思われる。

以上の実験結果をもとにこの脆化機構を解明する場合、まず、*virgin* α' または *aged* α' のいずれが脆化の直接的原因であるかを知る必要がある。この観点から上述の実験結果 i)～vi) を理解すれば、i)～vi) より、直接原因は、*aged* α' にあることは明白であり、いずれの実験結果も矛盾は生じないことがわかる。

そこで、高温溶体化後標準時効処理を施した場合の α' 下部組織を透過電子顕微鏡により観察した。Photo. 10 に示すようにラス境界に析出物が認められ、この析出物は回析パターンの回析点Aから計算される面間隔より Ni_3Ti と推定される。一方低温溶体化材にはラス境界等に異常析出物は認められなかつた。

一般にマルエージング鋼では、時効による Ni_3Ti , Ni_2Mo , Fe_2Ti , Fe_2Mo などの析出はいずれも転位上の微細析出であるといわれている²²⁾が、20% Ni, 25% Ni マルエ

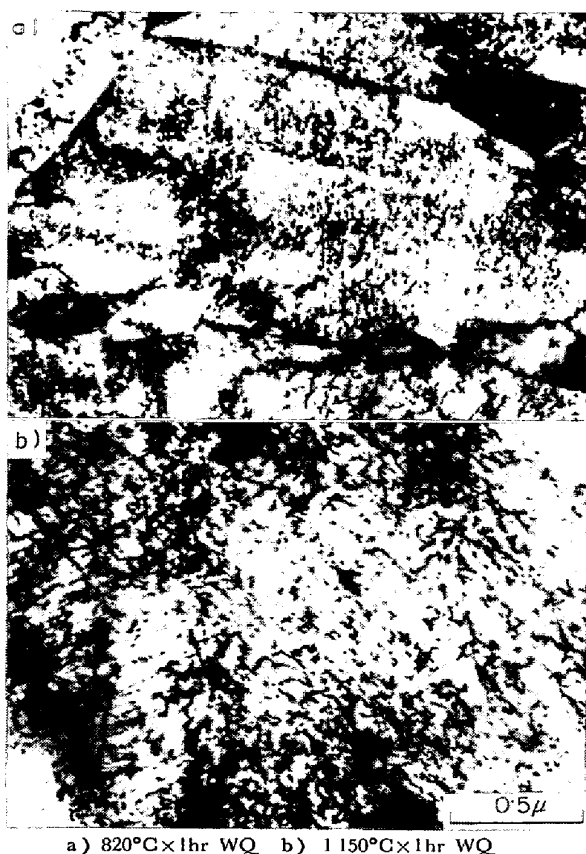


Photo. 11. Transmission electron micrographs of 300 grade 18%Ni maraging steel.

ージング鋼では時効により前 γ 粒界あるいはラス境界に異常析出がおり脆化するという報告もある²³⁾²⁴⁾。本実験結果によれば前 γ 粒界に析出物は認められず、ラス境界析出のみであったが、時効の進行とともに脆化程度が大きくなること、その破面の単位がラスに対応していることなどは、時効とともにラス境界への異常析出が進行し、ラス間の結合力が弱くなることの結果であると理解される。さらにラス境界の析出物が Ni_3Ti などのTi系金属間化合物であるとすれば、Gradeの高いほど(Ti量の多いほど)、より脆化の程度が大きいことも説明できる。

これまでの検討によれば、高温溶体化することにより何らかの原因が virgin α' に導入され、以上のような時効析出挙動をとるため脆化すると考えられるが、 virgin α' にどのような素地がもたらされているかを検討する必要がある。そこで α' 下部組織の観察を 820°C 水冷材、1150°C 水冷材についておこなった。その結果を Photo. 11 に示す。a) は 820°C 低温溶体化処理を施した場合の α' 下部組織であり通常の低炭素マッシュ α' と同様な密度の高い tangle した転位構造²²⁾を示しているが、1150°C 高温溶体化をおこなった場合は b) に示すように直線性のよい格子状の転位構造を示し、低温溶

体化材とは著しく異なっている。このような転位配列は低 C, 高 Ni 鋼のプレート状 α' 内の untwinned 領域において認められている diamond 状配列²⁵⁾と類似している。また転位密度は低温溶体化材と比較して著しく低い。さらに低温溶体化材および高温溶体化材のいずれにおいても溶体化状態ではラス内、ラス境界とも析出物は認められなかった。

一般にマルエージング系の鋼では転位上に微細析出するといわれている²²⁾が、このような特異な転位配列を有する α' における析出挙動は不明である。しかし、転位密度が低く直線性のよい格子状転位配列のもとでは、ラス境界などに優先析出する可能性がある。すなわち、このような格子状転位はらせん転位であると考えられ、溶質原子との相互作用は刃状転位のそれにくらべ弱いと考えられるのでラス境界の方がより多くの析出場所を提供するからであろう。この場合、温度が高く溶質原子の拡散が容易な条件であれば、前 γ 粒界が主たる析出の場となりうるがマルエージング鋼の時効過程は 500°C 附近の比較的低温での拡散に律速されるものであるから、前 γ 粒界まで長距離の拡散をするよりも、主としてラス境界で析出が起こるものと推察される。ラス境界への異常析出が転位密度あるいは転位配列に基づくとすれば高温溶体化後冷間加工を施すと転位密度が増加し、転位配列も変化するために、その後時効した場合異常析出がおこらず伸び、絞りが増加する (Fig. 11) ことも説明できる。

また実験結果 3.2 において高温溶体化後時効せずに液体窒素中で引張試験をおこなうと双晶と考えられる変形機構によつて異常に大きな均一伸びが認められた。(Fig. 7)。この現象は変形双晶発生頻度の粒度依存性²⁶⁾で説明しうが、高温溶体化脆化の起こる virgin α' 下部構造(低転位密度、格子状転位)が条件として備わったときのみ virgin α' は低温で高い一様伸びを示すので、単なる粒度依存性以外に α' の下部構造も twin 発生頻度に影響を与えているかも知れない。しかしながら、本研究結果の範囲ではこれらの関連性は説明しえない。今後の検討を待たねばならない。

以上の考察より、高温溶体化脆化の原因は異常な転位配列、低転位密度に基づく時効時のラス境界への析出によるであろうことがわかったが、高温溶体化をおこなったのち生成した α' が転位密度が低く直線性のよい格子状の転位配列をもつ原因についてはまったく不明である。一般に合金成分が変化すると α' の形態が変化するが、これを支配する因子としては、 M_s 点、 γ の積層欠陥エネルギー、 γ の強度などが考えられているが、いま

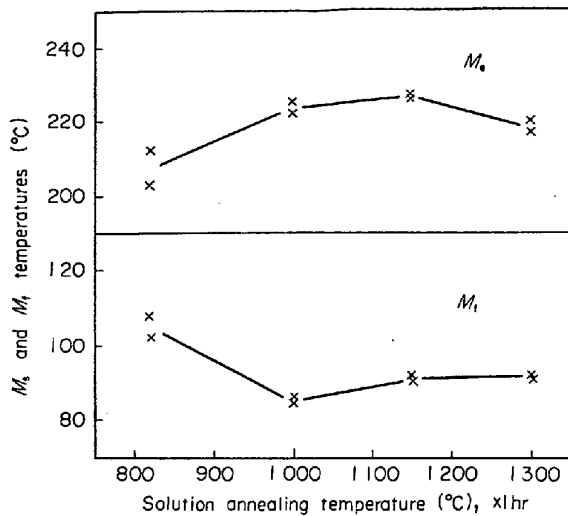


Fig. 12. Effect of solution annealing temperature on the M_s and M_f temperatures in 350 grade 18%Ni maraging steel (cooling rate; 100°C/min).

だ統一見解はない²⁷⁾²⁸⁾。溶体化温度による M_s 点の変化は数多く研究されており、溶体化温度の高いほど M_s 点は上昇する^{29)~31)}。そこで、350 Grade について溶体化温度による M_s 点および M_f 点の変化を調べてみると Fig. 12 のようであった。溶体化温度の上昇により、 M_s 点は上昇するが、1300°C ではわずかに低下している。また M_f 点は 820°C で若干高く、1000°C 以上の溶体化温度では、ほぼ一定である。このように、溶体化温度により、 M_s 点、 M_f 点は変化するものの、その差は高々 20~30°C であり、変態温度が直接 α' 下部組織に影響を及ぼしているとは考え難い。したがって α' 下部組織の変化の原因は明らかでないが、 γ 粒が粗大であること、あるいは高温で溶体化したための格子欠陥の除去³²⁾などにより、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態時の変態歪の緩和 (accommodation) が容易であるために、転位密度が低く、格子状を呈するものと推察される。

4.3 高温溶体化脆化における亀裂の発生と伝播

これまでの考察により、高温溶体化脆化は時効時のラス境界への異常析出によることが明らかになったが、この脆化現象がクラックの発生および伝播とどのような関連があるかを知る必要がある。

一般に材料の破壊に要するエネルギーはクラックの発生および伝播に要するエネルギーの和としてとらえられているが、厳密にはクラックの伝播開始に要するエネルギーも前二者に加えなければならないと考えられる。そこで、これら三者が溶体化温度にどのような依存性をもつかを分離して検討するため、300 Grade について平面歪破壊靱性値 (K_{IC}) の測定および疲労クラック付シャ

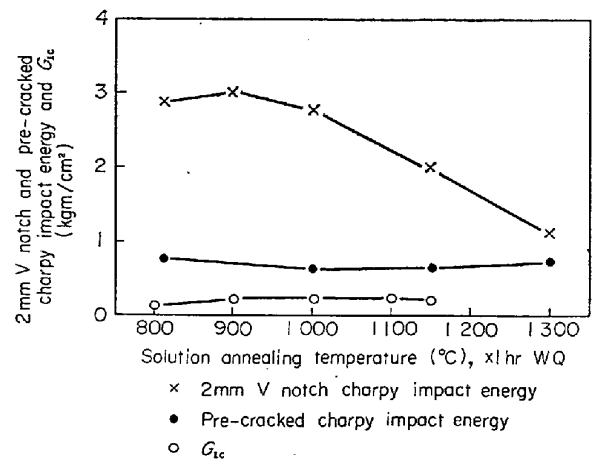
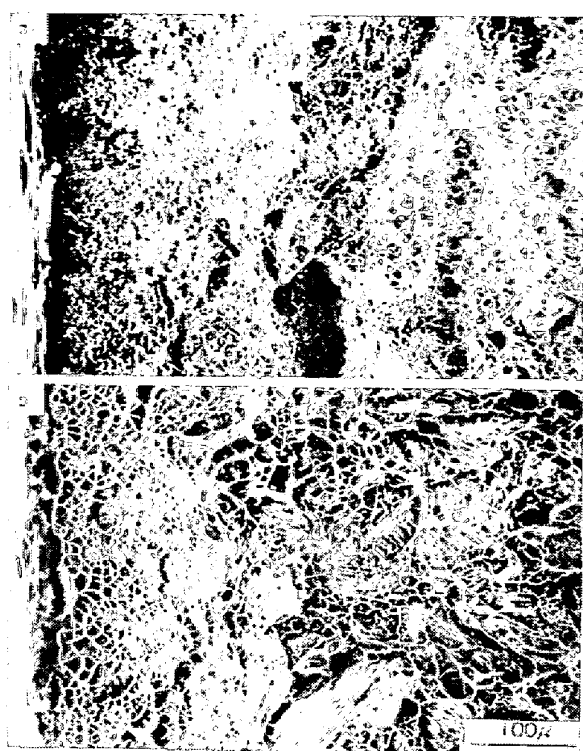


Fig. 13. Effect of solution annealing temperature on the 2mm V notch charpy impact energy, pre-cracked charpy impact energy and G_{IC} in 300 grade 18%Ni maraging steel.

ルピー衝撃試験をおこなった。それらの結果を 2mm V ノッチシャルピー衝撃試験の結果とあわせて Fig. 13 に示す。なお Fig. 13 の G_{IC} は先在クラックが伝播開始に要する歪エネルギーに相当するもので、 $G_{IC} = \frac{1-\nu^2}{E} K_{IC}^2$ (E ; ヤング率, ν ; ポアソン比) の関係式³³⁾より求めた。また、この場合破壊靱性試験と疲労クラック付シャルピー衝撃試験では歪速度が著しく異なるが、高強度材料では K_{IC} におよぼす歪速度依存性は非常に小さいといわれている²⁹⁾ので定性的に比較しようと考えた。Fig. 13 より、クラックの伝播開始特性をあらわす G_{IC} と、クラックの伝播開始および伝播を含めた特性をあらわす疲労クラック付シャルピー衝撃エネルギーは低い溶体化温度範囲で若干の変化はあるが、すべての溶体化温度域で低エネルギーレベルにあり、差は認めがたい。またクラックの発生、伝播開始および伝播の各特性をすべて含んだ 2mm V ノッチシャルピー衝撃エネルギーのみが溶体化温度により著しく変化することがわかる。このことは 2mm V ノッチシャルピー衝撃エネルギーの大部分がクラックの発生に要するエネルギーであり、伝播開始あるいは伝播に要するエネルギーは非常に小さいことを意味している。したがって高温溶体化脆化はクラックの発生に要するエネルギーが著しく低いために起こる現象であることがわかる。

そこで、クラックの発生という観点から、2mm V ノッチ切欠先端の破面および横断面を観察したところ、Photo. 12, 13 のようであった。Photo. 12 より、低温溶体化材、高温溶体化材とも、切欠底より 200 μ 程度までは底の浅いディンプルを伴った起伏の小さい facet が存在することがわかる。この領域は Photo. 13 に示した切



↑
切欠底

a) 820°C b) 1150°C

Photo. 12. Scanning electron micrographs of notch tip of 2mmV notch charpy specimens in 300 grade 18%Ni maraging steel ($T^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr WQ} + 490^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr AC aged}$).

欠直下の主破壊方向とある傾きをもつ直線性のよい部分に対応したものであるが、その物理的意味は明確ではない。しかしながら、破壊の主亀裂の進行方向とは明らかに異なることや、溶体化温度によらずその幅が一定であることより、主亀裂の発生に直接的な影響を与えるとは考え難い。このような領域は切欠直下よりある距離はなれた場所での応力集中により発生した遅れ破壊亀裂が切欠底と剪断破壊でつながる機構³⁵⁾と類似している。

したがって、2mmV ノッチシャルピー衝撃試験における亀裂の発生は、以上のような剪断破壊で特徴づけられる領域に続く場所で起こるものと考えられ、そこでは、Photo. 12 に示したように溶体化温度によらず粒内破壊であった。最近、高温溶体化脆化の亀裂発生は前 γ 粒界でおこり、この脆化は一義的に前 γ 粒の粗大化によりもたらされるという報告³⁶⁾があるが、本研究結果とは対称的である。

亀裂の発生は溶体化温度によらず粒内であるが、低温溶体化材と高温溶体化材ではその様相が異なる。すなわち低温溶体化材では、切欠底より 200μ 程度離れた位置での三軸応力集中により発生した均一な底の深いディン

切欠底→



Photo. 13. Optical micrograph of fracture profile of 2mmV notch charpy impact specimen in 300 grade 18%Ni maraging steel ($1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr WQ} + 490^{\circ}\text{C} \times 3\text{hr AC aged}$).

プルが観察され、その後の伝播も典型的なディンプルにより特徴づけられる。一方高温溶体化材では、ラス間の結合力の低下によるラス集団の境界の剝離とそれらを取りまく heavy tear line の存在が認められる。またその後の伝播は Photo. 2, 3 に典型的な例を示したように、ラス集団の境界に沿っておこる。

このように高温溶体化材におけるクラックの発生は、ラス集団の境界でおこり、前 γ 粒界での発生は認められない。さらにクラック伝播域で破面に著しい差があるにもかかわらず、伝播エネルギーにそれほど差が認められないのは、伝播エネルギーそのもののレベルが著しく低いためであろうと推察される。

以上のように、高温溶体化脆化はクラック発生に要す

るエネルギーが著しく小さいために起こる現象であり、これは脆弱なラス間で容易にクラックが発生しうるからであると言える。

5. 結 言

250, 300 および 350 Grade 18% Ni マルエージング鋼を用いて、機械的性質におよぼす溶体化温度の影響を調べ、高温溶体化後時効することによつて脆化することを確認し、その原因について検討した。その結果を要約すると以下のとおりである。

1) 時効後の延性、靱性は、溶体化温度の上昇とともに低下し、その脆化程度は Grade が高いほど著しい。また、脆化破面は特異なスダレ状を呈する。

2) 高温溶体化状態では脆化現象が認められず。時効の進行とともに脆化する。

3) 高温溶体化状態の液体窒素中での引張試験においては、双晶と思われる変形機構により著しく大きな均一伸びを示す。

4) 高温溶体化材に冷間加工を与えその後時効処理を施すと、冷間加工度とともに靱性が回復する。

5) 高温溶体化脆化原因は、高温溶体化を施したことによる何らかの原因に基づいたマルテンサイト下部組織の変化（低転位密度、格子状転位配列）によつて、時効時にラス境界への異常析出が促進され、その結果クラックの発生が容易になるためと考えられる。

6) Stringer 状マルテンサイト組織は、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を経たのち A_r 点～再結晶温度の間の温度域に再加熱され、その後 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態をおこした場合に生ずる。

本研究を進めるにあたり、有益な御助言を賜りました京都大学教授田村今男博士に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) G. J. SPAEDER: Met. Trans., 1 (1970), p. 2011
- 2) D. KALISH and H. J. RACK: Met. Trans., 2 (1971), p. 2665
- 3) ユ・ア・ラリチェフ, 他: 金相学と熱処理, 41 (1973) 2, p. 34
- 4) H. J. RACK and D. KALISH: Met. Trans., 3 (1972), p. 1012
- 5) G. W. TUFFNELL and R. L. CAIRNS: Trans. ASM, 61 (1968), p. 798
- 6) C. S. CARTER: Met. Trans., 1 (1970), p. 1551
- 7) International Nickel Co. In., "18%Ni Maraging Steels" data bulletin (1969), New York
- 8) J. E. SRAWLEY and W. F. BROWN: ASTM STP 381 (1964), p. 133
- 9) S. FLOREEN and R. F. DECKER: Trans. ASM, 55 (1962), p. 518
- 10) A. J. SEDRIKS and J. V. CRAIG: JISI, March (1965), p. 268
- 11) A. GOLDBERG: Trans. ASM, 62 (1969), p. 219
- 12) P. C. MAXWELL, A. GOLDBERG, and J. C. SHYNE: Met. Trans., 1 (1970), p. 2759
- 13) J. P. THÉVENIN, G. CIZERON, and P. LACOMBE: Mémoires Scientifiques Rev. Métallurg, 68 (1971), p. 215
- 14) G. SAUL, J. A. ROBARSON, and A. M. ADAIR: Met. Trans., 1 (1970), p. 383
- 15) J. M. MARDER and A. R. MARDER: Trans. ASM, 62 (1969), p. 1
- 16) 田村, 大山: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 1081
- 17) 吉村, 茨木: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 1120
- 18) A. GOLDBERG and D. G. O'CONNOR: Nature, 14 (1967), p. 170
- 19) R. F. DECKER: Proc. of the conf. at the National Physical Lab., 7~9, Jan. (1963), p. 649
- 20) 波戸, 石原, 芦田, 細見: 日本金属学会秋期大会講演集 (1972), p. 322
- 21) エス・エス・リィジャック, 他: 金相学と熱処理, 33 (1972) 6, p. 68
- 22) 稔野: 鉄鋼における変態と析出 (1968), p. 183 [日本金属学会]
- 23) 添野, 黒田: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1243
- 24) 添野, 黒田: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1663
- 25) R. L. PATTERSON and C. M. WAYMAN: Acta. Met., 14 (1966), p. 347
- 26) D. HULL: Acta. Met., 9 (1961), p. 191
- 27) 牧, 田村: 日本金属学会会報, 13 (1974), p. 329
- 28) G. THOMAS: Met. Trans., 2 (1971), p. 2373
- 29) 今井, 泉山: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 437
- 30) A. S. SASTRI and D. R. F. WEST: JISI., 203 (1965), p. 138
- 31) A. ANKARA: JISI., 208 (1970), p. 819
- 32) 西山: マルテンサイト変態, 基本編, (1971), p. 221 [丸善]
- 33) J. E. SRAWLEY and W. F. BROWN: ASTM STP 381, (1965), p. 133
- 34) C. VISHNSKY and E. A. STEIGERWALD: ASTM STP 496, (1971), p. 3
- 35) C. ASADA and S. FUKUI: Tward Improved Ductility and Toughness, (1971), p. 267 [Climax Molybdenum Co.]
- 36) 河部, 金尾, 中沢, 宗木: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 103