

論 文

UDC 669.14.018.29 : 669.15'24-194.55 : 621.785.78 : 669.295-155.3

245kg/mm² 級 18%Ni マルエージ鋼のオースエージ
による析出硬化*

添 野 浩**・黒 田 哲 郎***

Precipitation Hardening Produced by Ausaging of 245kg/mm² Grade
18%Ni Maraging Steel

Kô SOENO and Tetsurô KURODA

Synopsis:

Ausaging behavior in 245 kg/mm² grade maraging steels has been investigated. Appreciable precipitation-hardening is produced by ausaging at temperatures below about 625°C. The precipitation hardening is considered to be due to relatively high titanium content. It is also observed that elongation and reduction of area are decreased with increasing ausaging temperature. The decrease in ductility is considered to be caused by the formation of coarse precipitates at the austenite grain boundaries. The coarse precipitates are greatly suppressed when ausaging temperature is decreased to about 550°C. After ausaging at 550°C from 3 000 min to 6 000 min, the following mechanical properties are obtained; ultimate tensile strength: 200~210 kg/mm², elongation: 10~15%, reduction of area: 60~65%. However, the ductility of specimens ausaged at 550°C for longer times tends to decrease because of the formation of relatively coarse precipitates at the austenite grain boundaries.

1. 緒 言

245 kg/mm² 級 18% Ni マルエージ鋼には, INCO 型 (17.5Ni-12.5Co-3.75Mo-1.7Ti) と VASCO 型 (18%Ni-12Co-4.5Mo-1.4Ti) とがあるが, いずれも Ti 含有量がかかなり高い. 一方 Ti を含有するオーステナイト系 Fe-Ni 合金が析出硬化をおこすことは周知で^{1)~6)}, したがって 245 kg/mm² 級 18%Ni マルエージ鋼においてもオーステナイト領域で析出硬化することが予想される¹⁶⁾.

245 kg/mm² 級 18%Ni マルエージ鋼のオーステナイト域での析出硬化を明らかにすることは, 溶体化温度からの冷却速度と関連して実際の熱処理にとつて必要なばかりでなく, オースフォーム (ausform) による強靱化法を検討する上でも重要と考えられる. 18%Ni マルエージ鋼のオースフォームについては, Ti 含有量の比較的低い 175 kg/mm² 級および 210 kg/mm² 級マルエージ鋼でなされた研究が大部分で¹⁷⁾¹⁸⁾, 245 kg/mm² 級 18%Ni マルエージ鋼をオーステナイト域での析出硬

化を考慮したオースフォームで強靱化する方法については, なお検討の余地があるように考えられる.

さらにオースエージ (ausage) した試料を室温に冷却してマルテンサイト組織にし, これをさらにマルエージ (marage) すると通常の時効処理の場合より高い強度が得られる場合があること⁹⁾, およびオースエージした試料の延性の劣化と時効組織との関係を明らかにしたので, INCO 型 245 kg/mm² 級 18%Ni マルエージ鋼のオースエージについて研究した結果を報告する.

2. 実 験 方 法

用いた試料の組成を Table 1 に示す. 245 kg/mm² 級マルエージ鋼のオーステナイト域での析出硬化機構を明らかにするため, 210 kg/mm² 級や 17.5Ni-12.5Co-4Mo (以下 12.5Co-4Mo) および 18Ni-10Co-5Mo (以下 10Co-5Mo) 系マルエージ鋼などについてもオーステナイト域での析出硬化性を検討した.

245 kg/mm² 級および 210 kg/mm² 級マルエージ鋼は, いずれも厚さ約 10 mm の圧延板として購入した材

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 3 月 30 日受付 (Received Mar. 30, 1977)

** (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd., 1-1, 3-chome Saiwai-cho Hitachi 317)

*** (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of 18% Ni maraging steels investigated.

Strength level (kg/mm ²)	No.	Chemical composition (%)									
		Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	Si	Mn	P	S
245	245-A	17.15	12.70	3.71	1.73	0.12	0.005	0.06	0.05	0.007	0.004
	245-C	17.54	12.60	4.13	1.66	0.12	0.006	0.07	0.01	0.004	0.006
	245-D	17.39	12.50	3.70	1.60	0.10	0.005	0.04	0.04	0.003	0.005
	245-E	17.50	12.80	4.00	1.70	0.08	0.004	0.05	0.03	0.005	0.005
210	210-C	18.36	9.28	5.17	0.85	0.10	0.004	0.01	0.02	0.003	0.004
	12.5Co -4Mo	17.4	12.5	4					0.15		
	10Co -5Mo	18	10	5					0.15		

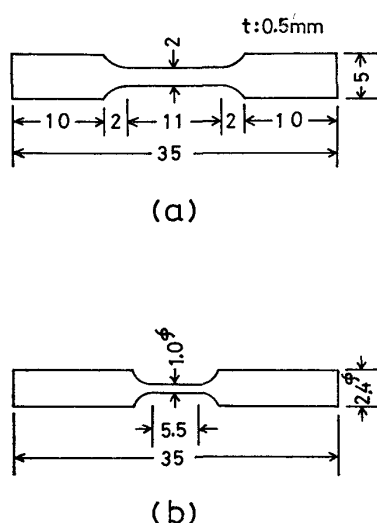


Fig. 1. Tensile test specimen.

料で、これから Fig. 1 の板および丸棒の引張試験片を作った。すなわち板状試験片の場合は、冷間圧延と 900°C、30 min の焼鈍を繰返して 10mmt の素材を 1mmt にし、この段階で 850°C、1h 溶体化してから 0.5mmt まで冷間圧延(加工度50%)し、Fig. 1(a)の試験片を打抜いた。丸棒試験片は、10mmt の素材を 850°C、1h 溶体化してから切削加工で 5mmφ の丸棒にし、これを 2.4mmφ まで冷間線引(断面減少約77%)した後、切削切工で Fig. 1(b)の試験片を作った。

オースエージ処理の要点を Fig. 2 に示す。冷間加工された状態の引張試験片を溶体化することでオーステナイト結晶粒が微細化され¹⁰⁾、820°C、1h および 790°C、1h の溶体化でオーステナイト粒度番号はそれぞれ約 No. 11 および約 No. 12 の程度になる¹⁰⁾。

12.5Co-4Mo および 10Co-5Mo 系マルエージ鋼は、真空溶解した電解鉄(脱酸剤として 0.1% Al を添加)に添加元素を配合し、非消耗電極型アーク炉(Ar 雰囲気)で約 70g 溶解した試料である。すなわち鋳塊を

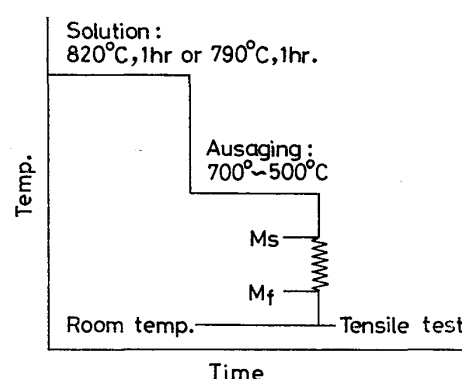


Fig. 2. Procedure of heat-treatment.

1000°C、8h 均質化、熱間鍛造、さらに冷間圧延して 1mmt の板にし、245 kg/mm² 級および 210 kg/mm² 級マルエージ鋼などの場合と同様、850°C、1h 溶体化してから 0.5mmt に冷間圧延し、板状の引張試験片のみを作った。

なお、いずれの試料についても 0.5mmt の板の一部を 0.2mmt に圧延し、電子顕微鏡による薄膜の透過観察に用いた。

3. 実験結果および検討

3.1 オーステナイト域における析出硬化

オースエージによる析出硬化を検討するため、板状の試験片を用い、Fig. 2 の方法でオースエージしてから室温に冷却し、引張試験を行なった。試料 245-A および 245-C で得られた結果をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。時効硬化の進行は緩慢であるが、いずれも 625~550°C 間のオースエージにおいて析出硬化が認められる。

数個の試料について、オースエージの温度から室温に冷却する過程で電気抵抗-温度の関係を測定し、 $\gamma \rightarrow \alpha_M$ 変態を検討したが、顕著に析出硬化した試料の $\gamma \rightarrow \alpha_M$

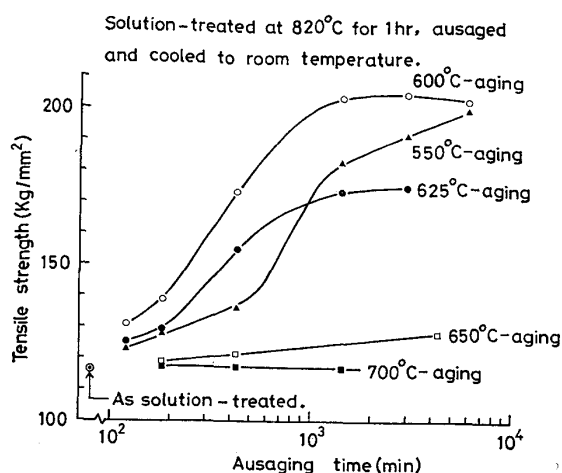


Fig. 3. Room temperature tensile strength of the ausaged 245-A maraging steel.

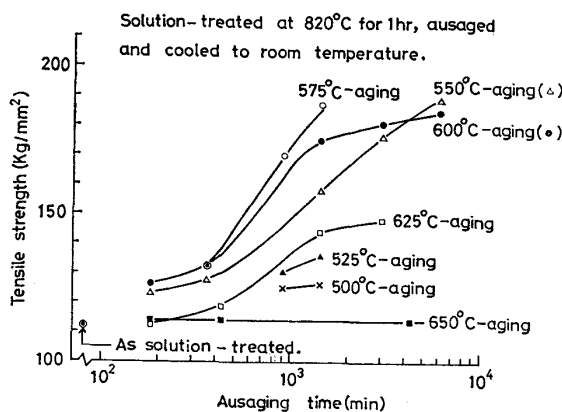


Fig. 4. Room temperature tensile strength of the ausaged 245-C maraging steel.

変態は溶体化試料に比較して高温に移動する傾向が認められた。例えば 245-C の場合、820°C, 1 h 溶体化後の冷却過程では、 $\gamma \rightarrow \alpha_M$ が顕著に進行するための電気抵抗減少が 210~200°C の範囲に認められるが、820°C 1 h S.T. $\rightarrow$ 600°C, 24 h オースエージおよび 820°C, 1 h S.T. $\rightarrow$ 550°C, 24 h オースエージ後の冷却過程では、電気抵抗の顕著な減少がそれぞれ 260~250°C および 220~210°C の範囲に認められた。

Ti 含有量が少ない 210-C および Ti を含有しない 12.5Co-4Mo, 10Co-5Mo などについて、オースエージによる析出硬化性を検討した結果を Fig. 5 に示す。210-C のみにわずかな析出硬化が認められる。析出相については後に考察するが、Fig. 3~Fig. 5 などの結果から、オースエージにおける析出硬化に Ti が主役をなしていることを結論できる。

3.2 伸び、絞り、および時効条件の影響

丸棒試験片を用い、オースエージして室温に冷却した試料の引張試験を行ない、伸び、絞り、および時効条件の影響を

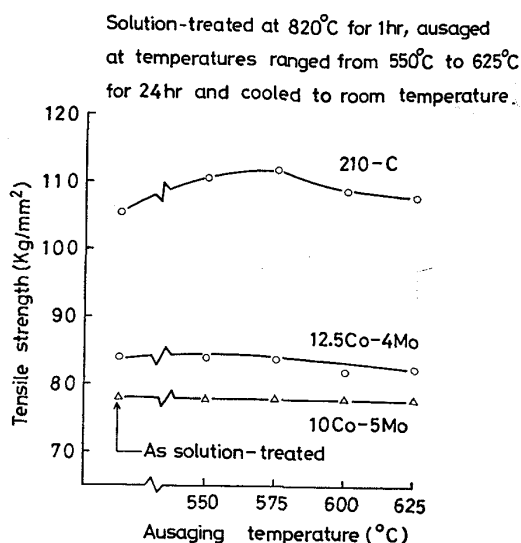


Fig. 5. Room temperature tensile strength of the 210-C, 12.5Co-4Mo and 10Co-5Mo maraging steels.

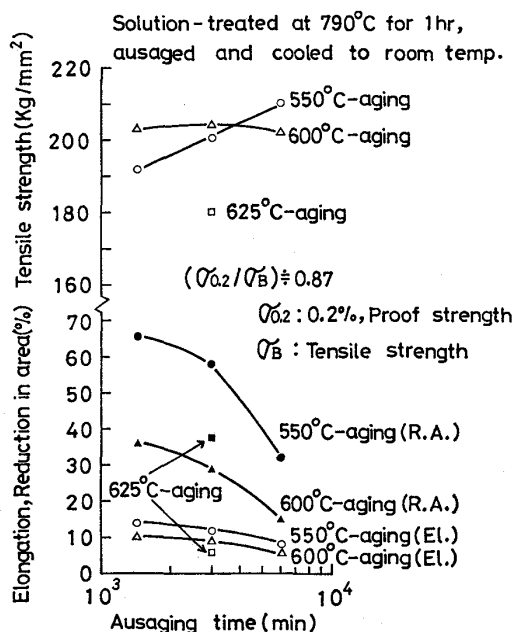


Fig. 6. Strength, reduction in area and elongation of the ausaged 245-A maraging steel.

を調査した。試料 245-A の例を Fig. 6 に示す。245-C についても 550°C および 600°C で 180~6 000 min, 625°C で 180~3 000 min オースエージし、伸び、絞り、および引張強さとの関係を検討したがその結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 6 および Fig. 7 などから明らかなように、オースエージ温度を高くするほど、同一強度レベルでの伸び、絞りが低減する。550°C のオースエージでは延性の減少が比較的小さいので、245-D および 245-E などについても 550°C のオースエージを追加し、引張強さと伸

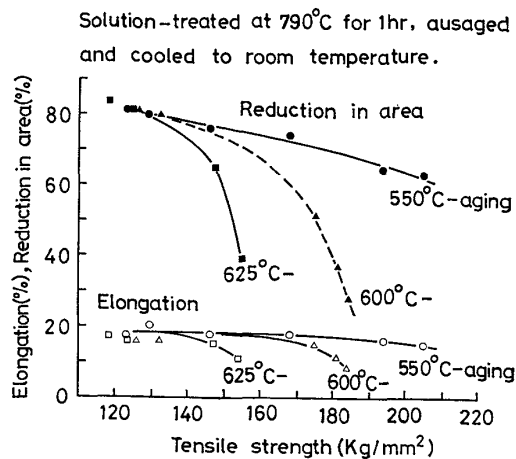


Fig. 7. Strength vs. ductility of the ausaged 245-C maraging steel.

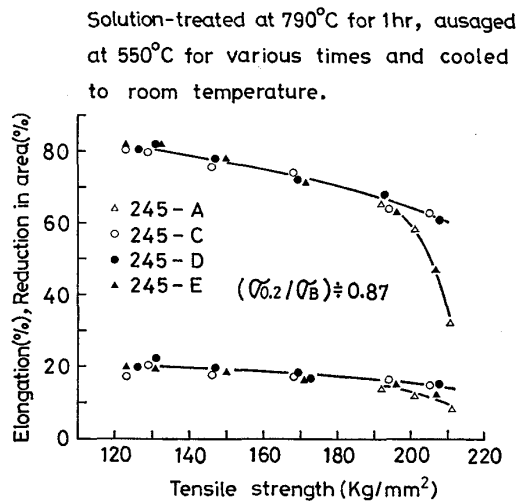
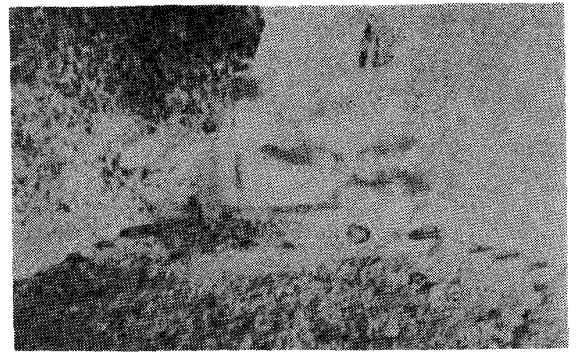


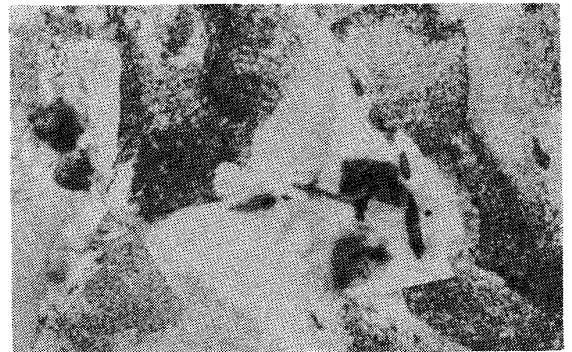
Fig. 8. Strength vs. ductility of the 245 kg/mm² grade maraging steels, ausaged at 550°C for various times.

び、絞りとの関係を検討した。結果を Fig. 8 に示すが 550°C での長時間オースエージで約 200~210 kg/mm² の強度と比較的高い延性とが得られることを示している。しかし Ti 含有量がやや高い 245-A (1.73%Ti) と 245-E (1.70%Ti) の場合、約 200 kg/mm² 以上の強度レベルで延性が急に減少する傾向がみられる。

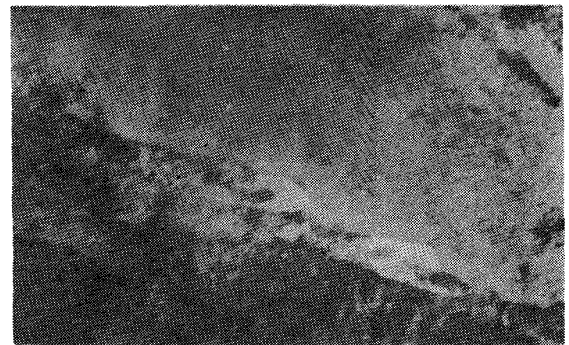
なお 0.2% 伸びに相当する耐力 ($\sigma_{0.2}$) と引張強さ (σ_B) との比 ($\sigma_{0.2}/\sigma_B$) は、オースエージで十分強化した試料において約 0.87 で、この値はオースエージ温度にほとんど影響されない。210 kg/mm² 級および 245 kg/mm² 級などのマルエージ鋼を溶体化処理後にマルエージする通常の時効処理では、 $\sigma_{0.2}/\sigma_B$ として約 0.98 が得られるので、オースエージで強化した 245 kg/mm² 級マルエージ鋼の約 0.87 は、かなり小さいことになる。



(a) Ausaging : 625°C, 24h



(b) Ausaging : 600°C, 100h



(c) Ausaging : 550°C, 100h

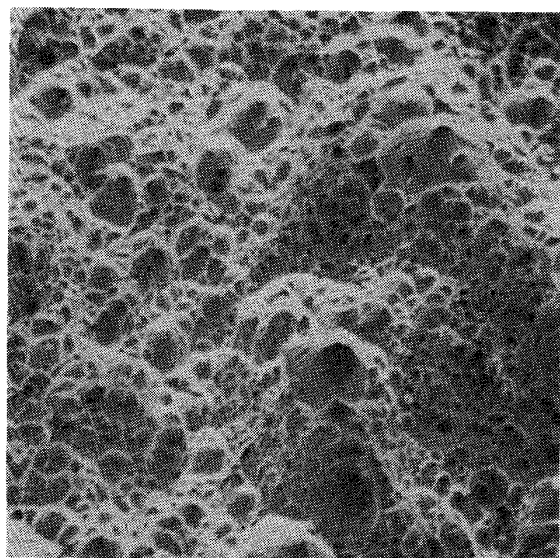
Photo. 1. Transmission electron micrographs of the ausaged 245-A maraging steel.

3.3 時効組織の検討

既に指摘したように、オースエージ温度を高くするかあるいは 550°C のオースエージでも Ti 含有量の比較的高い試料を長時間時効すると延性が低減する。これらの原因を明らかにするため、オースエージした試料の組織を検討した。

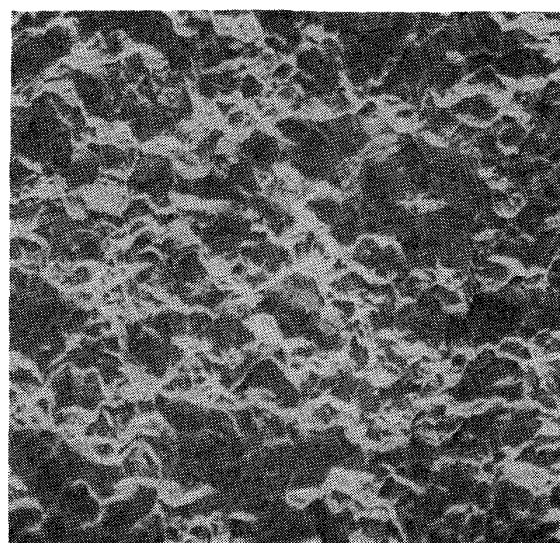
オースエージ試料の延性劣化の主要な原因になるとみられる時効組織の例を Photo. 1 に示す。オースエージ温度が高いほど、Photo. 1 (a), (b) にみられるような粗大析出相が、その周囲にほとんど析出相がみられない組織* をともなつて、主としてオーステナイト結晶粒界

* 後に述べるように、X線回折で残留オーステナイトが認められないので、室温に冷却後において BCC 相と推定される。



× 1000×4/5

Ausaging : 550°C, 3 000min.
 σ_B 201kg/mm², El. 12%, R.A. 58%



× 1000×4/5

Ausaging : 625°C, 3 000min
 σ_B 180.5kg/mm², El. 6%, R.A. 38%

Photo. 2. Fractographs of the ausaged 245-A maraging steel.

Table 2. X-ray diffraction of the 245-A maraging steel ausaged at 600°C for 100h.

Observed			η -Ni ₃ Ti ⁽¹³⁾			Laves-Fe ₂ Ti ⁽¹⁴⁾			α -Fe $a=2.863^*$		γ -Fe $a=3.573^*$	
$d(\text{\AA})$	I/I_0	Identification	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$d(\text{\AA})$	$I-I_0$	hkl	$d(\text{\AA})$	hkl	$d(\text{\AA})$	hkl
2.37	W	Laves	2.21	20	200	3.89 3.65 2.39	VW VW W	002 101 110				
2.19	W	Laves	2.13 2.07	50 50	201 004	2.20	S	103				
2.03	S	α -Fe	2.07			2.07	VW	200			2.06	111
2.00	W	Laves	2.04			2.04	S	112				
			1.95	100	202	2.00	S	201	2.03	110		
			1.72	20	203	1.95	W	004			1.79	200
			1.54	10	122	1.83	W	202				
1.43	V S	α -Fe	1.51	20	204	1.76	VW	104				
			1.33	20	205	1.62	VW	203				
1.28	1.30 Strong & Broad 1.23	η (+Laves)	1.28	50	220	1.38 1.34	VW M	300 123	1.43	200		
						1.30	M	006			1.26	220
1.17	V S	α -Fe				1.25	M	205				
			1.17	20	206	1.22	VW	124				
			1.10	10	401	1.20	M	220	1.17	211		
			1.09	50	224						1.08	311
			1.07	50	402							

* The lattice constants of iron containing 20%Ni⁽¹⁵⁾ were used for calculation.

に多量観察される。オースエージ温度を 550°C にすると、粗大組織の生成は著しく抑制されるが、長時間の時効試料には、比較的粗大な析出相がオーステナイト結晶粒界に形成されているのが認められ (Photo. 1 (c) 参照), 延性低減の重要な原因になると考えられる。

延性の劣化と時効組織との関連についての考察は、引張試験片の破断面の変化からみても妥当と考えられる。Photo. 2 に破面の例を示すが、オースエージ温度が高くて延性が劣化した試料の破断面は、明らかに粒界破断の様子を示している。

オーステナイト系 Fe-Ni-Ti 合金で形成される析出相として、従来の研究で^{1)~6)}明らかにされているのは γ' -Ni₃Ti (FCC, 規則格子 Cu₃Au タイプ), η -Ni₃Ti (Hex. DO₂₄ タイプ) および Laves-(Fe, Ni)₂Ti などであるが、 η -Ni₃Ti と γ' -Ni₃Ti とは類似の構造で、それらの自由エネルギー差は小さく、Al の存在によつて γ' 相の安定性は増加することが知られている¹⁾²⁾。したがつて 245 kg/mm² 級 18%Ni マルエージ鋼においてもオーステナイト域での析出硬化に寄与しているのは、 γ' -Ni₃Ti, η -Ni₃Ti などの析出相と考えられる。

Fe-Ni-Ti 合金のオーステナイト域での析出では、粒界反応 (Cellular precipitation) が発生し³⁾⁶⁾¹¹⁾, η -Ni₃Ti³⁾⁶⁾あるいは γ' -Ni₃Ti⁴⁾⁵⁾ などの粗大析出相が形成される場合があることもしられている。粒界反応で γ' -Ni₃Ti が生成する場合でも、部分的により粗大な η -Ni₃Ti が生成しているのが指摘されている例⁵⁾もある。一方 Fe-Ni-Ti 系の状態図³⁾¹²⁾によると、最終的な安定析出相は Laves-(Fe, Ni)₂Ti と推定され、SPEICH³⁾ は Fe-30Ni-6Ti において、第 1 段の粒界反応 $\gamma_A \rightarrow \gamma_B + \eta$ -Ni₃Ti で γ_B と η -Ni₃Ti との層状組織、第 2 段の粒界反応 $\gamma_B + \eta$ -Ni₃Ti $\rightarrow \gamma_C + \text{Laves}-(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Ti}$ でさらに粗大な層状組織を生成することを報告している。

時効温度を高くすると、オーステナイト粒界に Photo. 1 (a), (b) のような粗大組織が生成するのは、以上に述べた従来の研究からみて、粒界反応によると推定される。Table 2 に 600°C で 100 h 時効し、粗大析出相を多くした試料を X 線回折した結果を示すが、基質 (BCC 相) の強い回折線の他に、Laves-(Fe, Ni)₂Ti および η -Ni₃Ti によると考えられる回折線がみられる。なお FCC 格子の $d=2.06\text{\AA}$ および $d=1.79\text{\AA}$ の位置に回折線がみられないので、残留オーステナイトはないとみてよい。 η -Ni₃Ti の回折線が d の小さい方向にブロード (broad) になつているのは、Laves-(Fe, Ni)₂Ti による回折線 $d=1.25\text{\AA}$ の重畳が寄与している可能性がある。

Table 2 から、 η -Ni₃Ti と比較的粗大と推定される

Laves-(Fe, Ni)₂Ti の存在が確認されたが、X 線回折では著しく微細な析出相を明らかにし得ない場合が多いので、微細な析出相として γ' -Ni₃Ti が形成されている可能性はなお否定できない。

4. 総 括

(1) 245 kg/mm² 級 18%Ni マルエージ鋼は、オースエージにより、緩慢であるが顕著に析出硬化する。析出硬化の原因は Ti 含有量が比較的高いため、Ti を含有しない場合には析出硬化しない。

(2) 625°C~550°C 間のオースエージにおいて、時効温度を高くするほど同一強度レベルでの伸び、絞りが増減することを明らかにしたが、これは時効温度を高くするとオーステナイト粒界に比較的粗大な時効組織が形成されるためである。

(3) 550°C におけるオースエージでは粗大な時効組織の生成が抑制され、引張強さ (σ_B) 200~210 kg/mm² で伸び約 15%, 絞り約 65% が得られる。しかし長時間の時効でオーステナイト粒界に比較的粗大な析出相が形成され、それにともない延性も低減する。なおオースエージで強化した試料の $\sigma_{0.2}/\sigma_B$ は約 0.87 で溶体化材をマルエージする通常の時効処理で得られる値 (約 0.98) に比較してかなり小さい。

(4) 600°C で 100 h Ausage し、析出物を比較的粗大化した試料の X 線回折から、Laves-(Fe, Ni)₂Ti および η -Ni₃Ti によると推定される回折線が得られた。

本研究を行なうに当たり、測定の一部を手伝っていただいた橋本健一氏、田口和夫氏、土屋正利氏、安藤寿氏に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) R. F. DECKER and S. FLOREEN: Precipitation from Iron-Base Alloys. Edited by G. R. Speich and J. B. Clark, (1963), p. 69
- 2) 鈴木朝夫: 鉄と鋼, 59(1973), p. 822
- 3) G. R. SPEICH: Trans. AIME, 227(1963), p. 754
- 4) R. K. PITLER and G. S. ANSELL: Trans. ASM, 57(1964), p. 220
- 5) R. D. GARWOOD and R. D. JONES: JISI, May (1961), p. 512
- 6) J. K. ABRAHAM, J. K. JACKSON, and L. LEONARD: Trans. ASM, 61(1968), p. 233
- 7) E. B. KULA and C. F. HICKEY, Jr.: Trans. AIME, 230(1964), p. 1707
- 8) 安中 嵩, 荒木 透, 渡辺 敏: 金属学会誌, 32(1968), p. 1008
- 9) 黒田哲郎, 添野 浩: 鉄と鋼, 63(1977) 4, S 402

S 402

- 10) 添野 浩, 黒田哲郎, 土屋正利, 田口和夫: 鉄と鋼, 62(1976), p. 220, 62(1976), p. 1009
 - 11) 近崎充夫, 添野 浩: 金属学会誌, 40(1976), p. 419
 - 12) R. VOGEL and H. J. WALBAUM: Arch. Eisenhüttenw., 12(1938), p. 299
 - 13) ASTM, STP, 48-M2, 5-0723
 - 14) G. R. SPEICH: Trans. AIME, 224(1962), p. 850
 - 15) R. M. BOZORTH: Ferromagnetism, (1961), p. 104
 - 16) G. W. TUFFNEL and R. L. CAIRNS: Trans. ASM, 61(1968), p. 798
-