

UDC 669.15'24-194.3-157.8 : 669.15'24'25'28-194.3-157.8 : 669.14.018.292

論 文

Co と Mo を含む 25Ni マルエージ鋼の強化に およぼす歪時効の効果*

加藤 義雄**・山田 銑一***・小松 登***

Effect of Strain Aging on Strengthening of 25Ni Maraging Steel Containing Co and Mo

Yoshio KATO, Sen-ichi YAMADA, and Noboru KOMATSU

Synopsis:

In order to strengthen 25Ni maraging steel containing Be, Ti and Al, effects of combined additions of Co and Mo, and strain aging have been investigated.

For 23.5Ni-9.1Co-5.3Mo-0.68Be-0.30Ti-0.25Al alloy, 295 kg/mm² tensile strength and 1.7% elongation are obtained by aging treatment at 450°C for 1 hr after cold working with 64% reduction of area. Dilation, electrical resistance and specific heat measurements reveal that there is no essential difference in the aging behavior between conventional aging and strain aging. But precipitation and austenite reversion can occur in strain aging at a temperature lower than 30°C in conventional aging.

1. 緒 言

マルエージ鋼は冷間加工性を有し、切削加工が可能な強靱材料として注目され多方面からの研究結果が報告されている。

強靱化に関しては、析出物に関する研究が添加元素のかねあいから議論され¹⁾、また加工熱処理を施すことによつてさらに強化しようとする試みも報告されており、18~25 Ni マルエージ鋼の場合でも歪時効が強靱化に有効であると報告されている^{2)~8)}。しかしながら、これらのマルエージ鋼の強靱化に歪時効がどのような理由で寄与しているか、また歪時効が分析挙動にどのような影響をおよぼすかについては、まだ明瞭な結論が得られていないのが現状である。

本報告ではこのような観点から 25%Ni マルエージ鋼を用いて強靱化におよぼす Co と Mo の複合添加の効果と、歪時効の影響について調べたので、その結果を報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試料および熱処理

実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示した。試料は電解鉄、電解ニッケル、低炭素フェロモリブデン、フェロベリリウム、フェロチタンおよび純アルミニウムを配合し、高周波溶解炉を用いて各 5 kg 真空溶解した。これらの鋼塊はいずれも 1100°C 16 h 均質化焼鈍したのち鍛造して直径約 20 mm の丸棒とした。この丸棒を 1000°C 2 h 加熱後空冷したのち、Co と Mo を含まない合金 I は、析出物を完全に固溶させるための溶体化処理として 1100°C 1 h 塩浴中で加熱後氷水中に焼入し、合

Table 1. Chemical composition of alloys. (wt%)

Alloy	Ni	Co	Mo	Be	Ti	Al	Fe
I	24.6	—	—	0.62	0.31	0.25	Bal.
II	23.5	9.1	5.3	0.68	0.30	0.25	Bal.

* 昭和 52 年 12 月 28 日受付 (Received Dec. 28, 1977)

** (株)豊田中央研究所 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc., 2-12 Hisakata Tenpaku-ku Nagoya 468)

*** (株)豊田中央研究所 工博 (Toyota Central Research and Development Laboratories Inc.)

合金Ⅱは 1180°C 1 h 塩浴中で加熱後氷水焼入したのちだちに液体窒素中に急冷してサブゼロ処理をおこなった。熱膨張測定から求めた M_s 点は、合金Ⅰでは約 140°C、合金Ⅱでは約 25°C であった。生成されたマルテンサイトは合金Ⅰではラスマルテンサイト、合金Ⅱではレンズ状マルテンサイト組織であった。X線ディフракトメーター法により BCC 相と FCC 相の積分強度比より求めた残留オーステナイト量は、0°C に焼入した合金Ⅰでは 6% で、-196°C にサブゼロ処理した合金Ⅱでは 13% であった。これらの試料をそれぞれの温度で焼もどしをおこなって時効材 (以下 CA 材-conventional aging) とし、また焼入後室温でロータリースエージあるいは線引加工により断面減少率で 63~67% 加工を与えたのち焼もどしをして歪時効材 (以下 SA 材-strain aging) とした。

2.2 試験方法

引張試験は平行部直径 3 mm、長さ 11 mm の試験片を用い、10 t アムスラー型引張試験機によりクロスヘッド速度 0.1~0.2 mm/min で室温で実施した。伸びはクロスヘッド間の変位を差動トランスで測定し、荷重-伸び線図より最大荷重に至るまでの伸びを均一伸び、最大荷重から破断するまでの伸びを局部伸びとして評価した。

切欠引張試験は直径 9 mm、長さ 20 mm の平行部に深さ 1.5 mm、先端切欠半径 0.03 mm、60° の環状切欠をもつ試験片を切削加工で作製し、前述の引張試験の場合と同じ条件で実施した。この場合の環状切欠部の応力集中係数 K_t は約 10 である。

熱膨張はライツ製熱膨張測定装置を使用し、2.5°C/min の一定昇温速度で加熱しながら測定した。

電気抵抗は真空理工製 SH 1500 型電気抵抗測定装置を使用し、線径 0.4 mm、長さ 40 mm の試料を用い、試料電流 0.2 A で電位差計法により真空中 2.5°C/min で昇温しながら測定した。

比熱は真空理工製断熱型比熱測定装置を使用し、直径 7 mm、長さ 25 mm の試験片を 4 本束ねて Ar 雰囲気中で 800°C まで測定した。

X線回折は島津製作所製の RU-3L 型装置を用い、加速電圧 40 kV、加速電流 80 mA でディフракトメーター法で実施した。

電顕観察は日本電子製 150 kV 電子顕微鏡を用いて行なった。薄膜は 0.3 mm 厚さに切り出した試料を約 100 μ の厚さまで機械研磨したのち、過塩素酸アルコール電解液で、そのあとリン酸クロム酸電解液で電解研磨して作製した。

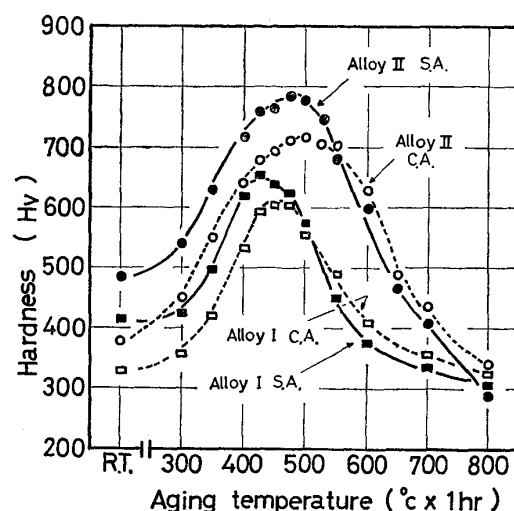


Fig. 1. Hardness of alloy I and II after conventional and strain aging.

3. 実験結果と考察

3.1 強度と延性

おのおのの試料について各温度で 1 h 時効した場合の硬さ変化を Fig. 1 に示した。溶体化処理後ロータリースエージにより断面減少率 67% の冷間加工を与えると、合金Ⅰでは Hv 320 から Hv 410 に、合金Ⅱでは Hv 370 から Hv 480 に硬さが増加した。1 h 時効後の最高硬さは合金Ⅰの CA 材では 475°C で Hv 605、SA 材すなわち歪時効した場合には 425°C で Hv 645 であった。合金Ⅱの最高硬さは CA 材では 500°C の時効で Hv 710、SA 材では 475°C の時効で Hv 780 を示した。以上のように最高硬さは、予歪を加えてのち時効した SA 材は溶体化処理後時効した CA 材より合金Ⅰで

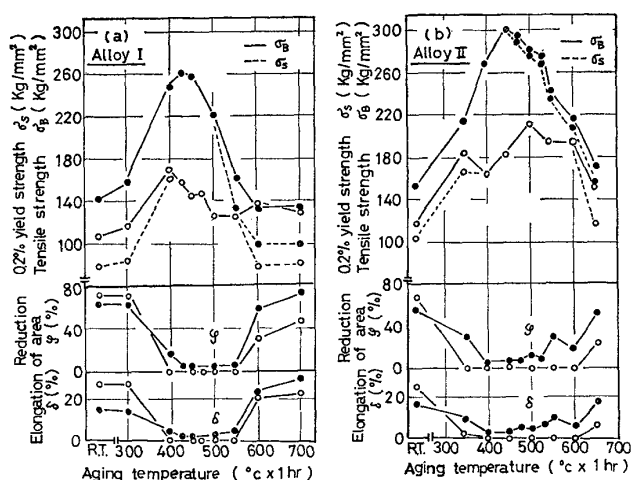


Fig. 2. Mechanical properties after isochromal aging.

○ : conventionally aged specimens
● : strain aged specimens

Hv 40, 合金Ⅱで Hv 70 の硬さ増加を示し, 最高硬さの得られる時効温度は SA 材が CA 材に比べて合金Ⅰ, Ⅱともに $25\sim 50^{\circ}\text{C}$ 低くなる. Co と Mo の複合添加が時効硬さにおよぼす影響については CA 材, SA 材ともいずれの時効温度で処理しても Co, Mo を含んだ合金Ⅱが合金Ⅰより Hv 100~150 高い硬さを示し, また過時効温度範囲で時効した場合には合金Ⅰ, Ⅱともに SA 材の方が軟化の度合がより早い傾向であつた.

これらの試料について引張試験をおこなつた結果を

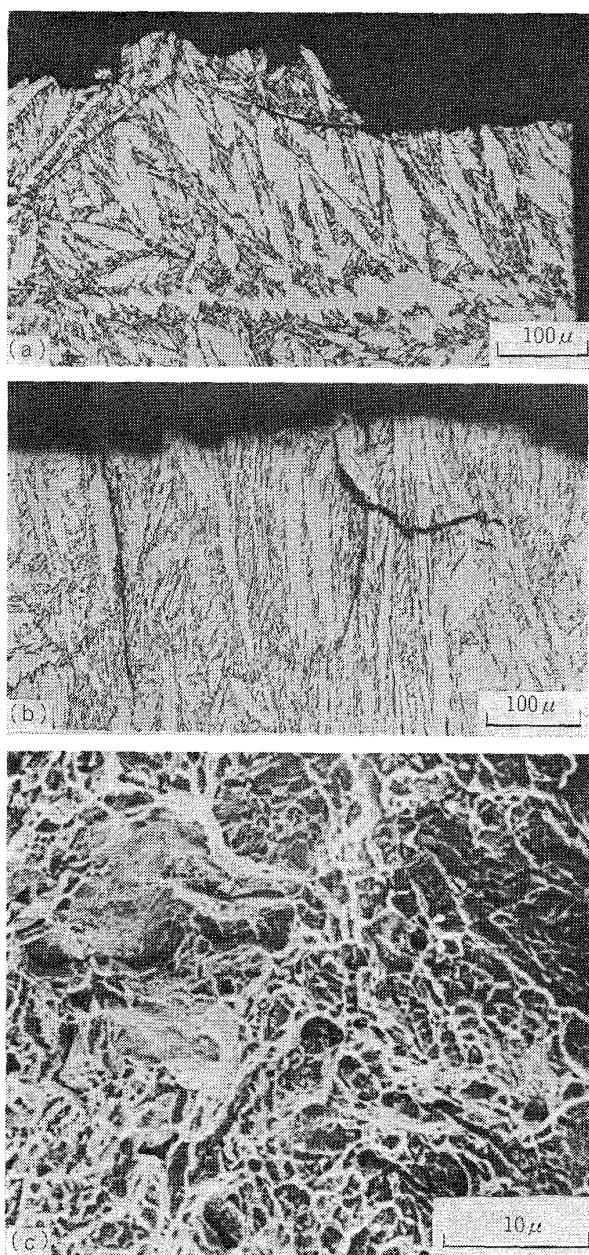


Photo. 1. Fracture profile and scanning electron micrograph of tensile specimens of alloy II.

(a) conventionally aged specimen at 450°C for 1h, (b) and (c) strain aged specimen at 450°C for 1h.

Fig. 2 (a) および (b) に示した. (a) は合金Ⅰの場合で, 溶体化処理後各温度で時効すると硬化が著しくなる $400\sim 550^{\circ}\text{C}$ では, 応力-歪線図の直線領域で破断する, いわゆる不安定破壊を生じたが, 歪時効したものはこのような現象は認められず, 425°C 1h 時効により引張強さ 263 kg/mm^2 , 伸び 0.5% , 絞り 3% が得られた. 合金Ⅱについても (b) に示したように合金Ⅰと同様の傾向がみられ, 歪時効した場合には 450°C 1h 時効により引張強さ 295 kg/mm^2 , 伸び 1.7% , 絞り 5% が得られた.

Photo. 1 は, 合金Ⅱを 450°C で 1h 時効したものの引張試験後の破面近傍の組織で, (a) は CA 材で脆性破壊した場合であり粒界破壊と粒内破壊が混在し, 走査電顕による破面観察では, 旧オーステナイト粒界破面とへき開破面が観察された. SA 材では旧オーステナイト粒界の検出ができなかつたためにそれとの関係を明瞭にできなかつたが, (b) に示したように加工方向に沿つた割れが多く認められ, 走査電顕による破面観察では (c) に示したようにディンプル破面を呈し, クレバス状の割れが認められた. 合金Ⅰの場合で合金Ⅱの場合と同様な傾向で, CA 材では旧オーステナイト粒界破面, SA 材ではディンプル破面が観察された.

$200\sim 300\text{ kg/mm}^2$ の強度範囲の歪時効材で, 同一強度における不完全時効材と過時効材の伸びについてみると, 合金Ⅰでは均一伸びは過時効材より不完全時効材で大きく, 局部伸びは逆に過時効材で大きく, また全伸びでは不完全時効材の方が過時効より大きかつた. Co, Mo を含む合金Ⅱでは均一伸び, 局部伸びともに不完全時効材より過時効材の方が大きく, 合金ⅠとⅡで異なつ

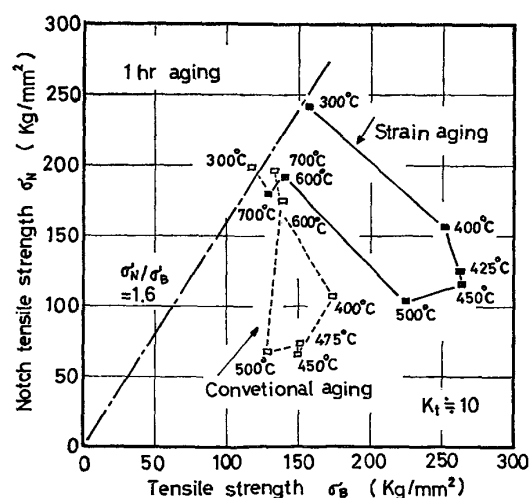


Fig. 3. Relation between tensile strength and notch tensile strength of alloy I after conventional and strain aging.

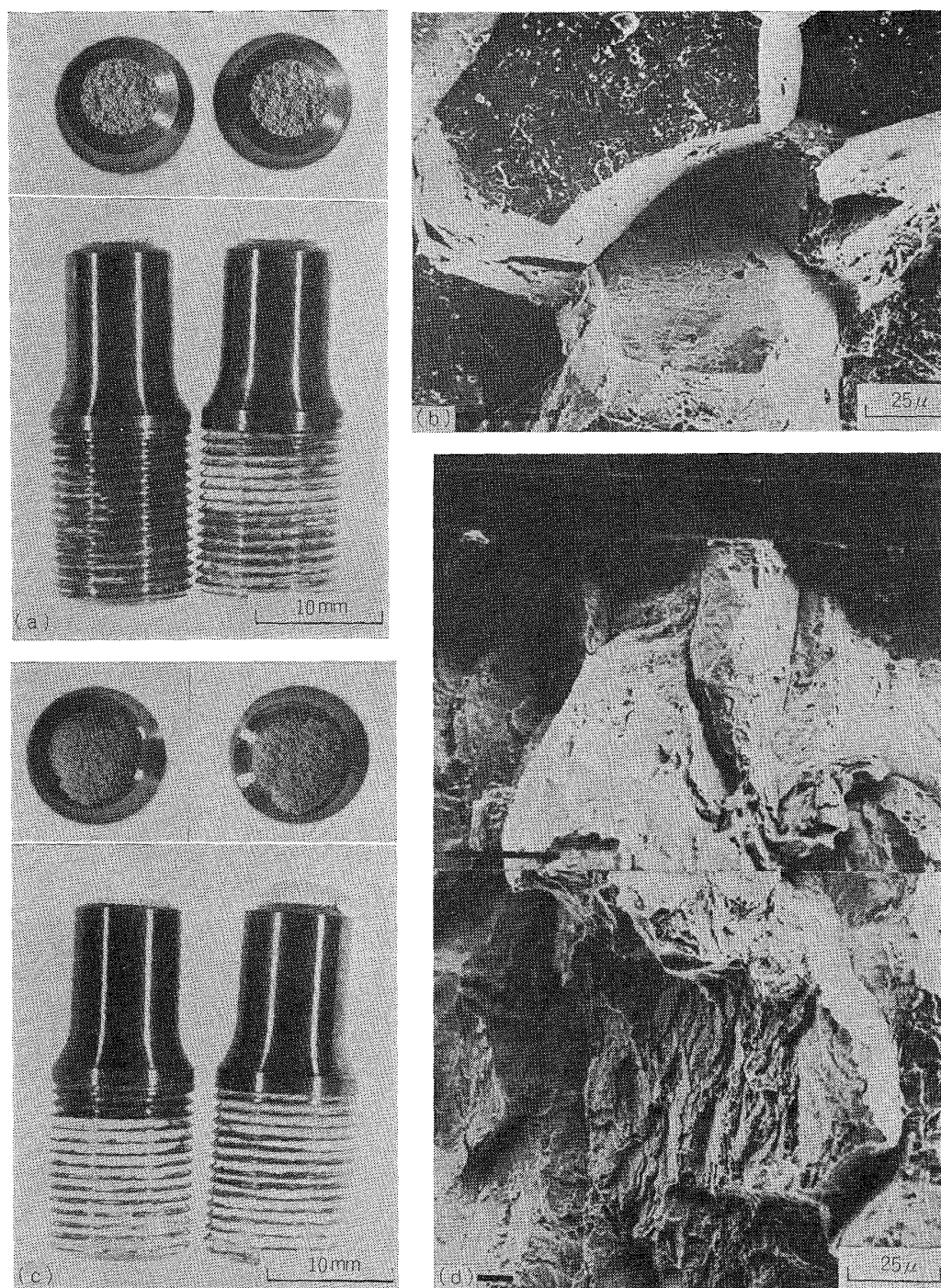


Photo. 2. Appearance and fractograph of notched tensile specimens of alloy I.
 (a) and (b) conventionally aged specimen at 475°C for 1 h
 (c) and (d) strain aged specimen at 425°C for 1 h

た挙動を示した。

3.2 切欠感受性

合金 I については切欠引張強さにおよぼす歪時効の影響を調べ、Fig. 3 の結果を得た。1100°C で溶体化処理後時効した CA 材では、時効温度が 200°C を越ると切欠引張強さが低下しはじめ、450~500°C で時効した場合に最も低い値を示した。CA 材では、いずれも Photo. 2

(a) に示したように切欠底から破断した。CA 材の破断部の様相は、400°C で時効した場合には旧オーステナイト粒界に沿って破壊し、中心部は粒内破壊しディンプル破面がみられた。そして時効温度が上昇するにつれて粒界破壊部分が増加し、最高硬さの得られる 475°C 1 h 時効した場合には、ほぼ全面が Photo. 2 (b) に示したような粒界破壊を生じていた。時効温度をさらに高くし過

時効の温度範囲で時効した場合には、再び粒界破面とディンプル破面の混在がみられ、700°C で時効した場合にはほぼ全面がディンプル破面を呈していた。

SA 材では時効温度が 300°C を越えると切欠引張強さが低下しはじめ、450~500°C の時効で最も低い値を示した。そして破断は Photo. 2 (c) に示したように試験片の切欠底から一方をえぐり取って破断し、試験片内部では平滑試験片の場合と同様にディンプル破面を呈し、クレバス状の割れも認められた。切欠底からえぐり取られた部分を走査電顕で観察すると Photo. 2 (d) に示すような破面を呈していた。過時効した場合には切欠引張強さは再び上昇し、600°C で時効したものではディンプル破面を示した。

CA 材と SA 材と比較すると、いずれも時効温度が 300°C を越えると切欠引張強さが低下しはじめ、引張強さが最大になる温度で時効した場合には、SA 材の方が引張強さで約 100 kg/mm²、切欠引張強さで約 50 kg/mm² 高い値が得られた。また CA 材、SA 材ともに同一強度では不完全時効材の方が過時効材よりも高い切欠引張強さを示した。これらの結果は単に予歪の効果だけでなく、一方向に加工したことに起因する強度の異方性、結晶の配向性の影響も考察する必要がある。

3.3 時効にともなう比熱と電気抵抗変化

おのおのの試料についての熱膨張、電気抵抗および比熱の測定結果を Fig. 4 (a)~(d) に示した。(a)および(b)は合金 I の溶体処理材および溶体化処理後 67% 冷間加工を与えたもので、いずれも 300°C から比抵抗変化が減少しはじめ、同時に発熱現象と熱膨張係数の減少が認められた。そして、これらの値はいずれも 420~450°C で極小値を示し、比熱曲線から求めたその際の発熱量は 5~6 cal/g であった。さらに加熱をつづけると(a)に示した溶体処理材は 580~650°C の温度で、比抵抗変化の増加と熱膨張曲線の急激な収縮と同時に吸熱反応が認められた。(b)に示した予歪を加えたものではこれらの現象が 550~620°C でみられ、予歪を加えないものに比べて約 30°C 低温で生じた。(c)および(b)は合金 II の場合で、溶体化処理材、予歪材いずれも 280°C から比抵抗変化が減少しはじめ同時に発熱反応が認められた。そして 350°C から熱膨張係数の減少が認められ、ほぼ 400°C で極小値を示した。その際の発熱量は 10 cal/g で、Co, Mo を含まない合金 I の場合と比較して同じ傾向の挙動を示したが、全体に変化量は合金 II の場合の方が大きかった。さらに高温に加熱をつづけると溶体化処理材では 520°C から、予歪材では 500°C から再び比抵抗変化の減少と発熱反応がはじまり、やや

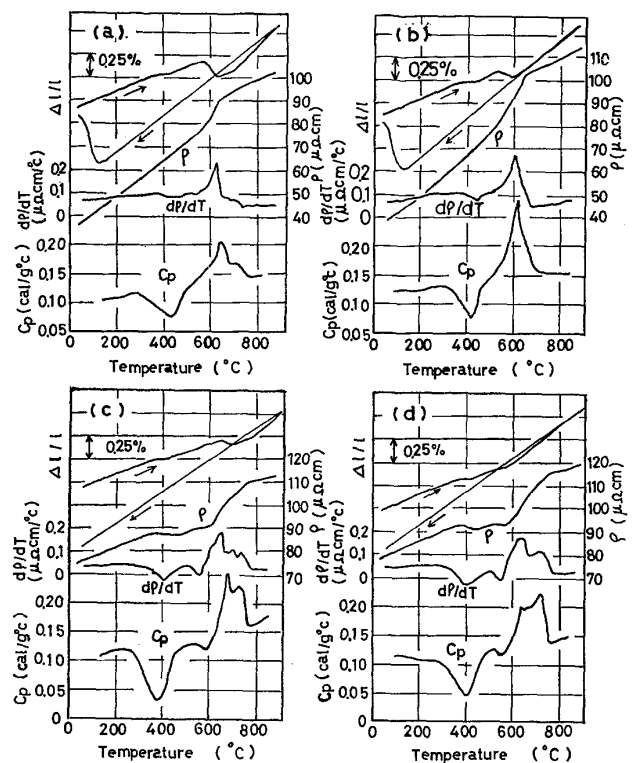


Fig. 4. Changes in dilation, electrical resistance and specific heat during heat.

- (a) specimen of alloy I after solution treatment
- (b) cold worked specimen of alloy I
- (c) specimen of alloy II after solution treatment
- (d) cold worked specimen of alloy II

遅れて熱膨張係数の減少がみられ、溶体化処理材では 580°C で、予歪材では 550°C で比熱は極小値となった。その際の発熱量は 0.3~0.4 cal/g で、この変化は Co, Mo を含まない合金にはみられなかった現象である。その後溶体化処理材では 650°C で、予歪材は 620°C で比抵抗変化の極大、吸熱反応の極大および熱膨張曲線の収縮が認められた。

まず 400~450°C にみられた第 1 の発熱反応について考えてみる。合金 I および II を 400~550°C の各温度に 1 h 時効したのち、試料の比熱変化を測定した結果を Fig. 5 (a)~(d) に示した。(a)は合金 I の CA 材、(b)は SA 材、そして (c)は合金 II の CA 材、(d)は SA 材である。いずれの試料についても時効した温度までは比熱曲線に変化がみられず、その温度を越えると吸熱反応が認められた。

Fig. 4 に示した比曲線から、この反応が一次反応と仮定して次式⁹⁾

$$\ln \frac{C_{p1} - C_{p2}}{C_{p1}(Q - q)} = \ln \frac{B}{A} - \frac{E}{RT}$$

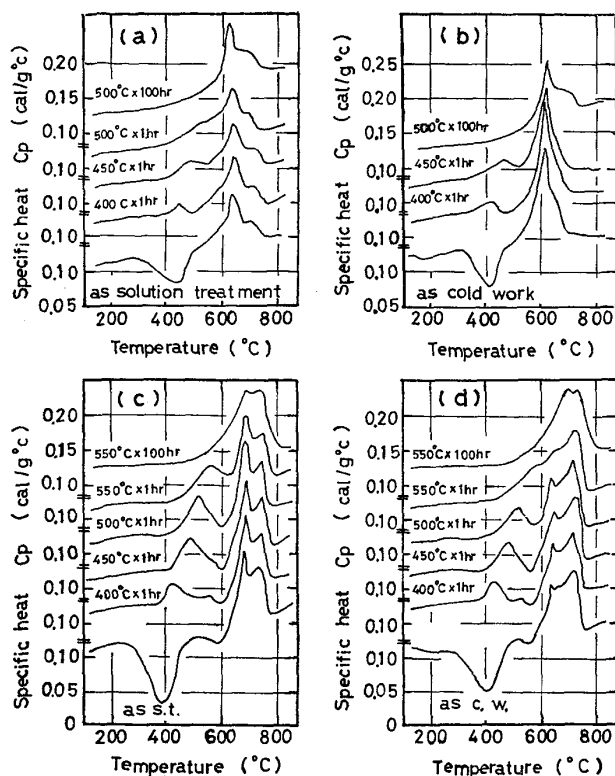


Fig. 5. Specific heat versus temperature curves.
 (a) conventionally aged specimens of alloy I
 (b) strain aged specimens of alloy I
 (c) conventionally aged specimens of alloy II
 (d) strain aged specimens of alloy II

Q : 反応全発熱量, q : その温度に達するまでの発熱量, C_{p1} : 比熱の基準値 (合金 I では 500°C 100 h 時効処理材, 合金 II では 550°C 100 h 時効処理材の値)
 C_{p2} : 比熱の測定値, A : 頻度因子, B : 定数, R : 気体定数, E : 反応の活性化エネルギー

からアレニウスプロットした結果が Fig. 6 で, 比熱の極小値を示す温度付近から不連続部分を有する二つの部分からなる直線関係が得られた. この現象は Be を含まないマルエージ鋼にも報告されている現象と同じ傾向を示しており^{10)~17)}, 本実験に用いた組成の合金でも低温時効と高温時効とに別れる. この直線の傾きから得られた反応の活性化エネルギーは, 低温時効部では予歪の有無に関係なく合金 I では 24~31 kcal/mol, 合金 II では 22~23 kcal/mol の値が得られた. これらの値は α Fe 中の置換型合金元素の拡散の活性化エネルギーの約 1/2 で, すでに報告されている値^{10)~14)}と同程度の値である. また, Fig. 4 に示したように, この反応の初期にわずかの比抵抗増加が認められ, その後減少することから, 一般に言われている様に^{10)~17)} 低温時効部はクラスター,

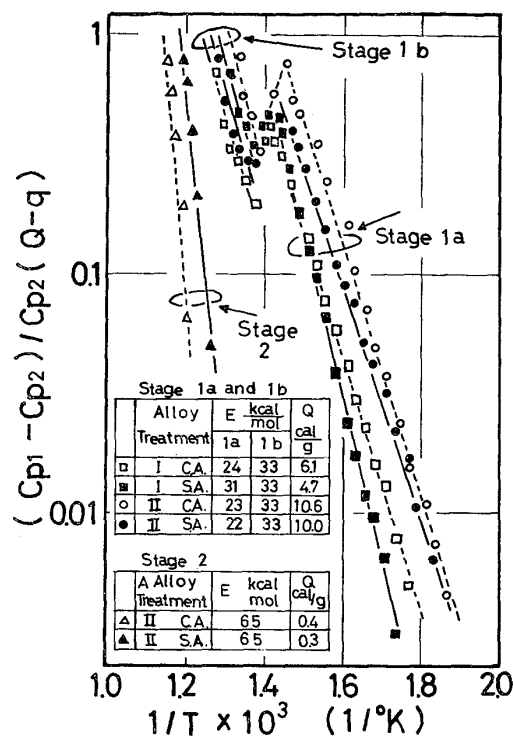


Fig. 6. Kinetic analysis from specific heat versus temperature curves in Fig. 4.

あるいは rich zone の生成と考えられよう. そして, Fig. 5 に示した各温度で 1 h 時効後の試料の比熱測定結果ではこのような発熱が認められず, 時効温度を越えると吸熱反応が認められ, この現象をクラスター, あるいは rich zone の復元とみなせば定性的には矛盾なく説明できよう. このように考えればクラスターあるいは rich zone は, Co, Mo を含んだ合金の場合の方が生成されやすく, またその生成に予歪はほとんど影響しないとみることができる.

つぎに高温時効部 (400~500°C) について考えてみる. Photo. 3 は合金 I を 500°C, 合金 II を 550°C で 1 h 時効した X 線回折した結果, いずれも NiBe の回折線が認められた. この回折線は合金 I, II ともに CA 材ではブロードな, SA 材ではシャープな回折線であった. Photo. 4 は合金 II について 475°C および 550°C で各 1 h 時効した試料の透過電顕による観察結果で, CA, SA 材材ともに 475°C で時効した場合には析出物が観察されず, 550°C で時効した場合 100Å 程度の球状析出物が均一に認められ, 電子線回折から NiBe が同定できた. Fig. 6 に示したように高温時効部での活性化エネルギーはいずれの場合も約 33 kcal/mol の値が得られ, これは α Fe 中の Be の拡散の活性化エネルギー 52 kcal/mol¹⁸⁾ の約 2/3 であり, 単純に NiBe が析出するとは考えられないけれども, 合金 I, II ともに予歪の有無に

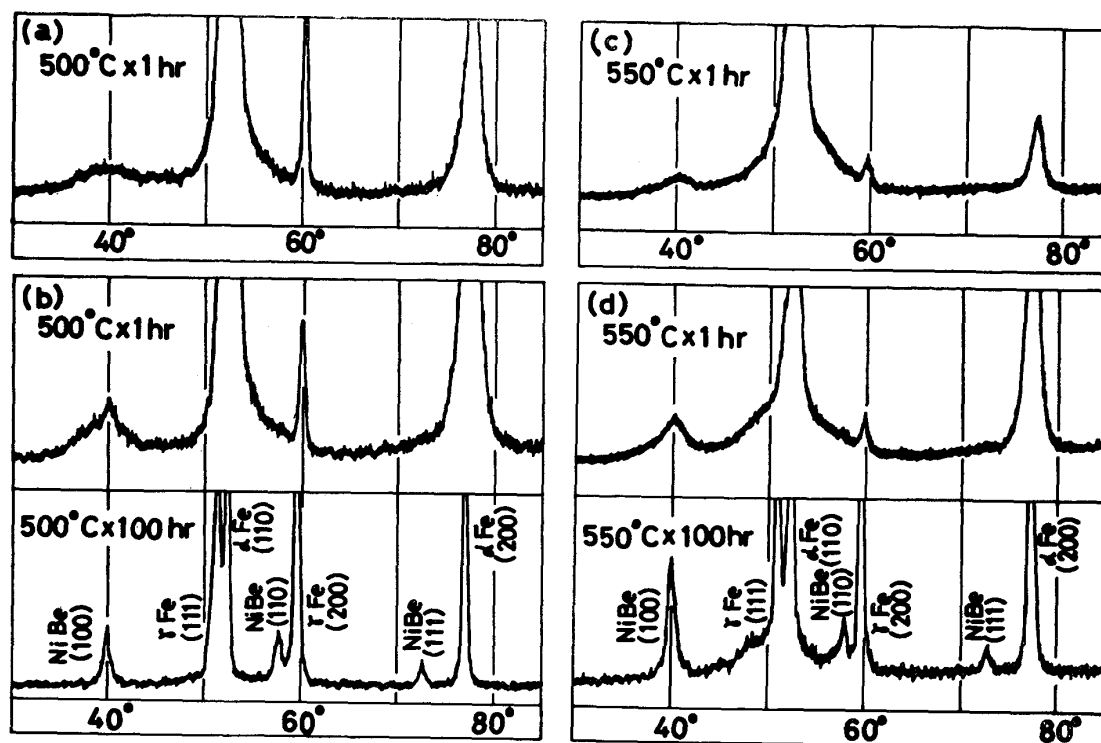


Photo. 3. X ray diffraction profiles.

- (a) conventionally aged specimen of alloy I
- (b) strain aged specimens of alloy I
- (c) conventionally aged specimen of alloy II
- (d) strain aged specimens of alloy II

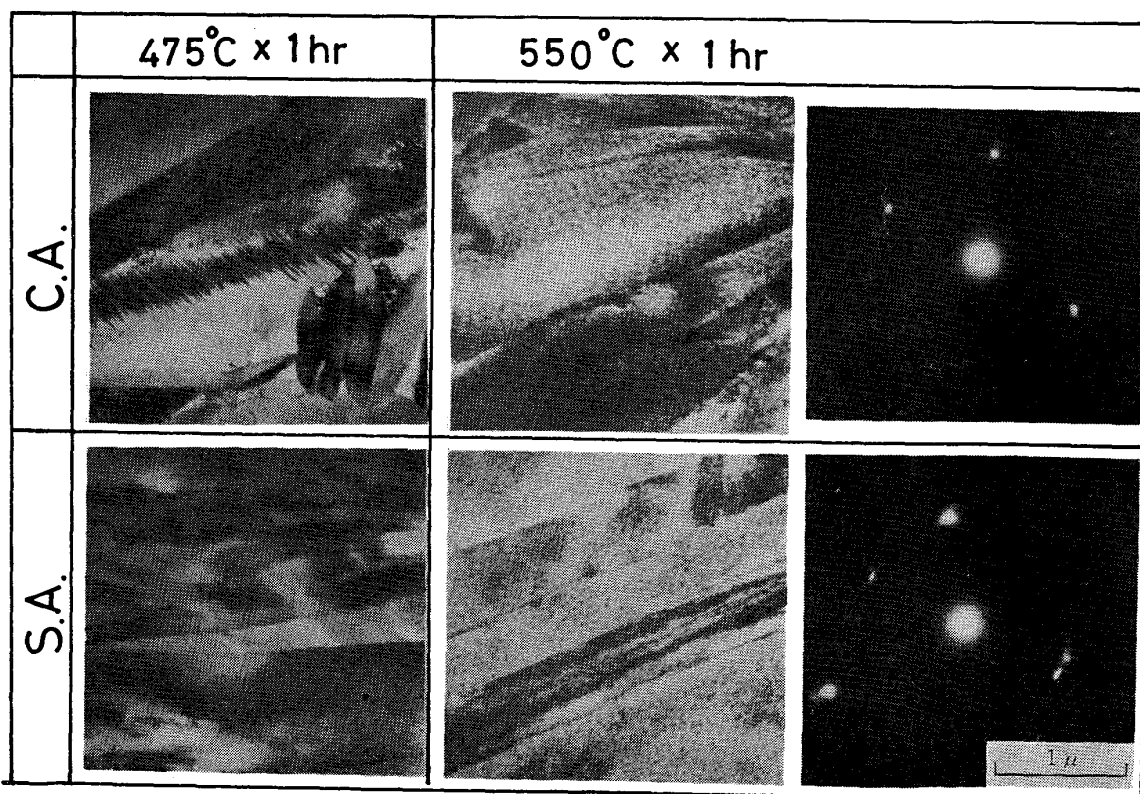


Photo. 4. Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns after conventional and strain aging of alloy II.

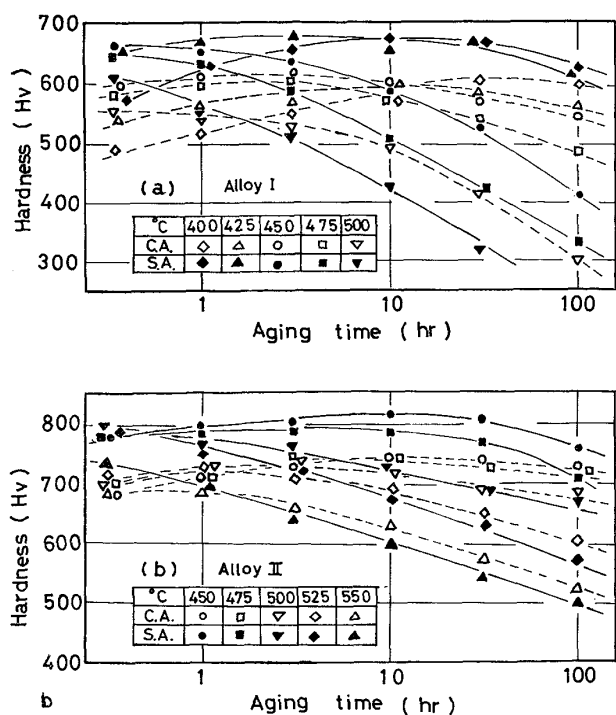


Fig. 7. Hardness changes by isothermal aging.

関係なく最大引張強さの得られる時効では、NiBeの析出が寄与していると考えられる。Fig. 7は等温時効した場合の硬さ変化を示したもので合金I、IIともにCA材に比べてSA材の軟化傾向が大きく、また、Photo. 3に示したX線回折結果からもSA材でよりシャープなNiBeの回折線がみられたことと合せ考えると、予歪がNiBeの成長を促進させていると推察できる。

次に、合金IIの場合だけ認められた第2の反応、すなわち500~600°Cの発熱についてはFig. 6に示した結果から計算すると、溶体化処理材、予歪材ともにその発熱反応の活性化エネルギーは65 kcal/molで、この値は α -Fe中での置換型合金元素の拡散の活性化エネルギーと同程度の値であり、Co、Moを含まない合金Iの場合に認められないことからたぶんCo、Moの関与した析出反応と考えられる。この反応は予歪により促進され、熱膨張、比抵抗および比熱の変化は溶体化処理材より約25°C低温で認められた。

600~750°Cにみられる第3の吸熱反応は、逆変態オーステナイトの生成に起因するものであろう。

以上に示したように合金I、IIともに比熱、電気抵抗から時効過程を調べた結果、CA材とSA材に時効挙動に本質的な違いはなく、全体としてSA材に析出挙動の促進がみられた。CA材、SA材ともにCo、Moを含む合金では、280~500°Cにみられる第1の反応の発表量が合金Iの約2倍であり、500~600°Cで合金Iにみ

られない発熱反応があらわれた。

4. 総 括

(1) 24.6Ni-0.62Be-0.31Ti-0.25Al 合金 (合金I) では、1h時効で最高硬さの得られる時効温度は、溶体化処理後時効したものでは475°C、歪時効したものでは425°Cで、予歪によつて約50°C低温側に移る。

23.5Ni-9.1Co-5.3Mo-0.68Be-0.30Ti-0.25Al 合金 (合金II) でも同様な傾向で、溶体化処理後時効したものでは、500°C、歪時効したものでは475°Cで、予歪を加えたものは約25°C低温で最高硬さが得られた。

(2) 合金Iは、溶体化処理後400~550°Cで時効した場合には不安定破壊を生じ粒界破壊を呈するが、歪時効したものは425°C 1h時効することにより引張強さ263 kg/mm²、伸び0.5%が得られ、破面はディンプル破面であつた。

合金IIも同様な傾向で溶体化処理後400~600°Cで時効した場合には不安定破壊し粒内破壊と粒界破壊の混在する様式であつたが、歪時効したものは450°C 1h時効で引張強さ295 kg/mm²、伸び1.7%が得られ、破面はディンプル破面であつた。

(3) 合金IおよびIIの歪時効材について強度と伸びの関係をみると、同一強度について合金Iでは不完全時効側が、Co、Moを含む合金IIでは過時効側が大きい伸びを示した。

(4) 応力集中係数10にした場合の合金Iの切欠引張強さは、溶体化処理後時効したものでは引張強さが120 kg/mm²を、歪時効したものでは160 kg/mm²を越えると低下しはじめ、予歪により切欠引張強さが低下しはじめる強度が約40 kg/mm²上昇した。

(5) 時効過程を電気抵抗、比熱測定から検討すると、合金Iは300~500°C (第1の反応) と580~650°C (第3の反応) に変化がみられ、Co、Moを含む合金Iでは280~500°C (第1の反応)、500~600°C (第2の反応) および600~750°C (第3の反応) の3つの変化がみられた。合金I、IIともに第1の反応では予歪の有無による相違がみられなかつたが、第2、第3の反応は予歪を加えたものがやや低温で認められた。

文 献

- 1) 鈴木朝夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 822
- 2) R. F. DECKER, J. T. EASH, and A. J. GOLDMAN: Trans. ASM, 55 (1962), p. 58
- 3) G. J. SPAEDER and W. J. MURPHY: J. Mat., 3 (1968), p. 116

- 4) G. W. TUFFNELL and R. L. CAIRNS: Trans. ASM, 61 (1968), p. 1198
- 5) J. A. ROBERSON and A. M. ADIA: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1937
- 6) 大沢 恂, 萩原好敏, 中川 昭, 井上和政, 藤井 惇雄, 小泉義明: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 95
- 7) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 石原和範: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 1012
- 8) 添野 浩, 黒田哲郎, 土屋正利, 田口和夫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 220, p. 1229
- 9) 長崎誠三, 前園明一: 金属物理, 11 (1965), p. 182
- 10) D. T. PETERS, and C. R. CUPP: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1420
- 11) 添野 浩, 黒田哲郎: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1243
- 12) 河部義邦, 金尾正雄, 宗木政一: 鉄と鋼, 55 (1973), p. 1388
- 13) 三島良直, 鈴木朝夫, 田中 実: 鉄と鋼, 63 (1973), p. 496
- 14) S. FLOREEN: Trans. ASM, 57 (1964), p. 38
- 15) 添野 浩: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 1059
- 16) 添野 浩: 日本金属学会誌, 39 (1975), p. 528
- 17) 添野 浩, 土屋正利: 日本金属学会誌, 41 (1977) p. 647
- 18) L. J. SMITH: Metals reference book, (1976), p. 874 [Butterworths]