

論 文

UDC 669.14.018.295 : 669.15'24'25'28'295-194.55
: 539.52 : 620.172.25 : 621.785.783245 kg/mm² 級および 210 kg/mm² 級マルエージ鋼の
延性に及ぼす時効条件と歪速度の影響*

添野 浩**・黒田 哲郎***・田口 和夫***

Effects of Aging Conditions and Strain Rate on Elongation of
245 kg/mm² Grade and 210 kg/mm² Grade Maraging Steels

Kô SOENO, Tetsurô KURODA, and Kazuo TAGUCHI

Synopsis:

Tensile strength and elongation of 18% Ni-type maraging steels, the nominal strength levels of which are 245 kg/mm² and 210 kg/mm², have been investigated as a function of aging time. The temperature range in aging was from 575°C to 400°C. A cross-head speed in the tensile test was varied from 1.0 mm/min to 0.005 mm/min. The change in electrical resistivity at liquid nitrogen temperature has also been measured.

Brittle fracture which is caused by decreasing the cross-head speed is observed in the 245 kg/mm² grade maraging steel in the early stage of aging in the temperature range from 500°C to 400°C. The decrease in elongation is also observed in the tensile test of the cross-head speed of 0.005 mm/min in the 210 kg/mm² grade maraging steel in the early stage of aging from 425°C to 400°C. The brittle behavior in low strain rates is reduced by prolonging aging time. Activation energy is calculated to be about 80 kcal/mol for the 245 kg/mm² grade maraging steel from the relation between reciprocal absolute aging temperatures and times giving the removal of the brittle behavior at the cross-head speed of 0.005 mm/min. It is noted that aging temperature and time are important for the removal of the brittle behavior in low strain rates.

1. 緒 言

210 kg/mm² 級 (18Ni-9Co-5Mo-0.7 Ti) および 245 kg/mm² 級 (INCO 型 : 17.5 Ni-12.5 Co-3.75Mo-1.7Ti, VASCO 型 : 18Ni-12Co-4.5Mo-1.4Ti) マルエージ鋼は γ 相領域で溶体化され、マルテンサイト組織にしてから約 480°~510°C の範囲で 3~5 h 程度時効して用いられるのが普通である。時効条件と機械的性質との関係で注目されるのは、比較的低温 (約 450°C 以下) で時効された試料の場合、急速引張で延性 (伸び、絞り) が大きい、低速引張りにおいて延性が著しく低減する現象がみられることである^{1)~7)}。すなわち比較的低温で時効して強度を増加しても、おくれ破壊をおこしやすく、高強度材として用いられないことになる。

低温時効試料にみられる上記脆性の詳しい機構は明らかにされていないが、試料に含有される水素あるいは引張試験で試料に吸収される水素に原因があり、低温で時

効された試料の微視的構造が、水素によるおくれ破壊に対して、とくに感受性が高いとする考え方がある²⁾⁶⁾⁷⁾。

一方 210 kg/mm² 級および 245 kg/mm² 級マルエージ鋼の基本組成に近い 18Ni-8Co-5Mo 系マルエージ鋼において、約 460° を境にして低温側と高温側とで異なる析出相が形成される⁸⁾⁹⁾。析出相が十分明らかにされていないので、低温側および高温側で形成される析出相を、それぞれ Phase L および Phase H とよぶことにすると、水素によるおくれ破壊に対する感受性が高いのは、Phase L が形成される析出状態に対応することになる。しかし著者は、18Ni-8Co-5Mo と同様な析出を示す 14Ni-(10~15)Co-7Mo および 14Ni-(7.5~10)Co-10Mo 系マルエージ鋼などを約 200~230 kg/mm² に析出硬化させ、延性に及ぼす歪速度の影響を検討して、比較的低温で時効した試料の場合、低速引張りで脆性が認められるが、脆性の出現と Phase L の析出とが単純に対応しないことを明らかにした¹⁰⁾。

* 昭和 52 年 11 月 8 日受付 (Received Nov. 8, 1977)

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

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

Table 1. Chemical compositions of the maraging steels investigated (wt%).

No.	Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	Si	Mn	P	S
245-E	17.50	12.80	4.00	1.70	0.03	0.004	0.05	0.03	0.005	0.005
210-G	18.08	9.52	5.29	0.90	0.07	0.04	0.03	0.04	0.005	0.006

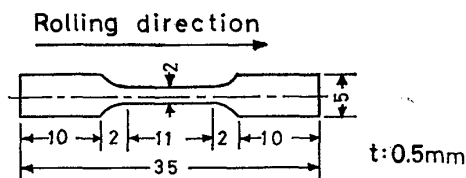


Fig. 1. Tensile test specimen.

210 kg/mm² 級および 245 kg/mm² 級マルエージ鋼などの場合、低速引張りにおける脆性の出現と時効条件との関係が十分明確にされていないので、この関係を明らかにするとともに、結果を比抵抗の変化で測定した析出過程と比較して検討する研究を行なった。

2. 実験方法

試料の組成を Table 1 に示す。いずれも市販の 245 kg/mm² 級および 210 kg/mm² 級マルエージ鋼である。2 mm 厚の板を 950°C で 1 h 溶体化し、2 mm 厚→0.5 mm 厚に冷間圧延して Fig. 1 に示す引張試験片を打抜いた。引張試験片を Ar 雰囲気中で溶体化 (245-E : 815°C-30 min, 210-G : 825°C-30 min) して水冷し、塩浴炉を用いて所定の時効を行なった。引張試験は、クロス・ヘッドの速さを主として 0.005, 0.01, 0.1, 1 mm/min の範囲に変えて行ない、変形曲線を記録して抗張力の他に均一伸び、全伸びなどを検討した。なお引張試験片のオーステナイト粒度は、いずれの試料においても ASTM No.10.5~No.11.5 の範囲であった。

比抵抗測定用として冷間線引で 0.6 mm φ の試料を作り、溶体化温度から水冷後塩浴炉で時効し、液体窒素温度における比抵抗を測定した。比抵抗の測定は通常の電位差計方式で、0.01 Ω の標準抵抗を用いて試料に 0.1 A の定常電流を流し、試料上の規定寸法間の電位差から比抵抗を求めた。

3. 実験結果および検討

3.1 245 kg/mm² 級マルエージ鋼：時効による引張性質の変化および比抵抗減少

時効試料を 1 mm/min の速度で引張つた場合の抗張力と延性 (全伸び) を Fig. 2* に、また液体窒素温度に

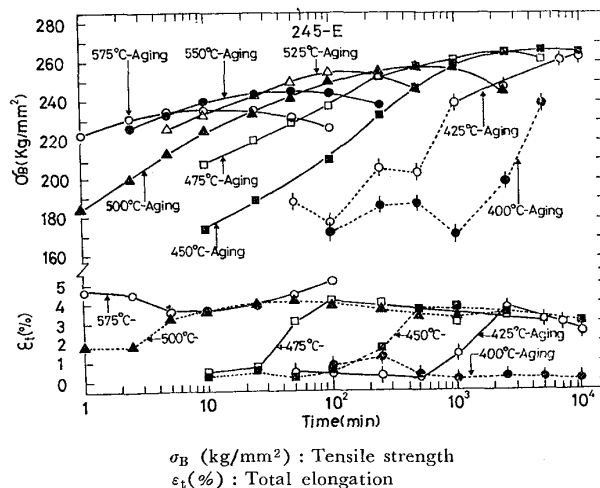


Fig. 2. Tensile properties of the 245-E maraging steel after isothermal aging.

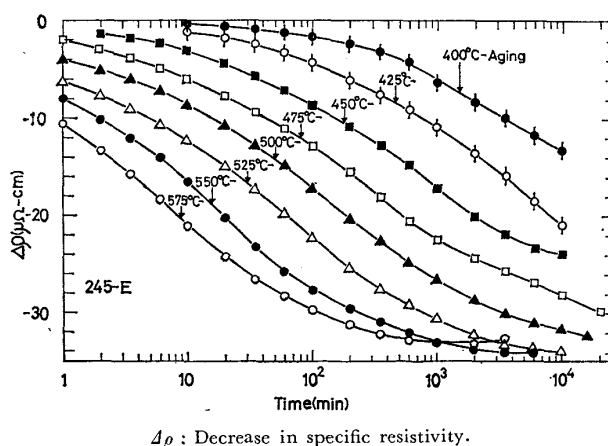


Fig. 3. Resistivity change in isothermal aging of the 245-E maraging steel.

における比抵抗減少を Fig. 3 に示す。延性については代表的な結果だけを示したが、400°C~500°C 間の時効試料でとくに注目されるのは、抗張力が最高値に到達する以前の段階で全伸びが小さいことである。400°C~500°C 間の時効で時効時間を長くすると、抗張力とともに全伸びも増加し、やがて全伸びが最大値を示すようになるが、この段階は抗張力が最大に到達する以前なので、さらに時効時間を長くすると抗張力の増加にともない全伸びも徐々に減少する傾向になる。なお 1 mm/min の引張り伸びが小さい試料でも、引張速度を 30 mm/min に増加すると、約 4~5% 程度の全伸びが得られることを確認

* 以下特記しない限り、同一時効条件について、3 本の試験片を引張り、平均値を図示した。

している。

525°C 以上の時効における延性の変化を代表する例として、575°C 時効の場合を Fig. 2 に示したが、525°C 以上の時効では、1 min 程度の時効でも伸びが小さい傾向は認められなかった。なお過時効の段階になると、時効温度のいかんにかかわらず、延性が増加する傾向になる。

一方 Fig. 3 の比抵抗減少をみると、475°C 時効の場合約 $24 \mu\Omega\text{-cm}$ に達した段階で比抵抗の減少がいつたんと停留し、さらに約 $26 \mu\Omega\text{-cm}$ 以降において再び比抵抗の減少が顕著に進む傾向になる。析出過程を 2 つに大別できる。400~450°C 間の時効でも長時間時効すれば 475°C 時効のように比抵抗が 2 段階に減少する析出曲線になると推定されるが、500°C 以上の時効で比抵抗が 2 段階に減少するかどうか明らかでない。Fe-Ni-Co-Mo 系マルエージ鋼に Ti を添加した場合の析出過程については、別報で詳しく検討する予定なので省略するが、析出による大きい比抵抗減少は主として Mo が固溶状態から離脱するためにおこると考えてよい。Fe-Ni-Co-Mo 系マルエージ鋼の場合、Phase L → Phase H の析出領域で比抵抗が 2 段階に減少することを明らかにしたが¹⁰⁾¹³⁾ 同じ考え方を Fe-Ni-Co-Mo-Ti 系マルエージ鋼に単純に拡張し、第 1 段および第 2 段の比抵抗減少をそれぞれ Fe-Ni-Co-Mo 系の Phase L および Phase H に相当する析出相の形成によるものとする考え方は不適当なので、次節で述べる 210-G も含めて、2 段階の比抵抗減少曲線を示す場合、析出過程を 2 つに大別して扱うだけにとどめる。

引張性質と比抵抗減少との関係を検討するため、Fig. 2 と Fig. 3 とを比較して、抗張力と比抵抗減少との関係を示したのが Fig. 4 である。なお Fig. 2 で伸びが著しく小さい時効条件では脆性破断のため時効硬度に

相当する抗張力が得られない場合があるので、2%以上の全伸びが得られる時効条件のみを Fig. 4 にプロットした。

Fig. 4 において、一定の比抵抗減少に対応する抗張力は、時効温度を高くするほど低減するが $-22 \sim -26 \mu\Omega\text{-cm}$ 範囲の比抵抗減少で抗張力が最大に達し、約 $-26 \mu\Omega\text{-cm}$ をこえると軟化する傾向になる。既に指摘したように、475°C 時効では比抵抗が 2 段階に減少し、約 $-22 \sim -26 \mu\Omega\text{-cm}$ の範囲で第 1 段階の比抵抗減少が終了に達するので、第 1 段階の比抵抗減少が終了する付近で抗張力が最大に達するとみてよい。500°C 以上の等温時効で比抵抗が 2 段階に減少するかどうか明らかでないが、最終的な比抵抗減少の約 65~75% 範囲で抗張力が最大に達する。マルエージ鋼において抗張力が低減する段階で逆変態 γ 相が生成するとされる場合が多いが、逆変態で γ 相が生成すると比抵抗が増加するので¹¹⁾¹²⁾、Fig. 4 の 500~575°C 時効で認められる軟化は、逆変態で γ 相が生成する以前から軟化を開始することを示すとしてよい。なお 1 mm/min の引張り伸びが小さい値から急に増加し最大に達するまでの期間は、比抵抗減少曲線の上で析出過程の変化を示唆するような明瞭な形状の変化が認められない。

Fig. 5 は、475°C 時効試料を引張速度を変えて引張った結果である。短時間時効試料の伸びは引張速度で顕著に変化し、引張速度をおそくすると伸びが低減するが、500 min 以上時効した試料では 0.005~1 mm/min 範囲の引張速度でほぼ一定の伸びを示すようになる。なお 500 min より短時間の時効試料を 0.005~0.1 mm/min で引張ったときの平均抗張力が 1 mm/min の場合の平均抗張力より小さい場合があるのは、低速引張りで早期脆性破断をおこす試料が含まれるためである。

引張試験における変形曲線の例を Fig. 6 に示す。(a)

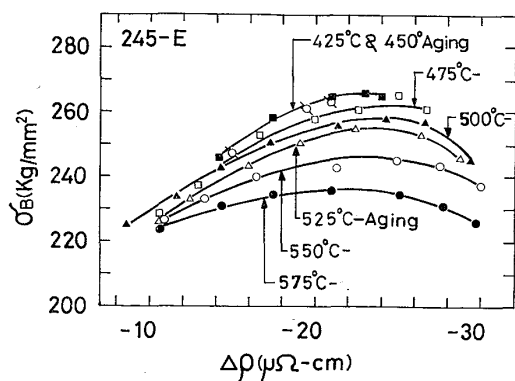


Fig. 4. Tensile strength vs. resistivity decrease of the 245-E maraging steel.

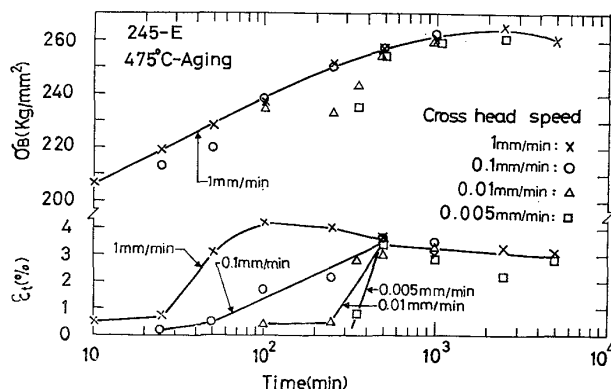


Fig. 5. Effect of the cross-head speed on the tensile properties of the 245-E maraging steel aged at 475°C for various times.

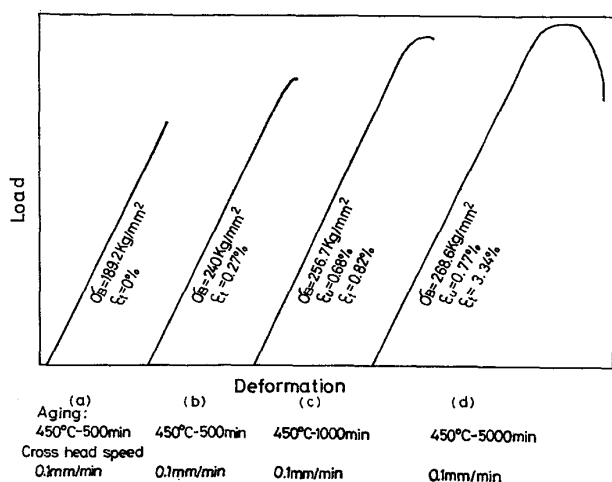


Fig. 6. Typical load-deformation curves of the 245-E maraging steel aged at 450°C for various times.

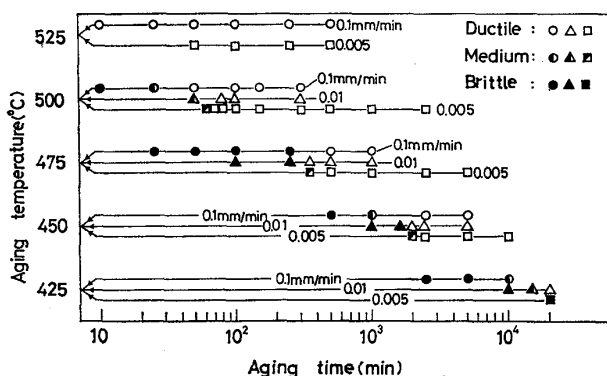


Fig. 7. Effect of the cross-head speed on the tensile elongation of the 245-E maraging steel.

は早期脆性破断, (b)は均一伸びの途中から破断する例, (c)は均一伸びの他に少量の局部伸びをとまなう場合, (d)は均一伸びと局部伸びをとまなう Ductile 破断である. 一定の引張速度で同一時効条件の試験片3本を引張り, そのうち最低の延性を示す試験片の変形曲線が (a)あるいは (b)の場合, その時効条件を Brittle, (c)の場合に Medium と評価し, 0.005~0.1 mm/min の範囲で引張試験を行なった結果をまとめたのが Fig. 7である.

Fig. 7の 0.005 mm/min の引張りにおいて, Medium から Ductile に移る時効時間については, さらに3本の引張試験を追加して確認したので, 500°C時効で60~70min, 475°C時効で350~500min, 450°C時効では2000~2500 minの範囲で低速引張りにおける延性の低減はなくなるとみてよい. これらの時効時間, および425°Cでは 2×10^4 min時効しても, 低速引張りでも

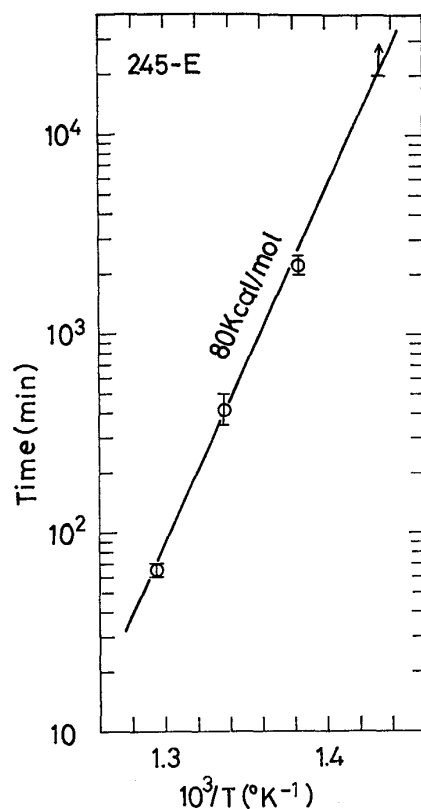


Fig. 8. Arrhenius plot of the time transformed from medium fracture to ductile fracture.

延性が低減することを考慮して Arrhenius プロットを作り, 直線の勾配を計算したのが Fig. 8で, 約80 kcal/molになる. この値は, 置換型溶質原子の移動を含む微視的構造の変化が関与していることを示唆しているが, 450°C~500°C間の時効で Medium から Ductile に移る時間の範囲で比抵抗減少曲線の上で析出過程の変化を示唆するような明瞭な形状の変化は認められない. なお時効温度が高いほど Medium→Ductile 移行に対応する比抵抗減少の値が小さくなる点も注目される.

なお破面は, 475°C-250min 時効試料を1mm/min および0.01 mm/min で引張った場合について, 走査型電顕で検討した. この時効条件では, Fig. 5から明らかのように, 1 mm/min の引張りで Ductile, 0.01 mm/min では Brittle な破断である. 結果はすでに報告^{6,7)}されているとおりなので破面写真を省略するが, 1 mm/min の Ductile 破断の場合 Dimple, Brittle な破断を示す0.01 mm/min の場合には旧オーステナイト相の粒界破壊領域 (オーステナイト粒が粗大なときには粒内の擬劈開破壊に変化するという^{6,7)}) が顕著に破面にあらわれる. 以上のように, 低速引張りで粒界破壊を示す特徴的な破面を示すことから, 水素によるおくれ破壊が注

目されている²⁾⁶⁾⁷⁾。ただ試料の水素量を低減するとみられる処理を行なつても、時効条件が不適当な場合、低速引張りで脆性破断するのを除去するのは困難である。例えば本実験の方法 (Ar 中溶体化→水中焼入、塩浴中時効) で 450°C-500 min 時効した試料を、さらに水素を低減する目的で 1×10^{-5} mmHg の真空中 200°~300°C の範囲で 6 h 加熱した試験片、あるいは 1×10^{-5} mmHg 程度の真空中で溶体化→冷却→450°C-500 min 時効した試験片などを直ちに 0.01 mm/min で引張つたが、いずれも Brittle な破断であつた。すなわち試料の単純な脱水素処理の効果などは認められず、Fig. 8 からも推定されるように、時効条件 (試料の微視的構造) が支配的であると考えられる。しかし脱水素処理後になお残留する水素が関係するとすれば、水素と微視的構造との関係など、低速引張りにおける脆性破壊の本質的な機構の解明が今後に残された問題である。

3.2 210 kg/mm² 級マルエージ鋼：時効による引張性質の変化および比抵抗減少

1 mm/min の引張試験結果 および 液体窒素温度における比抵抗減少を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。210 kg/mm² 級マルエージ鋼の場合、400°C 以上で時効し

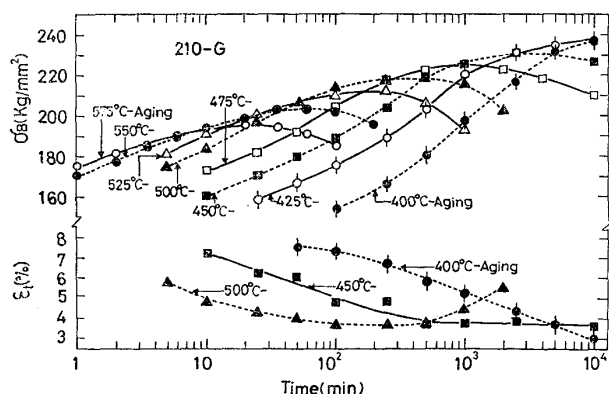


Fig. 9. Tensile properties of the 210-G maraging steel after isothermal aging.

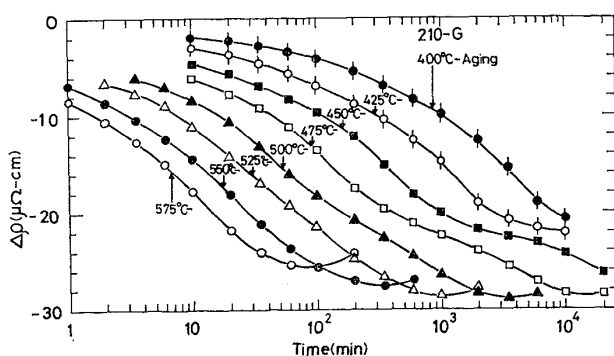


Fig. 10. Resistivity change in isothermal aging of the 210-G maraging steel.

た試料を 1 mm/min で引張る限りでは、245 kg/mm² 級マルエージ鋼のように、比較的初期の時効段階で全伸びが小さいという特徴的な点は認められなかつた。なお、Fig. 10 で、比抵抗が 2 段階に減少するとみられる時効曲線が、450°~500°C 間の時効で得られるが 525°C 以上の時効では十分明らかでない。

Fig. 11 に比抵抗減少と抗張力との関係を示すが、500°C 以下の時効では第 1 段階の比抵抗減少が終了する付近で抗張力が最大になり、第 2 段階の比抵抗減少がすすむと抗張力が減少する。なお 525°~575°C 間の時効では最終的な比抵抗減少の約 80% 付近で抗張力が最大に達する。すでに 245 kg/mm² 級マルエージ鋼でも指摘したが、210 kg/mm² 級マルエージ鋼の場合も逆変態によつて γ 相が生成する以前から軟化を開始する。

引張速度と延性との関係は、400°, 425°および450°C

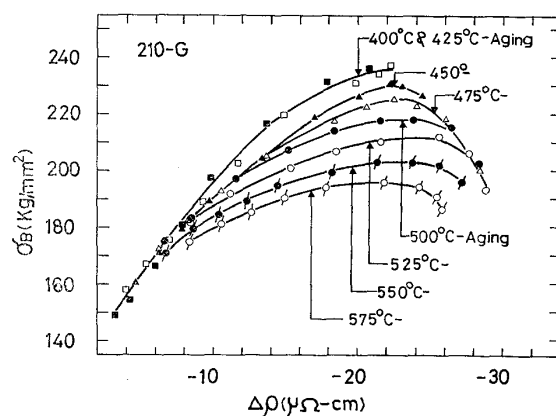


Fig. 11. Tensile strength vs. resistivity decrease of the 210-G maraging steel.

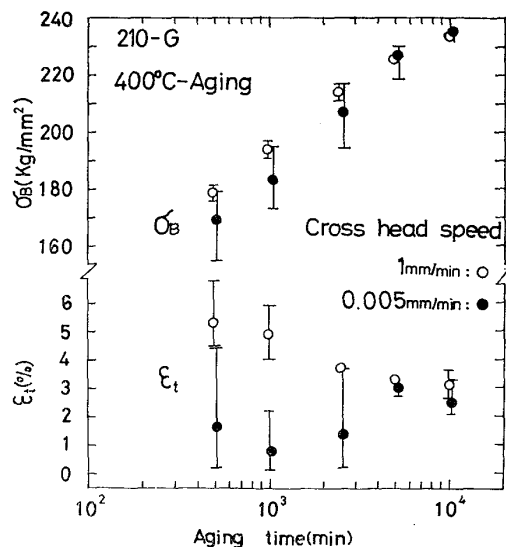


Fig. 12. Tensile strength vs. resistivity decrease of the 210-G maraging steel.

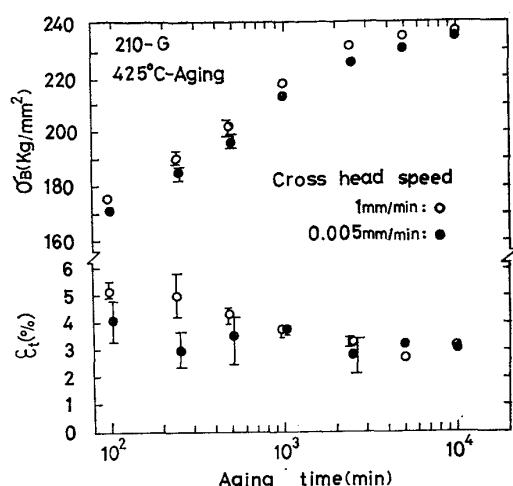


Fig. 13. Effect of the cross-head speed on the tensile properties of the 210-G maraging steel aged at 400°C for various times.

で時効した試料について検討した。すなわち 1 mm/min と 0.005 mm/min の引張速度で同一時効条件の試験片7本を引張り、抗張力と延性を比較した。400°C および 425°C の時効試料で得られた結果を Fig. 12 および Fig. 13 に示す。450°C 時効の場合 50 min 以上時効した試料を検討したが、引張速度の影響がみられなかつたので結果を省略した。Fig. 12 において、400°C、2500 min までの場合、0.005 mm/min の引張りにおける延性は明らかに 1 mm/min の場合に比較して小さく、破面にも γ 相の粒界に沿う粒界破壊の領域があらわれる。しかし $5 \times 10^3 \sim 10^4$ min 時効した試料では、引張速度の影響がみられなくなるとともに、抗張力と伸びのバラツキも減少する。Fig. 13 の 425°C 時効試料の場合、0.005 mm/min の引張でも伸びが大きく、400°C 時効のように、引張速度の影響は明らかでない。しかし $10^2 \sim 5 \times 10^2$ min 間の時効試料を 0.005 mm/min で引張つた場合の延性は 1 mm/min の引張りにおける伸びより小さく、 10^3 min 以上の時効で引張速度の影響がなくなるとするのが妥当なようである。なお、210-G において、延性が引張速度の影響をうけなくなる時効時間は、第1段の比抵抗減少過程の範囲に含まれていて、その時点で時効組織の微視的变化があるかどうか十分明らかでない。

210 kg/mm² 級および 245 kg/mm² 級のいずれにおいても、低速引張りで脆化するのはいくつかの低温の短時間時効で、最高強度に達する以前の段階であらわれ、時効時間を延長して強度を増加するとかえって除去される。したがって強度レベルが増加するために延性が単純に低減する現象とは異なる。すでに 245 kg/mm² 級マルエ

ージ鋼で指摘したように、脆性の出現に対しては時効条件すなわち時効組織が重要な影響を及ぼす因子の1つである。210 kg/mm² 級マルエージ鋼において、低速引張りで脆化する時効条件が 245 kg/mm² 級マルエージ鋼に比較してかなり局限されるのは、245 kg/mm² 級との時効組織の差すなわち主として化学組成の差によるとするのが妥当と考えられる。既報¹⁰⁾の 14Ni-(10~15)Co-7Mo および 14Ni-(7.5~10)Co-10Mo マルエージ鋼の研究において、Co 含有量を高くすると低速引張りで脆化する時効領域が拡張されることを指摘した。Ti の影響については系統的研究を行なっていないが、低速引張りで脆化する時効条件に対しては、Co および Ti の影響に注目する必要があると考えられる。

4. 総 括

400°C~575°C 間の温度で時効した 245 kg/mm² 級および 210 kg/mm² 級マルエージ鋼の抗張力、比抵抗減少および延性に及ぼす歪速度の影響などを研究した結果を要約すると次のとおりである。

(1) 500°C 以下で比較的短時間時効した 245 kg/mm² 級マルエージ鋼の場合、引張速度によつて延性が顕著に変化し、高速引張りで伸びが大きく破面も Dimple であるが、低速引張りでは伸びが劣化するとともに旧 γ 相の粒界に沿う粒界破壊の領域が破面にあらわれる。

低速引張りで脆化するのはいくつかの温度で最高の強度に達する以前の時効段階の試料にみられる現象で、時効時間を延長して強度を増加すると除去される。450°C~500°C 間の時効において、0.005~1.0 mm/min の引張速度の範囲ではほぼ一定の延性を示すようになる時効時間と時効温度との Arrhenius プロットから求めた活性化エネルギーは約 80 kcal/mol で、低速引張りにおける脆性をさけるために時効条件が支配的に重要であることを明らかにした。

(2) 210 kg/mm² 級マルエージ鋼の場合、400°C および 425°C の短時間側時効試料の 0.005 mm/min の引張りにおいて、1 mm/min の引張りに比較して延性が低減する現象が認められた。しかしいずれの場合も、時効時間を延長して強度を増加すると低速引張りで延性が低減する現象はなくなる。

210 kg/mm² 級マルエージ鋼において、低速引張りで脆化する時効条件が 245 kg/mm² 級マルエージ鋼に比較してかなり局限されるのは、245 kg/mm² 級との時効組織の差すなわち主として化学組成の差によると考えられる。

(3) 245 kg/mm² 級マルエージ鋼の 475°C 以下および 210 kg/mm² 級マルエージ鋼の 500°C 以下の等温時効で、比抵抗が明らかに 2 段階に減少する析出曲線が得られる。抗張力が最高値を示すのは第 1 段階の比抵抗減少が終了に達する付近で、さらに長時間の時効で第 2 段階の比抵抗減少が進む過程で抗張力も低減する。なお引張速度にかかわらずほぼ一定の伸びが得られるようになる時効時間は第 1 段の比抵抗減少過程に含まれ、その時点で時効組織の微視的变化があるかどうか十分明らかでない。

以上の研究を行なうに当り、御支援をいただいた日立研究所、飯塚富雄部長に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) G. W. TUFFNELL and R. L. CAIRNS: Trans. ASM, 61 (1968), p. 798
- 2) C. S. CARTER: Met. Trans., 1 (1970), p. 1551

- 2 (1971), p. 1621
- 3) A. J. STAVROS and H. W. PAXTON: Met. Trans, 1 (1970), p. 3049
- 4) H. J. RACK and D. KALISH: Met. Trans., 2 (1971), p. 3011
- 5) 河部義邦, 金尾正雄, 中沢興三, 宗木政一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 269
- 6) 河部義邦, 中沢興三, 金尾正雄, 宗木政一: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1613
- 7) 河部義邦: 金属学会々報, 14 (1975), p. 768
- 8) D. T. PETERS and C. R. CUPP: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1420
- 9) D. T. PETERS: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1981
- 10) 添野 浩, 土屋正利: 金属学会誌, 投稿中
- 11) 添野 浩, 黒田哲郎: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1243: Trans. ISIJ, 10 (1970), p. 369
- 12) 添野 浩: 金属学会誌, 39 (1975), p. 528
- 13) 添野 浩, 土屋正利: 金属学会誌, 41 (1977), p. 647, 41 (1977), p. 756