

新日鐵基礎研 谷野 満、渡辺利光、森川博文  
製品研 金沢正午  
八幡技研 矢田 浩

## 1. 緒言

宇宙開発、海洋開発の要求に伴い、ここ約10年間における超高張力鋼の研究は大きく進展したが、一方その使用性能、すなわちその破壊靱性、溶接性、等に対する要求もますます高度化してきた。従来、代表的超高張力鋼として、マルエージング、HP9-4-25、AISI4340鋼等がよく知られているが、最近米国において降伏強度が120~130 kg/mm<sup>2</sup>級の10Ni-8Co鋼(基本成分10Ni-8Co-2Cr-1Mo-0.1C)が発表された。当社は1970年にこの鋼について技術導入し、以来各種の研究を行なった結果、破壊靱性、遅れ破壊特性、疲労特性、溶接性等が従来の超高張力鋼にくらべて勝れており、特に強度と靱性のバランスが極めて秀でていることが明らかになり<sup>1)</sup>、これにもとづいて実際の生産技術も確立した。本報告はこの鋼の強化機構を知るために強化析出物を同定し、強化によぼす合金元素の影響、靱性におよぼす熱処理条件とCrの影響を調べた結果について述べたものである。

## 2. 実験方法

2-1 大型試作鋼： 実用サイズで試作した10Ni-8Co鋼の化学組成および主な機械的性質を表. 1に示す。試作鋼は20 ton 電気炉で溶製後、不純物元素を低減するため消耗式真空アーク再溶解を2回行った。鋼塊はプレス鍛造後26 mmおよび50 mmまで熱間圧延した。熱処理条件は925°C×2 h WQ、830°C×2 h WQ、510°C×10 h WQである。焼入れを2回行ったのは合金元素の固溶とオーステナイト結晶粒の微細化を狙ったためである。

2-2 小型実験鋼： 強化機構等を調べるために行なった研究の供試鋼は20 kg真空溶解鋼であり、10Ni-8Co-2Cr-1Mo-0.1Cを中心に各添加元素量を変えた20数種の鋼を溶製した。これらの鋼塊を15 mm厚まで熱間圧延後熱処理した。機械的性質(引張試験、シャルピー試験)を調べるためのオーステナイト化条件は830°C×1 h WQであるが、強化機構(時効硬度におよぼす合金元素の影響、強化析出物の同定)を調べるためのオーステナイト化条件は1350°C×1 h WQである。その理由はオーステナイト化温度が異っても時効硬化挙動が同じであったためと、高温オーステナイト化によって未溶解炭化物を完全に溶解させ、しかもマルテンサイト葉を大きくすることによって析出物の同定を容易にするためである。強化機構等の解明は電子顕微鏡観察を主体にした。

## 3. 結果

### 3-1 大型試作鋼の強度と靱性

表. 1にみられるごとく10Ni-8Co鋼は26 mm厚材、50 mm厚材ともに130 kg/mm<sup>2</sup>の0.2%耐力と著しく勝れた切欠靱性値(2 mm Vノッチシャルピー吸収エネルギー)を有する。この値は図. 1に示すごとく同程度の強度レベルをもつ従来の超高張力鋼の3~7倍に達する。表. 1には合金系溶接棒を用いてTIG溶接した溶着金属および溶接継手部の機械的性質も併記した。溶着金属は溶接までも十分な強度と靱性を有する。また溶接ボンド部の靱性も良好である。また鋼板中にクラックなどの欠陥が存在していても応力下で急激に破壊が進行するか否かの目安となる破壊靱性値K<sub>Ic</sub>値は約700 kg√mm/mm<sup>2</sup>、海水中における破壊靱性値K<sub>Isc0</sub>は580 kg√mm/mm<sup>2</sup>であり、従来の超高張力鋼にくらべて高い。また溶接部のK<sub>Ic</sub>やK<sub>Isc0</sub>もそれ程低下しない。このように勝れた強度と靱性を示す10Ni-8

Co 鋼の強靱化機構を知る目的で 20 kg 真空溶解鋼を用いて検討した結果を以下に述べる。

表 1 10Ni-8Co試作鋼の化学組成と主な機械的性質

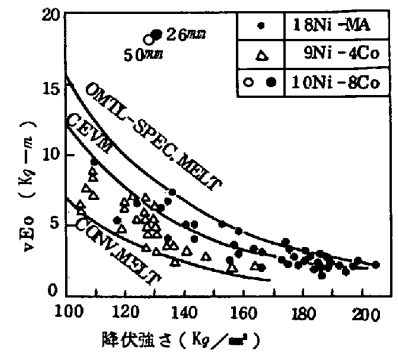
|      | C     | Ni   | Co   | Cr   | Mo   | Si   | Mn   | P     | S     | (Wt%) |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 50mm | 0.116 | 9.54 | 8.72 | 2.00 | 0.85 | 0.15 | 0.17 | 0.006 | 0.002 |       |
| 26mm | 0.129 | 9.72 | 8.40 | 1.92 | 0.85 | 0.17 | 0.19 | 0.006 | 0.002 |       |

|            |               | 0.2%PS<br>kg/mm <sup>2</sup> | UTS<br>kg/mm <sup>2</sup> | El.<br>% | RA<br>% | vE (kg-m) |       |       |
|------------|---------------|------------------------------|---------------------------|----------|---------|-----------|-------|-------|
|            |               |                              |                           |          |         | 0°C       | -18°C | -80°C |
| Base Metal | 50mm 1/2t     | 129.4                        | 137.5                     | 20.2     | 72.6    | 18.3      | 17.2  | 15.0  |
|            | 26mm 1/2t     | 130.8                        | 138.1                     | 20.4     | 72.6    | 18.4      | 17.2  | 12.9  |
| Weld Metal | As Welded     | 134.5                        | 146.5                     | 17.3     |         | 10.3      | 9.5   |       |
|            | 510°C×5h Aged | 136.8                        | 138.4                     | 16.5     |         | 9.7       | 8.6   |       |
| Weld Joint | As Welded     | 128.9                        | 136.0                     | 19.1     |         | 10.4      | 9.7   |       |
|            | 510°C×5h Aged | 127.9                        | 132.1                     | 16.6     |         | 11.8      | 11.3  |       |

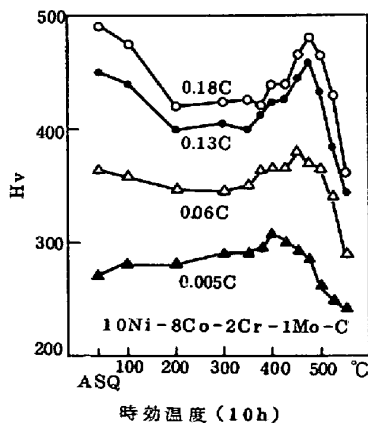
3-2 強化におよぼす合金元素の影響

図. 2~4 に 10Ni-8Co-2Cr-1Mo-0.1C を中心成分として C、Mo、Cr 量を変化させた場合の時効硬度曲線を示す。オーステナイト化条件は 1350°C×1h WQ であり、時効時間は 10h である。10Ni-8Co 鋼は顕著な二次硬化を示すが、後述するようにこれは Mo と Cr の複合炭化物 (Mo, Cr)<sub>2</sub>C の転位上析出によるためである。図. 2 で注目すべきことは 475°C 時効を中心とした M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> による大きな二次硬化の他に 400°C 時効を中心にしたサブピークが認められることである。この 400°C 付近の硬度ピークは C が無くても存在する。また Cr や Mo が無くても Ni と Co が共存すればこの硬度ピークは現われたので、基本的には Fe-Ni-Co 三元系の時効に伴うマトリクスの変化に起因すると考えられる。Mo を含まないと二次硬化は小さいが、1% 以上 Mo を添加してもほとんど強度は上昇しない (図. 3)。Cr は時効硬化挙動に興味ある効果を持つ。図. 4 に見られるように Cr 添加量の増加に伴い硬度が最高となる時効温度が低温側に移行すると共に最高硬度も高くなる。ただし 3% 以上添加しても (6% まで) その硬度曲線は 3% Cr 鋼と全く同じであった。

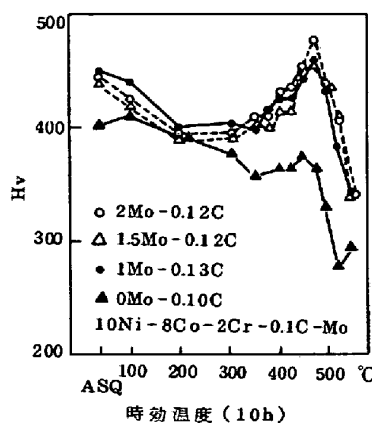
Ni や Co も強度に影響をおよぼし、特に Co の添加は強度を著しく高める。図. 5 は Cr、Mo、C をそれぞれ 2%、1%、0.11% と一定にして、Ni と Co の量を変化させた場合の最高時効硬度を示したものであ



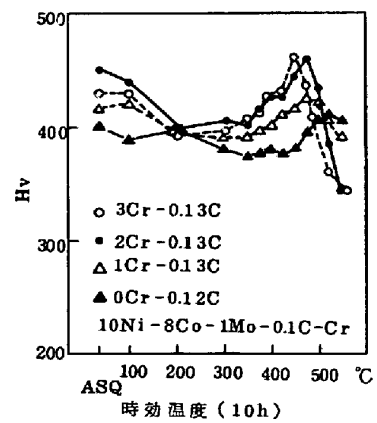
図・1 代表的な超高強度鋼の強度と靱性の関係



図・2 硬度におよぼすCの効果

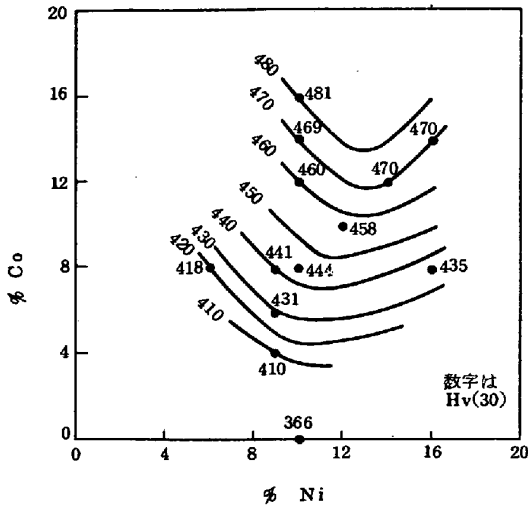


図・3 硬度におよぼすMoの効果

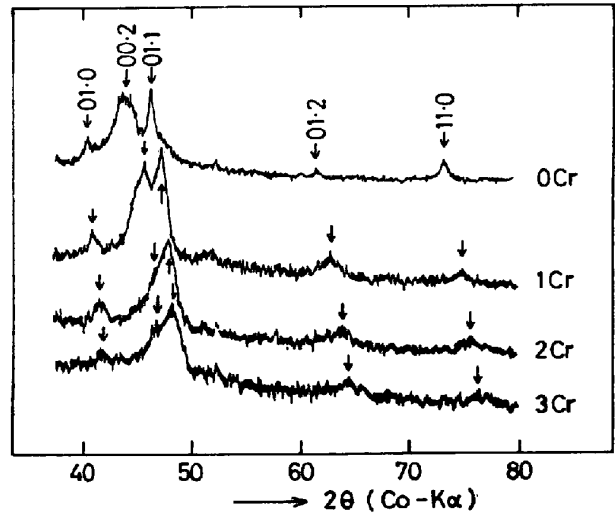


図・4 硬度におよぼすCrの効果

る。Coが時効硬度を高める効果はマルエージング鋼の場合と全く同じであるが、10Ni-8Co鋼は炭化物(Mo, Cr)<sub>3</sub>Cの析出硬化が主体であり、マルエージング鋼はMoの関与した金属間化合物の析出硬化である点が相違する。



図・5 最高時効硬度におよぼすNiとCoの効果 (2Cr-1Mo-0.11C-Ni-Co)

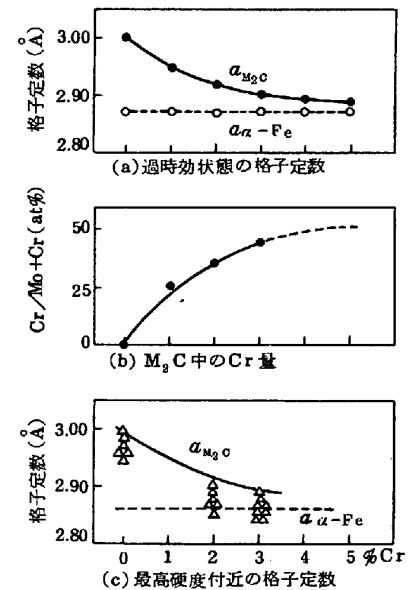


図・6 抽出残渣のX線回折図形

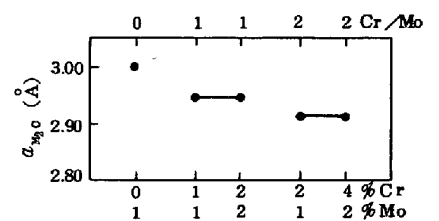
### 3-3 強化析出物について

10Ni-8Co鋼を時効すると最高硬度付近では転位上に微細な析出物が見られ、過時効状態ではマトリクス中に $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向に伸びた針状析出物が認められる。電子回折図形を解析した結果、針状析出物はM<sub>3</sub>Cと同定された。しかしM<sub>3</sub>Cの格子定数は鋼中Cr量の増加と共に小さくなる。図・6は過時効材を30Nリン酸で抽出した析出物のX線回折図形であり、図・7(a)はM<sub>3</sub>Cのa軸の長さ変化を鋼中Cr量に対して描いたものである。α-Feの格子定数の測定結果も併記したが、この差はα-Fe中におけるM<sub>3</sub>Cの優先成長方向( $[100]_\alpha$ )における両結晶のmisfitを示す。すなわち鋼中Cr量の増加と共に両結晶の整合度はよくなる。図・7(b)は抽出したM<sub>3</sub>C中のCr量を分析した結果であり、鋼中Cr量の増加と共にMo<sub>3</sub>C中に原子半径の小さいCrが固溶し、(Mo, Cr)<sub>3</sub>Cとなるために格子定数が小さくなることわかる。最高硬度付近では析出物の明瞭な回折斑点は現われず、ストリークが観察されたが、これを解析した結果やはりM<sub>3</sub>Cが転位上に析出していることが同定され、この格子定数も過時効材のそれと同じであった(図・7(c))。M<sub>3</sub>Cの格子定数は鋼中Crの絶対量で決まるものではなく、図・8に示すように鋼中のCr/Mo比によって決まる。

なお最高硬度付近において薄膜透過電子回折図形に析出物によるものとは異った、マトリクスの構造変化に起因すると考えられる規則正しい斑点(b.c.c.の $[112]$ 方向の斑点を6等分した位置)が認められ、時効温度を高くすると消失した。この原因の一つに置換型固溶原子のクラスター形成が考えられる。



図・7 M<sub>3</sub>Cの格子定数とM<sub>3</sub>C中Cr量の鋼中Cr依存性



図・8 M<sub>3</sub>C格子定数と鋼中のCr/Mo比の関係

3-4 靱性におよぼすCrの効果

鋼の靱性は一般に不純物量によって大きく影響されるが、10Ni-8Co鋼もS量を低くすると靱性は向上する。さらにこの鋼はCrの存在によって靱性が改善され、図・9に示すように低Sおよび高S鋼とも鋼中のCr/Mo比の増加によって靱性は良くなっている。

Crを含まない場合は写真・1に示すように時効すると旧オーステナイト粒界に沿って粗大なセメンタイトが析出し、衝撃破面は旧オーステナイト粒を単位とした延性粒界破面が多数見られる。一方Crを含む鋼にはこのような粗大セメンタイトは認められず、破面も旧オーステナイト粒とは関係のないdimple破面である。このように10Ni-8Co鋼におけるCrの靱性におよぼす効果は、オーステナイト粒界への粗大セメンタイトの析出を抑制する効果と、 $M_2C$ と $\alpha$ -Feの整合度を良くすることによる効果の両面があると考えられる。

3-5 高温溶体化による靱性の改善

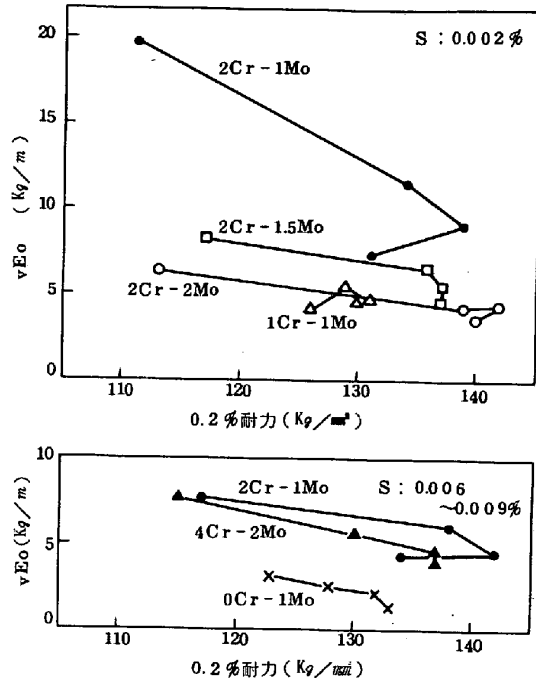
10Ni-8Co鋼は1200°C以上に高温加熱すると通常の焼入れ焼もどし材にくらべて靱性が著しく向上する。これは一般の鋼材と全く逆の特異な現象である。組織的には1100°C以下の加熱では未溶解の粗大炭化物(Fe, Mo)<sub>3</sub>Cが見られるが、1200°C以上の加熱で完全に溶解している。この炭化物の溶解挙動はFe-Mo-C状態図とほぼ対応しており、C: 0.08~0.16%、Mo: 0.5~2.5%の範囲で高温溶体化による靱性向上効果がみられる。

4. 結論

10Ni-8Co鋼は主として $M_2C$ の析出によって強化され、 $M_2C$ による析出強化はCoの存在で著しく助長される。 $M_2C$ の析出に伴う顕著な二次硬化に先立ちマトリクス $\alpha$ -Feの構造変化によると考えられる強化が起る。Crの添加は $M_2C$ の析出強化温度域を低温側に移行させ、二つの強化作用が重畳して高強度が得られると考えられる。またこの鋼の靱性はCrの存在によって向上する。Crはオーステナイト粒界での粗大セメンタイトの析出を抑制するとともに、強化析出物 $M_2C$ の格子定数を小さくし、 $\alpha$ -Feとの整合性を良くすることによって靱性を向上させると考えられる。

5. 参考文献

- 1) 鉄と鋼: 58 (1972), S559, S560, S561, S562, S563, S564, S150, S151, S254, 57 (1971), S552.



図・9 強度と靱性の関係におよぼすCr/Mo比の影響(10Ni-8Co-0.1C-Cr-Mo)

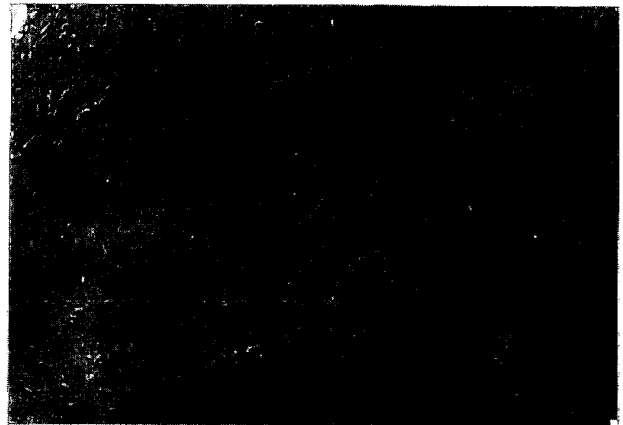


写真1 Cr無添加鋼の時効(525°C×10h)中に旧オーステナイト粒界に沿って析出した粗大セメンタイト