

論 文

UDC 669.14.018.295 : 669.15'24-194 : 539.412.016.3 : 621.785.371

18%Ni マルエージ鋼の引張性質に及ぼす溶体化温度の影響*

添 野 浩**・黒 田 哲 郎***

土 屋 正 利***・田 口 和 夫***

Effect of Solution Treatment Temperature on the Tensile Properties of 18%Ni Maraging Steels

Kô SOENO, Tetsurô KURODA,

Masatoshi TUCHIYA, and Kazuo TAGUCHI

Synopsis:

The effect of solution treatment temperature on the tensile properties of aged 210 kg/mm² and 245 kg/mm² grade 18% Ni maraging steels has been investigated.

To obtain fine austenite grains, solution treatment is carried out after cold rolling. Temperatures of solution treatment are 750°, 775°, 820°, and 850°C. Time of solution treatment is 1 hr. The strength of the maraging steels is increased as the solution treatment temperature is lowered. An improvement of notch toughness is observed after aging the fine grained maraging steels. However, the notch toughness of the 210 kg/mm² grade maraging steel tends to decrease remarkably with the solution treatment at 775° or 750°C. A decrease in the notch toughness of the 245 kg/mm² grade maraging steel is also observed in the solution treatment at 750°C. Because no undissolved precipitate remains even in the solution at 750°C for 1 hr, it is considered that the rapid decrease in notch toughness is related to the micro-segregation of solute atoms.

The temperature range of the γ -to- α_M transformation is lowered when the solution temperature is decreased. The lowering of the transformation temperature is considered to be caused by the micro-segregation of solute atoms and the strength increase in fine-grained austenite.

1. 結 言

前報¹⁾において、18 Ni マルエージ鋼の引張性質に及ぼすオーステナイト結晶粒度の影響を検討し、また冷間圧延後に時効して強化した材料の引張性質についても検討した。オーステナイト結晶粒を微細化すると、強度、絞り、切欠強度比、衝撃値などが増加するので、とくに延性の小さい 245 kg/mm² 級マルエージ鋼においてオーステナイト結晶粒の微細化が重要であることを指摘した。

オーステナイト結晶粒の微細化には、冷間加工した後溶体化する方法が有効で¹⁾、その際溶体化温度を低温にするほどオーステナイト結晶粒が微細化されるので、どこまで溶体化温度を低下できるかが問題になる。18%

Ni マルエージ鋼の溶体化温度は通例 1500°F (約 816°C) とされているが、溶体化温度をさらに低下させた場合の問題点については必ずしも明確にされていない。

本論文は、冷間加工した 210 kg/mm² 級および 245 kg/mm² 級マルエージ鋼を溶体化する方法において、溶体化温度を 750°C まで低下してオーステナイト結晶粒を著しく微細化し、時効後および冷間加工後に時効した試料の引張性質を検討した結果である。

2. 実 験 方 法

試料の組成を Table 1 に示す。いずれも厚さ約 10 mm の圧延板 (820°C 溶体化材) として購入した 210 kg/mm² 級および 245 kg/mm² 級マルエージ鋼である。上記の圧延板を 4 mm t に冷間圧延してから 950°C

* 昭和50年10月30日受付 (Received Oct. 30, 1975)

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

*** (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, 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	Other
210	210-C	18.36	9.28	5.17	0.85	0.10	0.004	0.01	0.02	0.003	0.004	N 0.004
245	245-C	17.54	12.60	4.13	1.66	0.12	0.006	0.07	0.01	0.004	0.006	N 0.005

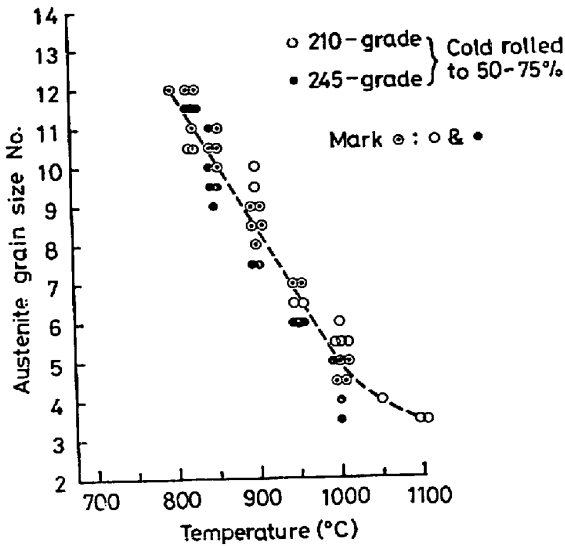


Fig. 1. Austenite grain size No. vs. solution treatment temperature of 18% Ni maraging steels, cold rolled to 50~75% reduction in thickness. Solution treatment: 1hr.

1hr 溶体化し、改めて 75% 冷間圧延してオーステナイト結晶粒を変化させ、所定の時効 (210 kg/mm² 級鋼の場合は 480°C, 5hr, 245 kg/mm² 級鋼では 500°C, 5hr である) 後に引張試験を行なつて強度および切欠強度比などに及ぼす溶体化温度の影響を検討した。

冷間加工後に溶体化する方法でオーステナイト結晶粒を微細化できることを前報¹⁾に述べたが*, Fig. 1¹⁾から推定されるように溶体化温度を通常の 820°C より低温にするとオーステナイト結晶粒が一層微細化される。しかし正確な粒度測定が困難であつたため、本報では溶体化温度を表示してオーステナイト結晶粒度を定性的に評価した。

参考のために、2.5°C/min で加熱したときの熱膨張曲線を Fig. 2 に示すが、A_s 点は 210-C が約 600°C, 245-C が約 640°C で、A_f 点は 210-C 約 740°C, 245-C 約 760°C である。

* 前報¹⁾で指摘したように、加工度 25~90% の範囲においては、オーステナイト結晶粒度は加工度にほとんど依存しない。

Fig. 3 に引張試験片を示す。溶体化後においても圧延板の方向性が、なお残存するので、引張試験片の長手方向を圧延方向 (R.D.) および直角方向 (T.D.) に一致させ、それぞれの方向の平滑引張強さ (T.S.) および切欠引張強さ (N.T.S.) を測定した。

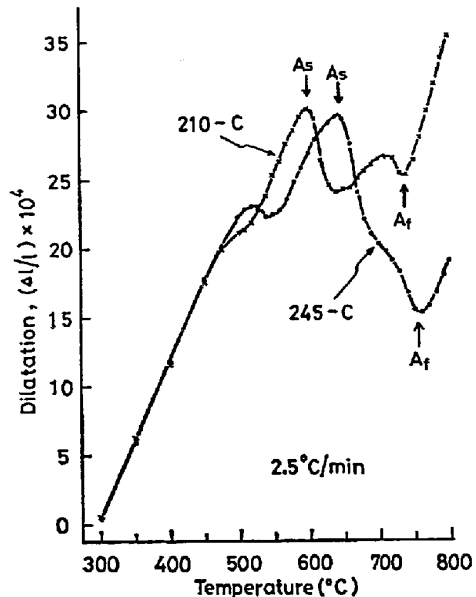
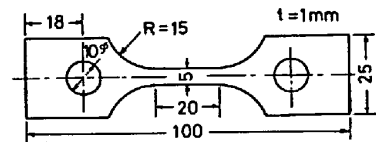


Fig. 2. Dilatation curves of the maraging steels, solution treated at 1000°C for 1hr and quenched.

(a) Smooth tensile test specimen (NASA type)



(b) Notched tensile test specimen (NASA type)

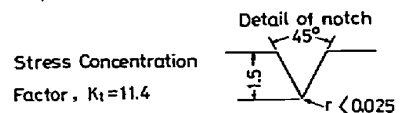
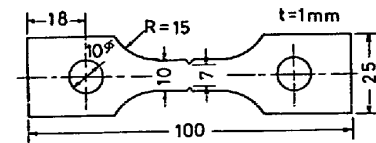


Fig. 3. Tensile test specimen.

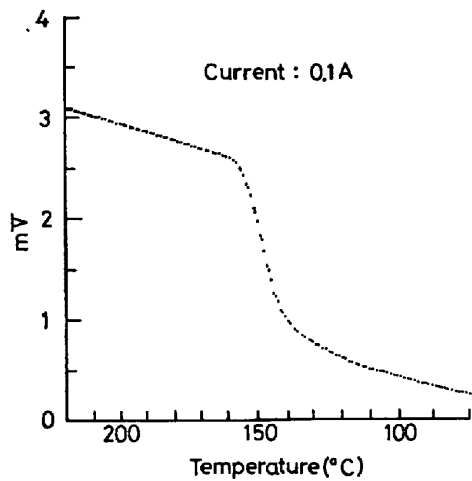


Fig. 4. Resistivity change in the martensitic γ to α_M transformation of the 210-C maraging steel.

溶体化温度をかえた試料について、マルテンサイト変態 ($\gamma \rightarrow \alpha_M$) にもなう電気抵抗の変化を測定した。溶体化温度から約 400°C まで試料を急冷し、その温度から $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却しながら電気抵抗を測定した。用いた装置は真空理工社製の電気抵抗測定装置（電位差計方式）で、記録した結果の例を Fig. 4 に示す。一部の試料については 0°C （氷水中）における電気抵抗の変化を測定して、Maraging 過程における析出を検討したが、これにはポテンシオメータを用いた。なお電気抵抗の測定にはいずれの場合も $0.7\text{ mm } \phi$ の針金を用いた。

3. 実験結果および検討

実験方法で述べたように、75%冷間圧延して 1 mm t にした試料を $750^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ の間の温度で、それぞれ 1 hr 溶体化して水冷し（これによつてオーステナイト結晶粒が Fig. 1 のように微細化されていることは確認して

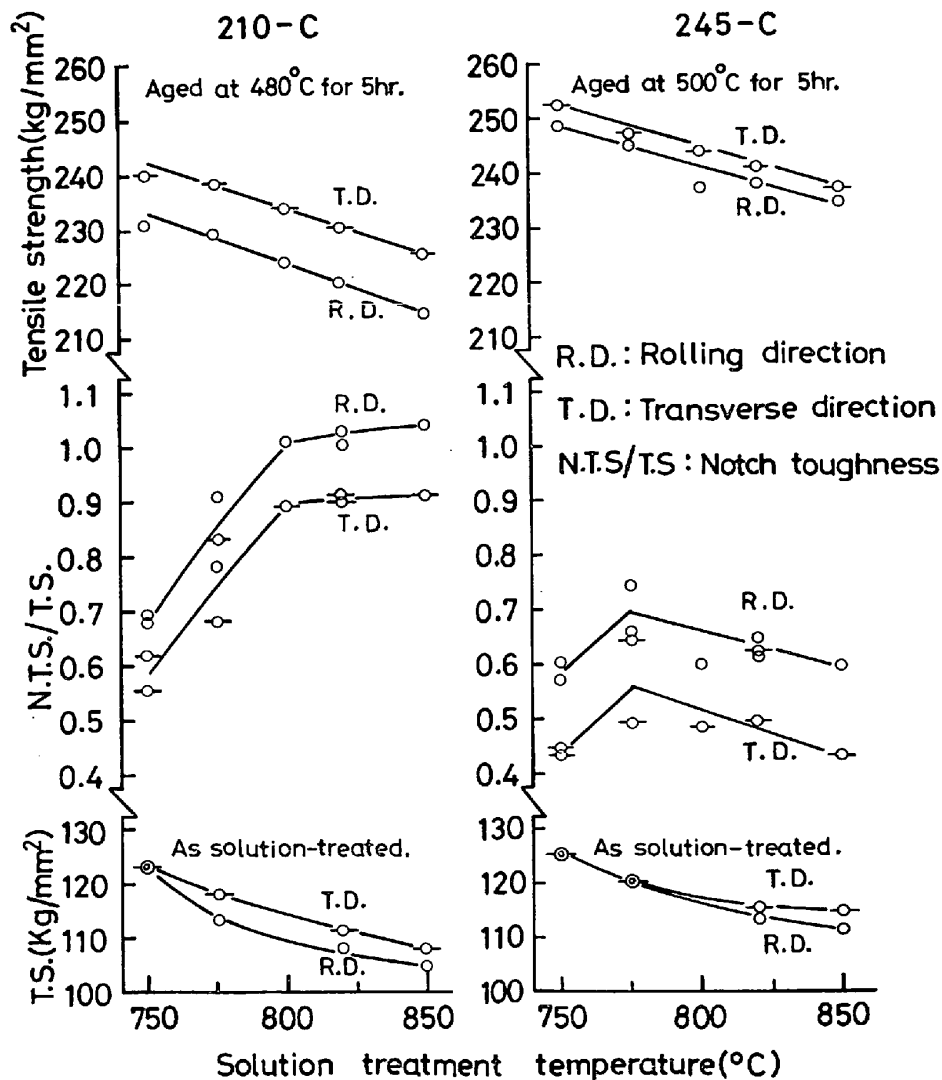


Fig. 5. Tensile properties of the 210-C and 245-C maraging steels as a function of solution treatment temperature.

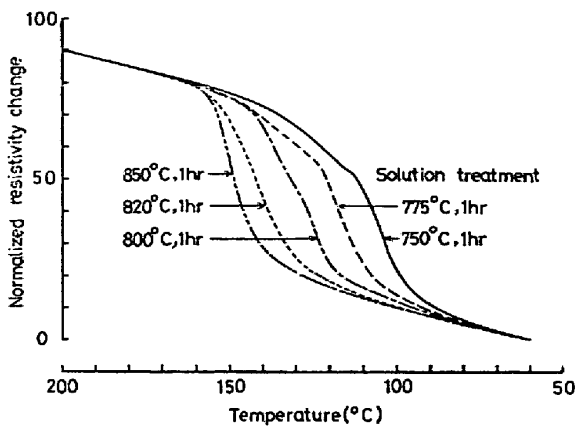


Fig. 6. Resistivity change in the martensitic γ to α_M transformation. 210-C maraging steel.

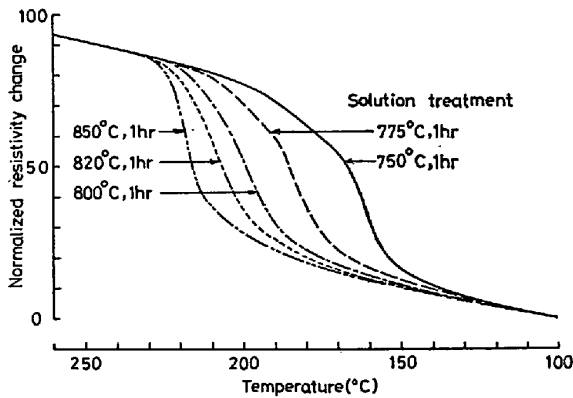


Fig. 7. Resistivity change in the martensitic γ to α_M transformation. 245-C maraging steel.

ある) 時効前および時効後の引張強さ (T.S.), 切欠強度比 (N.T.S./T.S) などを測定した結果を Fig. 5 に示す. 圧延板の方向性が溶体化処理後においても残存していて, 圧延方向 (R.D.) と直角方向 (T.D.) とで強さが異なるが, いずれの方向においても溶体化温度を低下させてオーステナイト結晶粒を微細化すると, 時効前および時効後における平滑試験片の引張強度は増加する. しかし 245-C の場合は 750°C, 210-C では 775°C 以下の溶体化温度で, $K_I=11.4$ における切欠強度比が急に減少する傾向になる. なお, Fig. 5 の測定点は 3 本の試験片を引張った結果を平均した値で, 数個の測定点がある場合は同様な実験を繰返したことを意味する*.

$\gamma \rightarrow \alpha_M$ 変態にともなう電気抵抗変化を標準化して, $\gamma \rightarrow \alpha_M$ 変態におよぼす溶体化温度の影響を比較したのが Fig. 6 および Fig. 7 である. 210-C および 245-C い

* 後に示す Fig. 10~Fig. 13 中の測定点も, Fig. 5 の場合と同様, 3 本の試験片を引張った結果を平均した値である.

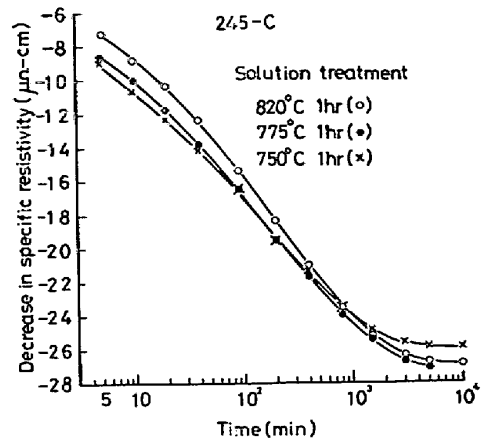


Fig. 8. Resistivity decrease at 0°C as a function of aging time at 500°C.

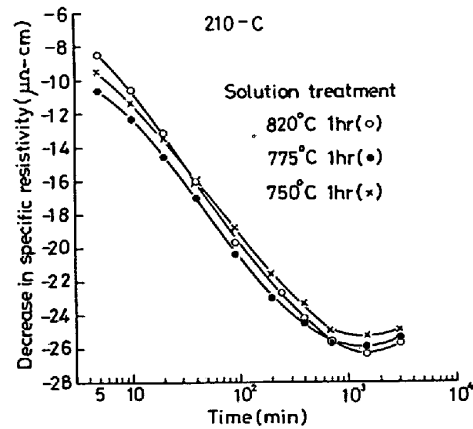


Fig. 9. Resistivity decrease at 0°C as a function of aging time at 500°C.

ずれにおいても, 溶体化温度を低下すると, $\gamma \rightarrow \alpha_M$ の温度区間が低温側に移動する. なお 850°C, 1hr 溶体化試料 (210-C, 245-C) と, 850°C, 1hr 溶体化後 750°C に冷却して 5hr 保持した試料 (210-C, 245-C) の $\gamma \rightarrow \alpha_M$ 変態における電気抵抗変化は一致することを確認している. すなわちいったん高温で溶体化した試料を 750°C に保持しても $\gamma \rightarrow \alpha_M$ の温度区間は変動しない.

溶体化温度が低い場合, オーステナイト粒が微細で, オーステナイト中の格子欠陥密度も高いことなどの理由で, オーステナイトの耐力が増加し, これが $\gamma \rightarrow \alpha_M$ の温度区間を低温側に移動させる⁷⁾ 原因の一つになると考えられる. 一方析出物がオーステナイトに固溶して均一な濃度になるまでに相当時間を要し²⁾, $\alpha_M \rightleftharpoons \gamma$ をくり返すと溶質原子濃度の不均一化が増加する³⁾⁴⁾ ことも $\gamma \rightarrow \alpha_M$ に影響を与えることが考えられる. すなわち本実験のように $\alpha_M \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha_M$ をくり返した範囲では, 溶質原子濃度の不均一の程度は小さく, また不均一分布の領域も

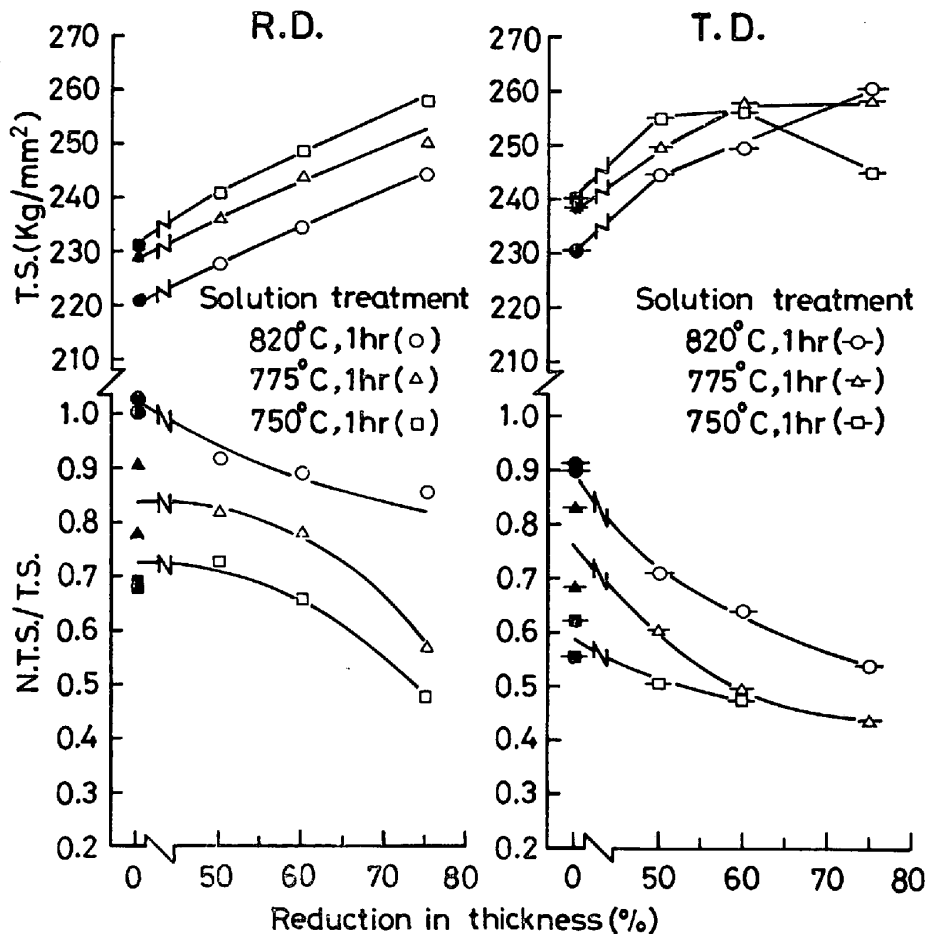


Fig. 10. Tensile properties of the 210-C maraging steel subjected to solution treatment at 750°, 775° or 820°C, cold rolling and aging at 480°C for 5hr.

後に指摘するように約 1μ 以下の微少領域であることなどのため、低濃度領域に相当する M_s 点の上昇はほとんど認められないが、 M_f 点が低温側に移動する傾向は予想される。

750°C, 1hr 溶体化試料を薄膜にして電子顕微鏡で観察したが、未溶解析出相の残留は認められなかった。なお Fig. 8 および Fig. 9 は、溶体化温度をかえた試料を 500°C で時効したときの 0°C における比抵抗変化である。溶体化温度を低下した試料に相当量の未溶解相が残留するなら、500°C 時効における析出速度が低減しなければならぬが、このような傾向は認められなかった。

溶体化温度を低下させると $K_t=11.4$ における N.T.S./T.S. が急に減少する原因は、溶体化温度についての以上の検討から単純に未溶解析出相の残留などを仮定して説明するのは困難なように思われる。旧オーステナイト粒界に TiC, TiN などが形成されていても時効後に材料が脆化することが指摘されているが⁵⁾⁶⁾、この考え方を本実験の結果に適用して説明するのも困難である。すなわち本実験においては、950°C, 1hr 溶体化した試料

を 75% 冷間圧延して再度 750°~850°C 間の温度で溶体化する方法をとっている。950°C の溶体化では、TiC, TiN などがオーステナイトに固溶する量が少ないこと⁶⁾ また 750°~850°C で再度溶体化する加熱過程でも TiC, TiN などが析出すると推定されるので、とくに溶体化温度が低い場合オーステナイト粒界に TiC, TiN などが形成されやすいとは考えにくい。溶体化温度が低いほど、溶質原子濃度の分布が不均一になると推定されること^{2)~4)} は既に指摘したとおりで、したがって時効後において析出相も不均一に分布していることが予想される。溶質原子濃度の不均一分布は、電子線の径を 1μ に絞った EPMA では検出できないので³⁾、個々の不均一分布の領域は小さいと推定されている³⁾。 $K_t=11.4$ における N.T.S./T.S. の減少は、高い強度領域と比較的弱い強度領域が微細に混合した金属組織に関連させて考察するのが妥当と考えられるが、詳しい機構はなお明らかでない。

なお N.T.S./T.S. が急に減少する傾向を示す溶体化温度が、210-C と 245C との間で異なっているが、これを単純に均質化の難易に対応させるのは適当でない。す

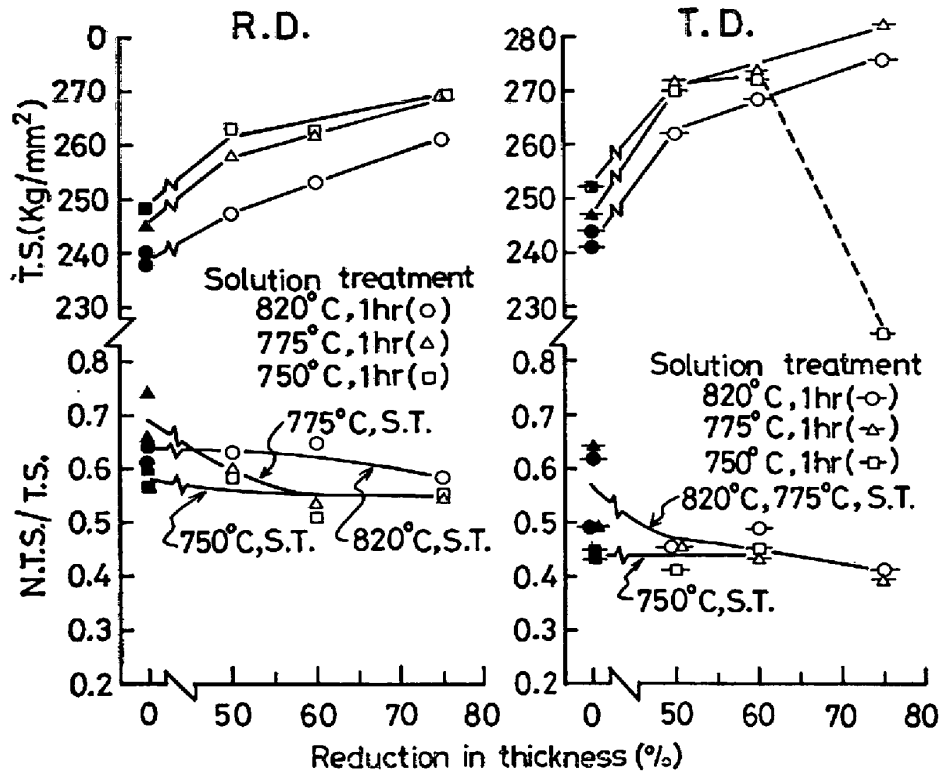


Fig. 11. Tensile properties of the 245-C maraging steel subjected to solution treatment at 750°, 775° or 820°C, cold rolling and aging at 500°C for 5hr.

なわち、実際に測定している N.T.S./T.S. は、オーステナイト粒の微細化による N.T.S./T.S. の増加傾向、不均質溶体化（溶質原子濃度の均一化が不十分であることを意味する）および強度増加による N.T.S./T.S. の減少傾向などの重畳した結果で、不均質溶体化の程度と単純な関係で結べないためである。さらに 245-C は Ti 含有量が高く、析出相も 210-C と同等とはいえないので、例えば N.T.S./T.S. とオーステナイト結晶粒度との関係を取りあげても、210-C と同等にならない可能性もある。

Fig. 10 および Fig. 11 は、溶体化温度をかえた試料を、それぞれ 75%、60% および 50% 冷間圧延(Marstraining) してから時効した場合の引張強さと切欠強度比である。Fig. 3 に示した 1 mm t の引張試験片を得るため、Marstraining を行なう場合、次のような方法で試験片を作った。すなわち 950°C, 1hr 溶体化した 10 mm t, 6 mm t および 5 mm t の素材を約 60% 冷間圧延して、それぞれ 4 mm t, 2.5 mm t および 2 mm t にし、これらの圧延板のそれぞれについて溶体化温度を 750°, 775°, 820°C にかえた。Marstraining において 4 mm t → 1 mm t (75%), 2.5 mm t → 1 mm t (60%), 2 mm t → 1 mm t (50%) に圧延してから時効し、引張試験を行なった。

Fig. 10 および Fig. 11 によると、75%以下の Mar-

straining の範囲においては、210-C および 245-C とも圧延方向の引張強さは加工度が高く、溶体化温度が低いほど大きい。直角方向の引張強さは溶体化温度を低下させて加工度を大きくした試料において減少する傾向がある。すなわち 210-C および 245-C とも、750°C で溶体化後 60% あるいは 75% Marstraining して時効した試料の直角方向の引張強さは、応力-歪曲線からみて、延性の劣化による低応力破断であると推定された。

Fig. 10 および Fig. 11 の結果を、平滑試験片の引張強度 (T.S.) と切欠強度比 (N.T.S./T.S.) との関係に書き改めたのが Fig. 12 および Fig. 13 である。同一強度 (T.S.) 水準における N.T.S./T.S. を比較すると、210C の場合溶体化温度を低下するほど N.T.S./T.S. が小さく、また 245-C の場合には 750°C 溶体化材の N.T.S./T.S. が最も小さい。210-C の溶体化温度を 775° あるいは 750°C に低下して強度を増加するより、820°C の溶体化材を Marstraining してから時効する方法で同一強度水準にする方が、 $K_t=11.4$ における N.T.S./T.S. が大きいことも注目される。なお 245-C においても、溶体化温度を 750°C に低下した試料より、775° あるいは 820°C 溶体化材を Marstraining と時効で同一強度水準にした試料の方が $K_t=11.4$ における N.T.S./T.S. が大きい。

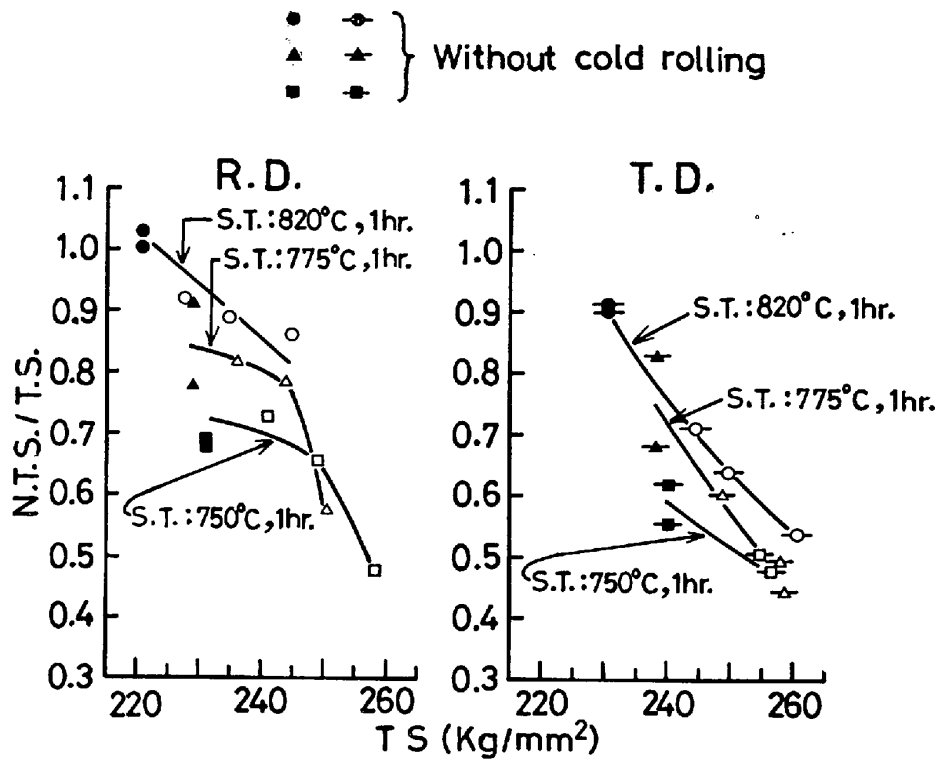


Fig. 12. N.T.S./T.S. vs. T.S. curves of the 210-C maraging steel after aging at 480°C for 5hr.

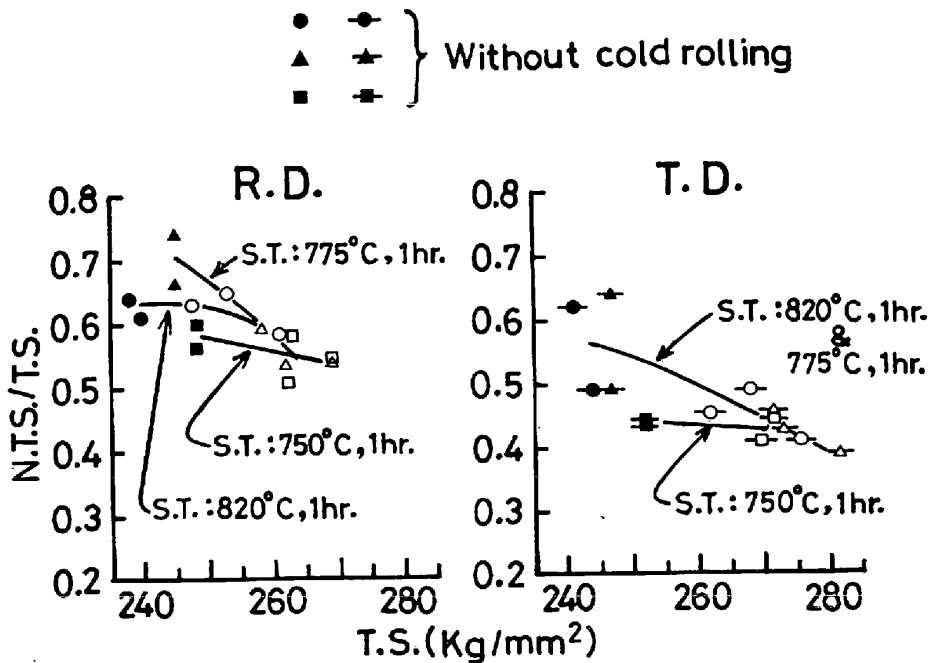


Fig. 13. N.T.S./TS. vs. T.S. curves of the 245-C maraging steel after aging at 500°C for 5hr.

4. 総 括

(1) 冷間加工後に溶体化する方法で、オーステナイト結晶粒を微細化することができる。冷間加工した 210 kg/mm² 級および 245 kg/mm² 級マルエージ鋼を、

850°, 820°, 800°, 775° および 750°C でそれぞれ 1hr 溶体化した場合、時効前および時効後における平滑試験片の引張強さは、溶体化温度を低温にするほど増加する。しかし、 $K_t=11.4$ における切欠強度比 (N.T.S./T.S.) は、210 kg/mm² 級マルエージ鋼の場合 775°C 以下、

245 kg/mm² 級マルエージ鋼では 750°C の溶体化において急に減少する傾向になる。

(2) 850°C から 750°C までの温度範囲で 1hr 溶体化する条件において、溶体化温度を低下するほど $\gamma \rightarrow \alpha_M$ 変態の温度区間は低温側に移動する。なお溶体化条件を 750°C, 1hr にしても未溶解析出相の残留は認められないが、溶質原子濃度の均質化は十分進行していないと推定される。

(3) 冷間加工した 210 kg/mm² 級マルエージ鋼を 775°C, 1hr あるいは 750°C, 1hr 溶体化し、オーステナイト結晶粒を微細化して時効後の強度を増加するより、820°C, 1hr の溶体化材を冷間加工後に時効して同一強度水準にする方が、 $K_t=11.4$ における切欠強度比は大きい。

冷間加工した 245 kg/mm² 級マルエージ鋼においても、750°C, 1hr 溶体化材を時効して強化するより、775°C, 1hr あるいは 820°C, 1hr 溶体化材を冷間加工後に時効して同一強度水準にする方が、 $K_t=11.4$ におけ

る切欠強度比が大きい。

本研究を行なうに当たり、御支援をいただいた日立研究所、飯塚富雄部長、佐々木良一博士に深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) 添野, 黒田, 土屋, 田口: 鉄と鋼, 62(1976) 2, p. 220
- 2) D. L. CORN and A. R. WAZZAN: JISI, (1968) June, p. 600
- 3) A. GOLDBERG: Trans. ASM, 61(1968), p. 26
- 4) S. D. ANTOLOVICH, A. SAXENA and G. R. CHANANI: Met. Trans., 5(1974), p. 623
- 5) A. J. BIRKLE, D. S. DABKOWSKI, J. P. PAULINA and L. F. PORTER: Trans. ASM, 58(1965), p. 285
- 6) W. C. JOHNSON and D. F. STEIN: Met. Trans., 5(1974), p. 549
- 7) O. A. ANKARA, A. S. SASTRI, and D. R. F. WEST: JISI, (1966) May, p. 509