

論 文

UDC 669.15'24'28'71'74'3-194.2 : 669.14.018.295 : 620.18 : 539.4

Cu と NiAl の複合析出硬化鋼の組織と靱性に関する研究*

矢 田 浩**・本 田 三津夫***

Study of the Microstructures and Toughness of Steels with Precipitation-Hardening Due to Cu and NiAl

Hiroshi YADA and Mitsu HONDA

Synopsis:

Age-hardening behavior, especially related to the influence of matrix microstructures, and the resulting changes of toughness, was investigated in low-carbon Ni-containing steels with the addition of Cu and Al. Main results are as follows:

- Age-hardening was most prominent when the matrix microstructure was bainitic.
- Precipitates that contribute to age-hardening was concluded to be NiAl and Cu. Globular NiAl under 100 Å in diameter precipitated at dense dislocations in bainite at peak hardness.
- In 0.15C-1.5Ni-0.5Mo steels, the amount of age-hardening increased, but the toughness was greatly impaired, with increase of the amount of Cu or Al.
- Age-hardening and corresponding change in toughness with the addition of Cu and Al were studied in various low-carbon bainitic steels containing Ni. Among these, low carbon 6Ni-4Cr-1.5Mo-Cu-Al steels maintained fairly good toughness up to the strength level of 200 kg/mm², as compared with maraging type of steels.

1. 緒 言

鉄鋼におけるセメンタイト以外の析出硬化の利用としては、Nb, V, Ti, Mo などの炭窒化物の析出が広く利用されている。しかし高炭素鋼以外では著しく大きい析出硬化を得ることは困難であるので、異種金属もしくは金属間化合物の利用が研究され、18% Ni マルエージ鋼を代表とする析出硬化鋼が近年実用化されていることは周知のごとくである。

マルエージ鋼はその製品としての特性がすぐれるばかりでなく、溶体化状態で比較的やわらかく加工が容易で、簡単な時効処理を行えば歪を生ぜずに硬化するので構造物などの製造性がすぐれるという特徴を有する。しかし合金元素を多量に含有するので著しく高価であるため用途は限定されている。

より低合金で有効な析出硬化が得られれば前述の析出硬化鋼の特徴をより広い範囲で利用できるであろう。このような試みとして Cu 添加鋼¹⁾²⁾、Ni と Al の添加鋼^{3)~5)}などが研究されている。これらの鋼ではその組成・冷却条件によつて当然異なる変態組織を示すが、その

基地組織と析出硬化特性との関連についてはほとんど研究されていない。マルエージ鋼では極低炭素の massive martensite 組織がどのような冷却速度でも得られ、その有する高密度の転位が析出となることが確認されているので⁶⁾、変態組織により析出挙動は当然異なるはずである。この点について明確にした研究が現在見当たらないのでまずこの点に重点を置いた研究を行なった。

次にこの種金属もしくは金属間化合物の析出硬化を利用する際に問題になる点として、析出硬化に伴う靱性劣化が大きいことがあげられる。これに対して本研究では上記変態組織の最適化および合金炭化物との複合析出による靱性向上効果を検討した。後者では時効処理で析出する Mo₂C が靱性の場合によつては向上させることが知られているので⁷⁾⁸⁾、Mo 添加鋼について検討を行なった。

2. 低炭素鋼の変態組織と析出硬化性

2.1 供試材および実験方法

基地鋼としては連続冷却で種々の変態組織を容易に得られるよう適当な焼入性を持つ低炭素 Ni-Mo 鋼を選ん

* 昭和 51 年 12 月 27 日受付 (Received Dec. 27, 1976)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku, Kitakyusyu 805)

*** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所技術研究室 (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of steels used in section 2.

		(wt.%)							
Mark	Aim	C	Si	Mn	Ni	Mo	Al	Cu	
A	Base Composition	0.17	0.22	0.81	1.50	0.52	0.51	1.45	
B	Effect of change in hardenability on age-hardening	0.07	0.26	1.04	1.42	0.48	0.57	1.42	
C		0.16	0.23	0.53	1.45	0.48	0.50	1.47	
D		0.16	0.25	1.05	1.50	0.49	0.53	1.48	
E		0.15	0.27	1.52	1.45	0.49	0.56	1.51	
F		0.16	0.23	2.01	1.50	0.52	0.56	1.49	
G		0.85	0.25	0.82	1.50	0.53	0.53	1.52	
H		0.32	0.26	3.15	1.56	0.52	0.57	1.48	
I		Effect of contents of age-hardening elements on age-hardening	Cu	0.14	0.26	0.82	1.54	0.51	0.51
J	0.14			0.21	0.88	1.55	0.51	0.53	1.05
K	0.14			0.22	0.81	1.51	0.51	0.54	1.89
L	Al		0.14	0.26	0.88	1.57	0.52	0.08	1.45
M			0.14	0.27	0.84	1.58	0.53	0.82	1.50
N			0.14	0.28	0.84	1.60	0.54	1.12	1.49
O	Si		0.14	0.59	0.83	1.59	0.52	0.52	1.50
P			0.14	1.08	0.81	1.55	0.52	0.51	1.50
Q			0.15	1.67	0.81	1.58	0.53	0.52	1.51

other impurities : P : 0.002~0.005%
S : 0.006~0.012%

だ*. Ni は Al の析出硬化性を顕著にするためにも必要な元素であり, また Mo は時効時に地相組織が焼戻されて軟化するのを抑制するために添加した. Table 1 に供試材の化学成分組成を示す. A は基地鋼に 0.5% Al, 1.5% Cu を添加したものでこれを基本成分系とした. B~H は時効硬化に寄与する Ni, Al, Cu を上と同一として, C, Mn 量を変化させて地相組織を変えることを意図したものである. I~Q は析出硬化元素としての Cu と Al を変化させて析出硬化性の変化を検討したもので, さらに他の可能性ある元素として Si についても検討した.

これら供試材は電解鉄などの高純度原料から小型真空溶解炉にて溶製し 7~10 kg の鋼塊とした. これらの鋼塊は熱間鍛造により 16 mm 径の丸棒とし, これを 50 mm 以上の必要な長さに切断して熱処理試料とした. 熱処理は 950°C 1 h の溶体化を行ない, その後水冷, 空冷, ボックス中徐冷 (50×50×250 mm の鉄箱中で冷却), 炉冷の 4 とおりの冷却を行なった. 基準試料で実測した丸棒中心部の 800~400°C の間の平均冷却速度はそれぞれ約 25, 1.7, 0.15, 0.025°C/s であった. 時効処理は 450~600°C で 0.5~10 h 保定し, その後空冷した.

硬度測定および組織観察は溶体化後の冷却の影響をできるだけ受けにくい部分の丸棒中心部について行なった. 引張試験片は JIS 4号相似の 8 mm 径, ゲージ長さ 28

mm のものを, 衝撃試験片は JIS 4号のものをそれぞれ丸棒中心部から採取した. 引張試験は室温で行ない 2 本の繰り返しを, 衝撃試験は 0°C で行ない 3 本の繰り返しをそれぞれ行ないその平均をとった.

電子顕微鏡観察は日立 HU11B 加速電圧 100 kV で行なった. 析出物の電解析出は HCl+ZnCl₂ のメタノール溶液で行ない, 抽出残渣は化学分析および X 線ディフラクトメーター (対陰極 Co, 30 kV) による同定を行なった.

2.2 実験結果

Fig. 1, 2 に代表的な組成の供試材のオーステナイト化後空冷材の等時および等温時効硬化曲線を示す. Cu を含有しない鋼 I を除きいずれも時効硬化性を示し, 硬化のピークはほぼ 500°C 3 h 時効である. 各硬化元素の時効硬化に対する寄与を見ると, Al は単独添加では時効硬化性は小さく, Cu は単独でもかなりの時効硬化性を示す. Cu と Al の複合添加ではそれぞれの時効硬化の和よりも高い時効硬化性を示し, 相乗効果があることを示唆している. Si は時効硬化性にほとんど寄与しないようで, この基地鋼では固溶硬化のみが表われていると考えられる.

なお Fig. 1, 2 に示した供試材はいずれも上部ベイナイトを主体とした組織であり, 鋼 I の曲線から 600°C 程度までほとんど焼戻し軟化を起していないと推定されるので上記の時効硬化量はほぼ析出強化に対応していると推定される.

Fig. 3 に Fig. 1 と同じ供試材についてオーステナイト化後の冷却速度を 4 とおりに変化させたときの冷却ま

Base composition : 0.15C-1.5Ni-0.5Mo-1.5Cu-0.5Al
Austenitizing : 950°C 1 hr air cool
Aging time : 3 hr (air cool)

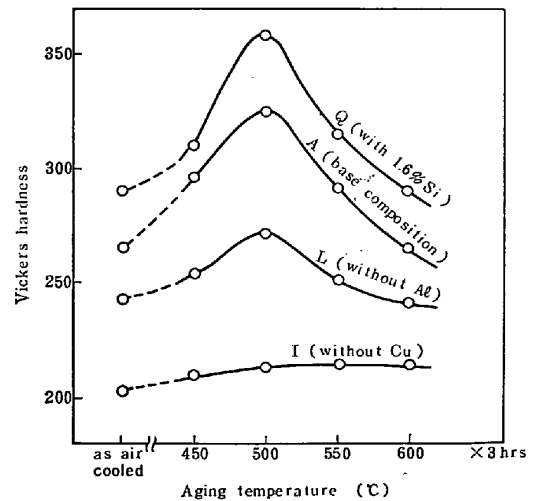


Fig. 1. Isochronal age-hardening curves of low-carbon Ni-Al-Cu (-Si) steels.

* 一様な各種変態組織を得るためには恒温変態が最も適しているが, 恒温保持で析出の可能性があるので採用しなかった.

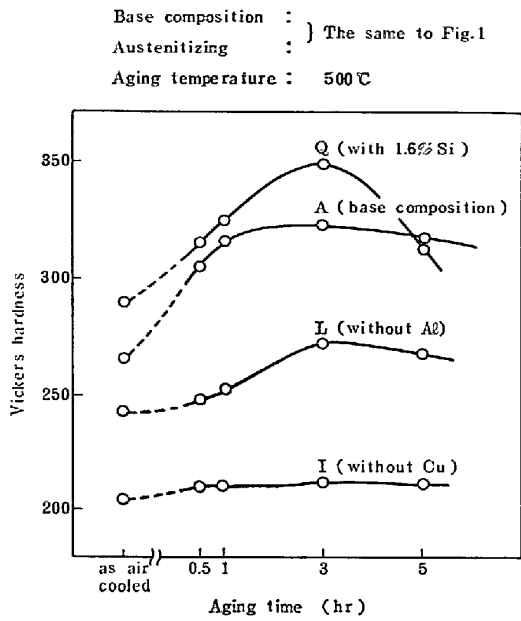


Fig. 2. Isothermal age-hardening curves of low carbon Ni-Al-Cu (-Si) steels.

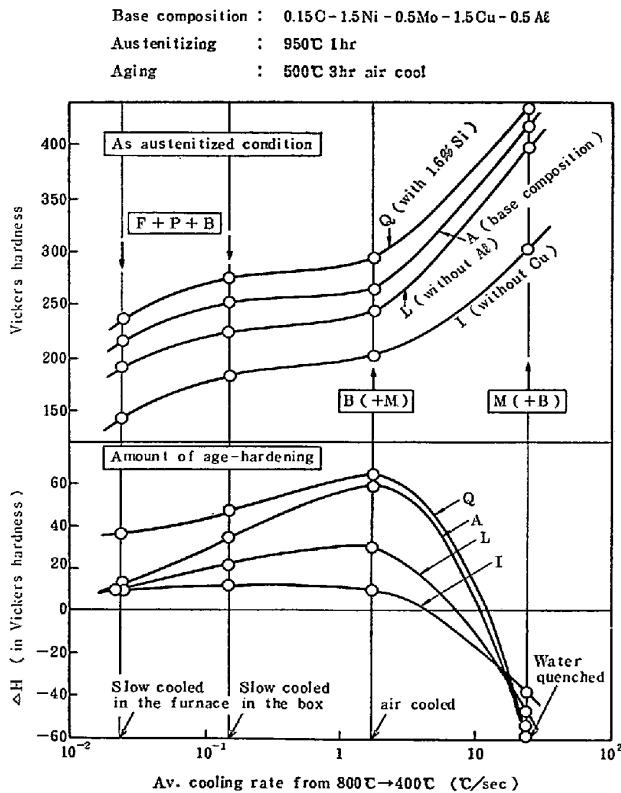


Fig. 3. Dependency of cooling rate after austenitizing on the hardness.

F : Ferrite, P : Pearlite, B : Bainite, M : Martensite
 $\Delta H = (\text{hardness after aging}) - (\text{hardness as austenitized})$

まの硬度と、これを 500°C 3h 時効した後の硬度変化 (ΔH) を示した。Photo. 1 に供試材Aの上の4とおりの冷却方法における光学組織を示す。水冷材のほぼ完全な焼入組織から空冷材の上部ベイナイトを主体とする組

織、さらに冷却速度が遅くなるとフェライト-パーライト組織の比率が多くなっている。冷却のままの硬度は当然これに対応して冷却速度の遅い程低くなっているが、時

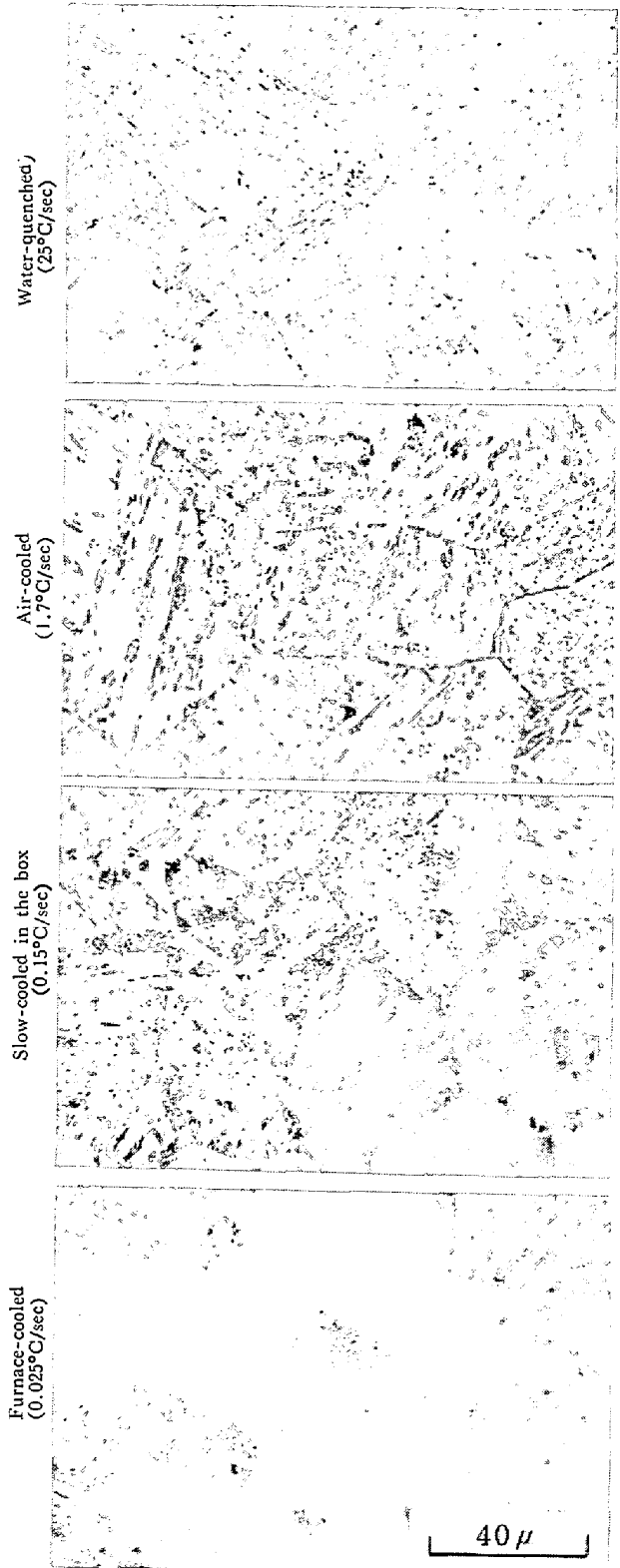


Photo. 1. Microstructures of 1.5Ni-0.5Mo-1.5Cu-0.5Al steel (A) as austenitized and cooled at different cooling rates.

効硬化量 ΔH は空冷の場合最も高い値を示し、地相組織と析出硬化との間に相関があることを示している。

なお水冷の場合 ΔH が負の値を示すのはマルテンサイトの軟化によるものであるが、それを差し引いたとき時効硬化の寄与があるかどうかはこの図から判断できない。しかし硬化元素の添加による ΔH の増加が認められないので、時効硬化はこの場合ほとんど寄与していないと思われる。

さらに地相組織と時効硬化との関係を明確にするため組織観察により大略の地相組織の比率を定め、これと時効硬化量 ΔH との関係を Fig. 4 に示した。この図で供試材としては 1.5 Ni-1.5 Mo-1.5 Cu-0.5 Al を基本成分として 0.15 C-0.8 Mn の基地鋼 A について Fig. 3 に示したように冷却速度を変化させた場合、および基地鋼から C, Mn 量を変えて変態特性 (焼入性) を変化させた供試材 B~H の空冷材を併せて示している。時効硬化性は冷却速度、化学成分の相違にかかわらず時効硬化元素量が一定の場合は地相組織中のベイナイトの比率によ

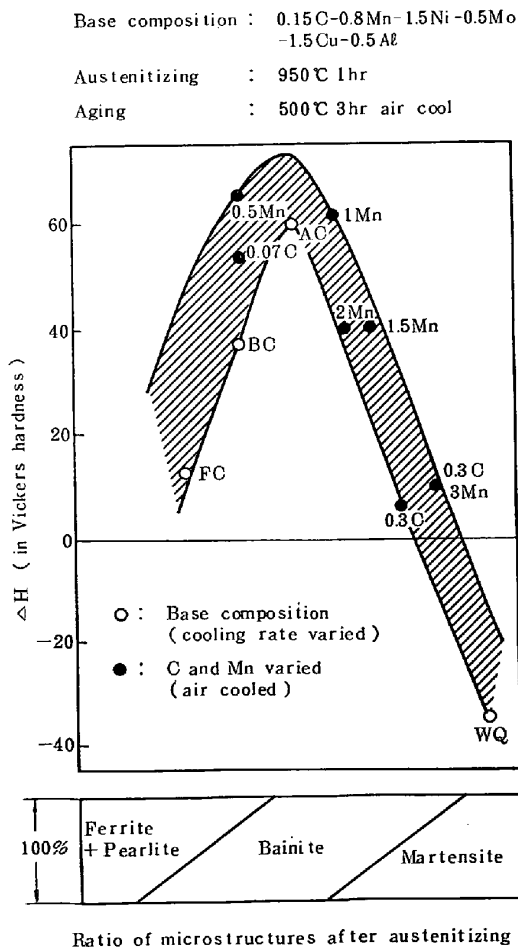


Fig. 4. Relation between microstructures and age-hardening in the steels containing 1.5Ni-0.5Al-1.5Cu with varied hardenability and cooling rate after austenitizing.

りほぼきまることがわかる。

以上で明らかにされた時効硬化の組織依存性について微細組織の観察を行なった。Photo. 2 に鋼 A のオーステナイト化後水冷、空冷、炉冷をそれぞれ行ない、その後 500°C で 3h の時効を行なった試料の微細組織を比較して示す。水冷-時効材ではマルテンサイトの焼戻しに伴う回復はまだ部分的で、地相は低炭素マルテンサイトの高い転位密度がほぼ保たれている。しかし板状セ

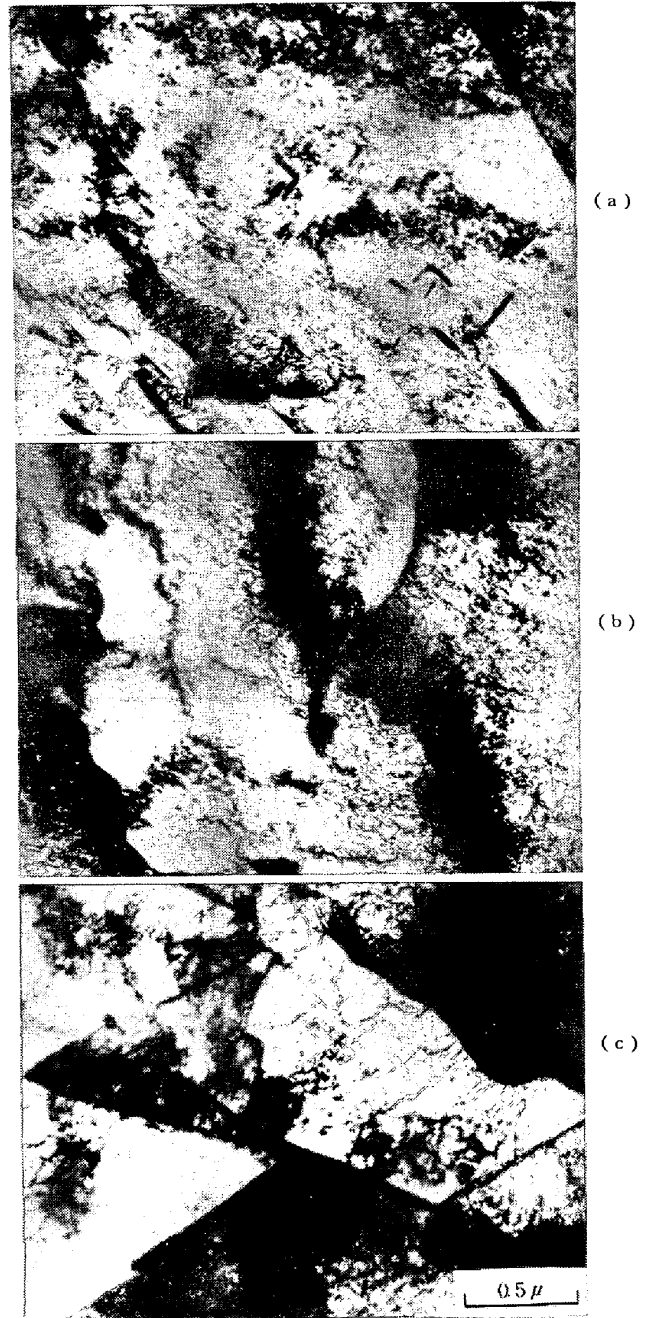


Photo. 2 Transmission electron micrographs of 1.5Ni-0.5Mo-1.5Cu-0.5Al steel (A) aged 3h at 500°C after austenitized and water-quenched (a), air-cooled (b) or furnace-cooled (c).

メントイト以上には析出強化に寄与するような微細析出物の存在は明確ではない。

空冷-時効材では上部ベイナイト組織は変態時の状態がほぼ保たれており、転位密度の高いフェライト層中に 100 Å 以下の微細な球状析出物が主として転位線上に観察される。

炉冷-時効材においても同様な微細析出物が存在するように見られるが明確ではなく、またフェライト中の転位密度が小さいため数も少ない。

以上のように硬化に寄与すると思われる微細析出物は

空冷-時効材に明瞭に数多く観察され、地相組織との対応ではベイナイト組織のフェライト中の高密度の転位が析出の核生成に大きく寄与しているようである。

この微細な析出状態では析出物の確認が十分行なえないので過時効領域の 550°C 時効材について析出状態の観察と電子線回折の同定を行なった1例を Photo. 3 に示す。Photo. 2 (b) に示した析出物が、100~200 Å 程度に成長し数もきわめて多くなっている。地相の転位密度は Photo. 2 (b) に比べやや減少しているようであり、析出物と転位との対応は必ずしもはつきりしていない。この析出物の観察される部分の制限視野回折像では、すでに報告されているように⁹⁾、ほぼ α -Fe の {100} の禁制反射の位置に CsCl 型の NiAl の回折斑点が明瞭に現われ、マトリクスとよい coherency を有していることを示している。Cu の析出に対応する回折斑点は観察されなかつた。

さらに析出物の明確な同定を行なうため上記過時効材の電解抽出残渣の化学分析およびX線回折を行なった結果を Table 2, 3 に示す。化学分析結果から熱処理条件を考慮して予想される析出物を推定すると、NiAl, Cu, Fe₃C, Mo₂C などが推定され、X線回折の結果からは Cu · NiAl · Fe₃C に対応する回折線が現われた。以上の電子線回折および抽出残渣の分析およびX線回折結果を総合すると Photo. 3 (a) に示された微細析出物は NiAl および FCC の Cu と考えられ、量的には Cu が相対的に多いようである。また Table 3 の化学分析で Ni は Al に対し化学量論的にかなり不足しており、Fe · Cu などがかなり Ni を置換しているのではないかと推定される。

次に各強化元素の機械的性質に対する効果について述べる。Fig. 5 に鋼Aを中心成分として Cu, Al, Si 添加量を変化させた鋼 I~Q について時効硬化の大きさ ΔH , 引張および衝撃特性を各合金元素量に対してプロットして示した。Cu については添加量とともに時効硬化量は増加し、これと並行して耐力および引張強さが増加するが、1.5% 程度でやや飽和の傾向を示すようである。一方延性・靱性は時効による強化に伴ない減少し、とくに靱性の低下は著しい。Al についても Cu とほぼ

Table 2. Residues analysis from electrolytic extraction. (Steel A, aged 3h at 550°C after austenitized and air-cooled)

(wt %)						
Si	Mn	Ni	Mo	Cu	Al	Fe
0.15	1.50	1.00	2.40	13.15	1.20	13.75

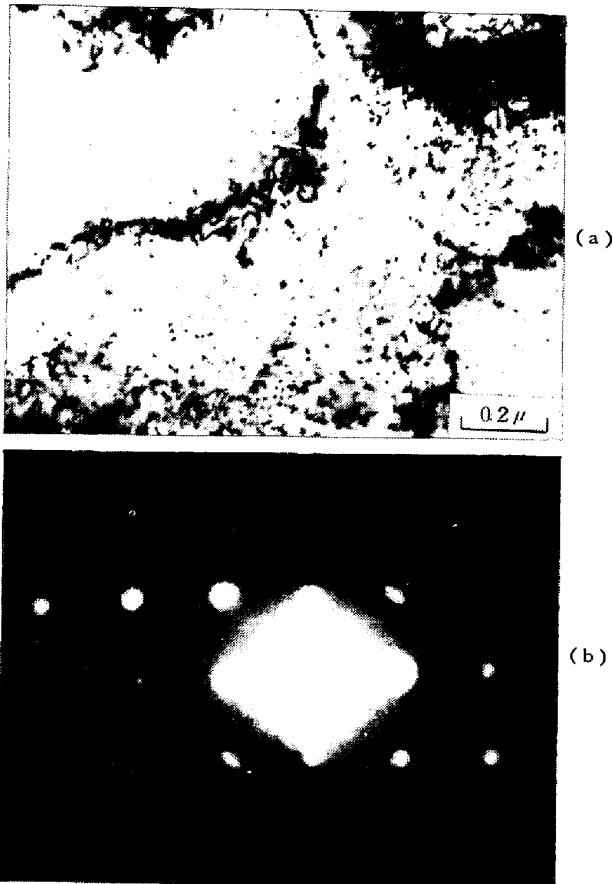


Photo. 3. Transmission electron micrograph (a), selected area diffraction pattern (b) and key-diagram (c) of 1.5Ni-0.5Mo-1.5Cu-0.5Al steel (A) aged 3h at 550°C after austenitized and air-cooled.

Table 3. Results of X-ray diffraction analysis of electrolytic extraction residue.
(Steel A, aged 3h at 550°C after austenitized and air-cooled)

(Co target, 30KV, 10mA)

OBSERVED		Cu		Ni Al		Fe ₃ C	
d (Å)	Intensity	d(Å) (L/I ₀)	hkl	d(Å) (L/I ₀)	hkl	d(Å) (L/I ₀)	hkl
2.464	M					(2.54 (5))	020 [※]
2.374	W					2.38	021
2.240	VW					2.26 (25)	200
2.082	S	2.088 (100)	111				
2.005	S			2.02 (100)	110	2.01 (100)	108
1.956	VW					1.97 (55)	211
1.857	W					1.85 (40)	122
1.799	VW	1.808 (46)	200				
1.751	VW					1.76	212
1.686	VW			1.66 (20)	111	1.68 (15)	004
1.586	VW					1.58	128
1.504	W					1.51	222
1.406	VW			1.48 (20)	200	1.40	024
1.322	VW					1.33	231
1.278	W	1.278 (20)	220	1.28 (10)	210	1.27	040

※ 2.46Å: ε-Fe₂O₃

Base composition : 0.16C-1.5Ni-0.5Mo-1.5Cu-0.5Al
Austenitizing : 950°C 1hr air cool
Aging : 500°C 3hr air cool

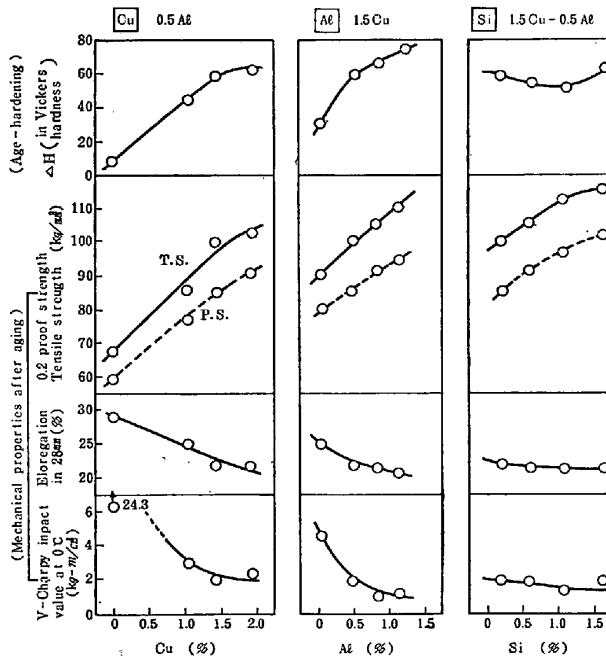


Fig. 5. Effect of contents of hardening elements (Cu, Al, Si) on age-hardening and mechanical properties after aging in low-carbon Ni-Al-Cu (-Si) steels.

同様の傾向が見られるが、時効硬化量についてはばらつきがありはつきりしないものの耐力および引張強さは添加量とともに直線的に増加している。一方 Si については時効硬化量は添加量によりほとんど変化せず、Fig. 1~3 の結果と併せて Si は時効硬化に対する寄与はなく単に固溶硬化のみを示すことが明らかである。

以上の結果を実用的な観点から見ると、Cu と NiAl の析出硬化は低炭素の主としてベイナイト組織を示す鋼で利用できるの比較的合金の析出硬化鋼として利用できる可能性があるが、マルエージ鋼などと比較して時効硬化の大きさが小さいにもかかわらず、これに伴う靱性の劣化が著しいことが問題点としてあげられよう。この問題を解決するためには本章の実験で用いた基地鋼に比べより靱性のすぐれたベイナイト基地鋼を選択することが有力な解決手段と考えられる。とくに最近ベイナイト組織のうちでも下部ベイナイト組織あるいはこれと低炭素マルテンサイトとの混合組織がすぐれた靱性を示すことが明らかになっている⁹⁾¹⁰⁾。このような観点で主として下部ベイナイトを主体とする組織が得られる3種の合金系において Cu と NiAl の析出強化を検討した結果を次章に述べる。

3. 低炭素ベイナイト鋼における Cu, NiAl の析出強化と靱性

3.1 供試材および実験方法

ベイナイト組織を得やすい鋼成分としては低炭素の高 Mn 鋼¹¹⁾や Ni-Cr-Mo 鋼¹⁰⁾¹²⁾が研究されており、これらの鋼は比較的広い冷却速度範囲で主として下部ベイナイト組織が得られると報告されている。また著者らは低炭素 Ni-Cr 鋼が Ni+Cr 量が 6% 以上できわめて広い冷却条件で安定した低炭素マルテンサイト下部ベイナイト組織が得られ、良好な強靱性が得られることを報告しており、またさらにこの系では Mo 炭化物 (Mo₂C) の析出強化で靱性の低下を伴わず強化が可能であることも知られている⁸⁾¹³⁾。したがって上記3成分系を選び Cu-Al の複合添加による析出強化の検討を行なった。

Table 4 に供試鋼の化学成分組成を示す。鋼 R₀, S₀, T₀ は上記の各ベース成分の比較鋼であり、これに Cu, Al を添加したものが R, S, T₁~T₄ である。鋼 T₁~T₄ では Mo を比較的少量に添加し Mo₂C の析出との相乗効果を検討したものであり、T₂ は T₁ に対し Al を増量し、T₃ はさらに Si を添加し、T₄ は T₂ より C を増量したものである。

供試鋼はいずれも真空溶製して 7~10 kg の鋼塊とし、鋼 R₀, R, S₀, S については前章の鋼 A~Q と同様の工程で 16 mφ の丸棒とした。一方鋼 T₀, T₁~T₄ では第1次の熱間圧延により厚さ 30 mm の鋼片とし、これを 1250°C 2h 加熱後放冷過程で熱間圧延を加え 4 mm 厚の鋼板としたが、この際圧延終了の温度を 850°C に規制し、また圧延後放冷途中で 600°C 前後で 600°C に保った電気炉中に装入し、炉温を 0.01°C/sec の割合で

Table 4. Chemical composition of steels used in section 3.

									(wt. %)
Mark	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	Note
R ₀	0.06	0.26	2.94	1.44	—	0.48	0.05	0.02	high-Mn steel
R	0.06	0.30	2.90	1.48	—	0.51	0.62	1.42	R ₀ +0.5Al-1.5Cu
S ₀	0.06	0.24	0.44	5.45	1.32	0.52	0.04	—	high-Ni-Cr steel
S	0.07	0.27	0.36	5.60	1.22	0.61	0.49	1.56	S ₀ +0.5Al-1.5Cu
T ₀	0.09	0.01	<0.01	5.90	4.00	1.49	0.03	—	high-Ni, high-Cr steel
T ₁	0.10	0.02	<0.01	6.10	4.20	1.54	0.60	1.58	T ₀ +0.5Al-1.5Cu
T ₂	0.11	0.02	<0.01	5.79	3.77	1.72	1.16	1.46	T ₀ +1Al-1.5Cu
T ₃	0.10	1.47	<0.01	5.96	3.83	1.75	0.96	1.48	T ₀ +1Al-1.5Cu-1.5Si
T ₄	0.15	0.04	<0.01	6.14	4.41	1.74	1.04	1.47	T ₂ +higher C content

Other impurities : P : 0.002~0.006
S : 0.005~0.010

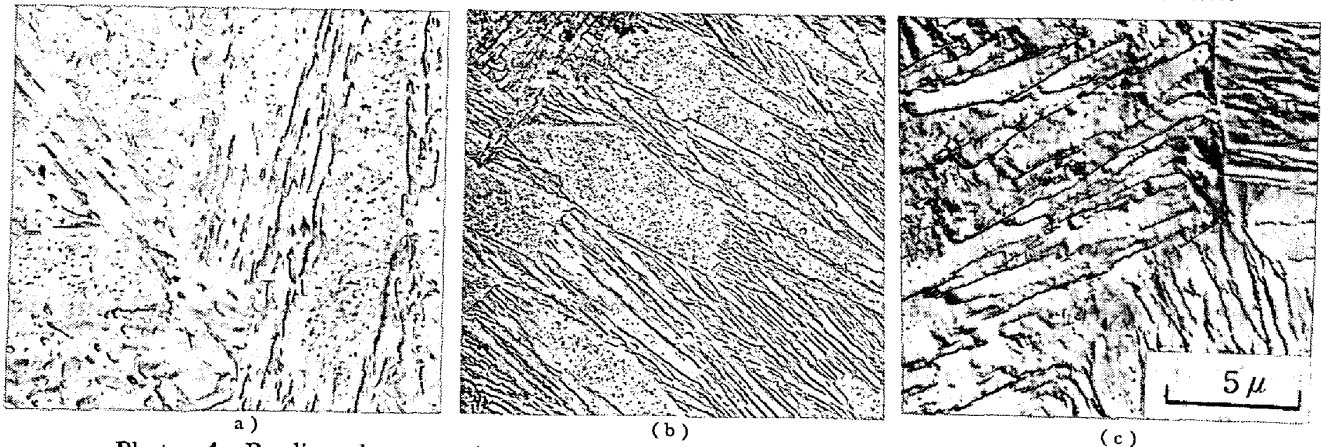


Photo. 4. Replica electron micrographs of steel R₀ (a), S₀ (b) and T₀ (c) before aging.

制御しつつ降下させ 200°C 程度まで冷却した後炉から取り出して放冷し、その後の溶体化処理は行なわなかった*。

鋼 R₀~S は 950°C 1 h の溶体化処理を行ない、R₀・R については空冷し、S₀・S については 80°C の温湯中に焼入れた。S₀・S は空冷では上部ベイナイト組織が多くなるためやや冷速を早めた (800→400°C 間の平均冷却速度は約 10°C/sec) のものである。時効処理については前章の実験と同様である。

試験片の採取は鋼 R₀~S については前章と同様であるが、鋼 T₀~T₄ については引張試験片としては JIS13B 号 (原厚、平行部幅 12.5 mm、標点間距離 50 mm)、衝

* 圧延後の熱処理は熱間圧延薄板製造時に近い熱サイクルを与えるためのものであり、この成分系がきわめて広い冷速範囲で同様な変態組織を示すことを利用した¹³⁾。

撃試験片は 3 mm 厚サブサイズを用いた。

3.2 実験結果

Photo. 4 にベース成分鋼 R₀, S₀, T₀ の時効処理前の 2 段レプリカ電子顕微鏡組織を示す。R₀ は上部ベイナイトと下部ベイナイトの混合組織、S₀ と T₀ は下部ベイナイトとマルテンサイトの混合組織を示している。これに析出硬化元素を添加した鋼 R, S, T₁~T₄ はそれぞれ R₀, S₀, T₀ とほとんど変化は見られなかった。

Fig. 6 に各供試鋼の等時間時効硬化曲線を示す。ベース成分鋼の R₀, S₀ は時効温度の上昇とともに軟化する通常の焼戻挙動を示すが、500°C までは軟化は小さい。T₀ は 500°C 前後で多少硬化し典型的な二次硬化挙動を示している。これに対して Cu, Al を添加した系ではいずれも顕著な時効硬化を示し、とくに Al を増量した T₂, T₄ で大きい。このうちで R は時効硬化のピーク

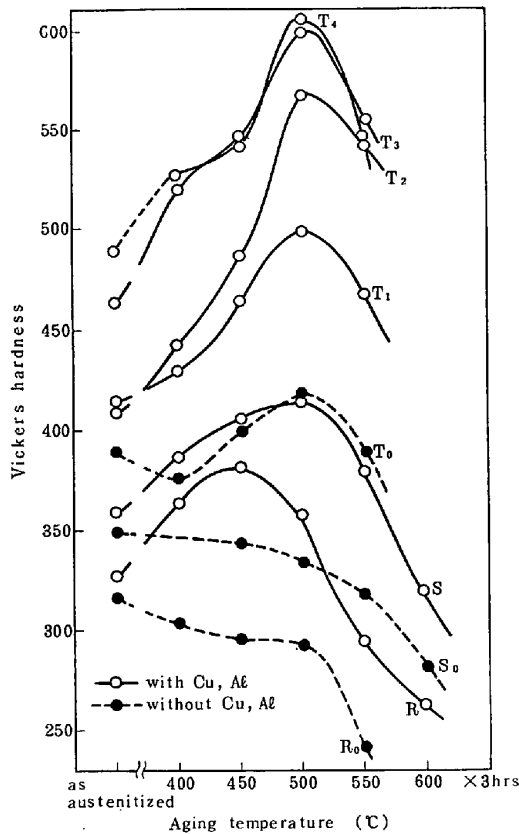


Fig. 6. Isochronal age-hardening curves of various low-carbon bainitic steels containing Cu and Al.

が他鋼種に比べ低温側にある。

各鋼種のピーク時効硬化量を比較して Fig. 7 に示した。鋼 R, S はほぼ同様の時効硬化量 (ΔH) を示し前章の結果と一致している。しかし比較鋼 R_0, S_0 とそれぞれ比較すると相対的な時効硬化量 ($\Delta\Delta H$) は 73 ~ 81 とこれより高くなる。鋼 T_1 の ΔH は R, S より大きい。比較鋼 T_0 が Mo_2C によると思われる二次硬化を示すのでこれとの相対的な時効硬化量は 56 となり、前章の結果と一致し、炭化物と NiAl および Cu の析出効果が加算された値となつている。Al を 1% に増量した T_2, T_3 では $\Delta\Delta H$ は T_1 の約 2 倍となり NiAl および Cu による時効硬化量はほぼ Al に比例している。また T_3 は T_2 より $\Delta\Delta H$ はむしろ低く、Si が時効硬化性を助長しないことがわかる。 T_4 はベース成分が T_0 と異なるためこの図では省略した。

析出強化元素の添加に伴う強度・靱性の変化を Fig. 8 に示す。ベース成分鋼 R_0, S_0, T_0 は比較のため時効硬化鋼と同一条件の熱処理を行なつており必ずしも各鋼種での最適処理ではないが、かなり良好な強靱性を示している。これらにそれぞれ強化元素を添加した鋼 R, S, $T_1 \sim T_4$ はそれぞれベース成分鋼に比べ Fig. 7 の $\Delta\Delta H$

に対応した強度上昇が見られる。靱性については R, S は前章の結果と同様著しく低下するが、 T_1 では靱性の低下が比較的小さく、 $T_2 \sim T_4$ もこの延長上にあり強化に伴う靱性の劣化が比較的ゆるやかである。

以上の強度・靱性の水準を他の析出硬化超高張力鋼と比較すると、Fig. 8 にハッチで示した極低炭素 Ni-Cr-Mo-Co 系マルエージング鋼¹⁴⁾に比すぐれており、とくに 200 kg/mm^2 以下の強度レベルでは相対的に良好な靱性を示している。図中斜線のバンドで示した合金炭

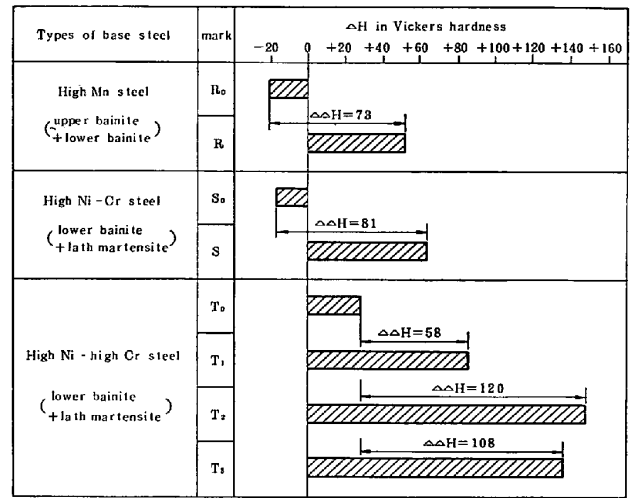


Fig. 7. Comparison of age-hardening between various low-carbon bainitic steels.

$\Delta H = (\text{peak hardness})^* - (\text{hardness as austenitized})$

* In R_0, S_0 and T_0 steels, it means the hardness aged at the same conditions to the steels R, S and T_1 , respectively.

$\Delta\Delta H = \Delta H(\text{S steel}) - \Delta H(\text{S}_0 \text{ steel})$ etc.

Aging : 500°C 3hr AC
(450°C 3hr AC for R_0 and R)

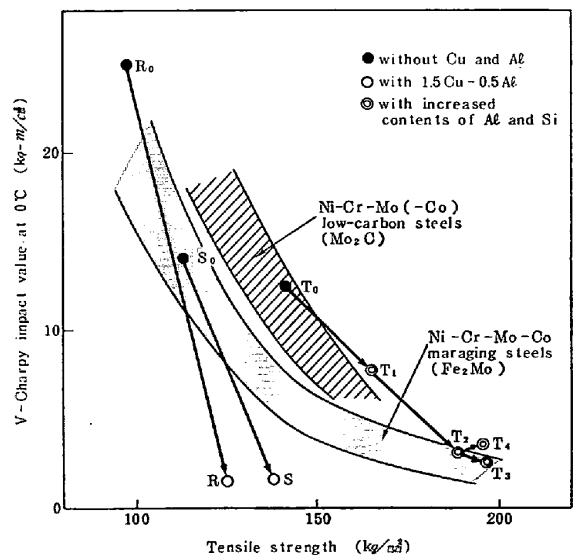


Fig. 8. Change of strength and toughness accompanying the addition of Cu-Al in various bainitic steels.

Table 5. Mechanical properties of Ni-Cr-Mo-Cu-Al precipitation-hardening steels.

Heat treatment: slow cool from 600°C after hot rolling
→ 3hrs aging at 500°C

Mark	Alloy system	Vickers hardness	Tensile test			V-Charpy test	
			T.S. (kg/cm ²)	P.S. (kg/cm ²)	E.L. (%)	vE _{0°C} (kg-m/cm ²)	vE _{-20°C} (kg-m/cm ²)
T ₁	0.10C-6Ni-4Cr-1.5Mo-1.5Cu-0.5Al	499	170.6	198.9	9.6	8.1	6.2
T ₂	0.10C-6Ni-4Cr-1.5Mo-1.5Cu-1.0Al	572	188.9	157.8	7.1	8.1	2.5
T ₃	0.10C-6Ni-4Cr-1.5Si-1.5Mo-1.5Cu-1.0Al	597	196.4	169.1	6.6	2.5	1.1
T ₄	0.15C-6Ni-4Cr-1.5Mo-1.5Cu-1.0Al	606	195.2	171.7	5.8	8.3	2.7
Remarks			Width : 12.5 mm			Sub-size specimen	Thickness : 8 mm

化物 (Mo₂C) の析出硬化鋼の方が 160 kg/mm² 以下の強度レベルではマルエージング鋼に比べ良好な靱性を示すが、それ以上の強度レベルではほぼ同様の靱性レベルになる⁸⁾。これに対し Cu-Al を添加した鋼 T₁~T₄ はこの靱性の良好な 200 kg/mm² 領域を程度まで延長した線上にある。

上記鋼 T₁~T₄ の機械的性質を Table 5 に示した。引張試験片が通常の JIS 5 号型に比べ平行部幅が狭いので、伸びが比較的低い値を示すが、靱性は良好な値を示している。

4. 考 察

ベイナイト組織が他の変態組織に比べて強い析出硬化を示すのは Photo. 2 (b) に示されるように転位線が析出の起点となつていことから理解できる。Photo. 2 (c) のフェライト組織では転位密度がきわめて小さく析出物の量も少ないので Fig. 3 に示す低い析出硬化性を示すのは当然と考えられる。一方マルテンサイト組織の場合は Photo. 2 (a) に示すように転位密度が高いにも拘わらず、析出硬化に寄与するような微細析出物は認められない。これは焼入時に固溶している C 原子が焼戻により移動して転位線に一樣に固着してその歪エネルギーを相殺するため、転位が析出の起点としての機能を失なつていふためと考えられる。もちろん焼戻過程がさらに進めば炭素はセメンタイトなどとして析出し転位もこれと同時に移動再配列し密度が減少するが、Photo. 2 (a) の状態ではまだ十分にこのような回復過程が進んでいないように観察される。これに対してベイナイト組織の場合は変態時にセメンタイトがほぼ平衡に近い状態で析出すると考えられるので、フェライト中の固溶炭素量はきわめて低く、また時効処理の際の炭素原子の移動もほとんど起こらないと考えられ、従つて変態時にフェライト中に生成した高密度の転位は比較的自由的な状態に保たれ

* この鋼の靱性は 18Ni マルエージング鋼に劣らない値を示している。

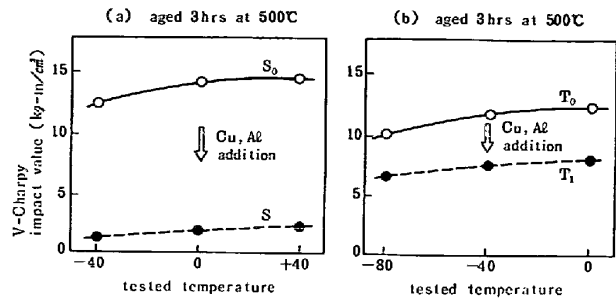


Fig. 9. Changes of V-Charpy impact value with addition of Cu and Al to bainitic steels.

ており、析出の核発生場所として十分な歪エネルギーを保有しているものと推定される。

なおマルテンサイト組織の場合その回復による硬度低下が時効処理時に起こるため析出硬化の有無あるいは大小は正確には時効硬化曲線からはいえないが、Fig. 3 の硬化元素 Al と Cu の有無により水冷時の ΔH は系統的な変化を示さないので恐らく実質的な寄与はしていないと推定される。

時効硬化に対応する析出物として、電子線回折では NiAl のみが同定されたが、電解抽出残渣の化学分析と X線回折からは Cu も析出していると考えられる。Cu は電子線に対しては Fe と原子半径および散乱係数がほぼ等しく、直接観察あるいは制限視野回折では確認が困難であるためと考えられる¹⁵⁾。従つて Cu については Photo. 2 のような転位線上析出か Fe-Cu 合金で言われているマトリクス析出¹⁶⁾かははつきりしない。しかし硬度変化から示される Cu と Al の析出相乗効果からはやはり前者の可能性が示唆される。

析出硬化にともなう靱性の変化について試験温度の効果の例を Fig. 9 に示す。破面率は S₀, T₀ については完全延性であつたが、S, T₁ については明確に判定できなかった。この試験温度域内で見ると析出硬化により vE_{shelf} 自体が低下していると考えられる。Fig. 5 の場合も同様と考えられるが、この vE_{shelf} の低下は Fe₂Mo の析出硬化に比べてきわめて大きい¹⁴⁾。Fe₂Mo の場合は析出物がかかなり生長した段階で硬度上昇がピークに達しこの状態では靱性が比較的良好であるが、これは析出物が比較的硬く Orowan 型の硬化機構に従うため⁶⁾、この場合転位の移動がかかなり可能であり析出物が転位をもち固着していないためエネルギーをかかなり吸収できると思われる。これに対し Cu と NiAl の場合にはかなり軟かい析出物と考えられるので、Fig. 1 の析出硬化曲線から示唆されるように過時効軟化が急激であり、析出物の変態時に導入された転位を固着して硬化が起こっていると推定される。従つて時効状態では可動転位が少な

く、衝撃荷重に塑性変形が追従しにくいと考えられる。析出硬化と靱性との関係については炭化物との複合析出の場合も含め今後さらに詳細な検討が必要であろう。

鋼 T₁~T₄ は引張強さ 200 kg/mm² までの強度水準でこれまでに開発された超高張力鋼のうちでもすぐれた特性を示すマルエージ鋼に比べても同等以上の靱性を示し、低コストの高靱性超高張力鋼としてさらに評価試験を行なう必要がある。

5. 結 言

低炭素 Ni 含有鋼に対し Cu と Al を添加し、その時効硬化挙動におよぼす地相組織の影響および析出硬化と靱性との関係について検討し以下の結論を得た。

1) 地相組織がベイナイト組織のとき時効硬化が最も大きく、フェライト-パーライト組織およびマルテンサイト組織の場合には小さかった。

2) 時効硬化に寄与する析出物としてベイナイト組織の転位線上に径 100 Å 以下の球状 NiAl が確認された。その他に Cu の析出も推定された。

3) 低炭素 1.5 Ni-0.5 Mo 鋼では Cu と Al の添加量とともに硬化量は増大し、両者の相乗効果が認められた。しかし硬化に伴う靱性劣化が著しかった。

4) 種々の含 Ni 低炭素ベイナイト鋼に Cu と Al を添加し時効硬化と靱性の関係を検討した結果、一般に上と同様の結果が得られたが、低炭素 6 Ni-4 Cr-1.5 Mo 鋼では強化してもかなり良好な靱性を示した。この鋼では Mo₂C の析出が同時に起つていると考えられる。

おわりに本研究を遂行するに当り終始御指導と有益な助言を賜った現新日本製鉄(株)本社木村勲博士および

析出物の観察・同定に協力された同社現八幡製鉄所中沢崇徳氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) C. S. SMITH and R. C. GLENN: Trans. AIME, 105(1933), p. 133
- 2) T. W. HALLEY: Trans. AIME, 140(1940), p. 197
- 3) W. S. MOUNCE and A. J. MILLER: Metal Progress, 78(1960), Jan., p. 91
- 4) P. P. HYDREAN, D. V. GULLOTTI, and A. L. KITCHIN: Metal Eng. Quart. ASM, Nov. (1968), p. 51
- 5) 金尾正雄, 荒木 透, 沼田英夫, 青木考夫: 鉄と鋼, 54(1968), p. 967
- 6) 木村 勲, 矢田 浩, 中沢崇徳: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1232
- 7) 木村 勲, 矢田 浩, 吉村博文, 加来勝男, 関野昌蔵, 藤島敏行, 青木宏一, 森山 康, 矢野清之助: 製鉄研究, No. 273 (1971), p. 70
- 8) H. YADA and T. NAKAZAWA: Proceedings 1974 Symposium Mech. Behaviors of Materials (Kyoto), Vol. I, p. 123
- 9) S. MATSUDA, T. INOUE, H. MIMURA, and Y. OKAMURA: Trans. ISIJ, 12(1972), p. 325
- 10) 大谷泰夫, 寺崎富久長, 邦武立郎: 鉄と鋼, 58(1972), p. 434
- 11) 寺沢 健, 東山博吉, 関野昌蔵: 鋼の強靱性, (1972), p. 101 [Climax olybdenum Development Co.]
- 12) 鈴木和久: 日本特許公報, 特公昭 45-17059 (1970).
- 13) 木村 勲, 矢田 浩, 本田三津夫, 安楽純利: 鉄と鋼, 57(1971), p. 5617
- 14) 木村 勲, 矢田 浩, 本田三津夫: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1086
- 15) E. HORNBOKEN, G. LÜTJERING, and M. ROTH: Arch Eisenhüttenw., 87(1966), p. 523