

論 文

UDC 669.14.018.295 : 669.15'24'25'28-194.55-157.8 : 621.785.78

13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼 (400 ksi 級) の析出過程*

添野 浩**・近崎 充夫***・土屋 正利***

Precipitation Process in 13 Ni-15 Co-10 Mo (400 ksi-Grade) Maraging Steels

Kô SOENO, Mitsuo CHIGASAKI, and Masatoshi TUCHIYA

Synopsis:

A resistometric investigation of the precipitation process in 13Ni-15Co-10Mo 400 ksi-grade maraging steels has been made in comparing with the precipitation in 18Ni-10Co-5Mo, 14Ni-15Co-5Mo, and 14Ni-15Co-7Mo maraging steels. Two precipitation stages are observed in aging of the 400 ksi-grade maraging steels. The precipitation stages in the lower and higher temperature regions are named as stage-P_A and stage-P_B, respectively. In the precipitation of the 18Ni-10Co-5Mo, 14Ni-15Co-5Mo, and 14Ni-15Co-7Mo maraging steels, two stages are also observed.

In the 18Ni-10Co-5Mo, 14Ni-15Co-5Mo, and 14Ni-15Co-7Mo maraging steels, most of the precipitates formed in the low temperature precipitation stage are resolved by heating to temperatures where the high temperature precipitation stage proceeds rapidly. However, the reversion of the precipitates formed in the stage-P_A of 400 ksi-grade maraging steel is relatively small in heating up to 600 °C. Accordingly, it is considered that the upper limit of temperatures where the stage-P_A proceeds as the early precipitation stage of the 400 ksi-grade maraging steel is located at a relatively high temperature. The strength of the 400 ksi-grade maraging steel is reached to its maximum near the end of the stage-P_A, and is decreased gradually with the proceeding of the stage-P_B.

1. 結 言

最近、ウラン濃縮遠心分離機の回転胴・端板などに、できるだけ強度の高いニッケル・マルエージ鋼が要求されるようになり、MIHALISIN と BIEBER¹⁾ によつて提案された 13Ni-15Co-10Mo 系の 400 ksi (280 kg/mm²) 級マルエージ鋼が注目されている。このマルエージ鋼の伸び、絞りなどは、高温溶体化→熱間加工→直接焼入れの方法によつてオーステナイト結晶粒を微細化すると、著しく改善されることが河部ら^{2)~4)}によつて明らかにされている。

13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼は、通例 480~500 °C で 4~5 h 時効して強化されるが^{1)~6)}、このような時効状態で強化に寄与している析出相は σ -FeMo といわれている⁵⁾⁶⁾。しかし 400~450 °C の時効では規則化した 6 方晶の析出相が示唆されており⁶⁾、また過時効状態では μ -(Fe, Co)₇Mo₆ や Laves 相 (Fe₂Mo) などの形成が指摘されている⁵⁾⁶⁾など、かなり複雑な析出過程で

あることが予想される。

実際の熱処理の基礎として、種々の時効温度で析出の進行を連続的に測定し、析出過程を明らかにする必要があるが、なお十分検討されていない。そこで、等時々効および恒温時効にともなう比抵抗・硬度・引張強さなどの変化を測定し、析出過程について比較的研究が多い 300 ksi 級マルエージ鋼の基本組成系^{7)~10)} および 14Ni-15Co-5Mo, 14Ni-15Co-7Mo などの析出とも比較して、13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼の析出過程を明らかにする研究を行なつた。

2. 実験方法

試料の組成を Table 1 に示す。実際の 400 ksi 級マルエージ鋼の組成は、試料 No. 1 の組成に約 0.2% の Ti を添加して時効後の強度増加をねらつた試料 No. 2 である^{1)~6)}。試料 No. 3 および No. 4 は、400 ksi 級マルエージ鋼の Mo 量を低減したとみなせる試料で、400 ksi 級マルエージ鋼の析出過程を検討する上で必要

* 昭和51年5月27日受付 (Received May 27, 1976)

** (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. Nominal compositions of the alloys investigated.

No.	Chemical composition(%)				
	Ni	Co	Mo	Ti	Mn
1	13	15	10	—	0.15
2	13	15	10	0.2	0.15
3	14	15	5	—	0.15
4	14	15	7	—	0.15
5	18	10	5	—	0.15

なために用いた。なお試料 No. 5 は、以前に析出過程を検討した試料で¹⁰⁾、300 ksi 級マルエージ鋼の基本組成系にほぼ近い試料である。

いずれの試料も 0.1%Al の添加で脱酸溶解した電解鉄に添加元素を配合し、非消耗電極型アーク炉で約 80 g 溶解した鑄塊を真空中で 1150°C で 24 h 均質化し、熱間加工と冷間加工とで、比抵抗(試料 No. 1~No. 5)および硬度測定(試料 No. 1 と No. 2 のみ)用として、それぞれ 0.6 mm φ および 0.9 mm φ の線、引張試験(試料 No. 2)のために 0.5 mm t の板を作った。なお上記寸法の試料に仕上げる前の段階で、650°C で 24 h 湿水素焼鈍して C と N を除去し、真空中で 1150°C、8 h 均質化してから最終的に約 50% の冷間加工で最終寸法に仕上げた。

試料 (No. 1~No. 4) の最終的な溶体化は、比抵抗の測定に用いた試料で 1150°C 30 min、硬度および引張強度の測定に用いた試料 (No. 1, No. 2) の場合、溶体化後のオーステナイト結晶粒径をできるだけ微細にたもつため、1025°C 1 h である。なお試料 No. 5 の溶体化条件は 850°C、1 h である。いずれの場合も溶体化温度から試料を水冷し、また時効を行なう場合には、予め所定の温度に保持された塩浴中に試料を浸漬して急熱した。なお試料 No. 1 および No. 2 の 500°C 時効における比抵抗減少曲線は、1150°C 30 min の溶体化試料と 1025°C 1 h の溶体化試料とで全く一致するので、析出過程の検討では、溶体化温度の差を考慮する必要はないと考えられる。

比抵抗の測定は通常の電位差計法で、0.01 Ω の標準抵抗を用いて液体窒素中に浸漬した試料に 0.1 A の定常電流を流し、試料上の規定寸法間の電位差を測定して比抵抗を求めた。なお Fig. 1 に引張試験片の寸法を示す

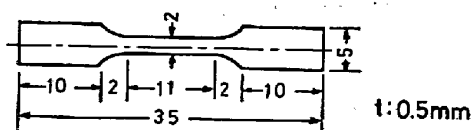


Fig. 1. Tensile test specimen.

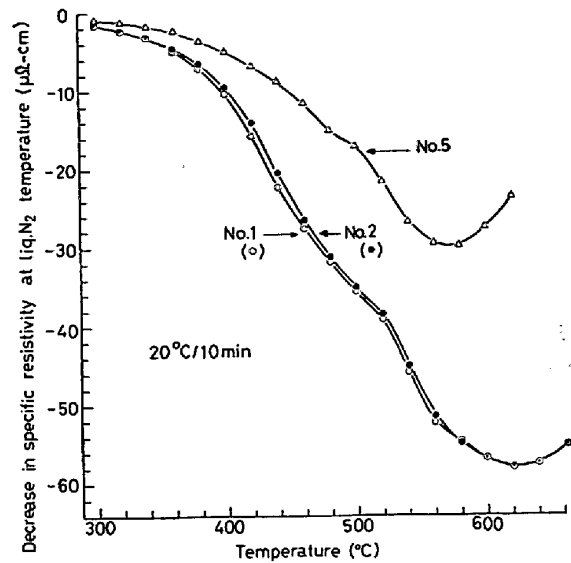


Fig. 2. Resistivity change in isochronal aging of solution-treated No. 1 (13Ni-15Co-10Mo), No. 2 (13Ni-15Co-10Mo-0.2Ti), and No. 5 (18Ni-10Co-5Mo) specimens.

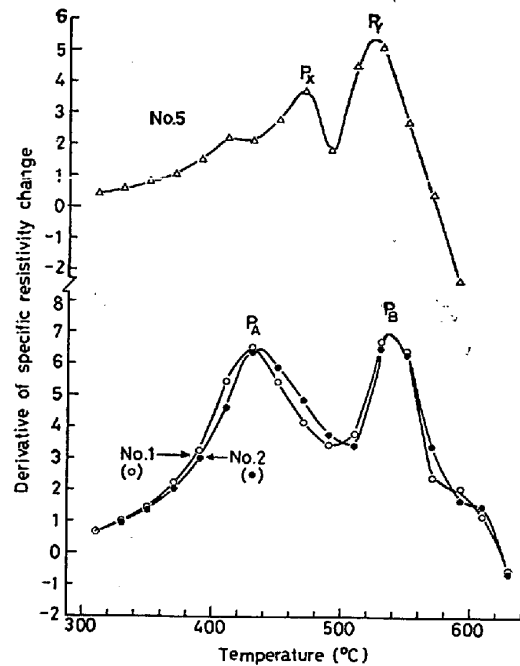


Fig. 3. Temperature derivative of isochronal change (Fig. 2).

が、引張強度および硬度測定に用いた試料のオーステナイト結晶粒度は、ASTM No. 5~No. 6 である。

3. 実験結果および検討

3.1 等時々効

Fig. 2 は、400 ksi 級マルエージ鋼の No. 1 および No. 2、300 ksi 級マルエージ鋼の基本組成とみなせる No. 5 を等時時効 (20°C/10 min) して液体窒素温度に

おける比抵抗変化を測定した結果で、Fig. 3 は比抵抗変化の温度微分である。

Fig. 3 から明らかのように等時々効における比抵抗変化の温度微分曲線に 2 個のピークがみられ、析出が単純な過程でないことを示している。すなわち 400-ksi 級マルエージ鋼 (No. 1, No. 2) の場合には P_A (約 430°C) と P_B (約 530°C) のピークがみられ。また 300 ksi 級マルエージ鋼 (No. 5) にも P_X (約 470°C) と P_Y (約 530°C) がみられる。試料 No. 5 の P_X と P_Y につい

ては既に報告¹⁰⁾したが、約 460°C 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^{7)~10)}ためである。Stage P_X で形成される析出相は顕著な析出硬化をひきおこすが⁷⁾¹⁰⁾、おくれ破壊をおこしやすくするので^{12)~16)}、実際には Stage P_Y で形成される析出相で強化して用いられる。400 ksi 級マルエージ鋼の Stage P_A のピーク温度は P_X のピーク温度より低温側に位置しているが、 P_B と P_Y のピーク温度は類似している。しかし P_A および P_B における析出相が、それぞれ P_X および

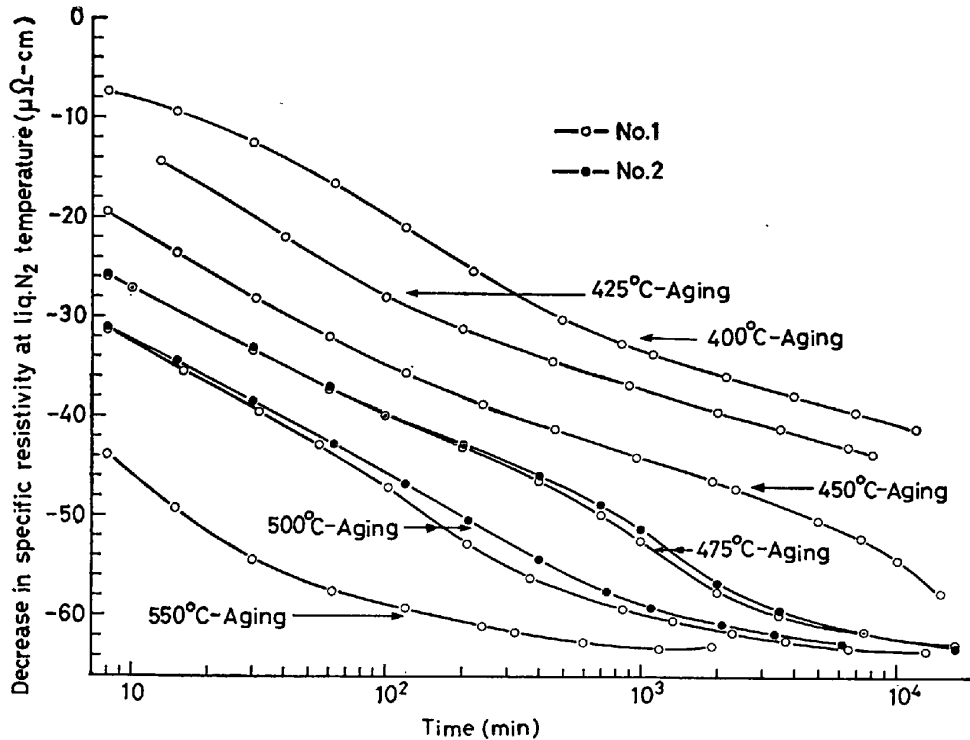


Fig. 4. Resistivity changes in isothermal aging of the No. 1 (13Ni-15Co-10Mo) and No. 2 (13Ni-15Co-10Mo-0.2Ti) specimens.

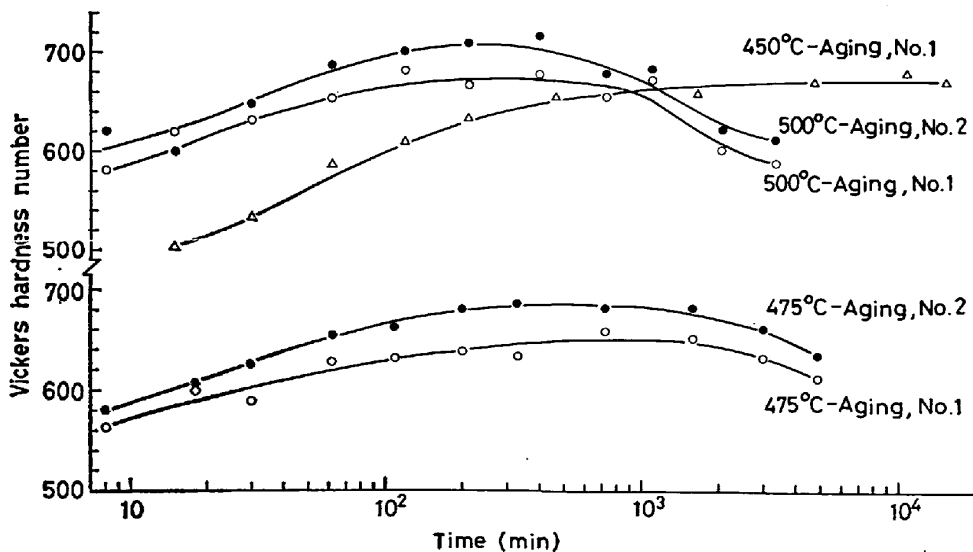


Fig. 5. Hardness changes in isothermal aging of the No. 1 (13Ni-15Co-10Mo) and No. 2 (13Ni-15Co-10Mo-0.2Ti) specimens.

P_Y の析出相に一致するかどうかは後に検討する。

時効温度が高くなると、いずれの試料にも γ 相の生成による比抵抗増加⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾がみられるが、 γ 相は400 ksi 級マルエージ鋼に比較して 300 ksi 級マルエージ鋼の方が生成しやすい。なお 400 ksi マルエージ鋼において、 P_B より高温側にさらに別の析出過程があるかどうかは、 γ 相の生成過程が重畳するため明らかでない。

3.2 恒温時効および復元

400 ksi 級マルエージ鋼の No. 1 および No. 2 の恒温時効による比抵抗、硬度の変化を Fig. 4, Fig. 5 に、また試料 No. 2 の引張強さの変化を Fig. 6 に示す。硬度測定の結果 (Fig. 5) から明らかなように、Ti が 0.2% 含有されると時効後の強度は明らかに増加する。比抵抗は、Mo が析出相として結合され、固溶状態から

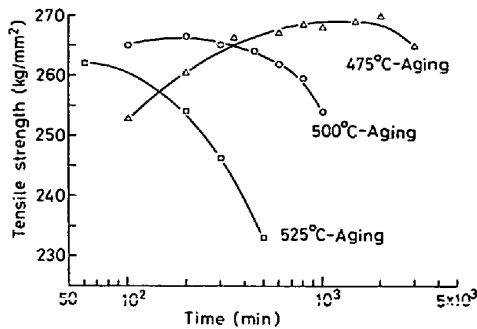


Fig. 6. Tensile strength vs. aging time curves of the No. 2 (13Ni-15Co-10Mo-0.2Ti) specimen.

離脱することによつて大きく減少すると考えられ、したがつて少量の Ti を添加しても比抵抗減少曲線に著しい変化を与えない。しかし 0.2% の Ti 添加試料の方が、Ti を含有しない試料よりも比抵抗減少が、ややおくれる傾向がある。

等時々効の結果からも推定されるように、400°C あるいは 425°C の恒温時効では、主として Stage P_A による比抵抗減少があらわれる。450~500°C 間の時効になると、比抵抗減少が 2 段に進行して、Stage P_A とこれにつづく Stage P_B による比抵抗減少がみられる。なお 550°C 時効においては、比抵抗の減少が急速なため、測定曲線の範囲では Stage P_B による 1 段の比抵抗減少のようにみえる。

400 ksi 級マルエージ鋼は、通例 480~500°C で 4~5 h 時効して強化されるので^{1)~6)}、主として Stage P_A による析出硬化を利用していることになる。また比抵抗減少曲線と硬度あるいは引張強度などの変化曲線との比較から、強さは Stage P_A の比抵抗減少がほぼ停留に達した付近で最大になり、Stage P_B が進行すると漸減することがわかる。

Fig. 7 および Fig. 8 は、400 ksi 級マルエージ鋼の Mo 量を低減した試料、No. 3 および No. 4 の恒温時効にともなう比抵抗減少である。とくに 475°C 時効の比抵抗減少曲線から明らかなように、比抵抗減少に 2 つの Stage がみられる。第 2 段の比抵抗減少は、450°C 以下の時効では長時間側に移行し、また 500°C 以上の時

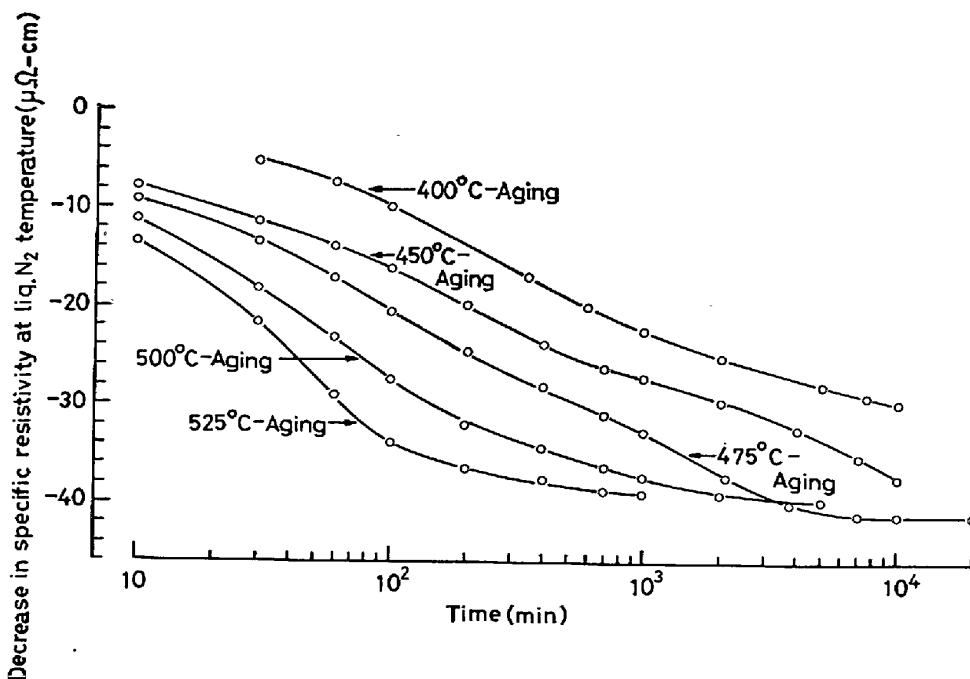


Fig. 7. Resistivity changes in isothermal aging of the No. 3 (14Ni-15Co-5Mo) specimen.

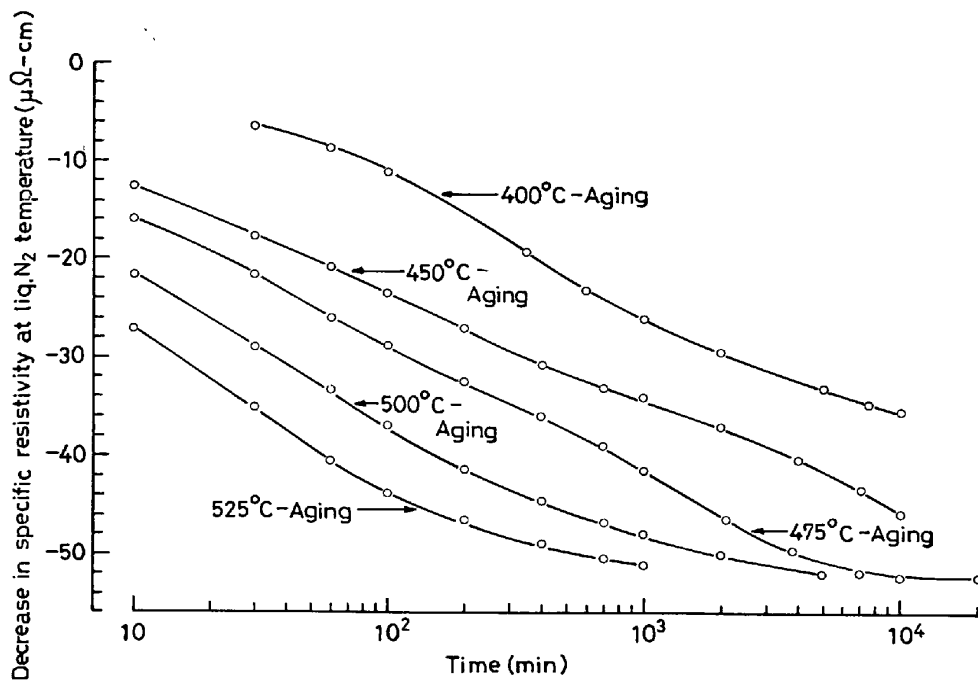


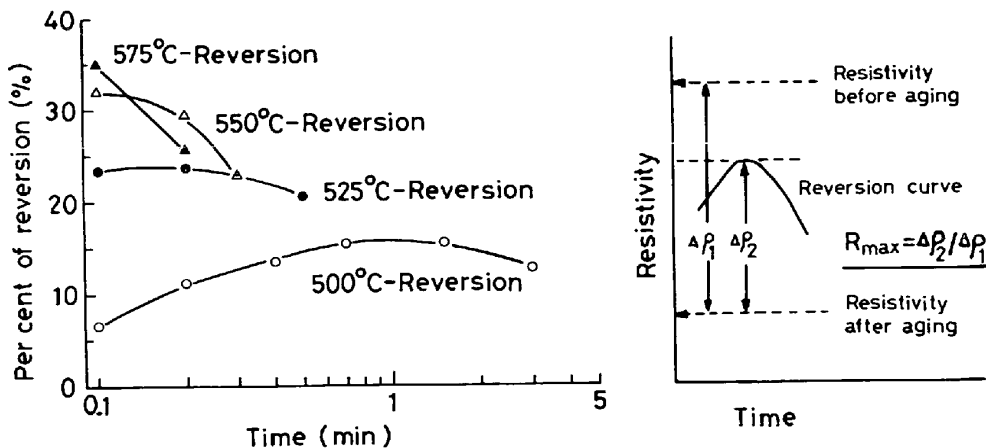
Fig. 8. Resistivity changes in isothermal aging of the No. 4 (14Ni-15Co-7Mo) specimen.

効では急速に進行する。

300 ksi 級マルエージ鋼の基本組成系に相当する試料 No. 5 の場合、すでに報告したように¹⁰⁾、450°C 以下の恒温時効では Stage $P_X \rightarrow$ Stage P_Y のように析出が進行するため、比抵抗減少曲線にも2つの Stage がみられるが、475°C 以上の恒温時効では Stage P_Y の進行による1段の比抵抗減少になる。一方 Stage P_X で形成される析出相は、Stage P_Y が急速に進行する温度領域に加熱されると顕著に復元する⁸⁾¹⁰⁾。したがって400 ksi 級マルエージ鋼の Stage P_A および Mo 量を低減した試料 No. 3, No. 4 などの第1段比抵抗減少過程で形成される析出相が顕著な復元を示すならば、Stage P_X で形成

される析出相と同等と考えられる。そこで、試料 No. 1, No. 3, No. 4 などを400°C で時効して第1段の比抵抗減少を進行させ、形成された析出相の復元性を検討した。

Fig. 9 (a)は、試料 No. 1 を400°C で1500 min 時効し、比抵抗減少量 $\Delta\rho_t$ が約 $-33.25 \mu\Omega\text{-cm}$ の試料を500~575°C に急熱して復元をしらべた結果である。各復元温度における最大復元量 R_{\max} を Fig. 9 (b) のように定義し、試料 No. 3, No. 4 および No. 5 についても Fig. 9 (a) と同様な測定を行ない、復元温度と最大復元量との関係を比較検討した。すなわち試料 No. 3 および No. 4 は400°C で 10^3 min 時効、試料



(a) Reversion of the No. 1 specimen, aged at 400°C for 1500 min.

(b) Illustration of max. reversion, R_{\max} .

Fig. 9. Reversion of the No. 1 (13Ni-15Co-10Mo) specimen and illustration of R_{\max} .

No. 5 は 400°C で 450 min 時効し、比抵抗減少がそれぞれ -21.8, -27.5 および -19.5 $\mu\Omega$ -cm の試料の復元を測定した。各試料の復元温度と復元量との関係を比較したのが Fig. 10 である。この図から明らかなように、試料 No. 1 の復元量は他の試料に比較して、全般的に小さい。さらに試料 No. 1 の復元を詳しく検討するため、400°C で時効時間をかえた試料を 575°C に急

熱して最大復元量を求める実験も行なつた。これを 400°C 時効の際の比抵抗減少曲線と比較して示したのが Fig. 11 である。すなわち試料 No. 1 の場合、400°C 時効における時効時間をかえても、他の試料のように大きい復元量は得られない。

なお試料 No. 3 を例にとつて (Fig. 10 参照)、復元温度と $R_{max.}$ (%) との関係を検討すると、復元温度の上昇とともに $R_{max.}$ (%) が増加するが、さらに復元温度を上昇すると再び減少する傾向になる。復元温度に急熱されると、低温で形成された析出相の再固溶および熱的安定化¹⁰⁾¹¹⁾、さらに復元温度での析出相形成などがおこり、これら諸現象の進行速度に影響されて $R_{max.}$ (%) がきまる。ここで本論文の議論をすすめる上で重要な点だけを指摘しておく、試料 No. 3 の場合、Fig. 7 から明らかなように、475°C 時効では比抵抗減少が 2 段に進行するので、400°C 時効で形成された析出相の復元は 475°C においては小さい。少量の復元が認められるのは、析出相が微細な場合、その析出相が安定に存在し得る温度領域でも、急熱によつて微細析出相の一部が再固溶する現象がおこるためである。試料 No. 4 の場合、Fig. 8 に示した時効曲線では、500°C 時効において比抵抗減少が 2 段に進行しているかどうか明らかでない。しかし Fig. 10 から、400°C で時効した No. 4 の 500°C における $R_{max.}$ (%) は小さい。すなわち 500°C 時効は、比抵抗がなお 2 段に減少する温度領域で、400°C で形成される析出相と同等な析出相が時効初期に形成されるこ

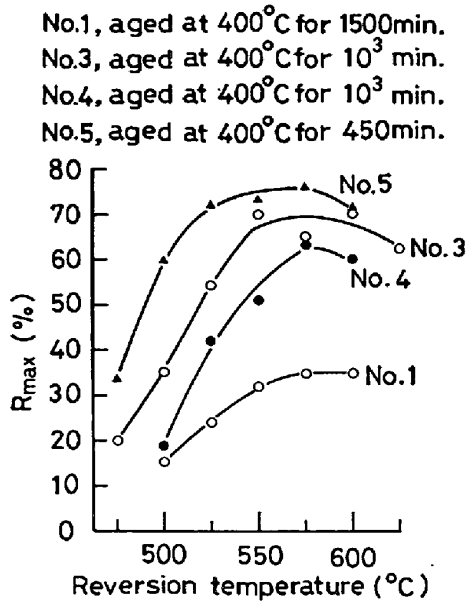


Fig. 10. Max. reversion, $R_{max.}$ vs. temperature curves of the preaged No. 1 (13Ni-15Co-10Mo), No. 3 (14Ni-15Co-5Mo), No. 4 (14Ni-15Co-7Mo) and No. 5 (18Ni-10Co-5Mo) specimens.

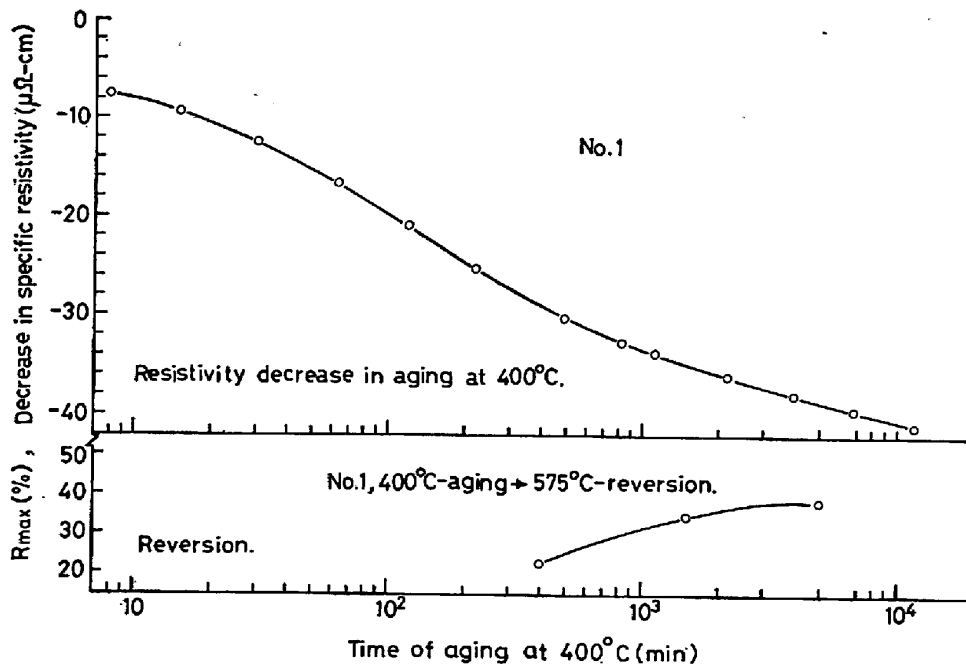


Fig. 11. Resistivity decrease of the No. 1 (13Ni-15Co-10Mo) specimen in isothermal aging at 400°C, and reversion of the specimen pre-aged at 400°C for various times.

とを示唆している。Mo 含有量の増加にともない、低温で形成される析出相が安定に存在し得る領域が高温まで拡張されると推定される。

400 ksi 級マルエージ鋼の Mo 含有量を低減した試料 No. 3 および No. 4 において、第 1 段の比抵抗減少過程で形成される析出相は、300 ksi 級マルエージ鋼の基本組成系に相当する試料 No. 5 の Stage P_X で形成される析出相と同等と考えられる。400 ksi 級マルエージ鋼の場合、Mo 含有量が高いため、第 1 段の比抵抗減少過程で形成される析出相の存在領域が高温側に拡張され、このため試料 No. 3~No. 5 のように顕著に復元しないと考えるのが妥当である。

すでに指摘したように、300 ksi 級マルエージ鋼では、Stage P_X で形成される析出相で強化することをさけているが、400 ksi 級マルエージ鋼を 480~500°C で 4~5 h の時効した状態では、なお Stage P_A (Stage P_X に相当) の析出相で強化することに相当している点が注目される。

900°C、2 h の溶体化後水冷した試料で、かなり多量の未溶解相を残留する試料について、デフラクトメータで X 線回折 (Co, 35 kv, 20mA, Fe-filter) を行ない、未溶解相の回折線を測定した結果を Table 2 に示す。未溶解相の回折線は、MIHALISIN ら¹⁾が 500 ksi 級マルエージ鋼として提案している 8%Ni-18%Co-14%Mo を過時効して得られた析出相の回折線と一致しているとみられる。

ASTM-9-297 および ASTM-6-0622 のカードと比較するに限りにおいて、未溶解相は μ 相のようにみえるが、なお未溶解相の詳細な回折線を得て検討しないと決定的でない。Stage P_B より高温側にさらに別の Stage が存在しないなら、Stage P_B の析出相と未溶解相とは一致することになるが、この点についても今後に残された間

Table 2. "d" spacing of the undissolved phase.

Undissolved phase	ASTM-9-297 ϵ -Fe ₃ Mo ₂ (μ -Fe ₇ Mo ₆)		ASTM-6-0622 Fe ₂ Mo	
	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
2.38 Strong	3.46	7	2.36	60
	2.373	90		
	2.289	5		
2.18 Middle	2.179	65	2.18	100
	2.141	20		
2.08 Strong	2.077	100	2.05	60
	2.050	40		
	2.031	50		
	1.958	20		
	1.910	30		

Specimen: No. 1. Annealed at 900°C for 2 h.

題である。

4. 総 括

(1) 溶体化された 13Ni-15Co-10Mo 系 400 ksi 級マルエージ鋼を、20°C/10 min の条件で等時々効して液体窒素温度における比抵抗減少を測定すると、約 430°C を中心とする第 1 段の比抵抗減少 (Stage P_A) と約 530°C を中心とする第 2 段の比抵抗減少 (Stage P_B) があられ、2 つの析出過程が存在する。

300 ksi 級マルエージ鋼の基本組成系に近い 18Ni-10Co-5Mo も、同様な等時々効において、約 470°C を中心とする第 1 段の比抵抗減少 (Stage P_X) と約 530°C を中心とする第 2 段の比抵抗減少 (Stage P_Y) があられる。

(2) 400 ksi 級マルエージ鋼および Mo 量を低減した 14Ni-15Co-5Mo, 14Ni-15Co-7Mo などの比抵抗も恒温時効によつて 2 段に減少する。

(3) 400°C 時効で第 1 段の比抵抗減少を進行させ (13Ni-15Co-10Mo は Stage P_A, 18Ni-10Co-5Mo は Stage P_X を進行させたことに相当する)、形成された析出相の復元を検討した。18Ni-10Co-5Mo, 14Ni-15Co-5Mo および 14Ni-15Co-7Mo などの場合、それぞれ約 475°C, 500°C および 525°C 以上に急熱されると、400°C 時効で形成された析出相は顕著に復元する。しかし 13Ni-15Co-10Mo (400 ksi 級マルエージ鋼の基本組成) の場合、600°C まで急熱しても、他の試料に比較して著しく小さい復元しか認められない。

(4) 第 1 段の比抵抗減少過程で形成される析出相は、いずれの試料においても同等と推定されるが、13Ni-15Co-10Mo の場合、400°C 時効と同等な析出相が時効初期に形成される温度範囲が高温まで拡張されるため、他の試料に比較して、400°C 時効で形成された析出相の復元が著しく低減すると考えられる。

(5) 13Ni-15Co-10Mo 系マルエージ鋼は、通例 480~500°C で 4~5 h 時効して強化されるが、これは主として Stage P_A (第 1 段の比抵抗減少過程) の析出相で強化していることに相当する。なお Stage P_B が進行すると強度は漸次低減する。

本研究を行なうに当たり、御支援をいただいた飯塚富雄部長に深謝するとともに、熱心に測定を遂行された田口和夫氏に深謝する。

文 献

- 1) J. R. MIHALISIN and C. G. BIBER: J. Metals, (1966) Sep., p. 1033
- 2) 河部, 中沢, 宗木: 鉄と鋼, 60 (1974), A55

- 3) 中沢, 河部, 宗木: 鉄と鋼, 60 (1974), S-281
- 4) 河部, 宗木, 中沢: 鉄と鋼, 61 (1975), S-178
- 5) *J. M. DRAPIER, P. VIATOUR, A. C. MAGNÉE, and D. COUTSOURADIS*: Cobalt, 1971-3, p. 29
- 6) *A. MAGNÉE, P. VIATOUR, J. M. DRAPIER, D. COUTSOURADIS, and L. HABRAKEN*: Cobalt, 1973-1, p. 3
- 7) *D. T. PETERS and C. R. CUPP*: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1420
- 8) *D. T. PETERS*: Trans. Met. Soc. AIME, 239, p. 1918
- 9) 添野, 黒田: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1243
Trans. ISIJ, 10 (1970), p. 369
- 10) 添野: 金属学会誌, 39 (1975), p. 528
- 11) 浅野, 藤川, 平野: 金属学会々報, 7 (1968), p. 45
- 12) *A. T. STAVROS and H. W. PAXTON*: Met. Trans. 1 (1970), p. 3048
- 13) 山本, 藤田: “鋼の強靱性” 1971, p. 283, Climax Molybdenum Development Co. Ltd. (Japan)
- 14) 河部, 金尾, 中沢, 宗木: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 269
- 15) 河部, 中沢, 金尾, 宗木: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1613
- 16) 中里, 寺崎: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 841