

論 文

10Ni-18Co-14Mo 系マルエージ鋼におけるオーステナイト中の析出とその強靱性におよぼす影響

宗木 政一*・河部 義邦*²・高橋 順次*

Precipitation in the Austenite and Its Effect on Strength and Toughness in 10Ni-18Co-14Mo Maraging Steel

Seiichi MUNEKI, Yoshikuni KAWABE, and Junji TAKAHASHI

Synopsis:

When a thermomechanical treatment (TMT) was applied to a 350 kgf/mm² grade 10Ni-18Co-14Mo maraging steel containing a large amount of Mo, the austenite grain size was refined to below 10 μ m, but precipitation in the austenite occurred during TMT, leading to a detrimental effect on toughness before aging. This study was carried out to show the precipitation characteristics during TMT and accelerated precipitation behavior by hot-working, and then to investigate the relationship between the change in microstructure and mechanical properties. To evaluate the effect of hot-working on precipitation behavior, a continuous cooling treatment without working (CCT) was also carried out.

The results are as follows:

1) Precipitation in the austenite did not occur during CCT with a cooling rate of 4.2°C/s corresponding to that of TMT. 2) When the cooling rate during CCT was reduced to 0.42°C/s, precipitation occurred along the grain boundaries in the 10Ni-18Co-14Mo steel. 3) When applying the TMT, precipitation occurred after sixth pass and with further increase in pass number the amount of precipitates increased greatly. 4) These precipitates were identified as the intermetallic compound of molybdenum and titanium sulfide. 5) Toughness before aging was drastically reduced by the presence of these precipitates. 6) It is difficult to detect the detrimental effect of the precipitates from the change of tensile properties and fracture toughness after aging.

1. 緒 言

著者らは既報¹⁾において、13Ni-15Co-10Mo系 280 kgf/mm² 級マルエージ鋼を 850~950°C の比較的低温で溶体化処理すると、Mo の金属間化合物が多量残留し、平面歪み破壊靱性 (K_{IC}) を著しく低下させることを明らかにした。また、細見ら²⁾ は同鋼種を 1200°C に加熱後、直接 800~1000°C で等温保持すると、オーステナイト結晶粒界に金属間化合物が析出し、その析出物が時効前の靱性を著しく損なうことを指摘している。

13Ni-15Co-10Mo 鋼よりも強度水準の高い 10Ni-18Co-14Mo 系 350 kgf/mm² 級鋼では Mo の含有量がさらに高いので、高温の溶体化処理で析出物を完全に固溶させても、その温度からの冷却過程でオーステナイト結晶粒を微細化するため加工熱処理を施すと、処理中に再析出してしまふ。これは、前報³⁾ で示したように歪みに

よつて析出が促進されるためである。

熱間加工中に歪みによつて析出が促進される現象は、制御圧延における Nb(C, N) など多くの報告^{4)~7)} がある。この場合の析出物は、オーステナイトの再結晶を抑制し、変形帯の導入を効果的に促進させるため、フェライト-パーライト組織を細粒化し、強靱性を改善する。それに対し、マルエージ鋼ではマルテンサイト変態を利用するので、フェライト-パーライト変態の場合とは異なり、析出物の存在はオーステナイト結晶粒の細粒化にさほど有効ではなく、むしろ応力集中源となり靱性を損なうことが懸念される。

そこで、本報では前報³⁾ に引き続き、加工によりオーステナイト中での析出が促進される挙動を無加工連続冷却処理中の析出挙動と対比して明確にするとともに、その機械的性質におよぼす影響を検討したものである。

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 8 月 10 日受付 (Received Aug. 10, 1981)

* 金属材料技術研究所筑波支所 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Sakura-mura Niihari-gun 305)

*² 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals)

Table 1. Chemical composition of steels used (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Fe
10Ni-18Co-14Mo	0.003	0.010	0.002	0.002	<0.005	9.99	19.02	13.82	0.25	0.017	Bal.
16Ni-15Co-6Mo-2.5Ti	0.003	0.010	0.003	0.003	<0.005	15.63	16.02	6.32	2.34	0.065	Bal.
13Ni-15Co-10Mo	0.003	0.006	0.002	0.002	<0.005	12.90	16.05	9.91	0.29	0.036	Bal.

2. 実験方法

2.1 供試材および試料作製

供試材として、おもに 10Ni-18Co-14Mo 鋼を用いた。さらに、Mo 量の影響を明らかにするため、13Ni-15Co-10Mo 鋼と 16Ni-15Co-6Mo-2.5Ti 鋼を比較材として用いた。16Ni-15Co-6Mo-2.5Ti 鋼は、10Ni-18Co-14Mo 鋼と 13Ni-15Co-10Mo 鋼の中間の強度水準を示す鋼種である。それらの化学組成を Table 1 に示す。これらは、真空高周波溶解炉で 16.5 kg のインゴットに溶製し、水素中 1200°C、24 h の均質化処理後ただちに 1250°C の大気炉に移し、1 h 保持して脱水素した後 30 mm 角棒に圧延し、以下の実験用の素材とした。

2.2 加工熱処理

本実験では、1200°C から 800°C の温度範囲を 10 パスで 30 mm 角から 10 mm φ へ圧延する加工熱処理を標準プロセスとして採用した。そして、析出が圧延途中のどの段階で起こるかを調べるため、30 mm 角ままの 0 パスから 10 mm φ の 10 パスまで 2 パス進むごとに圧延を中断して試料を水冷し、さらに液体窒素中でサブゼロ処理を行った。なお、各パス後水冷直前の試料温度は、2 パス後は 1080°C、4 パス後は 1030°C、6 パス後は 970°C、8 パス後は 910°C、そして 10 パス後は 800°C であつた。また、各パスごとの加工度は形状が複雑に変化するので正確な圧下率は求められないが平均すると約 30% になる。この加工熱処理材について、時効前の状態で引張およびシャルピー衝撃試験を行った。また、時効後に引張と平面歪み破壊靱性 (K_{IC}) 試験を行った。なお、 K_{IC} 試験片の疲労き裂は、前報³⁾と同様に時効前に挿入した。時効処理は、いずれも最高時効硬さが得られる条件で行い、10Ni-18Co-14Mo 鋼では 500°C、3 h、16Ni-15Co-6Mo-2.5Ti 鋼では 525°C、3 h、そして 13Ni-15Co-10Mo 鋼では 500°C、8 h で行つた。

2.3 無加工連続冷却処理

13 mm 角棒に圧延した試料を供試材として、高周波式加熱冷却装置を用いて以下の処理を施した。まず、供試材を室温から 1200°C へ 10°C/s の加熱速度で昇温し 30 min 保持した後、4.2°C/s の冷却速度で 1000°C から 700°C まで 50°C 間隔の各温度に冷却し、その温度

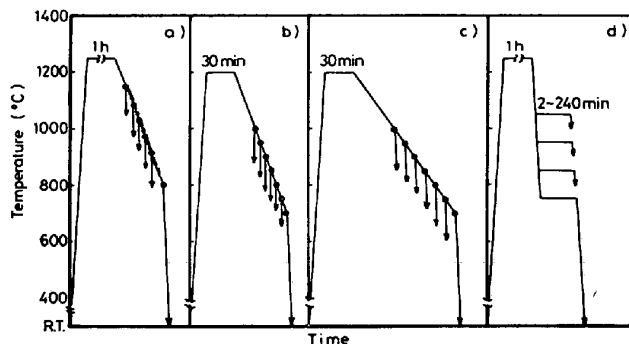


Fig. 1. Schematic illustration for four treatments.

に到達した後、ただちに圧縮空気を吹き付けて冷却した。この 4.2°C/s の冷却速度は、上記の 30 mm 角から 10 mm φ へ圧延する加工熱処理の冷却速度に相当する。また、冷却速度を 1 桁遅く 0.42°C/s とした処理もあわせて行つた。そして、このような処理にともなう機械的性質の変化を明らかにするため、時効前の試料について引張およびシャルピー衝撃試験を行つた。

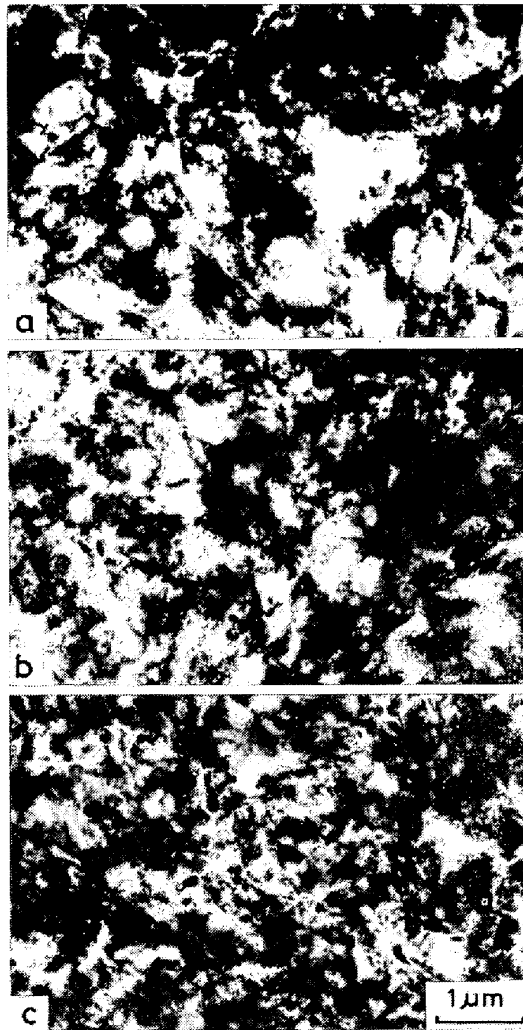
無加工連続冷却処理では析出物がオーステナイト結晶粒界に優先析出し、しかも量が少ないため、析出物の同定が困難であつた。そこで、高周波式加熱冷却装置を用いて、1200°C から各温度までに圧縮空気を吹き付けて強制空冷した後その温度に等温保持し、析出物の EP-MA による同定を試みた。

以上の各種処理の模式図を Fig. 1 に示した。a) は、本実験に用いた標準の加工熱処理で、図中のギザギザは圧延を行つたことを示している。b) は無加工連続冷却処理の冷却速度が 4.2°C/s、c) は 0.42°C/s の場合である。また、d) は等温保持した処理である。

3. 結果

3.1 加工熱処理中の析出とその機械的性質におよぼす影響

Mo 量の少ない比較材の 2 鋼種では、加工熱処理中に析出が生じないことが確かめられたので、ここでは 10Ni-18Co-14Mo 鋼についてのみ説明する。まず、加工熱処理の 4 パスまでは、他の 2 鋼種と同様に析出物はまったく認められない。Photo. 1 は、6 パス、8 パス、および 10 パス後の透過電顕組織である。6 パス後に少量の析出物が認められるようになり、8 パス後にはその析出



a) after 6th pass, b) 8th pass, c) 10th pass

Photo. 1. Transmission electron micrographs after sixth, eighth, and tenth pass in thermomechanical treatment for 10Ni-18Co-14Mo steel.

物が増加している。10パス後にはさらに析出物が増し、加工熱処理中に多量の析出物が粒界および粒内に生じることが確かめられた。この析出物は前報³⁾において指摘したように、加工熱処理の歪みによつて促進されて析出したものである。なお、加工熱処理では後述する無加工連続冷却処理と異なり、パスが進むにつれて析出物が増加すると同時に、オーステナイト結晶粒の細粒化が進行する。そして、8パスまでは再結晶粒であるが、10パス後には未再結晶粒となり、いわゆるオースフォームの効果が加わってくる。

上記の組織変化に対し、機械的性質がどのように変化するかを示したのが Fig. 2 である。Fig. 2 は、加工熱処理中の圧延パスにともなう機械的性質の変化とオーステナイト結晶粒径の変化を時効前の状態で調べたものである。6パスまでは3鋼種とも強度はまったく変化なく

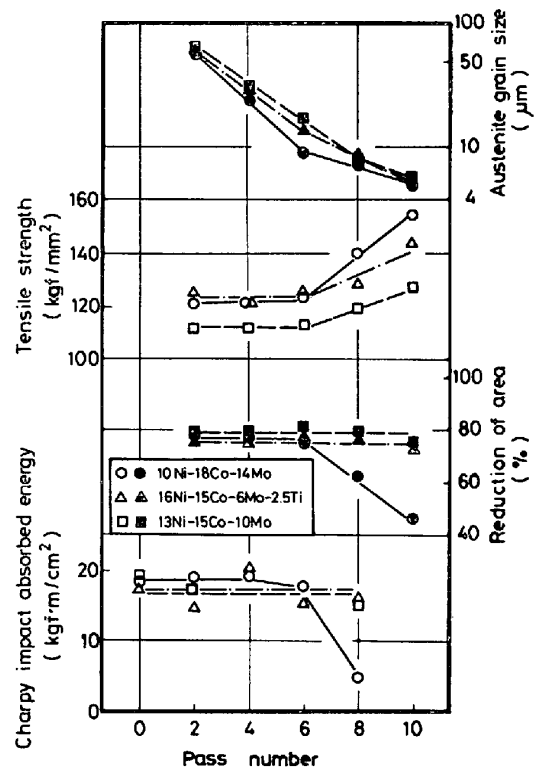


Fig. 2. Variation of mechanical properties and austenite grain size according to the pass number during thermomechanical treatment.

ほぼ一定の値を示し、8パスから10パスにかけてゆるやかに上昇している。絞りも、比較材の2鋼種では強度が上昇しているにもかかわらずほとんど低下していない。ところが、10Ni-18Co-14Mo鋼のみは6パスを過ぎると絞りが減少し始め、10パス後には約45%になる。また、シャルピー吸収エネルギーも同様の傾向を示し、6パスまでの約16 kgf-m/cm²が8パス後には約4 kgf-m/cm²へと激減している。このような10Ni-18Co-14Mo鋼の8パスおよび10パス後にみられる靱性と延性の低下は、上記の析出挙動とよく対応し、加工熱処理中に生じた粗大な析出物が10Ni-18Co-14Mo鋼の時効前の状態での靱性と延性に対し明らかに悪影響をおよぼしている。

3.2 無加工連続冷却処理中の析出とその機械的性質におよぼす影響

加工熱処理の冷却速度に相当する4.2°C/sでは、連続冷却終了温度(以下焼入温度と呼ぶ)が700°Cまで低下しても、3鋼種とも析出物は認められなかつた。そこで、冷却速度を1桁遅く0.42°C/sとして検討した。Photo. 2は、10Ni-18Co-14Mo鋼の光学顕微鏡組織である。焼入温度が950°Cの場合においても、オーステナイト結晶粒界に少量の析出物が生じており、焼入温度

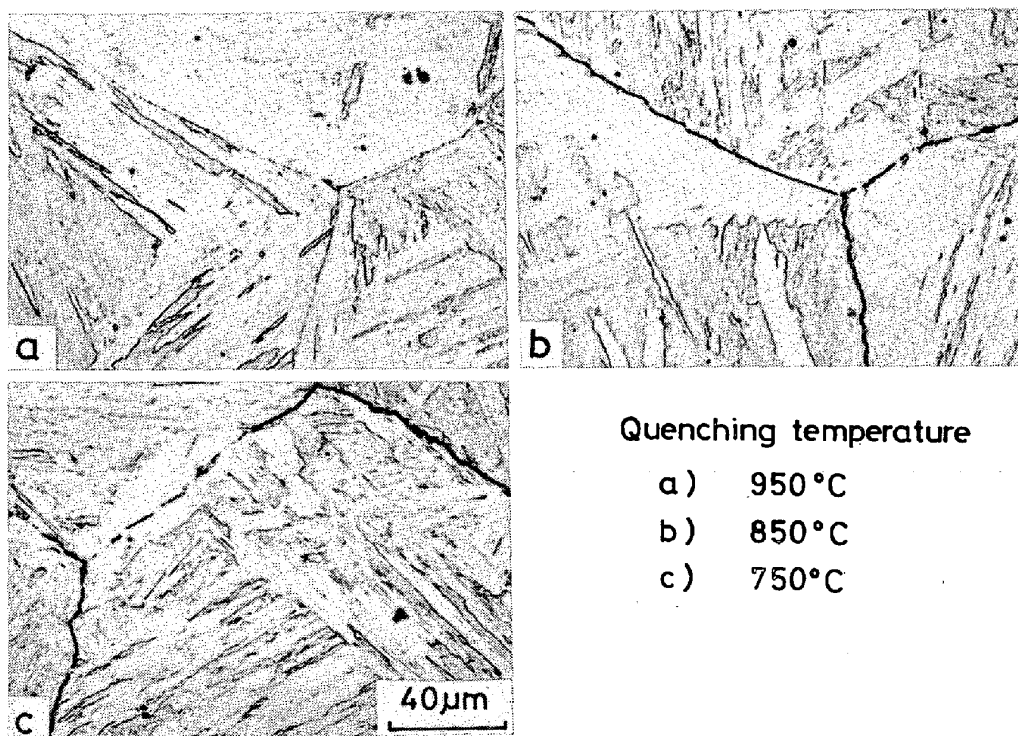


Photo. 2. Optical micrographs of 10Ni-18Co-14Mo steel, showing the effect of quenching temperature in continuous cooling treatment with a cooling rate of 0.42°C/s.

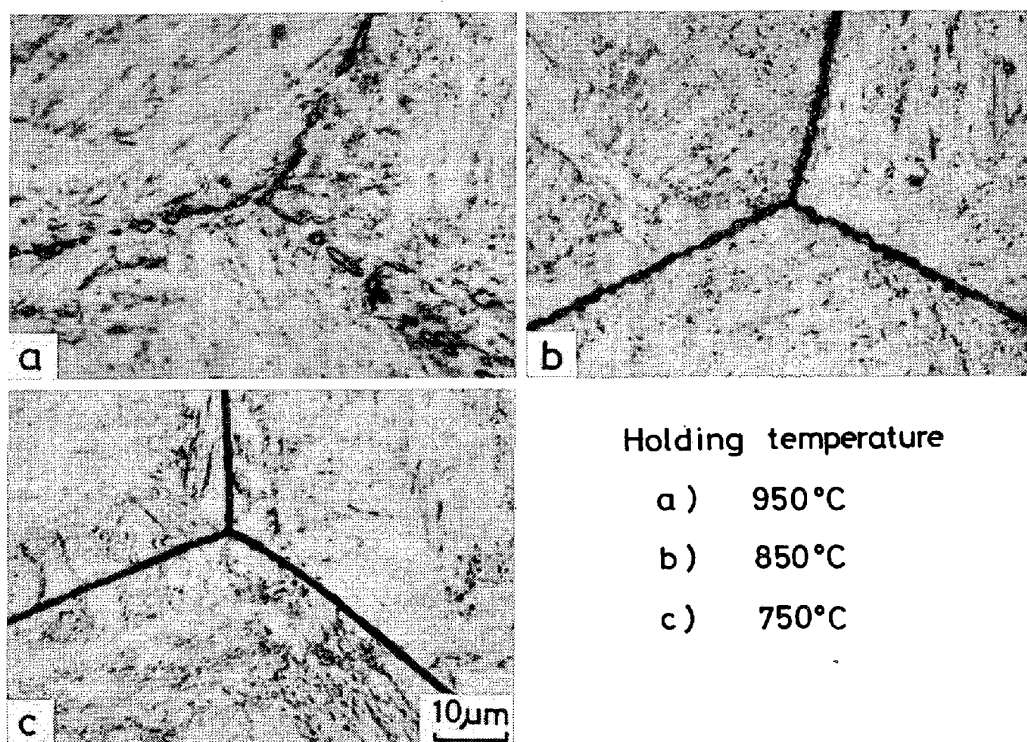
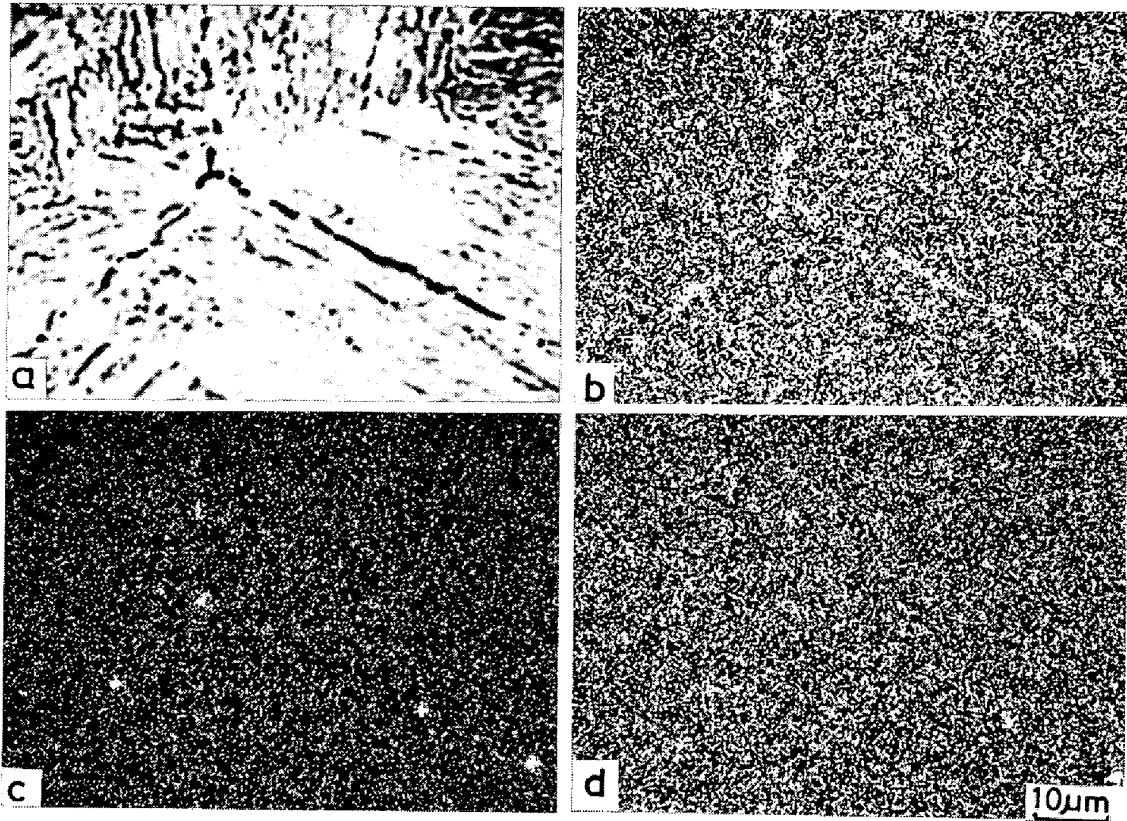


Photo. 3. Optical micrographs of 10Ni-18Co-14Mo steel, showing precipitation behavior in the specimens held at 950, 850, and 750°C for 2h after solution treatment at 1250°C.

が低くなるほど、粒界上の析出物の量は増加する。しかし、焼入温度が 700°C の場合でも粒界上の析出物は小さく、EPMA によりその析出物を分析できなかった。

そこで、その析出物を大きく成長させるため、950~750°C において等温保持を行った。Photo. 3 は、950°C、850°C、そして 750°C で 2h 保持したときの析出状況



a) Backscattered electron image, b) Mo L α , c) Ti K α , d) S K α

Photo. 4. Electron beam scanning image of the specimen isothermally held at 950°C for 2h in 10Ni-18Co-Mo steel.

を示してある。保持温度が 950°C では粒界に析出物がみられ、850°C と 750°C ではオーステナイト結晶粒界のみならず粒内にも析出物が認められる。Photo. 4 は、950°C で 2h 等温保持した試料の粒界上の析出物を EPMA により面分析した結果である。写真からも明らかのように、大部分の析出物が Mo の金属間化合物で、少量の Ti の硫化物も混在することがわかった。

Fig. 3 は、無加工連続冷却処理材の時効前の状態での引張強さ、絞り、およびシャルピー吸収エネルギーにお

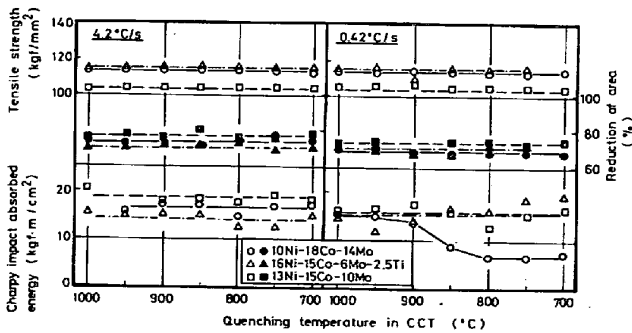


Fig. 3. Effect of quenching temperature in continuous cooling treatment on tensile strength, reduction of area, and Charpy impact absorbed energy before aging.

よぼす焼入温度の影響を示したものである。冷却速度が 4.2°C/s の場合、引張強さは 13Ni-15Co-10Mo 鋼で約 105kgf/mm²、他の 2 鋼種では約 115 kgf/mm²、絞りもすべて 70~75% の値を示し、焼入温度の影響は認められない。また、シャルピー吸収エネルギーも鋼種により

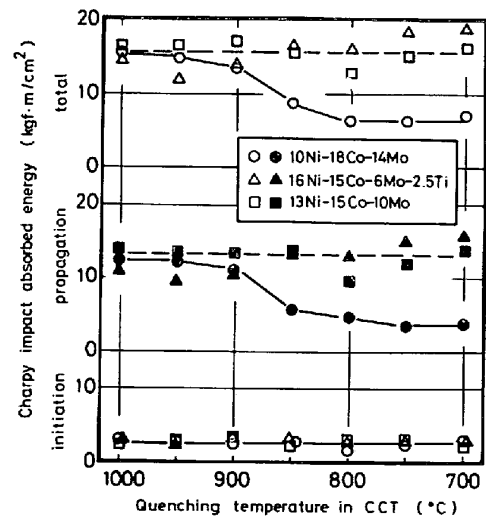


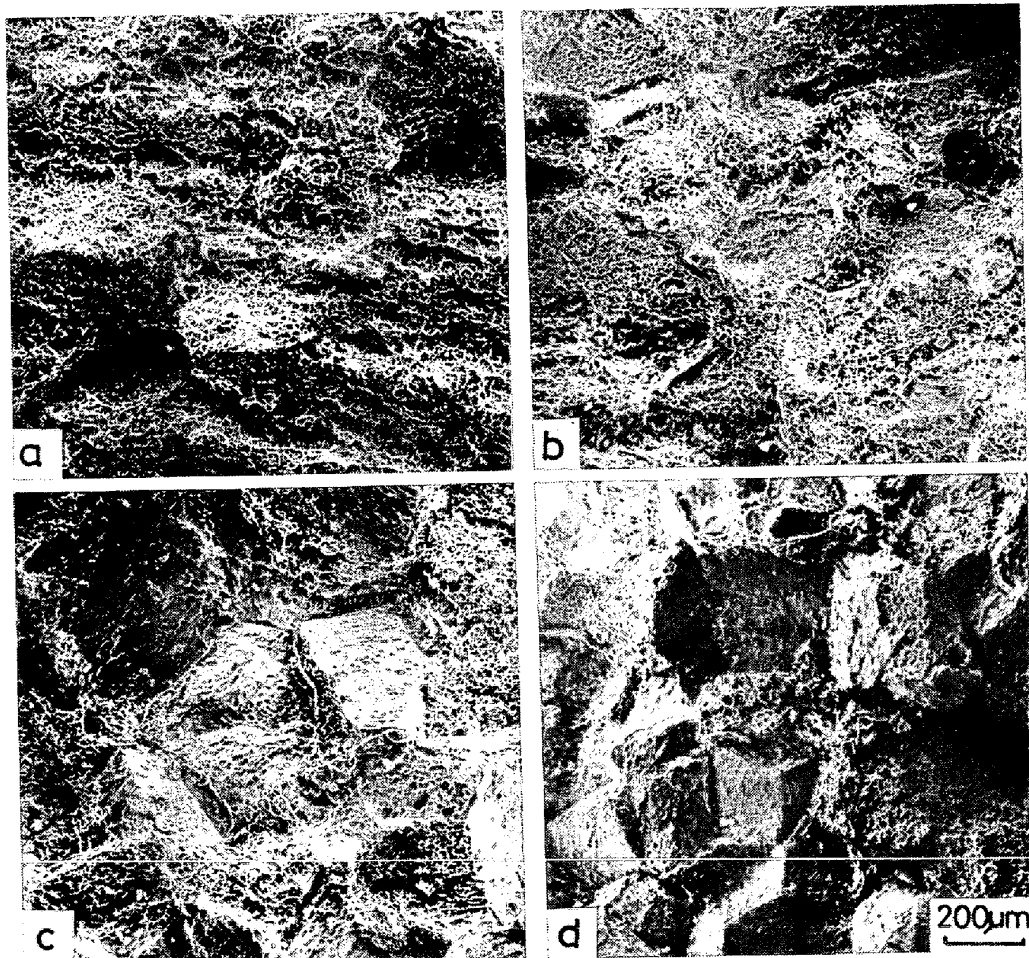
Fig. 4. Effect of quenching temperature in continuous cooling treatment on crack initiation, propagation, and total energy before aging.

多少ばらつきを生じているが、同様に焼入温度の影響は認められない。一方、冷却速度が $0.42^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の場合は、引張強さと絞りも $4.2^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の場合と同程度の値を示し、しかも焼入温度の影響は認められない。それに対し、シャルピー吸収エネルギーは 10Ni-18Co-14Mo 鋼において焼入温度の低下にともない 900°C までの約 $15\text{ kgf}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ から、 800°C の $6\text{ kgf}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ へと急激に低下している。Fig. 4 は、計装シャルピー衝撃試験で得られた荷重-時間曲線とエネルギー-時間曲線をもとに、き裂の発生と伝播のエネルギーに分けて示した結果である。図から明らかなように、き裂の発生エネルギーは非常に小さく約 $3\text{ kgf}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ で焼入温度によってもほとんど変化していない。それに対し、き裂の伝播エネルギーは、焼入温度による全体のエネルギー変化とよく対応し、10Ni-18Co-14Mo 鋼では焼入温度 900°C から 850°C にかけて急激に低下している。このように、き裂の伝播に必要なエネルギーが粒界上の析出物により低下することがわかったので、試験片中央部の破面を観察し、Photo.

5 に示した。焼入温度が 1000°C の場合には、ほとんど全面ディンプル破面を呈し、焼入温度が低下すると、粒界に沿ったディンプル破面の割合がしだいに増加し、 700°C ではほぼ全面がこの破面でおおわれている。この破面を EPMA により分析を行つたが、粒界ディンプルの起点となる析出物は細かく同定することはできなかった。しかし、上記の組織観察結果から、Mo の金属間化合物が粒界ディンプルの主な起点となつていることが推察される。

3.3 加工熱処理材の時効後の機械的性質

Fig. 5 は、加工熱処理材について、時効後の機械的性質におよぼす圧延パス回数の影響を示したものである。2 パス後の状態では、いずれの鋼種も結晶粒が粗いため、低応力破壊が生じている。そして、圧延パス回数の増加にともない結晶粒の微細化が進み、16Ni-15Co-6Mo-2.5Ti 鋼と 13Ni-15Co-10Mo 鋼では 4 パス後から 10 パス後まで直線的に強度は上昇している。また、10Ni-18Co-14Mo 鋼も 6 パス後から低応力破壊が阻止され



Quenching temperature: a) 1000°C , b) 900°C , c) 800°C , d) 700°C

Photo. 5. Scanning electron micrographs showing fracture surface of the Charpy impact testing specimen in 10Ni-18Co-14Mo steel.

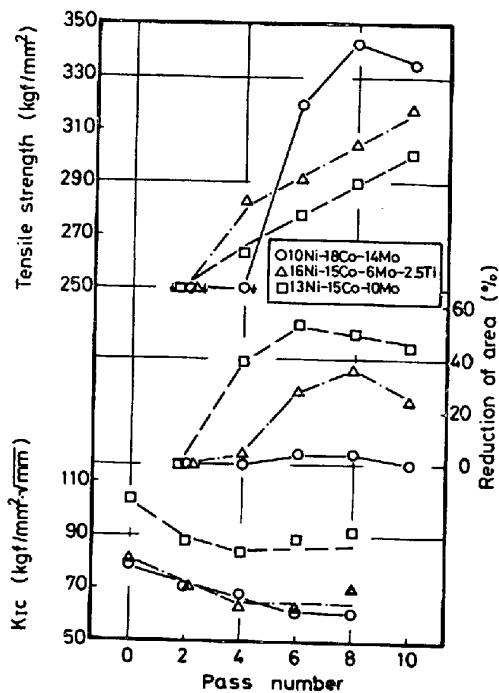


Fig. 5. Effect of the pass number in thermomechanical treatment on tensile strength, reduction of area, and K_{1C} after aging.

て、8パス後には引張強さが 340 kgf/mm^2 に達しているが、10パス後には再び低応力破壊を生じ、 330 kgf/mm^2 に低下している。

絞りは、10Ni-18Co-14Mo 鋼の場合4パスまでは0%、そして6パスおよび8パス後で5%以下とわずかに絞りが得られる程度で、10パス後には再び0%となっている。したがって、この鋼種では0から5%の幅でしか絞りが変化していないため、絞りの変化から粗大析出物の悪影響を検出することは不可能と思われる。

次に、破壊靱性は3鋼種とも0から4パスにかける圧延パス回数の増加にともない減少し、その後はほとんど変化せず一定の値を示している。

このように、10Ni-18Co-14Mo 鋼の時効前の状態における絞りやシャルピー吸収エネルギーに現れた粗大析出物の影響は、時効後の状態では、引張性質と破壊靱性のいずれにおいても、明りようには認めることができなかった。

4. 考 察

10Ni-18Co-14Mo 鋼における組織上の変化を列記すると、加工熱処理ではパスの増加につれて粒界および粒内に多量析出を生じ、結晶粒径は8パス材の 8μ 、そして10パス材の 5μ へと細粒となっている。これに対して無加工連続冷却処理では、粒界にのみ優先析出し、

析出量は少なく、また結晶粒径は約 700μ と粗大粒のみである。

このような両処理による組織の違いから、時効前の状態における絞りやシャルピー吸収エネルギーにおよぼす影響を検討する。まず絞りについては、加工熱処理材のみその低下がみられ、無加工連続冷却処理材では冷却速度が遅く、焼入温度が低下してもまったく変化が認められなかった。これは、両処理間の析出量および析出位置の違いによるものと考えられる。反面、無加工連続冷却処理材では析出量が著しく少ないにもかかわらず同じ程度の低いシャルピー吸収エネルギーを示したのは、オーステナイト結晶粒界に優先析出し、破壊に参与する経路上の析出物の量ではそれほど大きな違いがないこと、結晶粒が粗く、粒界ディンプルの破壊を呈したためと考えられる。

ところが時効処理を行うと、絞りは5%以下しかないので、析出物の影響の現れる余地がない。もし現れるとすれば、低応力破壊が生じて引張強さが低下する場合である。この低応力破壊が10パス後に現れている。したがって、時効後の引張性質に対しても、粗大析出物の悪影響が現れていると判断してよいと思われる。

次に破壊靱性に対しては、前報⁹⁾で示したように、粗大析出物の影響は破壊の様相に現れているにもかかわらず、破壊靱性値には現れていない。従来のデータから、粗大析出物は破壊靱性値を低下させることは明白で、ここで認められないことこそ異常である。武内⁹⁾は、ある強度以上では破壊靱性値が一定値に近づくと報告しており、そのため粗大析出物の悪影響が検出できなくなつたと考えられる。また、疲労き裂の挿入時期が時効前であることが、この結果に関係しているのかもしれない。しかし、現状では時効後に疲労き裂を挿入することが不可能なので、この点を確認することはできない。

5. 結 論

10Ni-18Co-14Mo 系 350 kgf/mm^2 級マルエージ鋼について、加工熱処理と無加工連続冷却処理を行い、オーステナイト中に生じる析出挙動を調べるとともに、その析出物の機械的性質におよぼす影響を検討した。結果を要約すると、以下のとおりである。

(1) 無加工連続冷却処理では、加工熱処理の冷却速度に相当する 4.2°C/s で高温から冷却すると、いずれの温度から焼入れても析出物は認められなかった。

(2) 冷却速度を1桁遅く 0.42°C/s とすると、焼入温度が 950°C においてもオーステナイト結晶粒界に少量の析出物を生じ、焼入温度の降下にともないその量を

増している。

(3) 加工熱処理においても6パス後(圧延終了温度970°C, 合計加工度81%)から析出物が観察され, 8パス(同910°C, 同86%)および10パス後(同800°C, 同91%)では析出物が増加している。無加工連続冷却処理では, 粒界に少量の優先析出が生じるのに対して, 加工熱処理では粒界および粒内に多量析出する。

(4) これらの析出物は, EPMAによりおもにMoの金属間化合物で, ほかに, 少量Tiの硫化物が同定された。

(5) これらの析出物により, 両処理材の時効前のシャルピー吸収エネルギーは著しく低下し, 加工熱処理材では絞りに対してもその悪影響が認められた。

(6) しかしながら, 時効後の引張性質および破壊靱性の変化から, 析出物の悪影響を明りように検出することが難しくなる。それでも, 加工熱処理によつて析出物が多量生成すると, 引張試験において低応力破壊が生じやすくなるので, 析出物は時効後の強靱性に対しても悪影響をおよぼすものと思われる。

終わりに本研究を遂行するに当り, 御指導御鞭達をいただいた金属材料技術研究所強力材料研究部長内山郁博士, 加工熱処理実験に協力された工業化研究部溶解圧延室の谷治治男氏, EPMAによる分析に協力された原子炉材料研究部第1研究室の荒木弘氏, および多くの助言をいただいた強力材料研究部の諸氏に心より感謝いたします。

文 献

- 1) 河部義邦, 中沢興三, 宗木政一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1229
- 2) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 石原和範, 中村均: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 95
- 3) 宗木政一, 河部義邦: 鉄と鋼, 66(1980), p. 1177
- 4) 関根 寛, 丸山忠克: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1224
- 5) 田中智夫, 波戸村太根生, 田畑紳久: 川崎製鉄技報, 6 (1974), p. 34
- 6) 牧 正志, 田村今男: 日本金属学会会報, 19 (1980), p. 59
- 7) S. S. HANSEN, J. B. V. SANDE, and M. COHEN: Met. Trans. 11A (1980), p. 387
- 8) 武内朋之: J. Phys. Soc. Japan, 47 (1979), p. 1224