

© 1983 ISIJ

17.5Ni 型高強度マルエージ鋼の組織微細化と 引張性質

論 文

添野 浩*・土屋 正利*²・田口 和夫*²・黒田 哲郎*²

Grain Refinement and Tensile Properties of 17.5Ni Maraging Steels with High Strength

Kō SOENO, Masatoshi TSUCHIYA, Kazuo TAGUCHI, and Tetsuro KURODA

Synopsis:

Solution-treatment temperature and the refinement of austenite grains by solution-treatment after cold working have been investigated for 17.5Ni-12.5Co-Mo maraging steels with and without titanium. Titanium contents were 1.7 and 2%, and molybdenum content varied from 3.9 to 6.5%.

Optimum solution-treatment temperature rises with the increase in molybdenum or titanium content. When the solution-treatment after cold working is applied to the maraging steels which were previously solution-treated at relatively low temperatures, austenite grains are possible to be refined considerably.

Tensile properties after maraging in the temperature range 500° to 560° C have also been investigated for 17.5Ni-12.5Co-5.4Mo-2Ti and 17.5Ni-12.5Co-6.2Mo-1.7Ti maraging steels, the austenite grains of which were refined by solution-treatment after cold working. Maximum tensile strengths obtained are about 280 kgf/mm² for the 17.5Ni-12.5Co-5.4Mo-2Ti steel and about 270 kgf/mm² for the 17.5Ni-12.5Co-6.2Mo-1.7Ti steel. Because of fine austenite grains, the materials are ductile even in high strength level.

1. 結 言

強靱性がすぐれたマルエージ鋼として Fe-Ni-Co-Mo-Ti 系が知られているが、延性の低減を極力防止して強度を増加するためにオーステナイト (γ) 粒径の微細化が重要である¹⁾。すなわち均一伸び (ϵ_u) は強度の増加に伴い減少し γ 粒径にほとんど依存しないが²⁾³⁾、局部伸び (ϵ_l) は γ 粒径に強く依存し、粒径の微細化により ϵ_l が増加する²⁾⁴⁾。 ϵ_l と絞りとは密接に関連するので、 ϵ_l の増加は絞りの増加を意味すると考えてよい。

γ 粒径の微細化法として、(1) 冷間加工後に溶体化¹⁾⁵⁾⁶⁾、(2) $\alpha_M \rightleftharpoons \gamma$ 変態の繰り返し⁴⁾⁷⁾⁸⁾、(3) 高温溶体化後の冷却過程で加工を与えて細粒化する特殊加工熱処理法^{10)~15)} および(4) 動的再結晶の利用¹⁶⁾、などの方法が知られている。Mo 含有量の高い高強度マルエージ鋼の場合、溶体化温度が高温になり、(1)の方法で γ 粒径を十分に微細化するのが困難になり動的再結晶を利用する方法が研究されている。本報では Fe-Ni-Co-Mo-Ti 系マルエージ鋼に(1)の方法を適用し、Mo お

よび Ti 含有量の影響を検討した結果および Mo 含有量を増加したマルエージ鋼に(1)の方法を適用して γ 粒径を微細化した場合の引張性質を検討した結果などについて報告する。

2. 実験方法

用いた試料の組成を Table 1 に示す。No. 1~No. 5 までの試料は次のように作った。まず、あらかじめ電解鉄を溶解し、Al 脱酸 (0.1%) して得た電解鉄板を厚さ 1 mm に冷間圧延して湿水素焼鈍 (700°C, 24 h) したものを用意し、これと各種合金元素 (純度はいずれも 99.9% 以上) を調合、非消耗電極型アーク炉で約 60 g のボタン鑄塊とした。電解鉄板を湿水素焼鈍した理由は C および N を完全に除去するためである。ボタン鑄塊を約 8 mm 径の丸棒に熱間加工、均質化 (1000°C, 8 h, 10⁻⁵ Torr) した後 6 mm 径に冷間線引、これを 1050°C, 30 min 真空焼鈍 (10⁻⁵ Torr) した。この試料は γ 粒度 ASTM No. 5 程度で、これから供試材を作った。すなわち 6 mm 径を 4 mm 径に冷間線引 (断面減少率 55.6%) して長さ約 10 mm に切断した試料を用いて溶体化

昭和 57 年 3 月 2 日受付 (Received Mar. 2, 1982)

* (株)日立製作所日立研究所 (現: 芝浦工業大学) 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Now Shibaura Institute of Technology)

*² (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

Table 1. Chemical compositions of maraging steels used. (wt%)

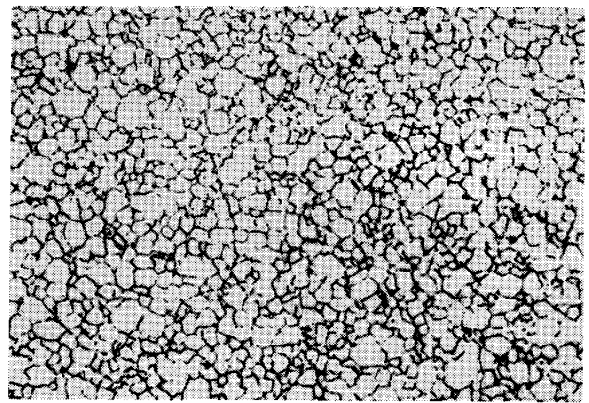
No.		Ni	Co	Mo	Ti	Al	C	Si	Mn	P	S
1	A	17.5	12.5	4.5	—	less than 0.1			0.1		
	B	17.5	12.5	4.5	1.7						
	C	17.5	12.5	4.5	2.0						
2	A	17.5	12.5	5.0	—	less than 0.1			0.1		
	B	17.5	12.5	5.0	1.7						
	C	17.5	12.5	5.0	2.0						
3	A	17.5	12.5	5.5	—	less than 0.1			0.1		
	B	17.5	12.5	5.5	1.7						
4	A	17.5	12.5	6.0	—	less than 0.1			0.1		
	B	17.5	12.5	6.0	1.7						
	C	17.5	12.5	6.0	2.0						
5	A	17.5	12.5	6.5	—	less than 0.1			0.1		
	B	17.5	12.5	6.5	1.7						
	C	17.5	12.5	6.5	2.0						
6		17.72	12.85	3.89	1.71	0.10	0.005	0.04	0.02	0.004	0.004
7		17.48	12.61	5.44	1.98	0.14	0.005	0.01	0.02	0.007	0.004
8		17.6	12.54	6.16	1.74	0.11	0.007	0.02	0.01	0.005	0.004

温度と γ 粒度との関係を検討した。冷間加工後に溶体化して γ 粒を微細化する方法については、約 25% 以上の冷間加工度の範囲ではほぼ同程度の γ 粒度になることを既に明らかにしている¹⁾³⁾、本報では加工度の影響を検討しなかつた。なお溶体化温度を決定するため、6 mm 径試料の一部から電気抵抗測定用として 2 mm 径の線材、電顕観察用として 0.2 mm 厚さの薄板試料も作った。

試料 No. 6~No. 8 は、高周波真空溶解後コンセルワーク炉で再溶解した鋳塊を均質化後分解鍛造した材料である。これらの材料の一部を約 8 mm 径の丸棒に熱間鍛造し、試料 No. 1~No. 5 と同様な方法で γ 粒度測定用および電気抵抗測定用試料、電顕観察用薄板などを作った。

腐食で γ 粒界が明瞭にあらわれるようにするため、本報では Ti を含有する試料については特別な方法をとった。すなわち既述の γ 粒度測定用の試料を $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態温度以上の所定温度に加熱して 1 h 保持後、550°C の塩浴中に試料を浸漬して 400 min 間オースエージしてから水冷した¹⁷⁾。オースエージ中に γ 粒が成長しないことは確認済みで、このような試料を 5% 硝酸アルコールで腐食した組織の例を Photo. 1 に示す。なお Ti を含有しない試料の場合には、オースエージしても γ 粒界が明瞭にならないので、加熱温度から水冷した試料を 500°C、15 min 間マルエージし、腐食で γ 粒界があらわれやすいようにして検鏡した。

試料 No. 7 および No. 8 については、50% 冷間圧延板をそれぞれ 840°、1 h および 880°、1 h 溶体化後水冷して γ 粒径を微細化した場合について、溶体化後の時効試料および溶体化後さらに 65% 冷間圧延して時効した試料などの引張性質を検討した。試料 No. 7 およ



(×400)

Photo. 1. Austenite grains of the No. 7 maraging steel solution-treated at 840°C for 60 min and ausaged at 550°C for 400 min.

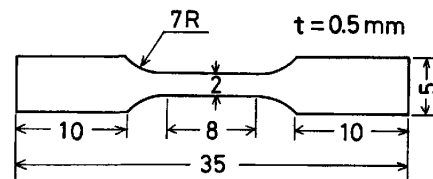


Fig. 1. Tensile test specimen.

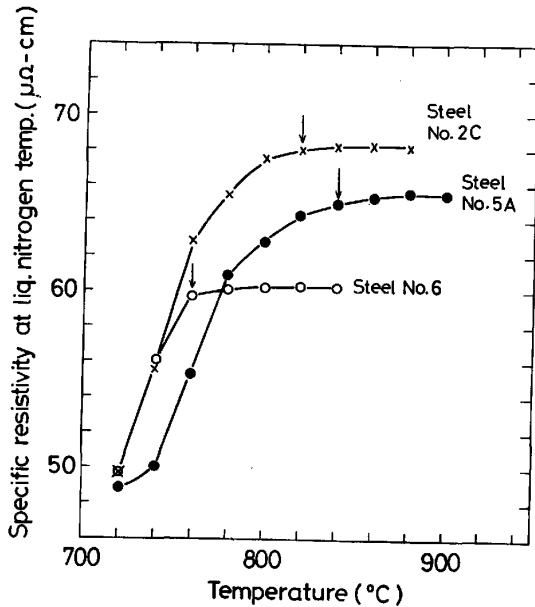
び No. 8 の γ 粒度はそれぞれ ASTM No. 10.5~11 および ASTM No. 8~8.5 である。Fig. 1 に引張試験片を示す。クロスヘッド速度 1 mm/min および 0.005 mm/min で引張試験を行い、荷重-伸び曲線から全伸びおよび均一伸びなどを求めて検討した。

3. 実験結果および検討

3.1 溶体化温度およびオーステナイト粒度

各加熱温度に 30 min 間保持後水冷し、液体窒素温度に深冷して比抵抗を測定した結果の例を Fig. 2 に示す。比抵抗の増加は析出硬化元素の固溶量増加によるため、溶体化温度は比抵抗増加が飽和に達する温度付近

と考えてよい。Table 1 の全試料について Fig. 2 と同様な測定を行い、これを参考にして電顕観察用薄板試料を溶体化温度付近で 10°C 間隔に変動させた加熱温度に 1 h 保持後水冷し、未溶解相の有無を透過法で観察して溶体化温度を定めた結果を Fig. 3 に示す。溶体化温度は、Mo および Ti などの含有量増加にともない明らかに上昇する。なお Fig. 2 に記入した矢印は電顕観察で



Arows indicate the solution-treatment temperatures determined by the technique of thin foil electron-microscopy.
Fig. 2. Change in specific resistivity during solution-treatment for 30 min at various temperatures.

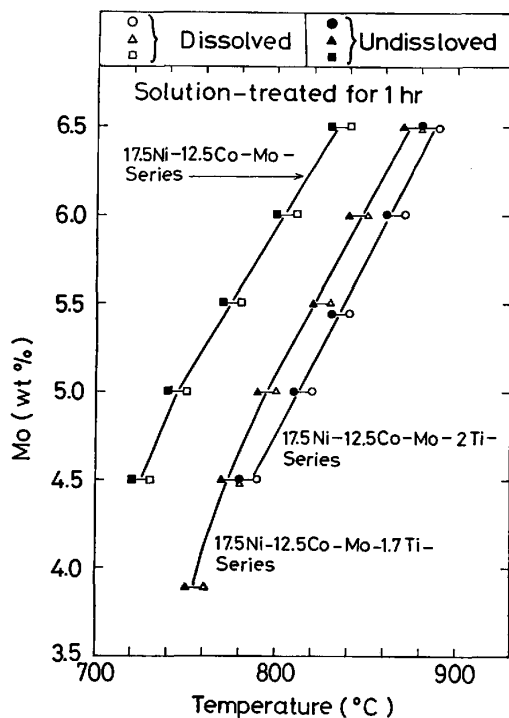
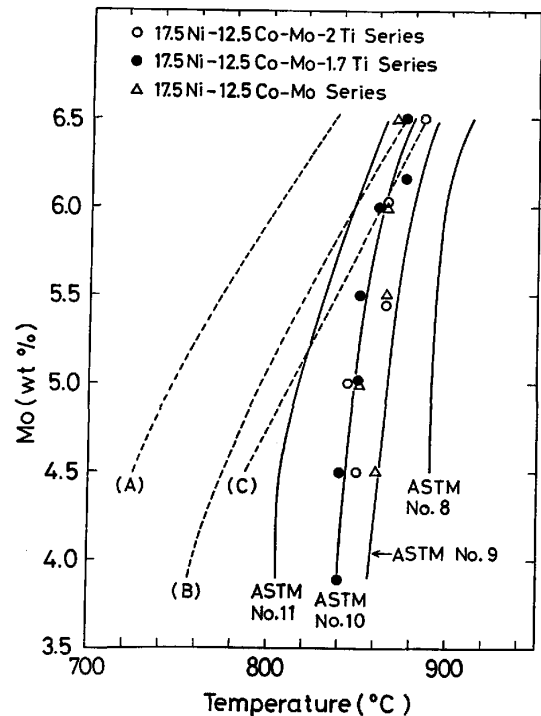


Fig. 3. Solubility curves determined by the technique of thin foil electron-microscopy.

定めた溶体化温度であるが、溶体化温度は比抵抗増加がほぼ飽和に達する温度に近い。

10°C 間隔で変化させた種々の加熱温度に γ 粒度測定用加工試料を 1 h 保持し、 γ 粒度を測定した結果をまとめたのが Fig. 4 である。図の煩雑さをさけるため、 γ 粒度 ASTM No. 10 の関係曲線についてのみ測定点を記入したが、本実験における Ti 含有量の範囲では Ti の有無による γ 粒度の変動は小さいと推定される。Ti を含有する試料の γ 粒界は既述の方法によつて極めて明瞭にあらわれるので、 γ 粒度の測定が容易で誤差も小さい。そこで Ti 含有試料で測定した結果を重視して Fig. 4 の関係曲線をまとめたが、既に指摘したように Ti を含有しない試料の γ 粒度についてもこの関係曲線と大差ないと考えてよい。

時効強度を増加するため Ti の添加が重要になるので、Ti 含有試料の γ 粒度に重点をおいて検討すると、Fig. 4 の結果は Mo 含有量の高い試料を冷間加工後に溶体化して γ 粒を十分に微細化するのが困難なることを示している。例えば 2% Ti 含有系列の試料について言えば、Mo 含有量約 6% 以上の試料の γ 粒度を溶体化後に ASTM No. 10 にするのが困難であること、



(A) Solubility curve for the 17.5Ni-12.5Co-Mo series.
(B) Solubility curve for the 17.5Ni-12.5Co-Mo-1.7Ti series.
(C) Solubility curve for the 17.5Ni-12.5Co-Mo-2Ti series.

Fig. 4. Austenite grain size (ASTM number) versus temperature of the maraging steels, heated for 1 h at various temperatures after cold drawing to 55.6%.

また Mo 含有量を約 5% 以下にしないと ASTM No. 11 より微細な γ 粒度を得るのが困難になることなどを指摘できる。なお 1.7% Ti 系列試料の方が γ 粒を比較的微細化しやすいことも明らかである。

3.2 時効試料の引張性質 (試料 No.7 および No. 8)

Fe-Ni-Co-Mo-Ti 系マルエージ鋼における Ti の析出硬化能は Mo に比較して大きい¹⁸⁾¹⁹⁾。しかし Ti 含有量を増加しすぎると時効後に脆化する傾向になるので、Ti 含有量 1.7~2% の範囲で Mo 含有量を増加し高強度にすることが考えられる。さらに高強度化にともなう延性の劣化を防止するために γ 粒径の微細化が必要である²⁾。本報で時効後の引張性質を検討した試料 No. 7, No. 8 は、以上に述べた考え方にそうマルエージ鋼である。すなわち Fig. 4 から明らかなように、試料 No. 7 および No. 8 は冷間加工後に溶体化して γ 粒度を ASTM No. 11~8 程度に微細化し得る限界に近い組成に相当している。

時効曲線を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。軟化の進行にともない均一伸び (ϵ_u) の増加が明瞭になる²⁾。軟化にともなう全伸び (ϵ_t) の増加量は ϵ_u の増加量より大きいので、局部伸び (ϵ_l) も軟化にともない増加することになる。引張速度の影響を検討した結果の例を Fig. 7 (試料 No. 7) に示す。500°C, 100 min 時効試料を 0.005 mm/min で引張ると低応力破断をおこす試料があらわれるため、 σ_B および ϵ_t の平均値が減少する。試料 No. 7 の場合、520°C, 50 min 時効試料においても 0.005 mm/min の引張りで延性が低減する現象が認められた。なお試料 No. 8 は、本報で検討した時

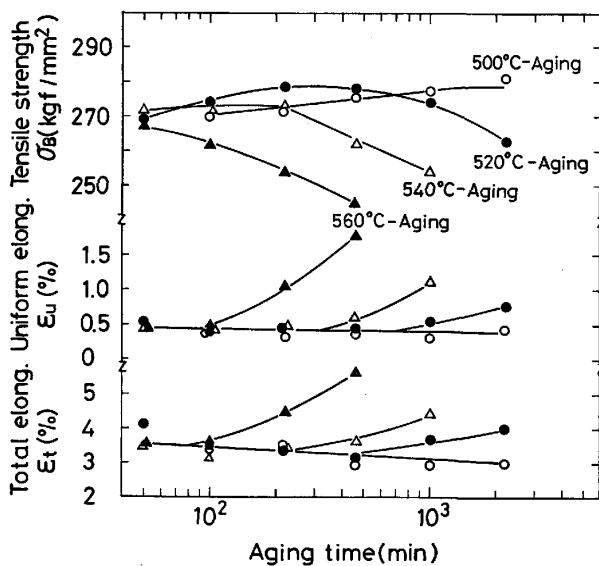


Fig. 5. Aging curves of the No. 7 maraging steel.

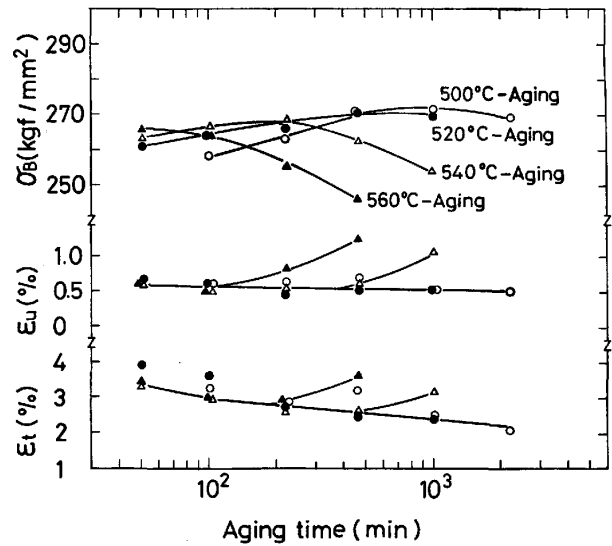


Fig. 6. Aging curves of the No. 8 maraging steel.

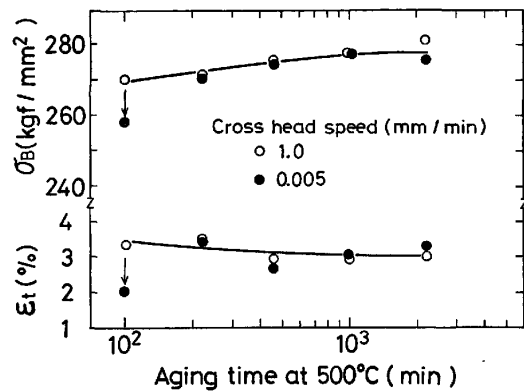
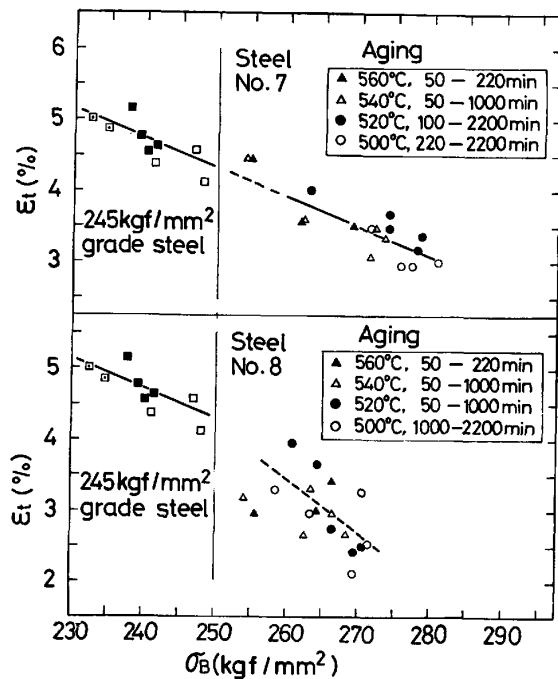


Fig. 7. Effect of cross head speed on the tensile properties of the No. 7 maraging steel aged at 500°C.

効条件 (Fig. 6 参照)において低歪み速度の引張りで延性が減少する現象を示さなかつた。

比較的短時間の時効試料を低歪み速度で引張つた場合に延性が減少する理由は、既報^{1)20)~24)}で考察したように、転位の運動でせん断可能な微細整合析出相が形成された時効組織になっているためである。すなわち、このような時効組織の場合、塑性変形の際に鋭いすべり帯が形成されやすい。鋭いすべり帯が結晶粒界、他のすべり帯などと交わる領域あるいは試験片表面に鋭いすべり帯によって形成されたステップなどに強い応力集中が形成されやすく、試料に含有される(微量の)水素あるいは大気中から吸収された水素が強い応力集中領域に偏析して脆性をひきおこす。時効時間を長くするか時効温度を上昇して転位の運動でせん断されにくい析出物を増加し、塑性変形の際に鋭いすべり帯が形成されにくいようにすれば水素脆性も低減する^{1)20)~24)}。

延性の歪み速度感受性が高い時効条件の試料は、空



The 524 kgf/mm² grade maraging steel was aged in the range 500° to 550°C for 100 to 1000 min

Fig. 8. Total elongation versus tensile strength of the No. 7 and No. 8 maraging steels.

気中の負荷で顕著な遅れ破壊を示すので実用にならない¹⁾²³⁾。そこで、このような時効条件の場合を除き、伸びと強度との関係を図示したのが Fig. 8 である[†]。比較のために、市販の 18%Ni 型 245 kgf/mm² 級マルエージ鋼[‡] (γ 粒度, ASTM No. 10.5) を 500°, 525°, 550°C の各温度で 100~1000 min 時効し, Fig. 1 の試験片を用いて得られた引張性質の結果も図示した。試料 No. 7 の場合, 約 280 kgf/mm² の最高時効強度が得られるが, この強度における伸びは 245 kgf/mm² (18Ni 型 245 kgf/mm² 級マルエージ鋼) における伸びの約 65% 程度に低減している。試料 No. 8 の最高時効強度は約 270 kgf/mm² で, 試料 No. 7 に比較して伸びが小さくまたばらつきも大きい。この主な理由は試料 No. 8 の γ 粒度が試料 No. 7 の場合に比較して大きいためと考えられる。

冷間加工後に溶体化する方法で γ 粒径を ASTM No. 11 (± 0.5) 程度に微細化した 210 kgf/mm² 級および 245 kgf/mm² 級 18Ni 型マルエージ鋼の引張性質および延性の歪み速度感受性に及ぼす時効条件の影響を検討した結果を既に報告した²⁰⁾²⁵⁾。例えば 245 kgf/mm² 級マルエージ鋼の場合, 時効温度を 450° にしても, 約 3000

[†] Fig. 5 の試料 No. 7 の場合, 500°C, 100 min 時効と 520°C, 50 min 時効および過時効の著しい 560°C, 450 min 時効のデータを除き, また試料 No. 8 については Fig. 6 に示したデータのうちの過時効の著しい 560°C, 450 min 時効を除いて Fig. 8 に図示した。
[‡] 化学組成 (wt%) は, Ni: 17.71, Co: 12.85, Mo: 3.82, Ti: 1.71, C: 0.003, P: 0.006, S: 0.005, Al: 0.07

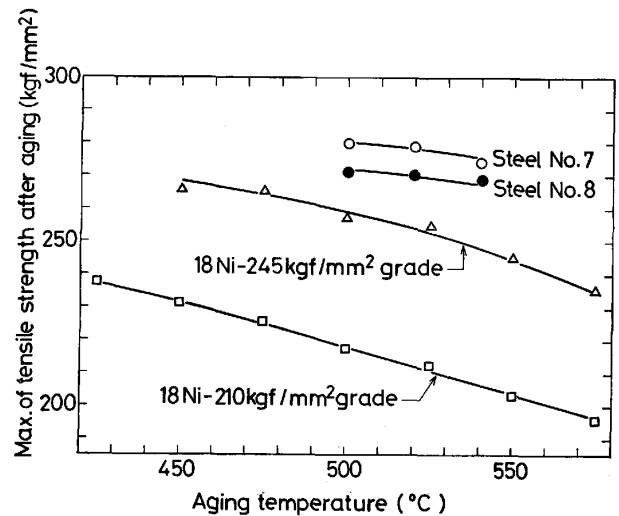
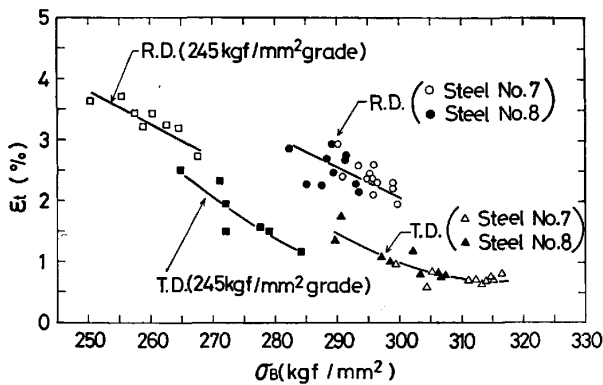


Fig. 9. Maximum tensile strength as a function of aging temperature.

min 以上時効すると延性の歪み速度感受性がほとんど認められなくなり, 高い時効強度が得られる。Fig. 9 は既報²⁰⁾²⁵⁾および本報の試料 No. 7 および No. 8 で得られた結果を総合し, 延性に歪み速度感受性が認められない時効条件の範囲で得られる最高時効強度を時効温度に対して図示した結果である。280 kgf/mm² 級の時効強度が得られるマルエージ鋼として 13Ni-15Co-10Mo-0.2Ti 系が知られているが, このマルエージ鋼は溶体化温度が高いため, Fig. 4 から推定されるように冷間加工後に溶体化する方法で γ 粒径を十分に微細化できない。本報でとりあげた試料 No. 7 および No. 8 は, 既に指摘したように冷間加工後に溶体化して γ 粒径を十分に微細化し得る限界に近い化学組成に相当している。とくに試料 No. 7 は, Fig. 4 から明らかのように Mo 含有量の高い試料 No. 8 に比較して γ 粒径の微細化が容易で, 280 kgf/mm² に近い時効強度と比較的良好な延性が得られる。なお試料 No. 7 および No. 8 については, 時効温度を低下させて最高時効強度をさらに増加できる可能性もあり, 今後の課題である。

既述の方法で γ 粒径を微細化した試料 No. 7 および No. 8 を 65% 冷間圧延後に 500°~540°C, 50~1000 min 間時効して圧延方向および直角方向の引張性質を測定し, 延性に歪み速度感受性が認められる場合を除き, 結果を延性と強度との関係として示したのが Fig. 10 である。比較のため Fig. 10 に示した 245 kgf/mm² 級 18Ni 型マルエージ鋼の結果は, 同じ方法で γ 粒径を ASTM No. 11 (± 0.5) に微細化し, 65% 冷間圧延後に 500°~525°C, 50~1000 min 間時効して得られた結果で, 延性に歪み速度感受性が認められる時効条件の場合を除いてある。65% 冷間圧延後の時効により, 圧延方



Aging for the No. 7 and No. 8 maraging steels:
500° to 540°C, 50 to 1 000 min.
Aging for the 18Ni 245 kgf/mm² grade maraging steel:
500 to 525°C, 50 to 1 000 min.

Fig. 10. Total elongation versus tensile strength of the maraging steels cold rolled to 65% and aged.

向で最高時効強度約 300 kgf/mm² (試料 No. 7) および約 293 kgf/mm² (試料 No. 8) が得られ, 延性も比較的高い。その際直角方向の強度は圧延方向より約 15 kgf/mm² 高いが^{†3}, 直角方向の延性は小さい。圧延方向と直角方向との延性の差は, 局部伸びに大きな差があるためである。

4. 総 括

(1) 溶体化温度の高いマルエージ鋼のオーステナイト粒を冷間加工後に溶体化する方法で十分に微細化するのは困難である。

(2) 17.5Ni-12.5Co-5.4Mo-2Ti 鋼 (γ 粒度 ASTM No. 10.5~11) および 17.5Ni-12.5 Co-6.2Mo-1.7Ti 鋼 (γ 粒度 ASTM No. 8.5~8) の 500°~540°C 時効における最高時効強度として, それぞれ 280 kgf/mm² および 270 kgf/mm² に近い値が得られ, 延性も良好である。さらに 65% 冷間圧延後に同様な温度範囲で時効し, 17.5Ni-12.5Co-5.4Mo-2Ti 鋼の最高時効強度として圧延方向約 300 kgf/mm², 直角方向約 315 kgf/mm², また 17.5Ni-12.5Co-6.2Mo-1.7Ti 鋼の最高時効強度として圧延方向約 293 kgf/mm², 直角方向約 307 kgf/mm² を得た。

^{†3} 短時間時効あるいは過時効など, 強度水準が比較的小さい場合には直角方向と圧延方向との強度差が低減する傾向がある。

(3) 17.5Ni-12.5Co-5.4Mo-2Ti 系および 17.5Ni-12.5Co-6.2Mo-1.7Ti 系マルエージ鋼は, 冷間加工後に溶体化して γ 粒度を ASTM No. 11~8 程度に微細化し得る限界に近い組成に相当する。

文 献

- 1) 例えば添野 浩: 日本金属学会々報, 20 (1981), p. 928
- 2) 河部義邦, 金尾正雄, 宗木政一: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1388
- 3) 須藤 一: 日本金属学会々報, 14 (1975), p. 7; 16 (1977), p. 268
- 4) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 石原和範: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 1012
- 5) 添野 浩, 黒田哲郎, 土屋正利, 田口和夫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 220
- 6) 牧 正志, 森本啓之, 田村今男: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1598
- 7) 細見広次, 芦田喜郎, 波戸 浩, 安宅 龍, 石原和範, 中村 均: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 595
- 8) K. NAKAZAWA, Y. KAWABE, and S. MUNEKI: Mater. Sci. Eng., 33 (1978), p. 48
- 9) 中沢興三, 河部義邦, 宗木政一: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 542; 67 (1981), p. 1795
- 10) 河部義邦, 中沢興三, 宗木政一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1229
- 11) 河部義邦, 宗木政一, 中沢興三, 谷治治男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1691
- 12) 宗木政一, 河部義邦, 中沢興三, 谷治治男: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 605
- 13) 河部義邦, 宗木政一, 中沢興三: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1063
- 14) 荻原益夫, 河部義邦: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 667
- 15) 宗木政一, 河部義邦: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1177
- 16) 牧 正志, 赤阪耕一, 奥野耕次, 田村今男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1659
- 17) 添野 浩, 田口和夫, 土屋正利: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 291
- 18) 荒木 透: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 163
- 19) 河部義邦: 日本金属学会々報, 14 (1975), p. 767
- 20) K. SOENO, T. KURODA, and K. TAGUCHI: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 484
- 21) 添野 浩, 田口和夫, 土屋正利: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 665
- 22) K. SOENO: Trans. ISIJ, 21 (1981), p. 469
- 23) 添野 浩, 田口和夫: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 677; Trans. ISIJ, 21 (1981), p. 618
- 24) 添野 浩, 土屋正利: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 309
- 25) 添野 浩, 黒田哲郎, 田口和夫: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1056