

© 1984 ISIJ

# Fe-Ni-Mn 系時効硬化鋼の強度と硬さの向上に 対するバナジウム添加の効果

技術報告

石原 襄\*・永井 正一\*2

## Effect of Vanadium on the Strength and Hardness of Fe-Mn-Ni Age-harden Steel

Joo ISHIIHARA and Masaichi NAGAI

### Synopsis:

Fe-Mn-Ni steel is known for its small dimensional change during aging. For this reason it can possibly be used as a material for precision machine parts which are aged and nitrided after machining and subsequently used without finish grinding. The conventional Fe-Mn-Ni steel is however, too brittle to be used for machine parts. The purpose of the present study is to improve the toughness of steel and hardness of nitriding layer by adding vanadium.

Effect of vanadium on the strength and hardness of these steels were examined. Alloys of various compositions were melted in an arc furnace in argon atmosphere, forged and machined to test piece shape. The specimens were water quenched from 1 000°C and aged at various conditions. Hardness and tensile strength were measured before and after aging.

The results are summarized as follows:

- 1) In the series of Fe-3%Mn-x%Ni-y%V, the highest tensile strength and hardness of 165 kgf/mm and 580 HV, respectively, were obtained at 15%Ni and 10%V.
- 2) The concentration ranges of nickel and manganese being able to give age-hardening were not appreciably different between Fe-Mn-Ni steels and Fe-V-Mn-Ni ores.

## 1. 緒 言

最近メカトロニクスが注目されているが、これは従来の機械作動部分をエレクトロニクス技術で自動作動させるもので機械部分が高い信頼性を持つ必要がある。

機械部品の信頼性は強度の他に高い寸法精度、長期間使用しても寸法が変わらないための耐摩耗性が必要である。従来材で耐摩耗性の良い材料は焼結超硬合金、工具鋼、高速度鋼があるが、被加工性が悪いので複雑な形状の精密加工は困難である。また浸炭鋼は軟らかい状態で機械加工を行ってから浸炭、焼入れして硬化するもので機械加工は容易だが、その後の焼入作業で変形するため再び加工が必要となる。この点で窒化鋼は窒化後焼入れは行わないので前者よりは変形量は少ないが、精密部品として眺めた場合には変形量は無視できない。また通常の窒化鋼では材料の内部が軟らかいので強度が不十分であり、また窒化層の耐摩耗性もいつその向上が望ましい。

本研究では材料開発目標を以下の3点とした。

- (1) 時効前後の寸法変化をゼロとする。

- (2) 窒化後に内部が硬さ HV 500 以上、引張強さ 160 kgf/mm<sup>2</sup> 以上あるもの。

- (3) 耐摩耗性向上のため窒化層の硬さを HV 1 000 以上とする。

窒化温度で鋼材を軟化させないためには時効硬化鋼を使用し、窒化処理中に同時に硬化することが望ましい。時効硬化性の強靱鋼として代表的なものに 18%Ni マルエージ鋼がある。しかしこの鋼種は金属間化合物を作つて析出硬化する際に 0.08% 程度収縮する<sup>1)</sup>。時効硬化後切削加工を行えばよいが、硬化した後なので加工困難である。望ましい材料としては低い硬さの時に切削し、その後の時効で変形しない材料がよい。周知のようにスピノーダル分解による硬化は変形が少ない。Fe-Mn-Ni 系の材料は鈴木<sup>2)~5)</sup>によればマルテンサイト組織のものを時効すると Fe-Ni-Mn 3 元系の bcc 相及び Ni, Mn 相との 2 相に分離するため格子歪みが生じて硬化するものである。この合金で最も硬化能の大きな組成は Fe-6Mn-12Ni 合金であるが、最も時効硬化した状態で脆性材料である。この脆性を除き、時効硬化に伴う変形が少

昭和 58 年 9 月 29 日受付 (Received Sep. 29, 1983)

\* (株)日立製作所日立研究所勝田分室 工博 (Katsuta Branch, Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 832-2 Horiguchi Katsuta 316)

\*2 (株)日立製作所日立研究所勝田分室 (Katsuta Branch, Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

ない利点は残そうとして検討した。

一方、Fe-Mn-Ni 系材料の窒化層の硬さを増加させる元素としては Al, Ti, V が効果的である。しかし Al, Ti は Ni と化合物を作つて析出硬化する元素であり<sup>8)9)</sup>、収縮変形をもたらすことになるので本研究の目的には合わない。一方、V は Al や Ti に見られるような化合物を容易には作らない。FLOREEN<sup>6)7)</sup> は Fe-Ni-V 系材で 6% 以下の V 量では硬化しないといつている。一方、鈴木<sup>8)</sup>は Fe-20Ni-12V のような高 V 域で硬化を認めており、その原因として miscibility gap island の形成と zone 生成を推定している。この硬化は Fe-Mn-Ni 系材と同質のものであり、析出硬化より収縮が少ないのではないかと期待される。本研究では Fe-Mn-Ni 系合金へ V を添加した場合の引張強さおよび時効硬化が著しい組成範囲について述べ、時効に伴う変形について別の報告で述べる。

## 2. 実験方法

Fe-Mn-Ni 系材に V を 5~20% 添加したが、V を添加した場合に望ましい Ni, Mn 量が変わるかどうかを調査するため Ni, Mn 量を種々の段階に変えて時効硬化量を調査した。

Table 1 はこの場合に使用した試料の組成を示す。No. 1~27 は V を 5% にして Ni, Mn 量をそれぞれ 20% まで変化させたものである。ここで C 量は Fe-V 原料より混入したもので特に添加したものではない。No. 28~43 は V を 10% 含んだ場合の適正組成を調査するためのものである。No. 44 から No. 66 は V を 15% および 20% 含んだ場合の適正な組成を調査するための試料であり、No. 67 から No. 70 までは V 量が少量の場合にどのような影響を持つか調査するための試料である。

原料は 3~10 mm 角に粉碎された電解鉄、金属 Mn, Ni 及び Fe-V (80%V) を原料としてアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、実験に供した。溶解する時チャンパー内をまず 0.01 Torr に減圧後、乾燥アルゴンを流入させ、再び 0.01 Torr に減圧して極力チャンパー内の酸素を減じた。その後乾燥アルゴンを 10 l/min 程度流しながら溶解した。チャンパーの床部は凹型水冷鋼板であり、電極は 8φ×40 l で水冷式である。インゴットの均質化をはかるために試料を反転しながら 3 度再溶解した。次いで 1000°C のアルゴン雰囲気中で 30 h の拡散処理を行つた後水冷した。その後 1000°C で熱間圧延し、各々の試片を切り出した。時効処理は 1000°C から水冷した後 400~600°C の間を 50°C おきにえらび、

Table 1. Chemical composition of specimens.

No.	Element (%)					
	C	Si	Mn	Ni	V	Fe
1	0.002	0.08	0.003	12.02	4.98	Bal
2	<0.004	<0.10	0.99	4.02	4.95	"
3	"	"	2.03	2.06	5.06	"
4	"	"	1.99	4.01	4.95	"
5	"	"	2.97	2.04	4.96	"
6	"	"	2.48	4.01	4.95	"
7	"	"	3.31	11.13	5.52	"
8	"	"	3.17	12.74	5.23	"
9	"	"	2.98	14.96	4.97	"
10	"	"	3.97	4.02	4.96	"
11	"	"	5.03	5.03	5.02	"
12	"	"	5.01	10.02	5.01	"
13	"	"	5.00	15.01	5.00	"
14	"	"	4.97	19.98	4.96	"
15	"	"	5.93	11.91	4.94	"
16	"	"	10.05	5.03	5.02	"
17	"	"	10.01	10.02	5.01	"
18	"	"	10.00	15.01	5.00	"
19	"	"	9.99	20.03	5.04	"
20	"	"	15.06	5.03	5.02	"
21	"	"	15.03	10.02	5.01	"
22	"	"	15.01	15.00	5.02	"
23	"	"	15.04	19.99	4.98	"
24	"	"	20.06	5.03	5.05	"
25	"	"	20.04	10.10	5.00	"
26	"	"	20.01	15.02	5.05	"
27	"	"	19.96	19.99	5.01	"
28	0.006	0.19	3.30	11.11	11.03	"
29	<0.008	<0.20	2.98	14.94	9.72	"
30	"	"	4.95	4.99	9.91	"
31	"	"	4.95	9.91	9.98	"
32	"	"	4.96	11.94	9.93	"
33	"	"	4.94	15.01	9.97	"
34	"	"	5.02	19.93	9.97	"
35	"	"	7.93	11.90	9.88	"
36	"	"	9.86	4.91	9.91	"
37	"	"	9.89	10.06	10.03	"
38	"	"	9.92	14.89	9.96	"
39	"	"	9.86	19.98	9.89	"
40	"	"	14.74	4.96	10.07	"
41	"	"	14.86	10.02	10.12	"
42	"	"	15.01	14.93	10.07	"
43	"	"	14.95	20.11	9.94	"
44	<0.012	<0.3	4.95	5.09	15.03	"
45	"	"	4.95	10.10	15.01	"
46	"	"	4.98	15.08	14.96	"
47	"	"	4.96	19.91	14.99	"
48	"	"	10.02	4.94	15.02	"
49	"	"	10.05	10.06	15.04	"
50	"	"	9.99	14.91	15.04	"
51	"	"	10.06	19.97	14.92	"
52	"	"	15.01	4.98	15.03	"
53	"	"	15.03	10.02	15.01	"
54	"	"	15.01	15.04	14.96	"
55	"	"	15.06	20.02	14.98	"
56	<0.016	<0.4	5.03	5.01	20.07	"
57	"	"	5.03	10.06	20.03	"
58	"	"	5.09	14.98	20.01	"
59	"	"	5.05	20.03	19.78	"
60	"	"	9.96	5.04	19.67	"
61	"	"	9.95	10.01	19.71	"
62	"	"	9.97	15.03	19.96	"
63	"	"	9.96	19.91	19.93	"
64	"	"	15.06	5.05	19.76	"
65	"	"	14.91	10.07	19.66	"
66	"	"	14.87	15.01	19.84	"
67	<0.001	<0.03	5.96	11.96	0.96	"
68	<0.003	<0.08	5.95	11.95	2.98	"
69	<0.005	<0.25	5.94	11.93	6.94	"
70	<0.001	<0.01	5.96	11.90	—	"

各温度で 1 min~100 h 保持した。なお時効に使用した炉は溶融塩炉である。

Fe-Mn-Ni 系合金は Mn 量が 3% 以上で脆化するといわれている<sup>6)7)</sup>。そこで Mn 量を 3% に固定した。当然硬さが低くなると思われるが、V の添加によつてその特性が改良できるかどうか調査した。Table 2 は引張試験に使用した合金の組成を示す。

試料が少量のため JIS 引張試験片はできないので、Fig. 1 に示す縮小試験片で調査した。試片は加工後 1000°C で 3 h 加熱した後水冷及び液体窒素中にサブゼ

口処理を行つた.その後上述と同様の時効処理を行つた.

### 3. 実験結果

Fig. 2 は Fe-5%V-Mn-Ni 鋼を 1000°C で 3 h 保持後水冷した場合の組織図を示したものであり, Photo. 1 にその代表的な組織を示す. Fig. 3 は同様の材料の時効硬化量を示したものである. 時効硬化量の大きい組

成はマルテンサイト組織を示した組成とほぼ一致する. 鈴木<sup>10)</sup>らによればマルテンサイト相の 2 相分離領域の存在とこれによる zone の形成による硬化が Fe-Mn-Ni 系材の硬化の原因であり, フェライトまたはオーステナイト相ではこれが存在しないため硬化しないとしている. そして Fe-V-Mn-Ni 系材でも同程度の Ni, Mn

Table 2. Chemical composition of specimens.

No.	Element (%)					
	C	Si	Mn	Ni	V	Fe
101	<0.01	0.09	3.31	5.57	3.32	Bal
102	"	0.08	2.98	9.99	2.98	"
103	"	0.07	2.98	14.98	2.98	"
104	"	0.13	3.31	11.13	5.52	"
105	"	0.14	3.17	12.74	5.28	"
106	"	0.13	2.98	14.96	4.97	"
107	"	0.28	3.30	11.10	11.03	"
108	"	0.26	2.98	14.95	9.93	"

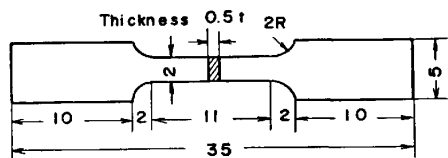


Fig. 1. Dimension of tensile test pieces.

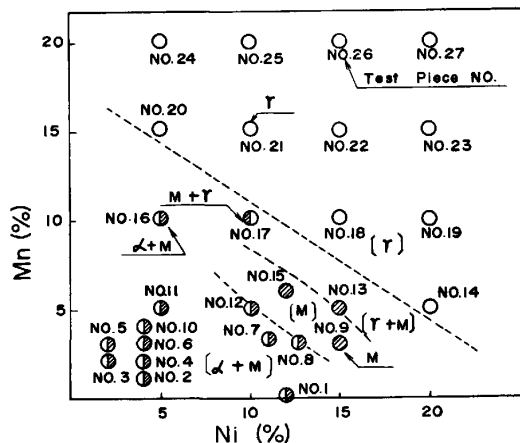
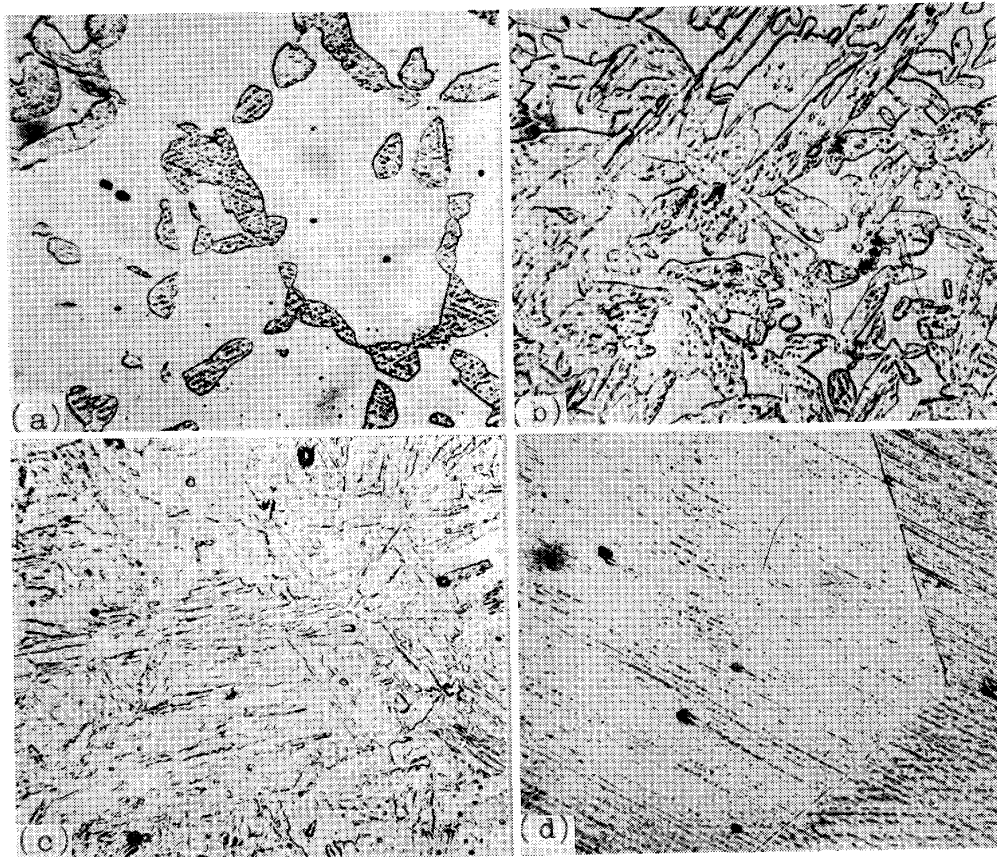


Fig. 2. Structure diagram of quenched Fe-5%V-Mn-Ni alloys. (Quenched from 1000°C)



(a) Fe-2% Mn-4%Ni-5%V (b) Fe-5%Mn-5%Ni-5%V  
(c) Fe-3.2%Mn-12.7%Ni-5%V (d) Fe-10%Mn-15%Ni-5%V

Photo. 1. Micro-structures of Fe-5V-Mn-Ni alloys, water-quenched from 1000°C. ( $\times 400 \times \frac{11}{13}$ )

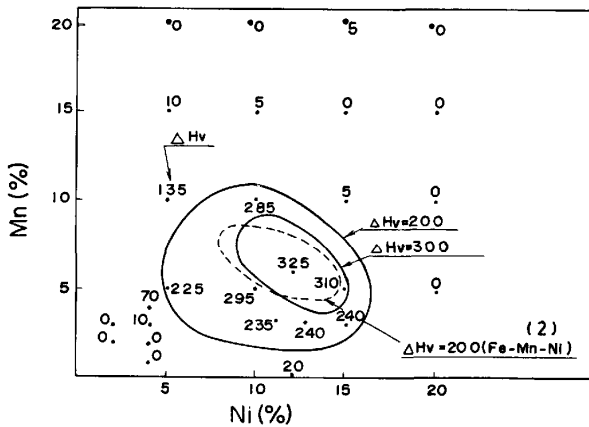


Fig. 3. Hardening response of Fe-5% V-Mn-Ni alloys aged at 450°C. ( $\Delta HV = [\text{maximum hardness after aging}] - [\text{quenched hardness}]$ )

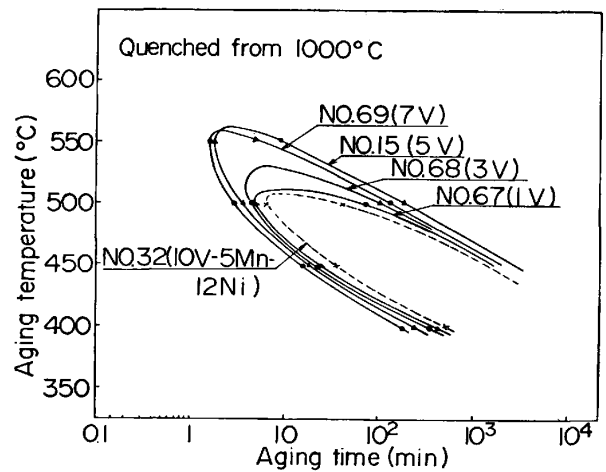


Fig. 5. Relation between  $\Delta HV = 250$  line vs vanadium content. ( $\Delta HV = \text{aged hardness} - \text{quenched hardness}$ )

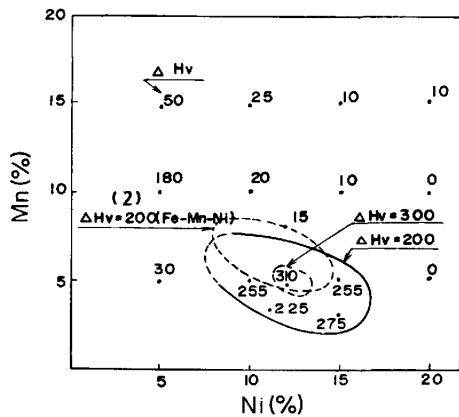


Fig. 4. Hardening response of Fe-10% V-Mn-Ni alloys aged at 450°C. ( $\Delta HV = [\text{maximum hardness after aging}] - [\text{quenched hardness}]$ )

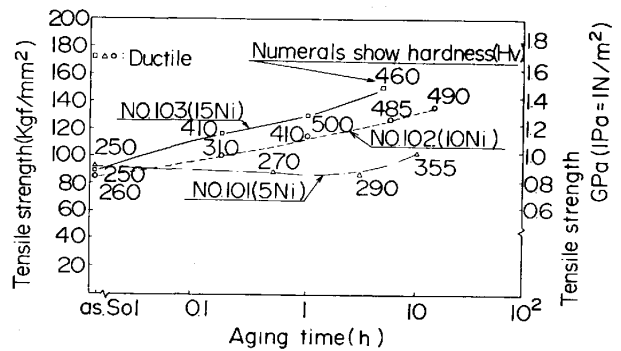


Fig. 6. Change of tensile strength during aging of Fe-3V-3MnNi alloys. Quenched from 1000°C subzero treated at -196°C and aged at 450°C for various periods of time.

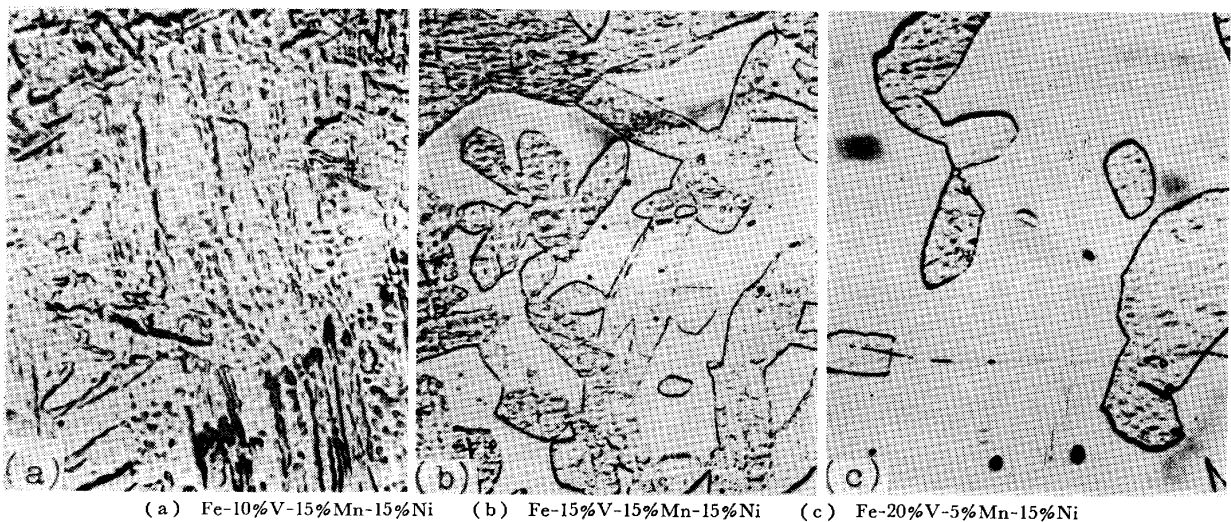
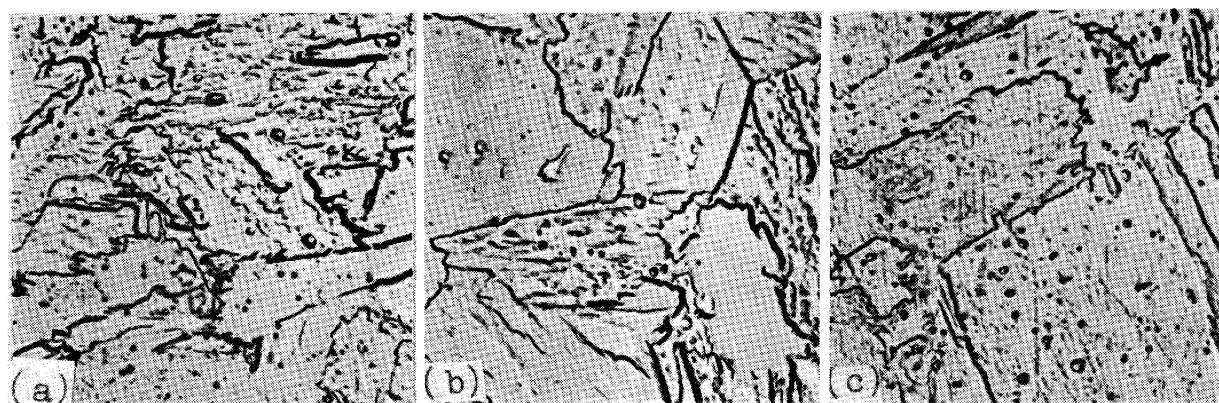
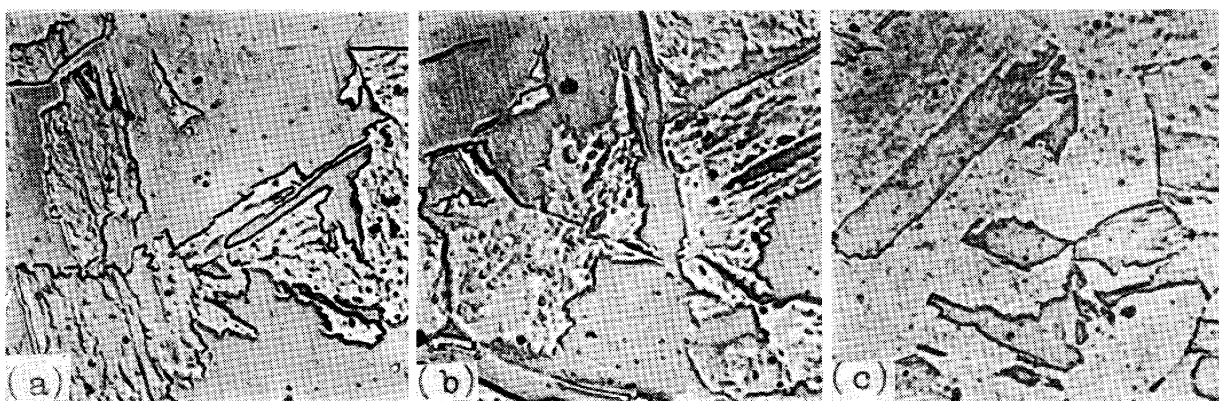


Photo. 2. Micro-structures of Fe-5Mn-15Ni-V alloys, water-quenched from 1000°C. ( $\times 100 \times \frac{27}{28}$ )



(a) 5.57%Ni (b) 9.99%Ni (c) 14.98%Ni

Photo. 3. Micro-structures of Fe-3V-3Mn-Ni alloys, water-quenched from 1000°C. ( $\times 1000 \times \frac{27}{82}$ )



(a) 11.13%Ni (b) 12.74%Ni (c) 14.96%Ni

Photo. 4. Micro-structures of Fe-5V-3Mn-Ni alloys, water-quenched from 1000°C. ( $\times 1000 \times \frac{27}{28}$ )

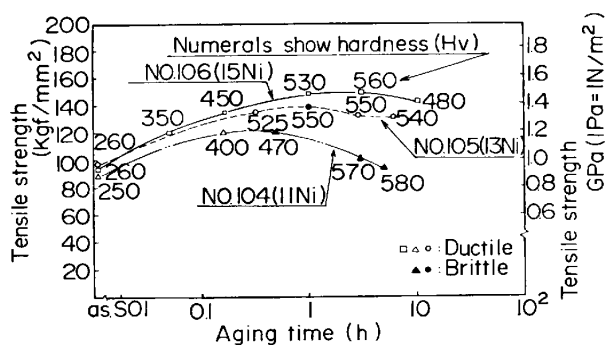


Fig. 7. Change of tensile strength during aging of Fe-5V-3Mn-Ni alloys. Quenched from 1000°C, subzero treated at -196°C and aged at 450°C for various periods of time.

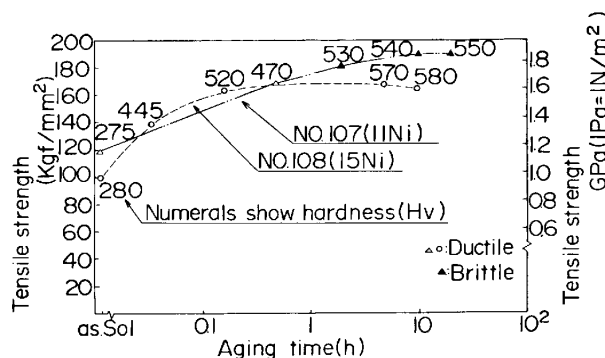


Fig. 8. Change of tensile strength during aging of Fe-10V-3Mn-Ni alloys. Quenched from 1000°C, subzero treated at -196°C and aged at 450°C.

量で時効硬化が顕著に起こることが上記実験結果から明らかになった。

Fig. 3 中で点線で示した組成域は 鈴木らの Fe-Mn-Ni 系材の時効硬化増量 ( $\Delta H$ ) = 200 の組成である<sup>2)</sup>。これに比較すると Fe-50%V-Mn-Ni 系材の方が広い時効硬化域を持っている。

Fig. 4 は Fe-10V-Mn-Ni 材について、450°C で時効した場合の硬化組成域ならびに時効硬化量を示している。硬化する組成域は Fe-5V-Mn-Ni 材より若干狭くなっているが、ほぼ似た組成域である。そして Fe-Mn-Ni 系材の硬化域よりは若干低 Mn の側にずれている。なお V 添加量を 15%、20% とした場合についても検討したが、添加量がこのようになるとフェライトの多

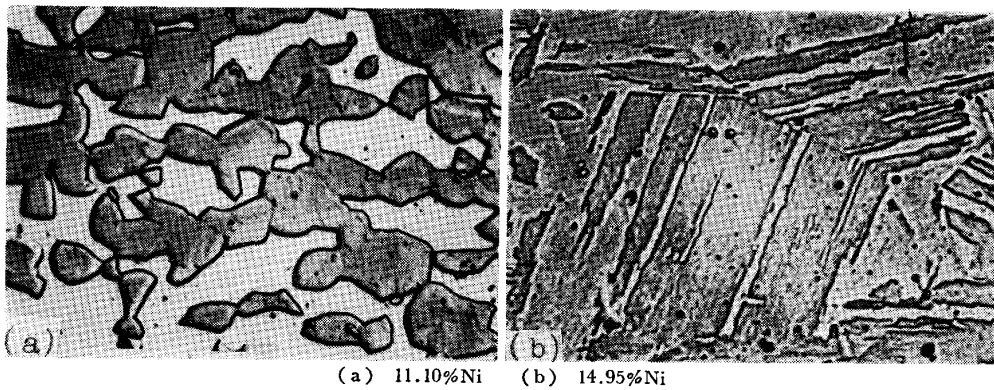


Photo. 5. Micro-structures of Fe-10V-3Mn-Ni alloys, water-quenched from 1000°C. ( $\times 1000 \times \frac{11}{13}$ )

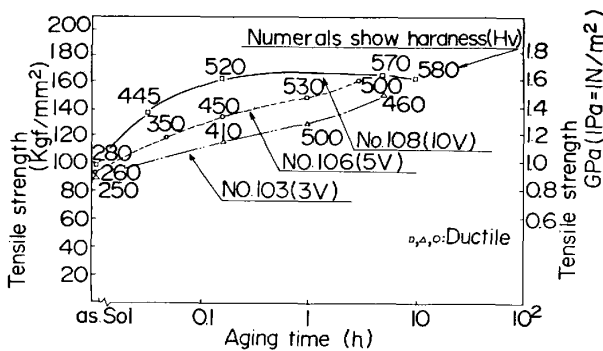


Fig. 9. Change of tensile strength, during aging of Fe-V-3% Mn-15% Ni alloys. Quenched from 1000°C, aged at 450°C, subzero treated at -196°C and aged at 450°C for various periods of time.

い組成になるため時効硬化性が悪くなることもわかった。そのためV添加量は10%を限度とした。

Photo. 2にこの例を示す。すなわち(a)は全面がマルテンサイトであるが、(b)(c)のようにV量が多くなるとフェライト域が広がってくる。以上のようにFe-V-Mn-Ni系材とFe-Mn-Ni系材とで時効硬化の大きい組成のNi, Mn量がほぼ一致していることは、Vによる2相分離領域の位置への影響が少ないことを意味する。

Fig. 5はFe-V-6Mn-12Ni材で時効硬化増量 $\Delta HV$ が250に達する時効時間とV量の関係を示したもので、V量が7%の場合に時効時間は最も短くなっている。以上で時効硬化する組成範囲と時効条件が明らかになったので、次に時効後の引張強さを調査した。

Fig. 6はFe-3V-3Mn-Ni合金の引張強さとNi量との関係を示すものである。

この結果Ni量の多い材料ほど引張強さが大きい、それが150 kgf/mm<sup>2</sup>に達するのはNi量が15%の場合のみであり、その時の硬さはHV 460程度なので目標値より低い。Photo. 3にこれらの組織を示した。(a), (b)はマルテンサイト中にフェライトが混在する

ため引張強さが弱い。しかし(c)は全面がマルテンサイト組織であるため前者より引張強さが大きい。

次いでV量5%の場合について調べた。Fig. 7はFe-5V-3Mn-Ni合金の強さとNi量の関係を示したもので、この場合も450°Cで時効した場合を示すが、Ni量の多いものほど引張強さが大きい。図中黒くぬりつぶした点は脆性破断した試料であり、他は延性破断した点である。Ni量が多くなると、得られる硬さはやや低くなるが、引張強さは最高150 kgf/mm<sup>2</sup>に達し、その時の硬さはHV 560である。Photo. 4にこれらの組織を示した。(a), (b)はマルテンサイト中にフェライトが混在しているが、(c)は全面がマルテンサイトである。Fig. 8はFe-10V-3Mn-Ni合金の引張強さとNi量との関係を示すものである。これによるとNi量11%の場合には引張強さは180 kgf/mm<sup>2</sup>を越し、硬さもHV 550が得られるが、脆性破断を示す。一方、Ni量15%の場合には170 kgf/mm<sup>2</sup>以下であるが、硬度はHV 580が得られ、延性がある。Photo. 5にこれらの組織を示す。(a)はフェライトが混在しているが、(b)は全面がマルテンサイト組織である。Photo. 3~5で明らかなように本合金は全体がマルテンサイト組織になった場合に脆性破断が起こらないことがわかった。

Fig. 9にFe-V-3Mn-15Ni合金の引張強さ、硬度に及ぼすV量の影響を示した。これで明らかなようにV量の多い方が引張強さ、硬さともすぐれている。そこで有望な材質としてFe-10V-3Mn-15Ni合金が考えられる。脆性破断しなかつた材料でも引張強さと時効後の硬さの傾向が一致しないのは試料の伸びに差があるためと考えられる。

#### 4. 結 言

以上の実験結果によりFe-Mn-Ni系合金を基本としてVを添加した合金で引張強さ、硬度の大きな組成を見

出すことができた。別の報告書<sup>11)</sup>で本材料の寸法変化、窒化層の硬さについて報告する予定だが、本報で得られた結果を要約すると下記のようになる。

(1) Fe-Mn-Ni 系合金に V を 5% 添加した場合には時効硬化が生じる組成域は Fe-Mn-Ni 系合金より広がるが、時効硬化が最も著しい組成の Ni-Mn 量は Fe-Mn-Ni 系合金の場合とほぼ等しい。

(2) Fe-V-3Mn-Ni 合金の Ni 及び V 量を変えた結果 Ni は 15% V は 10% の場合が最も硬さが高く、引張強さも大きい。この場合の硬さは HV 580 で引張強さは 165 kgf/mm<sup>2</sup> を得る。

#### 文 献

- 1) 日下邦男, 岩丸正明: 金属材料, 9 (1969) 9, p. 57
- 2) 鈴木朝夫, 田中 実, 淀川正進: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 1075
- 3) 鈴木朝夫, 田中 実, 淀川正進: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 776
- 4) 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1019
- 5) 鈴木朝夫, 田中 実, 小村淳輔: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 1016
- 6) S. FLOREEN: Trans. ASM, 57 (1964), p. 38
- 7) S. FLOREEN and G. R. SPEICH: Trans. ASM, 57 (1964), p. 714
- 8) 鈴木朝夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 822
- 9) 山本 裏: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 1088
- 10) 鈴木朝夫: 日本金属学会報, 11 (1972), p. 649
- 11) 石原 裏, 永井正一: 鉄と鋼, 投稿中