

© 1986 ISIJ

マルエージ鋼の強度・靱性に及ぼす金属間化合物の析出挙動の影響

.....
 論 文

岡田 康 孝*

Effect of Precipitation Behaviour of Intermetallic Compounds on Strength and Toughness of Maraging Steels

Yasutaka OKADA

Synopsis :

Precipitation behaviour of intermetallic compounds is one of the important factors which control the strength and toughness of maraging steels. However, systematic investigations on the precipitation behaviour have hardly carried out.

In the present paper, the effect of alloy series (Ni-Co-Ti, Ni-Co-Mo and Ni-Co-Mo-Ti steels) with the variation of nickel content on the strength and toughness was studied. Precipitation behaviour of intermetallic compounds was identified by non-aqueous electrolyte extraction method and transmission electron microscopy. Further, the relation between fracture pattern and the precipitation behaviour was investigated in the alloy series with various toughness levels. Results are summarized as follows:

- 1) Titanium containing steels showed the marked decrease in toughness due to the grain boundary and lath boundary precipitates of γ -Ni₃Ti.
- 2) Molybdenum containing steels showed the highest toughness level with wide range of nickel contents due to the finely dispersed precipitates of σ -FeMo in the grain.
- 3) Molybdenum and titanium containing steels including 18% nickel commercial steels showed the highest tensile strength level due to the multi-precipitations of η -Ni₃Ti, σ -FeMo and Ni₃Mo. It was ascertained that the addition of molybdenum and the increase in nickel content suppressed the grain boundary and lath boundary precipitates of γ -Ni₃Ti and resulted in the highest toughness level.

1. 結 言

実用に供されている 18%Ni マルエージ鋼は、Fe-Ni-Co 系の母相に析出強化元素である Mo と Ti が複合添加されており、時効処理により高い強度と優れた靱性を示す。この鋼の靱性に関しては多くの研究が行われ、今までに不純物元素¹⁾²⁾や母相組織^{3)~6)}(マルテンサイトの形態、残留オーステナイト、結晶粒度)の影響が明らかにされている。析出物については、未固溶の金属間化合物や Ti の炭窒化物による脆化作用は明らかになっているが^{4)~13)}、時効により析出し強化に寄与する微細な金属間化合物に関しては、系統的な研究がほとんど行われていない。マルエージ鋼の靱性は、未固溶析出物、不純物や母相組織による影響を除いても成分系により大きく変化する¹⁴⁾。従つて、マルエージ鋼の強靱化機構を解明するには、時効による金属間化合物の析出挙動と強度・靱性との関連性を明らかにする必要がある。

マルエージ鋼の析出物に関しては多くの報告があり、多数の金属間化合物が挙げられている¹⁵⁾。しかしなが

ら、強靱化の解明に必要な添加元素と析出挙動との関連性などの系統的な検討は、ほとんど行われていない。また、マルエージ鋼の析出物は著しく微細でしかも多種類存在するため、透過電子顕微鏡観察などでは同定が極めて困難であった。これに対して、最近筆者らは非水溶媒電解抽出法をマルエージ鋼に適用し、得られた抽出残渣の組成と結晶構造の解析により、各種成分系マルエージ鋼の時効にともなう金属間化合物の析出挙動を明らかにすることができた¹⁶⁾。

本研究では、実用鋼を含む各種成分系マルエージ鋼について強度と靱性との関係を明らかにし、さらに非水溶媒電解抽出法および透過電子顕微鏡観察で得た金属間化合物の析出挙動との関連性について追究した。その結果、靱性は Mo と Ti の添加の有無および Ni 量により著しく変化し、靱性変化と金属間化合物の析出挙動とがよく対応することが判明した。特に、Ti は析出強化に大きく寄与するが粒界析出により靱性を著しく劣化させること、Mo による強化は粒内微細析出によるもので靱性低下が少ないばかりでなく、Ti を含む金属間化合

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

物の粒界析出を抑制し、靱性低下を防止していることなど、Mo と Ti を複合添加した実用鋼の強靱化機構の概略を明らかにすることができた。以下に、その結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 供試鋼

Ni 量を 4 水準に変化させた 10~17.5Ni-12.5Co-6Mo-1.2Ti 鋼 (Mo-Ti 複合添加系)、10~17.5Ni-12.5Co-6Mo 鋼 (Mo 単独添加系) および 10~17.5Ni-12.5Co-1.2Ti 鋼 (Ti 単独添加系) の 12 鋼種と 17.5Ni-1.2Ti 系で Co と Mo を変化させた 4 鋼種を、17 kg の真空高周波炉にて溶製した。鋼塊は 1200°C×10 h の均質化処理のち熱間鍛造、熱間圧延にて 12 mm 厚の素材とした。供試鋼の化学組成を Table 1 に示す。素材は 860°C×1 h→W.Q. の溶体化処理と真空中で 500°C×30, 300, 3000 min の時効処理を行った。なお溶体化処理の状態では、Mo-Ti 複合添加系の 10 Ni 鋼 (U1) に若干の未固溶残留析出物が認められたが、他の 15 鋼種には残留析出物がないことを確認している。また X 線回折の結果、全合金の 500°C×300 min までの時効ではオーステナイトは認められず、母相組織は 100% ラスマルテンサイトであった。結晶粒は ASTM 粒度番号で 8 以上あり、十分微細であった。

2.2 実験方法

引張試験には平行部直径 3.5 mm、長さ 20 mm (ゲージ長さ: 12.5 mm) の丸棒状試験片を用いた。また靱性は、切欠付引張試験片 (平行部直径 5 mm、切欠底直径 3.5 mm、切欠底半径 0.25 mm、応力集中係数: 3.5) および破壊靱性試験片 (3 点曲げタイプ、10 mm×10 mm×55 mm、切欠深さ 2 mm、疲労き裂深さ約 2 mm) で評価した。試験におけるクロスヘッド速度は、すべて

2 mm/min である。

析出物の同定は、液体化および時効処理を行った試料について、非水溶媒電解抽出法で得た抽出残渣により行った。実験方法はすでに前報¹⁶⁾にて詳しく報告したので参照されたい。金属間化合物の析出状況 (析出場所や分散状態) は、透過電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

3. 実験結果

3.1 強度と靱性との関係に及ぼす合金成分系の影響

500°C×300 min 時効後の機械的性質に及ぼす Ni 量の影響を Fig. 1 に示す。引張強さ (T.S.) は Ni 量の増加とともに上昇する。これは Ni 量の増加にともなう

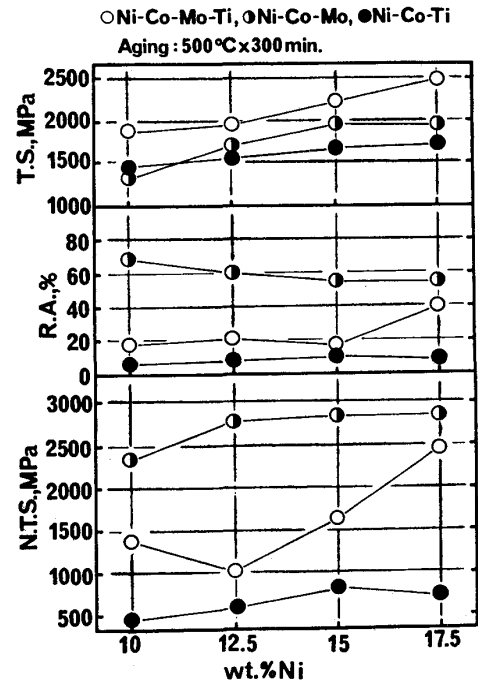


Fig. 1. Effect of nickel content on the mechanical properties of various alloy series after aging. (500°C×300 min)

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Co	Ti	Al	N
U1	0.007	0.01	0.01	0.001	0.002	10.34	5.84	12.30	1.20	0.065	0.0023
U2	0.007	0.01	0.01	0.003	0.001	12.42	6.16	12.58	1.21	0.066	0.0021
U3	0.008	0.01	0.01	0.001	0.001	14.85	6.24	12.61	1.13	0.064	0.0027
U4	0.006	0.01	0.01	0.001	0.001	17.27	6.32	12.68	1.21	0.067	0.0021
U5	0.005	0.01	0.01	0.001	0.001	9.76	6.08	11.75	—	0.022	0.0018
U6	0.007	0.01	0.01	0.001	0.001	12.42	6.12	12.12	—	0.023	0.0020
U7	0.007	0.01	0.01	0.001	0.002	15.02	6.28	12.15	—	0.014	0.0020
U8	0.004	0.01	0.01	0.001	0.002	17.25	6.16	11.82	—	0.016	0.0018
U9	0.005	0.01	0.01	0.001	0.002	10.41	—	12.35	1.21	0.067	0.0025
U10	0.003	0.01	0.01	0.001	0.002	12.42	—	12.55	1.22	0.070	0.0025
U11	0.006	0.01	0.01	0.001	0.002	15.08	—	12.57	1.28	0.067	0.0024
U12	0.005	0.01	0.01	0.001	0.002	17.57	—	12.52	1.24	0.069	0.0025
U13	0.004	0.01	0.01	0.004	0.002	17.41	6.00	—	1.21	0.070	0.0029
U14	0.002	0.01	0.01	0.004	0.002	17.48	6.16	5.93	1.26	0.074	0.0025
U15	0.004	0.01	0.01	0.001	0.002	17.57	1.14	6.16	1.23	0.063	0.0024
U16	0.001	0.01	0.01	0.001	0.002	17.60	3.20	6.47	1.04	0.060	0.0020

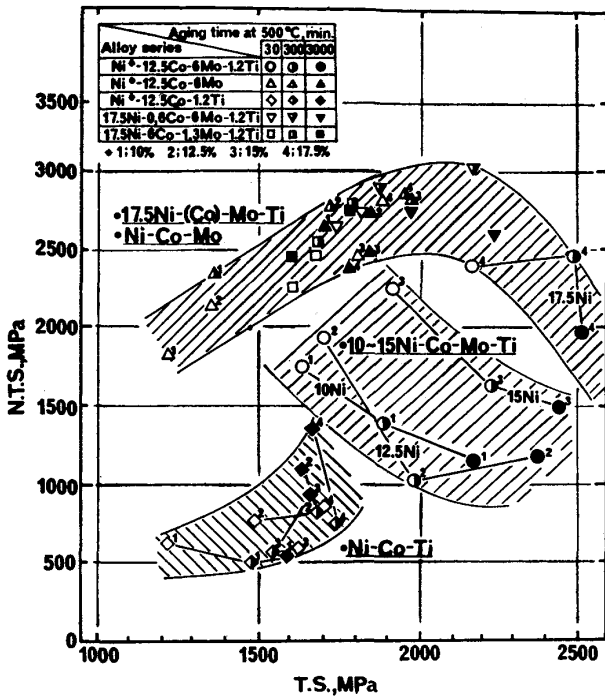


Fig. 2. Change in the relation between tensile strength and notched tensile strength due to various alloy series and aging time at 500°C.

金属間化合物の析出速度の上昇による¹⁶⁾。絞り (R.A.) と切欠強度 (N.T.S.) は、Ni-Co-Mo 鋼 (Mo 単独添加系) では Ni 量にかかわらず高い値を示すのに対して、Ni-Co-Ti 系 (Ti 単独添加系) では極めて低い値である。一方 Mo-Ti 複合添加系では、Ni 量が 17.5% まで増加すると R.A. および N.T.S. は著しく上昇する。このように成分系や Ni 量により機械的性質が大きく変化する。この傾向を系統的に把握するには、Fig. 2 や Fig. 3 に示すように強度と靱性との関係を求めると理解しやすい。

まず Fig. 2 は、T.S.-N.T.S. の関係を成分系および時効時間で整理したものである。斜線部は、後述する破面観察の結果により 3 水準に区分した。N.T.S. が高い水準にあるものは、よく知られているように T.S. の上昇とともに N.T.S. は上昇するが、T.S. が 2000 MPa を越えると N.T.S. は逆に低下する。T.S. と N.T.S. の関係は、500°C で時効時間を 30 min から 3000 min の範囲で変化させても同じ斜線部にあり、17.5Ni-Co-Ti 鋼を除くと破面形態は特に変化しない。3つの斜線部は成分系とよく対応している。Ti 単独添加系は N.T.S. が最も低い水準にある。Ni 量や時効時間の増加により N.T.S. はやや改善されるが、顕著な変化は認められない。Mo-Ti 複合添加系は、中間の水準にあり Ni 量の増加とともに N.T.S. は上昇し、

17.5% で最高水準に達する。Mo 単独添加系は、Ni 量にかかわらず N.T.S. は高い水準にある。Co の影響については、17.5Ni-Mo-Ti 系の U13 鋼 (0%)、U14 鋼 (6%) および U4 鋼 (12.5%) を比較すると明らかのように、Co 量の低下とともに T.S. は低下するが N.T.S. はいずれも最も高い水準にある。また Mo の影響については、上記のように Co 量が 6% と 12.5% で N.T.S. が大きく変化しないので、U12 鋼 (0%)、U15 鋼 (1%)、U16 鋼 (3%) および U4 鋼 (6%) の比較から、1% 以上の添加で N.T.S. は著しく上昇する。このように Mo 添加は、Ti による析出強化の際に生じる靱性低下を防止する機能を有し、実用鋼を含む Mo-Ti 複合添加系の強靱化に極めて重要な作用をおよぼしていることが判明した。

次に、T.S. と破壊靱性値 (K_{IC}) との関係を図 3 に示す。 K_{IC} は N.T.S. とは異なり T.S. の上昇とともに単純に低下するが、N.T.S. と同様に、成分系によりいくつかの層別される。N.T.S. の場合と挙動が異なるのは、Mo-Ti 複合添加系以外の系においても Ni 量により K_{IC} の相対的レベルが若干変化している点である。すなわち、Ti 単独添加系および Mo-Ti 複合添加

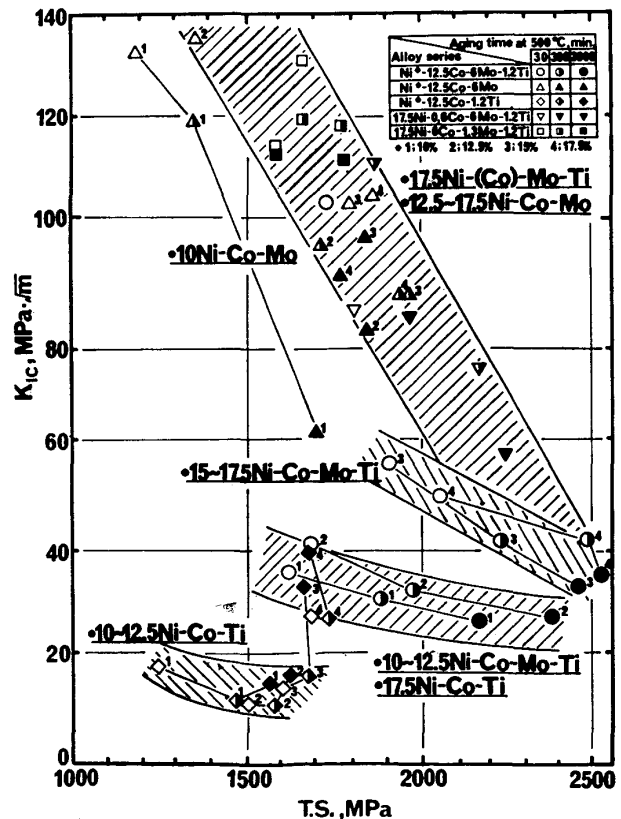
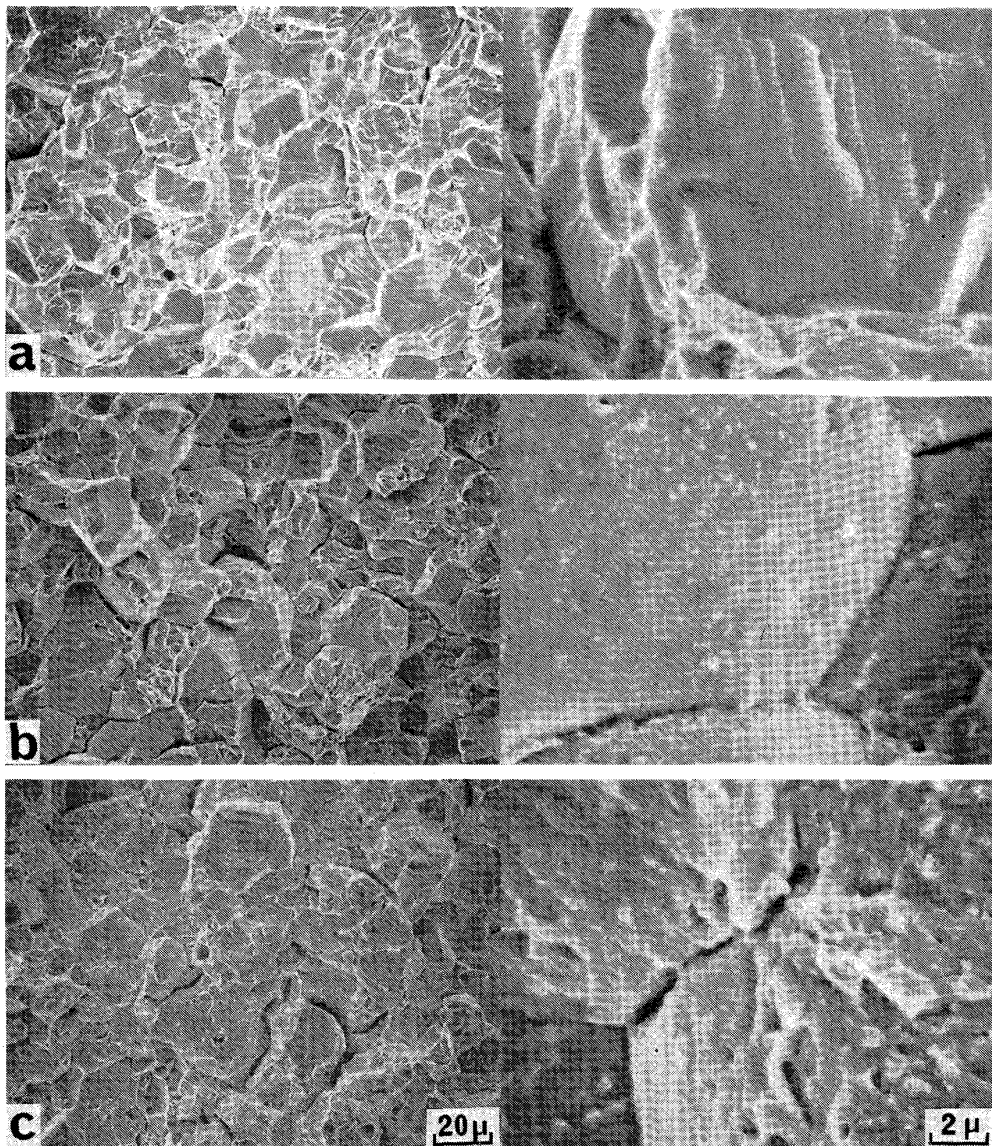


Fig. 3. Change in the relation between tensile strength and fracture toughness due to alloy series and aging time at 500°C.



Aging time at 500°C, a : 30 min, b : 300 min, c : 3 000 min

Photo. 1. Fractographs of 17.5Ni-12.5Co-1.2Ti steel.

系ではそれぞれ 17.5%Ni および 15%Ni 鋼の K_{IC} がやや高く、逆に Mo 単独系では 10%Ni 鋼の K_{IC} が低下している。

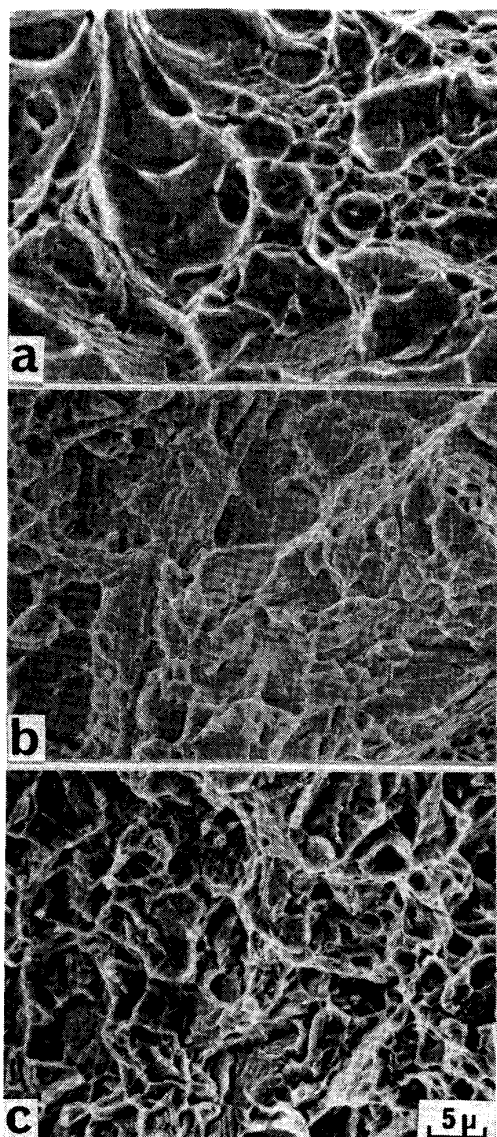
3.2 破面観察

Fig. 2 に結果を示した切欠付引張試験の破面を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。Photo. 1 は、靱性が最も低い水準にあつた Ti 単独添加系の破面を示す。この成分系は基本的には粒界脆性破面を示し、一部に擬へき開破面が混在する。時効時間が 3 000 min になると、破面は粒界延性破面に変化し、靱性がやや向上することと対応している。なお 500°C×300 min 時効材の粒界脆性破面上には析出物様の組織が認められ、粒界脆性破壊が金属間化合物の粒界析出に起因することが推

察される。

Photo. 2 の a は、靱性が最も高い水準にあつた Mo 単独添加系の代表的な破面で、粒内延性破面である。b および c は、それぞれ Mo-Ti 複合添加系の 12.5%Ni 鋼および 17.5%Ni 鋼の破面である。b では擬へき開および粒内延性破面であるのに対して、c ではほとんど粒内延性破面のみとなり、Ni 量の増加にともなう靱性向上と対応している。

このように、成分系による靱性レベルの上昇 (Ti 単独添加系→低 Ni の Mo-Ti 複合添加系→高 Ni の Mo-Ti 複合添加系および Mo 単独添加系) と破面の変化 (粒界脆性および擬へき開破面→擬へき開および粒内延性破面→粒内延性破面) とはよく対応していることが判明した。



a : 17.5Ni-12.5Co-6Mo steel, b : 12.5Ni-12.5Co-6Mo-1.2Ti steel, c : 17.5Ni-12.5Co-6Mo-1.2Ti steel

Photo. 2. Fractographs of the various steels aged at 500°C for 300 min.

特に Ti 単独添加系では粒界析出が予想された。

3.3 透過電子顕微鏡観察

破面観察結果により、靱性が粒界析出などの析出状況に依存することが示唆されたので、TEMにより析出状況を観察した。Photo. 3 に靱性が最も低い水準にあつた Ti 単独添加系の TEM 像を示す。Ni 量によらず粒内はもちろん粒界あるいはラス境界に析出物が認められる。これらの析出物は、非水溶媒電解抽出法で得た残渣による同定結果¹⁶⁾および Photo. 4 の解析結果より、 η -Ni₃Ti であることが確認された。

次に、靱性が最も高い水準にあつた Mo 単独添加系の TEM 像を Photo. 5 に示す。17.5%Ni 鋼では、析出物は粒内に均一かつ微細に分散している。この析出物

は σ -FeMo および Ni₃Mo と同定された¹⁶⁾。同様の析出物は 12.5% および 15%Ni 鋼にも認められた。一方 10%Ni 鋼ではラス境界にも析出物 (σ -FeMo) が認められた。10%Ni 鋼の K_{Ic} 低下はこのためであろう。

Photo. 6 は Mo-Ti 複合添加系の TEM 像である。12.5%Ni 鋼には Photo. 3 と同様に粒界にも析出物が認められた。写真には示していないが、15%Ni 鋼にも粒界あるいはラス境界に析出物が認められた。一方 17.5%Ni 鋼では Photo. 6 に示すように粒界やラス境界には析出物は認められず粒内に均一に分散している。なお η -Ni₃Ti が析出する Ti 添加系の靱性が低く、同一 Ni 量で靱性が高い Mo 単独添加系では σ -FeMo, Ni₃Mo は粒界析出しないことから、12.5% および 15%Ni 鋼の脆化原因となつた粒界析出物は、 η -Ni₃Ti と推察される。

このように破面形態 (粒界脆性, 擬へき開および粒内延性破面) と析出状況 (粒界, ラス境界および粒内微細析出) とはよく対応していることが明らかになつた。

4. 考 察

以上に述べたように、合金成分系と靱性・破面・析出状況との対応が明らかになつたので、すでに明らかにした金属間化合物の析出挙動に関する結果¹⁶⁾を参照し、マルエージ鋼の強靱化機構について検討する。

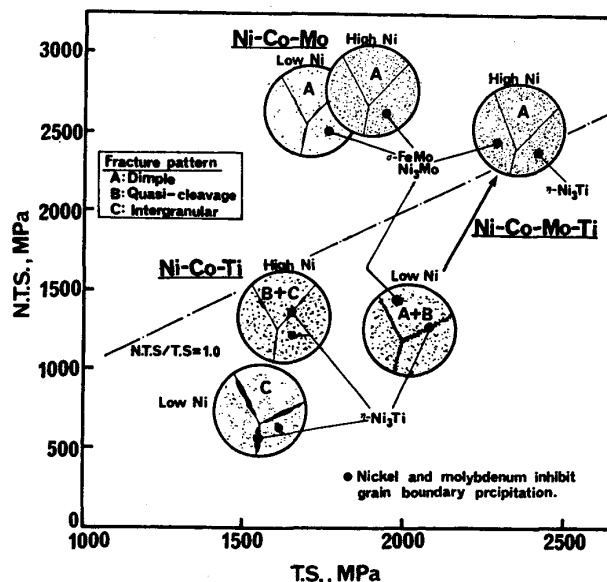
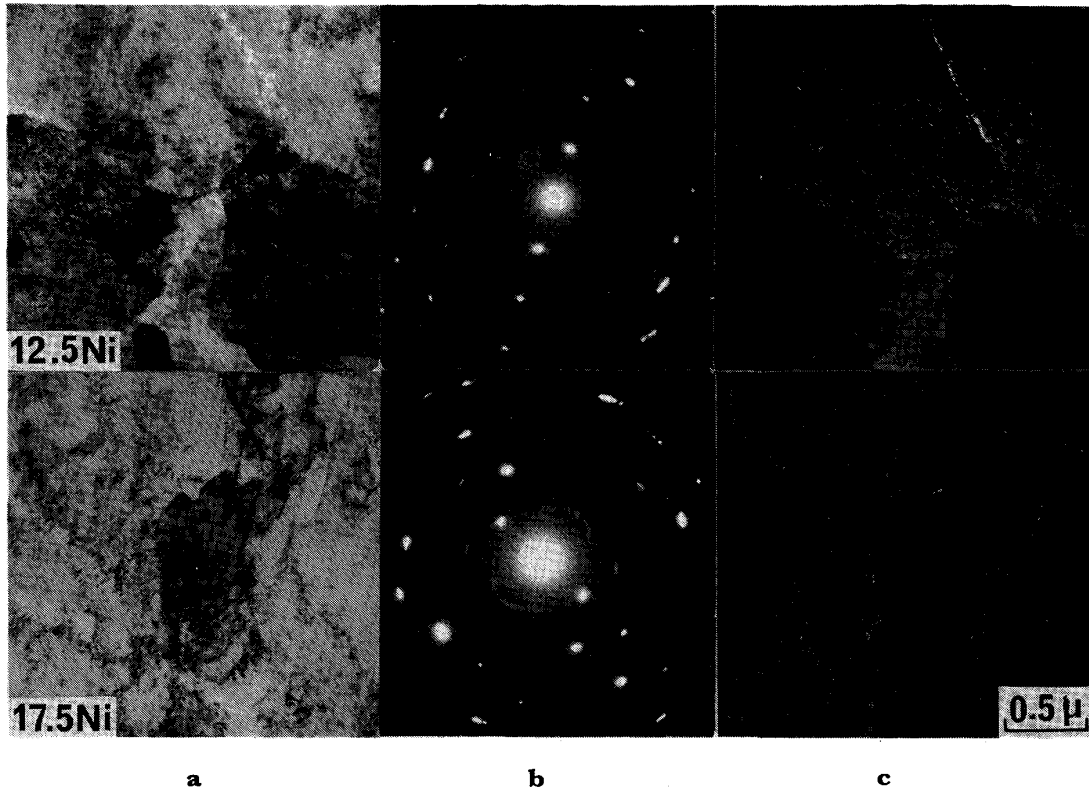
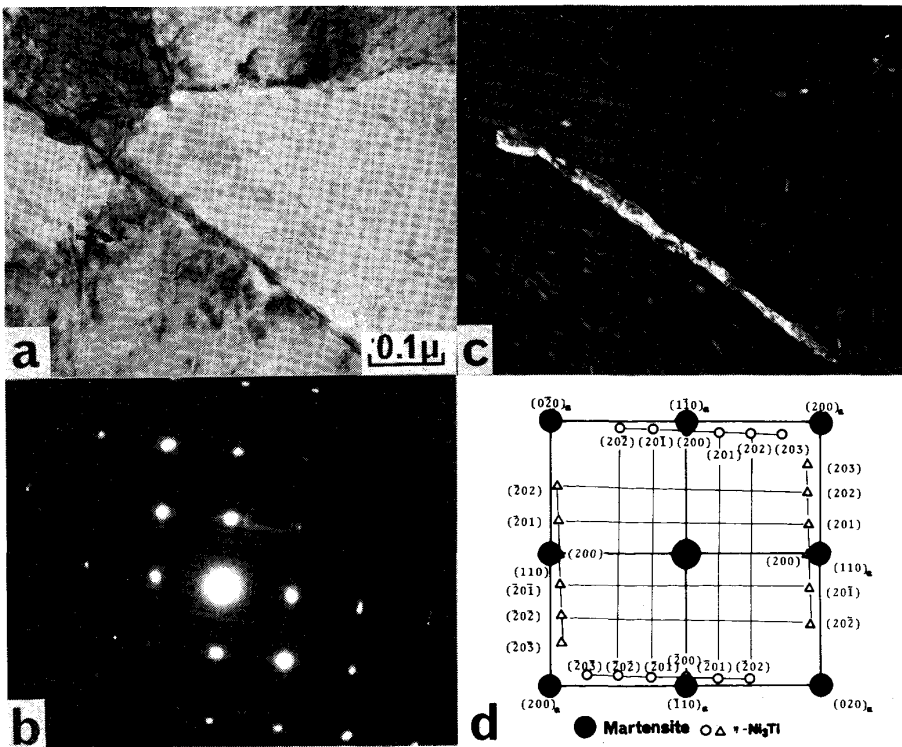


Fig. 4. Schematic illustration of the relation between strength, toughness and precipitation behaviour. A high Ni-Co-Mo-Ti steel shows the highest tensile strength level due to the precipitation of η -Ni₃Ti, σ -FeMo and Ni₃Mo. This steel shows the highest toughness level equivalent to Ni-Co-Mo steels, because high nickel content together with the addition of molybdenum inhibits grain boundary or lath boundary precipitation of η -Ni₃Ti.



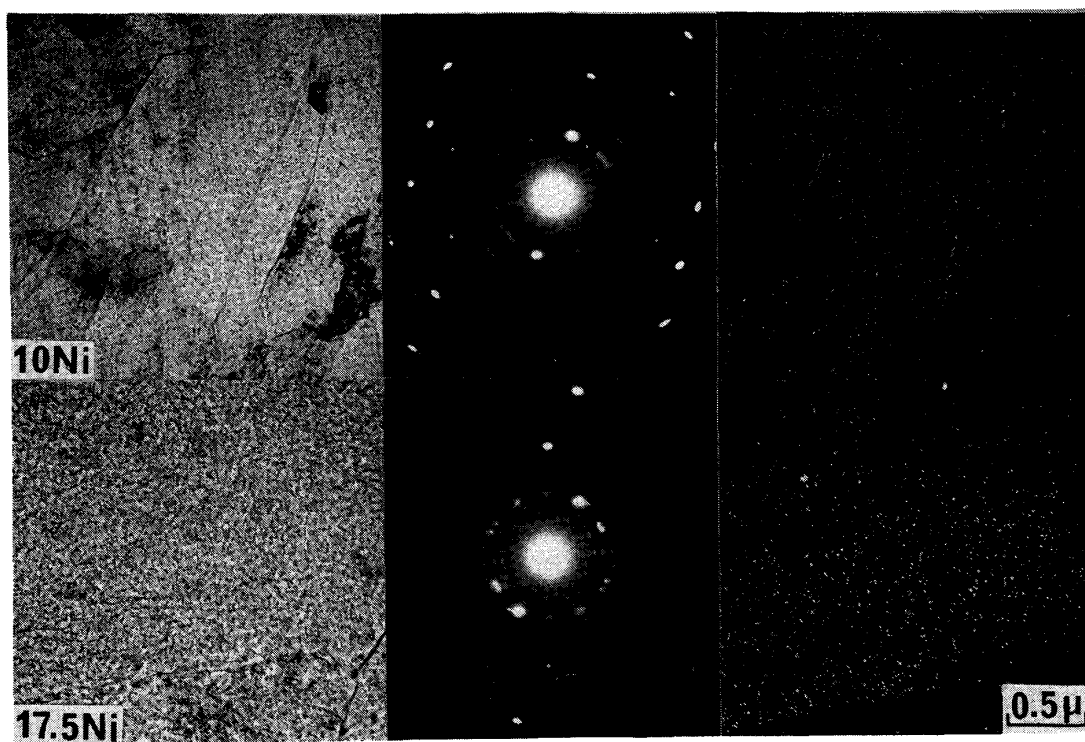
Aging : 500°C×300 min, a : Bright field image, b : Diffraction pattern, c : Dark field image
 Photo. 3. Transmission electron micrographs of Ni-12.5Co-1.2Ti steels.



Aging : 500°C×300 min, a : Bright field image, b : Diffraction pattern, c : Dark field image, d : Key diagram
 Photo. 4. Transmission electron micrographs of 17.5Ni-12.5Co-1.2Ti steel.

1) Ti 単独添加系
 この成分系の析出物は η -Ni₃Ti のみである。
 N.T.S. が著しく低いのは η -Ni₃Ti が粒界あるいはラ

ス境界に析出し、粒界脆性あるいは擬へき開破壊が生じたためである。

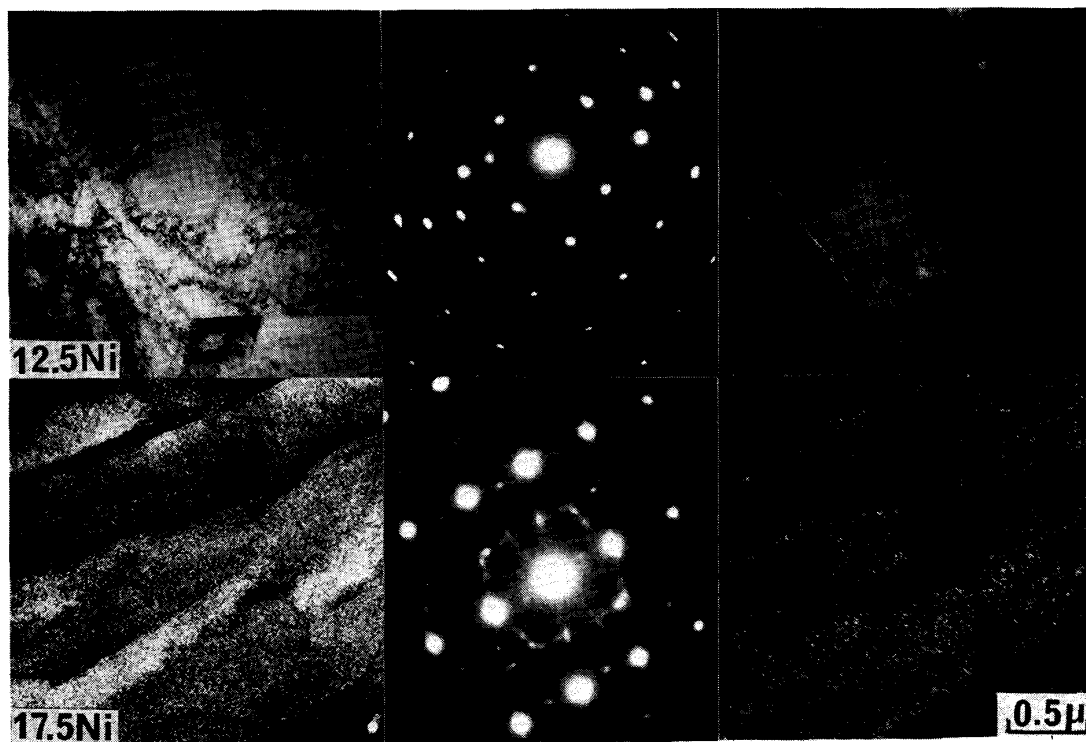


a

b

c

Aging : 500°C×300 min, a : Bright field image, b : Diffraction pattern, c : Dark field image
 Photo. 5. Transmission electron micrographs of Ni-12.5Co-6Mo steels.



a

b

c

Aging : 500°C×300 min, a : Bright field image, b : Diffraction pattern, c : Dark field image
 Photo. 6. Transmission electron micrographs of Ni-12.5Co-6Mo-1.2Ti steels.

2) Mo 単独添加系

この成分系では σ -FeMo と Ni_3Mo が順次析出する。後者は母材の Ni 量の増加により析出が促進されるが、析出量としては少ない。この成分系は Ni 量が低下しても N.T.S. は高い水準にある。靱性が最も高い水準にあるのは、析出物が粒内に微細に分散しているからである。また母材の Ni 量が低くなっても N.T.S. の低下が認められなかつたのは、主要な析出物が σ -FeMo であり、母相中の Ni 量がさほど変化しなかつたためと考えられる。なお母材の Ni 量が 10% まで低下すると、粒界あるいはラス境界に σ -FeMo が析出し、 K_{IC} は低下した。なお 10%Ni 鋼の N.T.S. と K_{IC} の挙動の差は組織因子に対する感受性の差によると考えられる。

3) Mo-Ti 複合添加系

実用鋼の成分を含むこの成分系の析出物は、基本的には Ti 単独添加系 (η - Ni_3Ti) と Mo 単独添加系 (σ -FeMo, Ni_3Mo) の析出物を合わせたものであり、これらの複合析出により単独添加系では得られない高い強度が得られる。特に、Ni 量の増加は、Ni を含む η - Ni_3Ti と Ni_3Mo の析出を促進させ、短時間の時効で高い強度が得られる。この成分系では、Ni 量の増加とともに η - Ni_3Ti の粒界あるいはラス境界への析出が減少し、破面が擬へき開を含む粒内ディンプル破面から粒内ディンプル破面へと変化することにより靱性が上昇する。

以上の結果を、Fig. 4 の模式図にまとめた。マルエージ鋼は合金元素 (主に Ni, Mo, Ti) により金属間化合物の析出挙動が変化し、これに対応して強度・靱性が決まる。

5. 総 括

マルエージ鋼の強度・靱性を支配する金属間化合物の析出挙動について、各種成分系別に系統的な検討を行った。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

1) Ti 単独添加系では、針状の η - Ni_3Ti が析出し強化に寄与する。析出物は粒界またはラス境界にも生じた。これが粒界脆化あるいは擬へき開破壊を起こし、靱性を著しく劣下させた。

2) Mo 単独添加系では、主に粒状の σ -FeMo が析出し強化に寄与する。析出は粒内に微細かつ均一に分散するため粒内延性破面となり高い靱性を示した。靱性 (N.T.S.) が Ni 量に依存しないのは、主な析出物が

Ni を含まない σ -FeMo であり、析出により母相の Ni 量が減少しなかつたためである。

3) 実用鋼を含む Mo-Ti 複合添加系では、Ti 添加による η - Ni_3Ti の粒界あるいはラス境界への析出が Mo の添加と Ni 量の増加により抑制され、靱性の低下を防止していることが明らかになった。18%Ni 系マルエージ鋼が高い強度と優れた靱性を有するのは、 η - Ni_3Ti , σ -FeMo, Ni_3Mo の複合析出による効果的な強化と、 η - Ni_3Ti の粒界析出を Mo の添加と 18% の Ni 添加が防止して靱性低下が生じなかつたためである。

終わりに、本論文の発表を許可された住友金属工業 (株) 中央技術研究所所長西岡邦夫博士に深く感謝致します。また本研究の遂行に際し多大の御激励を賜った同社技監邦武立郎博士、中央技術研究所副所長行俊照夫博士ならびに同所所次長松岡孝博士に厚く感謝致します。さらに本研究に協力された前田健次郎氏に心から感謝致します。

文 献

- 1) C. J. NOVAK and L. M. DIRAN: J. Met. (1963), p. 200
- 2) 邦武立郎, 岡田康孝: 鉄と鋼, 60 (1974), S 609
- 3) 中沢興三, 河部義邦, 宗木政一: 鉄と鋼, 65 (1979) 5, p. 542
- 4) 岡田康孝, 邦武立郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2700
- 5) 河部義邦, 中沢興三, 宗木政一: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1229
- 6) 河部義邦, 宗木政一, 中沢興三, 谷治治男: 鉄と鋼, 63 (1977) 10, p. 1691
- 7) 岡田康孝, 邦武立郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 791
- 8) A. J. BERKLE, D. S. DABKOWSKI, J. P. PACLINA and L. F. PORTER: Trans. ASM, 58 (1965), p. 285
- 9) R. L. CAIRNS and C. J. NOVAK: Metall. Trans., 2 (1971), p. 1837
- 10) D. KALISH and H. J. RACK: Metall. Trans., 2 (1971), p. 2665
- 11) W. C. JOHNSON and D. F. STEIN: Metall. Trans., 5 (1974), p. 549
- 12) E. NES and G. THOMAS: Metall. Trans., 7A (1976), p. 967
- 13) H. J. RACK and P. H. HOLLOWAY: Metall. Trans., 8A (1977), p. 1313
- 14) 邦武立郎, 岡田康孝: 鉄と鋼, 66 (1980), S 1227
- 15) 鈴木朝夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 822
- 16) 岡田康孝, 遠藤 丈, 仲山 剛: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 703