

© 1992 ISIJ

論 文

# 残留オーステナイトによるマルエージ鋼の高靱性化

安野 拓也\*・栗林 一彦\*<sup>2</sup>・堀内 良\*<sup>3</sup>・大塚 正久\*<sup>4</sup>

## Toughening of Maraging Steel by Retained Austenite

Takuya YASUNO, Kazuhiko KURIBAYASHI, Ryo HORIUCHI and Masahisa OTSUKA

### Synopsis :

On a boron containing 18%Ni maraging steel of high strength grade, a small amount of austenite was retained at room temperature by the unrecrystallization solution treatment (URST). Toughening due to short time URST can be realized when the microstructure after the solution treatment consists of fine martensite and a small amount of retained austenite. In the present alloy whose chemical composition is 18% Ni, 12%Co, 5%Mo, 1.5%Ti and 0.003%B, strength and toughness level achieved by the short time URST is up to 2.4 GPa and 50 MPa $\sqrt{m}$ , respectively. The values are 1.4 times larger than those after the usual heat treatment.

**Key words :** maraging steel; retained austenite; heat treatment; strengthening and toughening; mechanical properties.

### 1. 緒 言

材料の高強度化はしばしば靱性の低下を招く。よく知られているように、低合金鋼では炭素当量の増加によりマルテンサイト ( $\alpha'$ ) は容易に硬化するが、溶接性の低下、延性⇔脆性遷移温度の上昇等を引き起こし、構造材料としての信頼性を損なう場合が多い。高強度化に伴う靱性の低下はマルエージ鋼においても例外ではない。時効硬化に寄与する合金元素の増量は、Mo 当量 ( $Mo_{eq} = Mo(\%) + 1/3 Co(\%) + 3 Ti(\%)$ ) 1 当たり 100 MPa 程度の強度上昇を生じさせる<sup>1)</sup>が、破壊靱性 ( $K_{IC}$ ) は、引張強度 ( $\sigma_B$ ) に対して、 $K_{IC} \propto \sigma_B^{-3.9}$  の関係にあり、 $\sigma_B \sim 2.4$  GPa 級のマルエージ鋼では、 $K_{IC}$  は 30 MPa $m^{1/2}$  程度と極めて脆い材料となることを前報で示した<sup>2)</sup>。

鋼の靱性、特に極低温での靱性を確保する手段として、残留オーステナイト ( $\gamma$ ) が有効なことが知られている。これは、Ni を 5~13% 含む低炭素鋼を  $A_s \sim A_f$  の中間温度域へ加熱することにより生じた逆変態  $\gamma$  の  $M_s$  温度が低いことを利用したものであり、残留  $\gamma$  の微細分散による組織の微細化と、き裂のアレスターとしての  $\gamma$  相およびき裂先端での加工誘起変態による応力集中の

緩和等を狙ったものと解釈されている<sup>3)</sup>。マルエージ鋼においても類似の熱処理が試みられているが、未変態  $\alpha'$  の過時効が避け難く十分な強度が得られていない<sup>4)5)</sup>。

著者らは、これまでに 18%Ni マルエージ鋼に微量 ( $\sim 30$  ppm) のボロンを添加すると逆変態  $\gamma$  の再結晶温度が上昇すること、逆変態  $\gamma$  の未再結晶域での溶体化処理 (未再結晶溶体化処理) は、再結晶温度域での溶体化処理の場合よりも  $M_s$  温度を 50 K 以上低下させることを明らかにした<sup>6)</sup>。また、2.0 GPa 級のマルエージ鋼に対しての未再結晶溶体化処理は、靱性を損なうことなく強度を 10% 近く向上させることも報告した<sup>7)</sup>。これらは、逆変態  $\gamma$  中での Mo, Ti 系の硼化物の微細析出による回復、再結晶の延滞と、高密度の転位を含む  $\gamma$  からの  $\alpha'$  変態の際には大きな駆動力を必要とすること、また、強度の上昇は未再結晶  $\gamma$  からの  $\alpha'$  変態による  $\alpha'$  組織、特にブロック組織の微細化によって支えられていること、要約すれば熱処理のみでオースフォームと類似の効果を生じさせることであった<sup>8)</sup>。

逆変態  $\gamma$  の再結晶を抑えることにより、変態温度を下げ、 $M_f$  温度を室温以下にすることができれば、それ

平成 4 年 2 月 26 日受付 平成 4 年 9 月 4 日受理 (Received on Feb. 26, 1992; Accepted on Sep. 4, 1992)

\* 芝浦工業大学大学院 (現: 東京農工大学大学院, 宇宙科学研究所) (Graduate School, Shibaura Institute of Technology, Now Graduate School, Tokyo University of Agriculture and Technology, The Institute of Space and Astronautical Science, 3-1-1 Yoshinodai Sagami-hara 229)

\*<sup>2</sup> 宇宙科学研究所 工博 (The Institute of Space and Astronautical Science)

\*<sup>3</sup> 宇宙科学研究所 (現: 日本大学) 工博 (The Institute of Space and Astronautical Science, Now Nihon University)

\*<sup>4</sup> 芝浦工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology)

Table 1. Chemical compositions (mass%) of the present 18%Ni maraging steel.

Ni	Co	Mo	Ti
17.9	12.1	4.4	1.57
C, P, S: <0.003 Si, Mn: <0.02 Al: 0.05~0.10 B: 0.001~0.003			

は微細な  $\alpha'$  組織の界面に  $\gamma$  が微細に残留することを意味する。このような組織では  $\alpha'$  組織の微細化と過時効が回避されたことによる強度の確保と同時に、残留  $\gamma$  の微細分散によるき裂のアレスターおよびき裂先端での加工誘起変態による応力集中の緩和等、上記の低温用鋼と同様な靱性改善が期待できることになる。

本研究はこのような観点から、強度レベルの高いマルエージ鋼の靱性改善を目的とした組織制御、特に微量の  $\gamma$  の残留を狙った未再結晶溶体化処理による高強度高靱性の実現を検討したものである。

### 2. 実験方法

Table 1 は本実験で用いた鋼種の化学組成を示している。強度レベルは 2.4 GPa 級であり、前報<sup>2)</sup>で未再結晶溶体化処理による高靱性化が認められなかった強度レベルの鋼種である。なお、本鋼種には 30 ppm のボロンが添加されており、逆変態  $\gamma$  の再結晶温度は約 1173 K であった。

1473 K, 4 ks の高温溶体化処理により製造履歴の消去と硼化物の固溶を行ったものを出発材とし、出発材に 1073 K, 4 ks の未再結晶溶体化処理を施した試料を未再結晶溶体化処理材として用いた。溶体化処理、時効処理等の熱処理には、850 K 以下では硝石系の塩浴炉、850 K~1300 K はアルミナの流動層炉、1300 K 以上には塩化物系の塩浴炉を用い、熱処理後の冷却はすべて水冷とした。

機械的性質としては、ゲージ部が 4 mm $\phi$  × 20 mm の平滑丸棒試験片と、板幅 25 mm, 板厚 11 mm の CT 型試験片を用い、0.2% 耐力  $\sigma_{0.2}$  と引張強度  $\sigma_B$  および平面ひずみ破壊靱性  $K_{IC}$  を測定した。いずれの試験片も機械加工後に残留  $\gamma$  を生成させる熱処理を施し、さらに時効処理を加えて試験に供した。その際の残留  $\gamma$  の量は、CuK  $\alpha$  線を用い、(211) $\alpha'$  と (311) $\gamma$  の回折強度比から Durnin ら<sup>9)</sup>の手法により算出した。

### 3. 実験結果

Fig. 1 は、出発材を種々の温度に加熱し、180 s 保持後室温まで冷却した際の残留  $\gamma$  量と加熱温度の関係を示している。800 K~1100 K の範囲に残留  $\gamma$  が認めら

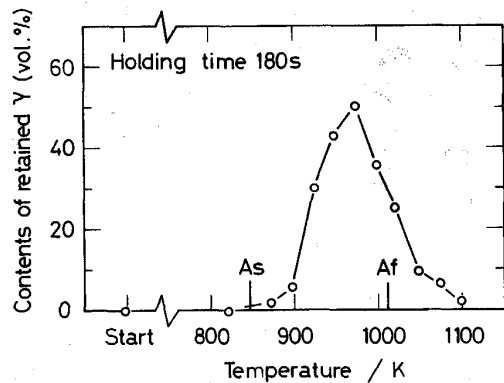


Fig. 1. Variation in amounts of retained austenite on heating temperature.

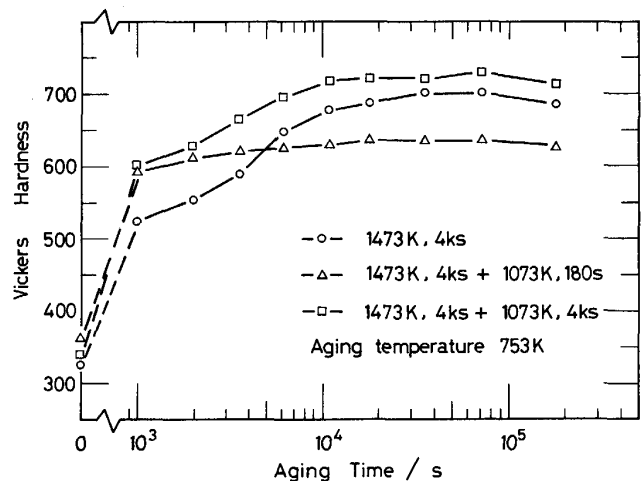


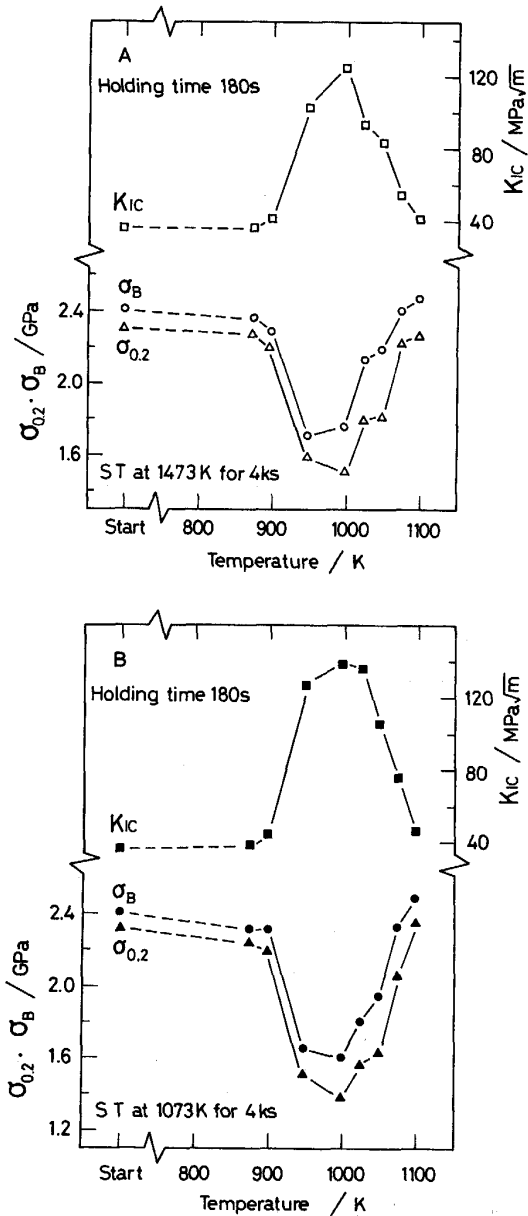
Fig. 2. Variation in Vickers hardness during isothermal aging at 753K, after three kinds of pre-heat treatments.

れる。図中に示した  $A_s$ ,  $A_f$  は後述する熱膨張挙動から求めた標準状態の逆変態温度である。残留  $\gamma$  の量は  $A_s$  ~  $A_f$  の中間点よりも高温側で顕著であるが、これは保持時間を 180 s としたことによる。保持時間を 180 s としたことには明確な根拠がある訳ではない。4章で改めて述べるが、加熱温度から室温まで冷却した際に  $\gamma$  が残留する温度域はその温度での保持時間に依存する。保持時間を長くすることは  $\gamma$  の残留する加熱温度域を低温側に、短くすることは逆に高温側にシフトさせることが報告されている<sup>10)</sup>。本実験の 180 s という保持時間は、逆変態  $\gamma$  の回復を極力抑えることと加熱時に生じた時効析出物を十分に固溶させるという相反する課題から決めた暫定値であり、保持時間を、例えば 100 s あるいは 300 s とすることは、以下に示す強靱化の生ずる加熱温度域を高温側、低温側へ移動させることに他ならない。

Fig. 2 は、出発材、未再結晶溶体化処理材と 7% 程

度の  $\gamma$  が残留する 1073 K, 180 s の短時間加熱材に対しての恒温時効硬化曲線を示している。時効温度は 18%Ni マルエージ鋼で通常用いられる 753 K ( $\sim 900$  F) とした。それぞれの試料で時効硬化挙動は異なるが、いずれも 50 ks $\sim$ 100 ks でピークをとる。本実験では、以下に述べる機械的性質の測定にあつてピーク時効に該当する 753 K, 72 ks を時効処理条件とした。

Fig. 3 A は、出発材に対して 180 s の短時間熱処理を施した際の  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_B$ ,  $K_{IC}$  の加熱温度依存性を示している。加熱温度域は、Fig. 1 より室温で  $\gamma$  が残留する範



A : Solution treatment at 1473K for 4ks.  
B : Solution treatment at 1073K for 4ks.

Fig. 3. Variation in mechanical properties of the alloy with heating temperature prior to aging at 753K for 72ks.

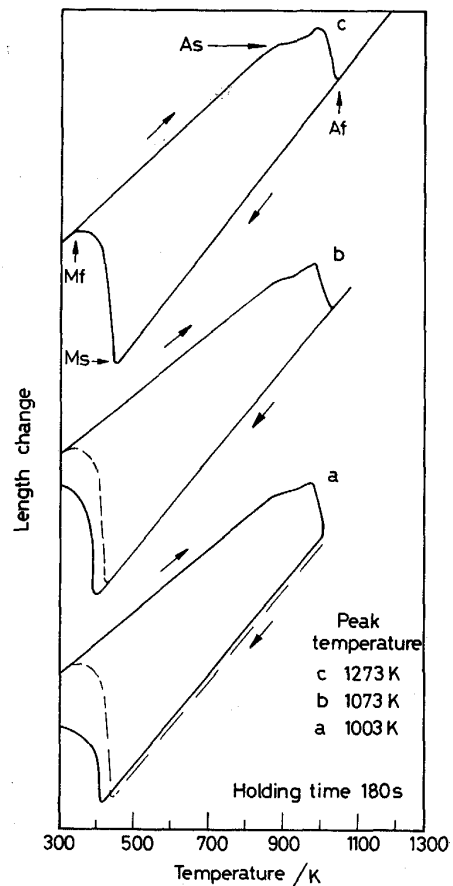
囲とした。残留  $\gamma$  の増加が強度の低下と靱性の向上をもたらすことは明らかであろう。しかしながら、強度と靱性は残留  $\gamma$  量のみでは決まらない。すなわち残留  $\gamma$  量が 7% となる 1073 K と 898 K では、前者が  $\sigma_B$ ,  $K_{IC}$  ともに高い値を示している。特に後者では出発材と比べても、 $K_{IC}$  は向上するものの  $\sigma_B$  は明らかに低下している。

Fig. 3 B は、未再結晶溶体化処理材に対して A と同じ短時間加熱を加えた際の  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_B$ ,  $K_{IC}$  の変化を示している。A と同様に残留  $\gamma$  の増加が  $\sigma_B$  の低下と  $K_{IC}$  の向上をもたらしている。また、残留  $\gamma$  量がある場合は、高温側の短時間加熱の方が  $\sigma_B$ ,  $K_{IC}$  とも高い値となることも A と同じである。

### 4. 考 察

#### 4.1 加熱条件の組織と強靱化におよぼす影響

本鋼種の機械的性質 ( $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_B$ ,  $K_{IC}$ ) は残留  $\gamma$  量に依



a : Incomplete solution treatment at 1003K for 180 s under two phases region with  $\alpha'$  and  $\gamma$ .  
b : Complete solution treatment at 1073K for 180 s under unrecrystallized  $\gamma$ .  
c : Complete solution treatment at 1273K for 180 s under recrystallized  $\gamma$ .

Fig. 4. Dilatometric heating and cooling curves.

存する。残留  $\gamma$  量がほぼ同量となる場合、高温側への加熱が強靱化をもたらすことは Fig. 3 に示した。この理由を考える前に、種々の温度へ短時間加熱処理を施した際の組織構成を検討してみる。

Fig. 4 は、それぞれ a:1003 K, b:1073 K, c:1273 K まで加熱し、180 s 保持後冷却させた際の熱膨張、収縮挙動を示している。試料は直径 5 mm, 長さ 10 mm, 肉厚 0.5 mm のパイプ状試験片とし、加熱速度は熱処理炉中の試料の昇温速度に合わせ、例えば 1073 K までの加熱では、873 K までは 15 K/s, 873 K~923 K は 10 K/s, 923 K~973 K は 7 K/s, 973 K~1023 K は 5 K/s, 1023 K~1073 K は 3 K/s とした。また、恒温保持後の冷却は放冷とした。

逆変態  $\gamma$  の再結晶温度域である 1273 K まで連続的に加熱し 180 s 保持後放冷した際の熱膨張、収縮曲線 c を標準の変態曲線とし、a, b に重ねて破線で示した。標準変態曲線において  $A_s$  までの加熱では  $\alpha'$  のみ、恒温保持後  $M_s$  までは  $\gamma$  のみとみなすと、b では  $\alpha' \rightarrow \gamma$  逆変態は完了しているが、a では不完全、さらに  $A_s$  以下では逆変態は生じていないというべきであろう。したがって、それぞれの熱処理後の組織は次のように考えられる。

(a) 逆変態が不完全、 $M_f$  温度は室温以下。したがって、組織としては逆変態を経ていない  $\alpha'$  と逆変態後の冷却過程で新たに生成した  $\alpha'$  と残留  $\gamma$  の三相となる。

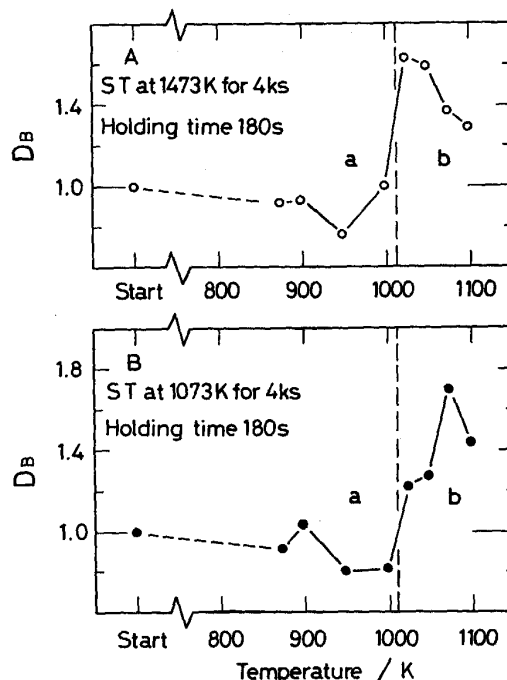
(b) 逆変態は完了するが、 $M_f$  は室温以下。したがって、組織としては、逆変態後の冷却過程で新たに生成した  $\alpha'$  と残留  $\gamma$  の二相となる。

この他、逆変態が不完全で、 $M_s$  が室温以下という場合も考えられるが、本実験の範囲では明確に定まらなかった。また、 $A_s$  までの加熱は通常の時効組織に他ならないので、ここでは対象からはずした。

強度と靱性の両方が変化する場合、強靱化の程度はどのように評価したらよいであろうか。18%Ni マルエージ鋼において  $K_{IC} \propto \sigma_B^{-3.9}$  の関係があることはすでに報告した<sup>2)</sup>。この関係を基準とみなせば、比例係数の大小は強靱化の程度を示すことになる。前報<sup>7)</sup>と同様な手法により比例係数を基準状態の  $K_{IC}^0, \sigma_B^0$  で無次元化

$$D = (K_{IC}/K_{IC}^0) (\sigma_B/\sigma_B^0)^{3.9}$$

すれば、 $D$  は強靱化の程度を表す指標となり、 $D > 1$  となる場合が基準状態に比べて強靱化がなされたといえよう。Fig. 5 A, B は、それぞれ Fig. 3 A, B に対して  $K_{IC}^0, \sigma_B^0$  として出発材の値 ( $K_{IC} = 36.20 \text{ MPam}^{1/2}$ ,  $\sigma_B = 2.41 \text{ GPa}$ ) を用いた場合の  $D$  値の加熱温度依存性を示している。図中の a, b は、それぞれ Fig. 4 の a, b に

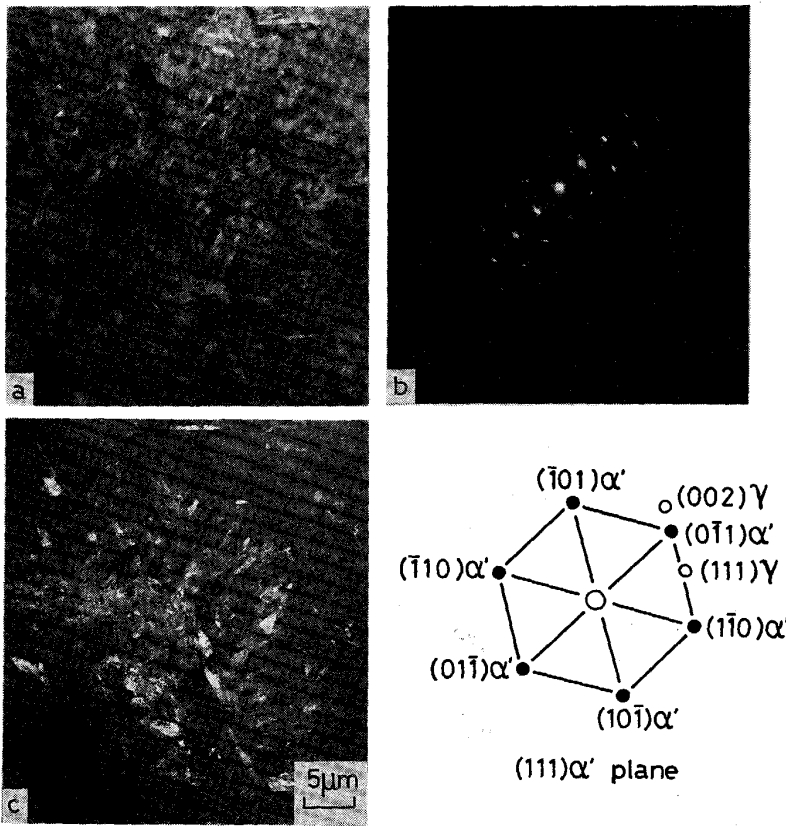


A: Solution treatment at 1473K for 4ks.  
B: Solution treatment at 1073K for 4ks.

Fig. 5. Variation in index of strengthening and toughening ( $D_B$ ), aged at 753K for 72ks.

対応している。図より明らかなように b の領域において著しい強靱化が見られる。a の組織は、前述のように逆変態を経ていない  $\alpha'$  と逆変態後の冷却過程で新たに生成した  $\alpha'$  と残留  $\gamma$  の三相から構成される。その際、逆変態を経ていない  $\alpha'$  は、熱処理中に短時間ではあっても通常の時効温度よりもはるかに高い温度に晒されるため、その後の時効では強度は上昇せず、むしろ析出物の粗大化を招くことによる靱性の低下が懸念される。一方、b では、加熱温度域が  $A_f$  温度以上の未再結晶温度域に当たるため、そこからの冷却により新たに生成した  $\alpha'$  は微細であり、したがって残留  $\gamma$  も細かく分散することが予想される。このような組織では、強度の著しい低下を招くことなく靱性を向上させ、高い  $D$  値をもたらすといえよう。

Photo. 1 は、出発材に Fig. 5 A の b に該当する 1073 K, 180 s の短時間加熱処理を加えた試料の透過電顕写真である。a は明視野像、b は制限視野回折像である。1073 K は逆変態  $\gamma$  の未再結晶温度域であり、しかも保持時間が 180 s と極めて短いため、ラス、ブロックが著しく微細化した組織となっていることが認められる。b から分かるように、a は  $\langle 111 \rangle \alpha'$  と  $\langle 110 \rangle \gamma$  の回折パターンに対応した方位の領域からなっている。これは K-S の方位関係に近いものであり、 $\langle 110 \rangle \gamma$  の回折条



a : Bright field image  
 b : Diffraction pattern taken at the whole area in a  
 c : Dark field image formed using the reflection  $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$   
 Photo. 1. Transmission electron micrographs of the present alloy resolution treated at 1073 K for 180 s which is the unrecrystallizing condition for austenite.

件を満たす暗視野像 c から分かるように微細化されたラス、ブロックの界面に沿って  $\gamma$  が細かく分散している。

4.2 未再結晶溶体化処理による  $M_s$  温度の変化

強靱化の程度を表わす  $D$  値は、組織が未時効の  $\alpha'$  と残留  $\gamma$  の二相となる加熱温度域にて上昇する。時効された  $\alpha'$  と未時効の  $\alpha'$  と残留  $\gamma$  の三相となる加熱温度域でも靱性の向上は認められるが、強度の低下が著しく結果的に  $D$  値は低い値となることを明らかにした。靱性の向上の原因が、高密度の転位を含む未再結晶  $\gamma$  からの変態によるマルテンサイト組織の微細化と、 $M_f$  が室温以下になることによる  $\gamma$  の残留にあるとすれば、加熱温度の上昇あるいは保持時間の増加は、逆変態  $\gamma$  の回復を促し強靱化の程度を小さくすることになるであろう。また、逆に加熱温度の低下あるいは保持時間の減少は、溶体化を不十分なものとし未固溶析出物を残存させるかもしれない。回復をできるだけ抑えることと十分に固溶させることを両立させるにはそれぞれの加熱温度において保持時間の最適化を図る必要がある。Fig. 6 は加熱温度を 1073 K とした場合の残留  $\gamma$  量、 $M_s$ 、 $M_f$  の保持時間依存性を示している。図より明らかなように、 $M_s$  は保持時間の増加とともに低下し、180 s で最低を示した後は緩やかな上昇を描いている。Fig. 7 は対応

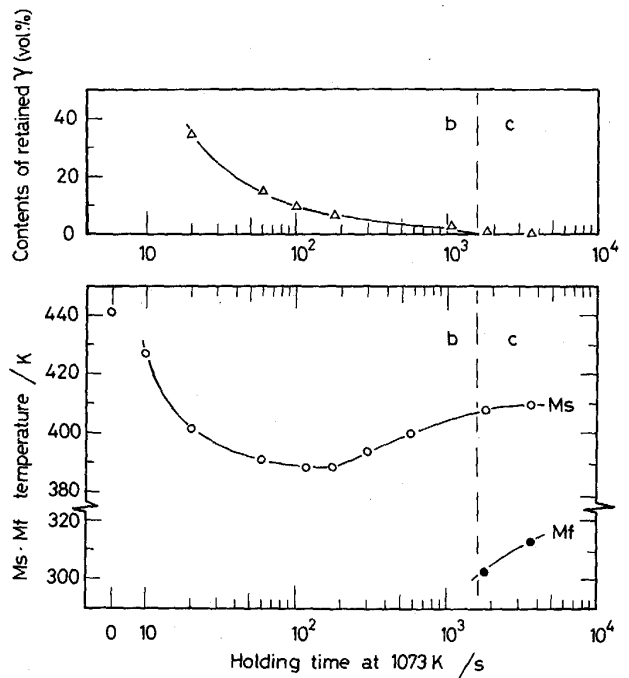


Fig. 6. Variations in  $M_s$ ,  $M_f$  temperatures and amounts of retained austenite as a function of holding time at 1073K.

した  $D$  値を示している。データ点は十分ではないものの、180 s が最大を示すことは  $M_s$  が最低となる保持時間の近傍に最適値があることを示唆するものといえよ

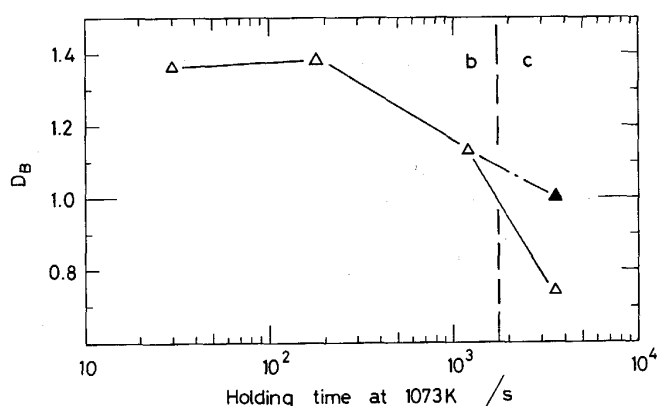


Fig. 7. Variation in index of strengthening and toughening ( $D_B$ ) as a function of holding time at 1073K.

う。  $M_f$  が室温以上となる保持時間では、引張試験片は弾性限内破断を呈し、  $D$  値は  $< 0.8$  と著しく低下した。硬度から推定した破断強度を用いても  $D$  値は  $\sim 1.0$  であり強靱化は認められない。 2.4 GPa 級鋼において  $\gamma$  が残留しない未再結晶溶体化処理のみでは強靱化は生じないことは前報<sup>2)</sup>で述べた通りである。

### 4.3 破壊後の破面形態の変化

Photo. 2 は出発材に a: 948 K, 180 s, b: 1073 K, 180 s の短時間熱処理を加え、 753 K, 72 ks の時効処理を施した CT 試験片の破面写真である。先に述べたように、 a では逆変態を経ていない  $\alpha'$ 、逆変態後の冷却過程で生成した  $\alpha'$  と残留  $\gamma$  の 3 相からなる。その場合、逆変態を経ていない  $\alpha'$  は、出発材の粗大  $\alpha'$  であり、前報にも述べたように、  $\alpha'$  の粗大ブロックを単位とした劈開が随所に現われるものとなる。一方、 b では典型的な延性破面であり、これはブロックの微細化とそのブロック間への  $\gamma$  の残留による靱性の向上の顕れであるといえるであろう。

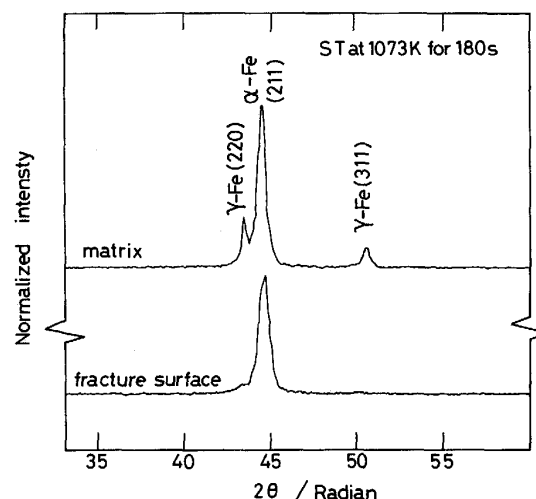


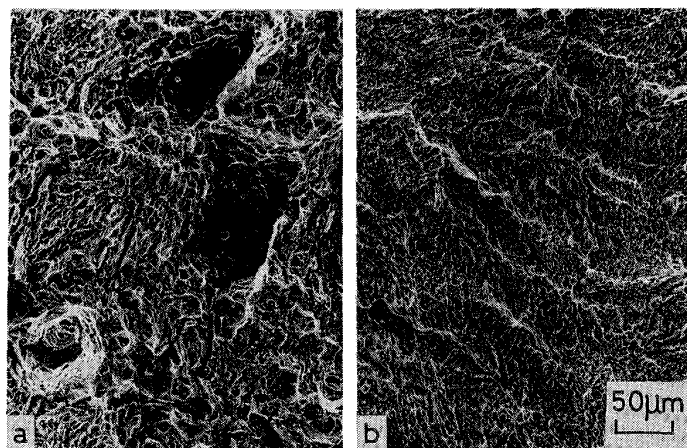
Fig. 8. X-ray diffraction profiles of the specimen solution treated at 1073 K for 180 s and aged at 753 K for 72 ks.

Fig. 8 は Photo. 2 の b (1073 K, 180 s + 753 K, 72 ks) の破面とマトリックスの X 線回折強度である。図より明らかなように、マトリックスでは  $\gamma$  相のピークが明瞭に確認できる。しかし、破面においては  $\alpha'$  のみであり、マトリックスの  $\gamma$  は  $\alpha'$  に変態していることを表わしている。残留  $\gamma \rightarrow \alpha'$  の変態が破壊のどの段階で生ずるかは明らかにはできてはいないが、残留  $\gamma$  による強靱化の主要な因子として、き裂先端での加工誘起変態による応力集中の緩和を挙げることはできよう。

## 5. 総 括

2.4 GPa 級 18%Ni マルエージ鋼において、靱性改善を目的とした組織制御、特に微量の  $\gamma$  の残留による高強度高靱性を狙った未再結晶溶体化処理を試み、以下のことを明らかにした。

- 1) 逆変態  $\gamma$  の未再結晶温度域への短時間加熱は、



a : Solution treated at 948 K for 180 s →  
WQ + aged at 753 K for 72 ks.  
b : Solution treated at 1073 K for 180 s →  
WQ + aged at 753 K for 72 ks.

Photo. 2. Scanning electron micrographs of fracture surfaces.

高密度の転位を含む  $\gamma$  からのマルテンサイト変態による組織の微細化と変態温度の低下をもたらす。

2)  $M_f$  を室温以下に低下させる短時間未再結晶溶体化処理は、マルテンサイトの界面に  $\gamma$  を微細に残留させ、強度を大きく損なうことなく靱性を著しく向上させる。

#### 文 献

- 1) 河部義邦: 日本金属学会会報, **14** (1975), p. 767
- 2) 安野拓也, 栗林一彦, 堀内 良, 大塚正久: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1725
- 3) 柴田浩司: 熱処理, **29** (1989), p. 78
- 4) S. D. Antolovich, A. Saxena and G. R. Chanani: Metall. Trans., **5** (1974), p. 623
- 5) S. Jin, D. Huang and J. W. Morris, J. Metall. Trans. A, **7** (1976), p. 637
- 6) K. Kuribayashi and R. Horiuchi: Proc. THERMEC-88, ISIJ, Tokyo (1988), p. 903
- 7) 栗林一彦, 堀内 良: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2109
- 8) 栗林一彦, 堀内 良: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 2251
- 9) J. Durnin and K. A. Ridal: J. Iron Steel Inst., **206** (1968), p. 60
- 10) 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