

18%Niマルエージ鋼の未再結晶溶体化処理による高靱性化に及ぼすB添加量の影響

安野 拓也*・鈴木 理*²・栗林 一彦*³・長谷川 正*・堀内 良*⁴

Effect of B Contents on Toughening by the Solution Treatment under Unrecrystallized Austenite in 18%Ni Maraging Steel

Takuya YASUNO, Satoshi SUZUKI, Kazuhiko KURIBAYASHI, Tadashi HASEGAWA and Ryo HORIUCHI

Synopsis : Effects of B contents on strengthening and toughening by the solution treatment under unrecrystallized austenite were examined in 2.1GPa grade 18%Ni maraging steels. Because addition of B retarded the recovery process, and further to the suppression of recrystallization, when B was added in 18%Ni maraging steels, recrystallization temperature of the reverse-transformed γ increased with B contents. In addition of B more than 0.0020mass%, however, toughness decreased on the solution treatment under unrecrystallized austenite of a higher temperature side at 1123K. This decrease of toughness is a phenomenon called thermal embrittlement. The thermal embrittlement was caused by the precipitation and growth of borides at the prior austenite grain boundaries. The optimum amounts of B addition is about 0.0010mass% for strengthening and toughening due to the solution treatment under unrecrystallized austenite as well as avoiding the thermal embrittlement.

Key words : maraging steel ; B contents ; solution treatment ; recovery ; recrystallization ; strengthening and toughening.

1. 緒言

鋼を高靱性化させる手段として組織の微細化が有効である。多くの熱処理、加工熱処理は鋼中の炭化物の固溶および析出を制御することにより組織の微細化を図ったものといえる。例えば、制御圧延は熱間圧延時のオーステナイト(γ)の回復と再結晶を微量に添加したNbの炭窒化物の析出により阻止し、高密度の転位を含む γ からの変態によりフェライト(α)相の微細化を図ったものである。また、オースフォームは、準安定 γ 中の加工硬化状態をマルテンサイト(α')に引き継ぐことによる転位密度の上昇と、それに伴う組織の微細化と解釈されている。 α 変態あるいは α' 変態と変態機構が異なる場合であっても、炭素および炭素と炭化物を作る合金元素の制御が変態組織の微細化の鍵となるであろう。しかしながら、マルエージ鋼のように炭素に頼らない鋼の組織制御のためには、別の方途を見出すことが必要である。

著者らはこれまでに以下のことを明らかにしている¹⁻³⁾。

(1) 18mass% (以下、単に%と記す) Niマルエージ鋼に微量(0.0010~0.0030%)のボロン(B)を添加すると、合金成分であるMo, Tiの一部と硼化物(M_3B_2, MB_2)を作り、溶体化

処理時に析出してせん断型逆変態 γ の回復・再結晶が抑えられ、再結晶温度が上昇し、未再結晶温度域での溶体化処理(未再結晶溶体化処理)が可能となる。

(2) 逆変態 γ の未再結晶域での溶体化処理は、高密度の転位を含む γ からの α' 変態となり、熱処理のみでオースフォームと同様の高靱性化が実現する。

このように、Bの添加は、逆変態 γ の再結晶温度を上昇させ、未再結晶溶体化処理による高靱性化を可能にするが、その一方で γ 粒界上で硼化物の粗大化を招き易く、加熱速度、冷却速度によっては靱性の低下を引き起こすことが懸念される。実際に、0.0030%以上のBを添加した鋼では、高温からの徐冷あるいは1200K付近への再加熱が破壊靱性(K_{IC})の著しい低下を招くことを著者らは見出しており⁴⁾、これは“熱脆化”と呼ばれる延性低下現象⁵⁾と類似のものではないかと考えられる。この熱脆化を避け未再結晶溶体化処理による高靱性化を有効に利用するには、Bの添加量の制御が必要である。しかしながら、どの程度のB添加量で熱脆化が起こるのかについては未だ定量的な結果が得られていない。

そこで、本研究では、18%Niマルエージ鋼の回復・再結晶挙動、および未再結晶溶体化処理による高靱性化と熱脆

平成9年5月13日受付 平成9年6月3日受理 (Received on May 13, 1997; Accepted on June 3, 1997)

* 東京農工大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho Koganei 184)

* 2 芝浦工業大学大学院生 (現: ヤンマーディーゼル(株)) (Graduate Student, Shibaura Institute of Technology, now Yanmar Diesel Engine Co.)

* 3 宇宙科学研究所 (The Institute of Space and Astronautical Science)

* 4 日本大学理工学部 (Faculty of Science and Technology, Nihon University)

化に及ぼすB添加量の影響を検討した。

2. 実験方法

本実験で用いた試料は、強度レベルが2.1GPa級の18%Niマルエージ鋼をベースにBの添加量を無添加, 0.0005%, 0.0010%, 0.0020%, 0.0040%, 0.0080%と変化させた6鋼種である。これらの試料の化学組成をTable 1に示す。これらの試料に対して、製造履歴の消去と硼化物の固溶を図る目的で、1473K, 4ksの高温溶体化処理を施したものを出発材とした。溶体化処理, 時効処理等の熱処理には、850K以下では硝石系の塩浴炉, 850~1300Kではアルミナの流動層炉, 1300K以上で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。

機械的性質の測定には、ゲージ部寸法が4mmφ×20mmLの平滑丸棒試験片と、板幅25mm, 板厚10mmのコンパクトテンション型(CT)試験片を用い、0.2%耐力 $\sigma_{0.2}$, 引張強さ σ_B および平面ひずみ破壊靱性 K_{Ic} を測定した。いずれの試験片も所定の溶体化処理後に機械加工を施し、時効処理を加えた後に試験に供した。時効処理温度は前報^{1,3)}と同様に753K

Table 1. Chemical composition in mass% of the 18%Ni maraging steels employed.

	(mass%)				
	Ni	Co	Mo	Ti	B
B-free	17.8	9.00	5.12	0.58	0.00002
0.0005%B	17.8	9.05	5.12	0.58	0.0004
0.0010%B	17.6	9.00	5.14	0.58	0.0010
0.0020%B	17.8	8.85	5.12	0.57	0.0021
0.0040%B	17.7	8.90	5.12	0.56	0.0037
0.0080%B	17.7	8.77	5.06	0.55	0.0077

C, P, S : 0.001 Si, Mn : <0.02 Al : 0.06~0.10

とした。また、時効硬化曲線よりBの添加量による硬さの差はみられず、いずれの場合にも72ks付近において硬さが最高値をとった。よって、本実験では、以下に述べる機械的性質の測定についてはピーク時効に相当する753K, 72ksを時効処理条件とした。

3. 実験結果

B-free材の熱処理に伴う組織変化をFig. 1に示す。(a)は出発材に1023K, 4ksの溶体化処理を施したものであり、旧 γ 粒界が明瞭に観察され未再結晶状態であることがわかる。(b)は出発材に1048K, 4ksの溶体化処理を施したもので、旧 γ 粒と粒界付近に生じた再結晶粒とが混在している一部再結晶状態である。(c)は出発材に1073K, 4ks溶体化処理を施したもので、(a), (b)のような粗大な旧 γ 粒が見られなくなり、再結晶を終えていることがわかる。

0.0010%B材と0.0040%B材の熱処理に伴う組織変化をそれぞれFig. 2の(a), (b), (c)と(d), (e), (f)に示す。0.0010%B材では、(a)の1123K, 4ksの溶体化処理後は未再結晶状態、(b)の1148K, 4ksでは一部再結晶状態、(c)の1173K, 4ksで再結晶は完了している。一方、0.0040%B材では、(d)の1148K, 4ksでは未再結晶状態、(e)の1173K, 4ksでは一部再結晶状態、(f)の1198K, 4ksでは再結晶は完了している。このような組織観察の結果から再結晶温度をまとめたものをTable 2に示す。表中の○が未再結晶状態、●が一部再結晶状態、●が再結晶状態を示している。表より以下のことが判る。すなわち、B-free材では1073Kの溶体化処理によって再結晶が完了する。再結晶温度は、0.0010%B材ではB-free材よりも約100K上昇して1173Kとなり、さらに、0.0080%B材では150Kも上昇している。したがって、B添加量の増加に伴い再結晶温度が上昇し、 A_f 温度はB添加によって変化しないので⁴⁾、未再結晶温度域が広がることが明らかである。なお、0.0040%B材では、Fig. 2 (f)中に矢印で示し

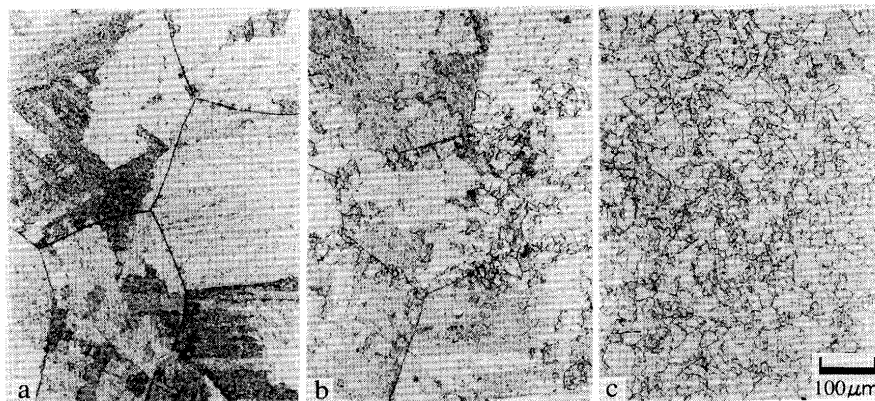


Fig. 1. Optical micrographs of B-free 18%Ni maraging steel.

- (a) 1473K, 4ks→WQ+1023K, 4ks→WQ
 (b) 1473K, 4ks→WQ+1048K, 4ks→WQ
 (c) 1473K, 4ks→WQ+1073K, 4ks→WQ

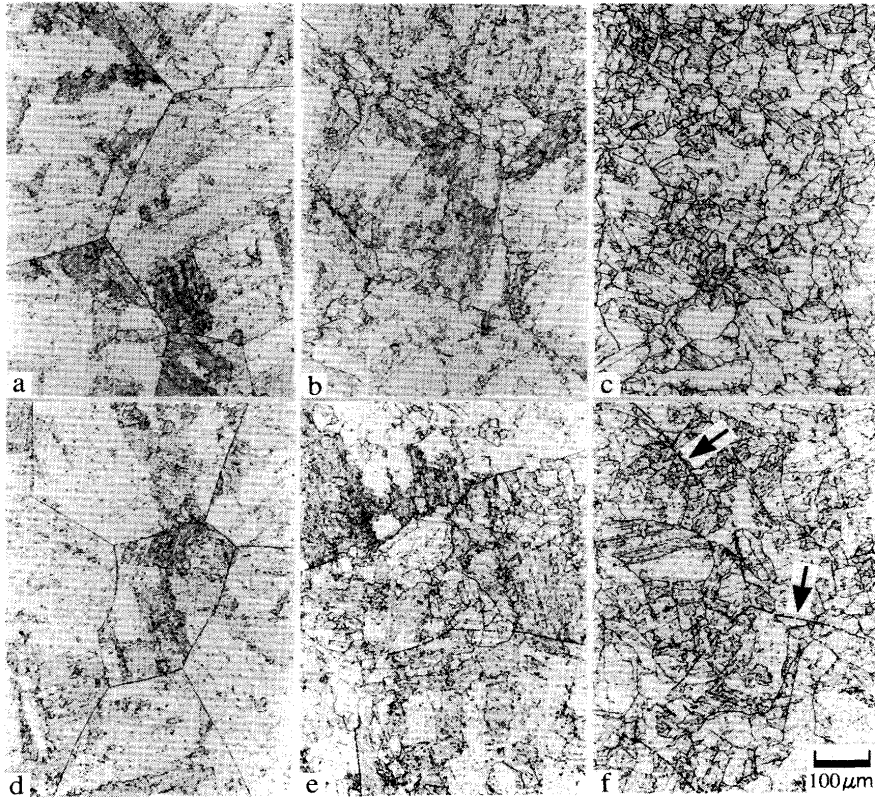


Fig. 2. Optical micrographs of 0.0010%B and 0.0040%B containing 18%Ni maraging steels.

- (a) 0.0010%B; 1473K, 4ks → WQ + 1123K, 4ks → WQ
 (b) 0.0010%B; 1473K, 4ks → WQ + 1148K, 4ks → WQ
 (c) 0.0010%B; 1473K, 4ks → WQ + 1173K, 4ks → WQ
 (d) 0.0040%B; 1473K, 4ks → WQ + 1148K, 4ks → WQ
 (e) 0.0040%B; 1473K, 4ks → WQ + 1173K, 4ks → WQ
 (f) 0.0040%B; 1473K, 4ks → WQ + 1198K, 4ks → WQ

Table 2. Recrystallization temperature of various 18%Ni maraging steels.

	1023K	1048K	1073K	1098K	1123K	1148K	1173K	1198K	1223K
B-free	○	●	●	●	—	—	—	—	—
0.0005%B	—	—	○	○	●	●	—	—	—
0.0010%B	—	—	—	○	○	●	●	—	—
0.0020%B	—	—	—	—	○	○	●	●	●
0.0040%B	—	—	—	—	○	○	●	●	●
0.0080%B	—	—	—	—	○	○	○	●	●

- : Unrecrystallization
 ●: Partial recrystallization
 ●: Full recrystallization

たように、再結晶が完了しているにもかかわらず、旧 γ 粒界が残存している。このことは、0.0080%B材でも確認された。

Fig. 3 はそれぞれ出発材、出発材に1073Kおよび1123Kの溶体化処理を加えた際の時効後の機械的性質に及ぼすB添加量の影響を示している。図より、1073Kの未再結晶溶体化処理を施すと、すべてのB添加量において出発材より強度、靱性ともに向上していることがわかる。しかし、1123Kの高温側での未再結晶溶体化処理により、0.0040%B材と0.0080%B材では未再結晶状態であるにもかかわらず、出発材より

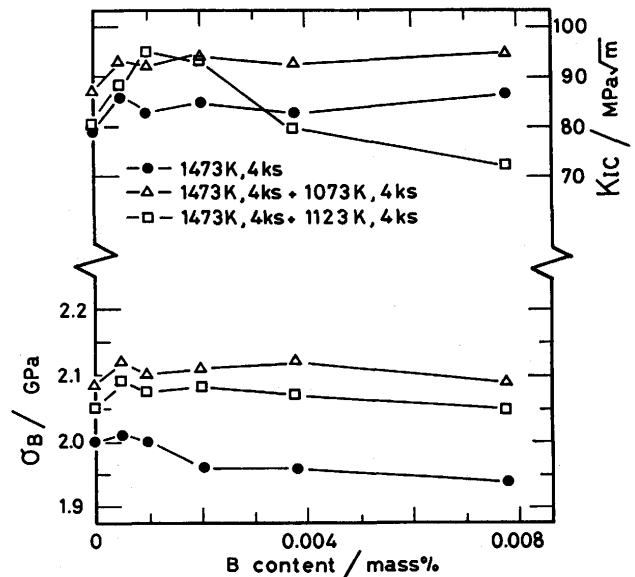


Fig. 3. Variation of mechanical properties with amounts of B addition, aged at 753K for 72ks.

も靱性が低下している。また、1123Kの溶体化処理を加えると、0.0010%B材、0.0020%B材では靱性の低下は見られないが、0.0005%B材では靱性は低下している。それは、

0.0005%B材では、1123Kの溶体化処理によって再結晶が進行するためであろう。

4. 考察

4・1 逆変態 γ の回復・再結晶に及ぼすB添加量の影響

B添加による再結晶温度の変化を検討した結果、B添加量とともに再結晶温度が上昇することが明らかとなった。再結晶は加熱による回復後に起こるもので、再結晶温度が高くなるということは回復も遅れていることを意味するものと推測できる。ところで、光学顕微鏡による組織観察からは、再結晶の有無は判断可能であるが、回復過程の変化あるいは回復から再結晶への移行過程を捉えることは難しい。そこで、前報^{6,7)}と同様に高温ビッカース硬さ計を用いて、逆変態 γ の硬さ測定を試みた。

測定は、圧子によるクリープ変形を考慮して、所定の溶体化処理温度に加熱後、Md温度以上の一定温度623Kにおいて行った。また、通常、マルエージ鋼においてはオースエージ(オーステナイト状態での時効硬化現象)は生じないと報告されている⁸⁻¹⁰⁾。本実験で用いた試料においても、1073Kに加熱後、623Kにおいて恒温保持した場合の硬さの変化を調べたが、硬さはほぼ一定値を保ちオースエージは生じていないことを確認した。したがって、硬さの変化は回復・再結晶の進行によるものと考えられる。用いた試料は、B-free材、0.0010%B材、0.0040%B材である。結果をFig. 4とFig. 5に示す。Fig. 4は、保持時間を1ksとして等時焼鈍を行った場合の高温硬さの変化である。急激な軟化が始まる温度はB-free材では1023K付近、0.0010%B材では1098K付近、0.0040%B材では1123K付近にあり、Bの添加量が増すと再結晶の開始温度が高温側にシフトすることがわかる。しかし、急激な軟化を引き起こす再結晶以前に現れる緩やかな軟化を伴う回復は、Fig. 4からは明確にはできない。そこで、Fig. 5に加熱直後に全ての試料が未再結晶 γ 状態となる1073Kで恒温保持した場合の逆変態 γ の高温硬さの変化を示す。1073Kに加熱した直後では全ての試料が未再結晶状態であるためにほぼ同じ硬さである。しかしながら、保持時間とともにB-free材では回復が進行するために緩やかに軟化している。また、0.0010%B材では60s付近まで、0.0040%B材では600s付近まで顕著な硬さの低下がみられず、回復による軟化の開始が長時間側に移行していることがわかる。

Bの添加によって回復の進行が長時間側へ移行し、回復が遅滞するために引き続いて起こる再結晶も抑制されることになり、これはBの添加量とともに顕著に現れる。したがって、B添加量の増加とともに再結晶温度が上昇したものと考えられる。

4・2 機械的性質に及ぼすB添加量の影響

Fig. 3に示すように、1073Kの未再結晶溶体化処理では、

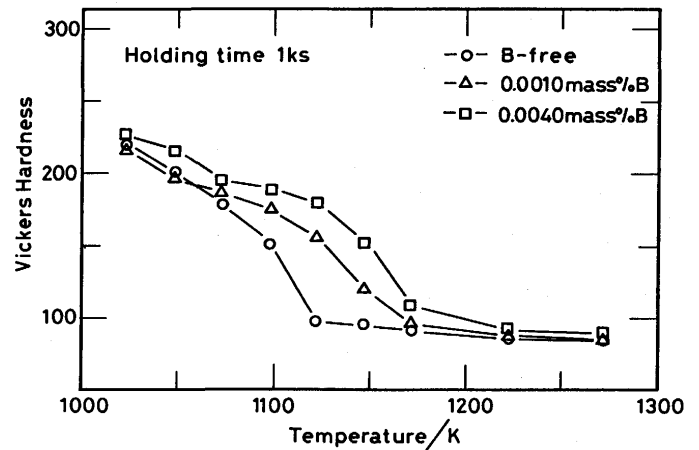


Fig. 4. Change in Vickers hardness during isochronal annealing. Measurement was made at 623K on the samples heated at the prescribed temperature (1023-1273K) for 1ks and then cooled down to 623K.

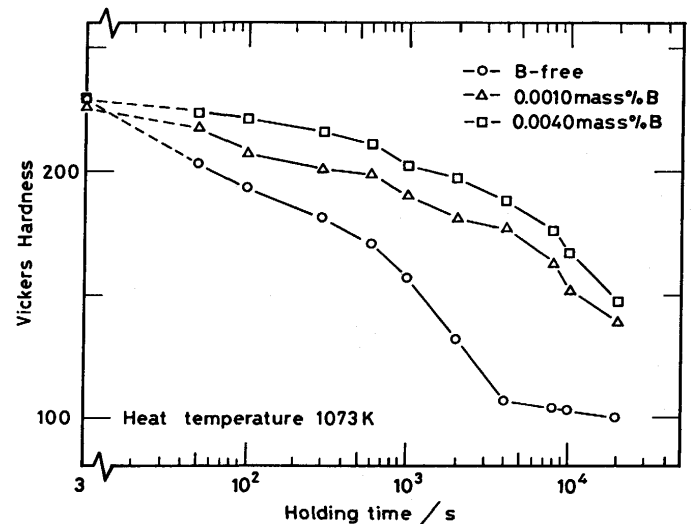


Fig. 5. Change in Vickers hardness of the starting materials during isothermal annealing at 1073K.

Bの添加量にかかわらず靱性は向上する。しかし、1123Kの高温側の未再結晶溶体化処理では、0.0040%B材、0.0080%B材において靱性が著しく低下した。これは、先に述べた熱脆化によるものと考えられる。そこで、 K_{IC} 試験後のCT試験片の破面観察を行った。Fig. 6の(a)、(c)はそれぞれ0.0010%B材、0.0040%B材に1073K、4ksの未再結晶溶体化処理を加えた場合であり、(b)、(d)は1123K、4ksの未再結晶溶体化処理を加えた場合である。(a)、(c)の1073Kの未再結晶溶体化処理を加えた場合は、細かいディンプルからなる延性破面となり靱性の向上を裏付けるものとなっている。しかし、1123Kの未再結晶溶体化処理を加えると、(b)の0.0010%B材では1073Kの場合と同様に細かいディンプルからなる延性破面であるのに対し、(d)の0.0040%B材では細かいディンプルと比較的大きなディンプルあるいは旧オ

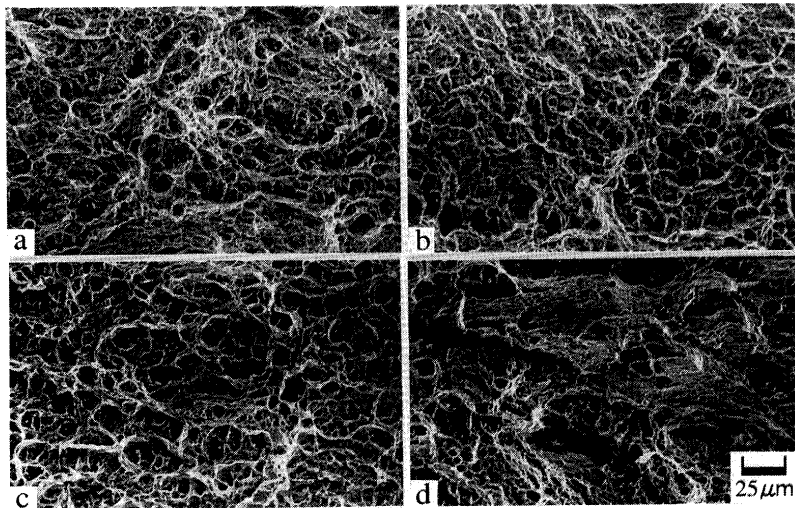


Fig. 6. Scanning electron micrographs of fracture surfaces.

- (a) 0.0010%B; 1473K, 4ks → WQ + 1073K, 4ks
→ WQ + aged at 753K for 72ks
(b) 0.0010%B; 1473K, 4ks → WQ + 1123K, 4ks
→ WQ + aged at 753K for 72ks
(c) 0.0040%B; 1473K, 4ks → WQ + 1073K, 4ks
→ WQ + aged at 753K for 72ks
(d) 0.0040%B; 1473K, 4ks → WQ + 1123K, 4ks
→ WQ + aged at 753K for 72ks

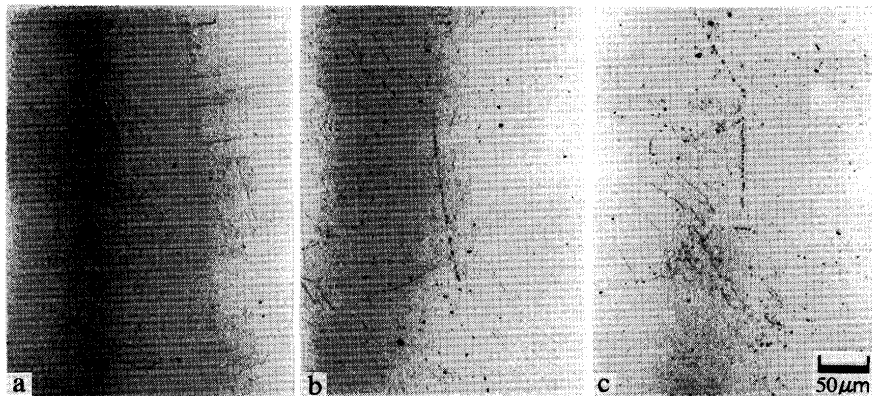


Fig. 7. Optical micrographs of boron containing 18%Ni maraging steels solution-treated at 1123K for 4ks. (a) 0.0010%B, (b) 0.0020%B, (c) 0.0040%B.

ーステナイト粒界でのファセットらしきものが生じており、析出物などが破壊の核となった場合に特有な破面形態へ移行していることがわかる。これは、高温で溶体化処理を行った場合にデンプルの核となる粗大析出物が増加するために靱性が低下する熱脆化現象の場合と同様な破面形態である⁵⁾。マルエージ鋼における熱脆化現象としては、Cの含有量が0.005%以上の場合に1323K以上に加熱しTi(C,N)等を固溶した後、徐冷するかあるいは1273K~1073Kで中間保持すると、旧オーステナイト粒界にC,Nが偏析し、さらにはTi(C,N)として析出するために靱性が低下することが報告されている⁶⁾。しかし、本実験では、(1)未再結晶温度域まで急加熱保持後水冷しており、かつ(2)使用したマルエージ鋼のC含有量あるいはN含有量が0.003%以下と少ないので、靱性低下の原因としてC,Nの偏析、Ti(C,N)の析出は考え難

い。著者らは、0.0030%のBを添加した2.0GPa級マルエージ鋼において1123K以上の未再結晶温度域での溶体化処理によって、旧オーステナイト粒界に粗大な硼化物が析出し、靱性が低下することを報告している^{1,4)}。そこで、靱性の低下が見られた1123Kにおいて未再結晶溶体化処理を施し、ピクラー液によりエッチングを行った際の組織写真をFig. 7に示す。図中の(a)は0.0010%B材、(b)は0.0020%B材、(c)は0.0040%B材である。図より(a)の0.0010%B材においては、旧 γ 粒界上に析出物は確認されなかったが、(b)の0.0020%B材においては一部の粒界上に析出物が観察できる。さらに、(c)の0.0040%B材では、明らかに析出物が粒界上に確認できる。これらの析出物について、SIMSを用いて二次イオン像分析を行った結果をFig. 8に示す。Fig. 8はFig. 7の(c)と同じ0.0040%B材に1123Kの未再結晶溶体化処理を施

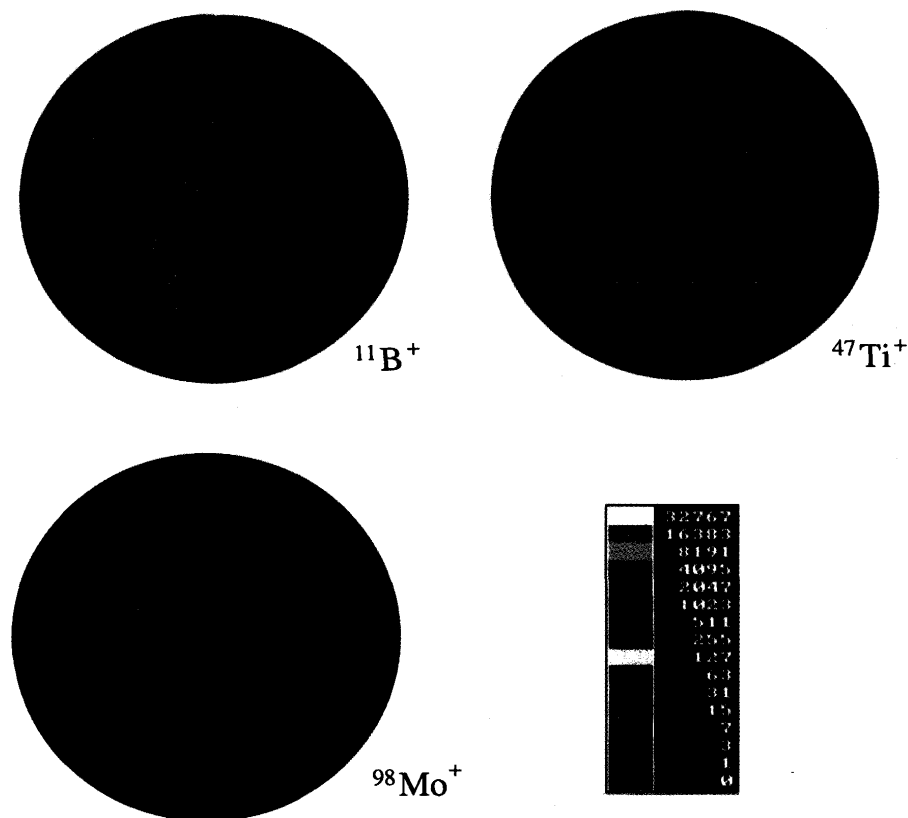


Fig. 8. Secondary ion images of $^{11}\text{B}^+$, $^{98}\text{Mo}^+$, and $^{47}\text{Ti}^+$ on the surface of 0.0040%B containing 18%Ni maraging steel solution-treated at 1123K for 4ks.

した試料の、粒界三重点を分析したものである。旧 γ 粒界上に $^{11}\text{B}^+$ と $^{98}\text{Mo}^+$ が濃化していることがわかる。 $^{47}\text{Ti}^+$ は一樣に分布しており、旧 γ 粒界への濃化傾向は認められなかった。つまり、旧 γ 粒界上に粗大に析出しているのは、Mo-B系の硼化物であることが確認できる。また、Fig. 2 (f)に矢印で示したように、この粒界上の硼化物は再結晶しても残存していることがわかる。

これらの硼化物が、ディンプルの核となって靱性が低下したと考えられる。つまり、0.0040%以上のBの添加は、過剰添加であるために、旧 γ 粒界上に硼化物が粗大に析出し靱性が低下する。さらに、0.0020%B材においては、1123Kの未再結晶溶体化処理により顕著な靱性の低下は見られなかったものの(Fig. 3参照)、わずかながら硼化物の旧 γ 粒界への析出が認められたことから、0.0020%はBの添加量として多すぎたといえそうである。したがって、熱脆化を避けて未再結晶溶体化処理による高靱性化を実現するためのB添加量は0.0010%程度であると結論できる。

5. 総括

2.1GPa級18%Niマルエージ鋼の未再結晶溶体化処理による高靱性化とB添加量との関連性について検討を行い、以下のことを明らかにした。

(1)18%Niマルエージ鋼にBを添加すると、その添加量と

ともに逆変態 γ の再結晶温度は上昇する。これは、Bの添加によって回復の進行が長時間側へ移行し、回復が遅滞するために引き続き起こる再結晶も抑制されることによるものである。

(2)Bの添加は回復・再結晶を抑制するが、0.0020%以上のBを添加すると1123Kの高温側の未再結晶溶体化処理において、硼化物が旧 γ 粒界上に粗大に析出することにより靱性が低下する熱脆化現象を引き起こしてしまう。この熱脆化を避けて未再結晶溶体化処理による高靱性化が実現するB添加量は0.0010%程度である。

文 献

- 1) 栗林一彦, 堀内 良: 鉄と鋼, **72** (1986), 2109.
- 2) 栗林一彦, 堀内 良: 鉄と鋼, **73** (1987), 2251.
- 3) 安野拓也, 栗林一彦, 堀内 良, 大塚正久: 鉄と鋼, **77** (1991), 1725.
- 4) K.Kuribayashi and R.Horiuchi: Maraging Steels; Recent Development and Application.ed.by R.K.Wilson, TMS, (1988), 157.
- 5) D.Kalish and H.J.Rack: Metall.Trans., **2** (1971), 2665.
- 6) 安野拓也, 小金井昭雄, 栗林一彦, 長谷川正, 堀内 良: 鉄と鋼, **80** (1994), 88.
- 7) T.Yasuno, A.Koganei, K.Kuribayashi, T.Hasegawa and R.Horiuchi: ISIJ Int., **36** (1996), 595.
- 8) 添野 浩, 黒田哲郎: 鉄と鋼, **64** (1978), 88.
- 9) K.Soenno, T.Kuroda and K.Taguchi: ISIJ Int., **19** (1979), 484.
- 10) 添野 浩, 田口和夫, 土屋正利: 鉄と鋼, **69** (1983), 291.