

NbとBの複合添加による18%Niマルエージ鋼の高靱性化

安野 拓也*・栗林 一彦*²・長谷川 正*

Toughening of 18% Ni Maraging Steel by the Combined Addition of Nb and B

Takuya YASUNO, Kazuhiko KURIBAYASHI and Tadashi HASEGAWA

Synopsis : Effects of Nb content and solution treatment temperature on the tensile strength and fracture toughness were examined in 18% Ni maraging steel containing 0.0012~0.0013% B. When Nb was added as a boride former element, the recovery process of reverse-transformed austenite was retarded. This retardation of recovery led to the suppression of recrystallization and further to the rising in recrystallization temperature of reverse-transformed austenite. The recrystallization temperature was raised with increasing the Nb contents. When the addition of Nb was more than 0.16 mass%, however, the fracture toughness was reduced markedly. This decrease of fracture toughness was ascribed to the thermal embrittlement which was caused by growth of NbB₂ type borides. In conclusion, when Nb was added by an amount of 0.05 to 0.07 mass%, both strengthening and toughening can be realized without any thermal embrittlement, by means of the solution treatment in a wide temperature range where the steels are in a state of unrecrystallized austenite.

Key words : maraging steel; Nb addition; boride; solution treatment; recovery; recrystallization; strengthening; toughening; reverse-transformation.

1. 緒言

18 mass% (以下、単に%と記す) Niマルエージ鋼に微量(0.001~0.003%)のボロン(B)を添加すると、Mo-B、Ti-B系の硼化物(M₃B₂, MB₂, M: 硼化物生成元素)が形成され、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、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^{1,2)}。さらに、逆変態 γ の未再結晶域での溶体化処理は、ラス、ブロックの微細化を通じて著しい高靱性化^{3,4)}と水素脆性の感受性を改善する⁵⁾ことを著者らは明らかにしてきた。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、0.002%以上のBを添加すると、Mo-B系の硼化物が旧 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⁶⁾が生じるという「両刃の剣」的性質を指摘した⁷⁾。

熱処理時間一定の条件下において、再結晶温度からオーステナイト変態終了温度(Af温度)までの温度域が未再結晶溶体化処理の適用可能な温度域となるが、この温度域は広い方が望ましい。このことは、大型化あるいは一体化した構造物の製造において、熱処理する際に生じる部位による温度の不均一、さらにはある程度の均一化を図るために必要とされる熱処理時間の増加等を考慮すれば明らかである。しかしながら、先に述べたように、Bの添加量とともに再結晶温度は上昇するが、熱脆化現象も起こりやすくなる。そして、熱脆化の起こらない0.0010%程度のB添加

では、未再結晶溶体化処理の適用温度域は低温側に限られてしまうのが実状である。したがって、熱脆化を避けて、かつ未再結晶溶体化処理の適用温度域を高温側に広げるための別の方策を見出す必要がある。

著者らは、Fe-19%Ni二元系合金にBとともに硼化物生成元素としてNbを同時に添加した場合には、高温まで安定なNb-B系の硼化物が微細に析出するために、B単独添加と比較して再結晶温度が100K以上上昇することを明らかにした⁸⁾。そこで本研究では、この実験事実に基づいて18%Niマルエージ鋼に0.0010%程度のBの他に硼化物生成元素としてNbを添加し、回復・再結晶挙動に及ぼすNb添加量の影響および熱脆化の回避と未再結晶溶体化処理による高靱性化の両立の可能性を検討した。

2. 実験方法

本実験で用いた供試材は、Table 1に示すように0.0012~0.0013%のBを添加した2.2 GPa級の18%Niマルエージ鋼をベースに、硼化物生成元素としてNbを、無添加、0.046%、0.067%、0.16%、0.32%添加した5鋼種である。以下、それぞれの試料をB単独添加材、0.046% Nb添加材、0.067% Nb添加材、0.16% Nb添加材、0.32% Nb添加材と称す。1473K、4ks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図ったものを出発材として用いた。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

平成10年6月17日受付 平成10年7月27日受理 (Received on June 17, 1998; Accepted on July 27, 1998)

* 東京農工大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho Koganei 184-8588)

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

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。各試料の出発材に1023~1198Kの範囲で25K間隔で4ksの溶体化処理を加え、光学顕微鏡観察により再結晶温度の変化を調べた。さらに、抽出レプリカの透過型電子顕微鏡観察により析出物の分散状態を調査し、EDSでその化学組成を調べた。

機械的性質としては、前報⁷⁾と同様の引張試験片とコンパクトテンション型(CT)試験片を用いて、引張強さ(σ_B)と平面ひずみ破壊靱性(K_{IC})を測定した。いずれの試験片と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^{1,4)}と同様に753Kとした。また、時効硬化曲線より、Nbの添加によって硬化挙動に変化は見られず、いずれの場合にも72ks付近において硬さが最高値をとることがわかった。したがって、本実験での機械的性質の測定は、ピーク時効に相当する753K, 72ksの時効処理を施した後にいった。

3. 実験結果

Fig. 1にB単独添加材の溶体化処理後の光学顕微鏡組織

Table 1. Chemical compositions in mass% of 18%Ni maraging steels studied.

	(mass%)					
	Ni	Co	Mo	Ti	B	Nb
Nb-free	17.8	10.2	4.91	0.93	0.0013	—
0.046%Nb	18.0	10.9	4.86	0.89	0.0012	0.046
0.067%Nb	18.1	10.8	4.89	0.92	0.0012	0.067
0.16%Nb	17.9	10.3	4.92	0.92	0.0013	0.16
0.32%Nb	18.0	10.4	4.94	0.96	0.0013	0.32

C, N, P, S : <0.001 Si, Mn : <0.02 Al : 0.06~0.80

を示す。(a)は出発材に1098K, 4ksの溶体化処理を施したものであり、旧 γ 粒界が確認され、未再結晶状態である。(b)は出発材に1123K, 4ksの溶体化処理を施したもので、旧 γ 粒と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1148K, 4ksの溶体化処理を施したもので、粗大な旧 γ 粒界が見られなくなり、再結晶を終えている。0.046%Nb添加材と0.32%Nb添加材の溶体化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。Fig. 2において、(a)と(d)が未再結晶状態、(b)と(e)が未再結晶・再結晶混在状態、(c)と(f)が再結晶状態を示している。Fig. 2より、0.046%Nb添加材では1148Kの溶体化処理においても未だに未再結晶状態であり、さらに、0.32%Nb添加材では1173Kまで未再結晶状態にあることがわかる。これらの組織観察の結果から再結晶温度をまとめるとTable 2のようになる。表中の○は未再結晶状態、●は未再結晶・再結晶混在状態、●は再結晶状態を示している。表より、B単独添加材では1148Kの溶体化処理によって再結晶が完了する。再結晶温度は、0.046%, 0.067%, 0.16%Nb添加材ではB単独添加材よりも約50K上昇して1198Kとなり、さらに、0.32%Nb添加材においては約75K上昇している。したがって、前報^{2,8)}で述べたようにBあるいはNbの添加によって A_f 温度が変化しないことを考慮すると、Nbの添加量とともに再結晶温度が上昇し、未再結晶温度域が高温側に広がることは明らかである。

Fig. 3は出発材と出発材に1073Kおよび1123Kでの溶体化処理を施した際の時効後の機械的性質とNb添加量の関係を示している。図より、1073K, 1123Kいずれの場合においても、0.046%Nb添加材と0.067%Nb添加材とで出発材より強度、靱性のいずれもが向上していることがわかる。しかしながら、0.16%Nb添加材と0.32%Nb添加材では、未再結晶状態であるにもかかわらず出発材よりも靱性が

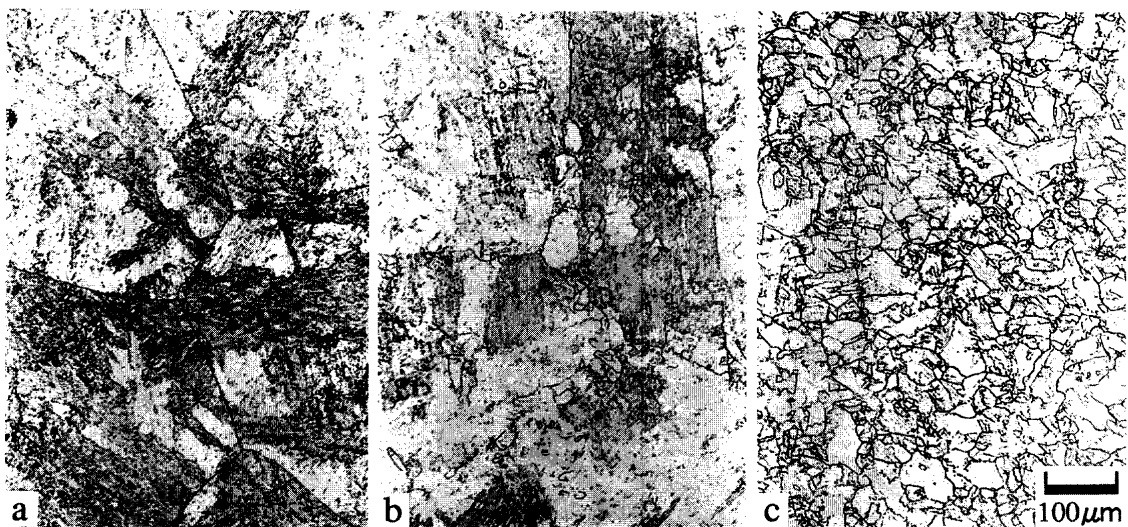


Fig. 1. Optical micrographs of Nb-free 18% Ni maraging steel.

- (a) 1473K, 4ks→WQ+1098K, 4ks→WQ
 (b) 1473K, 4ks→WQ+1123K, 4ks→WQ
 (c) 1473K, 4ks→WQ+1148K, 4ks→WQ

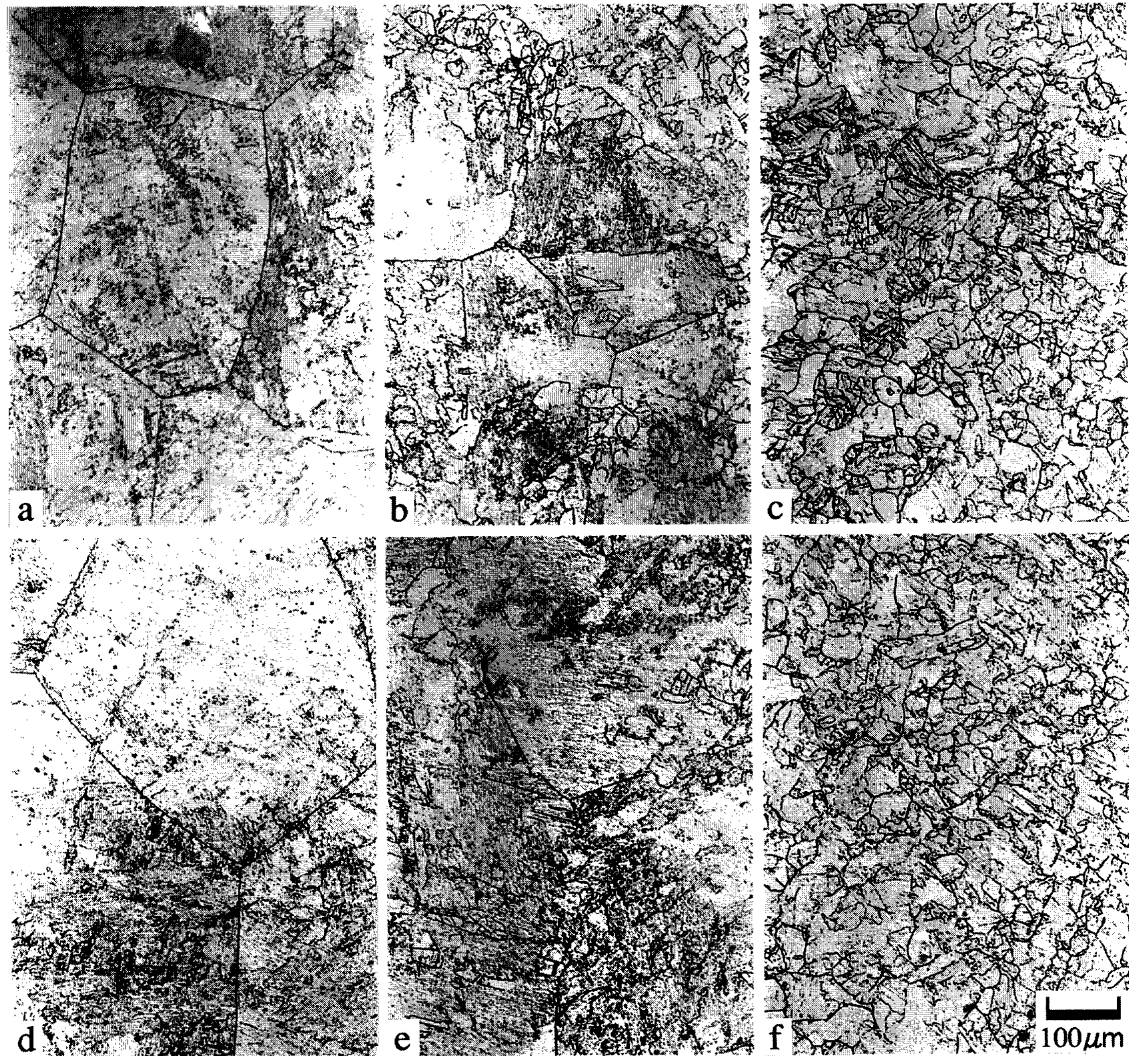


Fig. 2. Optical micrographs of 18%Ni maraging steels containing 0.046% Nb and 0.32% Nb.

- (a) 0.046% Nb; 1473K, 4 ks→WQ+1148K, 4 ks→WQ
 (b) 0.046% Nb; 1473K, 4 ks→WQ+1173K, 4 ks→WQ
 (c) 0.046% Nb; 1473K, 4 ks→WQ+1198K, 4 ks→WQ
 (d) 0.32% Nb; 1473K, 4 ks→WQ+1173K, 4 ks→WQ
 (e) 0.32% Nb; 1473K, 4 ks→WQ+1198K, 4 ks→WQ
 (f) 0.32% Nb; 1473K, 4 ks→WQ+1223K, 4 ks→WQ

Table 2. Recrystallization temperatures of 18%Ni maraging steels studied.

	1048K	1073K	1098K	1123K	1148K	1173K	1198K	1223K
Nb-free	○	○	○	●	●	●	—	—
0.046%Nb	—	—	○	○	○	●	●	●
0.067%Nb	—	—	—	○	○	●	●	●
0.16%Nb	—	—	—	○	○	●	●	●
0.32%Nb	—	—	—	—	○	○	●	●

- : Unrecrystallization
 ●: Partial recrystallization
 ●: Full recrystallization

低下しており、この傾向はNb添加量の増加とともに顕著となる。次に、未再結晶溶体化処理により高靱性化が実現した0.046%Nb添加材と0.067%Nb添加材について、溶体化処理温度と機械的性質との関係をFig. 4に示す。図より、

いずれの溶体化処理温度においても、Nb添加材はB単独添加材に比べて強度と靱性が向上している。また、Nb添加材において、1173Kの溶体化処理により靱性が低下するのは再結晶の進行によるものであり、前報⁷⁾で報告したBの過剰添加の場合に見られた1123K以上の高温側の未再結晶溶体化処理を加えた際の靱性の低下は起こっていないと考えられる。したがって、未再結晶溶体化処理の適用温度域が高温側に広がっていることがわかる。

4. 考察

4.1 逆変態 γ の回復・再結晶に及ぼすNb添加の影響

硼化物生成元素としてNbを添加した際の再結晶温度の変化を検討した結果、B単独添加の場合よりもNbとBを複合添加した方が再結晶温度が上昇すること、およびNb

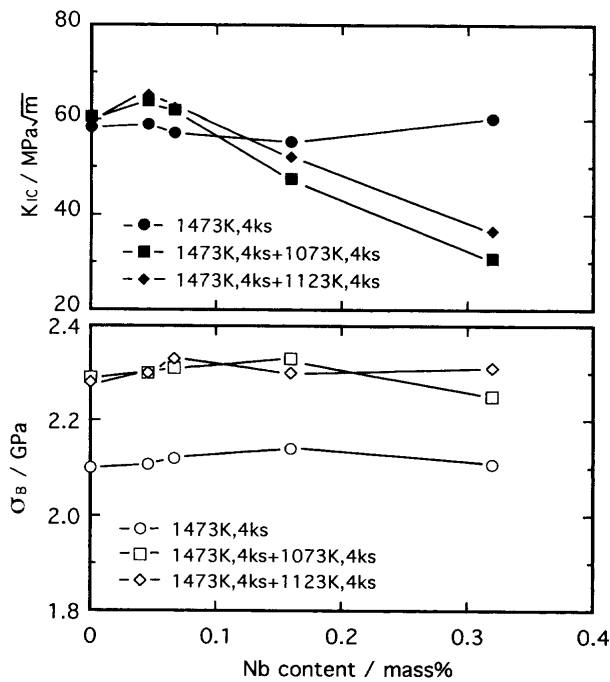


Fig. 3. Variation of fracture toughness K_{IC} and tensile strength σ_B with the addition of Nb. Aged at 753K for 72 ks.

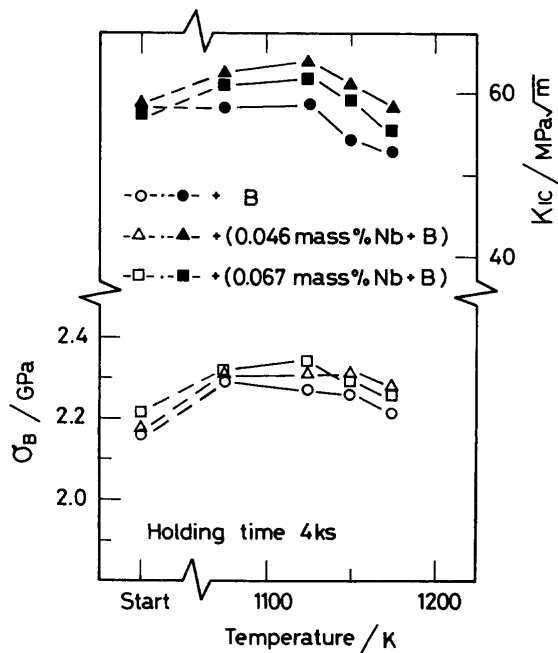


Fig. 4. Variation of fracture toughness K_{IC} and tensile strength σ_B with temperature in solution treatment. Aged at 753K for 72 ks.

の添加量が増加すると再結晶温度が上昇することを明らかにした。前報^{7,8)}でも述べたように、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予想させる。しかしながら、硼化物生成元素としてNbを添加した18%Niマルエージ鋼の回復・再結晶挙動は明らかになっていない。そこで、高温ビッカース硬さ計により逆変態 γ の硬さ測定を行った。

硬さの測定は、圧子のクリープを考慮して、所定の溶体

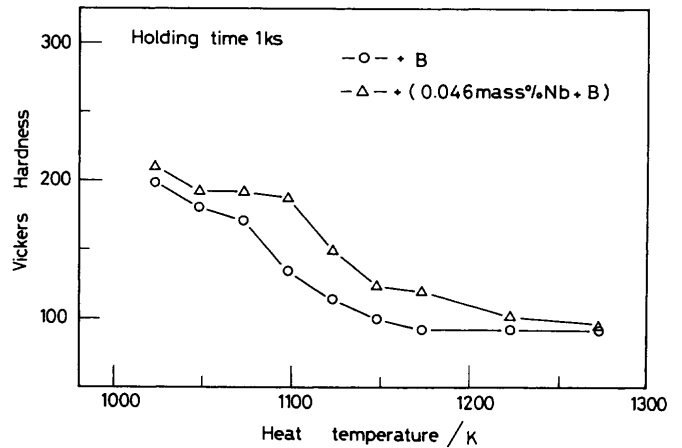


Fig. 5. Effect of the addition of Nb on the change in Vickers hardness during isochronal annealing. Measurement was made at 623K on the samples heated at the prescribed temperature (1023–1273K) for 1ks and then cooled down to 623K.

化処理温度に加熱・保持後 M_d 温度以上の一定温度623Kにおいて行った。測定荷重は10kgfである。また、オースエージの有無を調べるために、1073Kに加熱し1ks保持後623Kに恒温保持した場合の硬さの変化を調べたが、硬さはほぼ一定であり、これまでも報告されている⁹⁻¹¹⁾ように、オースエージは生じないことを確認した。したがって、溶体化処理中にみられる硬さの変化は回復・再結晶の進行によるものと考えてよい。用いた試料は、B単独添加材と0.046%Nb添加材である。Fig. 5には、各温度に1ks保持した時の焼鈍温度と高温硬さとの関係を示す。図より、急激な軟化が始まる温度はB単独添加材では1073K付近、0.046%Nb添加材ではそれより高い1098K付近であり、Nbの添加によって再結晶温度が高温側に移行したことがわかる。しかしながら、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がNb添加によって遅滞せられるか否かは、Fig. 5からは判断しにくい。そこで、加熱直後に全ての試料が未再結晶 γ 状態となる1073Kに恒温保持した場合の逆変態 γ の高温硬さの変化を調べた(Fig. 6)。加熱直後にはいずれの場合も未再結晶状態であるためほぼ同じ硬さである。しかしながら、B単独添加材では回復の進行による緩やかな軟化が100s付近から開始しているのに対して、0.046%Nb添加材では1ks付近から開始しており、明らかに回復が遅滞していることがわかる。

このNbとBの複合添加による回復進行域の長時間側への移行は、次項で述べるように、Nbの硼化物の微細分散により転位の移動が抑えられ転位密度の減少が遅滞するためであると考えられる。したがって、回復に引き続いて起こる再結晶も抑制され、その結果再結晶温度が上昇したのと考えてよからう。また、この再結晶温度上昇の原因は、Fe-19%Ni二元系合金にNbとBを添加した場合⁸⁾と同様である。

4・2 破壊靱性に及ぼすNb添加量の影響

以上述べた結果から、Nb添加量が0.05~0.07%の時には未再結晶溶体化処理により高靱性化が実現する適用温度範囲が高温側に広がること、また、Nb添加量が0.16%を越えると、溶体化処理温度を問わず靱性が大きく低下することがわかった。ここでは、これらの原因を考察するために、まず、Nb添加量の異なる試料について、 K_{IC} 試験後の破面のSEM観察を行った。Fig. 7は、B単独添加材、0.046%Nb添加材、0.32%Nb添加材に1123Kの溶体化処理を加えた場合の破面写真である。(a)のB単独添加材、(b)の0.046%Nb添加材では靱性の向上を裏づける凹凸の激しい細かいディンプルから成る延性破面を呈している。しかし、(c)の0.32%Nb添加材では、粗大な析出物が破壊の起点となったと考えられる大きなディンプルが見られ、さらには破面形態の平坦化が観察される。これらの破面観察より、Nbを過剰に添加した試料では、溶体化処理時に靱性を低

下させる熱脆化現象が起こっていることが考えられる。そこで、Fig. 8にそれぞれの試料に1123Kにて溶体化処理を加えた際の抽出レプリカのTEM観察結果を示す。(a)はB単独添加材、(b)は0.046%Nb添加材、(c)は0.32%Nb添加材、(d)は(c)の析出物から得られた制限視野回折像である。Fig. 8より、(a)のB単独添加材では比較的大きな硼化物が点在している。(b)の0.046%Nb添加材では微細な硼化物が細かく均一に分散しているのに対し、(c)の0.32%Nb添加材では硼化物が凝集しており、その分散状態も不均一となり、析出形態が異なっていることがわかる。さらに、(d)の制限視野回折像からの面間隔を調査し、Fe中の硼化物として報告されている¹²⁾ MB_2 , M_2B , M_3B_2 型硼化物の場合と対比した。(d)の回折像は六回対称を示しており、 M_3B_2 型の硼化物(正方晶)とは一致しない。さらに、面間隔を測定してみると、1.55 Å, 2.69 Åと求められ、 MB_2 型(六方晶)の硼化物である NbB_2 の面間隔の計算値1.556 Å (110), 2.694 Å (100)とよく一致した。さらに、Fig. 9はこれらの析出物についてEDSを用いて分析を行った結果であり、図の(a)はB単独添加材、(b)は0.32%Nb添加材の場合である。図より、B単独添加材ではMo, Tiのピークが存在するが、0.32%Nb添加材ではNbのピークが確認できる。したがって、先に示した制限視野回折像の解析とEDSの結果より、0.32%Nb添加材における凝集した析出物は NbB_2 系の硼化物とみなすことができる。0.16%を越えるNbの添加は硼化物の凝集を招き、その不均一分散により靱性の低下をもたらす。しかしながら、Nb添加量を0.05~0.07%程度に抑えることにより、微細な硼化物が細かく均一に分散し、熱脆化が回避され、B単独添加の場合と比べて未再結晶溶体化処理による高靱性化の実現する適用温度範囲が高温側に広がること明らかとなった。

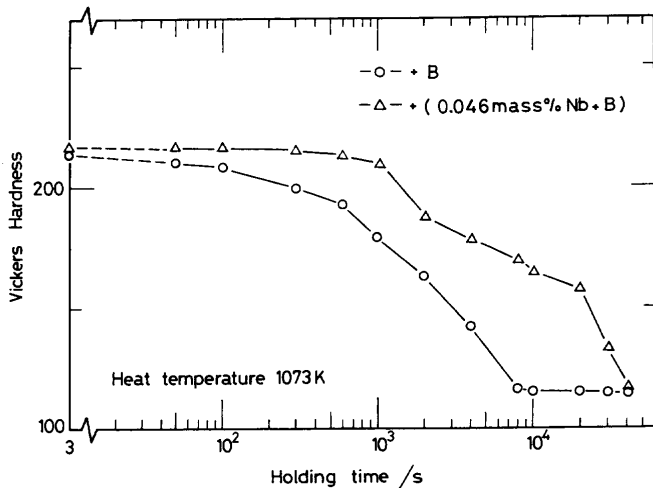


Fig. 6. Effect of the addition of Nb on the change in Vickers hardness of the starting materials during isothermal annealing at 1073K.

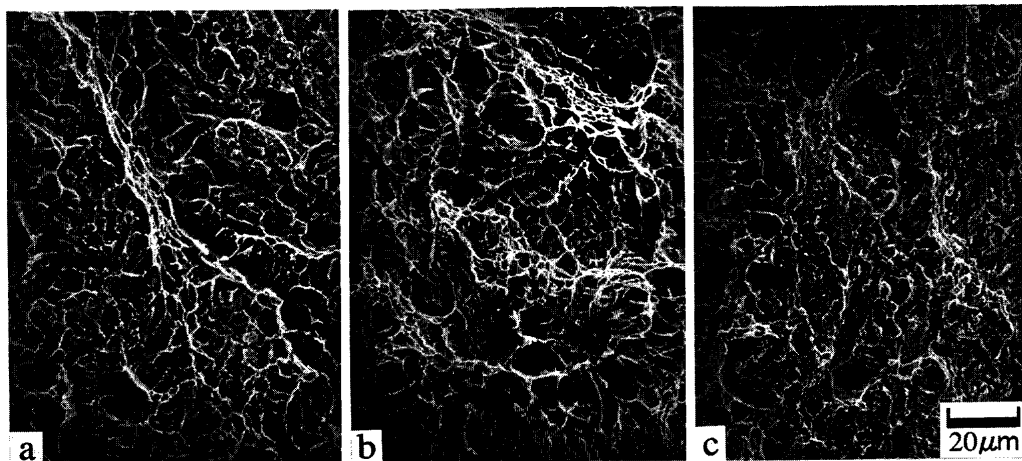


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surface.
 (a) Nb-free; 1473K, 4ks → WQ + 1123K, 4ks → WQ + aged at 753K for 72ks
 (b) 0.046% Nb; 1473K, 4ks → WQ + 1123K, 4ks → WQ + aged at 753K for 72ks
 (c) 0.32% Nb; 1473K, 4ks → WQ + 1123K, 4ks → WQ + aged at 753K for 72ks.

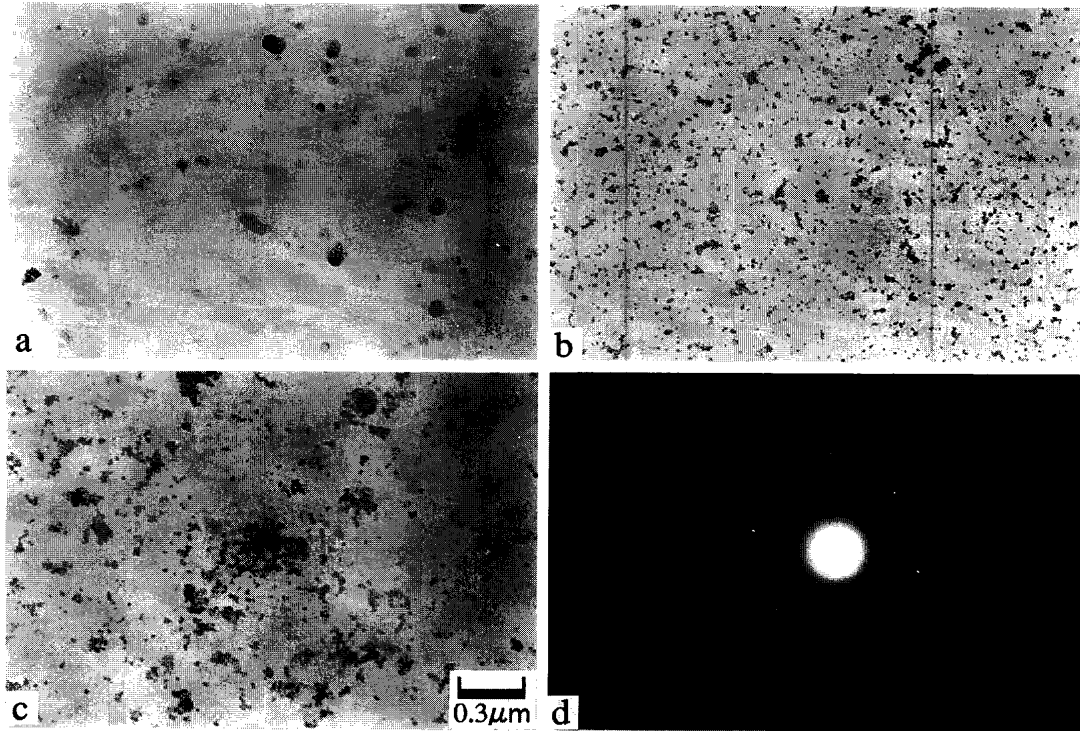


Fig. 8. Transmission electron micrographs of extraction replica. Austenitized at 1123K for 4 ks. (a) Nb-free, (b) 0.046% Nb, (c) 0.32% Nb and (d) selected area diffraction pattern taken from (c).

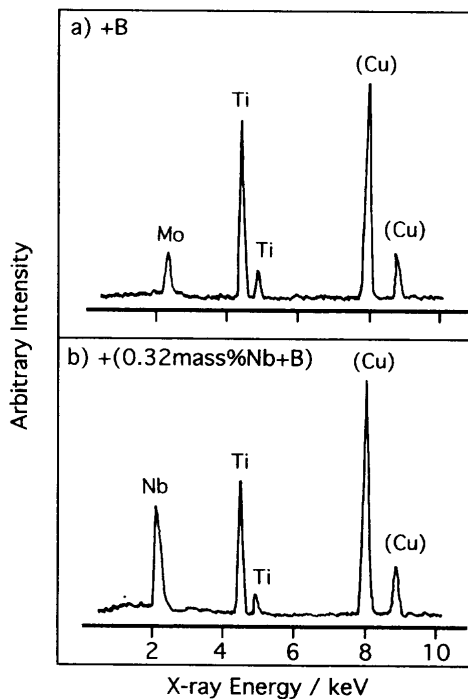


Fig. 9. Results of EDS analysis of precipitates observed in Fig. 8. (a) Nb-free and (b) 0.32% Nb. Energy peaks corresponding to Cu come from the mesh holder of carbon replica.

5. 総括

18% Ni マルエージ鋼に B の他に硼化物生成元素として

Nb を添加すると、B 単独添加に比べて回復の遅滞が起こり、再結晶温度が上昇する。そして、その効果は Nb 添加量とともに顕著となる。

Nb と B を複合添加した場合、Nb 添加量が 0.05%~0.07% 程度では未再結晶溶体化処理により高靱性化が実現するが、Nb の過剰添加は熱脆化により靱性の低下を招く。したがって、0.0010% 程度の B を含む 2.2 GPa 級 18% Ni マルエージ鋼に 0.05~0.07% の Nb を添加することによって熱脆化が回避され、未再結晶溶体化処理の適用温度範囲が高温側へ広がることが明らかとなった。

文 献

- 1) 栗林一彦, 堀内 良: 鉄と鋼, **72** (1986), 2109.
- 2) K. Kuribayashi and R. Horiuchi: *Maraging Steels; Recent Development and Application*, ed. by R. Wilson, TMS, Warrendale, (1988), 157.
- 3) 栗林一彦, 堀内 良: 鉄と鋼, **73** (1987), 2251.
- 4) 安野拓也, 栗林一彦, 堀内 良, 大塚正久: 鉄と鋼, **77** (1991), 1725.
- 5) 野末 章, 栗林一彦, 大久保忠恒, 堀内 良: 鉄と鋼, **73** (1987), 2259.
- 6) D. Kalish and H. J. Rack: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 2665.
- 7) 安野拓也, 鈴木 理, 栗林一彦, 長谷川正, 堀内 良: 鉄と鋼, **83** (1997), 671.
- 8) T. Yasuno, A. Koganei, K. Kuribayashi, T. Hasegawa and R. Horiuchi: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 595.
- 9) 添野 浩, 黒田哲郎: 鉄と鋼, **64** (1978), 88.
- 10) K. Soeno, T. Kuroda and K. Taguchi: *ISIJ Int.*, **19** (1979), 484.
- 11) 添野 浩, 田口和夫, 土屋正利: 鉄と鋼, **69** (1983), 291.
- 12) 河部義邦, 中川龍一, 沼田英夫, 上原 功: 鉄と鋼, **51** (1965), 1006.