

技術論文



Technical Paper

超強靱鋼の機械的特性および組織におよぼす Al, V の影響

杉山健二*, 高林宏之*, 植田茂紀*

Influence of Aluminum and Vanadium Content on Mechanical Properties and Microstructure of Ultra High Strength Steel

Kenji SUGIYAMA, Hiroyuki TAKABAYASHI and Shigeki UETA

Synopsis

Although the strength at room temperature of ultra high strength steel (UHSS) is the highest of all alloys, the ductility is better than that of any other alloy. Moreover, UHSS is easy to forge, since hot workability is good, and to machine when softened by proper heat treatment. So, these alloys have been used worldwide for aerospace, marine vessels, power plants and tools.

Since UHSS is strengthened by using fine precipitates such as NiAl, it is estimated that Al content affects their microstructure and mechanical properties. However, the effect of Al content of UHSS is unclear. In this study, microstructure observation and evaluation of mechanical properties (tensile test and fracture toughness test) at room temperature were conducted to investigate the role of Al on microstructure and mechanical properties. V effect was also evaluated because the fracture toughness value falls as tensile strength rises.

As a result, NiAl precipitates were observed in UHSS and could be enhanced by increasing Al content. On the other hand, the fracture toughness value fell as Al content rose. However, it was clarified that V has an important role in microstructure and mechanical properties. The block structure of martensite became finer if V was added to UHSS, and the fracture toughness value was accordingly improved.

1. 緒 言

鋼の中で最高強度を有する超強靱鋼は PH17-4 に代表されるマルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼から発展した材料である。マルエージング鋼は超強靱鋼の最も代表的な鋼種であるが、簡易な熱処理により極めて高い静的強度および靱性が得られ、高温では熱間加工性に優れる他、溶体化状態では比較的やわらかく機械加工が容易である^{1)~3)}。そのため一般産業用構造材料をはじめ、宇宙、航空、海洋、原子力関連部品、金型など幅広く用いられている⁴⁾。

マルエージング鋼はマルテンサイト母相中に微細な金属間化合物を析出させることにより強化を図っている。またマルテンサイト変態を容易に起こし得るように Ni を多量に含有し、金属間化合物の構成元素である Ti, Al, Moなどを含有する。

マルエージング鋼の多くは 1960 年代に開発され、その中で最も普及している鋼種は 18 %Ni マルエージング鋼 (1700 MPa 級) である。強度には Al, Ti の効果が高いが介在物を形成しやすいため、1980 ~ 1990 年代では Mo, Co 含有量増加による高強度化が検討された⁵⁾。しかし、重元素の増加によるミクロ偏析の緩和が課題で

2016年 10月 27日 受付

* 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所 (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

あった。一方で根本的な介在物低減技術の向上により、Al、Ti 強化系が再度見直されるようになってきた。

Ti については 18 %Ni マルエージング鋼においても Ti 含有量により 4 種類のグレードが存在するなど、多くの材料が存在する。他方 Al も強化に有効であることが知られているものの、金属間化合物の存在形態や Al 含有量の差異により生じる組織変化とそれともなう機械的特性への影響は明確になっていない。そこで本研究では超強靱鋼における Al 含有量の影響を評価することを目的とした。ただし Al 含有量を増加させた場合、靱延性低下に繋がる可能性があるため、結晶粒微細化による靱延性改善効果を調査する目的で V を含有させ、その影響もあわせて評価した。

2. 実験方法

2. 1 供試材

Table 1 に供試材の成分を示す。供試材は超強靱鋼 (Fe-0.2C-14Ni-10Co-2.5Cr-1.4Mo-1Al, mass%) をベースに設計し、高強度化のため Co 含有量を増加させ Ni 含有量を減少させた。ただし NiAl 析出による強度変化を評価できるよう、炭化物形成元素 (C, Cr, Mo) の含有量は一定とし、Al 含有量を 1.0 ~ 1.5 mass% に増加させた Steel-A ~ C を設計した。ここで Steel-C では Al 含有量が高く強度は大きく上昇することが予想されるが、靱延性低下が懸念されるため、最高強度が予想される Steel-C に対しては結晶粒微細化による靱延性改善を狙った Steel-D を準備した。結晶粒微細化には高温域での安定性に優れた V 炭化物による結晶粒界のピン止めを考えた。

各供試材は真空誘導炉により溶解し下径 125 mm、上径 150 mm、高さ 380 mm の 50 kg インゴットに铸造した。その後铸造時の凝固偏析を除去し均一な組織を得る目的で、1473 K で 86.4 ks の均質化熱処理を施し、熱間鍛造により 70 × 70mm の角材および φ22 mm の棒材に加工した。

Table 1. Chemical composition (mass%).

Material	C	Ni	Co	Cr	Mo	Al	V	Fe
Steel-A	0.22	8.80	15.01	2.45	1.40	1.02	-	Bal.
Steel-B	0.22	8.82	15.01	2.45	1.40	1.25	-	Bal.
Steel-C	0.22	8.82	15.01	2.46	1.40	1.50	-	Bal.
Steel-D	0.22	8.81	15.02	2.46	1.40	1.50	0.20	Bal.

2. 2 試験方法

組織および機械的特性を評価するため、供試材の熱処理を実施した。溶体化処理として 1173 K、3.6 ks 保持後

空冷し、直ぐに 173 K、3.6 ks のサブゼロ処理を実施した。時効処理は 723 ~ 823 K にて 3.6 ~ 32.4 ks 保持後空冷した。熱処理条件の選定理由については次項に詳細を示す。

変態点測定は φ22mm の棒材を用いた。供試材を 1173 K、3.6 ks に保持した後急冷し、試料寸法の変化からマルテンサイト変態開始温度 (M_s 点) および終了温度 (M_f 点) を測定した。その後オーステナイト化温度を測定するため、同試料を 3.3 K/min で加熱を行い、オーステナイト変態開始温度 (A_s 点) および終了温度 (A_f 点) を測定した。

熱処理後の供試材のミクロ組織観察には光学顕微鏡 (OM: Optical Microscope) を使用し、析出物の調査には走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX: Energy Dispersive X-ray spectrometry)、透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope)、3 次元アトムプローブ (3DAP: 3 Dimensional Atom Probe) を用いた。またマルテンサイト下部組織の調査として電子線後方散乱回折 (EBSD: Electron BackScattered Diffraction Pattern) による評価を行った。硬さ測定はビッカース硬さ試験により実施した。組織および硬さ測定は全て φ22 mm の棒材を用いた。

機械的特性は室温の引張試験および破壊靱性試験にて評価を行った。引張試験は φ22 mm の棒材、破壊靱性試験は 70 × 70mm の角材を使用した。引張試験は JIS 14A 号の試験片にて JIS Z 2241 に準拠し実施した。破壊靱性試験は ASTM E399 に準拠し、厚さ 1 inch の CT (Compact Tension) 試験片を用いた。

2. 3 熱処理条件の検討

供試材の熱処理条件を決定するために、状態図計算ソフト Thermo-Calc (Ver. S, Fe data base ver. 6) を用いた。Fig. 1 に作成した計算平衡状態図を示す。状態図によると、Steel-A ~ C では約 1143 ~ 1673 K でオーステナイト単相が得られ、それ以下の温度域で炭化物 ($M_{23}C_6$ 型, M_6C 型) が析出する。さらに低温域においては NiAl が析出し、Al 含有量増加にともない NiAl の析出温度が上昇する。一方で V を添加した Steel-D では NiAl の析出温度に変化はないが高温で VC が析出することが予測される。

以上より、Steel-A ~ C では Al 含有量増加による変化は NiAl 析出量のみと考えられる。ただし Al 含有量によりその他の組織変化が生じることが考えられる。また Steel-D では VC 析出により Steel-C と差異が生じることが予想されるため確認試験を実施することとした。

まず Steel-A ~ C の溶体化処理 (ST) については炭化

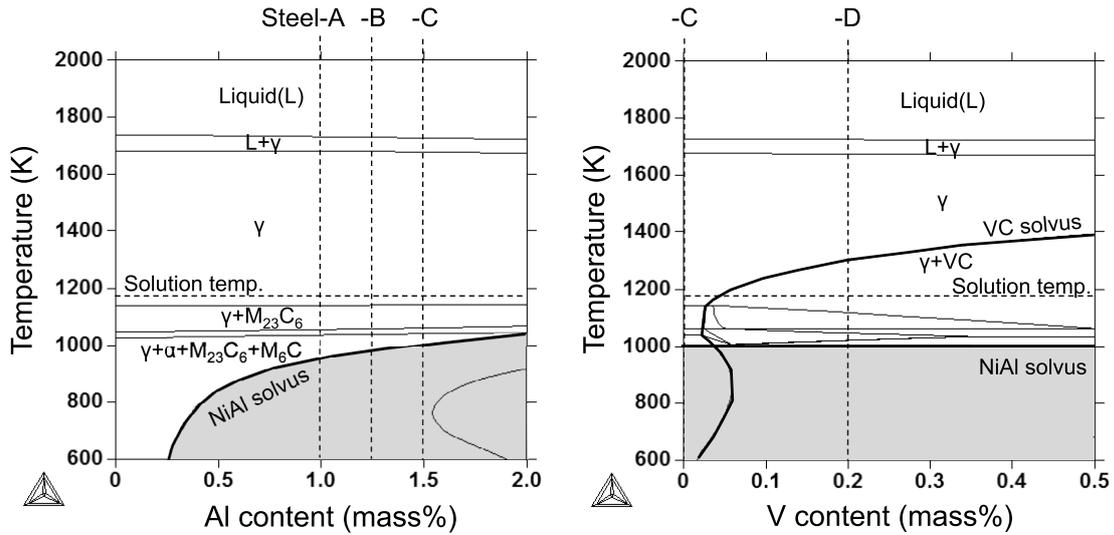


Fig. 1. Phase diagram calculated with Thermo-Calc software.

物固溶のため 1173 K を選定した。一方で Steel-D については VC を利用するため VC 固溶温度 (1300 K) 以下でその他の炭化物 ($M_{23}C_6$ 型, M_6C 型) が固溶していることが望ましい。前述で選定した Steel-A ~ C の溶体化処理条件 (1173K) はこの条件を満たすため Steel-D も同条件とした。

次にサブゼロ処理 (SZ) を Table 2 に示す変態点測定結果から決定した。いずれの合金も M_f 点は室温に近いことから、残留オーステナイト量の差異による特性ばらつきを排除するため、 M_f 点よりも十分に低い 173 K のサブゼロ処理を適用した。

時効処理 (AG) についてはオーステナイトへの逆変態が生じないように A_s 点以下で実施し、かつ NiAl による析出強化を利用できるように 723 ~ 823 K の条件を選定した。選定した熱処理条件の概略を Fig. 2 にまとめる。

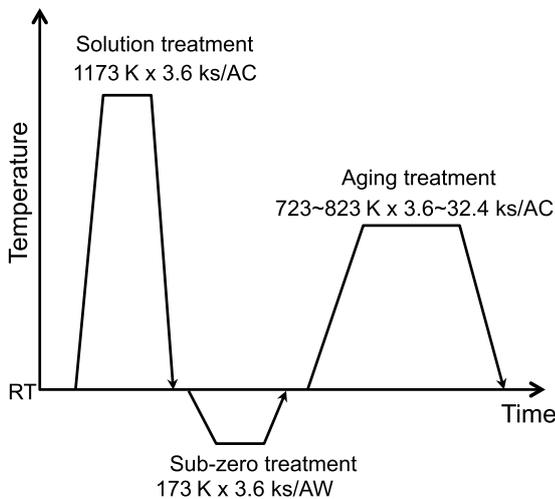


Fig. 2. Schematic diagram of heat treatment.

Table 2. Transformation temperature (K).

Material	M_s	M_f	A_s	A_f
Steel-A	526	306	946	1112
Steel-B	535	320	931	1090
Steel-C	537	308	937	1108
Steel-D	545	300	955	1120

3. 結果および考察

3. 1 組織

3. 1. 1 溶体化およびサブゼロ後の組織

時効処理後の組織および機械的特性を評価する前に、Al 含有量の差異による溶体化およびサブゼロ後の組織の変化を調査した。

Fig. 3 に溶体化後のマイクロ組織および SEM (反射電子像) -EDX 結果を示す。供試材は全てラスマルテンサイト組織であることが確認され、いずれも結晶粒径は 50 μm 程で同等である。また Steel-A ~ C において 1 μm 以下の析出物が確認された。EDX により母相の分析結果と比較すると、この炭化物は Mo を主構成元素とした炭化物であり、状態図計算の結果を踏まえて考えると M_6C であると推定される。また Steel-D でも同形態の析出物が確認され、Mo を主構成元素としているがわずかに V も検出される。EDX 結果から Steel-D で確認された炭化物も V を含有するものの M_6C であると考えられる。なお計算状態図により析出が予想された VC については存在が認められない。このため、溶体化後では Steel-A ~ D における炭化物の明確な差異は認められず、結晶粒径はおおむね同程度の結果になったと考えられる。

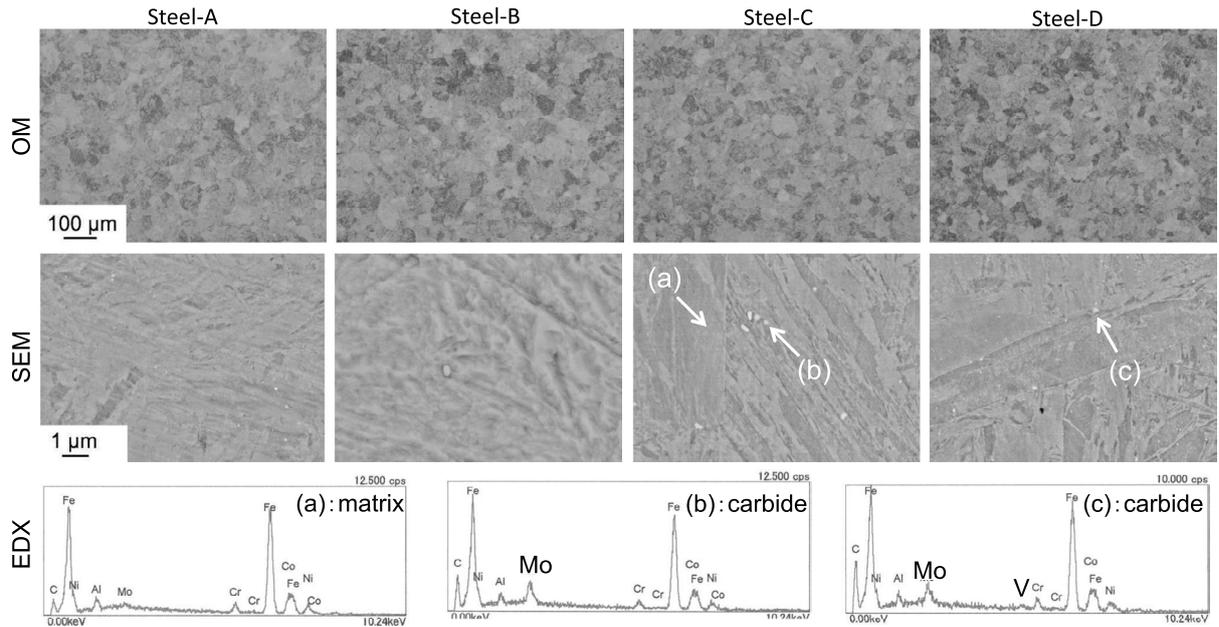


Fig. 3. Optical microstructure, SEM image and EDX of supplied material after solution treatment.

次に Fig. 4 に溶体化およびサブゼロ処理後の硬さおよび残留オーステナイト量を示す。いずれの鋼種も溶体化後の硬さおよび残留オーステナイト量に明確な差異はない。従って本件の添加量の範囲では Al および V による固溶強化は認められないことが分かる。また M_s 点は室温近傍であるため溶体化後において残留オーステナイト量は 4 ~ 5 vol. % と少なく、サブゼロ処理後ではさらに低減する。そのためサブゼロ後は溶体化後と比較して硬さが上昇しているが、これは残留オーステナイトがマルテンサイトへ変態したことに起因している。

以上の結果から、本件の範囲において Al, V は溶体化およびサブゼロ後の組織におよぼす影響はほとんどないことが明確となった。

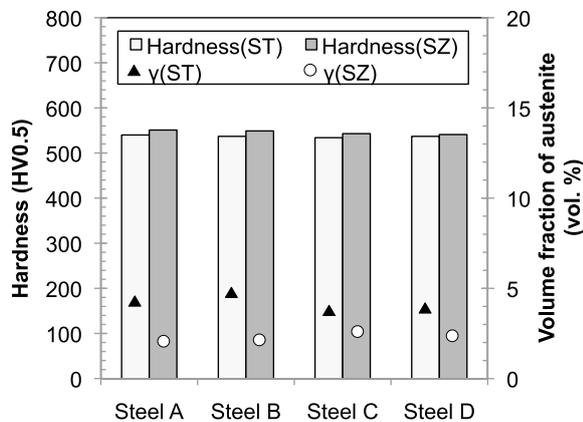


Fig. 4. Hardness and volume fraction of austenite after solution and sub-zero treatment.

3. 1. 2 時効処理後の組織

Fig. 5 に時効処理硬さを示す。時効後 (723 ~ 823 K, 3.6 ~ 32.4 ks) ではサブゼロ後と比較して硬さが上昇しており、2次硬化が認められる。時効硬さは 773 K において最大値を示し、823 K では時効処理時間の増加による軟化が確認され、析出物のオストワルド成長によるものと推定される。また、硬さは Al 含有量が多く、V 添加したもので高くなることが分かる。

Fig. 6 に時効後 (823 K, 32.4 ks) のオーステナイト量を示す。Table 2 で示した A_s 点の結果から予想されるように、最も高温長時間時効処理においても時効処理前後でオーステナイト量は変化しないことが分かる。

以上より、Steel-A ~ C での Al 量増加による硬さ増加は、析出 NiAl 量の影響と考えれ、V はその他の影響をおよぼしていると考えられる。

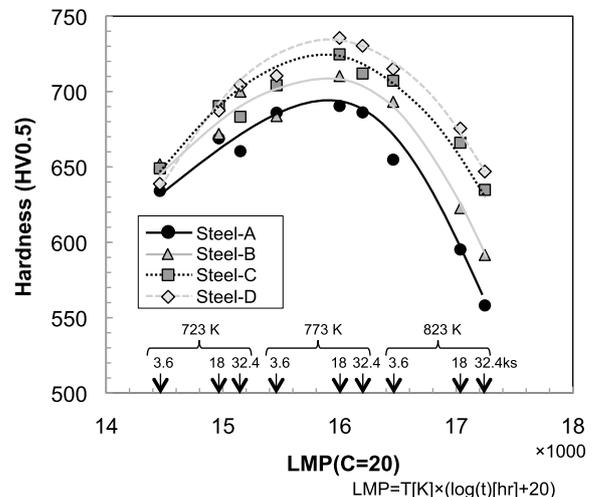


Fig. 5. Relationship between hardness and aging condition.

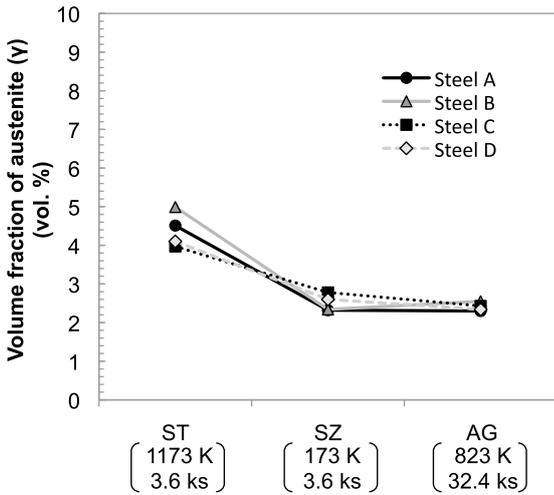


Fig. 6. Volume fraction of austenite after solution, sub-zero and aging treatment.

3. 2 機械的特性

機械的特性については強度と靱性のバランスが重要であるため引張試験は過時効条件 (823 K, 3.6 ks) にて実施した。しかしながら Steel-C および D ではネジ部破断となり評価することは困難であった。これは過時効条件 (823 K, 3.6 ks) でもなお Steel-C および D については高強度化に起因する延性低下のためである。そこで Steel-C および D はさらに過時効条件となるよう同一温度にて長時間熱処理を実施することとした。

以上より, Steel-A および B では 823 K, 3.6 ks, Steel-C および D では 823 K, 18 ks にて時効処理を実施し, Al 含有量増加による特性変化は Steel-A および B, V 添加による特性変化は Steel-C および D にて評価した。

Fig. 7 に室温で実施した引張試験結果を示す。参考のため供試材と同様に NiAl にて強化を図った超強靱鋼 (Fe-0.2C-14Ni-10Co-2.5Cr-1.4Mo-1Al, mass%) のデータを同時に示す。Steel-A および B においては Al 含有量増加により 80 MPa の引張強さ向上が確認される。Steel-B では 2400 MPa を超える引張強さ得られ、超強靱鋼の中でも最高レベルの強度となった。ただし強度上昇により伸びは若干低下する。

一方で Steel-C, D については長時間時効処理のため Steel-A, B 対比で引張強さは低い。しかしながら Steel-D は Steel-C 対比で引張強さが 80 MPa 高いにもかかわらず伸びが上昇し、V 添加により高強度高延性の特性となった。

次に破壊靱性試験を引張試験と同じ熱処理条件にて実施した。Fig. 8 に引張強さと破壊靱性値の関係を示す。Al 含有量増加により引張強さは向上し破壊靱性値は低

下する。一方で V を添加した場合には、引張強さは向上し破壊靱性値は維持される結果となった。

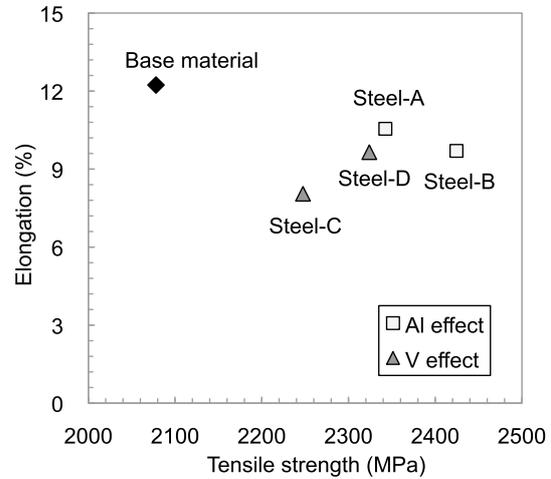


Fig.7. Al and V effect on tensile strength and elongation.

Steel-A and B was heated at 823 K for 3.6 ks. Steel-C and D was heated at 823 K for 18 ks.

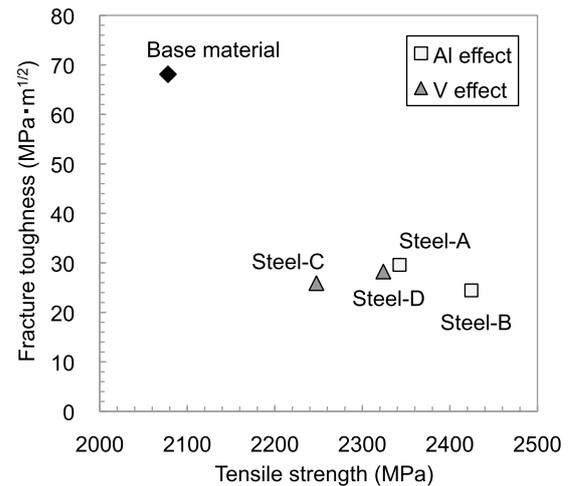


Fig.8. Al and V effect on tensile strength and fracture toughness value.

Steel-A and B was heated at 823 K for 3.6 ks. Steel-C and D was heated at 823 K for 18 ks.

3. 3 引張強さと組織因子

引張強さ、伸びについては Al, V 含有量の違いにより差異が確認され、この要因について検討を行った。

Fig. 9 に起点部の破面を示す。Steel-A および B はいずれも延性破壊をとまなう擬へき開破壊であり、破壊形態に明確な差は確認されず延性に明確な違いはないことが分かる。一方で Steel-C と D を比較すると、Steel-D の破面は部分的に明瞭なディンプルが観察され、V 添加により延性に優れていることが認められる。

これらの機械的特性変化を明らかにするためTEM観察を実施した。しかしながら強度に寄与すると考えられるNiAlの存在は認められなかった。一方でFig. 10の明視野像が示すとおり時効析出物が確認された。Steel-Aの回折パターンは、マルテンサイト[001]入射とMC型炭化物の[01-1]入射で計算した回折パターンを重ねたものであり、これにより析出物はMC型炭化物と同定された。またMC型炭化物は母相であるマルテンサイトに対して $[01-1]_{MC} // [001]_{\alpha}$, $(200)_{MC} // (020)_{\alpha}$ の方位関係を有し、いずれの合金でも形状は長さ5~20 nm, 幅1~2 nmであった。形状についてはAlおよびV含有量による違いは確認されないが, Steel-A~Cでは炭化物構成元素はMo, Crが主体であり, Steel-DではMo, Crの他にわずかにVを含むことがEDXにより分かった。MC型炭化物の結晶構造はNaCl型に属し, NaCl型析出物は母相とBaker-Nutting (B-N)の方位関係を持ち, 板状に析出することが知られている。これについてはVを添加したマルテンサイト鋼について研究がなされており⁶⁾, 析出するMC型炭化物は板状の形状を有するため, 供試材で確認された時効析出炭化物も同様に板状の形状であると考えられる。

次にSteel-Dの3DAPによる結果をFig. 11に示す。3DAPでは針状に加工した試料先端に高電圧を印加することにより原子を電界蒸発させ, イオン化した原子を位置検出器にて検知することで原子レベルで3次元像の構築が可能である。さらに検出器に到達する時間からイオン種も同定できる。そのため微小領域における鉄鋼材料の微細析出物や粒界偏析の評価などが行われている⁷⁾。ここでは針試料(a)の中央より, (b)で示される面を抽出し, この面における各元素濃度分布を(c)で示した。その結果, NiとAlの両元素は同一位置に濃縮して

いることが分かる。TEMで明確なNiAl析出物が認められなかったことを考えると, NiとAlはクラスター状に存在し強度増加に寄与したものと考えられる。一方で炭化物も確認され, 元素分布によりMo, V, Crが検出された。そのためTEMで同定されたMC型炭化物はMo, V, Crにより構成されていることが再確認された。

以上の結果から, Al含有量の増加による強度上昇についてはクラスター状NiAlの形成に起因するものと判断される。本件では特定できなかったが, NiAlを強化相として利用する析出硬化型ステンレス鋼において研究がなされており, TEMおよびSAXS (Small Angle X-ray Scattering: X線小角散乱)を用い, Al含有量の増加はNiAlの形状およびサイズに影響を与えず, 数密度が増加すると報告されている⁸⁾。一方でV添加で確認された引張強さ向上に対しては, V添加によりMC型炭化物の構成元素変化は明らかになったものの明確な形態の差異は認められない。現状では, Al, V含有量増加による析出NiAlの形態変化について十分解析には至らず, NiAl析出量に着眼した解析が今後必要である。

3. 4 靱性と組織因子

Fig. 12に破壊靱性試験の破面を示す。靱性の高い材料では疲労予き裂先端に応力集中し先端が塑性変形によって鈍化し, 疲労予き裂と脆性破面の間にストレッチゾーンが形成される。ストレッチゾーンは破壊における情報を含んでおり, ストレッチゾーン幅と靱性には相関があることから, これを用いた靱性評価がなされている⁹⁾。しかしながら供試材は強度が高いため靱性が低く, 低応力破壊したためストレッチゾーンは確認できなかった。

次に脆性破面について着目すると, Steel-AおよびBでは破壊単位に差異はなくAl含有量増加による明瞭な

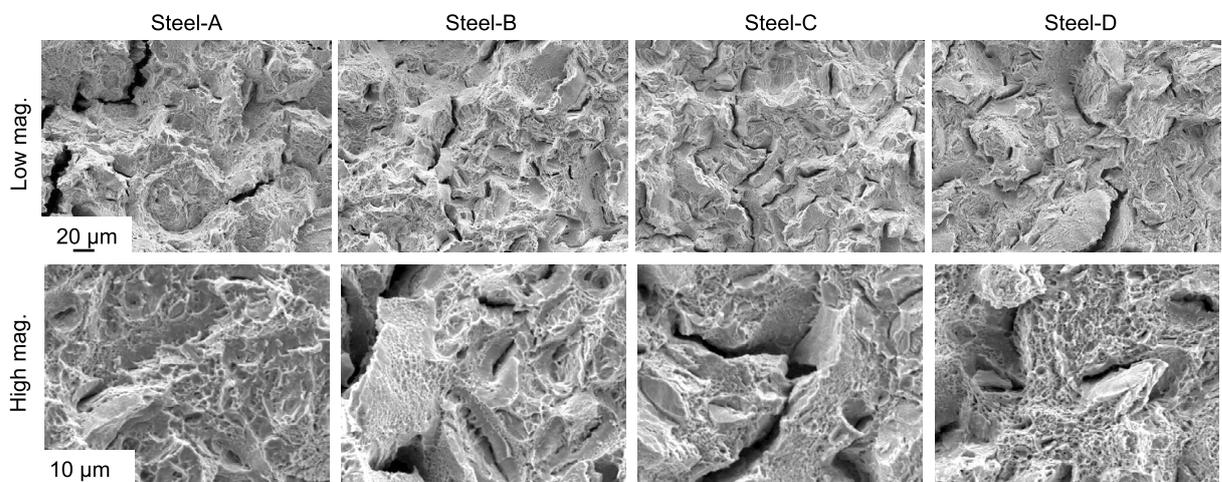


Fig. 9. Fractography of tensile specimen.

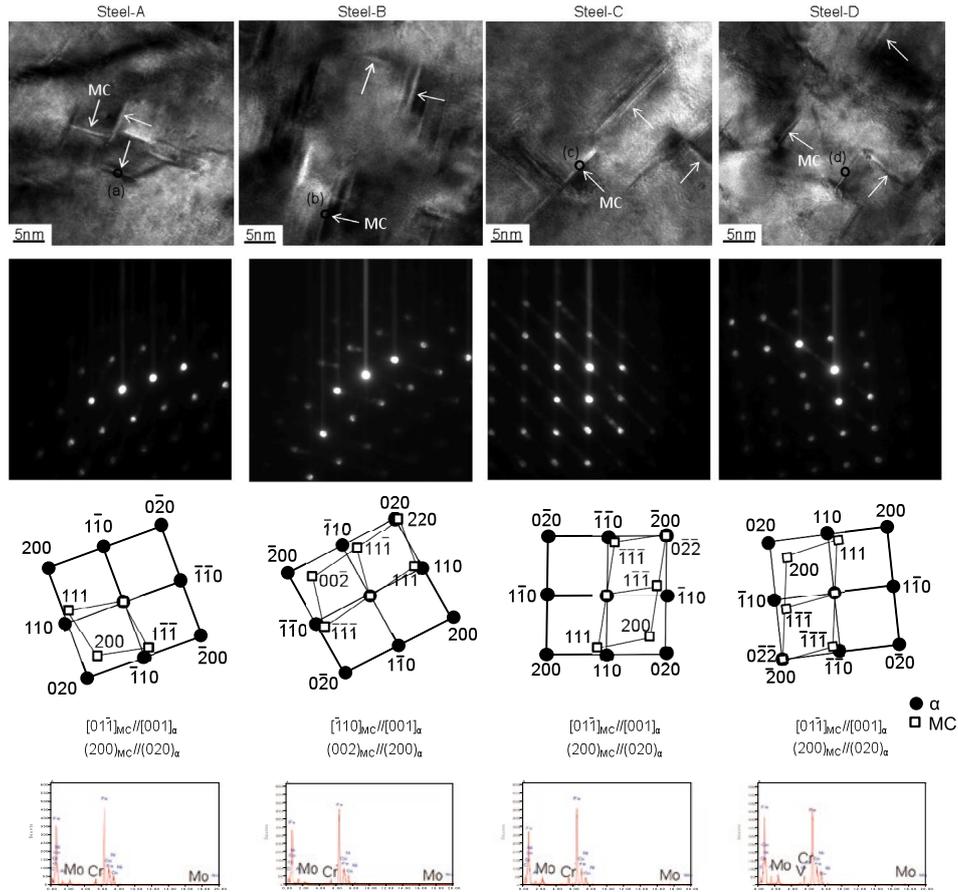


Fig. 10. TEM image and EDX of carbides. Steel-A and B was heated at 823 K for 3.6 ks. Steel-C and D was heated at 823 K for 18 ks.

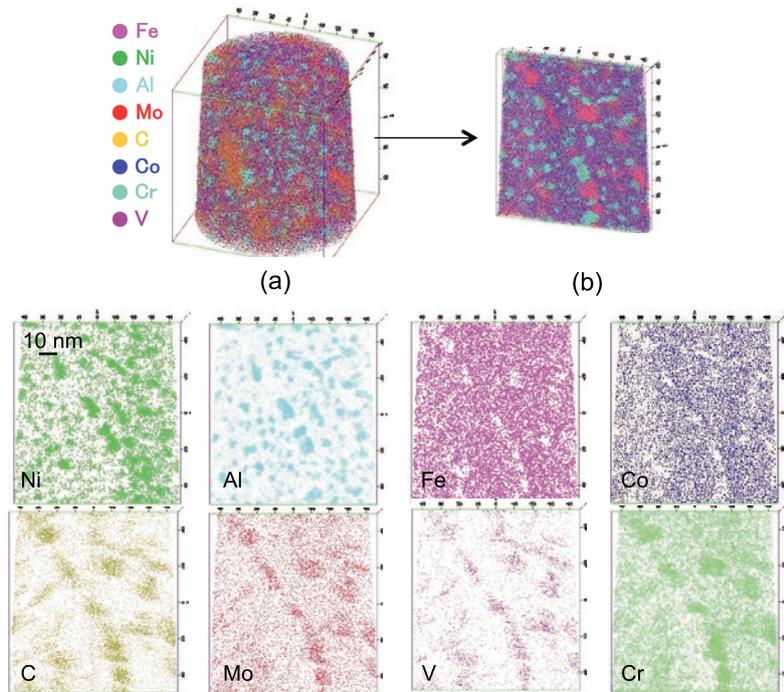


Fig. 11. 3DAP analysis of steel-D which was heated at 823 K for 18 ks.
 (a) 3D element map in needle-like specimen. (b) 3D element map at face. This face was cut from the center of fig. (a) to investigate element distribution.
 (c) Ni, Al, Fe, Co, C, Mo, Cr and V concentration profiles at fig. (b).

破壊形態の違いは認められない。一方でV添加影響では破壊形態の差異が認められた。Steel-Cではへき開面が明瞭にあらわれ、Vを添加したSteel-Dでは破壊単位が微細であることが分かる。

以上のことからSteel-CとDで確認された破壊靱性および破壊形態の差異を考察した。

破壊靱性値に影響をおよぼす組織因子としては、前述の強度特性の他に延性脆性遷移温度 (DBTT: Ductile-Brittle Transition Temperature)、マトリックス中の固溶Ni量、マルテンサイト下部組織サイズ、残留オーステナイト量が挙げられる。

延性脆性遷移挙動についてはNi量増加によるDBTTの低温化と極低温域の衝撃値向上が確認されている¹⁰⁾が、Steel-CとDでは固溶Ni量は同じであり、DBTTに差異はないものと考えられる。

次にマルテンサイト下部組織サイズに着目した。Fig. 13にEBSDにより得たイメージオリティ (IQ: Image Quality) マップと逆極点図方位マップ (IPF: Inverse Pole Figure) を重ねた結果を示す。Steel-DはSteel-C対比でブロック組織が非常に微細であり、明瞭な差が認め

られた。そのためSteel-Dにおける微細なブロック組織は破壊に対する抵抗となり、結果としてFig. 12に示すとおり破壊単位が微細化し、破壊靱性が向上したと考えられる。

ブロック組織の形態を支配する因子としては、変態駆動力、旧オーステナイト粒サイズ、変態前のオーステナイト強度などが挙げられる¹¹⁾。変態駆動力の観点からは、マルテンサイト変態時の過冷度が大きいほど核生成頻度が増加するためパケットおよびブロック組織が微細化すると考えられる。また旧オーステナイト粒が微細であるほどブロック組織も微細化し¹²⁾、オーステナイト強度が高いほど塑性緩和が困難となり自己緩和が促進されることによりブロック組織が微細化する¹³⁾。またVCなどの析出物を核としてブロック組織を微細化できる効果が報告されている¹⁴⁾。

今回確認された結果を踏まえて考えると、これらの因子に対して供試材では明瞭な差異はないと認められないため、ブロック組織微細化機構についてはさらなる調査が必要である。

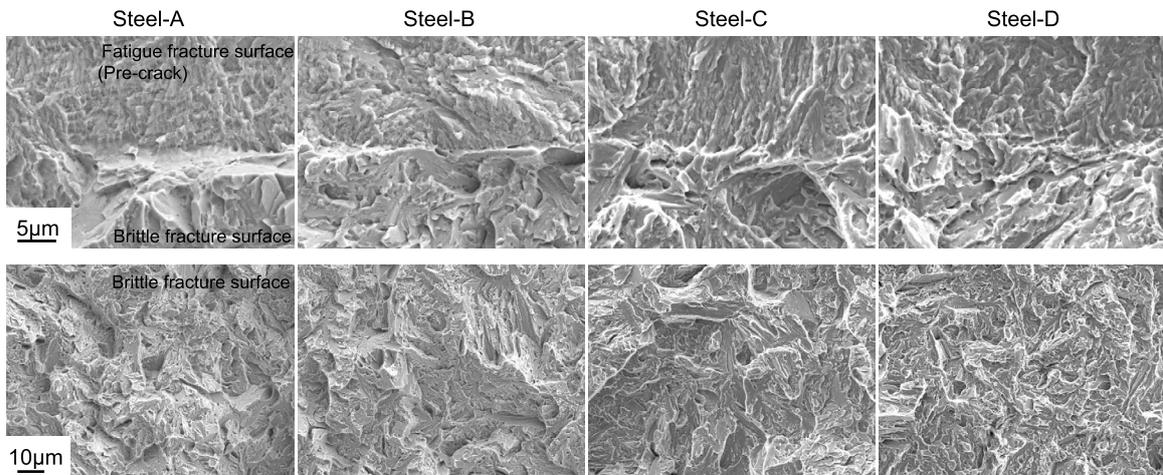


Fig. 12. Fractography of fracture toughness specimen.

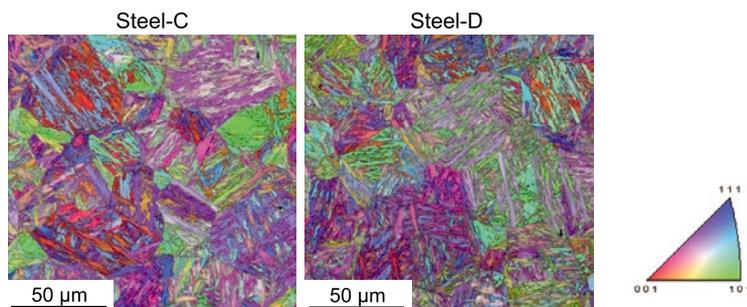


Fig. 13. IQ and IPF map. Steel-C and D were heated at 823 K for 18 ks.

4. 結 言

Al および V 含有量を変化させた場合の機械的特性と組織因子の関係を調査し、以下の結果を得た。

- 1) Al含有量増加により、溶体化およびサブゼロ後の組織、硬さに違いはなく、サブゼロ後の状態までは組織、硬さにおよぼす Alの影響は認められなかった。
- 2) 時効処理後は Al含有量増加により硬さおよび引張強さが向上した。これはクラスター状 NiAl形成による強化と考えられる。
- 3) V添加は溶体化後の硬さには影響せず、時効処理後の硬さおよび引張強さを向上させる。また VC単体での存在は認められず、Vは溶体化時の未固溶炭化物もしくは時効処理時の析出炭化物中に認められた。
- 4) V添加により時効処理後の強度は向上するが靱延性も低下しないことが分かった。結果としてマルテンサイト下部組織の微細化が認められたため、この影響により破壊単位が微細化し、破壊の抵抗力が向上したためと推察される。

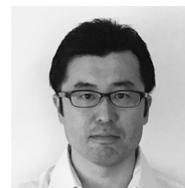
以上より、析出 NiAl の評価および V による下部組織の微細化メカニズムの解明にはさらなる詳細調査が必要と考える。

(文 献)

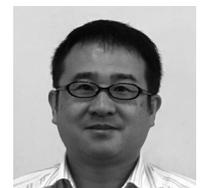
- 1) 森山三千彦, 高木節雄, 皮籠石紀雄: 材料, **49** (2000), 6, 631.
- 2) 永野茂憲, 皮籠石紀雄, 森山三千彦: 日本機械学会論文集, **69**(2003), 679, 633.
- 3) Y. Arata, M. Tomie and S. Katayama: Transaction of JWRI, **14**(1985), 1, 97.
- 4) 中村峻之, 細貝広次: 自動車技術, **42**(1988), 6, 705.
- 5) 細貝広次, 森本啓之, 芦田喜郎: 鉄と鋼, **75**(1989), 1, 137.
- 6) J. Lee, T. Lee, Y. Jin Kwon, D. Jun Mun, J. Yong Yoo and C. Soo Lee: Met. Mater. Int., **22**(2016), 3, 364.
- 7) 高橋淳, 川上和人, 小林由紀子, 山田純一: 新日鉄技報, (2010), **390**, 20.
- 8) 大沼正人, 鈴木淳市: 分析化学, **55**(2006), 6, 381.
- 9) 鳥丸忠彦, 杉山正成, 板谷雅雄, 越石正人: 日本機械学会論文集, **79**(2013), 802, 702.
- 10) 高林宏之, 岡本晃彦: 電気製鋼, **86**(2015), 1, 5.
- 11) M. Umemoto and E. Yoshitake, I. Tamura: Journal of Materials Science, **18**(1983), 10, 2893.
- 12) T. Furuhashi, K. Kikumoto, H. Saito, T. Sekine, T. Ogawa, S. Morito and T. Maki: ISIJ International, **48**(2008), 8, 1038.
- 13) S. Singh and HKDH Bhadeshia: Materials Science and Engineering, **245**(1998), 1, 72.
- 14) T. Furuhashi, J. Yamaguchi, N. Sugita, G. Miyamoto and T. Maki: ISIJ International, **43**(2003), 10, 1630.



杉山健二



高林宏之



植田茂紀