

# マルエージング鋼の疲労特性に及ぼす二段時効の影響

皮籠石 紀 雄

第一工業大学 機械システム工学科 〒899-4395 鹿児島県霧島市国分中央 1-10-2

E-mail n-kawagoishi@daiichi-koudai.ac.jp

## Effect of Double-Aging on Fatigue Properties of Maraging Steel

Norio KAWAGOISHI

Department of Mechanical systems Engineering, Daiichi Institute of Technology, Kirishima 899-4395, Japan

E-mail n-kawagoishi@daiichi-koudai.ac.jp

**Abstract:** The effect of aging condition on fatigue properties of 18% Ni maraging steel of grade 350 and the mechanism of decrease in fatigue strength in high humidity were investigated under rotating bending in relative humidity of 25% and 85%. Aging conditions investigated were under-, peak- and over-aging ones at the conventional aging temperature of 753K. In addition, double-aging treatments which were under- peak- and over-aging treatments at 673K and under-aging one at 473K after the peak-aging at 753K were also examined. Both of static and fatigue strengths were increased by the double-aging without any decrease in ductility and fatigue fracture toughness. Fatigue strength was markedly decreased by high humidity in all of the steels, and the decrease in fatigue strength was mainly caused by the accelerations of crack initiation and its growth at the early stage of fatigue process. A few facets comparable to a grain size of a prior austenite were observed at the fracture origins and most of the fracture surfaces were covered with lath boundary cracking regardless of the humidity and aging conditions. Facets were increased in high humidity, suggesting that the acceleration of crack growth in high humidity was a behavior related to hydrogen generated in cathode reaction.

**Keywords:** Fatigue, Maraging Steel, Aging Condition, Humidity, Crack Propagation Mechanism

### 1 緒 言

マルエージング鋼は、析出強化、固溶強化、微細粒強化さらには高密度の転位による強化等とほとんどすべての強化機構で高強度化されており、実用鋼中最も静強度の高い鋼である<sup>1)</sup>。従って、強化の主体となる時効組織に関する研究は多数行われている。例えば、時効温度が約 723K 以上では  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Ti}$  等の高温相が析出し、また、高温長時間の過時効処理では逆変態オーステナイトが生成されること<sup>2)</sup>、これに対し 723K 以下では  $\text{Mo}$  リッチの低温相が、そしてそれをさらに長時間時効すれば、ナノオーダーの  $\omega$  相が析出すること<sup>2)</sup> 等が報告されている。しかし本鋼の析出挙動は複雑で上記の析出温度、析出過程の詳細等は必ずしも明確ではないため、機械的性質に及ぼす時効組織の影響についても不明な点が多い。また、本鋼の応力腐食割れ(SCC)特性については数多く研究されているが、腐食疲労に関する研究は非常に少ない。

そこで本研究では、上述した高温と低温で時効組織が異なる事実に着目して、高温相と低温相の共存による機械的性質への影響を検討するため、通常実用に供され高温相が析出する条件で時効した後、低温相が析出する温度で再時効を行い、その疲労特性およびき裂伝ぱに及ぼす湿度の影響を調べた。

### 2 材料、試験片および実験方法

用いた材料は市販の 350 級 18%Ni マルエージング鋼(直径 13mm の丸棒)である。その化学成分を表 1 に示す。納入材に、1123K、5.4ks の溶体化処理を行った後、各種時効組織を得るため時効条件を変えて熱処理した。なお、溶体化処理後の旧オーステナイト平均結晶粒径は約 20 $\mu\text{m}$  であった。本研究では、緒言で述べた高温相と低温相の共存を含む幅広い時効条件での疲労特性を調べるため、以下に示す 8 種類の条件を選んだ。すなわち、マルエージング鋼の時効温度として一般に適用される 753K での時効処理と、

その温度で最高強度を示した段階で、それより低い温度、473Kと673Kでさらに加熱する二段階の時効処理を行った。

図1に、本研究で検討した温度における時効曲線を示す。以下では、通常の時効、つまり753Kの温度でのみ時効したものを一段時効、一段時効の後さらに低温で時効したものを二段時効と呼び、記号としてそれぞれSA、DAを用いる。また図中○印で示す一段時効と二段時効のそれぞれにおける不完全時効、完全時効および過時効の各条件をそれぞれ記号U、PおよびOで表す(具体的な時効条件と記号は図1と表2を参照)。これらの時効条件の内、SA-OとDA(L)-U以外は、先の報告<sup>3)</sup>で静および疲労強度を求めたものであるが、以下においても比較のため必要に応じて再記する。

Table1 Chemical composition (mass. %).

| Grade | C     | Si   | Mn   | Ni    | Mo   | Co    | Ti  | Al   | Fe   |
|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-----|------|------|
| 350G  | 0.001 | 0.01 | 0.01 | 17.89 | 4.27 | 12.36 | 1.3 | 0.08 | Bal. |

Table 2 Mechanical properties.

| Material | Aging condition         | Vickers hardness<br><i>HV</i> | 0.2% proof stress<br>$\sigma_{0.2}$ (MPa) | Tensile strength<br>$\sigma_B$ (MPa) | Reduction of area<br>$\phi$ (%) |
|----------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| SA-U1    | 753K-11ks               | 665                           | 2194                                      | 2230                                 | 54                              |
| SA-U2    | 753K-100ks              | 690                           | 2272                                      | 2310                                 | 54                              |
| SA-P     | 753K-150ks              | 705                           | 2300                                      | 2370                                 | 54                              |
| SA-O     | 753K-550ks              | 665                           | 2201                                      | 2272                                 | 53                              |
| DA(H)-U  | 753K-150ks + 673K-72ks  | 750                           | 2329                                      | 2418                                 | 52                              |
| DA(H)-P  | 753K-150ks + 673K-400ks | 785                           | 2420                                      | 2549                                 | 51                              |
| DA(H)-O  | 753K-150ks + 673K-700ks | 750                           | 2335                                      | 2436                                 | 55                              |
| DA(L)-U  | 753K-150ks + 473K-500ks | 750                           | 2315                                      | 2378                                 | 55                              |

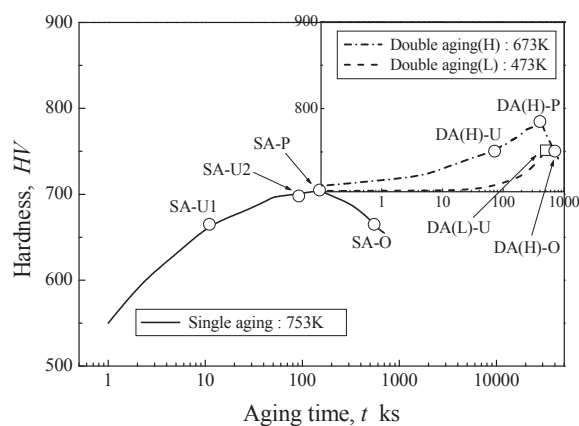


Fig.1 Aging curves (○: examined conditions for tensile and fatigue tests).

表2に各時効材の静的な機械的性質を示す。一段時効で最高強度を示した後でも、二段時効を行えば静強度はさらに上昇し、しかも延性は一段時効とほぼ等しい。

図2に、疲労試験に用いた試験片の形状・寸法を示す。試験片は、溶体化処理した後に機械加工し、その後時効処理を行ってから試験片表面をエメリーペーパーで研磨し、さらに表面の加工影響層を電解研磨で約20μm除去して最終仕上げとした。

疲労試験は、小野式回転曲げ疲労試験機(容量15N・m、繰返し速度約50Hz)を用いて相対湿度(RH)25%および85%中で行った。これらの湿度を選んだのは、多くの材料で疲労強度は湿度が60%前後を境に大きく変化することを考慮した

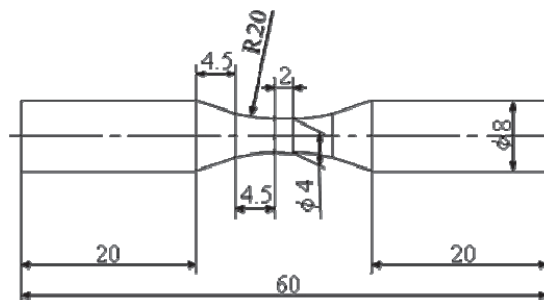
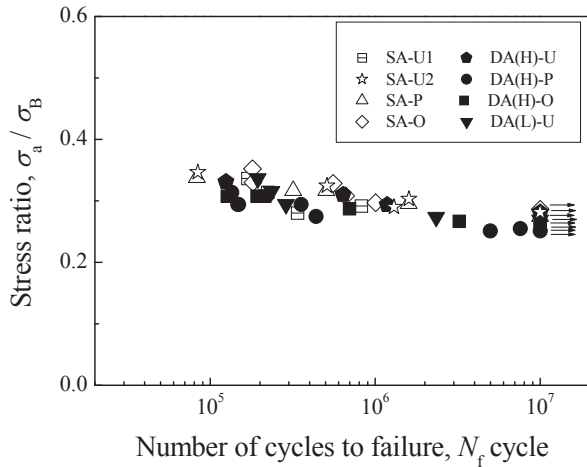


Fig.2 Shape and dimensions of specimen (mm).

Fig.3  $\sigma_a/\sigma_B$ - $N$  curves (RH25%).

ためである<sup>4)</sup>。環境制御下の湿度の精度はRH±5%であった。以下では、これらの湿度環境をそれぞれ低湿度、高湿度と呼ぶ。なお、試験環境における温度はすべて室温であり、温度制御は行っていない。疲労過程における試験片表面の観察はレプリカ法で行った。その際測定された表面でのき裂長さ  $a$  は試験片表面に沿う円周方向長さで定義した。破面の観察には走査型電子顕微鏡を用いた。

### 3 実験結果および考察

#### 3・1 疲労強度に及ぼす時効条件の影響

図3は、各時効材の低湿度中における  $\sigma_a/\sigma_B$ - $N$  曲線である。ここで、各材の疲労強度を低湿度に制御した環境中で比較したのは、緒言で述べたように本鋼の疲労強度は湿度に敏感であるため、その影響を極力小さくし時効条件の影響をより明確にするためである。破壊はすべて表面を起点に生じた。また  $10^7$  回で破断しなかった試験片のすべてにおいてき裂を確認することはできなかった。白抜き印で示した一段時効材と黒塗り印で示した二段時効材の強度差は非常に小さく  $10^7$  回の時間強度(以下疲労限度  $\sigma_w$  とする)で評価した  $\sigma_w/\sigma_B$  はすべての時効材で  $0.25 \sim 0.28$  である(各時効材の  $\sigma_w$  は図6を参照)。このことと、 $10^7$  回で破断しなかった試験片で疲労き裂が観察されなかったこと、さらに強度上昇に伴い切欠感度は高くなり疲労強度は低下することを考慮すると、二段時効による静強度の上昇は、主としてき裂発生抵抗の上昇を通じて疲労強度に反映されているといえる。

図4に各材の疲労破壊じん性値とビッカース硬さの関係を示す。ここで  $K_{fc}$  の計算には式(1)を用いた。

$$K = F\sigma_a\sqrt{\pi \cdot b} \quad (1)$$

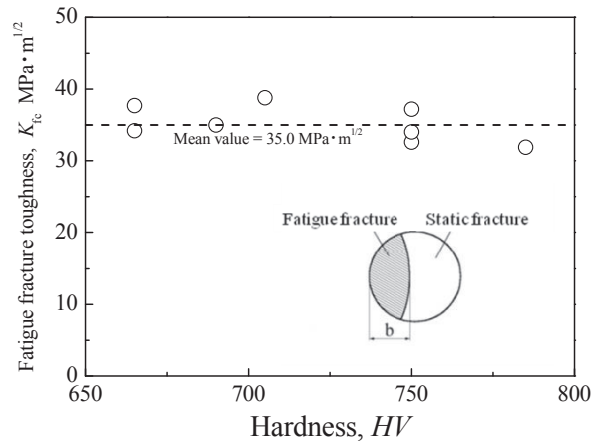


Fig.4 Relation between fatigue fracture toughness and Vickers hardness.

式中  $F$  は、丸棒の表面き裂に対する補正係数であり、白鳥らの計算結果<sup>5)</sup>を用いた。また  $b$  は、図4中に定義した最終き裂深さであり、破断した試験片破面のSEM写真から測定した。 $K_{fc}$  の値はビッカース硬さに関係なく、ほぼ一定の値であり、この値は村上らが完全時効状態(HV760、 $\sigma_B=2490\text{MPa}$ )のマルエージング鋼で得た  $36\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ <sup>6)</sup> とほぼ等しい。

以上のように二段時効を行えば、延性や疲労破壊じん性を損なうことなく引張強さや疲労強度は改善できる。

#### 3・2 疲労き裂の初期伝ばに及ぼす大気湿度の影響

図5に、各時効材の両湿度中における  $S$ - $N$  曲線を示す。高湿度により疲労強度は低下するが、低下の程度は材料により異なる。そこで、各時効材の疲労限度  $\sigma_w$  と引張強さ  $\sigma_B$  の関係で示したのが図6である。一般に高強度になるほど、高湿度による強度低下は大きい。今回の結果でも全体的には、高強度になるほど高湿度による強度低下は大きくなる傾向が認められる。しかし詳細には、二段時効材の強度低下に比べ、一段時効で最高強度であるSA-P材、それと同程度の強度であるSA-U2材の強度低下が特に大きい。例えば、低湿度中における疲労限度に対する高湿度中のその比  $\sigma_w(85\%)/\sigma_w(25\%)$  はSA-P材で約0.48、DA(L)-U材で約0.70である。そこでこの理由を、静強度はほぼ同程度であるにも拘わらず高湿度による強度低下に大きな差がみられるSA-P材とDA(L)-U材を用いて、き裂の発生と伝ばの試験片表面および破面の観察を通じて検討する。

図7、8に、両湿度中におけるSA-P材とDA(L)-U材のき裂伝ば曲線およびき裂伝ば速度と応力拡大係数幅の関係を示す。応力拡大係数幅  $\Delta K$  は、式(1)における  $F$ 、 $\sigma_a$  および  $b$  を、そ

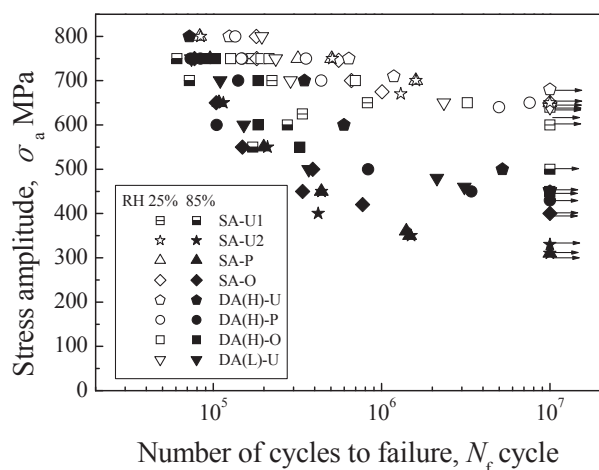


Fig.5 S-N curves.

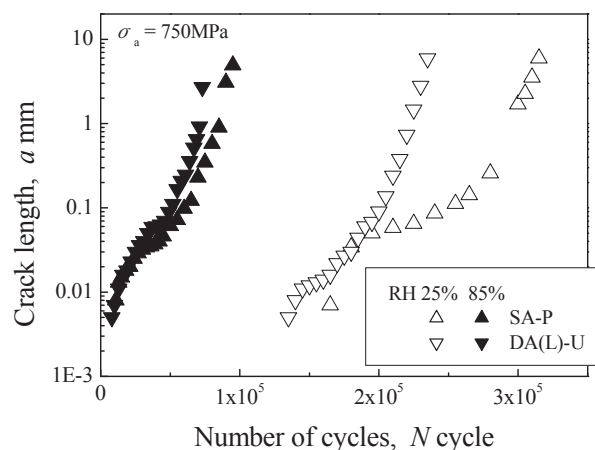
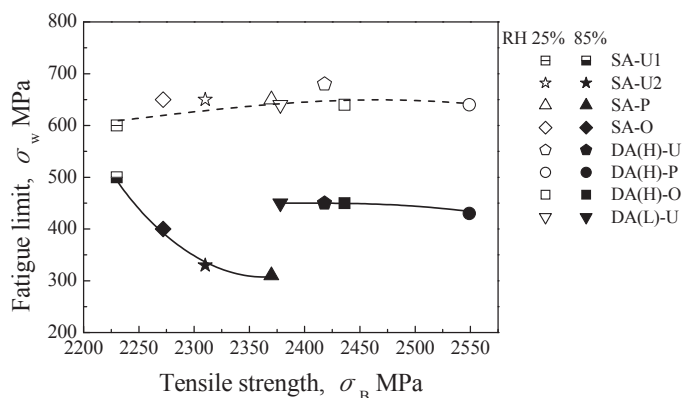
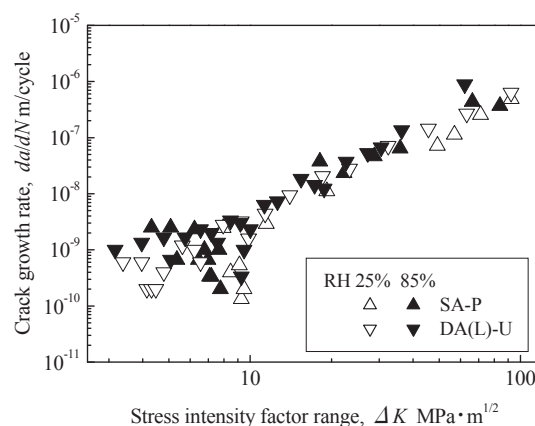
Fig.7 Crack growth curves ( $\sigma_a=750$  MPa).Fig.6  $\sigma_w$ - $\sigma_B$ .

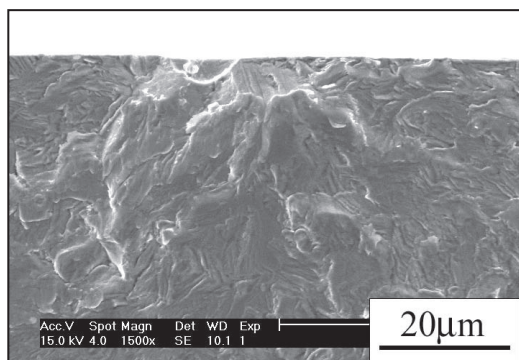
Fig.8 Crack growth rates against for stress intensity factor range.

れぞれ  $2/\pi$ 、 $2\sigma_a$  および  $a$  として近似計算した。ここに示した結果は、疲労寿命が  $2 \sim 3 \times 10^5$  回程度で、図 5 からわかるように高湿度による疲労寿命の低下は比較的小さい領域であり、一段時効と二段時効間における差異は確認できないが、それでもき裂発生と伝ばに対する湿度の影響は明確に認められる。すなわち、高湿度の影響はき裂発生の早期化と、き裂発生初期の短いき裂の伝ばの加速として現れており、表面長さで  $100 \mu\text{m}$  程度以上のき裂の伝ば過程では湿度だけでなく、時効条件の影響もほとんど認められない。

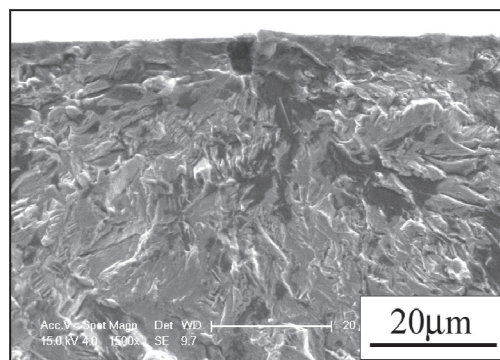
図 9、10 に SA-P 材の低湿度中と高湿度中の、そして DA(L)-U 材の高湿度中の破面写真を示す。低湿度中における破壊の起点近傍 (図中(a-1)の矢印) には旧オーステナイト粒径程度の平坦なファセットが確認される。また類似したファセットは高湿度中になると起点周囲さらには内部方向にも観察されるようになり、その量は多く

なる傾向がみられる。そして、このような高湿度中でファセットが増加した範囲は、き裂伝ばの加速が生じた領域にほぼ対応している。なお、低湿度中における破壊起点でみられるファセットには、すべりにより形成される段差に類似した痕跡が観察されるのに対し、高湿度中における内部のファセットではそれを確認できない。このことから、破壊起点近傍における破面は、すべりにより形成されたもので、いわゆる第一段階き裂の伝ばの痕跡と考えられる。一方、時効条件の影響をみると、SA-P 材と DA(L)-U 材間の相違は確認できない。しかし破面の内部になると、マルエージング鋼で一般的に観察されるすだれ状破面<sup>7)</sup>と呼ばれるラス境界割れで占められ、他の破面も含め時効条件や湿度による相違はほとんど観察されなかった。

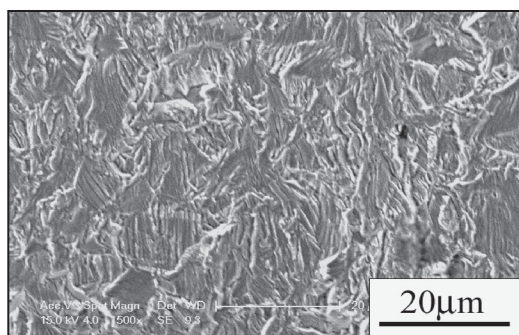
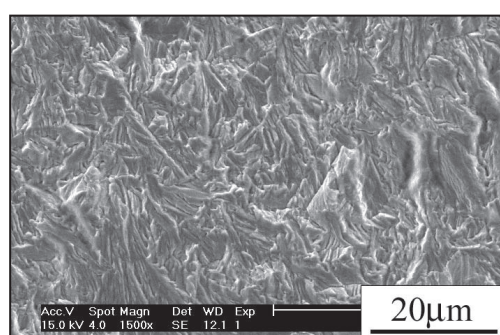




(a-1) Crack initiation site



(a) Crack initiation site

(a-2) Inner area (200μm from surface)  
(a) RH 25%

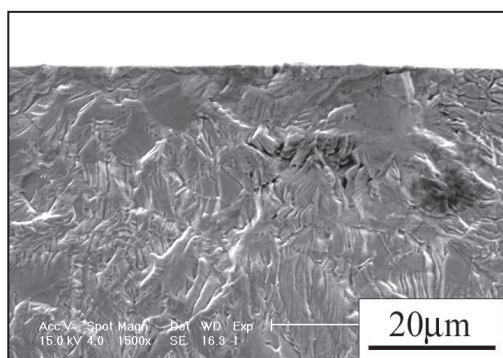
(b) Inner area (200μm from surface)

Fig.10 Fracture surfaces (DA(L)-U (RH 85%)).

### 3・3 考察

以上述べたように、二段時効を行えば、静および疲労強度が向上するだけでなく、腐食疲労強度の向上も期待できる。静強度や疲労強度に及ぼす二段時効の影響に関する研究例はみられないので、ここでは本研究で用いた材料と同じ 350 級 18%Ni マルエージング鋼の時効条件と析出挙動および時効曲線に関する Tewari ら<sup>2)</sup> と Viswanathan ら<sup>8)</sup> の研究結果に基づき、二段時効による強度上昇の駆動力とそのメカニズムについて考察する。

Tewari らは 783K では時効早期から  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  が析出する一方、723 K 以下の温度での長時間時効 (86 ks) で明瞭な  $\omega$  相 ( $\text{Ni}_2\text{Mo}$ ) の析出を認めており、それ以前では TEM で観察されない  $\omega$  相的な微小クラスターの形成を示唆している。今回の材料でも TEM 観察により、753 K の一段時効で長さ数 10nm の棒状の  $\text{Ni}_3(\text{Ti},\text{Mo})$  粒子とそれより小さい球状の  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  が観察され、673 K の二段時効材でもこれら析出物の量、大きさはほぼそのままであることが確認されている。さらに、これらの粒子の間隔を析出強化理論に適用すると、一段時効の高い強度が得られることから、強化の主因はこれらの析出物と考えられる。



(b-1) Crack initiation site

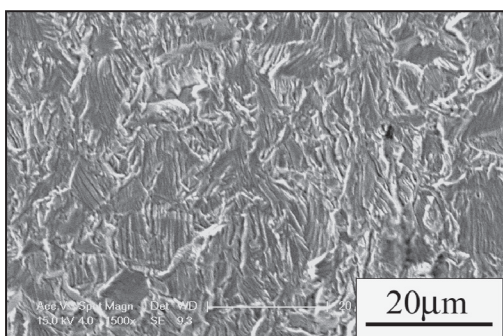
(b-2) Inner area (200μm from surface)  
(b) RH 85%

Fig.9 Fracture surfaces (SA-P).

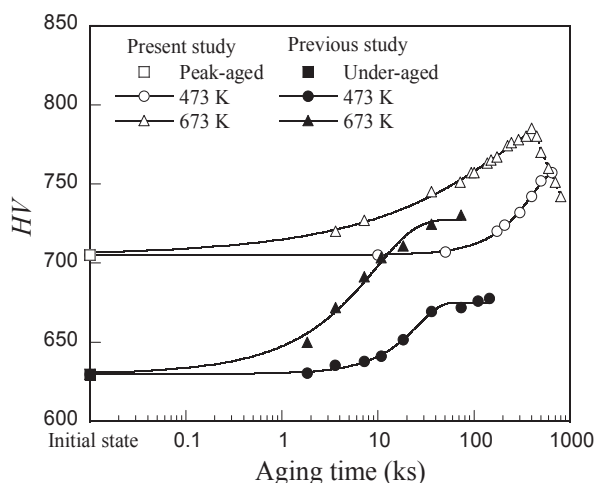


Fig.11 Effects of double aging on hardness.

一方、本研究で用いた TEM 観察条件では 673 K の二段時効において新たな微細析出物が確認されたものの、 $\omega$ 粒子と特定することはできなかったが、Tewari らを含めた他の観察結果を踏まえ、一段時効での析出物はほぼ変わらないまま二段時効で硬さが増加することから、二段時効では、時間とともに、既存の析出物の周りに、短範囲規則相、 $\omega$ 相的クラスター、微細な $\omega$ 粒子が順次形成されるものと考えられる。また、このような二段時効による二次的な硬化組織は、低温での固溶限が減少するために、溶質原子が過飽和となることが駆動力となって形成されることが考えられる。

これらの二段時効で形成される組織が強度に及ぼす影響を調べるため、二段時効のみの時効曲線を検討した。

図 11 は、本研究において完全時効を出発とした二段時効材、ならびに前の研究において不完全時効を出発とした二段時効材の時効曲線を示したものである。なお、図中の実線は、Johnson-Mehl-Avrami 型の析出挙動を仮定し、不完全時効段階の硬さを最適化した曲線である。すなわち、二段時効での析出物の体積分率 $f$ を

$$f = f_0 \{1 - \exp[-(t/\tau)^n]\} \quad (2)$$

とし、一段時効と二段時効の硬さの差を $\Delta H$ として析出硬化理論を適用して

$$\Delta H = A f^{1/2} = \Delta H_0 \{1 - \exp[-(t/\tau)^n]\}^{1/2} \quad (3)$$

で表せるものとした。ここで、 $f_0$ は飽和体積分率、 $\tau$ は $f f_0 = 0.632$ となる特性時間、 $n$ 、 $A$ は定数であり、硬さの差の最大値 $\Delta H_0$ について $\Delta H_0 = A f_0^{1/2}$ の関係がある。このモデルは、時効時間とともに変化する析出物の性質や大きさを取り入れていない簡略なものであるが、図 11 からわかるよ

Table3 Values of parameters in equations (2) and (3).

| Initial state | Temperature of second-step-aging | $\Delta H_0$ | $\tau$ (ks) | $n$  |
|---------------|----------------------------------|--------------|-------------|------|
| Under-aged    | 473 K                            | 45           | 32          | 2.42 |
|               | 673 K                            | 97           | 13          | 0.87 |
| Peak-aged     | 473 K                            | 55           | 472         | 2.65 |
|               | 673 K                            | 80           | 176         | 0.76 |

うに、出発材の時効条件によらず、式(3)は実験結果をよく表している。また、表 3 に示すように、式(2)、(3)の因子のうち、特性時間 $\tau$ は亜時効材で短い、473 K の二段時効温度では $\Delta H_0 \approx 50$ 、 $n \approx 2.5$ 、673 K では $\Delta H_0 \approx 90$ 、 $n \approx 0.8$ となり、初期状態にあまり依存しない。特に、指数 $n$ の値は析出の支配因子や形状、また析出の場所を表す<sup>9), 10)</sup>ことから、析出過程と組織が 473 K と 673 K では異なることが推察される。また、 $\Delta H_0$ がそれぞれの温度でほぼ等しいことは、これらの温度で到達する強度の増加もまた析出過程に依存して一定となることを示唆している。なお、不完全時効材で二段時効析出の特性時間が短いのは、不完全時効状態から低温にした場合の方が、溶質原子の過飽和度が大きくなり、析出の駆動力が大きくなるためと推察している。

上述のように、二段時効においては、一段時効による既存の析出物に加えて、新たな硬化組織が形成して強度を増すと考えられる。この低温での析出においては拡散が重要な役割を果たし、673K の場合では、例えば Fe 中の Mo 原子の拡散係数を用いると、 $\omega$ 相粒子の形成は可能であるが、それより低温である 473K の場合、Mo の拡散は難しく析出粒子の形成は考えにくい。一方、473 K での指数 $n \approx 2.5$ は拡散律速で析出粒子が母相に形成されることを表すが、673 K での $n \approx 0.8$ は転位や粒界への偏析、あるいはロッド状や板状の粒子の粗大化を示唆し<sup>9), 10)</sup>、拡散速度の観点ならびに TEM 観察結果からは一見矛盾しているように思われる。このことから、本研究で明らかにした 473 K、673 K での強度上昇は非常に興味ある事実であるが、それらの強化をもたらす微視組織の解明は今後の課題である。

一方、高湿度による疲労強度の低下の主因であるき裂発生早期化はアノード溶解によるものであるが<sup>3)</sup>、き裂発生初期の短いき裂の伝ばが加速された要因としては、アノード反応に伴うカソード反応により発生した水素によるものと、き裂伝ばにおいてもき裂発生と同じアノード溶解が考えられる。またカソード反応により発生した水素の影響についても、格子間力低下による水素ぜい化と、すべり変形が助長される延性き裂の伝ばがある。しかし高強度鋼の腐食



疲労に関する研究では、疲労強度を低下させる要因として水素ぜい化を指摘した報告が多い<sup>1)</sup>。また水素が関与する SCC の場合も強度低下の原因は水素ぜい化である<sup>1,2)</sup>。図 9 に示した高湿度中でのファセットは、低湿度中のき裂発生起点でのそれと異なり、リバーパターン状の模様がかすかに認められることから、ぜい性き裂が伝ばしたことが推測されるが、破面の方位解析が必要で断定できない。また、高湿度中で生じるき裂伝ばの加速における時効条件の影響についても、破面のファセットの特徴に時効による相違は認められないので、加速のメカニズムは一段時効と同様であると考えられる。そして強度低下の小さい二段時効材の場合、新たに析出した微細な析出物が水素のトラップサイトになり、ぜい化を起こす水素の集積が遅れ、その結果 SA-P 材よりもき裂伝ばは抑制されたものと推測される。しかし今回の研究では、多くの場合破面接触による損傷が大きく詳細な破面観察ができなかった。今後はファセットの方位解析、さらには時効条件の違いによる組織中の水素の存在形態の変化も不明であり、時効組織と破壊機構についてはさらに検討することが必要である。

#### 4 結 言

マルエージング鋼の時効組織は、時効温度が 723K 程度を境に、それより高い温度と低い温度で大きく異なる。本研究では、両温度域での析出物の共存を意図した時効処理を行い、その疲労特性への影響とそれに及ぼす湿度の影響について調べた。主な結果は以下の通りである。

(1) 二段時効により、延性と疲労破壊じん性はほとんど変化しないが、引張および疲労強度は上昇した。

(2) 高湿度により疲労強度は低下した。その主な理由は、き裂発生の早期化と発生後の短いき裂の伝ばの加速であり、き裂長さが約 100  $\mu\text{m}$  以上になるとき裂伝ばに及ぼす湿度の影響は認められない。

(3) 疲労破面には、時効条件および湿度に関係なく、破壊の起点およびその周囲には旧オーステナイト粒径程度のファセットが、そして内部になるとラス境界割れが観察された。

(4) 高湿度により、ファセットの数は増加した。このことが、高湿度中でき裂の初期伝ばが加速、従って疲労強度が低下した主な理由である。

最後に、本研究を纏める上で貴重なご討論いただいた鹿児島大学中村祐三先生、都城高専永野茂憲先生に厚く謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) G. W. Tuffnell, et al., Transactions of the ASM, **59**, 769 (1966).
- 2) R. Tewari, et al., Acta Materials, **48**, 1187 (2000).
- 3) 皮籠石紀雄, 他 4 名, 材料, **61**, 787 (2012).
- 4) 皮籠石紀雄, 他 4 名, 機論, A, **76**, 1651(2010).
- 5) 白鳥正樹, 三好好郎, 機論, A, **53**, 779(1987).
- 6) 村上敬宜, 阿部雅二郎, 機論, A, **54**, 1753(1988).
- 7) 野末章, 他 2 名, 金属誌, **50**, 1041(1986).
- 8) U.K. Viswannathan, et al., Metallurgical Transaction A, **24A**, 2429(1993).
- 9) M.R. Fine, 相変態序説 (丸善, 1968, 村上訳), 47.
- 10) J.W. Cahn and P. Haasen, Physical Metallurgy 4th Edition, Vol. 2(North-Holland, 1996), 1363.
- 11) 浅見克敏, 江村秀樹, 材料, **39**, 425(1990).
- 12) 河部義邦, 他 3 名, 鉄と鋼, **70**, 896 (1984).