

## 技術論文

## Technical Paper

# マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼の 降伏応力におよぼす析出相の影響

高橋伸幸<sup>\*1</sup>, 岡本晃彦<sup>\*2</sup>, 鈴木和哉<sup>\*3</sup>, 大沼正人<sup>\*4</sup>

## Influence of Precipitates on Yield Stress of Precipitation Hardening Martensitic Stainless Steels

Nobuyuki TAKAHASHI, Akihiko OKAMOTO, Kazuya SUZUKI  
and Masato OHNUMA

### Synopsis

Martensitic stainless steels hardened by precipitation of intermetallic compounds, such as NiAl and Ni<sub>3</sub>Ti, have high yield stress and toughness. Although the precipitation behavior and the influence of each of NiAl and Ni<sub>3</sub>Ti have been investigated in previous studies, the details of the strengthening mechanism of each precipitate were unknown.

In the present study, the morphology and volume fraction of precipitates were analyzed using TEM, SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) and SANS (Small-Angle Neutron Scattering), and the influence of precipitates characteristics on yield stress was investigated. As the result of these investigations, it was estimated that the  $\gamma_{APB}$  of Ni<sub>3</sub>Ti is larger than that of NiAl. This indicates that strengthening by Ni<sub>3</sub>Ti contributes more than that by NiAl.

## 1. 緒言

マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼は、固溶化処理にてオーステナイト単相とし、その後の冷却でマルテンサイト化後、時効処理にてマルテンサイト母相に金属間化合物を微細に析出させることを特徴とし、高い強度と靱性を持つことから、タービンプレード、航空機用部品などに用いられる<sup>1)</sup>。時効処理で析出した微細な金属間化合物相による粒子分散強化を主な強化機構として高い強度を得る鋼種であるため、析出相を構成する成分の調整ならびに時効処理条件の調整による金属間化合物の制御が、機械的特性に大きく関与する。代表的なマルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼として SUS630

(Fe-17Cr-4Ni-4Cu, 単位は mass % (以降 mass % は省略)) が挙げられ、これは微細な Cu-rich 相の析出により強化される鋼種である<sup>1)</sup>。SUS630 よりさらに高い強度を示すマルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼として、PH13-8Mo や Custom 465<sup>®\*</sup> が挙げられる。PH13-8Mo (Fe-13Cr-8Ni-2Mo-1Al) は、時効処理で球状の B2-NiAl を析出することを特徴としており、高い強度と靱性を有することで知られている。PH13-8Mo については、時効処理条件の変化が、析出相である NiAl の析出量や大きさ、機械的特性へおよぼす影響については報告されている<sup>2)~5)</sup>。一方で Custom 465<sup>®</sup> (Fe-12Cr-11Ni-1Mo-1.8Ti) は、時効処理で棒状の  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti を析出することを特徴としている<sup>6)</sup>。析出相である Ni<sub>3</sub>Ti についても NiAl

2020年10月13日 受付

\* 1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所 (Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 2 大同特殊鋼(株)星崎工場 (Hoshizaki Plant, Daido Steel Co., Ltd.)

\* 3 元 北海道大学 大学院工学院 (Former Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

\* 4 北海道大学 大学院工学研究院, 工博 (Dr. Eng., Faculty of Engineering, Hokkaido University)

と同様に、時効処理条件が変化したときの機械的特性について報告されている<sup>7)~9)</sup>。

これまで述べたように、析出相の時効析出挙動や、析出相が強度特性へ重要な影響をおよぼすことは知られているが、析出相の種類に着目し、各析出相が強度特性へどのような影響をおよぼすか比較した研究は少ない。そのため本研究では、析出相としてNiAlとNi<sub>3</sub>Tiに注目し、それぞれ強度特性、中でも構造部材において重視される降伏応力へおよぼす影響について、明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材

NiAlおよびNi<sub>3</sub>Tiをそれぞれ時効処理時に析出させることを狙いとし、Table 1に成分を記載した、Alloy 1, Alloy 2の2鋼種を設計した。なお、析出相のみの影響に着目するためAl, Ti以外のマトリクス成分はいずれの鋼種も同様とし、CなどのNiAl, Ni<sub>3</sub>Ti以外の析出相や介在物を形成するおそれのある元素は、極力低減した。いずれの供試材も真空溶解により、直径130 mmの50 kg鋼塊を作製し、1200℃にて24時間保持の均質化処理を施した後、熱間鍛造にて直径24 mmの棒形状に加工した。

組織および機械的特性を評価するため実施した、供試材の熱処理条件をFig. 1に示す。固溶化処理として950℃にて1時間保持後、水冷し、すぐに-30℃にて3時間保持のサブゼロ処理を行い、最後に420~540℃にて4時間保持後に空冷の時効処理を行った。各条件での時効処理後のサンプルにて、硬さ試験を実施した。マルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼は、工業的に靱性を確保するため、過時効状態で使用されることが多い。そのため過時効処理にあたり、降伏応力がいずれの鋼種も同等となる540℃時効処理後のサンプルにて、析出相に関する解析を実施した。解析は、透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)、X線小角散乱(SAXS: Small-Angle X-ray Scattering)測定、および中性子小角散乱(SANS: Small-Angle Neutron Scattering)測定により行った。光学顕微鏡での組織観察、残留オーステナイト測定、引張試験に関しては、540℃時効処理後に加えサブゼロ処理まま状態においても実施した。

Table 1. Chemical composition of experimental alloys (mass%).

Alloy	C	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Fe
Alloy 1 (1.2Al)	0.001	8.4	12.5	2.2	1.2	<0.01	Bal.
Alloy 2 (1.2Ti)	0.001	8.4	12.5	2.2	<0.01	1.2	Bal.

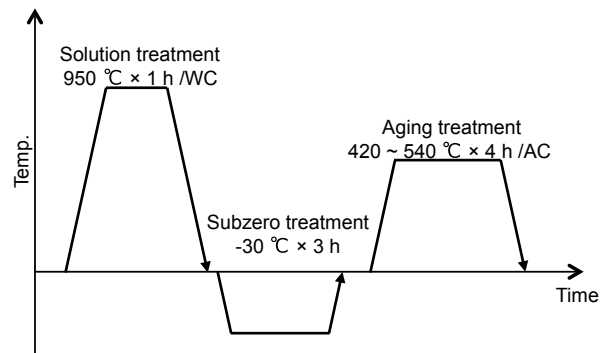


Fig. 1. Schematic diagram of heat treatment.

### 2. 2 試験方法

光学顕微鏡による組織観察は、ピクリン酸-塩酸-水の混合液により試料表面を腐食したサンプルにて実施し、鍛伸方向を上下方向となるよう撮影した。残留オーステナイト量の定量にはXRD(X-Ray Diffraction)にて、フェライト相の(200), (211), オーステナイト相の(200), (220), (311)の5面6組での解析を行い、その平均値を用いた。TEM観察には電解放出型透過電子顕微鏡: HF-2000(株日立製作所製)を用いた。サンプルは電解研磨にて薄膜状とし、観察時の加速電圧は200 kVとした。SAXS測定は、30 μm以下に機械研磨をした薄膜状サンプルにて、卓上型Mo-Kα線源装置を用い測定した。SANS測定は、厚さ2 mmの板状サンプルを切り出し、北海道大学所有のLINAC小型SANS装置'iANS'を用いた<sup>10)</sup>。いずれも解析には式(1)を用い、測定データとのフィッティングを実施した。

$$I(q) = N\Delta\rho^2 \int_0^\infty V^2(r)f(r)F^2(q, r)dr \quad (1)$$

ここで、 $I(q)$ は散乱強度( $q = 4\pi\sin\theta / \lambda$ ,  $\lambda$ は波長)、 $N$ は析出相の数密度、 $\Delta\rho$ は散乱長密度差、 $V(r)$ は1個あたりの粒子の体積、 $f(r)$ はサイズ分布関数、 $F(q, r)$ は形状因子であり、本研究では $f(r)$ は対数正規分布を使用した。なお、照射線であるX線および中性子線の各元素に対する散乱長の違いを考慮し、Alloy 1に対してはSAXS測定、Alloy 2に対してはSANS測定を実施した。Alloy 1に対するSAXS測定では、析出相であるNiAl中にマトリクス相の主成分であるFeよりも原子番号の小さいAlを含むため、 $\Delta\rho^2$ が大きくなる。一方でAlloy 2に対するSANS測定では、析出相であるNi<sub>3</sub>Ti中に中性子線に対し負の散乱長を有するTiを含むため、 $\Delta\rho^2$ が大きくなる。各鋼種

に対し、それぞれ  $\Delta\rho^2$ が大きくなるような、より統計精度の高い測定手法を選定した。また  $F(q, r)$ は TEM観察の結果をもとに、Alloy 1に対しては球状粒子、Alloy 2に対しては棒状粒子の形状因子を用いている<sup>11)</sup>。硬さ試験はロックウェル C法を用い、JIS Z 2245に準拠して実施した。引張試験は ASTM A370-11に準拠し、試験部直径  $\Phi$  6.25 mm、標点間距離 G. L. = 32 mmの試験片を用い、室温にて評価した。なお、ここで測定した 0.2%耐力は、Alloy 1および Alloy 2の降伏応力として扱う。

### 3. 結果

Fig. 2 にサブゼロ処理ままおよび 540 °C 時効処理材の光学顕微鏡による組織観察結果と残留オーステナイト量を示す。組織観察の結果、ほぼ全面においてマルテンサイト組織を呈することが確認され、 $\delta$ -フェライト組織はいずれの鋼種においても認められなかった。またいずれの鋼種、熱処理状態においても残留オーステナイト量は 2% 以下と非常に少なく、降伏応力への影響は無視できる<sup>5)</sup>。

540 °C 時効処理材について、TEM 観察結果を Fig. 3 に示す。各析出相は Fig. 3 中に矢印で指し示した。Alloy 1 では球状で直径が 5 nm 程度の B2-NiAl、Alloy 2 では棒状で 5 nm × 25 nm 程度の  $\eta$ -Ni<sub>3</sub>Ti が認められ、これらの析出相はいずれも粒内および旧オーステナイト粒界に均一に分散していた。析出相の定量化のため行った SAXS および SANS 測定の結果、およびそれらのフィッティング曲線を Fig. 4 に示す。Table 2 に、各フィッティング曲線より得られた、析出相の累積体積分率  $V_v$ 、

	Alloy 1 (1.2Al)	Alloy 2 (1.2Ti)
As subzero treated	Volume fraction of retained $\gamma$ : 0 %	Volume fraction of retained $\gamma$ : 0 %
After aging treatment at 540 °C	Volume fraction of retained $\gamma$ : 0 %	Volume fraction of retained $\gamma$ : 1.4 %

100  $\mu$ m

Fig. 2. Microstructures and retained  $\gamma$  fraction of each alloy as subzero treated and after aging treatment at 540 °C for 4 h.

析出相の平均粒子径（球相当直径） $d$ を示す。

Fig. 5 に硬さ測定の結果を示す。いずれの鋼種も時効温度の上昇とともに硬さは上昇し、510 °C 時効処理材にて硬さの最大値を示す。Alloy 2 は Alloy 1 より 450 ~ 510 °C 時効処理材では硬さが高く、過時効の 540 °C では同等になる。工業的には靱性に優れる過時効にて使用される場合が多いため、いずれの鋼種も過時効である 540 °C 時効処理材にて、引張試験を実施し 0.2% 耐力を測定した。Fig. 6 にサブゼロ処理ままおよび 540 °C 時効処理材の引張試験結果を示す。Alloy 1 および Alloy 2 の 0.2% 耐力は、サブゼロ処理ままではそれぞれ 818 MPa, 819 MPa とおおむね同程度となった。また 540 °C 時効処理材ではそれぞれ 1391 MPa, 1387 MPa と、こちらもおおむね同程度となった。

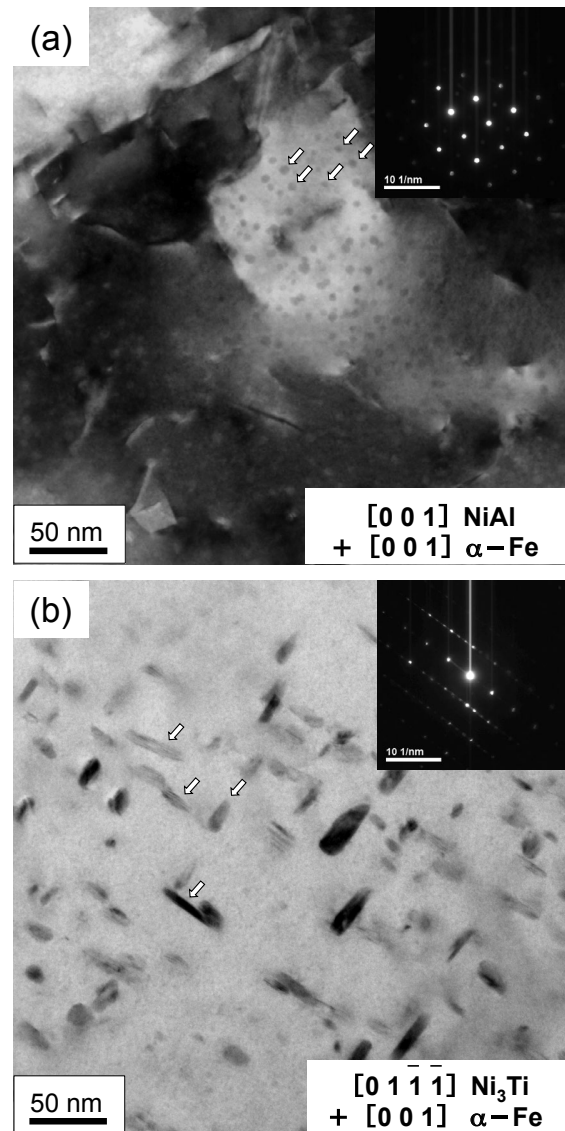


Fig. 3. Bright field TEM images of experimental alloys. (a) Alloy 1 and (b) Alloy 2 after aging treatment at 540 °C for 4 h.

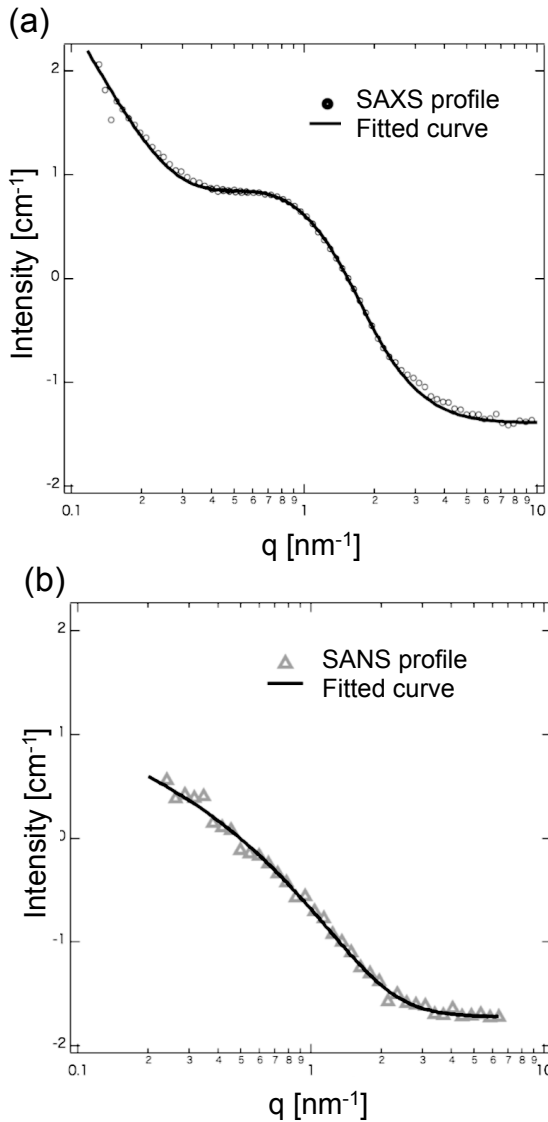


Fig. 4. (a) SAXS profile and fitted curve from Alloy 1 and (b) SANS profile and fitted curve from Alloy 2 after aging treatment at 540 °C for 4 h.

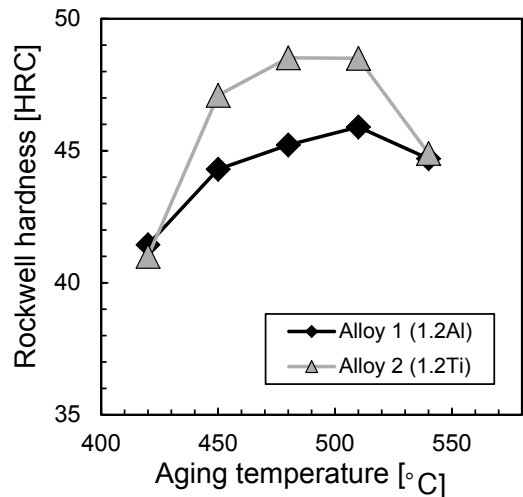


Fig. 5. Rockwell hardness of experimental alloys after aging treatment from 420 to 540 °C for 4 h.

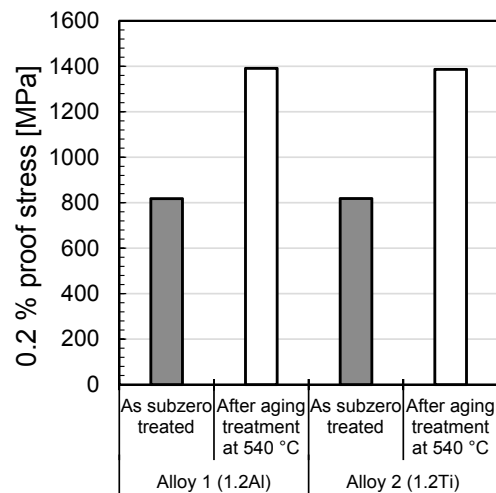


Fig. 6. Results of 0.2 % proof stress of experimental alloys as subzero treated and after aging treatment at 540 °C for 4 h.

## 4. 考 察

サブゼロ処理ままでの降伏応力には、固溶元素による固溶強化、マルテンサイト変態時に導入された転位による転位強化、マルテンサイト下部組織による結晶粒微細化強化などが影響すると考えられる。時効処理後に関しては、サブゼロ処理ままに加え、析出相による粒子分散強化の影響も考慮した、式 (2) の関係が成り立つと考える<sup>5)</sup>。

Table 2. Results of microstructural characterization of precipitations obtained by SAXS and SANS analysis.

Alloy	Precipitation	Measuring method	Volume fraction: V [%]	Average particle size: d [nm]
Alloy 1 (1.2Al)	NiAl	SAXS	2.34	4.5
Alloy 2 (1.2Ti)	Ni <sub>3</sub> Ti	SANS	1.03	6.1

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + \Delta\tau \quad (2)$$

ここで  $\sigma_{ys}$  は時効処理後の降伏応力、 $\sigma_0$  はサブゼロ処理ままでの降伏応力、 $\Delta\tau$  は析出相の粒子分散強化による降伏応力の強化量である。Fig. 5 に示した結果から析出相の粒子分散強化による強化量の実測値  $\Delta\tau_{exp.}$  を計算すると Alloy 1 および Alloy 2 でそれぞれ 573 MPa、568 MPa とおおむね同程度と見積られる。

粒子分散強化のメカニズムを細分化すると、切断機構とバイパス機構の2種類が提唱されている。一般に、粒子の大きさにより適用されるモデルが異なり、臨界粒子径より大きい粒子にはバイパス機構、小さい粒子には切断機構が支配的となることが知られている<sup>12)</sup>。臨界粒子径の見積りに関しては、NiAl については 13.6 nm 程度<sup>5)</sup> や、7.6 nm 程度<sup>4)</sup> と報告されている。一方、Ni<sub>3</sub>Ti については 7.4 nm と報告<sup>7)</sup> されている。Alloy 1 における NiAl の平均粒子径は 4.5 nm、Alloy 2 における Ni<sub>3</sub>Ti の 6.1 nm であり、いずれも先に述べた種々の臨界粒子径以下の大きさであるため、供試材では切断機構が支配的となると推測される。SAXS あるいは SANS 測定での析出相の定量値を元に、切断機構による計算強化量  $\Delta\tau_{calc.}$  を、規則格子効果を想定した式 (3)<sup>13)</sup> を用い計算した。

$$\Delta\tau_{calc.} = M \left( \frac{\gamma_{APB}^{3/2}}{b} \right) \left( \frac{2dV}{\pi\Gamma} \right)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、テイラー因子を M (M=3)、バーガースペクトルを b (b = 0.248 nm)、転位の線張力を  $\Gamma$  とし、析出相の逆位相境界エネルギー、平均粒子径および体積分率をそれぞれ  $\gamma_{APB}$ 、d および V とした。転位の線張力は、剛性率 G (G = 78 × 10<sup>9</sup> Pa) を用い  $\Gamma = Gb^2/2$  で計算した。

式 (3) から  $\Delta\tau_{calc.} \propto (\gamma_{APB})^{3/2} (dV)^{1/2}$  の関係が明らかのため、 $\gamma_{APB}$ 、d および V の向上が強化量の向上に効果があることがわかる。そこで、Alloy 1 および Alloy 2 についてそれぞれ Table 2 に記載した d および V の値を用

い  $\Delta\tau_{calc.}$  を計算した。ここで  $\gamma_{APB}$  がいずれの鋼種も同等と仮定した場合、Alloy 1 の  $\Delta\tau_{calc.}$  は Alloy 2 の約 1.3 倍と見積られるが、一方で実測値より導出した  $\Delta\tau_{exp.}$  はいずれの鋼種も同程度であり、上記の計算結果との乖離が認められた。よって、いずれの鋼種も  $\gamma_{APB}$  の影響を考慮する必要があると考えられる。またこの結果から、Alloy 1 に析出した NiAl より Alloy 2 に析出した Ni<sub>3</sub>Ti の方が  $\gamma_{APB}$  が大きい可能性が示唆される。Fe 基マルテンサイト系合金中の NiAl の  $\gamma_{APB}$  に関しては、 $\gamma_{APB}$  を 0.5 J/m<sup>2</sup> とし  $\Delta\tau$  を計算し実測値と良い一致を得た報告<sup>4)</sup> や、一方で  $\gamma_{APB}$  を 0.256 J/m<sup>2</sup> とし良い一致を得た報告<sup>5)</sup> などもあり、種々の報告の間で差異が認められる。また Fe 基マルテンサイト系合金中に析出した Ni<sub>3</sub>Ti の  $\gamma_{APB}$  に関しては、 $\gamma_{APB}$  を 0.48 J/m<sup>2</sup> とし  $\Delta\tau$  を計算した報告<sup>7)</sup> や、 $\gamma_{APB}$  を 0.516 J/m<sup>2</sup> とし  $\Delta\tau$  を計算した報告<sup>10)</sup> などがあるものの、NiAl と同様に種々の報告の間で差異が認められる。単結晶の NiAl について  $\gamma_{APB}$  の調査を実施した報告<sup>14)</sup> はあるものの、今回のような Fe 基合金中に NiAl が析出する場合は NiAl 中への Fe の固溶が考えられ、Fe の固溶量に従い  $\gamma_{APB}$  が変化することが予想されると報告されている<sup>4)</sup>。Ni<sub>3</sub>Ti においても同様に、Fe やその他の固溶元素の影響が考えられる。この固溶元素が、種々の報告で  $\gamma_{APB}$  に差異が認められた原因である可能性が考えられる。

そこで本研究では、 $\Delta\tau_{exp.}$  を元に NiAl および Ni<sub>3</sub>Ti の  $\gamma_{APB}$  の推定を行った。推定には式 (3) を用い、 $\Delta\tau_{calc.} = \Delta\tau_{exp.}$  となるよう  $\gamma_{APB}$  に任意の値を合わせこむことで実施した。ここで、d および V は SAXS あるいは SANS 測定で定量化した値を用いた。計算結果を Table. 3 に示す。また、過去の報告<sup>4), 5), 7), 9)</sup> で強化量の計算に用いられた  $\gamma_{APB}$  と、本研究で定量化した d および V をそれぞれ用いて計算した  $\Delta\tau_{calc.}$  の結果も合わせて、Table 3 に示す。Alloy 2 に析出した Ni<sub>3</sub>Ti に関しては、今回見積られた  $\gamma_{APB}$  は先例<sup>7), 9)</sup> と比較的良好一致が認められた。

Table 3. Calculation results of  $\Delta\tau_{calc.}$  by various  $\gamma_{APB}$ .

Material	Precipitation	$\gamma_{APB}$ [J/m <sup>2</sup> ]	Reference for $\gamma_{APB}$	$\Delta\tau_{calc.}$ [MPa]	$\Delta\tau_{exp.}$ [MPa]
Alloy 1 (1.2Al)	NiAl	0.5	4)	735	573
		0.256	5)	269	
		<b>0.42</b>	<b>Our approach</b>	573 (Fitted to $\Delta\tau_{exp.}$ )	
Alloy 2 (1.2Ti)	Ni <sub>3</sub> Ti	0.48	7)	541	568
		0.516	9)	603	
		<b>0.50</b>	<b>Our approach</b>	(Fitted to $\Delta\tau_{exp.}$ )	

一方で Alloy 1 に析出した NiAl に関しては、今回見積られた  $\gamma_{APB}$  は先例<sup>4), 5)</sup> とはやや乖離があるものの、NiAl の  $\gamma_{APB}$  は  $0.2 \sim 0.75 \text{ J/m}^2$  と見積られる<sup>15)</sup> ため、おおむね妥当な値であると考えられる。先述の通り、 $\gamma_{APB}$  は各析出物中に固溶した Fe やその他元素の量および種類の違いにより異なることが考えられ、これがここで認められた先例との差異の要因と考えられる。析出相への各元素の固溶量および種類は、マトリクス成分や時効処理条件が影響すると考えられ、これらが  $\gamma_{APB}$  および強化量に影響を与える可能性が示唆された。

切断機構が働くような析出相の場合、粒子分散強化による降伏応力向上の指針として、析出相の体積分率や平均粒子径の増加に加え、 $\gamma_{APB}$  が大きくなるような析出相、マトリクス成分および時効処理条件を選定することが重要であると考えられる。

## 5. 結 言

NiAl および Ni<sub>3</sub>Ti をそれぞれ析出させることを狙いとして設計したマルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼において、以下の知見を得た。

- (1) Alloy 1 の 540 °C 時効処理材では、TEM 観察より球状の NiAl のみが認められた。NiAl は SAXS 測定による解析から、体積分率 (V) 2.34 %、平均粒子径 ( $d$ ) 4.5 nm であることが明らかとなった。一方で Alloy 2 の 540 °C 時効処理材では、TEM 観察より棒状の Ni<sub>3</sub>Ti のみが認められた。Ni<sub>3</sub>Ti は SANS 測定による解析から、体積分率 (V) 1.03 %、平均粒子径 (球相当直径,  $d$ ) 6.1 nm であることが明らかとなった。
- (2) Alloy 2 は Alloy 1 より 450~510 °C 時効処理材では硬さが高く、過時効の 540 °C では同程度となった。降伏応力はいずれの鋼種においても、サブゼロ処理ままでは約 820 MPa、540 °C 時効処理材では約 1390 MPa となった。
- (3) いずれの鋼種の 540 °C 時効処理材においても切断機構による降伏応力の向上が考えられ、降伏応力の強化量の実測値 ( $\Delta\tau_{exp}$ ) から、NiAl と比べ Ni<sub>3</sub>Ti の方が逆位相境界エネルギー ( $\gamma_{APB}$ ) が大きいことが推測された。このことから体積分率あたりまたは平均粒子径あたりでの強化量は NiAl に比べ Ni<sub>3</sub>Ti の方が大きくなることを示唆された。

※ Custom 465<sup>®</sup> は Carpenter Technology Corporation の子会社である CRS Holdings Inc. の登録商標です。

(文 献)

- 1) ステンレス協会 編: ステンレス鋼便覧 第3版, 1995, 640.
- 2) 高林宏之, 岡本晃彦: 電気製鋼, 86(2015), 1, 5.
- 3) D. H. Ping, M. Ohnuma, Y. Hirakawa, Y. Kadoya and K. Hono: Mater. Sci. Eng., A 394(2005), 285.
- 4) E. Povoden-Karadeniz and E. Kozeschnik: ISIJ Int., 52(2012), 4, 610.
- 5) R. Schnitzer, S. Zinner and H. Leitner: Scr. Mater., 62(2010), 286.
- 6) L. Wanga, C. Dong, J. Yao, Z. Dai, C. Man, Y. Yin, K. Xiao and X. Li: Corros. Sci., 154(2019), 178.
- 7) K. Li, B. Yu, R. D. K. Misra, G. Han, S. Liu and C. J. Shang: Mater. Sci. Eng., A 715(2018), 174.
- 8) K. Li, L. Wei, B. An, B. Yu and R. D. K. Misra: Mater. Sci. Eng., A 739(2019), 445.
- 9) M. Niu, G. Zhou, W. Wang, M. B. Shahzad, Y. Shan and K. Yang: Acta Mater., 179(2019), 296.
- 10) T. Ishida, M. Ohnuma, B. S. Seong and M. Furusaka: ISIJ Int., 57(2017), 1831
- 11) 宝野和博, 弘津禎彦 編: 金属ナノ組織解析法, アグネ技術センター, 2006, 297(「X線・中性子小角散乱(担当: 大沼正人)」)
- 12) 古原忠: 山陽特殊製鋼技報, 21(2014), 1, 2.
- 13) T. Gradman: Mater. Sci. Technol., 15(1999), 30.
- 14) P. Veysiere and R. Noebe: Philos. Mag. A, 65(1992), 1.
- 15) C. L. Fu and M. H. Yoo: Proc. of 4th High Temperature Ordered Intermetallic Alloys Symp., Vol. 213(1991), 667.



高橋伸幸



岡本晃彦



鈴木和哉



大沼正人