

## 論 文

UDC 669.15'24'26'782-194 : 669.14.018.8 : 669.14-426.2 : 621.778.1 : 539.389 : 621.785.783 : 620.194.2

2相混合組織をもつ高珪素ステンレス鋼線の  
加工硬化挙動とその他の諸特性について\*

西村 強\*\*・若宮辰也\*\*・林田 博\*\*・山岡幸男\*\*

The Work Hardening Behavior and Some Other Properties of  
High Silicon Two-Phase Stainless Steel Wires.

Tsuyoshi NISHIMURA, Tatsuya WAKAMIYA, Hiroshi HAYASHIDA, and Yukio YAMAOKA

## Synopsis:

Two-phase stainless steel wires composed of austenite and ferrite were studied on their mechanical properties, stress corrosion cracking behavior and corrosion resistance against chloride or acidic solutions. The volume fraction of ferrite in the alloys used is 50 percent.

The main results obtained are as follows:

- (1) At low reductions of cold drawing, the yield strength of two-phase stainless steel wires increases with increasing cold reduction with the same work hardening rate as that of single-phase austenitic stainless steel wires. After heavy cold drawing, the work hardening rate of two-phase alloys becomes an intermediate value of those of austenitic and ferritic stainless steels. This may be attributable to preferred strain concentration in the austenite with small reductions by drawing and a distribution of strain equal in the austenite and ferrite phases after heavy drawing.
- (2) A good combination of the tensile strength and reduction of area is obtained by aging between 300°C and 500°C after heavy drawing. The strengthening after aging at 500°C may be due to the  $(Fe,Cr)_{23}C_6$  carbide precipitated in the austenite and ferrite phases.
- (3) The resistance against stress corrosion cracking of 20Cr-10Ni-4Si steel drawn is better than that of SUS 316 austenitic stainless steel wire.
- (4) The pitting and chemical corrosion resistances against chloride or acidic solutions are also excellent. This may be attributed to high silicon contents of the steels.

(Received July 7, 1973)

## 1. 緒 言

以前から硬質粒子を含む 2 相合金については、OROWAN<sup>1)</sup>、PLATEAU<sup>2)</sup> らをはじめとする多くの研究者によつて理論的検討が加えられてきたが、母相、第 2 相ともに延性に富んだ 2 相合金については積極的な研究が行なわれていないといつても過言ではなかつた。しかしながら、最近、microduplex 組織をもつ 2 相ステンレス鋼<sup>3)</sup>、耐応力腐食割れ用 2 相ステンレス鋼<sup>4)5)</sup> や高強靱 2 相ステンレス鋼<sup>6)</sup> の特異な挙動が注目されるようになり、2 相組織に関するシンポジウムも開催され、基礎的な研究発表も行なわれて<sup>7)8)9)</sup>、2 相組織が鋼の強靱化や耐孔食、耐応力腐食割れの分野で有用性を発揮しつつある。

そこで著者らは、高 Si を含む 2 相ステンレス鋼線の諸特性を明らかにすることを目的として、主として伸線

加工材について、加工硬化特性、時効硬化挙動、耐応力腐食割れ特性や耐食性を研究した。

## 2. 供 試 材

実験に用いた材料の化学成分を Table 1 に示す。2 相ステンレス鋼線は A, a, B, b の 4 種類で、この鋼種の特徴は Si を 4~4.5% 含み、組織的にはフェライトとオーステナイト (以下  $\alpha$  および  $\gamma$  という) で構成されていることである。Table 1 には平山の式<sup>10)</sup>と ANGEL の式<sup>11)</sup> より計算した Ni 当量,  $Md_{30}$  の値も示した。ここで、 $Md_{30}$  とは 0.3 の引張真歪をあたえたとき、50% のマルテンサイトを発生する温度を示してお

\* 昭和48年4月本会講演大会にて発表

昭和48年7月7日受付

\*\* 神鋼鋼線工業(株)

Table 1. Chemical Composition,  $Ni_{eq}$ , and  $Md_{30}$  of alloys used.

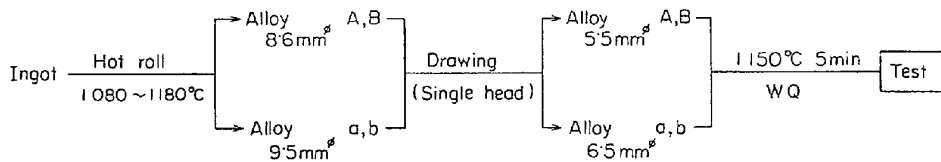
Alloy	Nominal Composition	Rod Dia. (mm)	Chemical Composition (wt%)							$Ni_{eq}^*$ (%)	$Md_{30}^{**}$ (°C)
			C	Si	Mn	Ni	Cr	$M_0$	Cu		
A	16Cr-7Ni-4.5Si	8.6	0.029	4.50	1.89	6.78	16.05	0.24	0.68	21.36	53.08
a	16Cr-5Ni-4Si	9.5	0.04	4.14	2.10	5.46	16.30	1.00	1.11	21.18	46.70
B	20Cr-10Ni-4Si	8.6	0.029	4.27	1.18	10.44	19.75	0.31	0.74	26.70	-24.28
b	21Cr-9Ni-4Si	9.5	0.06	3.98	1.56	8.72	20.57	0.88	1.04	26.84	-44.90
304	18Cr-8Ni	5.5	0.05 ~0.06	0.41 ~0.52	0.91 ~1.59	8.25 ~10.40	18.31 ~18.95	—	—	21.9 ~25.1	44.6 ~13.5
316	18Cr-12Ni-2.5 $M_0$	5.5	0.05	0.44 ~0.48	1.63 ~1.75	12.87 ~12.99	16.78 ~16.86	2.37 ~2.49	—	≈29.0	≈-27.0

\* Niequivalent (Hirayama)<sup>10)</sup>

$$Ni_{eq} = Ni + 0.65Cr + 0.98Mo + 1.05Mn + 0.35Si + 12.6C \quad (\%)$$

\*\*  $Md_{30}$  (Angel)<sup>11)</sup>

$$Md_{30} = 413 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 9.5Ni - 18.5M_0 \quad (^\circ C)$$



り、 $Md_{30}$  の値が低温であるほど  $\gamma$  は安定であることを意味している。Ni 当量や  $Md_{30}$  の値より考えると 2 相組織中の  $\gamma$  の安定度は A と a および B と b はほぼ同程度で、A, a は B, b より  $\gamma$  は不安定である。比較材として用いた SUS 304, 316  $\gamma$  系ステンレス鋼線は規格内の種々の成分のものを用いたので Ni 当量や  $Md_{30}$  にやや幅があるが、2 相合金中の  $\gamma$  の安定度と比較すると A, a のグループは 304 に近く、B, b のグループは 316 に近いようである。比較材としては、他に  $\alpha$  系ステンレス鋼線として SUS 430,  $\gamma$  系としては 19Cr-25Ni-5 $M_0$  鋼線を用いたが、具体的な化学成分については実験結果の中で示す。

2 相ステンレス鋼線は、Table 1 に製造方法を示すように、高周波大気溶解ののち、熱間圧延と冷間伸線によって、A, B は 5.5 mm  $\phi$ 、a, b は 6.5 mm  $\phi$  の線材とし、工業用光輝焼鈍炉を用いて 1150°C 5 min 加熱後急冷して種々の実験に供した。なお比較材のうち、 $\gamma$  系ステンレス鋼線については実験に供する前の最終熱処理条件は 2 相ステンレス鋼線と同様であるが、 $\alpha$  系については 780°C 2 hr 加熱後徐冷とした。

### 3. 実験方法

実験材料の組織観察や機械的性質の測定などは次のような方法によって行なった。

X 線マイクロアナライザは加速電圧 30KV で各元素の特性 X 線強度を求めた。引張試験にはインストロン型またはアムスラー型引張試験機を用いた。標点距離は 200 mm で、インストロン型試験機の場合の初歪速度は  $4.2 \times 10^{-4}/\text{sec}$  である。電子顕微鏡観察は加速電圧 100 KV で、燐酸と硫酸の混合液で電解研磨によって作成した薄膜試料について行なった。X 線回折は  $C_{0K\alpha}$  を用いて電圧 30KV, 走査速度  $1^\circ/\text{min}$  で  $\gamma$  と  $\alpha$  の積分強度を求め、 $\alpha$  量を定量した。定量に用いた回折ピークは  $(111)_\gamma - (110)_\alpha$  と  $(200)_\gamma - (110)_\alpha$  で、両方のピークより求めた値の平均値で示した。さらに、2 高 Si 相ステンレ

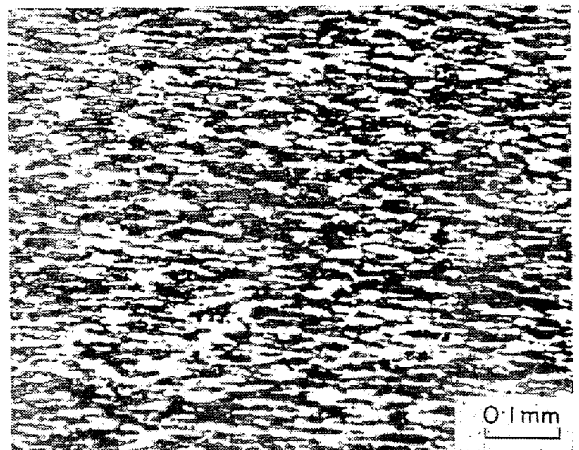


Photo. 1. Typical microstructure of alloy b used for various tests. Ferricyanide aq. etched.

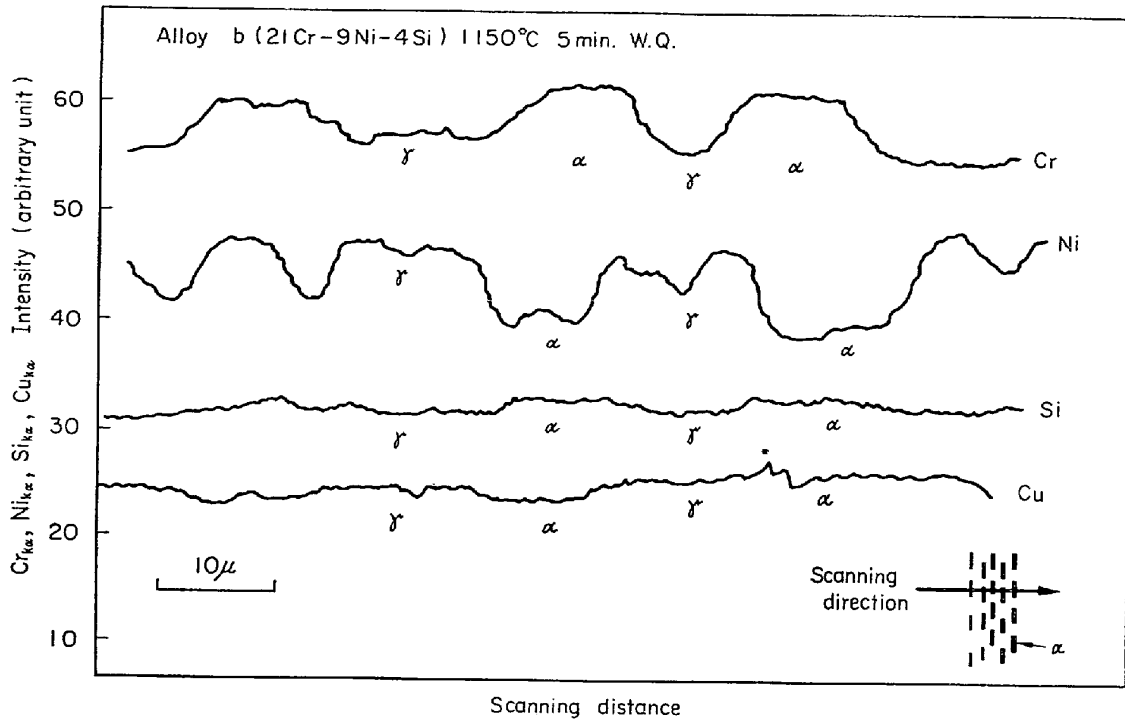


Fig. 1. Distribution of alloying elements in austenite and ferrite of a two-phase stainless steel (alloy b)

ス鋼線の耐熱性を調べるために、空气中で 900°C に加熱し酸化増量を求めた。このときの試験片は長さ 10 cm で、表面は No. 1 ペーパーで研磨のち、トリクレンで脱脂した。応力腐食割れ試験はレバー負荷方式の装置を用いて、42% MgCl<sub>2</sub> 沸騰状態で行ない破断までの時間を求めた。その他の実験としては、10% 塩化第 2 鉄溶液、人工海水、5% 硫酸で腐食試験を行ない、2.5% 硝酸と 2.5% 塩酸の混合液中でも若干の試験を行なった。

4. 実験結果

Photo. 1 に鋼種 b を赤血塩溶液 (赤血塩 30g, 苛性カリ 30g, 水 60cc) でエッチングしたときの組織を代表として示す。黒は α, 白は γ で、α と γ とがおよそ 20~30 μ の間隔で細かく分布した 2 相混合組織で、α の体積率は約 50% である。この組織は 1150°C 以下では長時間加熱してもほとんど結晶粒は粗大化しないことより考えて、2 相組織は微細粒を得るための有効な方法といえる<sup>7)</sup>。なお、赤血塩溶液によつて α のみが黒く着色されることについては、α および γ 単相ステンレス鋼線をエッチングすることにより確認済みである。他の 2 相ステンレス鋼線についての組織は Photo. 1 と同様である。

Fig. 1 は Photo. 1 の組織について、α と γ 中の各元素の濃度分布を調べたもので、すでに種々報告され

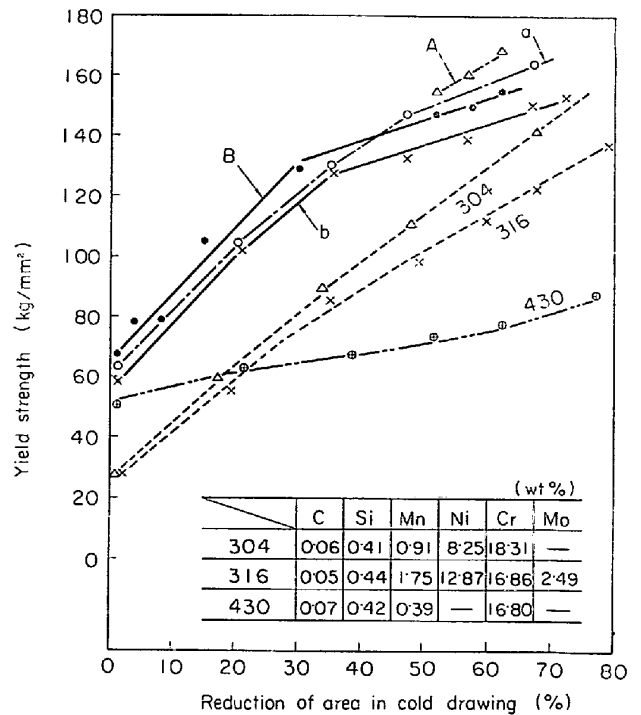


Fig. 2. Effect of cold drawing on the yield strength of two-phase and single phase stainless steels. Two-phase (austenite+ferrite) steels: A, a, B, b. Single phase steels: 304, 316 (austenite), 430 (ferrite).

Table 2. Work hardening rate per unit reduction of area in cold drawing ( $\text{kg}/\text{mm}^2(\%)^{-1}$ )

Alloy	Nominal Composition	0~30% Drawing	45~75% Drawing
A	16Cr-7Ni-4.5Si	—	1.25
a	16Cr-5Ni-4Si	1.96	0.86
B	20Cr-10Ni-4Si	2.23	0.66
b	21Cr-9Ni-4Si	2.00	0.67
304	18Cr-8Ni	1.90	1.58
316	17Cr-13Ni-2.5Mo	1.72	1.27
430	17Cr	0.46	0.49

ているように<sup>12)13)</sup>,  $\alpha$  中には Cr, Si が,  $\gamma$  中には Ni, Cu が濃化している。したがって, Table 1 で計算した 2相ステンレス鋼線の  $\gamma$  の Ni 当量や  $\text{Md}_{30}$  は正確な値ではなく, およその目安をあたえる程度のものである。

ところで, Fe より原子半径の小さな Si が固溶することによる鉄合金の降伏強さの増加は, Fe-Ni-Cr 系オーステナイトステンレス鋼ではかなり小さいが,  $\alpha$  中では著しく高くなることが知られており<sup>14)15)</sup>, このことから考えると, 本実験で用いた 2相ステンレス鋼線の  $\alpha$  と  $\gamma$  の降伏応力の比 (以下 C 値という) はかなり大きい値をとるであろうと推定される。本研究では, このように降伏強さにかなりの差がある 2相が 50% づつ混合した状態で, 主として伸線加工硬化性や機械的性質がどのよ

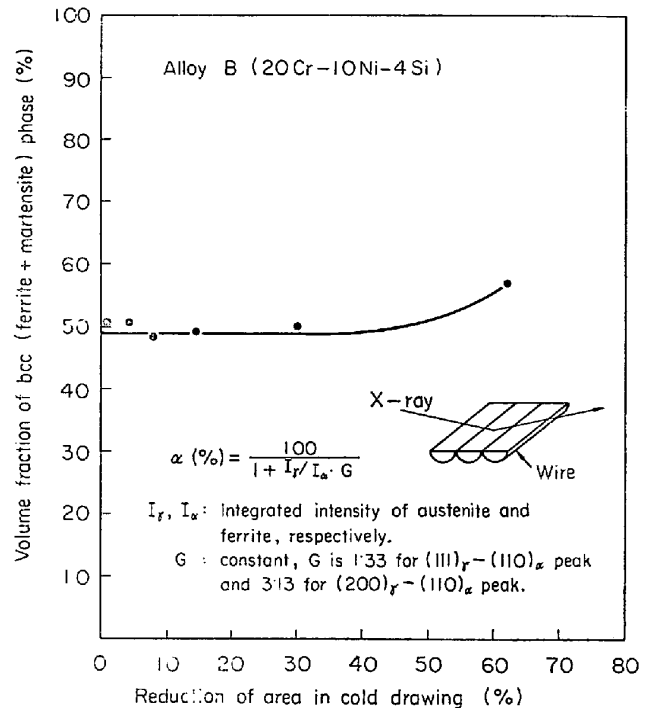


Fig. 3. Change of volume fraction of bcc (ferrite + martensite) phase after cold drawing.

うな変化を示すかを研究したものである。

#### 4.1 伸線加工硬化挙動

Fig. 2 は伸線加工による降伏強さの変化を示したもので, 図中には比較材として用いた  $\gamma$  系および  $\alpha$  系ステンレス鋼線の化学成分と降伏強さの変化も示してある。2相と単相ステンレス鋼線の比較より, 2相合金は伸線

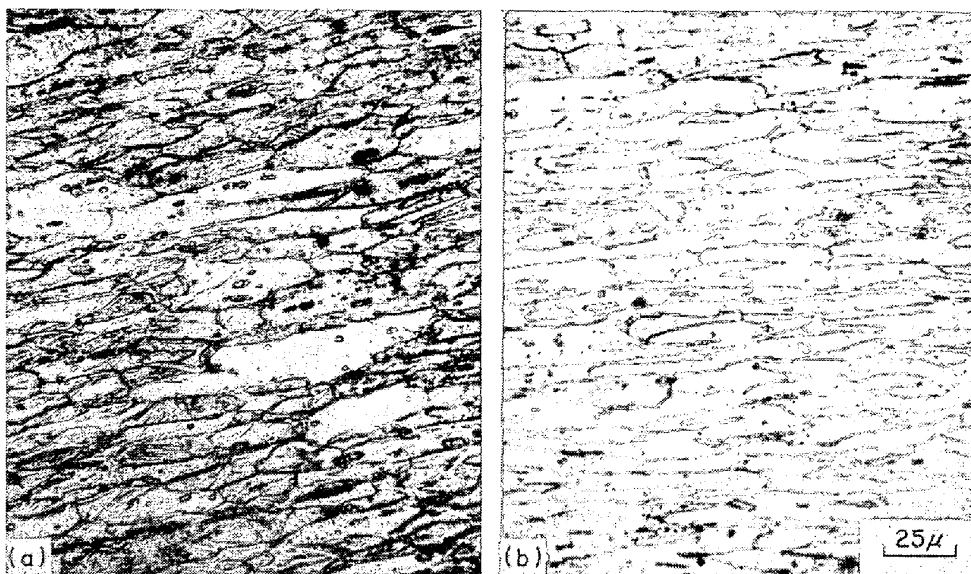


Photo. 2. Microstructures of two-phase alloys after drawing.  
 (a) deformed 47% (alloy a), (b) deformed 57% (alloy b).  
 Aqua regia etched.

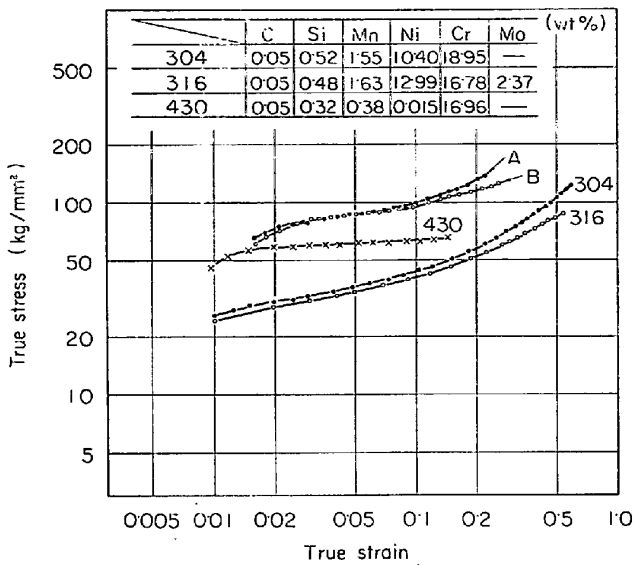


Fig. 4. True stress-true strain curves of two-phase and single phase stainless steels annealed at 1150°C. A and B are two-phase stainless steels. 304 and 316 are austenitic, and 430 is ferritic single phase stainless steels.  
A: 16Cr-7Ni-4.5Si. B: 20Cr-10Ni-4Si.

加工率 30~40% まではほぼ  $\gamma$  系ステンレス鋼線の硬化率と等しい硬化率で降伏強さが上昇し、加工が 40~45% をすぎると硬化率が小さくなり、 $\gamma$  系と  $\alpha$  系の間値を示すようになる。このような硬化率の変化を数値的に確かめると Table 2 に示すとおりで、2 相合金は伸線加工の初期では  $\gamma$  系単相合金の加工硬化率に近く、伸線加工の後期では  $\gamma$  系と  $\alpha$  系単相合金の間値を示していることが認められる。また、2 相合金相互の比較より、伸線後期では  $\gamma$  の不安定な鋼種の A, a の方が B, b よりも高い硬化率を示していることが知られる。このことは、伸線後期の加工硬化挙動が加工誘発マルテンサイト変態の難易と関係があることを示している。そこで、 $\gamma$  が安定で伸線加工が進むと加工硬化が著しく鈍くなる鋼種 B について、X 線回折を行ない  $\alpha$  量の変化を調べてみた。

Fig. 3 は  $\alpha$  量 (フェライト+マルテンサイ量) を伸線加工率に対して示したもので、Photo. 1 の組織と同様に X 線的にも約 50% の  $\alpha$  からなっていることがわかり、伸線加工の初期では  $\gamma$  が安定なため  $\alpha'$  マルテンサイトの発生は認められない。さらに、62% の伸線加工を行なっても  $\alpha'$  マルテンサイトは約 8% 程度で少ない。これに反して、 $\gamma$  が不安定な鋼種 a は Photo. 2 に示すように、すじ状の組織が多数見られ、マルテンサイトが多数発生していると考えられる。したがって、硬化率に折点が現われた後の硬化率が鋼種 A, a の方が B, b

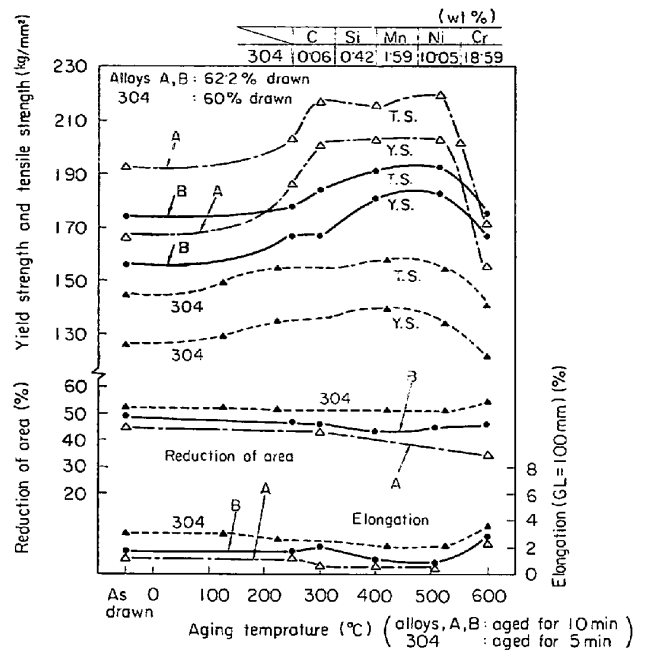


Fig. 5. Age hardening behavior of alloy A, B and 304 aged at various temperatures.  
A: 16Cr-7Ni-4.5Si. B: 20Cr-10Ni-4Si.

より大きいのはマルテンサイトの発生量が多いためと考えられる。なお、Fig. 3 に示すように、X 線回折において、線軸と平行な断面に X 線をあてたが、 $\alpha$  の定量におよぼす繊維組織の影響はとくに考慮しなかつた。

つぎに、高 Si 2 相ステンレス鋼線の加工硬化挙動を調べるため、インストロン型引張試験機により単純引張試験を行ない真応力-真歪曲線を求めた。

Fig. 4 は 2 相、単相いずれも焼鈍材についての結果であるが、よく知られているように、SUS 304, 316  $\gamma$  系ステンレス鋼線は引張歪の増加とともにマルテンサイト変態が起こるため、刻々値が変化しているが、引張変形中に変態の起こらない SUS 430  $\alpha$  系ステンレス鋼線は  $n$  乗硬化式にしたがつている。2 相合金 A, B の変形挙動を見ると、降伏以後から真歪が 0.1 まではほぼ  $\gamma$  系単相ステンレス鋼線の加工硬化率を示すが、真歪 0.1 を越えると硬化率が異なり、その値は 430 より大きい、304, 316 より小さく、すでに述べた Fig. 2 と同様の傾向を示している。

このように、本研究で用いた 2 相ステンレス鋼線の加工硬化性は伸線加工の初期と後期で加工硬化率が異なり、後期での硬化率はマルテンサイトの発生量と関係していると考えられる。この点については考察の項で詳しく述べる。

#### 4.2 伸線加工材の時効硬化特性

Fig. 5 は 62.2% の伸線加工をあたえた鋼種 A, B を室温から 600°C までの種々の温度で 10 min 時効し

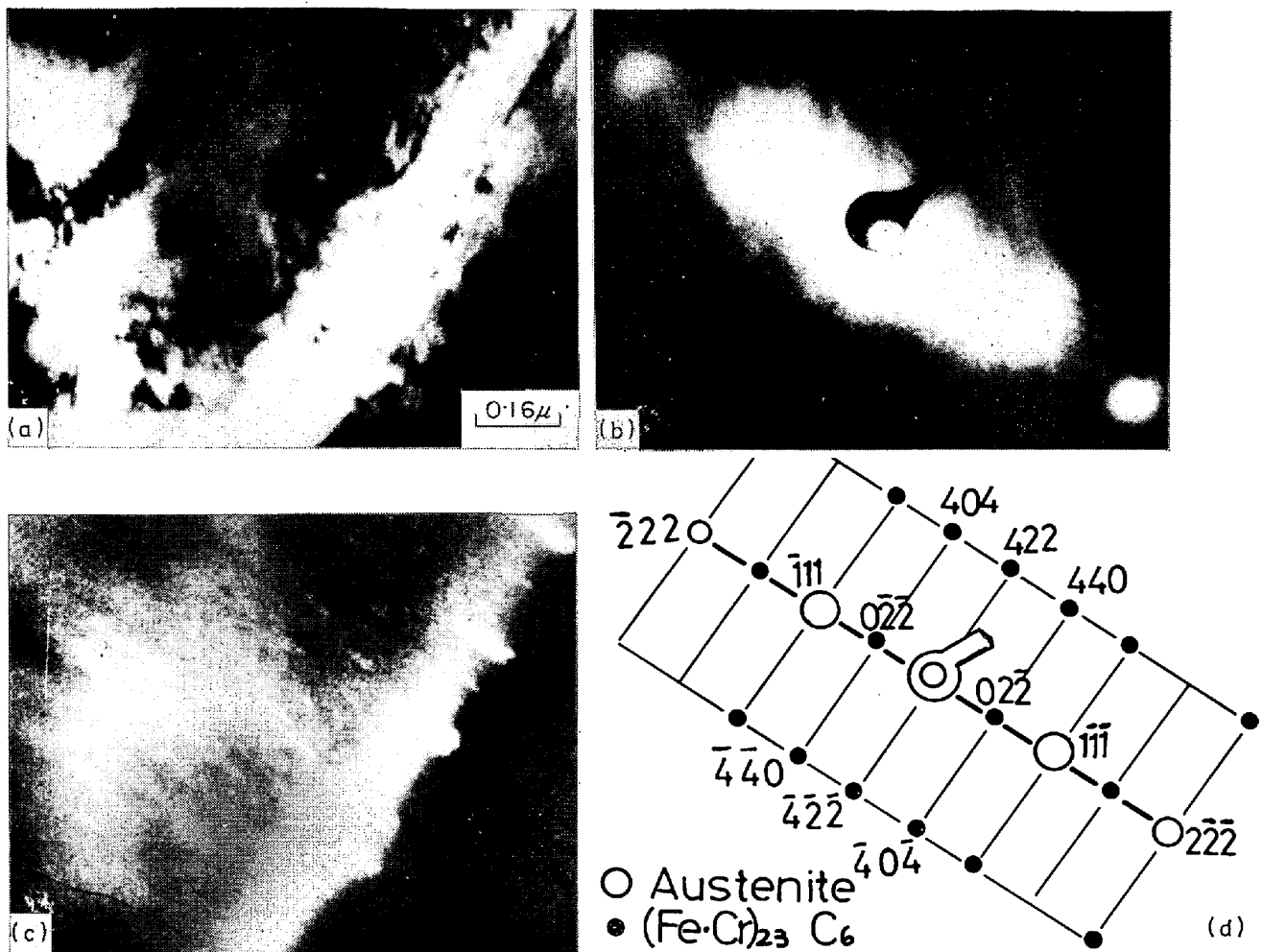


Photo. 3. Chromium carbides precipitated in austenite matrix and on a grain boundary in alloy A after cold worked and aged for 10min. at 600°C. (a) bright field image, (b) diffraction spots, (c) dark field image obtained from (422)c spot, (d) key diagram.

たときの室温での機械的性質の変化を示す。比較材としては SUS 304 60% 加工材を用いた。降伏強さと引張強さは鋼種 A, B いずれも 250~500°C の時効によって上昇しており, 600°C では軟化している。304 については 200°C と 500°C 付近に硬化の山が現われているが, A, B と比べて時効硬化量はやや小さい。このときの伸び, 絞りは 500°C までの時効では鋼種 A を除いてあまり大きな変化はなく, 600°C では伸び, 絞りともに上昇するようである。A については, 600°C の時効でも絞りは少し低下している。

いま, 2相合金の強靱性という点に注目して, Fig. 5の結果から, 強度と絞りの最もよい組み合わせを求めると, 引張強さ 218 kg/mm<sup>2</sup>, 絞り 43% が得られる。この値は現在実用的材料として最も強靱であるといわれている  $\alpha$  と Fe<sub>3</sub>C の 2相繊維組織からなる炭素鋼 PC 鋼線のそれにも匹敵すると思われ, 2相合金が材料

の強靱化という点で有用な方法であることを示唆している。

つぎに, 伸線加工材を時効することによって強度がなぜ上昇するかを調べるため, 鋼種 A と 304 について薄膜透過電顕観察を行なった。

Fig. 5 に示すように, 300°C 10 min 時効で鋼種 A の場合, すでに急激な強度上昇が現われているが, 電子顕微鏡観察では, 加工のままの相違はとくに見られず, 電子線回折にもなら変化はなかつた。480°C 10 min 時効では, 電子線回折の結果, 析出物によると思われる弱い回折点が現われたが, 同定は困難であつた。Photo. 3 は 600°C 10 min の時効によって  $\gamma$  マトリックスと粒界に析出した (Fe·Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 炭化物でマトリックス中の炭化物の大きさ 100~150Å であるが, 粒界では約 300Å に成長している。Photo. 4 は同様に 600°C 10 min の時効によって  $\alpha$  マトリックスに析出した (Fe·Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 炭化

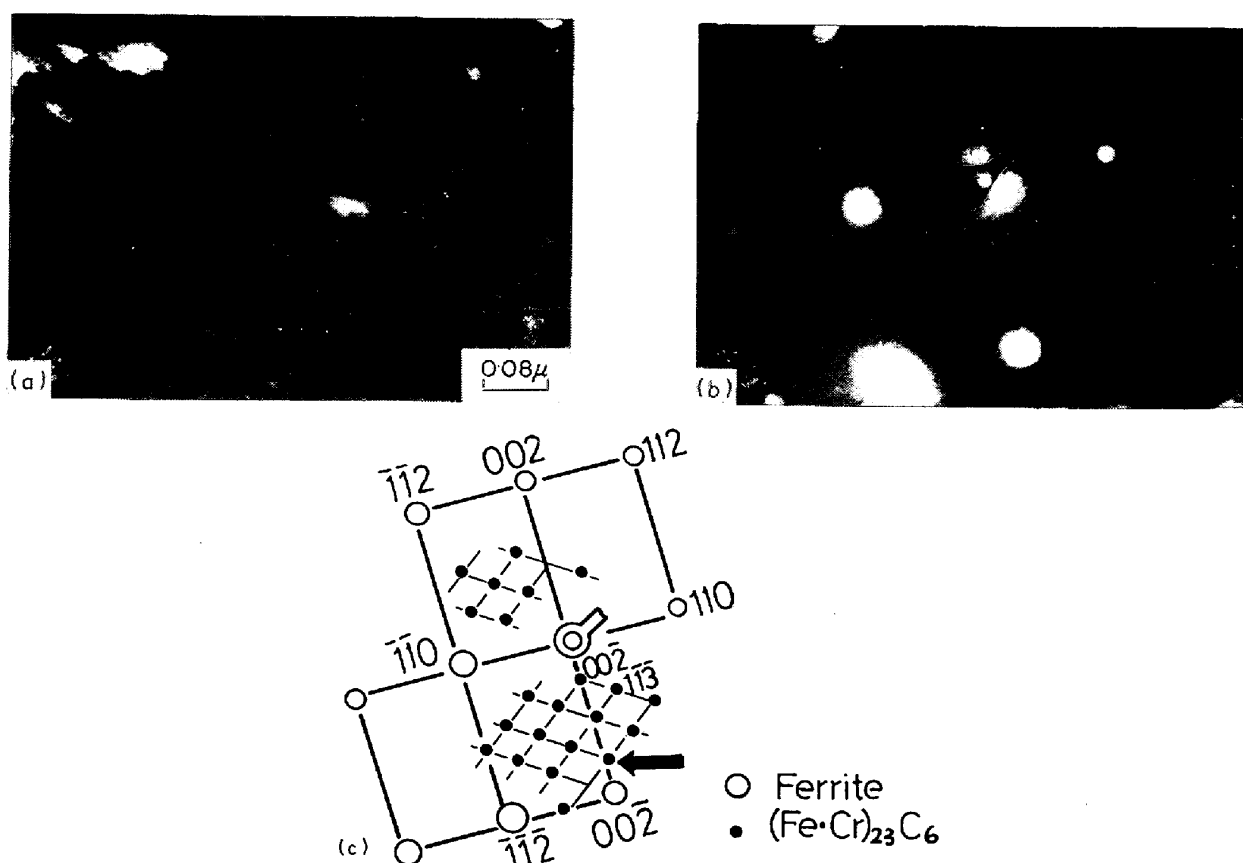


Photo. 4. Chromium carbides precipitated in ferrite of alloy A after cold worked and aged for 10min. at 600°C.

(a) dark field image obtained from spot indicated by arrowhead, (b) diffraction spots, (c) key diagram.

Table 3. Weight increment after oxidation for various minutes at 900°C in air.

Alloy	Nominal Composition	Drawing (%)	Weight increment ( $mg \cdot cm^{-2} \cdot hr^{-1}$ )		
			20 min	80 min	220 min
A	16Cr-7Ni-4.5Si	52	0.42	0.31	0.50
B	20Cr-10Ni-4Si	52	0.08	0.15	0.25
304*	18Cr-8Ni	68	1.30	5.30	6.75

\* 18.3iCr-8.25Ni-0.4iSi-0.9iMn-0.06C.

物を示す。炭化物の大きさは 100~800Å まで種々に混在しており、粗大化した炭化物が多いために (b), 示す電子線回折写真にも明りょうな回折スポットが認められる。Photo. 5 は SUS 304 がほぼ最高強度に達した 525°C 5 min 時効後の組織で、大きさ約 80Å の  $(Fe \cdot Cr)_{23}C_6$  炭化物が析出している。また、マトリックス中の転位の消滅もあまり見られない。Photo. 6 は同様に 304 を 700°C に時効したもので、転位の消滅と炭化物の粗大化が明りょうである。

以上のように、2 相合金でも、SUS 304 と同様に 500

°C 付近の時効硬化はクロム炭化物の析出と関係していることがわかったが、さらに詳しい点は考察で述べることにする。

#### 4.3 耐酸化性、耐応力腐食割れ特性および各種腐食液中での耐食性について

本研究では高 Si 2 相ステンレス鋼線の種々の材質特性を明らかにすることも目的の 1 つであるので、耐酸化性、耐応力腐食割れ特性、耐食性についても簡単に報告する。

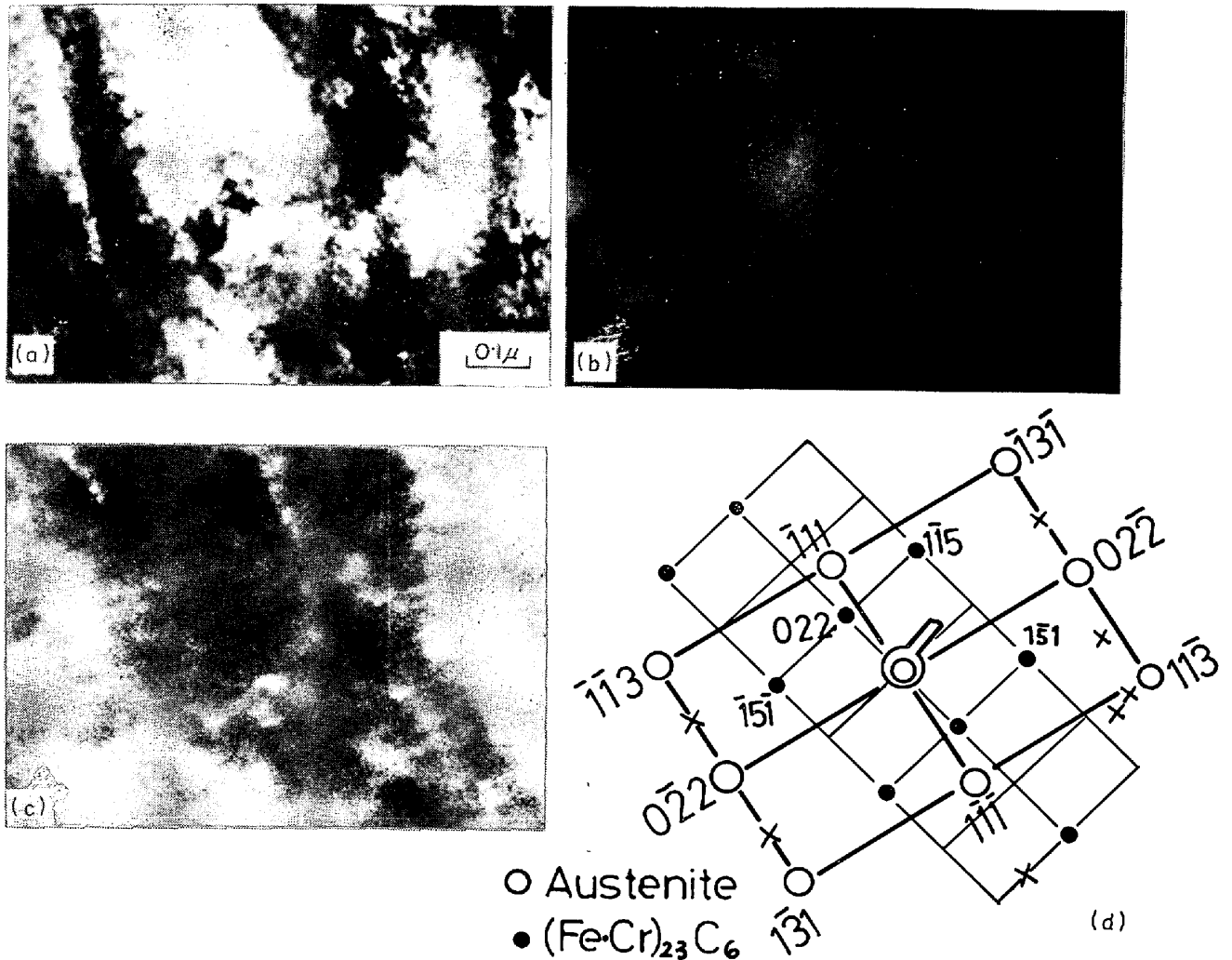


Photo. 5. Chromium carbides precipitated in 304 austenitic stainless steel after cold worked and aged for 5min. at  $525^\circ\text{C}$ .

- (a) bright field image, (b) diffraction spots,  
(c) dark field image obtained from  $(1\bar{1}1)_c$  spot,  
(d) key diagram.

#### 4.3.1 耐酸化性

Table 3に A, B および SUS 304 の酸化増量を示す。A と B は Si を多量に含むため耐酸化性がすぐれており、とくに Cr を 20% 含有している B の酸化増量は非常に少ない。

#### 4.3.2 耐応力腐食割れ特性

Fig. 6に実験結果を示す。いずれの鋼種も伸線加工材を対象としたもので、そのときの機械的性質も Fig. 6に併記した。結果をみると鋼種 B は SUS 316  $\gamma$  系ステンレス鋼線よりすぐれていることがわかる。しかし、Cr と Ni の少ない鋼種 A は、応力腐食割れに敏感であるといわれている SUS 304 ステンレス鋼線より特性が劣っている。一般に 2 相ステンレス鋼は耐応力腐食特性はすぐれているといわれているが、本実験の結果では 2 相

ステンレス鋼といえども成分の影響が大きいようである。Photo. 7は Fig. 6に示した矢印の応力と時間で破断が生じた試験片長手方向断面に観察された割れの状況である。(b)の鋼種 B と (d)の SUS 316 では割れの 1 部分が線の長手繊維方向に進んでいる特徴が見られるが、破断時間との関連は不明である。

#### 4.3.3 各種腐食液中での耐食性

Table 4に比較材とともに結果を示す。高 Si 2 相ステンレス鋼線はすべて伸線加工材についての値である。2 相合金は 4 鋼種とも耐食性はすぐれており、塩化鉄溶液中での耐孔食性も SUS 316 より良好である。Table 4中に示した写真は塩化鉄溶液中で鋼種 A に発生した孔食の先端のもので、 $\alpha$  を選択的に腐食していることが明りょうである。この原因はよくわからないが、一般に



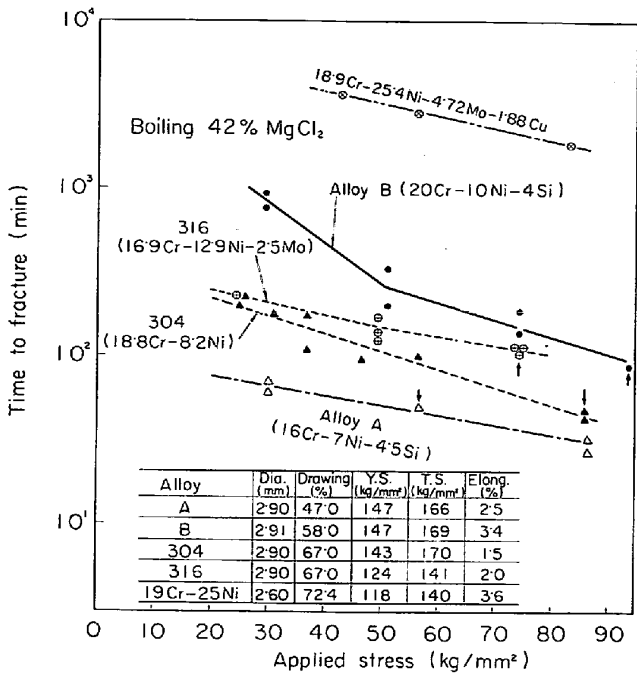


Fig. 6. Effect of applied stress on the time to fracture in 42% MgCl<sub>2</sub> solution of two-phase and austenitic single phase stainless steels.

Table 4. Comparison of corrosion resistance of two phase stainless with single phase steels.

Alloy	Nominal composition	Red.* (%)	Weight loss (g·m <sup>-2</sup> ·hr <sup>-1</sup> )			
			10% FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 40°C pH 1.5	Sea water Boiling pH 7.9	5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Boiling	2.5% HNO <sub>3</sub> +2.5% HCl Boiling
A	16Cr-7Ni-4.5Si	52	7.84	0.001	—	—
a	16Cr-5Ni-4Si	47	—	—	22.46	694.91
B	20Cr-10Ni-4Si	52	7.73	0	—	—
b	21Cr-9Ni-4Si	47	—	—	6.54	610.75
304	18Cr-8Ni	69	23.57	0.006	167.07**	1227.44**
316	18Cr-12Ni-2.5Mo	69	10.25	0	5.76**	825.10**

\* Reduction of area in cold drawing.

\*\* Tested on specimens annealed at 1150°C for 5min.



Pitting corrosion generated in two-phase stainless steel wire in 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O aqueous solution. (alloy A)

α は γ よりも電位は卑であり、組織的に腐食されやすいためであろう。

### 5. 考 察

#### 5.1 高 Si 2 相ステンレス鋼線の伸線加工硬化挙動

実験結果で述べたごとく、本研究で用いた 2 相ステンレス鋼線は降伏強さの高い α と低い γ が 50% ずつ混合した状態にあり、この 2 相合金を伸線加工すると、加工の初期では γ 系ステンレス鋼線の加工硬化率に近く、後期では、α と γ 系の間値的な値を示すことが明らかになった。

ところで、α と γ の強度差が大きい場合の 2 相合金の変形挙動については、すでに田村ら<sup>7)</sup> によつて詳しく研究されており、その結果によると次式で示す C 値が 3 以上になると変形が不均一になつて軟質相の歪が大きくなるので、混合則 (両相で歪が等しい条件) で予想さ

$$C = \frac{\delta_{Y\alpha}}{\delta_{Y\gamma}}$$

ここで、δ<sub>Yα</sub>: フェライト単相合金の降伏強さ、

δ<sub>Yγ</sub>: オーステナイト単相合金の降伏強さ、

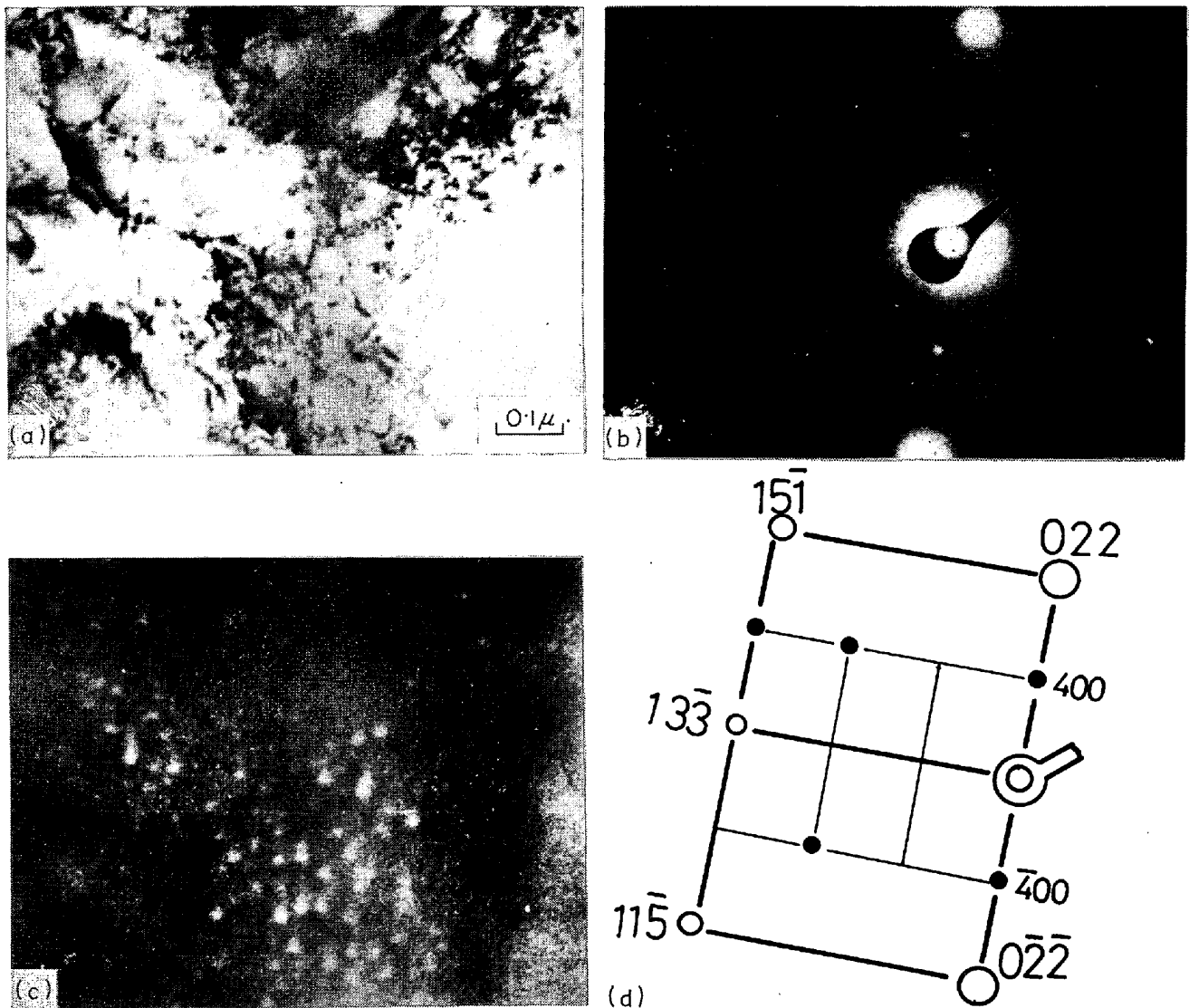


Photo. 6. Chromium carbides precipitated in 304 austenitic stainless steel after cold worked and aged for 5min. at 700°C.

(a) bright field image, (b) diffraction spots,  
(c) dark field image obtained from (400)c spot, (d) key diagram.

○: austenite ●: (Fe·Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>

れる強度より低くなることが示されている。そこでこのような変形が不均一になる考え方を本研究の場合にも適用して、伸線加工硬化曲線に折点が現われる原因を考察する。

いま、説明の便宜上、 $\alpha$  と  $\gamma$  単相合金の S-S 曲線を仮定し、伸線加工中に両相にどのように歪が集中するか Fig. 7 をに模式的に示す。Fig. 7 で、加工初期に線全体として  $\epsilon_1$  の歪があたえられると、 $\alpha$  と  $\gamma$  の降伏強さの比、すなわち C 値が大きいため、変形はおもに  $\gamma$  に集中し  $\epsilon_{r1}$  まで変形するが  $\alpha$  は  $\epsilon_{\alpha 1}$  しか変形せず、まだ  $\alpha$  単相の降伏強さより低い応力を受けているだけである。したがってその強度上昇は 2 相合金全体と

しては  $\sigma_1$  にしか達せず、当然、 $\alpha$  と  $\gamma$  に  $\epsilon_1$  の等しい歪が生じた場合（混合則が成立）よりは応力は低い。しかしながら、さらに変形が進んで歪が  $\epsilon_2, \epsilon_3$  となるにしたがい、オーステナイトは急速に硬化するので、Fig. 2 の結果に示すごとく、硬化率は  $\gamma$  系ステンレス鋼線に近い値となる。その後、伸線の後期では歪は  $\epsilon_3, \epsilon_4$  と大きくなり  $\alpha$  にも変形が進行するが、 $\gamma$  が加工硬化を起こしているため  $\alpha$  と  $\gamma$  の強度差が小さくなり、線全体の硬化は  $\sigma_3, \sigma_4$  と次第に混合則に近接し、大きな伸線加工をあたえた後の引張試験では C 値の小くなった材料の降伏強さを測定していることになるので、降伏強さは混合則に近い値となるであろう。したがつ

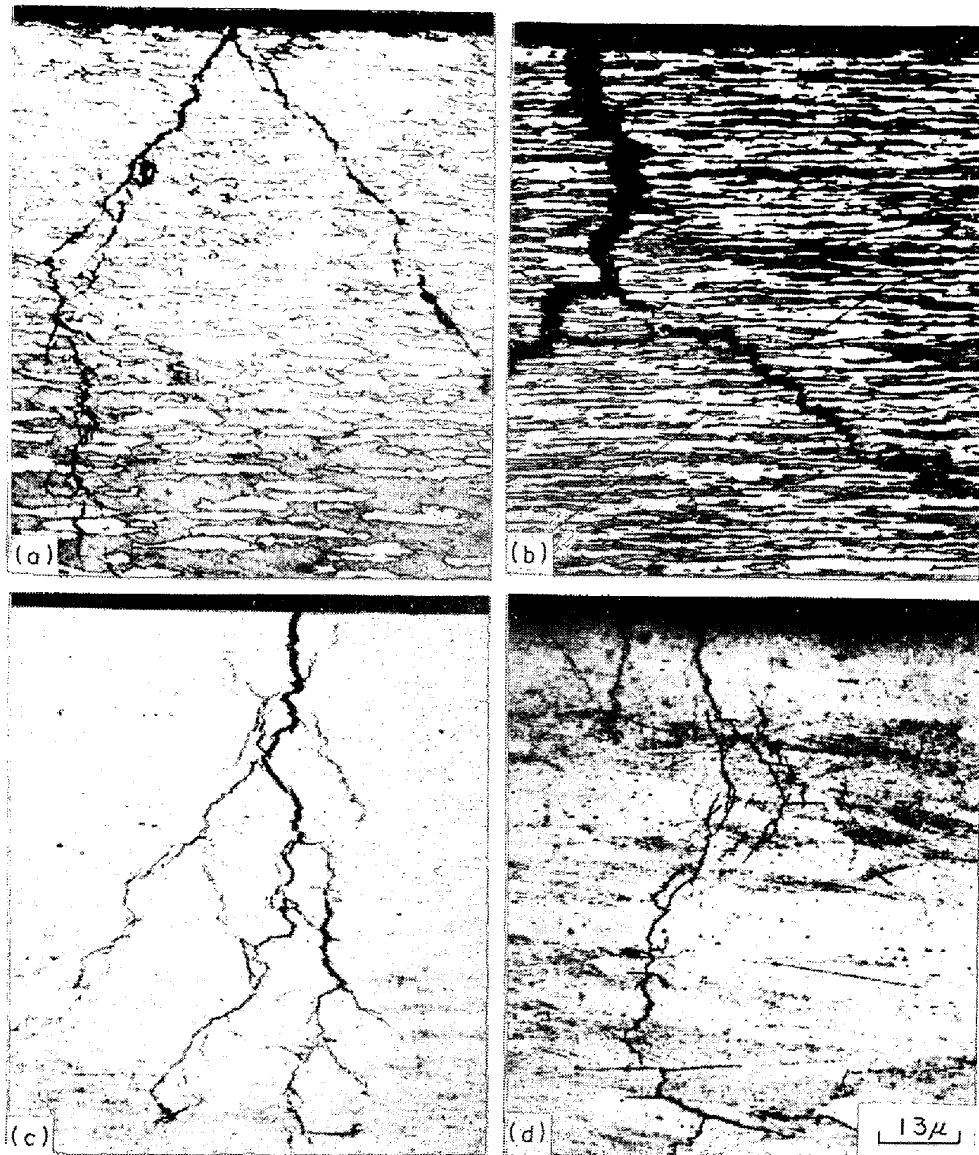


Photo. 7. Cracks formed by stress corrosion cracking test of two-phase and single phase stainless steels in 42%  $MgCl_2$  solution.  
(a) alloy A, (b) alloy B, (c) 304, (d) 316.

て混合則に近い変形状態が得られる伸線後期では  $\alpha$  と  $\gamma$  系ステンレス鋼線の硬化率の中間の値が 2 相合金では現われたと推定される。このようにして 2 相ステンレス鋼線に現われる硬化率の折点は C 値によつて説明することができる。

つぎに、上記のような変形挙動にもとづいて、 $\alpha$  と  $\gamma$  各単相状態の降伏強さを推定して、C 値を求め、伸線の初期で歪が不均一になることが妥当か検討してみる。

文献によると<sup>14)</sup> 18Cr-10Ni 鋼に Si が 4% (8.2at%) 固溶したときの降伏強さの上昇はおよそ  $6 \text{ kg/mm}^2$  であるから、本実験での 2 相合金中の  $\gamma$  の降伏強さは  $30 \sim 40 \text{ kg/mm}^2$  と予想される。一方、フェライトについては竹内の解説<sup>15)</sup>によると、Si が固溶すると 1 at(%)

あたり  $8 \sim 11 \text{ kg/mm}^2$ , Ni では  $2.8 \text{ kg/mm}^2$  の降伏強さの上昇があるので、本研究の場合の Si 4(%) (8.2 at%), Ni 9(%) (8.6 at%) 分を SUS 430 の降伏強さ  $50 \text{ kg/mm}^2$  に加算すると、ほぼ  $140 \sim 164 \text{ kg/mm}^2$  になる。

そこで、オーステナイトの降伏強さ  $40 \text{ kg/mm}^2$  の点より SUS 304 の勾配にほぼ等しく、直線を引きこれを直線 1 とする。つぎにフェライトの降伏強さ  $150 \text{ kg/mm}^2$  の点より SUS 430 と等しく直線 2 を引き、作図した結果が Fig. 8 である。実線 3 は 2 相合金 b の測定値、4 と 5 は SUS 304 と 430 の値である。この図より、本実験での  $\alpha$  と  $\gamma$  の降伏強さの比 (C 値) は約 3.7 となるので、変形の初期で  $\alpha$  と  $\gamma$  で歪が不均一になる

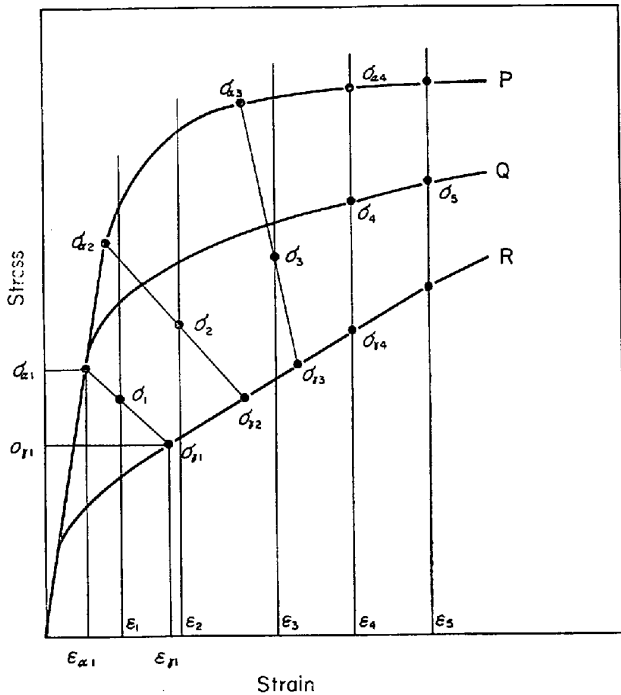


Fig. 7. Schematic stress-strain curves of single and two phase alloys.

P, R: stress-strain curves of single phase  $\alpha$  and  $\gamma$ , respectively.

Q: stress-strain curve of two-phase alloy following the law of mixture.

のは妥当であろう<sup>7)</sup>。また、Fig. 8より2相合金の加工硬化はオーステナイトが急速に加工硬化して、フェライトの強さに接近することによつて、しだいにゆるやかになつていく様子もわかる。ところで、すでに述べたように、本研究の場合、C値が3以下になつて混合則が成立すると加工硬化線図が折れ曲るといふことで、2相合金の加工硬化を説明したが、Fig. 8では正確には伸線加工20%の点(C値約2.1)で少し曲つており、加工35%(C値約1.7)で著しく折点が現われ、必ずしもC=3ではない。この理由はC=3という値そのものが混合則成立の厳密な臨界点ではないこと<sup>7)</sup>、および、直線1, 2の値を単相合金で実験を行なつていないことによる不確かさなどによるためであろう。

### 5.2 伸線加工材の時効硬化特性について

電子顕微鏡観察の結果から、鋼種Aの伸線加工材を500°C付近に時効したときに見られる硬化は $\alpha$ および $\gamma$ 相に高密度で存在する転位線上に $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_{23}\text{C}_6$ 型炭化物が微細に析出して転位を強く固着しているためであろう。600°C 10 minの時効で軟化しはじめるのは転位の消滅と炭化物の粗大化による。SUS 304についても同様に500°C付近の硬化はクロム炭化物の析出のためであり、600°C以上での軟化は炭化物の粗大化と転位の消滅

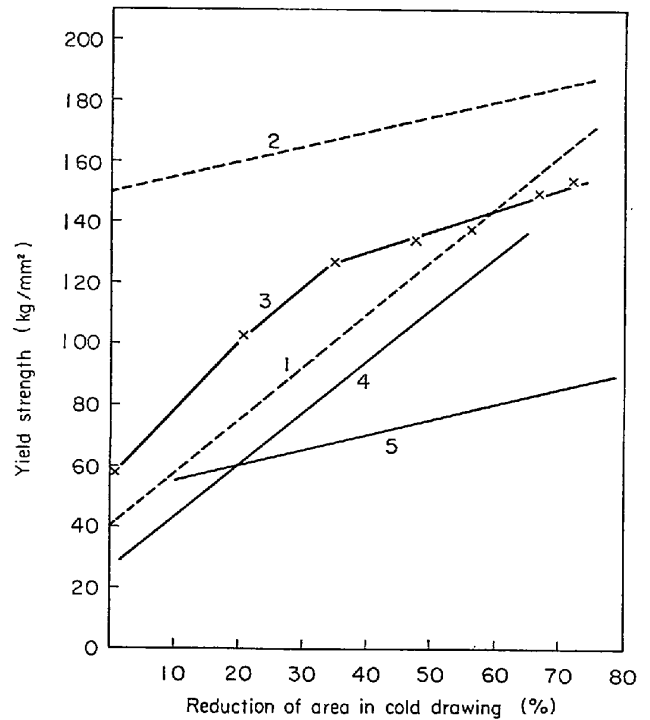


Fig. 8. Work hardening behavior estimated from Fig. 2.

1: austenite phase, 2: ferrite phase,

3: measured value, (alloy b)

4: SUS 304, 5: SUS 430.

に原因している。400°C以下の時効硬化については、とくに組織的变化は見られなかつたが、SUS 304の200°C時効で現われる硬化はC原子による歪時効のためと考えて誤りはないであろう。高Si 2相ステンレス鋼線の場合も、300°Cでの時効硬化は歪時効と考えられるが詳細は不明である。Fe-Cr系、Fe-Ni-Cr系やFe-Ni-Si系マレージング鋼の場合、450~700°Cの時効では、 $\text{DO}_3$ 規則格子相<sup>6)</sup>、同定不明の粒状析出物<sup>16)</sup>、 $\sigma$ 相析出<sup>17)</sup>、2相分離析出<sup>18)</sup>、など多くの析出現象が見られる可能性があるが、本実験では $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_{23}\text{C}_6$ 型炭化物以外には確認できなかった。

## 6. 結 論

降伏強さが高い $\alpha$ と低い $\gamma$ が50%ずつ混合した4種類の高Siステンレス鋼線について、伸線加工による機械的性質の変化、時効硬化特性、耐酸化性、耐応力腐食割れ挙動、耐食性などを調べた結果、次のことが明らかとなつた。

(1) 高Si 2相ステンレス鋼線を伸線加工した後の降伏強さの上昇割合は、伸線加工の初期では、 $\gamma$ 系ステンレス鋼線と同じ程度の値を示すが、伸線の後期では硬化率が小さくなり、 $\gamma$ 系と $\alpha$ 系ステンレス鋼線の間

的な値を示す。この原因は両相の降伏強さの比、すなわち C 値が伸線の初期では大きな値をもつため、降伏強さの低い  $\gamma$  に歪みが集中し、その後、加工が進むと  $\alpha$  の変形も進行するが  $\gamma$  も急速に硬化するので C 値が小さくなり、伸線の後期では  $\alpha$  と  $\gamma$  に同じように大きな歪みが生じる。すなわち、変形の不均一性 (C 値大) から均一性 (C 値小) への移り変わりによつて説明される。

(2) 62% 伸線加工材を 300~500°C で時効すると硬化が起こる。500°C 付近は  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_{23}\text{C}_6$  型炭化物のためであり、300°C 付近の硬化は C 原子による歪時効のためと思われる。

(3) Si を多く含むため耐酸化性もすぐれており、耐応力腐食割れ特性についても、鋼種 B は SUS 316 より良好である。塩化鉄溶液中での耐孔食性や、各種の酸にもすぐれた抵抗を示す。このように耐食性がすぐれているのは Si の寄与が大きいためであろう。

終わりに、本研究を行なうにあたり、X 線マイクロアナライザー、および X 線回折について測定の便宜をあたえて下さり、また、2 相合金の変形挙動などに関して種々有益な示唆を賜りました京都大学工学部金属加工学教室、田村今男教授に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) E. OROWAN: J. Inst. Metals, (1948), p. 451
- 2) J. GURLAND and J. PLATEAU: Trans., ASM 56 (1963), p. 442
- 3) S. FLOREEN and H. W. HAYDEN: *ibid.*, 61 (1968), p. 489
- 4) 水野, 鈴木: 金属学会会報, 8 (1969), p. 716
- 5) 夏村: ステンレス, (1971) 9, p. 1
- 6) 太田: 鉄と鋼, 56 (1970) 5, p. 110
- 7) 田村, 友田, 山岡, 金谷, 小沢, 赤尾: *ibid.*, 59 (1973) 3, p. 454
- 8) 田中: 鑄鍛造, 25 (1972), p. 49
- 9) 藤村, 石井: 日本金属学会誌, 37 (1973) 1, p. 33
- 10) 平山, 小切間: *ibid.*, 34 (1970), p. 507
- 11) T. ANGEL: JISI, (1954) 5, p. 165
- 12) 中川, 乙黒, 河部: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, p. 1504
- 13) 泉, 砂田, 篠田: 日本金属学会誌, 35 (1971) 4, p. 324
- 14) 田村: 鉄鋼材料強度学, [日刊工業新聞社] (1969), p. 106
- 15) 竹内: 鉄と鋼, 55 (1969) 1, p. 69
- 16) 金尾, 荒木, 中野: 鉄と鋼, 57 (1971) 7, p. 1183
- 17) 熊田: 金属学会会報, 2 (1963) 5, p. 261
- 18) R. LAGNEBORG: Trans. ASM., 60 (1971) p. 279