

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194.56 : 669.112.227.1 :
669.112.227.34 : 620.186.82

準安定オーステナイトステンレス鋼における加工誘起 マルテンサイト変態の組成および結晶粒度依存性*

野原清彦**・小野 寛***・大橋延夫**

Composition and Grain Size Dependencies of Strain-induced Martensitic Transformation in Metastable Austenitic Stainless Steels

Kiyohiko NOHARA, Yutaka ONO, and Nobuo OHASHI

Synopsis:

Composition and grain size dependencies of Md_{30} , the parameter proposed by Angel for indicating austenite stability during deformation in metastable austenitic Fe-Ni-Cr stainless steels, were examined.

The measurement of Md_{30} by changing composition, C, N, Si, Mn, Ni, Cr, and others, give the following empirical equation: $Md_{30}(C) = 551 - 462(C\% + N\%) - 9.2Si\% - 8.1Mn\% - 13.7Cr\% - 29.0(Ni\% + Cu\%) - 18.5Mo\% - 68.0Nb\%$. A great coefficient for Ni in this equation is quite different from that in the Angel's equation. With decreasing grain size of austenite, the amount of strain-induced martensite decreases, and Md_{30} is lowered. Consequently, Md_{30}^{gr} which is Md_{30} modified by the grain size effect, can be expressed as $Md_{30}^{gr} = Md_{30} - 1.42(\nu - 8.0)$; where ν is ASTM grain size number.

The proof stress drops during deformation at lower temperatures because of the inducement of martensite at a small strain. This phenomenon easily occurs in the specimen with finer grain size. On the stress-strain curve the serrated region can be easily found in the deformation of the specimen with finer grain size. The amplitude of serration becomes too small to be observed in such cases as the specimen with coarser grain size, lower deformation temperature and stabilization of austenitic phase, even though a lot of martensite is induced.

1. 結 言

準安定オーステナイトステンレス鋼の塑性変形挙動は変態誘起塑性 (TRIP 現象) の影響を強く受ける。そしてこの TRIP 現象の生じやすさは材料のオーステナイト安定度に支配される。本鋼のオーステナイト安定度は C, N, Si, Mn, Ni, Cr など基本成分のバランスと関係が深く、その評価指標として Ni 当量, Md 点, Md_{30} など種々のものが提案されている。 Md_{30} は ANGEL¹⁾ によつて提唱されたもので、オーステナイト単相の試料に 0.30 の引張真ひずみを与えたとき組織の 50% がマルテンサイト相に変態する温度で、この値が高温であるほど材料が不安定であることを示し、本鋼の機械的性質や成形性と関連が深く、材料設計を行なう上で有用な指標である²⁾³⁾。ANGEL¹⁾ によれば Md_{30} と上記基本成分の含有量との間に 1 次結合の関係があり、 Md_{30} を °C、成分含有量を重量百分率で表わすと次の実験式がなりたつ

とされている。

$$Md_{30, \text{ANGEL}} = 413 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 9.5Ni - 18.5Mo \quad (1)$$

しかし (1) 式の妥当性についてはあまり追実験がなされておらず、とくに成形性など実用上対象となる特性変化との関連性を検討した例はない。

そこで本研究では、まず第 1 の実験として Md_{30} と成分の間の関係を再検討するために、C, N, Si, Mn, Ni, Cr の基本 6 成分のうち特定の 2 成分ずつに着目し、それらの組成バランスを変えた場合の Md_{30} を実測した。そして (1) 式の妥当性を調べると同時に、各組成バランスの変化に対する材質の変化を検討した。この実験での試料の結晶粒度は ANGEL¹⁾ の場合と同様すべて ASTM No. 約 8.0 に調整し、粒度の影響を無視できるようにした。

さて Fe-Ni-Cr 系の準安定オーステナイトステンレス鋼の TRIP 現象が結晶粒度依存性を有することは著者

* 昭和 50 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 9 月 17 日受付 (Received Sep. 17, 1976)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

ら⁴⁾⁵⁾, ROSEN ら⁶⁾ によつて示唆されている。一方, 田村ら⁷⁾⁸⁾ によると, Fe-Ni-C 系の TRIP 現象は粒度の影響を受けるが, Fe-Ni-Cr 系のそれはあまり影響を受けないとされている(彼らの用いた Fe-Ni-Cr 系は Fe-19Ni-19Cr および Fe-12Ni-15Cr である)。このように現在まだ明確な結論は得られていないが, Fe-Ni-Cr 系の Md_{30} に対する結晶粒度の影響についてはまったく調べられていない。そこで第2の実験として Fe-Ni-Cr 系の Md_{30} の結晶粒度依存性を調べ, 第1の実験で求めた成分に関する Md_{30} の推定実験式に結晶粒度の寄与項を導入しその定式化を行なうとともに, TRIP 現象および塑性曲線の粒度依存性について検討した。

2. 供試材

2.1 Md_{30} の組成依存性に関する実験

前述のような基本6成分中の特定の2成分の組合せとしては, とともに侵入型原子の [C, N], オーステナイトステンレス鋼の基本成分である [Ni, Cr], 一般にほぼ等量含まれていて安定化効果やサイズ因子なども類似していると思われる [Si, Mn], さらに SUS 304⁴⁾ や SUS 301 中で組成比が重視される [C, Ni] および [C, Cr] などを対象とした。供試材の基本組成は SUS 301 相当成分の C=0.12, N=0.02, Si=0.5, Mn=1.0, Ni=7.2, Cr=17.3 wt% とし, そして(1)式が一応なりたつものと仮定して, 上記各2成分の組成比が変わつても, $Md_{30, \text{ANGEL}}$ が常に 30°C になるように配慮した。供試材は 10 kg 小型鋼塊に溶製したが, その組成を Table 1 に示す。ここに ⊙ 印を付したのは SUS 301 相当標準供試材である。これらを熱延および冷延して最終的には 0.5 mm 厚の薄板とし, 1120°C で 2.5 min の条件で仕上げ焼鈍し結晶粒度を ASTM No. 約 8.0 にそろえた。仕上げ延率は 40% である。

2.2 Md_{30} の粒度依存性に関する実験

Fe-Ni-Cr 系オーステナイト・ステンレス鋼の代表鋼種である SUS 301 および SUS 304 (いずれも 50 t 電気炉溶製材) を用いた。SUS 301 の化学組成は C=0.111, N=0.0203, Si=0.48, Mn=1.07, Ni=7.03, Cr=17.34 wt% で $Md_{30, \text{ANGEL}}=35.1^\circ\text{C}$, SUS 304 のそれは C=0.067, N=0.0240, Si=0.48, Mn=1.47, Ni=9.25, Cr=18.70 wt% で $Md_{30, \text{ANGEL}}=10.2^\circ\text{C}$ である。そして各供試材の結晶粒度を変化させるため仕上げ熱処理条件を種々変えた。得られた結晶粒度ならびに

Table 1. Chemical compositions of specimens (wt%).

	No.	Symbol	C	N	C+N
	[C, N]	1	●	0.009	0.038
	2	○	0.112	0.030	0.142
	3	⊙	0.116	0.015	0.131
	4	□	0.134	0.011	0.145
	5	△	0.142	0.007	0.149
	No.	Symbol	Ni	Cr	Ni+Cr
	[Ni, Cr]	1	●	5.17	18.71
	2	○	6.18	18.12	24.30
	3	⊙	7.14	17.34	24.48
	4	□	8.15	16.64	24.79
	5	△	9.19	15.94	25.13
	No.	Symbol	Si	Mn	Si+Mn
	[Si, Mn]	1	●	0.15	1.45
	2	○	0.34	1.22	1.56
	3	⊙	0.52	1.02	1.52
	4	□	0.67	0.76	1.43
	5	△	0.88	0.54	1.41
	No.	Symbol	C	Ni	C+Ni
	[C, Ni]	1	●	0.162	5.32
	2	○	0.135	6.17	6.305
	3	⊙	0.122	7.25	7.175
	4	□	0.096	8.13	8.396
	No.	Symbol	C	Cr	C+Cr
	[C, Cr]	1	⊙	0.117	17.35
	2	●	0.105	18.10	18.205
	3	○	0.077	18.66	18.737
	4	□	0.062	19.35	19.412

⊙ Standard SUS301

Table 2. Austenitizing conditions, grain size number (G. S. N.) and grain diameter.

SUS 301				SUS 304			
Temp. (°C)	Time (min)	G.S.N.	Dia. (μ)	Temp. (°C)	Time (min)	G.S.N.	Dia. (μ)
950	30	11.9	5	925	30	11.4	6
1000	5	9.6	11	950	30	10.4	8
1000	30	9.0	14	1000	5	9.4	12
1000	120	7.4	23	1000	30	7.8	21
1100	60	5.7	42	1100	60	6.1	37
1200	60	3.6	90	1200	10	4.3	69
1250	60	2.6	124	1250	10	2.6	124

熱処理条件を Table 2 に示す. 仕上げ圧延率は 50%, 板厚は 0.5 mm である.

3. 実験方法

上記供試材の Md_{30} を測定するために恒温槽中で種々の温度で引張試験を行なった. 引張試験片は JIS 13 B 号の平行部幅を狭くしたもので, 全長 150 mm, 平行部長さ 60 mm, 平行部幅 8 mm, つかみ部肩半径 30 mm, つかみ部幅 15 mm, そして標点間距離は 50 mm である. 定義¹⁾により試験片に 0.30 の引張真ひずみ(慣用ひずみで 0.35)を与えたがその際の試験条件は, 次のとおりである. 試験機は島津製作所製 10 t オートグラフで, ひずみ速度は $6.7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ (クロスヘッド速度 30 mm/min) 引張温度は $-70 \sim 60^\circ\text{C}$ とした. 試験雰囲気は $-70 \sim 0^\circ\text{C}$ の場合ドライアイス・アルコール, 0°C の場合氷水 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ の場合(温)水である.

引張試験後, 試験片平行部中心位置の磁気測定を行なってマルテンサイト生成量を求めた. すなわち, 磁気測定は非破壊式の西独ヘルムート社製フェライト量測定装置(フェライトスコープ)を使用して磁気誘導量を求めることにより行なったが, この結果をマルテンサイトの体積率に変換するためにあらかじめ次のようにして検量線を作製した. 引張変形によつて α' マルテンサイト相体積率の異なる数種の試料を作製しそれらの磁気誘導量を測定した. 同時に集合組織の異方性を考慮した X 線解析により α' マルテンサイト相体積率を求めるために, X 線ディフラクトメーターで γ 相については (111), (200), (220), (311), (222), (331) の 6 面, α' については (110), (200), (211), (220), (222) の 5 面の反射強度 I を測定した. そしてそれらの値を用いて $I_{\gamma(111)}$ および $I_{\alpha'(110)}$ の強度をランダム化し, α' の体積比 $V_{\alpha'}$ を, $V_{\alpha'} = 1 - \{1/1 + (R_{\gamma}/R_{\alpha'}) (I_{\alpha'(110)}/I_{\gamma(111)})\}$, から求めた. ここに $I_{\gamma(111)}$ および $I_{\alpha'(110)}$ はランダム化して異方性の影響を除いた γ 相 (111) 面および α' 相 (110) 面の相対強度であり, R_{γ} および $R_{\alpha'}$ は γ および α' 相の R 値 (単位格子の体積, 構造因子, 多重度因子, ローレンツカタより因子, 温度因子の積) で試材の格子定数を正確に測定して求めた. 以上から磁気誘導量と $V_{\alpha'}$ 間の検量線を作製した.

以上のほかに, Md_{30} の組成依存性に関する実験においては恒温槽中での破断までの引張試験および空気中室温での通常の引張試験を JIS 13 B 号試験片を用い, クロスヘッド速度 30 mm/min で行なった. さらに同じ供試材についてエリクセン試験, コニカルカップ試験および液圧パルジ試験 (100 mm ϕ の円形型を使用) などの

モデル成形試験をも行なった. また若干の試料について光学顕微鏡による組織観察もあわせて行なった.

4. 実験結果

4.1 Md_{30} の組成依存性に関する実験

焼鈍後の組織を光学顕微鏡にて観察した結果によれば [C, N] 系は両成分の組成割合が変化しても組織はほとんど変わらない. [Ni, Cr] 系の Ni=5.2, Cr=18.7 wt% の試料に若干の δ フェライトが観察された. これは SUS 301 に相当する標準試料 Ni=7.2, Cr=17.3 wt% の材料に比べて δ フェライト抑制傾向を有する Ni が減り, 逆に生成効果をもつ Cr が増加したためである. しかし, 焼鈍状態における相体積率は約 2% 程度であり Md_{30} の決定には大きな影響は与えない. [Si, Mn] 系の中で Si=0.9, Mn=0.54 wt% の Si の高い試料に酸化物と思われる異物がみられた. 同じく [Si, Mn] 系の中で Si=0.1, Mn=1.46 wt% 試料の双晶発生頻度が他に比べて若干高い傾向がみられたが, これは Mn が高いために積層欠陥エネルギーが低下したこと⁹⁾ によるのであろう. [C, Cr] 系の C=0.06, Cr=19.4 wt% 試料は Cr が高く C が低いので δ フェライト生成傾向

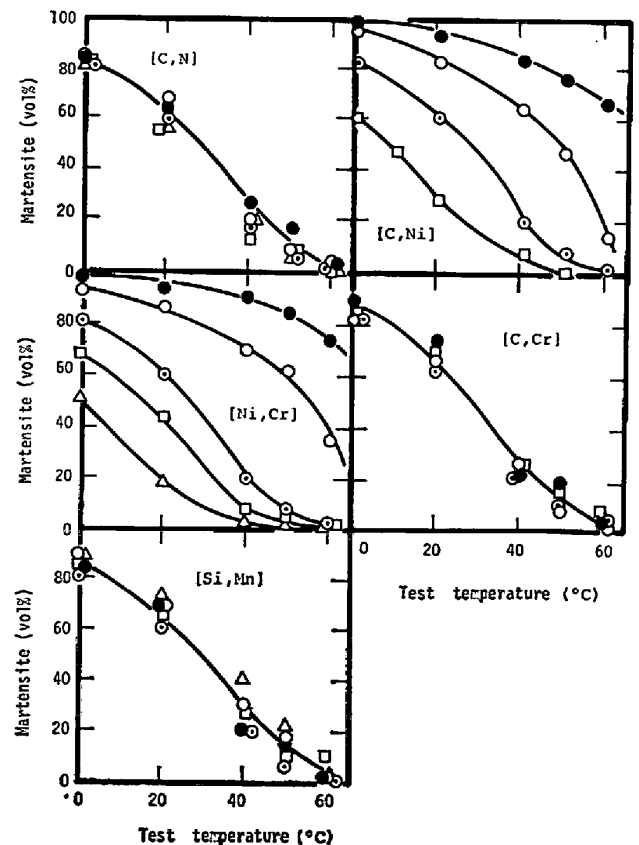


Fig. 1. Temperature dependence of the volume fraction of martensite at the tensile strain of 0.30 (cf. Table 1).

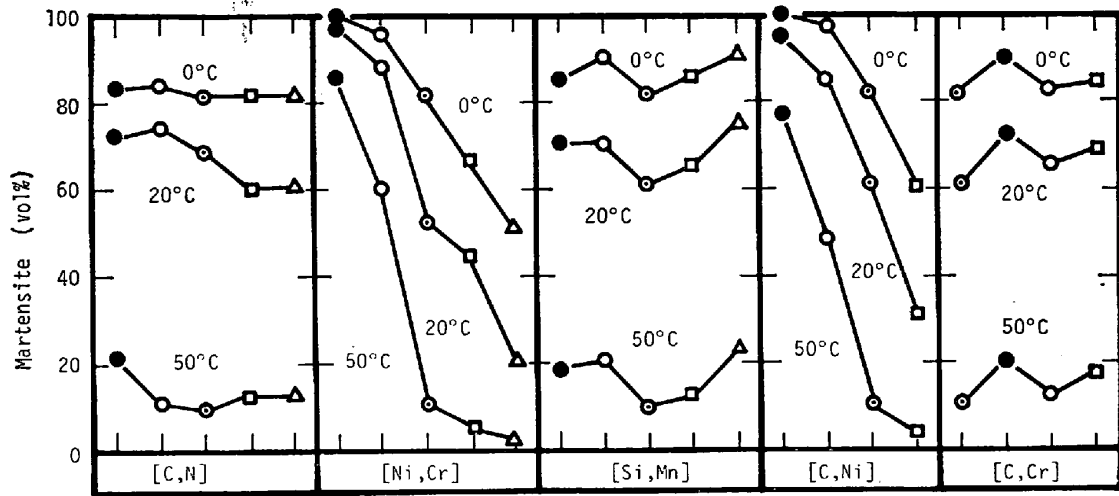


Fig. 2. Volum fraction of martensite induced by tensile strain of 0.30 in each specimen (cf. Table 1).

が強いはずであるが、 δ フェライトは明りようには現われず、[Ni, Cr]系のNi=6.2, Cr=18.0 wt% 試料と類似したやや細粒化した組織となつた。これら両試料の粒度はいずれも ASTM No. 8.6である。しかしこれら以外の試料の粒度はすべて ASTM No. 7.8~8.2 とほぼ同様であつた。

種々の温度で 0.30 の引張ひずみを与えたときに発生したマルテンサイト体積率測定結果を Fig. 1 に示す。マルテンサイト発生量は試験温度に対していずれも変曲点を有する変化をし、高温変形の場合ほど発生量は少なく、多くの試料で 60°C 変形においてほとんど 0 に近い。また多くの試料の 0°C 変形で 80% 以上のマルテンサイトが発生する。そして [C, N], [Si, Mn] および [C, Cr] の各系では各成分の組成割合が変わつてもマルテンサイト発生量の温度依存性はほとんど変わらない。図から Md_{50} , すなわちマルテンサイト発生量 50% に相当する引張温度を求めることができ、これらの 3 種類の系においてその値は約 29°C である。したがつて C, N, Si, Mn, Cr の各成分の Md_{50} に対する寄与は ANGEL による (1) 式の係数で表わして差支えないといえる。

ところが、これに対し [Ni, Cr] および [C, Ni] 系の試料におけるマルテンサイトの発生量の温度による変化は試料の組成割合によつてかなり異なることが注目される。Ni が増加し Cr が減少するほど、また Ni が増加し C が減少するほど温度依存曲線は明らかに低温側に移行する。上述のように G と Cr の寄与は ANGEL の式の係数で示されるとおりでよいと推定されるので、[Ni, Cr] 系と [C, Ni] 系の共通成分である Ni の寄与が、ANGEL の式の係数の値よりも大きいことが暗示される。このことをさらに明確にするため、各系の試料の組成割

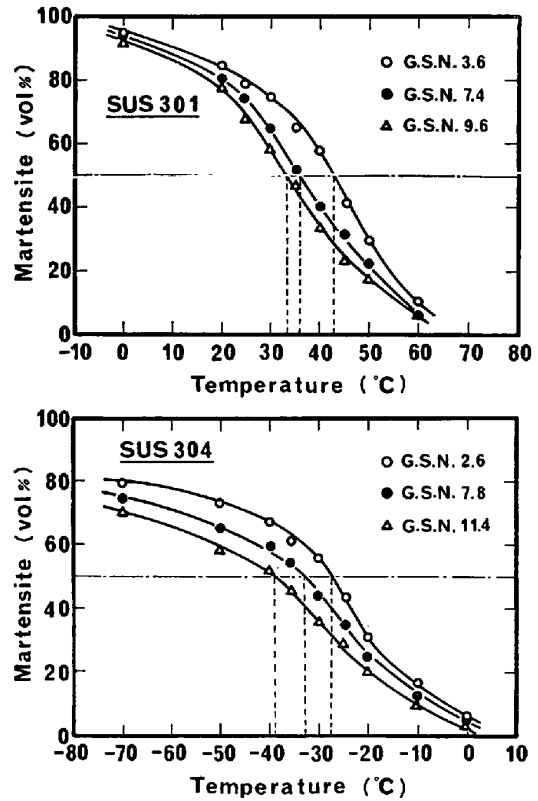


Fig. 3. Correlation between the amount of martensite induced by tensile strain of 0.30 and test temperature in SUS 301 and SUS 304 steels having various grain size numbers (G. S. N.).

合の変化によるマルテンサイト発生量の変化を 2, 3 の変形温度について示してみると Fig. 2 のようになる。これによれば [C, N], [Si, Mn] および [C, Cr] の各系においては、変形温度によつてマルテンサイト量が異なるものの、同一変形温度では成分組成の割合が変わつてもマルテンサイト量はほぼ一定とみなしてよい。しかし

ながら、[Ni, Cr]系と[C, Ni]系の場合は、たとえ同一変形温度であつてもNiが増加するほどマルテンサイト発生量が著しく減少している。そしてNiの組成比が低い試料の高温変形におけるマルテンサイトの発生量が、Niの組成比の高い試料の低温変形におけるそれよりも多いことすらあることがわかつた。このようにFig. 2からもNiのオーステナイト安定度に対する効果が、ANGELの式で表わされるよりもかなり大きいことが推察された。この問題ならびに各系の試料の材質調査結果については、考察の項において Md_{30} の変化との関連性を加味しながら述べることにする。

4.2 Md_{30} の粒度依存性に関する実験

Md_{30} の定義に基づいて0.30の引張真ひずみを与えたときに試験片内に発生したマルテンサイト量の試験温度依存性を、種々の結晶粒度を有するSUS 301およびSUS 304試料について求め、その結果をFig. 3に示す。測定点はFig. 1の場合と同様にいずれも変曲点を有する変化をし、高温ほどマルテンサイトの発生量が、減少している。SUS 304はSUS 301よりもオーステナイト相が安定なため、マルテンサイトはSUS 301に比べてかなり低温での変形で生じており、しかもその発生量の試験温度依存性はSUS 301のそれよりも緩徐である。しかしいずれの鋼も結晶粒度が異なると各変形温度におい

てマルテンサイト発生量が明らかに異なり、各曲線とマルテンサイト発生量50%を示す直線との交点に対応する変形温度、すなわち Md_{30} の値に注目すれば、各鋼とも粒が細くなるにつれて Md_{30} が低温側に移行することがわかる。

Fig. 4はSUS 301とSUS 304鋼について0.30の引張ひずみを与えたときのマルテンサイト発生量の結晶粒度による変化を種々の試験温度について、示したものである。両鋼種で試験温度そのものはかなり異なるが、測定点はいずれも同じように直線的な変化をし、細粒試料ほどマルテンサイトの発生量は減少している。各鋼とも変形温度によつて発生量は大いに異なるが、SUS 301の場合は 35°C 、SUS 304の場合は -30°C 変形による直線のこう配が他より若干大きい。これらの温度はFig. 3からわかるようにそれぞれほぼ Md_{30} に近い温度である。なおFig. 4においてSUS 301の場合、とくに細粒試料では実線で示した直線の延長線から予測される値とまったく異なり、マルテンサイトが多発して一見材料が非常に不安定化したように見え、他方とくに粗粒の試料では反対にマルテンサイトの発生量が少なくて一見材料が非常に安定化したように見えるという特異な結果が得られた。しかしSUS 304の場合はSUS 301と同程度の粒度を有する細粒材もしくは粗粒材においてもこのような異常現象は生じなかつた。この点については素材の組織との関連において後述する。

なお本実験では既述のとおり溶体化処理温度を変えることによつてオーステナイト粒度を変えた。温度を変えると粒度ばかりでなく組織の均一化の程度、成分元素の偏析、平衡原子空濃度、集合組織なども同時に変わる可能性があり、それらが Md_{30} に影響をおよぼすことが考えられる。試料の成分を変えないで粒度を変えるには、圧延率などの加工量を変えるか、本実験のように溶体化温度を変えざるをえないので、上記のような問題は常に付随する。粒度以外のこのような効果を分離するのは困難なので本研究ではそれらを含んだ形で扱うことにする。Ms点に対する溶体化処理温度(すなわちオーステナイト粒度)の影響についても粒度以外の副次的効果が考えられ、それらすべてを総合して熱安定化効果といつている。

5. 考 察

5.1 Md_{30} の組成依存性

Fig. 1およびFig. 2からオーステナイト安定度は従来よく用いられている Md_{30} 値で正確に表わすことができず、とくにNiの寄与についてはANGELの実験式におけるよりもずっと安定効果を強める指数を与えるべきこ

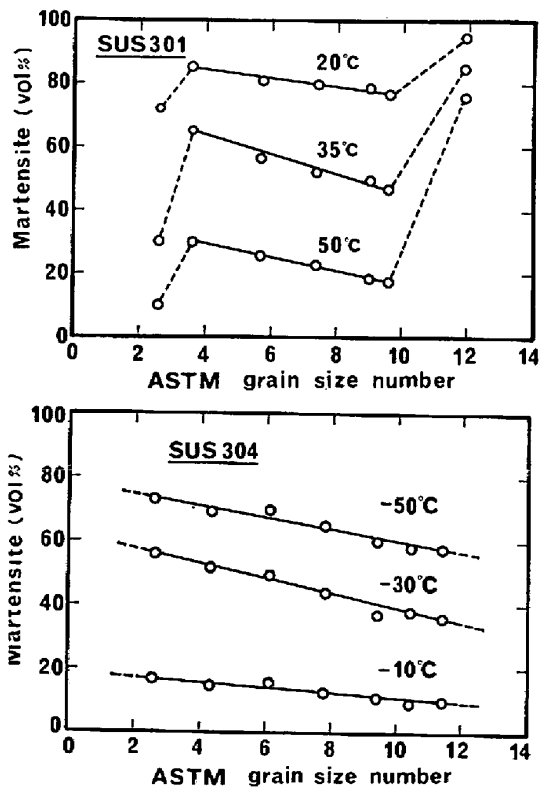


Fig. 4. Correlation between the amount of martensite induced by tensile strain of 0.30 and grain size in SUS 304 steels.

Table 3. Experimental values of Md_{30} and its difference for 1%Ni, ΔMd_{30} .

	Composition (%)		Md_{30} (°C)	ΔMd_{30} (°C, for 1%Ni)		
	Ni	Cr				
[Ni, Cr]	5.2	18.7	73	-		
	6.2	18.0	54	19		
	7.2	17.3	29	25		
	8.2	16.6	15	14		
	9.2	15.9	-1	16		
[C, Ni]	C	Ni	Md_{30} (°C)	ΔMd_{30} (°C, for 1%Ni)		
	0.16	5.2			70	-
	0.14	6.2			51	19
	0.12	7.2			29	22
	0.10	8.2			9	20

とが示唆された。そこでこの点に関する定量的な検討を試みた。

Fig. 1 から ANGEL の (1) 式において C, N, Si, Mn Cr の各係数はそのまま使用できることを前述したが、Ni の係数は異なることが推察され、したがって (1) 式の定数も 413 とは異なることになる。これらの値は Fig. 1 および Fig. 2 に示した [Ni, Cr] もしくは [C, Ni] 系の結果から決定することができる。すなわち、まず [Ni, Cr] 系および [C, Ni] 系試料の各々に対する Md_{30} はそれぞれ次式のように整理できる。

$$Md_{30} = f(C, N, Si, Mn) + xNi - 13.7Cr + k \quad (2)$$

$$Md_{30} = f(N, Si, Mn, Cr) + xNi - 462C + k \quad (3)$$

ここに $f(C, N, Si, Mn)$ および $f(N, Si, Mn, Cr)$ は定数で、それぞれ $[-462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn]$ および $[-462N - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr]$ で表わされる。ところで Fig. 1 から求められる Md_{30} ならびに 1% Ni の変化に対する Md_{30} の変化 ΔMd_{30} の実験値は Table 3 のようである。 ΔMd_{30} にはややばらつきが認められ、とくに [Ni, Cr] 系試料の高 Ni 側の値がやや小さくなっているが、これらの平均値は $\Delta Md_{30} = 19.5^\circ\text{C}$ となる。この値と (2) 式および (3) 式を用いて計算すると x および k は次のように決定される。

$$x = -29.0 \text{ および } k = 551(^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (4)$$

なお k の決定に際しては標準試料 (Ni=7.2, Cr=17.3 wt%) の Md_{30} を 29°C とした。以上の結果、本実験によつて修正された Md_{30} の実験式は次のようになる。

$$Md_{30} = 551 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 29.0Ni \dots \dots \dots (5)$$

この結果を ANGEL による (1) 式と比べると Ni の係数が 3.1 倍も大きい。このように Ni の安定化効果が実際には非常に大きいとすると材料のオーステナイト安定度を Md_{30} で検討して成分設計する上で従来慣用の値と大きく異なることになり、その影響は大きいといえる。

さらに (5) 式を導く際に無視した Mo と Cu および Nb の効果について、それぞれ 0~2 wt%, 0~4 wt% および 0~0.1 wt% の範囲内で同様に Md_{30} を実測した。その結果、Mo については ANGEL の式と同様の値、そして Cu については (5) 式の Ni 係数と同じ値、そしてさらに Nb については 68.0 なる値が得られた。したがって、これら 3 成分の寄与を加味した Md_{30} は

$$Md_{30} = 551 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 29.0(Ni+Cu) - 18.5Mo - 68.0Nb \dots \dots \dots (6)$$

と表わせる。

最近 SjöBERG¹⁰⁾ は回帰分析法によつて Md_{30} の表示式が次のように修正されるという簡単な報告をしている。

$$Md_{30} = 608 - 515C - 821N - 7.8Si - 12Mn - 34Ni - 13Cr - 6.5Mo \dots \dots \dots (7)$$

ただし彼らの用いた試料の明細とその結晶粒度は不明である。また GLADMAN ら¹¹⁾ は次のような Md_{30} の修正式を報告している。

$$Md_{30} = 497 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 20Ni - 18.5Mo \dots \dots \dots (8)$$

ただし実験式の導出過程の詳細は不明である。ただ (7) 式および (8) 式のいずれにおいても本実験結果と同様 Ni の寄与が Cr のそれよりも大きいことは注目すべきである。また C および N の寄与のうち、SjöBERG は N のほうが大きいとしているが、本実験では GLADMAN らと同様ほとんど等しい結果となつた。Si と Mn の寄与についても SjöBERG は Mn のほうが大きいとしているが、本実験の結果では GLADMAN らと同様わずかに Si の寄与のほうが大きい。このように研究結果は互いに多少異なっているが、本研究は [C, N], [Si, Mn], [Ni, Cr] などを 2 成分ずつ組とし、しかも見掛けの $Md_{30, \text{ANGEL}}$ を一定にした上で組成比を系統的に変えた実験を行なつたものであり、各成分のオーステナイト安定度に対する相対的な寄与はかなり明確にとらえられたものと考えられる。

5.2 Md_{30} の粒度依存性

Fig. 5 にマルテンサイト発生量の実測値から求めた Md_{30} の値 (これを結晶粒度を考慮するという意味で Md_{30}^{gr} とする) と粒度, ρ , の関係を示す。粒度の増加 (すなわち粒が微細化する) につれて Md_{30}^{gr} は SUS 301 および SUS 304 のいずれにおいてもほぼ直線的に減少している (ただし前述したように SUS 301 の $\rho = 2.6$ および 11.9 の試料の Md_{30}^{gr} は直線からかなりはずれて異常な値を示しており、この点については後述する)。この結果から、本実験の範囲内では結晶粒が微細

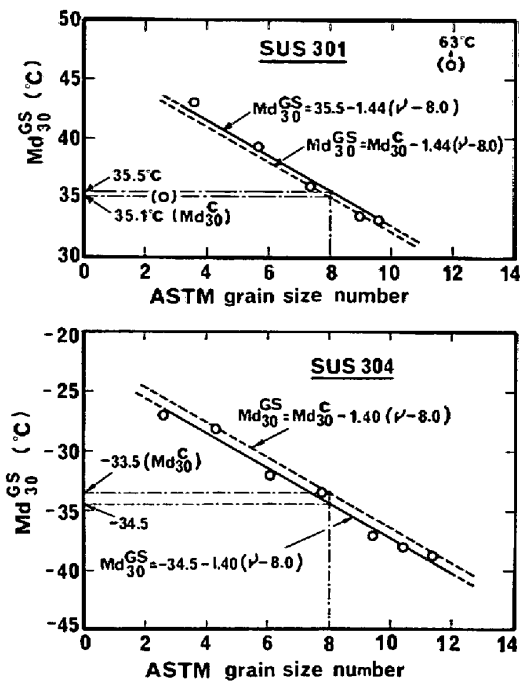


Fig. 5. Change in Md_{30}^{GS} as a function of grain size number, ν .

化するほど加工誘起マルテンサイト生成量が減少し、オーステナイト母相が安定化することがわかった。このような結果は ROSEN ら⁶⁾ の Fe-Ni-Cr 系の引張性質の温度依存性に関する結果および牧ら⁹⁾ の Fe-Ni-C 系の引張性質の温度依存性に関する結果と対応しているようである。また、BREEDIS ら¹²⁾ は熱マルテンサイトの生成傾向の粒度依存性を調べ、細粒になるほど Ms 点が低下することを報告している。これはオーステナイトの熱安定化現象と呼ばれているが、本実験結果はこれと類似している。

Fig. 5 の実験値 (SUS 301 の異常値は除外する) に対して最小 2 乗法を適用すると次式が得られる。

$$Md_{30}^{GS} = 35.5 - 1.44(\nu - 8.0) \quad [\text{SUS 301}] \quad (9a)$$

$$Md_{30}^{GS} = -34.5 - 1.40(\nu - 8.0) \quad [\text{SUS 304}] \quad (9b)$$

これからわかるように、SUS 301 と SUS 304 とでオーステナイト安定度がかなり異なっても回帰係数はほとんど等しい。(9) 式で表わされる回帰直線から $\nu=8.0$ に相当する Md_{30}^{GS} の値は 35.5 (SUS 301) および -34.5 (SUS 304) となる。一方、粒度番号を約 8 にそろえた試料で求めた (6) 式からの Md_{30} 計算値 (組成の関数ゆえ Md_{30}^C で表わす) はそれぞれ 35.1 (SUS 301) および -33.5 (SUS 304) であり、上述の粒度を変えた試料で求めた値とよく合っている。そこで (9) 式は $\nu=8.0$ における Md_{30}^{GS} の値を規準として表わした。さて、つぎに (9) 式を一般化して本実験で用いた鋼の Md_{30}^{GS} をもつとも適切に表わす表式を求めるため次の手続きをと

つた。すなわち Fig. 5 において ($\nu=8.0$, $Md_{30}^{GS}=Md_{30}^C$) なる点を通り、こう配が SUS 301 と SUS 304 の実績値の平均 1.42 である回帰直線を引く。これは図中に点線で示すようになり、(9) 式回帰直線を中心とした測定点のばらつきの範囲内に入っている。したがって、上記 $\nu=8.0$ に対応する座標点を通して、こう配 1.42 なる直線関係が Md_{30}^{GS} と ν の間に存在しているとしてよいであろう。そうすると Md_{30}^{GS} の粒度依存性を表わす実験式は、

$$Md_{30}^{GS} = Md_{30}^C - 1.42(\nu - 8.0) \quad \dots\dots\dots (10)$$

となる。ここに Md_{30}^C は (6) 式で表わすことができるから、(10) 式を成分の重量百分率を用いて表わすと、

$$\begin{aligned} Md_{30}^{GS} = & 551 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn \\ & - 29.0(Ni+Cu) - 13.7Cr - 18.5Mo \\ & - 68.0Nb - 1.42(\nu - 8.0) \quad \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

のようになる。 Md_{30}^{GS} の単位は $^{\circ}\text{C}$ である。

また (11) 式を結晶粒径 $D(\mu)$ を用いて表わすと、各結晶粒を円で近似した場合 ν と D は、 $\nu = 10.68 - 6.64 \log D$ なる関係で結ばれるから、次式がなりたつ。

$$\begin{aligned} Md_{30}^{GS} = & 551 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn \\ & - 29.0(Ni+Cu) - 13.7Cr - 18.5Mo \\ & - 68.0Nb - 1.42(2.68 - 6.64 \log D) \quad \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

(11) 式もしくは (12) 式を用いれば任意の成分バランスを有する試料の種々の結晶粒度もしくは結晶粒径における Md_{30} の値を推定することができる。

5.3 材質におよぼす成分バランスおよび Md_{30} の影響

Md_{30} の組成依存性を調べた際に、[C, N], [Ni, Cr], [Si, Mn], [C, Ni] および [C, Cr] 各系の材質の変化をも調べた。Fig. 6 にその結果を示す。ここに、抗張力 (TS) と伸び (El) は空气中室温引張変形の結果であり T_{max} は各試料について引張破断伸びの温度依存性を求めた結果から決定された極大伸びを示す変形温度である。これらから次のことがわかる。[C, N] 系は組成割合が変化しても引張性質はほとんど変化しない。エリクセン値 (Er) および T_{max} は C の増加、N の減少につれて減少する傾向が認められるが、その程度はきわめてわずかである。C および N は等量ずつ増減して、 $C+N=0.14\%$ と一定に保たれているのであるから、このような実験結果からみて引張性質および成形性に対する C および N の効果はほとんど等価とみなして差支えない。[Si, Mn] 系も両成分の組成比が変わっても引張性質および成形性ともにほとんど変化しない。4.1 節に述べたように試料によつて、焼鈍組織が多少異なっているが、材質にはその影響は現われていないようである。したがって $Si=0.20\%$ と $Mn=0.23\%$ の変化による材質

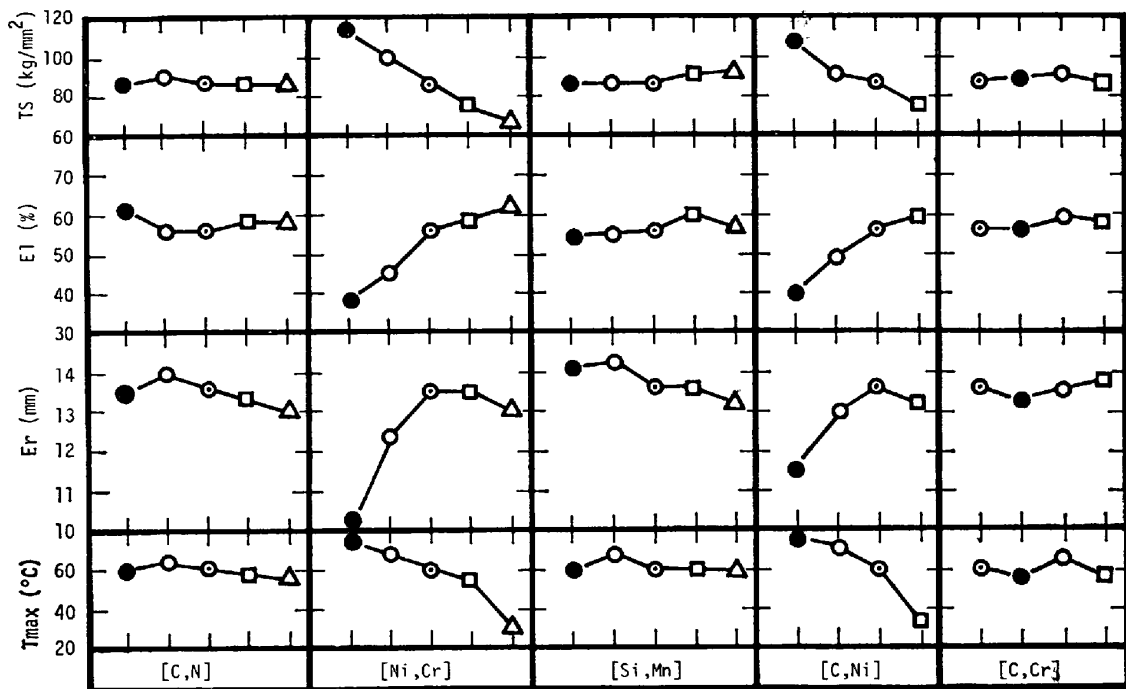


Fig. 6. Tensile strength, elongation, Erichsen value and T_{max} . (the temperature for giving maximum elongation) in each specimen given in Table 1.

への影響はほぼ等価とみなすことができる。また [C, Cr] 系も組成比による材質変化がほとんどなく, Table 1 に示したように C=0.02% と Cr=0.7% とが引張性質および成形性に関して等価と考えてよいようである。C=0.06%, Cr=19.4% の試料の Er がやや悪くなっているが, これは 4.1 節で述べたように組織がやや微細化したことが原因していると思われる。

これらに対して [Ni, Cr] 系および [C, Ni] 系においては, 引張試験値ならびに成形試験値とも組成比によって明らかに変化する。すなわち, Ni が増加して Cr が減少すると抗張力は低下し伸びは増加する。Er も増加するが極値を有する変化をすることが注目される。また C が減少して Ni が増加すると抗張力は低下し伸びは増加する。Er もある値までは増加するが, Ni の割合が多すぎると低下し結局 [Ni, Cr] 系と同様極大を有する変化を示す。これら両系の T_{max} の変化をみると Ni の増加につれていずれも明白に減少し, 伸びのピークを示す温度が低温側に移行している。これらの結果は ANGEL の式がもし正しいものとする, 見掛けのオーステナイト安定度が同じであつても構成元素の固溶硬化の程度や積層欠陥エネルギーへの寄与が異なるためとでも説明されるべきことになるが, むしろ 5.1 節で述べたように, [Ni, Cr] 系と [C, Ni] 系に共通な Ni のオーステナイト安定度に対する寄与が ANGEL の式で表わされるよりもずっと大きく, Md_{30} の表式は (6) 式のように修正

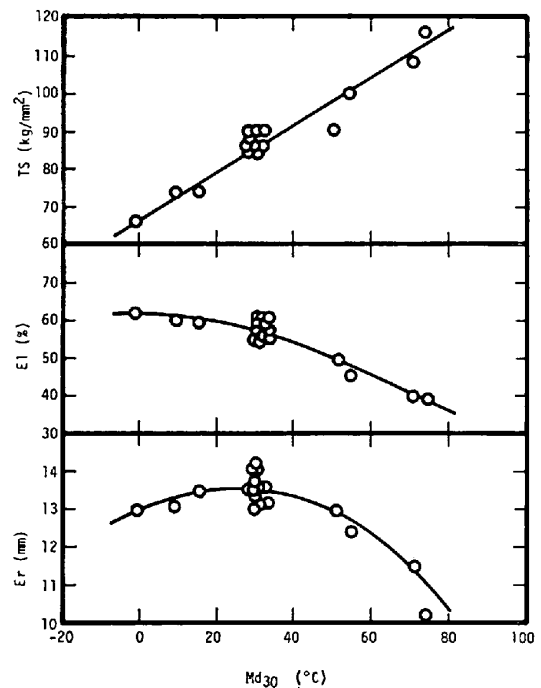


Fig. 7. Change in tensile strength, elongation and Erichsen value as a function of Md_{30} .

されるべきであることに起因していると考えられる方が妥当であろう。このように [Ni, Cr] 系と [C, Ni] 系においてのみ組成比の変化によって特性が変化したのは, コニカルカップ試験値およびバルジ試験値についても同様であつた。

このことは本実験材に関する Md_{30} の実験値と空气中

室温(22°C)で求められた抗張力、伸びおよびエリクセン値の間の関係を示した Fig. 7からも明らかである。抗張力は Md_{30} の増加につれて増加し、伸びは減少する。エリクセン値は極値を有する変化を呈する。すなわち、Fe-Ni-Cr 系準安定オーステナイト・ステンレス鋼の引張性質および成形性とオーステナイト安定度指標 Md_{30} との間には密接な関係があり、この点において Md_{30} は実用的に有効な指標である。すなわち材料設計を行なう際、(6) 式や (11) 式を用いて計算により Md_{30} を求めて材質を予測しうることが可能なわけで、非常に都合のよいことといえる。

5.4 Md_{30} の粒度依存性の実験における異常現象と

0.2% 耐力の温度依存性に対する粒度の影響

Fig. 4 もしくは Fig. 5 に示したように、SUS 301 の試料中もつとも粗粒の $\nu=2.6$ 試料ともつとも細粒の $\nu=11.9$ の試料のプロットは他に比べて異常な値を示し、前者は Fig. 5 から期待される値より Md_{30} が低く、後者は逆に高かった。一方、SUS 304 の試料(たとえば $\nu=2.6$ もしくは $\nu=11.4$) についてはこのような現象はみられなかった。

この原因は組織の異常性にあることがわかったが、Photo. 1にこれら試料の鋭敏化処理後の組織を示す。SUS 301 の細粒試料の場合、マルテンサイトのオーステナイトへの逆変態が完全に完了し一応再結晶してはいるが、まだ圧延ひずみが残存しているものと思われる、これが変形の際の起点になつてマルテンサイトが多発したのではないかと考えられる。SUS 301 の再結晶温度は約 950°C であるからこのようなことは十分可能性があるが、この点を確かめるために SUS 301 試料を再結晶温度の前後で 5 min 等時焼鈍し、15% の引張ひずみを与えたときのマルテンサイト発生量を測定した。結果を Fig. 8 に示す。これによれば焼鈍温度が 1000°C 以下の場合低温処理のものほど、すなわち見掛け上結晶粒の小さいものほどマルテンサイトの発生量が多い。一方 SUS 304 の場合は、再結晶温度が SUS 301 よりも低くて(約 900°C)、十分よく焼鈍されたために異常現象は生じなかつたのであろう。なお細粒試料の溶体化処理温度は低いので炭化物が十分固溶しないために材料の安定化に寄与する固溶 C 量が減少し、材料が不安定化した可能性も考えられる。950°C で溶体化処理した SUS 301 と 925°C で溶体化処理した SUS 304 における C の固溶度は明確でないが、西野ら¹³⁾の式を用いて求められる計算値はそれぞれ 0.06% と 0.04% になる。もしこれらが正しければ (6) 式もしくは (12) 式から SUS 301 と SUS 304 の Md_{30} は C が完全に固溶した場合に比べてそれぞれ約

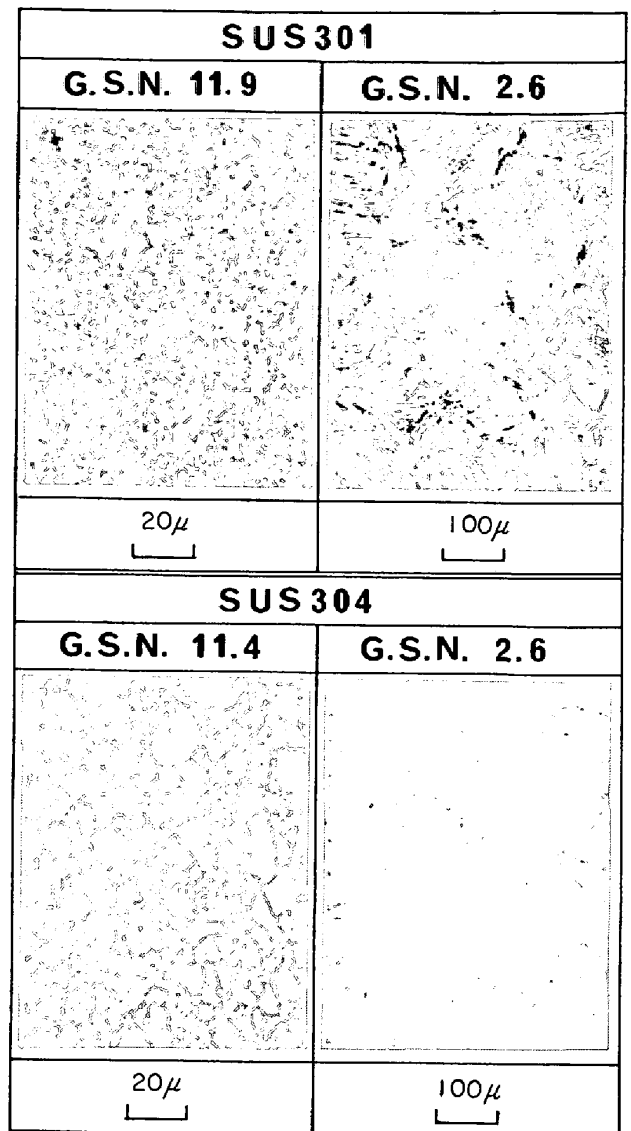


Photo. 1. Microstructures of fine and coarse grained SUS 301 and SUS 304 specimens with different grain size number (G. S. N.).

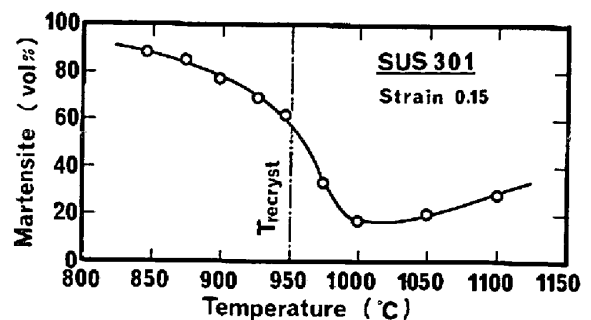


Fig. 8. Change in the amount of martensite which is induced at tensile strain of 0.15 in SUS 301 specimens annealed at various temperatures for 5 minutes.

23°C および約 13°C 高くなるはずである (C が Cr 炭化物として析出したと考えた場合の Cr の Md_{30} に

対する影響は小さい)。実験値は Fig. 5 からわかるように C の未固溶が生じていないと考えられるデータからの推定値に比べて SUS 301 は約 33°C 高いが、SUS 304 はほとんど推定値に等しい。したがって、SUS 301 の場合 C が十分固溶していないことによる効果はないとはいえないが、それだけで異常現象を説明することはできないし、SUS 304 の場合はそのような効果は小さいと考えられる。

また SUS 301 の粗粒試料には Photo. 1 からわかるように δ フェライト相が析出しており、SUS 304 のようにオーステナイト単相組織とは異なる。フェライト相が生成するとその中の C および N の溶解度がオーステナイト母相より小さいために、母相中の固溶 C および固溶 N が増加すると考えられる。そうすると母相は安定化し、試料全体の Md_{30} も単相組織に比べて低下するであろう。これが SUS 301 の粗粒材の Md_{30} が予想以上に小さかった理由であろう。SUS 304 は 2 相組織にならないので異常現象を示さなかつたものと思われる。

次に結晶粒度が異なる場合の 0.2% 耐力、 $\sigma_{0.2}$ の温度依存性を Fig. 9 に示す。SUS 301 および SUS 304 のいずれにおいても $\sigma_{0.2}$ は温度の低下につれて増加するが、変化は単調でなく、ある温度でそれぞれ $\sigma_{0.2}$ の降下現象を生じているのが認められる。このような現象は従来 Fe-Ni-C 系において顕著に認められている⁸⁾¹⁴⁾ものであるが、本実験結果のように Fe-Ni-Cr 系においても存在

するようである。これは BOLLING ら¹⁴⁾によれば、変形温度が M_s 点に近くなるとオーステナイトの降伏強度以下の低い応力でマルテンサイトが誘発されるようになり、この変態ひずみによつて見掛け上の耐力が低下するためである。 $\sigma_{0.2}$ の降下しはじめる温度は、Table 4 に示すように、SUS 301 および SUS 304 のいずれにおいても細粒材のほうが粗粒材よりも低い。これは Fe-Ni-C 系の結果と同様である。このことから粒が微細化するほどオーステナイト相が安定化し、 M_s 点が低下することが推察される。当然のことながら M_s 点のより低い SUS 304 の降下温度は SUS 301 のそれよりも低い。

5.5 供試材の塑性曲線

5.1 および 5.3 節にしるしたように、供試材の Md_{30} および機械的性質は、[C, N], [Ni, Cr], [Si, Mn], [C, Cr] などの各系によつて組成比の変化とともに変化する場合とそうでない場合とがみられた。そこで各系の塑性曲線を検討してみた。それによれば [C, N], [Si, Mn], [C, Cr] の各系の曲線はそれぞれ組成比が変わつても互いに平行でセレーションの発生状況も類似している。これに対し [Ni, Cr] および [C, Ni] 系では組成割合によつて加工硬化の程度が異なるとともに、セレーションの発生状況についても、明りような差が認めら

Table 4. Experimental values of test temperature at which 0.2% proof stress begins to drop for specimens with different grain size, number (G. S. N.).

G.S.N.	SUS301	G.S.N.	SUS304
9.6	39°C	11.4	-30°C
3.6	57°C	2.6	-23°C

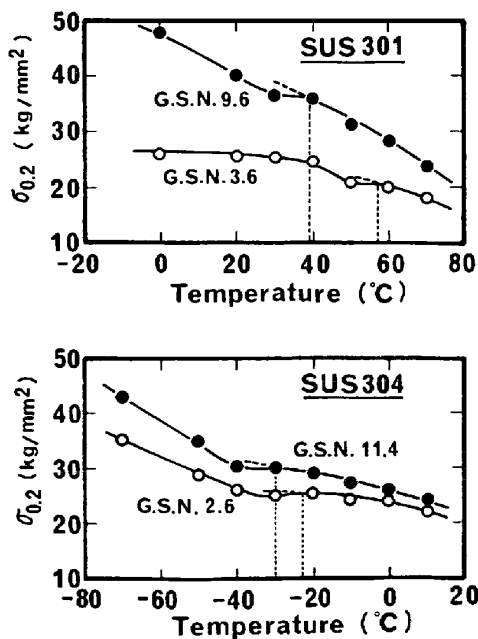


Fig. 9. Temperature dependence of 0.2% proof stress in SUS 301 and SUS 304 specimens having various grain size numbers (G. S. N.).

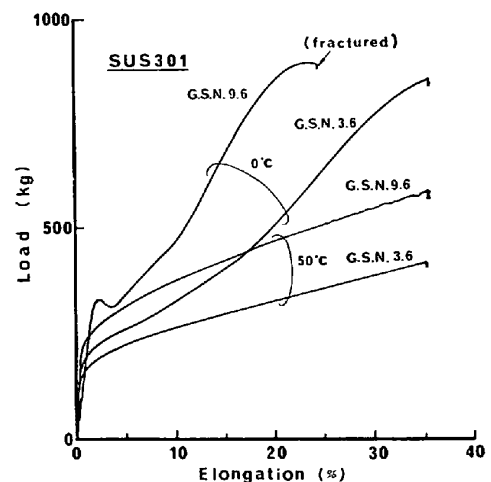


Fig. 10. Stress-strain curves of SUS 301 specimens with different grain size number (G. S. N.) deformed in iced water at 0°C and in water at 50°C.

れた。すなわち、いずれの系においても Ni の組成比が少ないものほどセレーシヨンの発生が顕著である。このことから [Ni, Cr] および [C, Ni] の両系は、組成割合によつてオーステナイト安定度が異なることが推測されるが、前述したように両系とも Ni 量の少ないものほど Md_{30} が高く、塑性曲線の変化とよく対応している。

他方 Md_{30} の粒度依存性を調べた供試材で得られた塑性曲線の 1 例を Fig. 10 に示す。粒度 3.6 および 9.6 の SUS 301 を 50°C と 0°C の変形温度で真ひずみ 0.30 まで引張つたときの状況を示している。粒度 9.6 の材料を 50°C で変形した場合、伸び 25% 付近からセレーシヨンを生じているが、粒度 3.6 の試料を同じ温度で変形した場合は粒度 9.6 の試料よりも Md_{30} が高くマルテンサイトが多発するにもかかわらず図の領域ではセレーシヨンの発生は認められない。そして粒度 9.6 の細粒材も引張温度が低下するとマルテンサイト発生量が増大するにもかかわらず (Fig. 3)、やはりセレーシヨンは観察されなくなる。さらに粒度 3.6 の粗粒材を 50°C で変形した場合はオーステナイトの降伏直後から大きい加工硬化が起こるのに対して、引張温度が 0°C 以下に低下すると降伏直後に加工硬化のやや小さい領域が現われる。粒度 9.6 の細粒材の 0°C 変形の場合はそれが顕著で明りような降伏点降下を示している。このような加工硬化の小さい領域でもマルテンサイトは生成しており、とくに降伏点降下を示す場合はリュウダース帯に似た条痕が認められた。同様に粒度 2.6 および 11.4 の SUS 304 を -50°C と -10°C で引張つた結果によれば、真ひずみ 0.30 までの領域ではセレーシヨンはいかなる粒度および引張温度でも観察されなかつた。また降伏直後の塑性曲線の形態にも SUS 301 のような粒度 および変形温度の影響は生じなかつた。

6. 結 論

Fe-Ni-Cr 系準安定オーステナイトステンレス鋼のオーステナイト安定度指標 Md_{30} におよぼす成分バランスおよび結晶粒度の影響を調べ、 Md_{30} を求めるための実験式を確定するとともに、加工誘起変態現象と成分バランスおよび結晶粒度の関係について、若干の検討を行なつた。

(1) C, N, Si, Mn, Ni, Cr, さらに Mo, Nb, Cu の各成分の組成を変えて Md_{30} を実測した結果、 Md_{30} の組成依存は次式によつて表わされることが確かめられた： $Md_{30} = 551 - 462(C\% + N\%) - 9.2Si\% - 8.1Mn\% - 13.7Cr\% - 29.0(Ni\% + Cu\%) - 18.5Mo\% - 68.0Nb\%$ 。Ni の寄与が非常に大きいことが、従来の ANGEL の式と著しく異なつている。

(2) 加工誘起変態によるマルテンサイト生成量は結晶粒が微細化するにつれて減少する。このことから粒度 (ν) の効果で修正した Md_{30} の実験式、 Md_{30}^{95} は次の

ように表わされる： $Md_{30}^{95} = Md_{30} - 1.42(\nu - 8.0)$ 。すなわち ν が 1 増えると Md_{30}^{95} は約 1.4°C 低下する。

(3) 引張性質および成形性と Md_{30} の間には密接な関係が存在する。しかし ANGEL の式による Md_{30} の計算値が常に等しくなるように [Ni, Cr] および [C, Ni] の組成比を変えたときの材質は一定とならず明らかに変化し、この点からも ANGEL の式中の Ni の係数が妥当でないことが示された。

(4) SUS 301 を 1250°C で熱処理した粗粒材と、950°C で熱処理した細粒材の Md_{30} の実験値は他に比べて異常な値を示した。この原因は、粗粒材については単一の γ 組織でなかつたこと、細粒材については熱処理温度が再結晶温度に近くて圧延ひずみが残存していたことにある。

(5) 耐力の温度依存性は一樣でなく、低温では低ひずみの付与でマルテンサイトが誘発されるための降下現象が生じ、その起こる温度は粗粒材よりも細粒材の場合のほうが低い。

(6) (3) と同様に処理した [Ni, Cr], [C, Ni] の各組合せ試料において、Ni の組成割合が増加すると明らかにセレーシヨンの発生頻度が減少する。セレーシヨンは細粒材で発生しやすく、粒が粗くなつたり、引張温度が低下したり、材料のオーステナイト相が安定化すると、マルテンサイトがたとえ十分生成してもその振幅が小さくなり観察されなくなる。

(7) 粒が微細化したり、引張温度が低下すると、降伏直後に加工硬化の小さい領域が現われ塑性曲線の形態が変化するが、このような現象は SUS 301 のように材料のオーステナイト相が比較的不安定な場合に生じやすい。

文 献

- 1) T. ANGEL: JISI, 177 (1954), 165
- 2) 野原清彦, 渡辺健次, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 59 (1973), S243
- 3) 野原清彦, 小野 寛, 大橋延夫: 未発表
- 4) 野原清彦, 渡辺健次, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 60 (1974), S317
- 5) 野原清彦, 渡辺健次, 小野 寛, 大橋延夫: 鉄と鋼, 60 (1974), S527
- 6) A. ROSEN, R. JAGO and T. KJER: J. Mat. Sci., 7 (1972), p. 870
- 7) 友田 陽, 牧 正志, 田村今男: 日本金属学会春期講演概要集, (1972), p. 135
- 8) 牧 正志, 友田 陽, 田村今男: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 871
- 9) 田村今男: 鉄鋼材料強度学, (1970), p.13 [日刊工業]
- 10) I. J. SJÖBERG: Wire, (1973), p. 155
- 11) T. GLADMAN, J. HAMMOND and F. W. MARSCH: Sheet Met. Ind., May (1974), p. 219
- 12) J. F. BREEDIS and W. D. ROBERTSON: Acta Met., 10 (1972), p. 1077
- 13) 西野知良, 賀川直彦: 鉄と鋼, 58 (1972), p.127
- 14) G. F. BOLLING and R. H. RICHMAN: Phil. Mag., 19 (1969), p. 247