

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.15'24'26-194.56 : 669.112.227.34 : 539.4.019 :
669.74 : 669.782 : 669.28 : 669.786オーステナイトステンレス鋼の組織安定性及び機械的性質
に及ぼす合金元素の影響*

藤 倉 正 国**・宗 光 彦**

Effects of Alloying Elements on the Austenite Stability and
Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steels

Masakuni FUJIKURA and Teruhiko SOH

Synopsis:

A study was made of the effects of Ni on the deformation-induced martensitic transformation and mechanical properties of 18Cr-Ni, 18Cr-2Mo-Ni, 18Cr-4Mn-Ni, and 18Cr-5Mn-0.25N-Ni austenitic stainless steels. The deformation-induced martensitic transformation was discussed in terms of stacking fault energy and chemical free energy difference ($\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$). Furthermore, the influence of microstructure of austenitic stainless cast steels on mechanical properties was investigated.

The results obtained are as follows:

- 1) With increasing Ni contents, the mode of deformation-induced martensitic transformation changes from the reaction of $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$ to the one of $\gamma \rightarrow \alpha'$.
- 2) The amount of ϵ' martensite of specimens strained to 20% at -180°C shows a peak value at a particular Ni content which is characteristic of each series.
- 3) 0.2% proof stress varies with the test temperature and Ni content. With decreasing Ni content of metastable austenite, 0.2% proof stress lowers and it is supposed that this cause is due to $\gamma \rightarrow \epsilon'$ martensitic transformation.
- 4) Martensite transformation during Charpy test gives no effect on the impact value at -196°C , and it depends only on the toughness of austenite at the test temperature.
- 5) δ ferrite exists in cast steels because of the segregations and transforms to σ phase. Charpy impact value lowers as ferrite percentage increases in 18Cr-Ni cast steels and so does σ phase in 18Cr-2Mo-Ni cast steels.

1. 緒 言

極低温用鋼として広く実用に供されている 18Cr-8Ni および 18Cr-2Mo-8Ni 鋼の機械的性質は、極低温におけるオーステナイト (γ) の安定性すなわちサブゼロ温度域での冷却マルテンサイト変態 (Spontaneous Martensitic Transformation) あるいは加工誘起マルテンサイト変態 (Deformation-Induced Martensitic Transformation) によつて大きく影響を受ける。

ステンレス鋼のマルテンサイト変態生成相としては、 α' マルサイト (bcc) および ϵ' マルテンサイト (hcp) がある。この変態径路としては、 ϵ' を中間相とする $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$ ^{1)~4)} と、 ϵ' は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態に伴う内部応力の accommodation の結果とする $\gamma \rightarrow \alpha' + \epsilon'$ ^{5)~7)} とが知られている。しかし、 ϵ' の生成傾向は Cr, Ni 量に依存し、Fe-

Ni-Cr 3 元系で 11.5Cr-16Ni 鋼より低 Cr または高 Ni の組成では積層欠陥エネルギー (Stacking Fault Energy) が著しく大きくなるため、冷却マルテンサイトとしては α' のみで ϵ' は認められなくなる⁶⁾。また、試験温度によつて SFE が変わるため、加工誘起 ϵ' マルテンサイトおよび変形双晶の生成傾向が異なってくる⁹⁾¹⁰⁾。

したがつて、ステンレス鋼をサブゼロ温度で引張るとひずみに対する α' の生成速度によつて機械的性質は大きく変化する。例えば、伸びは適度の α' 生成速度でいわゆる Trip 現象として知られている 100% を越える異常伸びが得られ^{11)~14)}、引張強さは破断試片の α' 量が多いと増加する^{11)~14)}。降伏点は Ms と Md の中間温度でピーク値を示すという Fe-29Ni-0.26C 鋼などの報告¹⁴⁾¹⁵⁾がある。一方、Fe-30Ni 単結晶にはピークは認められておらず¹⁶⁾、降伏点の温度依存性は複雑である。衝

* 昭和 51 年 9 月 16 日受付 (Received Sep. 16, 1976)

** 大同特殊鋼(株)中央研究所 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)

Table 1. Chemical compositions of materials used (wt %).

Nominal composition	C	Mn	Si	Ni	Cu	Mo	Cr	N
18Cr-Ni	0.06	1.2	1.0	Variable	0.10	0.1	18.0	0.032
18Cr-4Mn-Ni	0.07	3.8	0.4	〃	0.12	0.1	18.5	0.070
18Cr-5Mn-0.25N-Ni	0.06	5.0	0.4	〃	0.10	0.1	18.0	0.25
18Cr-2Mo-Ni	0.05	1.0	0.9	〃	0.10	2.5	18.0	0.030

P ≤ 0.025, S ≤ 0.020

撃値¹⁴⁾や破壊じん性値 K_{IC} ¹⁷⁾ もオーステナイトの安定性によつて影響を受けるが、とくにステンレス鋼のサブゼロ温度における衝撃値や K_{IC} についての鋼組成の影響は明らかではない。

オーステナイトステンレス鋼のサブゼロ温度における組織安定性と機械的性質の関係について、系統的に鋼組成の影響を調べた報告は少なく、したがつて実用的な重要性にもかかわらず鋼種間の評価が定まっていないのが現状である。そこで、本実験では低温機械的性質に及ぼす Ni, Mn, N, Mo の影響について系統的な実験を行った。さらに、鋳鋼について Ni, Mo の影響も調査した。

2. 実験方法

供試材としては、15 kg 高周波誘導炉で溶製した鋼塊を 1200°C に加熱して直径 15 mm に鍛伸した丸棒を用いた。鋳鋼の供試材としては、JIS G5121-B 号試片(直径 30 mm × 280 mm)を用いた。鍛伸材には 1100°C × 30 min 水冷、鋳造材には 1080°C × 1 h 水冷の固溶化処理を施した。供試材の化学組成を Table 1 に示す。

Ms および Md の測定、 α' および ϵ' の定量は、光学顕微鏡による組織観察と X 線回折¹⁸⁾によつて行なつた。X 線回折では、(200) γ 、(200) α' 、(10.1) ϵ' の回折線の積分強度から α' および ϵ' 量を計算した。鋳鋼については、磁気天秤法も併用した。

引張試験は、平行部 8 mm ϕ × 35 mm の試片を用い、インストロン型試験機によつて 20°C から -180°C の温度範囲でひずみ速度 0.08 sec⁻¹ で行なつた。試験温度の調整は、試片を設置した密閉容器中に、自動流量調節計を使用して液体窒素を導入することによつて行なつた。

シャルピー試験は、JIS 4号試片(2 mm V ノッチ)を用い、20°C ~ -196°C の温度範囲で行なつた。破面の観察は JSM-U 3 タイプの走査電子顕微鏡を用い、加速電圧 25KV で行なつた。

積層欠陥発生頻度 Stacking Fault Probability (以下 SFP と略す) の測定は、積層欠陥の生成に伴うピークシ

フトを利用した X 線回折法で行なつた。粉末試料はファイリングで作成し、X 線回折装置としては水冷式回転対陰極を備えた RU-100PL タイプを用いた。

3. 実験結果

実験結果は、鍛伸材については実験項目ごとに述べ、鋳造材については 3.4 で一括する。

3.1 α' マルテンサイト生成量と鋼組成

Fig. 1 は、温度を変えて 5% 引張りひずみを与え、加工誘起 α' マルテンサイトが生成しない下限の温度 Md を Fe-Cr-Ni 鋼について求めた結果である。Md は、一定 Cr 量では Ni 量の多いほど、20% 以下の Cr 量では、一定 Ni 量に対して Cr 量の多いほど低下する。しかし、Cr 量が 20% 以上になると、一定 Ni 量に対して Cr を増量しても Md は変わらない。

ANGEL²⁰⁾は、成分変動が比較的小さい場合には、Md が合金元素添加量の線形回帰式で表わされることを示した。しかし、本実験のように合金元素添加量を大きく変えると、Md は合金元素添加量に対して単純な線形回帰式では表わすことができない。

Fig. 2 は、-180°C で 20% 引張つたとき生成する α' マルテンサイト量を Ni 量に対してプロットした結果である。 α' 生成量は、Ni 量が多くなるとほぼ直線的に減少する。また、Mo, Mn, N 添加が α' 生成を抑制することがわかる。このことから、SUS316 が SUS304 よ

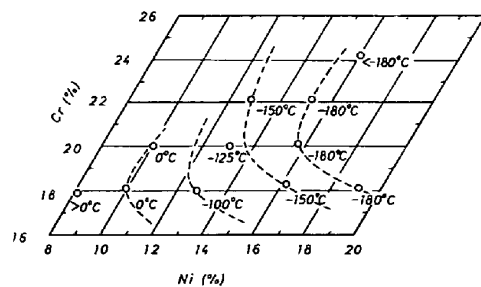


Fig. 1. Md temperature plotted on Fe-Cr-Ni diagram.

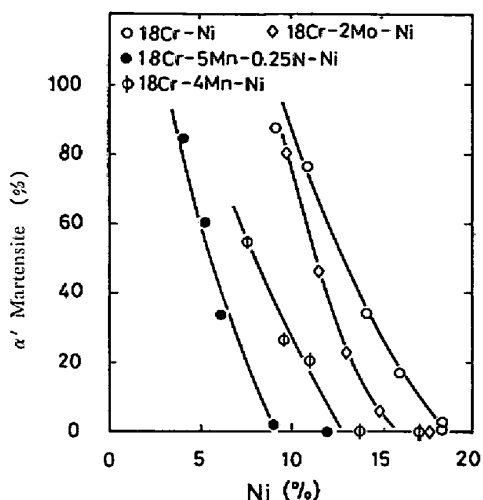


Fig. 2. Effect of Ni (%) on the volume fraction of α' martensite formed after straining to 20% in tension at -180°C .

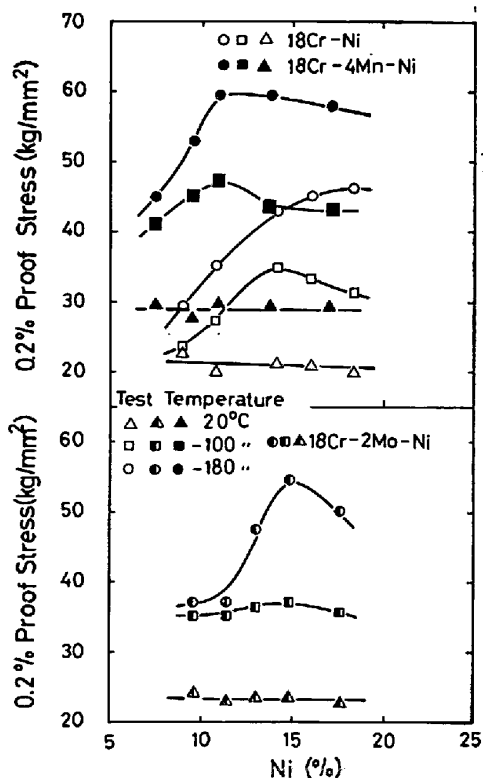


Fig. 3. Effect of Ni (%) and test temperature on the 0.2% proof stress.

りサブゼロ温度でのオーステナイトの安定性が高いのは、Ni だけでなく Mo の効果によることがわかった。

3.2 引張特性と鋼組成

Fig. 3 に、 20°C 、 -100°C および -180°C で引張った場合の 0.2% 耐力を Ni 量で整理した結果を示す。同一 Ni 量に対して、Mo, Mn, N はいずれも 0.2% 耐力を増加せしめる。一方、0.2% 耐力は、 20°C では Ni

量によつて変化しないが、 -100°C では 18Cr-Ni 系の場合 Ni 量が 14% 以下で、18Cr-4Mn-Ni 系の場合 Ni 量が 11% 以下で減少する。この傾向は、 -180°C の場合さらに顕著で、各成分系ともそれぞれ固有の Ni 量以下で、Ni 量の減少に伴い 0.2% 耐力は急減する。この固有 Ni 量以上では、0.2% 耐力に及ぼす Ni 量の影響は小さい。また、0.2% 耐力は、試験温度が低くなるほど大きく、その温度依存性は、低 Ni 側にくらべ Ni 量の多い安定オーステナイトの方が大きい。

BREEDIS と ROBERTSON¹⁶⁾は、安定オーステナイト組成の 16Cr-25Ni ($M_s \approx -269^\circ\text{C}$) 単結晶の臨界せん断応力が低温ほど大きく、その変化も連続的であるのに対して、不安定オーステナイト組成の 16Cr-12Ni 単結晶では 90°C 付近にピークを認め、 M_s 点 ($= -30^\circ\text{C}$) でほぼ 0 になることを示した。さらに興味あることは、16Cr-12Ni 単結晶でピーク温度より低温の 25°C で 1% 引張つても α' が認められないのに、 M_s 点直上の -20°C では弾性限以下の応力で α' および ϵ' が存在することを認めている。

0.2% 耐力の温度による変化は、安定オーステナイト組成の 20Cr-20Ni 単結晶²¹⁾や不安定オーステナイト組成の SUS 302, 304 市販鋼¹⁴⁾についても報告されているが、定性的な傾向は同様である。

このように不安定オーステナイト組成に 0.2% 耐力の低下が生じる理由は、引張温度が M_s 点に近づくにつれ

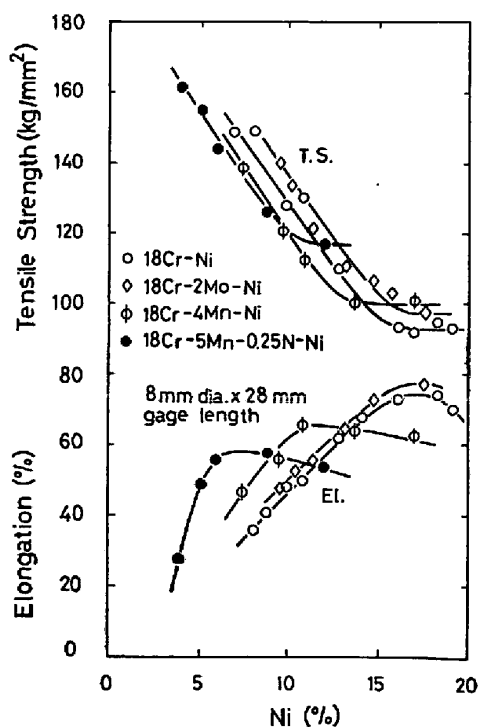


Fig. 4. Effect of Ni (%) on the elongation and tensile strength tested at -180°C .

て、Stress-assisted $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態が促進される結果、負荷応力の緩和が起こるためであるという説がある¹⁴⁾¹⁶⁾。

Fig. 4 は、 -180°C における引張強さ、伸びを Ni 量に対してプロットした結果である。図から、各成分系ともそれぞれ固有の Ni 量までは Ni 量が増えるにしたがい引張強さは急減する。Ni 量がこの固有 Ni 量以上では、引張強さはほぼ一定である。この固有 Ni 量は、Fig. 2 の α' マルテンサイトが生成しない Ni 量とよく対応している。したがって不安定オーステナイトの引張強さは、加工誘起 α' マルテンサイト生成量が多いほど大きい^{11)~14)18)}といえる。また、安定オーステナイトの引張強さは、固溶硬化度の大きい N を添加した系がもつとも高い。

伸びは、各成分系ともそれぞれ固有の Ni 量までは Ni 量に比例して増加するが、Ni 量がそれ以上に増えるとわずかに減少する傾向を示す。また、 20°C および -100°C で伸びを測定したところ、安定オーステナイト組成では低温ほど、不安定オーステナイト組成では高温ほど伸びが大きいことがわかった。Ni を変えた場合にある Ni 量で伸びにピークが認められるのは、その Ni 量で Trip 鋼で知られているように、ひずみに対する α' 生成速度が最適になるためである。すなわち、同一組成で試験温度を変えて引張つて得られる伸びは、Ms と Md の中間のある温度でピークを示す¹³⁾が、Ni 量を変えるとこのピーク温度が異なるために、同一温度での伸びが Fig. 4 のように各成分系それぞれに固有のある Ni 量でピークを示したものとする。また、Mn および N は、最大伸びを示す Ni 量を減少せしめる。

3.3 衝撃値と鋼組成

Fig. 5 は、 20°C および -196°C における衝撃値を Ni 量に対してプロットした結果である。 20°C の衝撃値は、各成分系とも Ni 量の影響を受けない。また、Mn, Mo, N の影響も少ない。 -196°C の衝撃値は、18Cr-5Mn-0.25N-Ni 系では Ni 量が少ないほど低いが、Ni 量が増えるにしたがい回復する。しかし、他の成分系では、Ni, Mn, Mo の影響は、わずかである。

3.4 18Cr-Ni および 18Cr-2Mo-Ni 鋳鋼

3.4.1 δ フェライトの生成傾向

Fig. 6 は、ステンレス鋳鋼の δ フェライト量を、HULL²²⁾ が求めた δ フェライト生成に関する合金元素の Ni 当量で整理した結果である。 δ フェライト量とパラメーター (Δ) の関係は、次の線形回帰式で表わされる。

$$\delta \text{ フェライト}(\%) = -2.17 \times (\Delta) + 4.24$$

ただし、決定係数 $R^2 = 0.912$

この式から、 δ フェライト量が 0% となる Ni 量は、

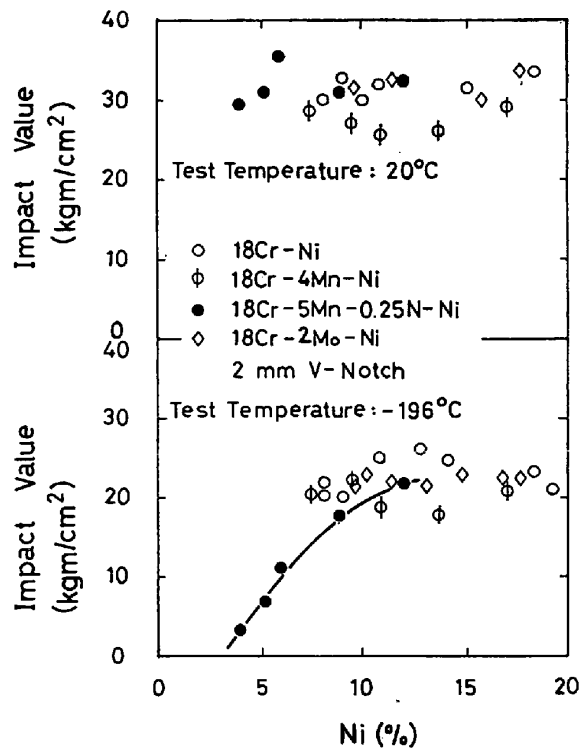


Fig. 5. Effect of Ni(%) on the impact value tested at 20°C and -196°C .

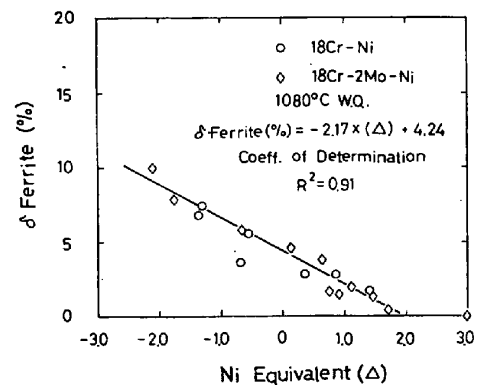


Fig. 6. Relationship between δ ferrite and Hull's parameter (Δ) which represents Ni equivalent with respect to δ ferrite formation for cast steel, (Δ) = $(\text{Ni} + 0.11\text{Mn} - 0.0086\text{Mn}^2 + 18.4\text{N} + 24.5\text{C} + 0.44\text{Cu} + 6.7) - (\text{Cr} + 0.48\text{Si} + 1.21\text{Mo})$, wt(%).

18Cr-Ni では 11.2%, 18Cr-2Mo-Ni では 14.2% と計算される。この Ni 量は、鍛伸材で δ フェライト量が 0% となる Ni 量の 2 倍以上の量である。

3.4.2 機械的性質

Fig. 7 に -180°C における引張強さと伸びおよび -196°C における衝撃値を Ni 量で整理した結果を示す。引張強さは Ni 量が多く α' 生成量が少ないほど小さい。また、伸びは逆に Ni 量の多いほど増加する。衝撃値については、Ni 量の影響はほとんど認められない。

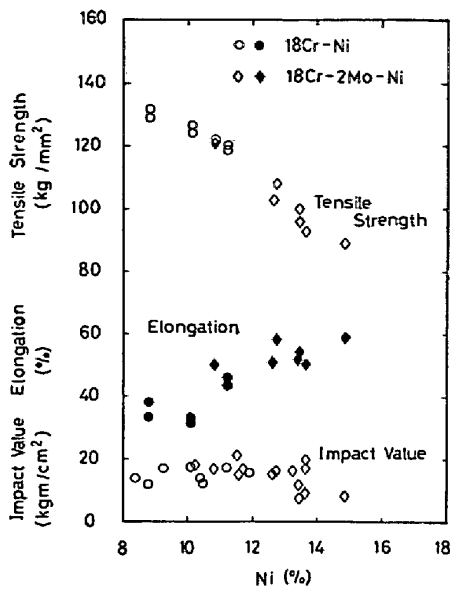


Fig. 7. Effect of Ni (%) on the tensile properties at -180°C and impact value at -196°C of 18Cr-Ni and 18Cr-2Mo-Ni cast steels.

シャルピー破面の α' 量は, 18Cr-8.8Ni 鋼で 100% 18Cr-2Mo-14.8Ni 鋼で 7% であつた. 試験温度におけるオーステナイト安定性が著しく異なるにもかかわらず衝撃値に差がないのは, 鍛伸材の場合と同様である.

18Cr-Ni 鋼の衝撃値と δ フェライト量との間には, 負の相関が認められ(相関係数=0.78), δ フェライトの多いものほど衝撃値が低いことがわかつた. この関係が衝撃値と Ni 量との関係にはつきり現われないのは, 強度など他の要因が重複しているためと考える.

18Cr-2Mo-Ni 鋼についても同様の実験を行なつた. しかし, 衝撃値と δ フェライトとの間には相関が認められず, 熱処理ロット間の衝撃値のばらつきが大きかつた. 衝撃値の低い試片のマイクロ組織観察から, δ フェライト中に σ 相と推定される相が認められた. これは, 鍛伸材には認められない鑄鋼特有の現象なので, 以下に述べる系統的な実験を行なつた.

3.4.3 18Cr-2Mo-13Ni 鋼の σ 相生成傾向

供試材としては, 50 mm \times 150 mm \times 230 mm ブロックに鑄造したものを, 25 mm \times 25 mm \times 25 mm に切断した小試片を用いた.

Photo. 1(a)~(d)は, 18Cr-2Mo-13Ni 鑄鋼の鑄造のままおよび 1050°C , 1100°C , $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 水冷の固溶化処理を施したものの光学顕微鏡組織である. オーステナイト粒界の δ フェライトが σ 相に変態している. また, 高温固溶化処理材の方が σ 相の量が少ない.

σ 相の同定は, 鑄造材の電解抽出(電解液: 10% HCl メタノール溶液, 電流密度: $20\text{mA}/\text{cm}^2$) 残渣の X 線回

折によつて行なつた.

Fig. 8 は, -196°C における衝撃値と定量型テレビジョン顕微鏡(QTM)を用いて定量した σ 相の量をラルソン-ミラーパラメーター(以下 L-MP. と略す)で整理した結果である. 鑄造ままでは, δ フェライトの約 70% が σ 相に変態している. L-MP. が 50 以上になると, σ 相の 60% 以上が δ フェライトへ逆変態する. そのため衝撃値は, 急激に回復したものと考へた. 衝撃試片ノッチ直下での破面を走査電子顕微鏡で観察したところ, ほとんどが粒界破壊であつた. Photo. 2 は, 破面近傍の光学顕微鏡組織である. クラックは, σ 相に沿つて伝播している. このことから, 衝撃値の低下は, σ 相の析出によることがわかつた.

Fig. 9 は, δ フェライトが σ 相へ変態するときの T T

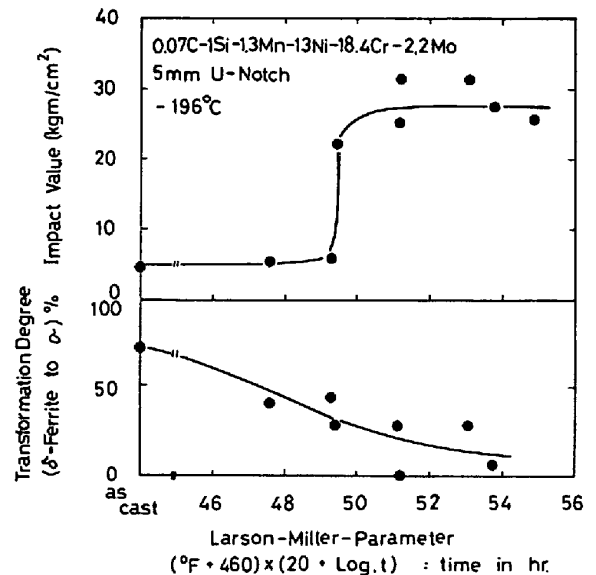


Fig. 8. Effect of heat treatment on the impact value at -196°C and the transformation degree (%) of delta ferrite to sigma phase, specimen size: $25 \times 25 \times 25$.

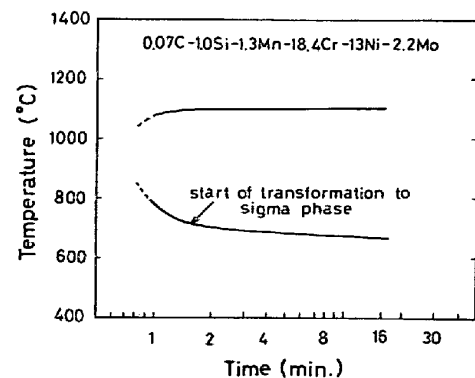


Fig. 9. Time-Temperature-Transformation diagram for the formation of sigma phase of 18Cr-13Ni-2Mo cast steel.

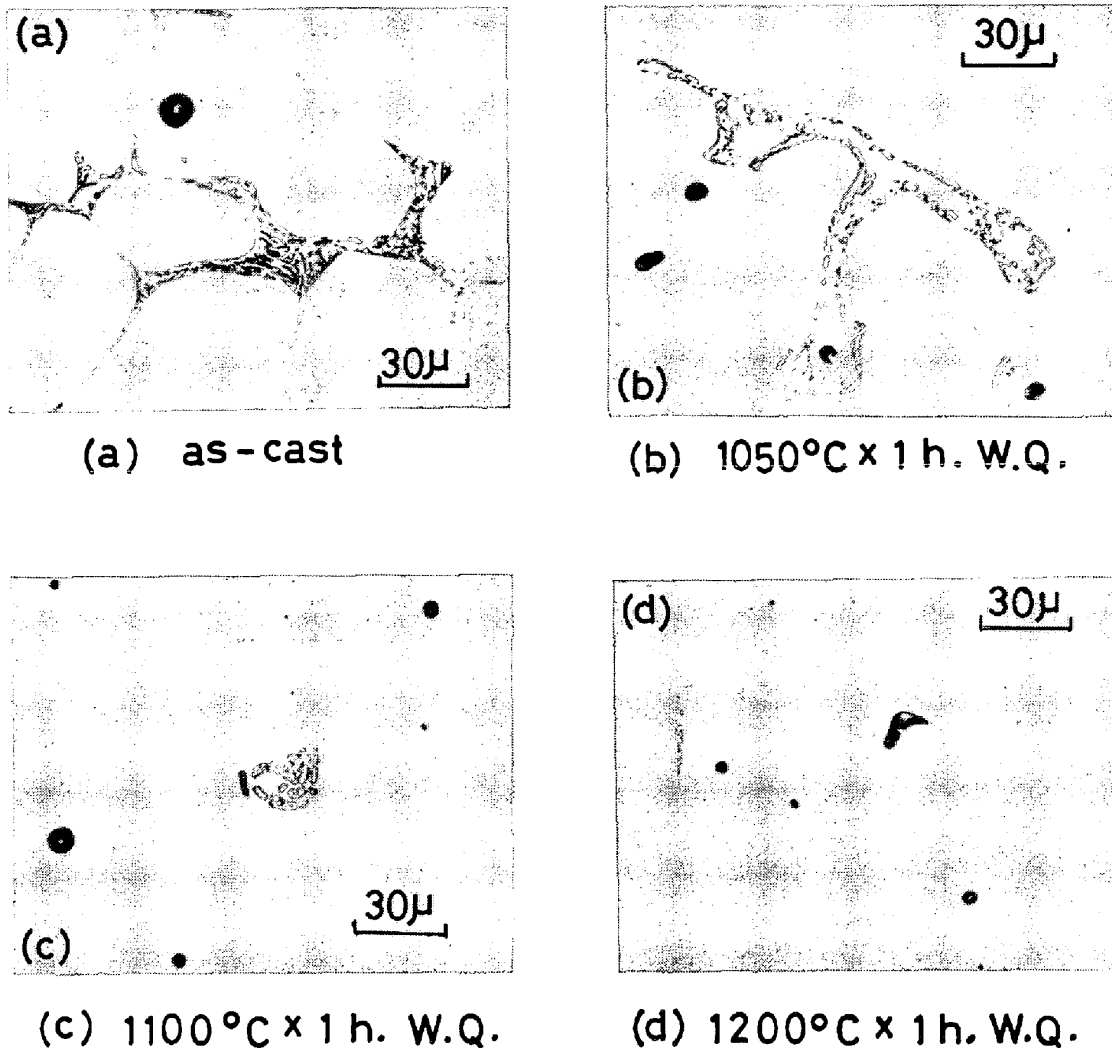


Photo. 1. Optical micrographs of σ phase for 18Cr-13Ni-2Mo cast steel after various solution treatments, $\times 400$, Electrolytic etching in 6% KOH, (as-cast : $50 \times 150 \times 230 \rightarrow$ machining : $25 \times 25 \times 25 \rightarrow$ solution treatment).

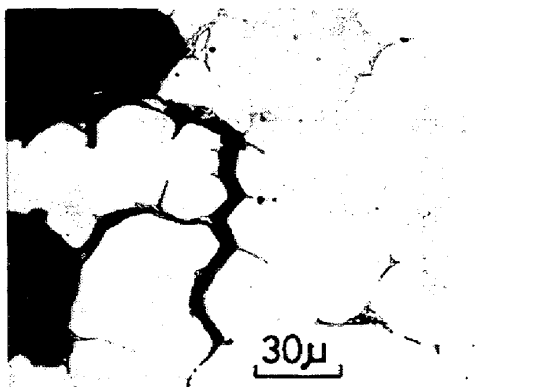


Photo. 2. Optical micrograph at the fracture surface of Charpy specimen tested at -196°C , $\times 400$, Electrolytic etching in 6% KOH.

T曲線である。 δ フェライトが冷却の過程で σ 相へ変態すること、この変態が極めて短時間で起こることがわかる。

4. 結果の検討

4.1 加工誘起マルテンサイト変態挙動

Fig. 10 は、 -180°C で 20% 引張つたとき生成する加工誘起 ϵ' マルテンサイト量を Ni 量で整理した結果である。各成分系とも、それぞれ固有の Ni 量で ϵ' 量はピーク値を示す。Fig. 2 と対比することによつて、 -180°C での加工組織は、Ni 量が増えるに伴い $(\gamma + \alpha' + \epsilon') \rightarrow (\gamma + \alpha') \rightarrow (\gamma)$ へと変化することがわかる。

Fig. 11 は、Fig. 2 および Fig. 10 をもとに α' および ϵ' 量を Ni 量で整理した模式図である。Ni 量が a より多い領域 A は、安定オーステナイト領域である。Ni 量が a から b の領域 B は、SFE が比較的大きいため $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態が起る $(\gamma + \alpha')$ 2 相領域である。もし α' の生成が $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$ 変態によつて起こると仮定すると、 $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ が比較的小さいため $\epsilon' \rightarrow \alpha'$ 変

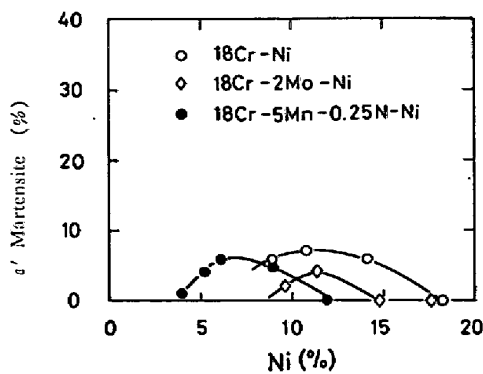


Fig. 10. Effect of Ni (%) on the volume fraction of ϵ' martensite formed after straining to 20% in tension at -180°C .

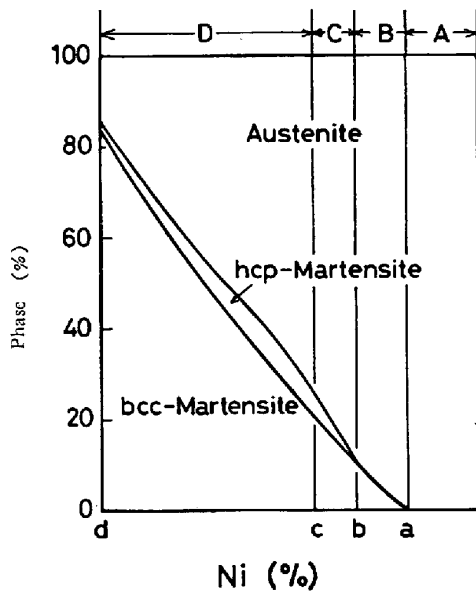


Fig. 11. Schematic diagram of phase components formed after straining to 20% in tension at -180°C with respect to Ni (%).

態のポテンシャルも小さくなり、 ϵ' のすべてが α' に変態にするとは考えられず、この領域 B では、 $(\gamma + \alpha' + \epsilon')$ の 3 相が存在することになり、実験結果に反する。すなわち、領域 B では、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 型の変態が起こる。この $\gamma \rightarrow \alpha'$ 型変態は、Fe-Ni-Cr 系合金の冷却マルテンサイト変態で BREEDIS⁶⁾、BUTAKOVA³²⁾ が報告している。

Ni 量が b 以下では $\gamma + \alpha' + \epsilon'$ の 3 相域であるが、とくに C 以下のオーステナイトの不安定な領域では Ni が少なくなるとともに SFE が減少して $\gamma \rightarrow \epsilon'$ 変態が進行する。しかし、 $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ は逆に著しく増加するため応力の助けも加わって $\epsilon' \rightarrow \alpha'$ が優先する結果 α' の生成量が著しく多くなったものと考えられる。

Ni 量が b ~ c の領域でとくに Ni 量が b に近いところでは、 $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ が D 領域にくらべ小さく A、B 領域よ

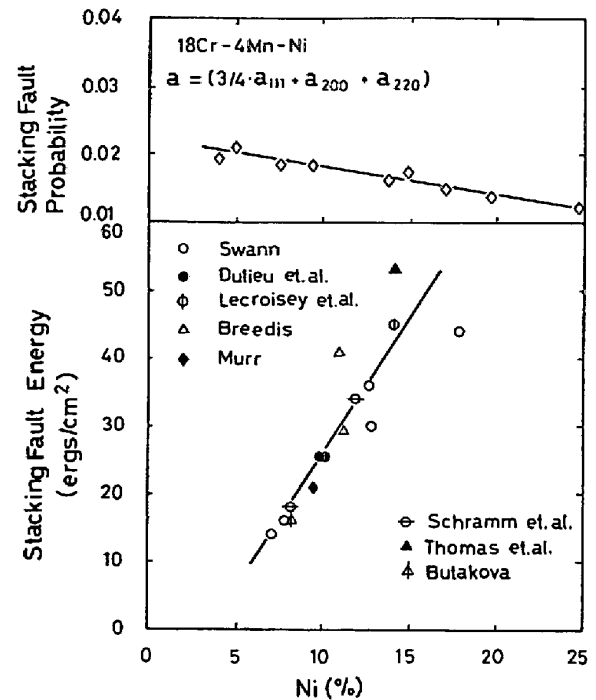


Fig. 12. Effect of Ni (%) on the stacking fault probability for 18Cr-4Mn-Ni and stacking fault energy for 18Cr-Ni alloys.

りは大きく、さらに SFE の増加と相まって α' は直接 γ から生じるだけでなく ϵ' を経由して生じると考えられる。そこで、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 型と $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$ 型の変態が共存する中間領域を C とした。

以上の議論においては、1) マルテンサイトのオーステナイトへの逆変態は起こらないこと、2) SFE は調査した Ni の範囲では Ni が多いほど大きくなること、3) $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ は Ni が多いほど減少することを前提とした。しかし SFE については成分系や Ni 量によつては必ずしも Ni が SFE を増大せしめるとは限らない²³⁾³³⁾。

Fig. 12 は拡張転位の node の曲率半径から求めた 18Cr-Ni 系の SFE の文献の値と、X線回折によつて著者らが求めた 18Cr-4Mn-Ni 系の積層欠陥発生頻度 (SFP) とをそれぞれ Ni 量で整理した結果である。図から両成分系とも本実験の範囲では、Ni 量が増すと SFE も増大していることがわかる。そこで、本実験の他の成分系の SFE と Ni 量の関係も同様であるとみなした。つぎに、 -180°C における各成分系の $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ の計算結果を Fig. 13 に示した。各成分系とも、Ni 量が多いほど $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ が減少し、Mn, N, Mo も $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ を減少せしめオーステナイトを安定にしていることがわかる。

一方、加工誘起マルテンサイト変態に対する mechanical energy²⁵⁾ の寄与を、どのように理解するかは極めて難しい問題¹⁹⁾で、応力の寄与またはひずみの効果を重

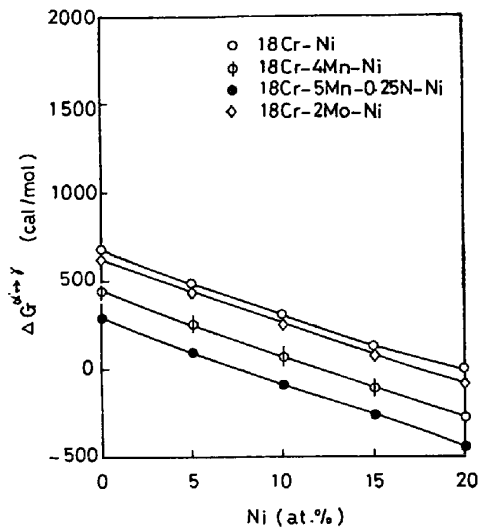


Fig. 13. Chemical driving force $\Delta G_{\alpha' \rightarrow \gamma}$ at -180°C as a function of Ni (%).

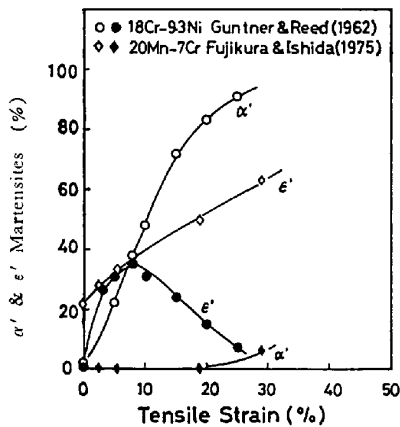


Fig. 14. Changes of the volume fraction of α' and ϵ' martensite formed during tensile straining at -180°C for 18Cr-9.3Ni and at 20°C for Fe-20Mn-7Cr.

視する説がある。不安定オーステナイト系で $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$ 型の変態が起こる場合、引張ひずみ量と α' 、 ϵ' マルテンサイト生成量の間には興味ある関係がある^{28)~30)}。Fig. 14 は、引張ひずみ量と α' 、 ϵ' 量との関係を、不安定オーステナイト系の 18Cr-9.3Ni 鋼と ϵ' が比較的安定な 20Mn-7Cr 鋼について対比して示したものである。18Cr-9.3Ni 鋼では、 ϵ' 量はひずみが約 7% でピークを示すが、 α' 量はひずみに伴って増加する。これは、ひずみ量が 7% を越えると $\epsilon' \rightarrow \alpha'$ 変態が急速に進行したためであり、加工硬化に伴う応力の増加によって応力誘起 $\epsilon' \rightarrow \alpha'$ 変態が生じたためと考える。すなわち、 $\epsilon' \rightarrow \alpha'$ 変態自体が一種の応力緩和現象であると考えられる²⁷⁾。局所的には、積層欠陥や ϵ' が互いに交差する瞬間にのみ変態転位の伝播に必要な高応力が発生すると

いう考え⁹⁾もあつて、加工誘起マルテンサイト変態には一種の動的変態の要素もあり、変態機構の解明はさらに今後の研究に待たねばならない。

4.2 機械的性質

4.2.1 0.2% 耐力

不安定オーステナイト鋼を極低温で引張ると 0.2% 耐力が低下する。この 0.2% 耐力の逆温度依存性は、 $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$ 型変態の起こるステンレス鋼¹⁴⁾¹⁶⁾や $\gamma \rightarrow \alpha'$ 型変態が主体の Trip 鋼に近い組成³³⁾³⁴⁾では、 α' の生成による応力緩和に起因するという説がある。また、SFE が極端に小さいと積層欠陥の生成²⁹⁾やその伝播¹⁰⁾も 0.2% 耐力に影響するとの説もある。肥後など²⁴⁾は、不安定オーステナイト組成の超低炭素 18Cr-14Ni 単結晶では、 ϵ' マルテンサイトのみが生成する条件下で 0.2% 耐力の逆温度依存性が認められることから、この現象が $\gamma \rightarrow \epsilon'$ 変態に起因すると結論した。

本実験でも 0.2% 耐力の逆温度依存性が認められた。本実験の -180°C での 0.2% 耐力は高 Ni 側のオーステナイト安定組成にくらべ低 Ni 側の $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$ 型変態が起こるオーステナイト不安定組成の方が低い。これは、 -180°C で 3% 引張ると α' と ϵ' が存在すること、Cr 量が 16% 以上の Fe-Cr-Ni 合金の $M_s^{\gamma \rightarrow \epsilon'}$ が $M_s^{\epsilon' \rightarrow \alpha'}$ より高温であること³¹⁾などから、 $\gamma \rightarrow \epsilon'$ 変態に起因する負荷応力の低下がオーステナイトの降伏以前に介在した結果であると考えられる。

4.2.2 衝撃値

Fig. 5 から、 -196°C での衝撃値は、18Cr-5Mn-0.25N-Ni 系では低 Ni ほど低いが、他の成分系では Ni 量によつて大きく変化しないことがわかつた。そこで、

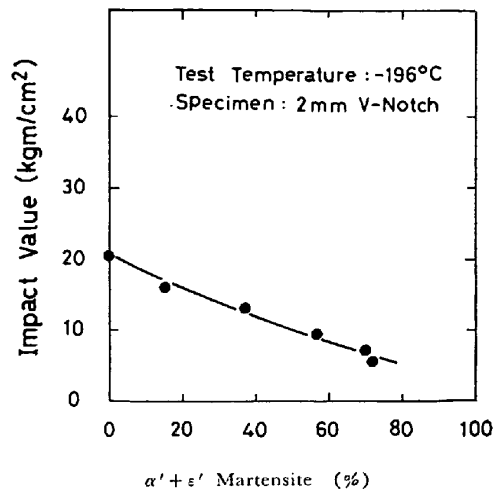


Fig. 15. Effect of pre-existed martensite on the impact value at -196°C of 18Cr-8Ni stainless steel.

シャルピー破面のマルテンサイトを定量したところ、18Cr-2Mo-13.7Ni 鋼では α' マルテンサイトは認められず、18Cr-2Mo-7.5Ni および 18Cr-8.2Ni 鋼には 80% 以上の α' マルテンサイトが認められた。これは、シャルピー試験中に生じる加工誘起マルテンサイトが衝撃値に影響を及ぼさないことを意味し、ductile-brittle transition は α' マルテンサイトの生成に起因するという説³⁵⁾³⁶⁾とは合致しない。Fig. 15 は、サブゼロ温度で予加工を与えてマルテンサイトを生成せしめた 18Cr-8Ni 鋼の -196°C でのシャルピー試験結果である。予加工によつて生成したマルテンサイト量が多いほど衝撃値は低い。これは、18Cr-8Ni 組成のマルテンサイトが、C+N=0.10% と低いにもかかわらず -196°C で脆いためと考えられる。したがつて、シャルピー試験中に生じるマルテンサイトは脆いけれども、Ni 量が 7.5% 以上なら、オーステナイトは十分な靱性を有すると結論される。

さらに、18Cr-5Mn-0.25N-Ni 系でも Ni が多いほど -196°C での衝撃値が増加すること、ductile-brittle transition が認められる Fe-Cr-Mn-N 鋼に少量の Ni を添加すると靱性が回復すること³⁵⁾³⁷⁾³⁸⁾から、オーステナイト鋼の衝撃値は、試験温度におけるオーステナイトそのものの靱性によつて決まるという前述の結論を確認することができる。

また、SFE を上げる Cu³⁹⁾の添加によつて 18Cr-5Mn-5Ni-0.2N 鋼の低温衝撃値が向上する⁴⁰⁾こと、換言すれば、シャルピー試験中に生じる積層欠陥が大きくなりずみの集中源としてクラックの起点となることから、SFE を上げれば靱性が向上するという DEFILIPPI などの提案³⁸⁾は注目に値する。

5. 結 言

オーステナイトステンレス鋼の -180°C におけるマルテンサイト変態挙動および機械的性質に及ぼす Ni, Mo, Mn, N の影響を調べ、次の知見を得た。

(1) Fe-Ni-Cr 系オーステナイト鋼の Md 点は、Ni および Cr 量の単純な線形回帰式では表わせない。

(2) -180°C で 20% 引張つたとき生成する加工誘起 α' マルテンサイトは、Ni 量に対して直線的に減少し、Mo, Mn, N の添加によつても減少する。また、 ϵ' の生成量は、固有の Ni 量でピークを示す。

Ni 量を増すと、加工組織は $(\gamma + \alpha' + \epsilon') \rightarrow (\gamma + \alpha') \rightarrow (\gamma)$ の順に変化し、加工誘起マルテンサイト変態は $\gamma \rightarrow \epsilon' \rightarrow \alpha'$ 型から $\gamma \rightarrow \alpha'$ 型に移行する。

(3) 不安定オーステナイト鋼のサブゼロ温度での 0.2% 耐力は、Ni 添加に伴い増大する。その温度依存

性は、安定オーステナイト鋼の方が不安定オーステナイト鋼より大きい。Mn, Mo, N も 0.2% 耐力を増大せしめるが、N の影響がとくに顕著である。

(4) -180°C での引張強さは、不安定オーステナイト鋼では Ni 量に伴い減少するが、安定オーステナイト鋼では Ni の影響をほとんど受けない。N は、安定オーステナイト鋼の引張強さを著しく高める。

(5) -180°C における不安定オーステナイト鋼の伸びは、固有の Ni 量でピークを示す。この固有 Ni 量は Mn, N の添加によつて減少し、Mo 添加によつてはほとんど変化しない。

(6) 20°C での衝撃値は、Ni, Mn, Mo, N の影響を受けない。-196°C での衝撃値は、0.25% N 添加によつて、とくに低 Ni 側で著しく劣化する。

衝撃値は、試験中に生成する加工誘起マルテンサイト変態の影響を受けず、試験温度におけるオーステナイトの靱性で決まる。

(7) 18Cr-Ni および 18Cr-2Mo-Ni 鋼について、偏析に起因する鋼特有の現象として次の点が明らかになった。

(7.1) Hull の Ni 当量 (Δ) と δ フェライト量の間には次の関係が成立する。

$$\delta \text{ フェライト}(\%) = -2.17 \times (\Delta) + 4.24$$

(7.2) 18Cr-2Mo-Ni 鋼の δ フェライトは、固溶化焼なまし時の冷却の過程で σ 相に変態する。この変態は TTT 曲線から求めたノーズ温度 900°C 近傍では 1 min 以内に始まる。また、 σ 相は、加熱によつて δ フェライトへ逆変態する。

(7.3) -196°C における衝撃値は、 σ 相の生成によつて著しく劣化するが、 σ 相の変態量を固溶化処理によつて δ フェライト量の 40% 以下に抑えることによつて改善できる。

本研究を遂行するにあたり、終始御指導、御鞭達を賜つた大同特殊鋼(株)研究開発本部長藤原達雄博士、浅田千秋博士に深く感謝致します。また、本研究に協力いただいた中央研究所第 3 研究室渡辺敏幸室長初め石田清仁高田勝典、阿部直弘の諸氏に感謝致します。

付 録

$\Delta G^{\alpha' \rightarrow \gamma}$ の計算

$$\text{基本式, } \Delta G^{\alpha' \rightarrow \gamma} = \sum_i \Delta G_i^{\alpha' \rightarrow \gamma} \cdot x_i + \sum_{ij} \Delta \Omega_{ij}^{\alpha' \rightarrow \gamma} \cdot x_i x_j$$

ただし、

$\Delta G^{\alpha' \rightarrow \gamma}$: Fe, Cr, Ni の fcc 相と bcc 相間の自由エネルギー差⁴¹⁾。

$\Delta \Omega_{ij}^{\alpha' \rightarrow \gamma}$: Fe-Cr, Fe-Ni, Cr-Ni 各 2 元合金の fcc

相と bcc 相間の相互作用パラメーターの差⁴²⁾

x_i, x_j : 合金元素のモル分率

しかし、添加量の比較的少ない C, Si, Mo, Mn については Fe とこれら各元素の 2 元合金の γ と α' 相中の部分モル自由エネルギー差 $\Delta G_i^{\alpha'/\gamma Fe} (= \Delta G_i^{\alpha' \rightarrow \gamma} + \Delta \Omega_{Fe}^{\alpha' \rightarrow \gamma})$ を用い⁴³⁾、かつこれらの値は温度に依存しない定数として計算した。また、 $\Delta G_C^{\alpha'/\gamma Fe}$ および $\Delta G_N^{\alpha'/\gamma Fe}$ は WADA⁴⁴⁾の値を用いた。

文 献

- 1) R. LAGNEBORG: Acta Met., 12(1964), p. 823
- 2) R. P. REED: Acta Met., 10(1962), p. 865
- 3) J. A. VENABLES: Phil. Mag., 7(1962), p. 135
- 4) 西山善次, 清水謙一, 盛川士郎: 日本金属学会誌 27(1963), p. 497
- 5) J. DASH and H. M. OTTE: Acta. Met., 11(1963), p. 1169
- 6) J. F. BREEDIS: Trans. AIME, 230(1964), p. 1583
- 7) A. J. GOLDMAN, W. D. ROBERTSON, and D. A. KOSS: Trans. AIME, 230(1964), p. 240
- 8) R. M. LATANISION and A. W. RUFF: Met. Trans., 2(1971), p. 505
- 9) F. LECROISEY and A. PINEAU: Met. Trans., 3(1972), p. 387
- 10) F. ABRASSART: Met. Trans., 4(1973), p. 2205
- 11) J. P. BRESSANELLI and A. MOSKOWITZ: Trans. ASM, 59(1966), p. 223
- 12) 深瀬幸重, 江波戸和男, 大久保延弘, 村尾誠一: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 38
- 13) I. TAMURA, T. MAKI, and H. HATO: Trans. ISIJ, 10(1970), p. 163
- 14) G. P. SANDERSON and D. T. LLEWELLYN: JISI, 207(1969), p. 1129
- 15) I. TAMURA and M. MAKI: Proceed. Conf. on "Toward Improved Ductility and Toughness", (1971), p. 185
- 16) J. F. BREEDIS and W. D. ROBERTSON: Acta Met., 11(1963), p. 547
- 17) S. D. ANTOLOVICH and B. SINGH: Met. Trans., 2(1971), p. 2135
W. W. GERBERICH, P. L. HEMMINGS, and V. F. ZACKAY: Met. Trans., 2(1971), p. 2243
- 18) M. FUJIKURA, K. ISHIDA and T. TAKADA: Trans. ISIJ, 15(1975), p. 464
- 19) 田村今男: 日本金属学会会報, 15(1976), p. 517
- 20) T. ANGEL: JISI, 177(1954), p. 165
- 21) G. MEYRICK and H. W. PAXTON: Trans. AIME, 230(1964), p. 1010
- 22) F. C. HULL: Weld. J., 52(1973), p. 193 S
- 23) R. E. SCHRAMM and R. P. REED: Met. Trans., 7A(1976), p. 359
- 24) 肥後矢吉, 森勉, 中村正久: 鉄と鋼, 61(1975), p. 2561
- 25) J. R. PATEL and M. COHEN: Acta Met., 1(1953), p. 533
- 26) R. E. SCHRAMM and R. P. REED: Met. Trans., 6A(1975), p. 1345
- 27) P. L. MANGONON Jr. and G. THOMAS: Met. Trans., 1(1970), p. 1577
- 28) C. J. GUNTNER and R. P. REED: Trans. ASM, 55(1962), p. 399
- 29) R. P. REED and C. J. GUNTNER: Trans. AIME, 230(1964), p. 1713
- 30) P. L. MANGONON, Jr. and G. THOMAS: Met. Trans., 1(1970), p. 1587
- 31) H. SCHUMANN and H. J. FRICK: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 561
- 32) E. D. BUTAKOVA, K. A. MALYSHEV, and N. I. NOSKOVA: Fiz. metal. metalloved. 35(1973), p. 662
- 33) D. FAHR: Met. Trans., 2(1971), p. 1883
- 34) D. BHANDARKAR, V. F. ZACKAY, and E. R. PARKER: Met. Trans., 3(1972), p. 2619
- 35) A. KASAK and E. J. DULIS: Trans. ASM, 51(1959), p. 623
- 36) J. C. SCHYNE, E. W. SCHALLER, and V. F. ZACKAY: Trans. ASM, 52(1960), p. 848
F. W. SCHALLER and V. F. ZACKAY: Trans. ASM, 51(1959), p. 609
- 37) C. E. SPAEDER Jr., J. C. MAJETICH, and K. G. BRICKNER: Metals Eng. Quarterly ASM, (1969), Aug., p. 1
- 39) J. D. DEFILIPPI, K. G. BRICKNER, and E. M. GILBERT: Trans. AIME, 245(1969), p. 2141
- 39) 藤倉正国, 阿部直弘: 電気製鋼, 43(1972), p. 34
- 40) 藤倉正国, 石田清仁, 高田勝典: 鉄と鋼, 投稿予定
- 41) L. KAUFMAN and H. BERNSTEIN: Computer Calculation of Phase Diagram, (1970), Academic Press.
- 42) J. F. BREEDIS and L. KAUFMAN: Met. Trans., 2(1971), p. 2359
- 43) K. ISHIDA and T. NISHIZAWA: Trans. JIM, 15(1974), p. 217
- 44) T. WADA: Teans. ISIJ, 8(1968), p. 1