

© 1983 ISIJ

# Fe-16.5Crフェライト及びFe-25Cr-20Niオーステナイト

論文

## 焼結合金の減衰能及び機械的性質におよぼす再結晶の影響

響

鳥阪 泰憲\*・土取 功\*<sup>2</sup>・宮川 松男\*<sup>3</sup>

### Effect of Recrystallization on Damping Capacity and Mechanical Properties of Sintered Ferritic Fe-16.5Cr and Austenitic Fe-25Cr-20Ni Alloys

Yasunori TORISAKA, Isao TSUCHITORI, and Matsuo MIYAGAWA

#### Synopsis:

The effect of the fine recrystallized grains by annealing on the damping capacity was investigated by using of powder alloys. After sintering ferritic Fe-16.5%Cr powder and austenitic Fe-25%Cr-20%Ni powder were rolled 40%, 60% and 80% and annealed at various temperature heated for 1 h, the damping capacity, the hardness and the tensile properties for these specimens were measured at room temperature. Only sintering austenitic Fe-25%Cr-20%Ni powder rolled 80% and annealed at 820° C indicated good results that the internal friction  $Q^{-1}$  was  $1.0 \times 10^{-2}$ , the ultimate tensile strength  $\sigma_B$  was as high as high tensile steel, 69 kgf/mm<sup>2</sup> and the total elongation  $\delta$  was 18.7% in spite of powder alloy.

## 1. 結 言

超塑性、防振特性及び形状記憶効果（超弾性）は機能の3大特性として、最近注目を浴びるようになった。中でも十数年前、アメリカやイギリスに端を発し、NiTiなどの双晶型の合金が開発されて以来、防振材料は公害問題とからめて各方面から、その成果が期待されている。

防振材料は、従来のように振動や騒音を構造方式によつて緩和するのではなく、金属材料そのものが持つ大きな減衰能を利用して、振動及び騒音の発生源を低減してしまおうという点で、従来とは全く異なつた発想から生まれた材料であり、特に複合型はぜい性-延性遷移温度を低下させ、共振点を移動させうるなど、用途は広い。

しかしながら、その対象とする材料は溶解法による溶製材が大部分で、粉末焼結体の減衰能に関する研究はほとんど報告されていない。粉末焼結体は偏析を伴わず、複合材料化が容易であるにもかかわらず、原材料自体のコスト高、設備投資に要する費用の大きさ、及び耐衝撃

性の問題などの理由で、伸び悩んでいたためであろう。

最近、粉末鍛造や粉末超塑性鍛造が登場して以来、粉末成形品の特徴が見直されつつある。

そこで本研究においては、粉末焼結体の持つ porosity を減衰能向上に利用する目的で、焼結ステンレス鋼に焦点を絞り、オーステナイト系では Ni, Cr の含有量が多く、耐酸化性、耐浸炭性及びクリープ強度が最も優れ、高温構造用材料として広く使用されている SUS 310 の、またフェライト系では SUS 430 の2種類の焼結体を取り上げ、延性向上という意味から、これらの材料に圧延及び焼なましを施し、その際における減衰能、硬さ、引張強さ、破断伸びなどの物理的、機械的性質について種々測定し、実用材料としての可否を検討した。

## 2. 試料及び実験方法

Table 1 に示す組成を有するアトマイズ粉（標準粒度分布を Table 2 に示す）をダイスに充填し、ポンチ圧力 7000 kgf/cm<sup>2</sup> で成形（粉末特性を Table 3 に示す）した後、真空焼結を行い、供試材(as-sintered, 以下 A.

昭和 57 年 6 月 23 日受付 (Received June 23, 1982)

\* 機械技術研究所 工博 (The Mechanical Engineering Laboratory, 1-2 Namiki Sakuramura Niihari-gun 305)

\*<sup>2</sup> 呉工業試験場 (Prefectural Industrial Research Institute, Kure)

\*<sup>3</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

Table 1. Chemical composition. (wt%)

Material	Composition						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
DAP 430LB	0.02	0.9	0.1	—	—	—	16.5
DAP 310L	0.02	0.9	0.2	—	—	20.5	25.0

Table 2. Particle size. (%)

Material	Mesh				
	100/150	150/200	200/250	250/350	—350
DAP 430LB	14	20	11	21	34
DAP 310L					

Table 3. Powder properties.

Property	Material	
	DAP 30LB	DAP 310L
Grain density (g/cm)	6.50	6.76
Transverse rupture strength (kg/cm)	1.20	1.25
Sintered density (g/cm)	6.85	6.85

S. 材と略記する)とした。このときの昇温履歴は、500°C×30 min→1250°C×5 h→炉冷であった。ここで、500°C×30 minの予備焼結を行ったのは型潤滑剤(1% Zn stearate)をガス化して抜きとるためである。このとき、焼結後の寸法はすべて約5×10×65 mmであった。

以上は大同特殊鋼株式会社によるもので、表中のDAPはDaido Alloy Powderの略である。

次いで、これを400°C温間圧延(パス回数は3~4回)した後(as-rolled, 以下A.R. 材と略記する)、種々の温度で焼なましを行った。圧下率は40%, 60%, 80%の3種類とし、焼なまし時間はすべて1時間で行った(Fig. 1 参照)。

引張試験片はFig. 2に示す形状とし、20tインストロン型試験機を用い、クロスヘッドスピード0.5 mm/minで行った。圧下率による厚さの違いから生じる破断伸びの補正はバルバの相似則を用いて、板厚3 mmの場

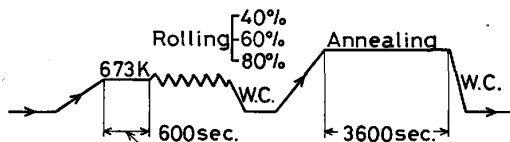


Fig. 1. Heat diagram to obtain the recrystallized structure.

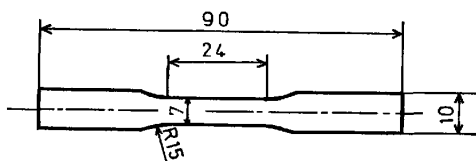


Fig. 2. Size of specimens for tension test.

合に規格化した。

硬さ測定はエメリー紙とバフで研磨した後、マイクロビッカース硬さ計(荷重:100 g)を用いて、5個の測定値の平均をとり、硬さ値とした。

顕微鏡による組織観察はDAP 430LBに10% ナイタルを、DAP 310Lにヴィレラ液(HCl 30 ml, HNO<sub>3</sub> 15 ml, グリセリン 45 ml)を用いて、エッチングを行い、porosityの観察には同様の液で軽エッチングを行って組織が出ないようにした。

X線回折はエメリー紙とバフで研磨した後、シンチレーション計数管を検出器とする自動記録式X線回折装置(理学電子K.K.製, Geigerflex)によつて、Cu対陰極、フィルターにNiを用い、50 kV, 30 mAの条件で行った。ゴニオメータの走査範囲は、ブラッグ角 $2\theta = 40^\circ \sim 60^\circ$ とし、その間に存在する各相からの回折ピーク位置と、その回折強度を記録した。

減衰能はFig. 3に示すように、1.6(60% 圧延材及び市販のPb比較材)または1.0(80% 圧延材及び市販のSUS 304, SUS 430, SUS 310比較材)×6×100 mmの試験片を用いて、共振法(周波数はすべて2次共振周波数とした)により、すべて常温で行った。そして、そのときの振動モードは一端固定一端自由振動であった。装置はFig. 4に示すように、加振器、振動装置、増幅器及び対数変換記録計より構成されたBRÜEL & KJÆER社製のものを使用した。

一般に、内部摩擦 $Q^{-1}$ を対数減衰率で表すと、物体を自由減衰させたときの振幅は $A = A_0 \exp(-\pi f_n t Q^{-1})$ に従う。ここで、 $A_0$ は初期振幅、 $f_n$ はn次の共振周波数、 $t$ は時間である。両辺の自然対数を取り、常用対数に直した後、 $20 \times \log \frac{A}{A_0} = D(\text{dB})$ とし、 $t=1(\text{s})$ のとき

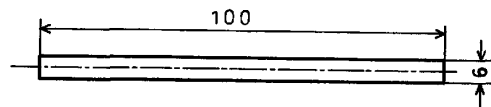


Fig. 3. Size of specimens for measurements of damping capacity.

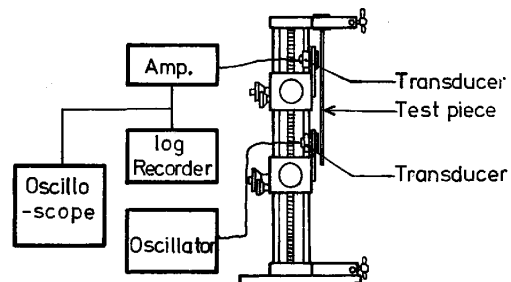


Fig. 4. The apparatus for measuring damping capacity at room temperature.

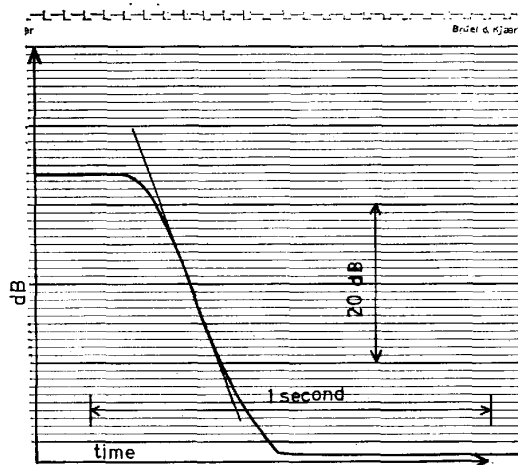


Fig. 5. Decay curve when the excitation at 2nd mode resonance is suppressed.

の  $D$  を  $d$  とすれば、上式は  $Q^{-1} = \frac{d}{27.3 \times f_n}$  と書き直されるから、単に  $d$  を測定することによつて  $Q^{-1}$  が求まることになる。この  $d$  は対数変換記録計に記録された結果から簡単に求まるもので、その記録結果の一例を Fig. 5 に示す。

なお、本装置のトランスデューサーはマグネット式であるため、磁性を示さないオーステナイト系に対しては、試験片のトランスデューサー近傍に軟鋼のフィルムを接着することによつて、その測定を可能とした。

また、本実験の範囲内では、減衰能はひずみ振幅にほとんど依存しなかつた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 顕微鏡組織

Photo. 1 は DAP 430LB 及び DAP 310L の組織及び粉末粒子の形態を示したもので、上段は焼結後の組織を、2段以下は焼結後、40% 圧延後、60% 圧延後及

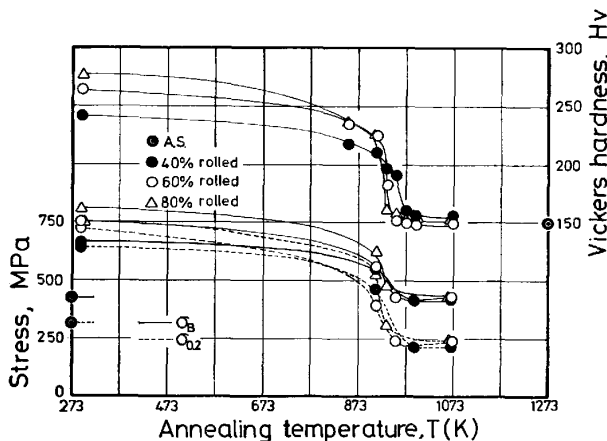


Fig. 6. Effect of annealing temperature on the tensile properties and hardness at room temperature for DAP420LB heated for 1h.

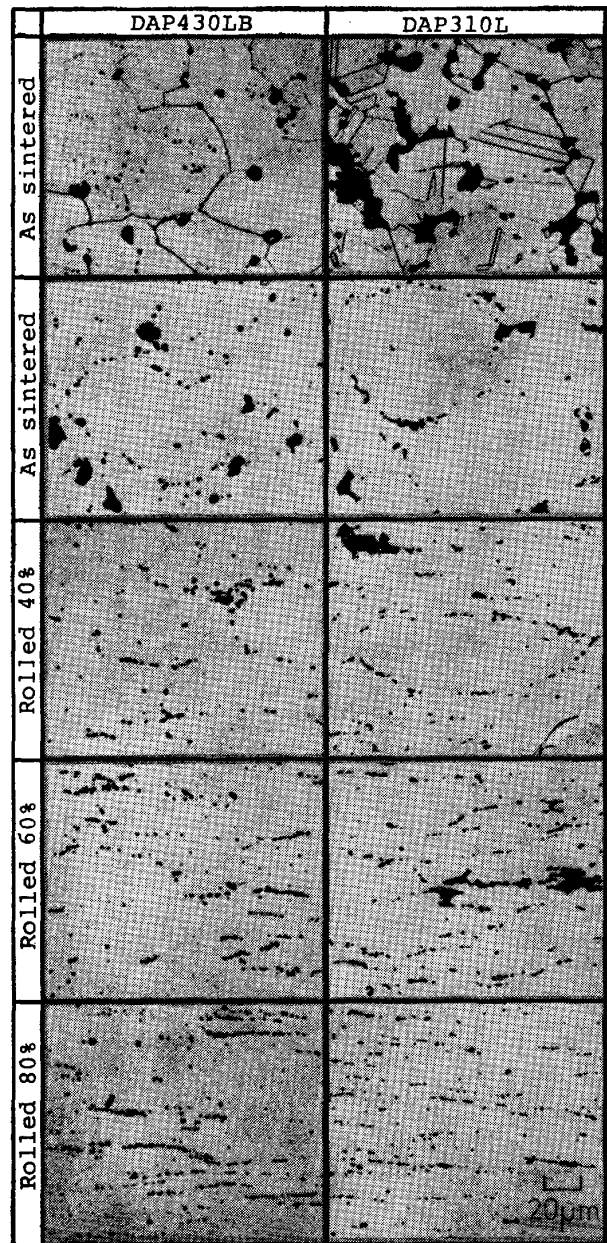


Photo. 1. Optical micrographs of porous DAP430LB and DAP310L.

び 80% 圧延後の粉末粒子の形態をそれぞれ示したものである。DAP 430LB, DAP 310L とともに 40% 圧延では粉末粒子の形状はまだ粒状を保っているが、60%、80% 圧延になるとこの形状は完全にくずれ、帯状になっているのがわかる。

Photo. 2 は DAP 310L の 40%、60% 及び 80% 圧延材の焼なまし組織を示したもので、白い部分はオーステナイト加工母地、小さな黒い部分は再結晶粒と  $\sigma$  の混在域、そして大きな黒い部分は pore である。

#### 3.2 機械的性質

DAP 430LB 及び DAP 310L の機械的性質が各焼なまし温度に対してどのように変化するかを Fig. 6 及

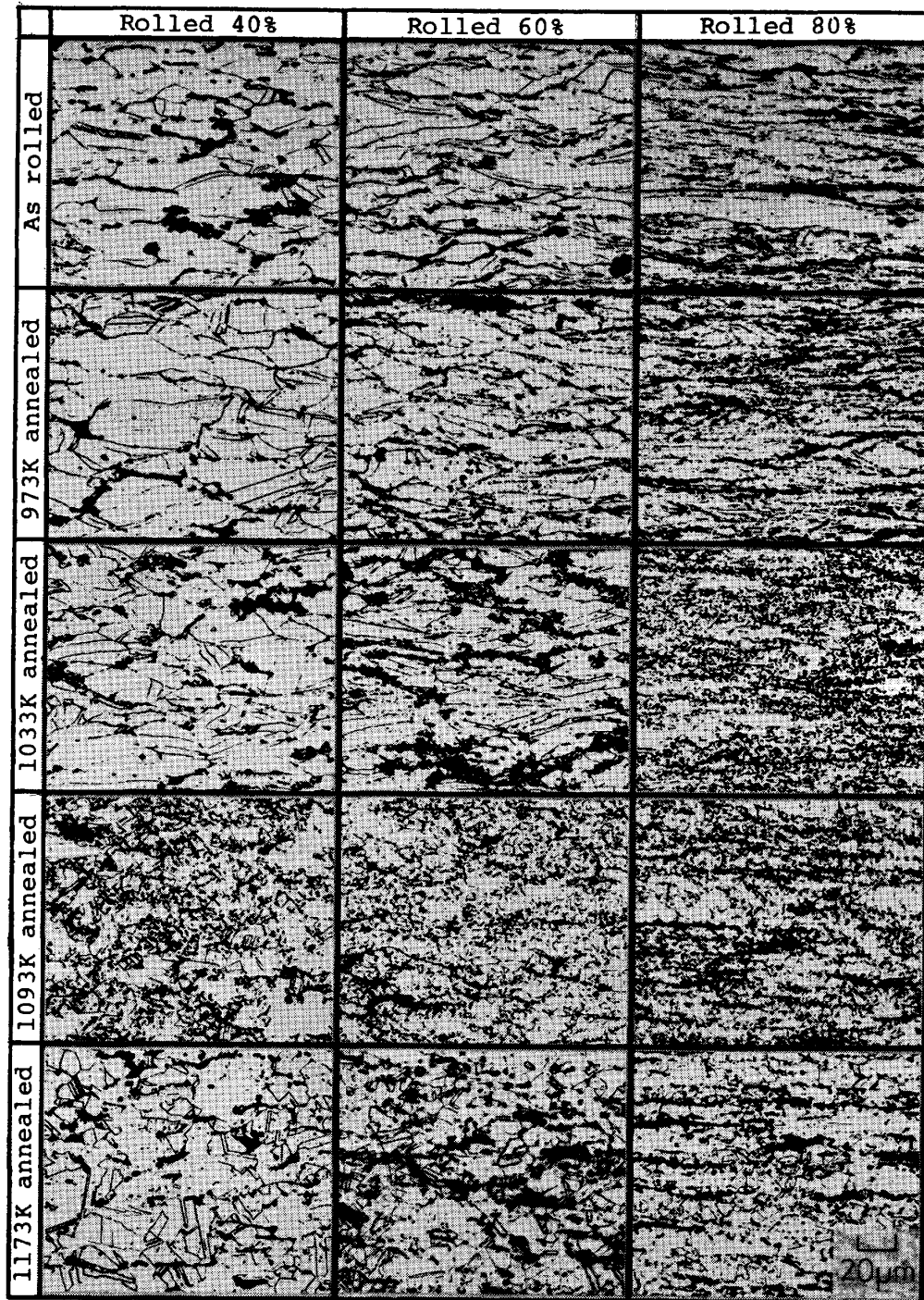


Photo. 2. Optical microstructures of DAP310L rolled and then annealed at various temperature for 1h.

び Fig. 7 に示す。これらの図から、DAP 430LB の再結晶開始温度は加工度に関係なく、約  $640^{\circ}\text{C}$  一定であるが、再結晶終了温度は 40% 圧延で  $700^{\circ}\text{C}$ 、60% 圧延で  $680^{\circ}\text{C}$ 、80% 圧延で  $660^{\circ}\text{C}$  である。DAP 310L の場合は、再結晶開始温度は加工度の影響を強く受け、40% 圧延で  $780^{\circ}\text{C}$ 、60% 圧延で  $760^{\circ}\text{C}$ 、80% 圧延で  $700^{\circ}\text{C}$  である。しかしながら、再結晶終了温度は本実験範囲内では明確に測定できない。

一般に、各試料とも 80% 圧延された DAP 310L を除いては、焼なまし温度が高まるにつれ、漸次、軟化の傾向を示し、再結晶開始点を越えると著しく軟化する。そして、この傾向は DAP 310L よりも DAP 430LB のほうが強く現れる。

80% 圧延された DAP 310L では、上記とは全く異なる挙動を示し、再結晶開始前まではわずかながら硬化の傾向を示し、再結晶開始後は軟化曲線にある停滞域を

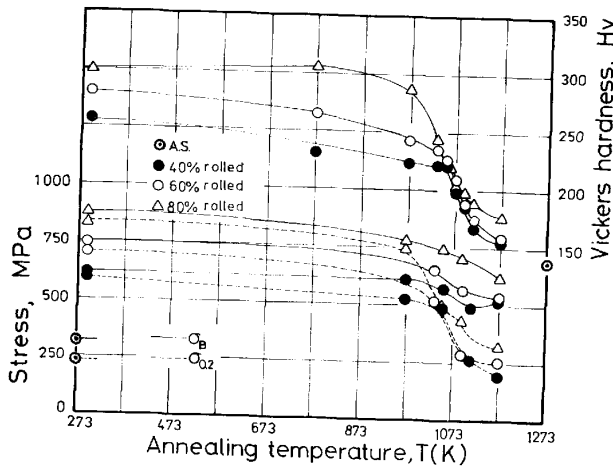


Fig. 7. Effect of annealing temperature on the tensile properties and hardness at room temperature for DAP310L heated for 1h.

生じる。この現象は硬さ及び引張強さでわずかに確認できるに過ぎないが、後述の Fig. 9 の破断伸びにおいて、特に明確に現れている。

### 3.3 減衰能

60% 及び 80% 圧延された DAP 430LB 及び DAP 310L の減衰能が各焼なまし温度に対してどのように変化するかを破断伸びと併せて Fig. 8 及び Fig. 9 に示す。図中、下段の●印は市販されている Pb, SUS 304, SUS 430 及び SUS 310 の溶製材の減衰能を測定した結果である。

各試料とも 80% 圧延された DAP 310L を除いては、焼なまし温度が高まるにつれ、減衰能は漸次、増加の傾

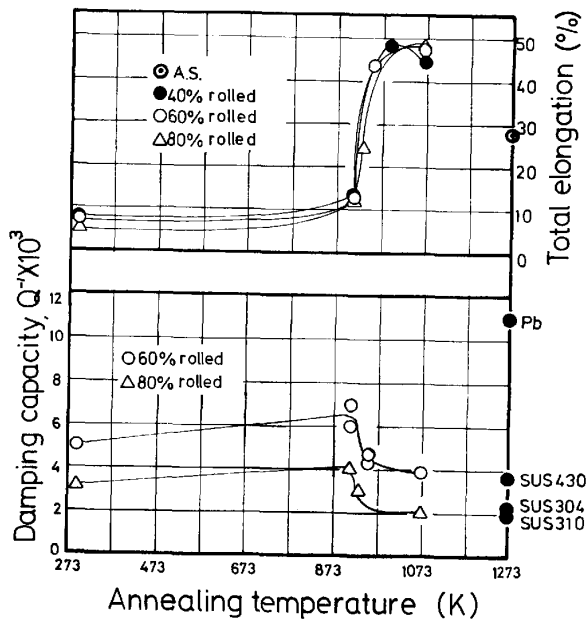


Fig. 8. Effect of annealing temperature on the total elongation and damping capacity at room temperature for DAP430LB heated for 1h.

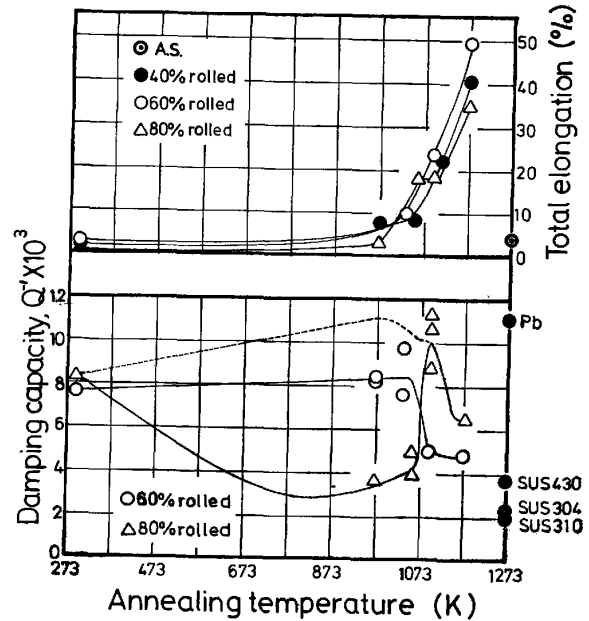


Fig. 9. Effect of annealing temperature on the total elongation and damping capacity at room temperature for DAP310L heated for 1h.

向を示し、再結晶開始点で最大値を有するが、さらに温度が高まると極端に低下するようになる。

80% 圧延された DAP 310L では、これらとは正反対に、再結晶開始点までは減衰能は低下の傾向を示し、焼なまし温度が 820°C になると、逆に最大値を有し、さらに高温になると著しく低下するようになる。

Photo. 3 はこれらの代表的な減衰波形の例である。

### 3.4 X線回折

DAP 310L 80% 圧延材の回復過程で 800°C 付近にある停滞域が生じることは前に述べたが、その原因としては、 $\gamma \rightarrow \sigma$  変態、 $\gamma \rightarrow \delta$  変態、 $\delta \rightarrow \sigma$  変態などの相変態及び Cr 炭化物などの析出が考えられる。

著者らはこれを解明するために、上記材料の 820°C 直下焼なまし材と 820°C 直上焼なまし材の 2 種類について X線回折を行った。これを Fig. 10 に示す。図中、上部が 820°C 直下の、下部が 820°C 直上の焼なましにおける結果である。これより、焼なまし温度が 820°C 以上になるとフェライトは  $\delta \rightarrow \sigma$  変態によつて完全に  $\sigma$  相に変態することがわかる。

## 4. 考 察

圧延材の軟化開始後の機械的性質（引張強さ、0.2% 耐力、硬さ、破断伸び）-焼なまし温度曲線の形状には、DAP 310L の 80% 圧延材を除き、異常性は全く認められず、再結晶までは緩やかな軟化を示し、再結晶における著しい軟化はいずれも単調に起こった。これは減衰

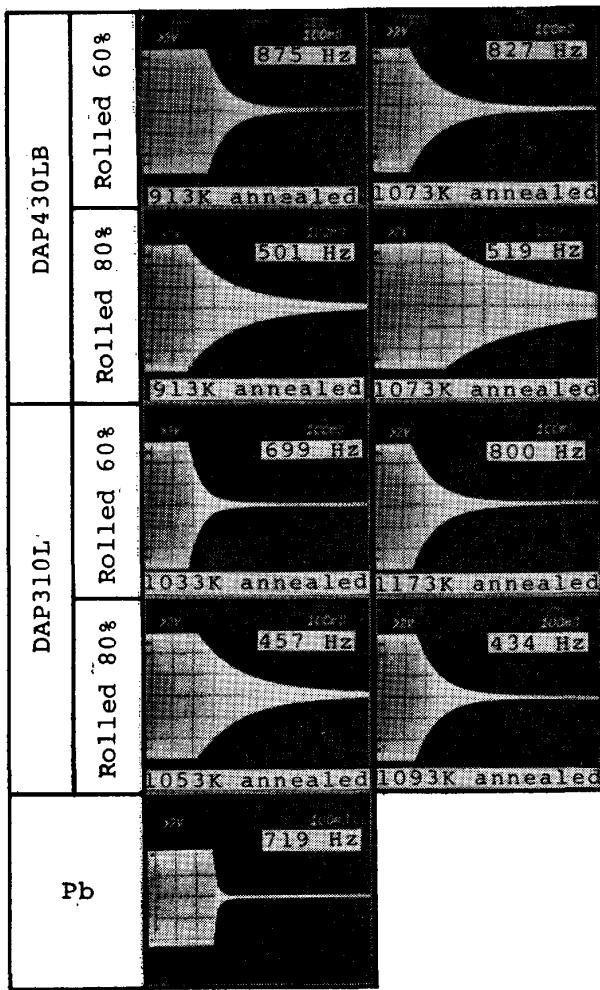


Photo. 3. Damping wave of DAP430LB, DAP310L and Pb when the excitation at 2nd mode resonance is suppressed.

能-焼なまし温度曲線においても同様で、再結晶開始温度近傍で減衰能は最大となつて、焼なまし温度の上昇につれて、それは著しく低下した。しかしながら 80% 圧延された DAP 310 L の軟化の挙動には異常性が認められ、焼なまし温度が 820°C になると、780°C で停滞していた伸びが再び急上昇し、内部摩擦にはある山が現れた。

一般に、再結晶過程における 0.2% 耐力の回復率は(転位密度)<sup>1/2</sup>の回復率に比例する。一方、Granato-Löcke 理論<sup>1)</sup>によれば内部摩擦は転位密度に比例するから、結局 0.2% 耐力の回復率と(内部摩擦)<sup>1/2</sup>の回復率とは比例することになる<sup>2)</sup>。Fig. 11 は Fig. 6~Fig. 9 をプロットし直したもので、この図は 80% 圧延された DAP 310L を除けば、上記の実験結果を十分実証しているものと思われる。

DAP 310LB は DAP 430LB に比し、再結晶の温度が広範囲にまたがったが、これは分散強化型合金によく

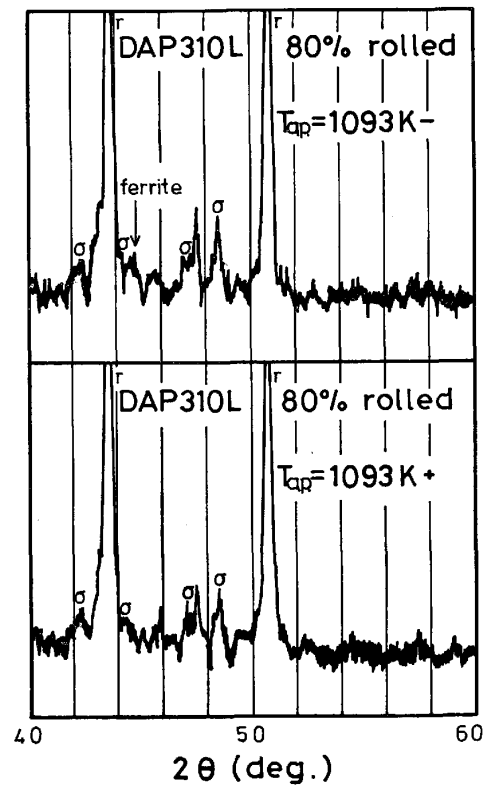


Fig. 10. X-ray diffraction patterns.

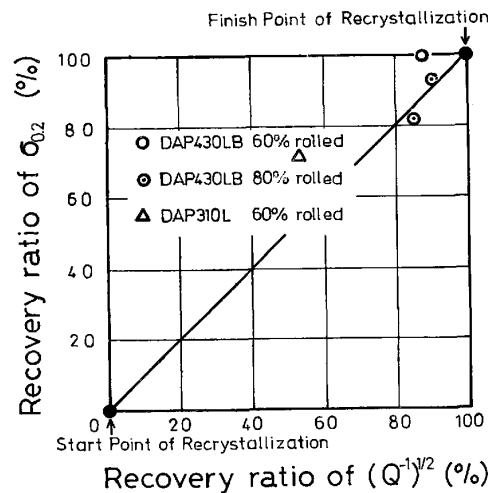


Fig. 11. Relation between recovery ratio of  $(Q^{-1})^{1/2}$  and  $\sigma_{0.2}$ .

見られるもので、母地の回復が析出した非常に硬くて脆い  $\sigma$  相に妨げられたためであろう。

一般に、「素地中に析出相あるいは分散粒子がある場合、その粒子直径が  $1\mu$  以上ならこの粗大な粒子は再結晶核の生成を促進し、直径が  $1\mu$  以下ならその微細な粒子は再結晶を遅くする。そして、 $1\mu$  の微細粒子の間隔が再結晶の核またはセルの臨界直径に等しいか、それ以下になれば、再結晶は阻止される<sup>3)</sup>。」とされているが、Photo. 2 に示されている非常に微細な  $\sigma$  相の存在



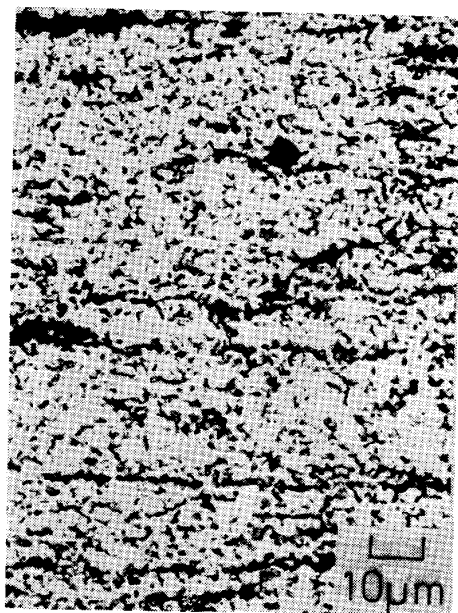


Photo. 4. Optical microstructures of DAP310L rolled at 80% and then annealed at 800°C for 1h.

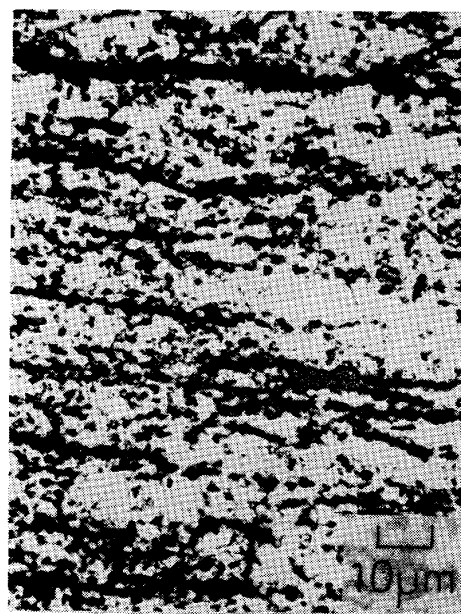


Photo. 5. Optical microstructures of DAP310L rolled at 80% and then annealed at 820°C for 1h.

は、この条件を十分満足するもので、特に 80% 圧延された DAP 310L の 800°C 焼なまし材では、Photo. 4 に示すように、全領域が再結晶微粒子と微細な  $\sigma$  相との混合相になっていることから、再結晶は完全に阻止され、機械的性質-焼なまし温度に一時の停滞域を生じたのであろう。

Fig. 12 は DAP 310L の各焼なまし温度におけるフェライト量をフェライトスコープを使って測定したものであるが、この結果及び先に述べた Fig. 10 から、約 700°C 付近で  $\gamma \rightarrow \delta$  変態によつて生じたフェライト相は焼なまし温度が 820°C になると完全に  $\sigma$  相に変態することがわかる。これは熊田ら<sup>4)~6)</sup>も認めているもので、さらに彼らはこのときの  $\sigma$  相は微細均一分布状態ではなく

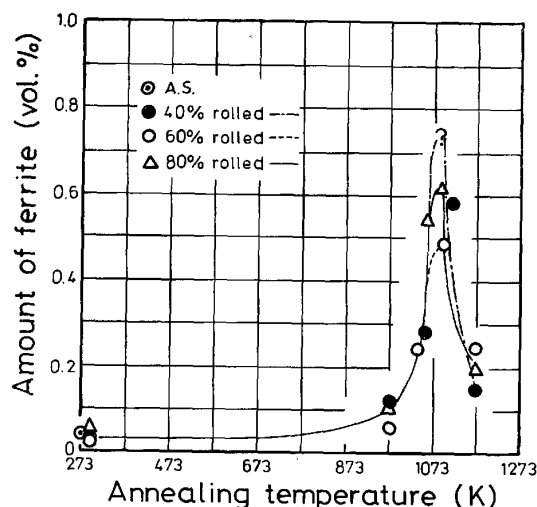


Fig. 12. Ferrite amount of DAP310L rolled and then annealed at various temperature for 1h.

比較的粗粒で不均一に存在していることを指適している<sup>4)</sup>。Photo. 5 は 80% 圧延された DAP 310L 820°C 焼なまし材を Photo. 4 と同倍率で示したものであるが、800°C 焼なまし材に比し、 $\sigma$  相がかなり粗粒になっている。これが上記述べた  $\delta \rightarrow \sigma$  変態時で生じたものか、最初から微細分布していた  $\sigma$  相が焼なまし温度の上昇とともに凝集<sup>4)</sup>し、塊状化したものであるかの区別は断定できないが、いずれにしても 820°C で  $\sigma$  相が粗粒になったということは再結晶を急速に促進させる結果となり、最終的には DAP 310L 80% 圧延材の再結晶は 2 段階に分かれるという異常軟化を示すことになったのであろう。そしてこのとき、転位密度は急速に低下するため、それに比例して内部摩擦も著しく低下したのである。

次に、焼なまし温度の約 500°C 付近に現れた DAP 310L 80% 圧延材の若干の硬化についてであるが、これは荒木<sup>7)</sup>が述べているように、西野<sup>8)</sup>のひずみ時効説が妥当であろうと思われる。すなわち、この硬化は強加工によつて導入された転位が、加熱による侵入型または置換型不純物原子の拡散のため、強く固着されることに起因するもので、結果的には転位のピン止めを強くすることとなり、内部摩擦は焼なまし温度の上昇とともに、漸次低下したのである。そして、さらに焼なまし温度が上昇すると、次に述べる回復の進行及びひずみ時効の消滅のため、内部摩擦は Fig. 9 に示したように、急激に増大する結果となつたのである。Fig. 9 の点線はもしひずみ時効が生じなかつたらと想定した場合の減衰能-

焼なまし温度曲線の予想曲線である。

また、DAP 310L 80% 圧延材を除く各試料の内部摩擦が加工状態から再結晶開始温度にかけて上昇したのは、強加工による転位の比較的強いピン止めが温度上昇による回復の進行と共に漸次弱くなつて、ピン止めからの転位の離脱が生じやすくなつたためであろう。

最後に、内部摩擦に対する porosity の寄与についてであるが、焼結体の完全焼なまし材 (DAP 430LB では 80% 圧延-800°C 焼なまし材、DAP 310L では 80% 圧延-900°C 焼なまし材) と市販の溶製材を比較した限り、porosity の内部摩擦向上への寄与は 430 系ではむしろマイナスであつたのに比し、310 系では 3 倍も優れていた。しかしながら、本実験の範囲内では、そのメカニズムは不明である。

いずれにしても、DAP 310L 80% 圧延-820°C 焼なまし材は、減衰能が  $Q^{-1} \times 10^2 = 1.0$  と非常に大きく、強度及び破断伸びも溶製材に比し、それほど遜色がなかつたことから、実用材料としては十分使用可能なものであると思われる。

## 5. 結 言

DAP 430LB 及び DAP 310L 焼結体に温間圧延及び焼なまし処理を施した際における減衰能及び引張強さなどの機械的性質を測定することによつて、次の諸点を明らかにした。

(1) DAP 430LB, DAP 310L 共に、80% 圧延した DAP 310L を除いて、再結晶による著しい軟化はいずれも単調に起こつた。これは減衰能においても同様で、再結晶開始温度近傍で減衰能は最大となつて、焼なまし温度の上昇につれて、それは著しく低下した。

(2) DAP 310L の 80% 圧延材はひずみ時効によ

ると思われる若干の硬化が、再結晶前に認められた。このとき、減衰能は漸次低下の傾向を示した。

(3) DAP 310L の 80% 圧延材は再結晶開始後、異常軟化が起こり、再軟化を始める 820°C において、内部摩擦に見かけ上のある山が現れた。

(4) porosity の内部摩擦向上への寄与は 430 系ではむしろマイナスであつたのに比し、310 系では 3 倍も優れていた。

(5) DAP 310L の 80% 圧延-820°C 焼なまし材は、内部摩擦が  $Q^{-1} \times 10^2 = 1.0$  と非常に大きく、また引張強さは 69 kgf/mm<sup>2</sup> と高張力鋼なみで、破断伸びは焼結体にもかかわらず、18.7% にも達したことから、実用材料としては十分使用可能なものであると思われる。

本研究を行うにあたり、焼結済みの試料を提供していただいた大同特殊鋼株式会社研究開発部の草加勝司氏に、また実験の遂行に当たり、多大な御援助、御協力をいただいた本所の容具昌幸課長に心から感謝する。

## 文 献

- 1) A. GRANATO and LÜCKE: J. Appl. Phys., 27 (1956), p. 789
- 2) 土井英和: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 719
- 3) 渡辺 亨, 佐藤有一, 依田連平: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1177
- 4) 熊田健三郎, 辰本宏昭: 日本金属学会誌, 34 (1970), p. 706
- 5) 熊田健三郎, 猶原 隆, 藤原恒夫: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 1131
- 6) 瀬尾俊弘, 篠原和充, 熊田健三郎: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 295
- 7) 荒木弘安, 谷川久男, 藤村全戒: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 73
- 8) K. NISHINO: Sci. Rep. Tohoku Univ., Series A, 15 (1963), p. 235