

単相ステンレス鋼SUS304における $\alpha' \rightarrow \gamma$ 逆変態をともなう再結晶および高温変形挙動

加藤 正仁*・鳥阪 泰憲*

Recrystallization with $\alpha' \rightarrow \gamma$ Reverse Transformation and
High Temperature Deformation on Single Phase Stainless Steel SUS304

Masahito KATOH and Yasunori TORISAKA

Synopsis : Static recrystallization kinetics and high temperature deformation properties of austenitic stainless steel SUS304 (AISI 304) have been investigated. It was established that the grain size of reversely transformed ($\alpha' \rightarrow \gamma$) and statically recrystallized microstructures varied directly with the volume of initial martensite phase which was induced by cold working. It was concluded that such recrystallization processes with reverse transformation could be divided into four stages.

Tensile tests in this alloy sheets with initial grain sizes of about $1.0\mu\text{m}$ have been conducted at different temperatures, below the static recrystallization temperature, and at strain rates ranging from 3.0×10^{-5} to $1.0 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$. The elongation to failure exceeded 300pct and strain-rate sensitivity index (m) of about 0.4 were obtained at a test temperature of 998K at an initial strain rate of 3.0×10^{-5} . The influence of high temperature deformation on grain coarsening has also been investigated in this material.

Key words : stainless steel ; SUS304 ; grain size ; recrystallization ; martensite ; elongation ; strain-rate sensitivity index.

1. 緒言

微細結晶粒超塑性の発現には、種々の条件が必要である¹⁾。なかでも、(1)結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であること、および(2)超塑性発現中、結晶粒の成長を抑制するため、数%~50%の第二相の存在を必要とする、はとりわけ重要である。したがって、単相合金は超塑性を発現しないことになる。これら(1)、(2)を満足する合金は非鉄系に多く、Al, Cu, Zn, Ti系の合金やNi基合金については活発に研究され、一部については塑性加工の分野で実用化が図られている。一方鉄系合金においても、従来の変態超塑性から微細結晶粒超塑性の研究に移行しつつある。超高炭素(UHC)鋼²⁾、軸受け鋼³⁾、高速度工具鋼⁴⁾などはその代表である。しかし、これらはすべて高炭素鋼あるいは高炭素特殊鋼に関するもので、低炭素鋼あるいは低炭素特殊鋼に関する超塑性の例はほとんどない。唯一、 δ/γ 二相ステンレス鋼^{5)~8)}があるに過ぎない。これは δ/γ 二相ステンレス鋼を除く低炭素(特殊)鋼が上記(1)、(2)を満足することが非常にむずかしいからである。そのため、オーステナイト(γ)系単相およびフェライト(α)系単相ステンレス鋼などは超塑性が発現しない⁶⁾、といわれている。これらの材料ではいくら結晶粒を微細化させても、 $10\mu\text{m}$ 以下の結晶粒を得ることが非常にむずかしい⁹⁾からである。

オーステナイト系ステンレス鋼は、常温では安定でなく準安定である。すなわち、温度および時間に対しては安定であるが、 M_s 点以上 M_D 点以下の温度範囲であるひずみを与えると、準安定 γ 相は加工誘起によりマルテンサイト(α')相に変態する。ところが、この α' 相はある温度 A_s 点以上になると γ 相に逆変態する。この逆変態をともなった再結晶を利用すると、オーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒は著しく微細化する可能性がある¹⁰⁾。

そこで本研究では、単相ステンレス鋼の代表として、最も市場性のある18Cr-8Niオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)を取り上げ、まずその逆変態をともなった再結晶挙動を調べた。その後、再結晶により超微細化されたSUS304を、種々の温度およびひずみ速度で引張り、そのときの全伸びおよび m 値を求め、超塑性材料としての可否を検討した。

2. 試料および実験方法

本実験に供した試料は、1373K×4min保持後水冷の溶体化処理が施された14mm厚のSUS304市販平板材で、その化学組成をTable 1に示す。この板材より、10(t)×20(w)×60(l)(単位: mm)の圧延ビレットを切り出し、供試材とした。

上記試料に、常温で冷間圧延を施し、種々の温度で逆変

Table 1. Chemical composition (wt.%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.05	0.47	1.19	0.026	0.004	8.30	18.20	bal.

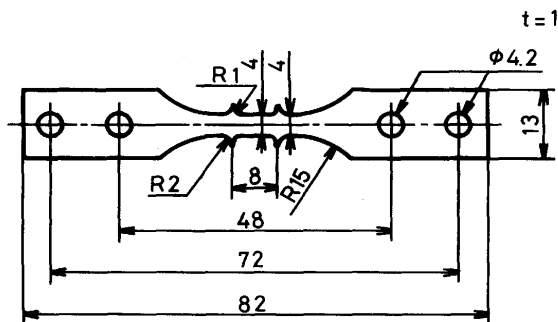


Fig. 1. Size of specimen for tensile test (mm).

態および再結晶のための焼なましを行った。1パスの加工量を大きくすると、加工熱によって温度が上昇し、加工誘起変態による α' 相の生成を阻害する恐れがある。したがって、1パス当たりの圧下量は0.1~0.3mmとし、最終の圧下率は可能な限り α' 相を生成させるため90%とした。

α' 相の測定 (以下、 α Fe量) は、Fischer社製のフェライトスコープを用いて行った。硬さ測定は、エメリー紙とバフで研磨した後、マイクロピッカース硬さ計 (荷重: 100gf, 時間: 10s) を用いて5個の測定値の平均をとり、硬さとした。顕微鏡による組織観察には、ヴィレラ液 (HCl: 30ml, HNO₃: 15ml, グリセリン: 45ml) を用い、結晶粒径は線分法で測定した。

高温引張試験は、真空容器をとりつけた高周波加熱による高温用油圧試験機 (荷重容量は5t) を用いて、 3.0×10^{-5} ~ 1.0×10^{-2} の範囲内での一定引張り速度で行った。試験片は上記再結晶の結果を用い、結晶粒を最大限微細に調整した材料より作製した。その形状をFig. 1 (単位はmm) に示す。

3. 実験結果および考察

3.1 逆変態をともなう再結晶挙動

Fig. 2はそれぞれの温度で焼なまし後の α Fe量の変化を、焼なまし時間に対して示したものである。 α Fe量は焼なまし時間の増加にともなって連続的に減少するのではなく、急速な減少の後に減速し、その後、再度大きく減少する傾向を示すことがわかる。Fig. 3はピッカース硬さの変化をFig. 2と同様に示したものである。ピッカース硬さの低下も、 α Fe量の減少とはほぼ同様の傾向を示すが、停滞や加速の位置は必ずしもFig. 2とは一致しない。

以上から、本稿では α Fe量および硬さの変化から逆変態をともなう再結晶過程を、一応次のような段階に分けて考察を進めることにする。

段階I α Fe量の減少開始以前。

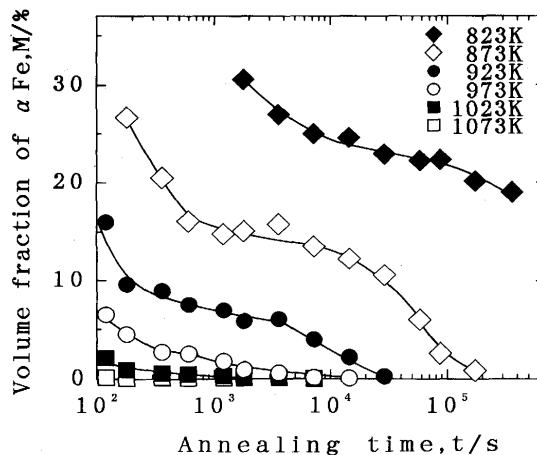


Fig. 2. Changes in martensite content at several annealing temperatures.

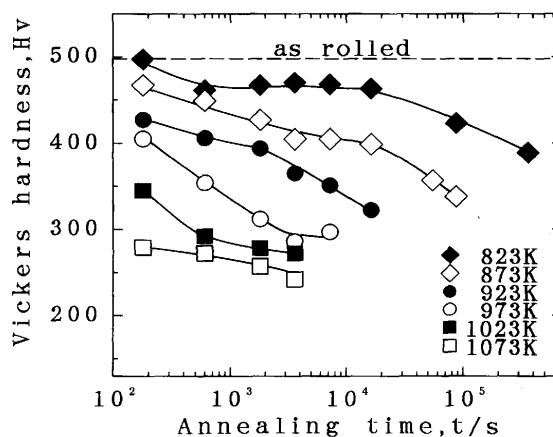


Fig. 3. Changes in hardness at several annealing temperatures.

段階II 硬さが低下する。

α Fe量が急速に減少し、除々に減速する。

段階III 硬さが大きく低下する。

α Fe量の減少速度が再度大きくなる。

段階IV α Fe量が0%を維持する。

Fig. 4はFig. 2およびFig. 3における代表的な光学顕微鏡組織を示したものである。a)は段階II、b)は段階IIIの開始、c)は段階IIIの終了、d)は段階IVに相当する。段階IIでは γ 相の核の数が増加し、その終了時には、2相が微細に入りまじった組織を呈する。段階IIIでは γ 相の微粒子が増大し、周囲の α' 相を吸収していくという傾向がみられる。また、段階IVでは結晶粒径が著しく粗大化する。この傾向は上記 α Fe量の変化とよく一致する。

以上から加工誘起マルテンサイトの逆変態をともなう再結晶挙動は以下のように考察できるであろう。

荒木ら¹¹⁾は段階Iに相当する焼なまし温度および時間で、 α' 相の回復による亜結晶粒界を認めており、段階Iは α' 相の回復が行われている領域と考えられる。

段階IIは α Fe量が急激に減少し、また硬さの低下が見られ

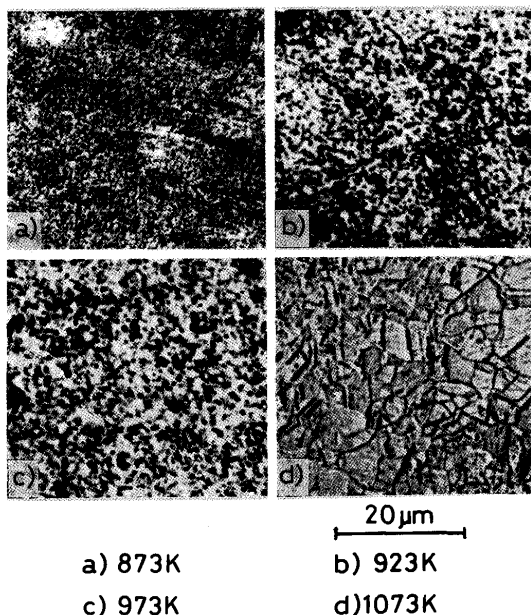


Fig. 4. Optical microstructures of SUS304 annealed at indicated temperatures for 3600s after 90% cold rolling.

ることから、拡散による α' 相から γ 相への逆変態であると考えられる。Fig. 2を用いて、段階IIにおける急激な減少の終了する時間と温度をアレニウスプロットすると、Fig. 5が得られる。図の直線の勾配から活性化エネルギーを求めると $230\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ が得られる。この温度領域では α' 相の磁気変態点の存在が考えられ、その影響を考慮しなければならない。しかし、本実験で得られたこの値は αFe 中のFeの自己拡散の活性化エネルギー、 $250\sim 270\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ¹²⁾と同程度である。このことから段階IIにおける逆変態は拡散型で進行しているのではないと思われる。

低加工度¹³⁾においては、残留 γ 相の回復によると考えられる α' の減少速度の低下が、 α' 相からの γ 相の核生成に続いて顕著に現れる。しかし、本実験では、残留 γ は存在せず、段階IIの終期で核生成速度が低下するために α' の減少速度の低下が現れるにすぎないと考えられる。

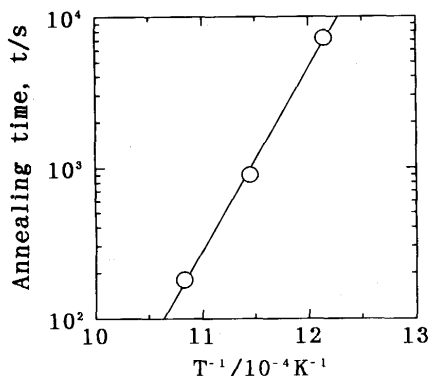


Fig. 5. Arrhenius plot for the end of first decrease of martensite contents.

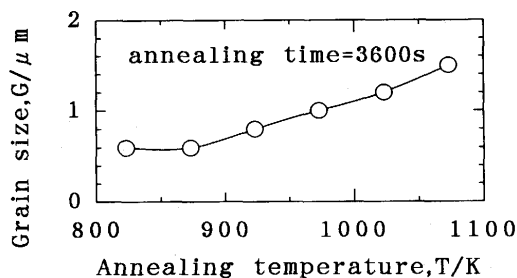


Fig. 6. Grain size of austenite on annealing temperature.

段階IIIでは硬さが大きく低下することから、この段階では再結晶が進行し、 γ 相の再結晶微粒子の増大により、周囲の α' 相を吸収していく領域であると考えられる。そのため、 αFe 量が急激に減少するのであろう。

富村ら¹⁴⁾は、炭素をほとんど含まない18Cr-9Ni鋼について、923Kでは逆変態が拡散型で進行し、 γ 相の核生成とそれに続く再結晶で進行することを明らかにしている。本実験における段階IIIでの αFe 量の再度の減少はこの結果と合致する。

段階IVでは、 γ 相の結晶粒が部分的に著しく粗大化することから、この段階は、2次再結晶領域に相当するものと思われる。すなわち、段階IIIでの α' 相の消失が結晶粒成長のトリガーとして働き、結晶粒が部分的に急成長したのであろう。その結果、 $1273\text{K}\times 3600\text{s}$ の焼なましに見られるように、一部の結晶粒が特に粗大化した組織となって現れる。

以上から、結晶粒が最も小さくなる領域は、 α'/γ 2相の状態では段階IIの終了時、 γ 単相では段階IIIの終了時であることが予想される。Fig. 6は逆変態による γ 相の結晶粒径を焼なまし温度に対して示したものである。予想通り、段階IIの終了時における γ 相の結晶粒径は著しく小さく、 $1\mu\text{m}$ を大きく下回っている。また、段階IIIの終了時においても結晶粒径は約 $1\mu\text{m}$ と、非常に微細である。

このようにSUS304では、冷間加工を施し加工誘起 α' 相を生成させ、適当な条件で焼なますと、超微細結晶粒を有する組織が得られることがわかる。

3・2 高温引張り挙動

3・1で述べた再結晶挙動の結果から、高温引張りには90%冷間圧延後、 $973\text{K}\times 3600\text{s}$ の焼なましを施した試料を用いた。この試験片は先に述べた段階IIIの後期に相当し、 αFe 量の減少がほぼ終了し、 γ 単相となったものである。結晶粒径は $1.0\mu\text{m}$ である。

Fig. 7は各試験温度における全伸びを、Fig. 8は変形応力を荷重-変位曲線のトップピークで求め、それぞれひずみ速度に対してプロットしたものである。いずれの温度においても、ひずみ速度が小さくなるほど全伸びは大きくなる傾向を示す。そして、全般的にその値は大きく、200%を超えるものが数多くあり、なかには、300%を超えるものもある。Fig. 9はひずみ速度急変法を用い、 m 値を測定したものであ

る。m値も全伸びと同様の傾向を示し、 10^{-4}s^{-1} 以下のひずみ速度では0.4を超えるものがある。

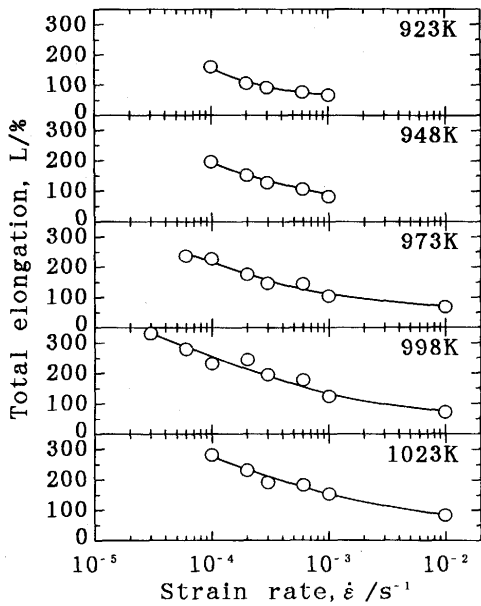


Fig. 7. Effect of testing temperature and strain rate on the total elongation in SUS304 with 1.0 μm diameter grain size.

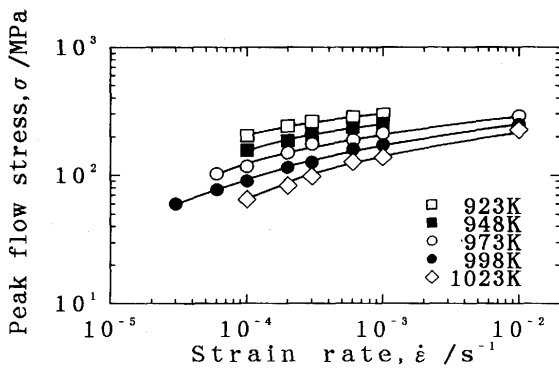


Fig. 8. The $\ln \sigma$ vs. $\ln \dot{\epsilon}$ curves of SUS304 with 1.0 μm diameter grain size obtained by tensile test performed at temperatures indicated.

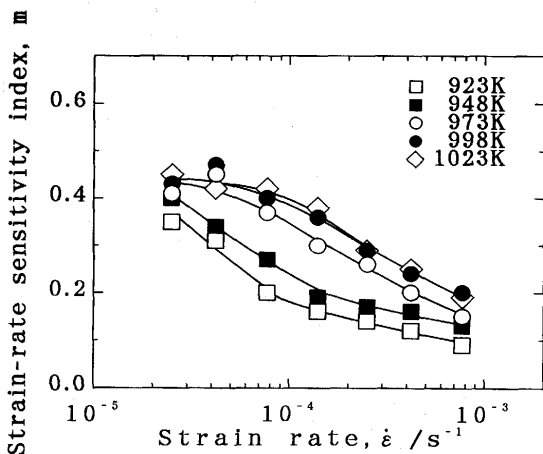


Fig. 9. Variation in strain-rate sensitivity index of SUS304 with 1.0 μm diameter grain size.

SUS304市販材を998K、 $2 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ で引張ると、全伸びは79%、ピーク流動応力は180MPaであった。本再結晶材では、同一の試験条件でそれぞれ245%および115MPaであることから、高温変形挙動に及ぼす結晶粒微細化の効果は十分に認められる。

Fig.10は998K、 $2.0 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ の試験条件で引張ったときの変位-荷重曲線と試験中における組織変化を示したものである。試験の最終段階では、結晶粒は $1.6\mu\text{m}$ とわずかに粗大化するが、引張方向に対する結晶粒の伸張は全く認められず、等軸晶を保っているのがわかる。γ単相であるにもかかわらず、結晶粒径が試験後期においても大きな粗大化傾向を示さない原因については、炭化物などの析出や、わずかに残留しているα'相¹⁴⁾などの影響が考えられる。しかし、本実験範囲内では明らかでない。

Fig.11は大きな延性が得られる代表的な条件である、998K、 $1.0 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ の試験条件で引張ったときの変位-荷重曲線を真応力-真ひずみ曲線に変換したものである。ひずみ速度は非常に小さいが、一つの極大を示した後、飽和するという典型的な連続型の動的再結晶に類似した曲線であることがわかる。そこで、各変形に要する活性化エネルギーを求めることにした。

一般に、高温変形の熱活性化過程では、変形に要する活性化エネルギーをQとすると、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ が一定の場合、

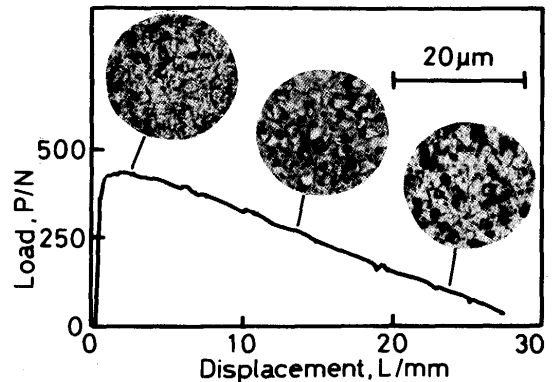


Fig.10. Load-displacement curve and optical microstructures in tensile test at 998K for $2 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ of SUS304 with 1.0 μm diameter grain size.

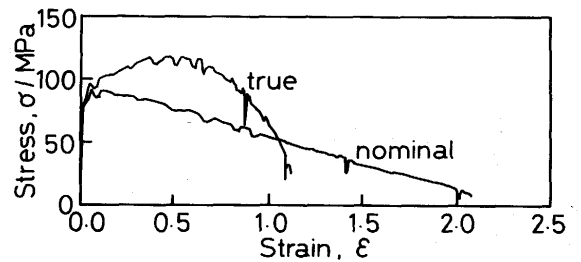


Fig.11. Nominal stress-nominal strain curve and true stress-true strain curve in tensile test at 998K for $1 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ of SUS304 with 1.0 μm diameter grain size.

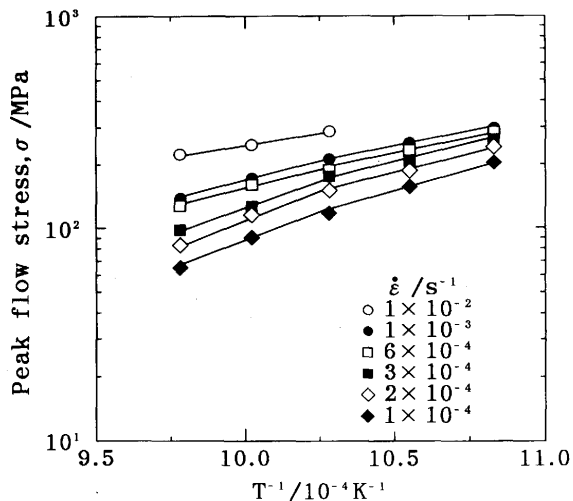


Fig.12. The relationship between $\ln\sigma$ and $1/T$ at constant strain rate.

$$\ln\sigma = \text{const.} + mQ/RT \quad (\dot{\epsilon} = \text{const.})$$

が成立する。

いま, Fig. 8 から上式を使って $\ln\sigma - 1/T$ の関係を求めれば, Fig.12が得られ, その直線の勾配から $m \cdot Q$ の値が求まり, したがって Fig. 9 で示したひずみ速度急変法による m 値から Q の値が求められることになる。大きな全伸びおよび m 値が得られた $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度近傍では約 $260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり, それ以上の速度では, $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を超えている。 γFe 中の Fe の粒内の自己拡散に要する活性化エネルギーは約 $250 \sim 280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で, 粒界でのそれは $159 \sim 168 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。また, 予備実験から, 再結晶に要する活性化エネルギーは $220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

以上から, 本実験で得られた $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度近傍における大きな変形は粒界拡散によるものではないと断定できる。もし, この大きな変形が粒内拡散によるクリープに依存しているならば, 結晶粒は引張方向への伸張をともなわなければならない。しかし, Fig.10ではこのような伸張が全く観察されない。したがって, 先に述べたように, 粒内あるいは粒界近傍での動的再結晶がこのような大きな変形をもたらす原因になったのではないかと考えられる。ところで, 一般には動的再結晶のみで巨大伸びが得られたという報告はほとんどみられない。これは試験前の初期における結晶粒径が比較的大きいため, 本実験のように初期粒径が約 $1 \mu\text{m}$ と超微細になると, 状況は異なり, 結晶粒界近傍に外部からの応力が均一に集中することが考えられる。そのため, R.C.GifkinsのCore-Mantle model¹⁵⁾におけるマントル, すなわち粒界近傍に動的再結晶が優先的に生じることになって, 結晶粒界のすべりによる大きな変形となって現れたのであろう。

本来, 静的再結晶および動的再結晶に要する活性化エネ

ルギーは等しくならねばならない。しかし, 本実験ではそれぞれ $220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ および $260 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と, これらの間には大きな差がみられる。これは, 静的再結晶が α' 相の γ 相への逆変態などをともなった現象であるため, 実際の活性化エネルギーよりも低く評価されたためであると思われる。

なお, Fig.10およびFig.11の所々にセレーションが生じているが, これは変形中に応力の均一性が乱れ, 動的再結晶がこの部分に集中したためであると考えられるが, 本実験の範囲内では明らかでない。今後の検討課題としたい。

4. 結言

SUS304オーステナイト系単相ステンレス鋼に冷間圧延および焼なましを施し, 加工誘起 α' の逆変態をともなう再結晶挙動およびそれによって得られた組織の高温変形挙動を調べた結果, 以下の諸点を明らかにした。

(1) 逆変態および再結晶挙動は次の4つの領域に分けられる。

段階I: α' 相の回復。

段階II: 拡散による逆変態により, γ 相の核が生成。

段階III: 再結晶により γ 相の微粒子が増大し, α' 相を吸収。

段階IV: γ 相の2次再結晶。

(2) 90%の圧延を加えた後, 973Kで3600sの焼なましを施すと, 結晶粒径は $1.0 \mu\text{m}$ と超微細になる。

(3) 上記(2)で調整された試験片を高温で引張ると, 200%を超えるものが数多くあり, なかには300%を超えるものもある。また, m 値も全伸びと同様の傾向を示し, $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 以下のひずみ速度では0.4を超えるものがある。そして, これらの大きな伸びは, 粒界近傍での動的再結晶による粒界すべりに起因すると思われる。

文 献

- 1) N.E.Paton and C.H.Hamilton: Superplastic Forming of Structural Alloys, (1982), p.241
- 2) J.Wadsworth and O.D.Sherby: Journal of Materials Science, **13** (1978), p.2645
- 3) 岡出元宏, 時雨正治, O.D.Sherby: 鉄と鋼, **67** (1981), p.2710
- 4) 鳥阪泰憲, 白井一郎, 中沢克紀, 宮川松男: 鉄と鋼, **71** (1985), p.735
- 5) H.W.Hayden, R.C.Gibson, H.F.Merrick and J.H.Brophy: Trans. Am. Soc. Met., **60** (1967), p.3
- 6) D.M.Ward: Sheet Metal Industries, (1982), p.28
- 7) 前原泰裕: 鉄と鋼, **70** (1984), p.2168
- 8) 鳥阪泰憲, 鈴木俊夫, 渡辺 寧, 宮川松男: 鉄と鋼, **73** (1987), p.333
- 9) 鳥阪泰憲, 鈴木俊夫, 渡辺 寧, 宮川松男: 鉄と鋼, **75** (1989), p.1193
- 10) 富村宏紀, 谷本征司, 高木節雄: 鉄と鋼, **72** (1986), S505
- 11) 荒木弘安, 平田健一, 藤村全戒: 日本金属学会誌, **44** (1980), p.1244
- 12) D.W.James and G.M.Leak: Phil. Mag., **12** (1965), p.491
- 13) 加藤正仁, 鳥阪泰憲: 機械技術研究所報, **45** (1991), p.55
- 14) 富村宏紀, 高木節雄, 徳永洋一: 鉄と鋼, **74** (1988), p.1649
- 15) R.C.Gifkins: Metal. Trans., **7A** (1976), p.1225