

残留オーステナイトを含有するマルテンサイト系析出硬化型ステンレス鋼の組織および機械的性質に及ぼす時効処理温度の影響

中川 英樹*・横田 博史*²・宮崎 亨*³

Effects of Aging Temperature on the Microstructures and Mechanical Properties of a Precipitation Hardening Martensitic Stainless Steel Containing Retained Austenite

Hideki NAKAGAWA, Hirofumi YOKOTA and Toru MIYAZAKI

Synopsis : The influences of aging temperature on the microstructure formation and the mechanical properties were experimentally investigated for the Fe-1.8Cu-15.9Cr-7.3Ni-1.2Mo-0.08Nb-low C, N steel which contained about 10% retained austenite after solution treatment.

The main results obtained are as follows; The hardness change with aging is given from the balance of the precipitation hardening due to ϵ -Cu phase and the softening due to the formation of reverted austenite. The excellent balances among the strength/ductility and the strength/toughness are obtained for the specimens aged at 813K and 853K for 14. 4ks., where the lamella structure consisting of the martensite and the reverted austenite phases are formed. The process of inverse transformation of austenite is mainly controlled by diffusion of Ni-atoms, so that the Ni-atoms are concentrated to the reverted austenite phase in twice of the alloy composition. The ϵ -Cu precipitates which contributes to the precipitation hardening hardly coarsen even at high temperature, for an instance 10nm in diameter for the specimen aged at 813K for 14.4ks.

Key words : stainless steel ; precipitation hardening ; retained austenite ; reverted austenite ; lath martensite ; ϵ -Cu phase ; ductility ; strength ; toughness.

1. 緒言

材料開発において、強度-延性および靱性など相反関係にある特性をより高いレベルで均衡させることは、興味深く、かつ重要な課題の1つである。

引張強さが1000MPa級の高強度ステンレス鋼としては、析出硬化型ステンレス鋼の他に(1)低炭素マルテンサイト(α')系ステンレス鋼、(2)加工硬化型オーステナイト(γ)系ステンレス鋼および(3) α' 系ステンレス鋼に冷間加工と逆変態処理を適用した $\gamma+\alpha'$ 超微細2相ステンレス鋼などが挙げられる¹⁾。(1)に関しては優れた靱性を有する鋼が開発されている^{2,3)}ものの、 δ フェライトの生成を抑え、かつ完全な α' 組織を得るためにCr、Moの添加量に制約があり、耐食性の点で他に劣る。また、(2)と(3)に関しては優れた特性が得られるものの、冷間加工の必要性から形状的な制約が問題となる。特に棒鋼や線材への適用は難しい。

このような背景のもと、我々は前報⁴⁾において、1000MPa級の引張強さを有する α' 系析出硬化型ステンレス鋼の延性、

靱性および耐食性の向上を目的として合金組成(低C、N-1.8Cu-15.9Cr-7.3Ni-1.2Mo-0.08Nb鋼)を決定し、さらに残留 γ の導入を検討した。そして、この残留 γ の導入が、その延性、靱性向上の有効な手段であるとともに、この合金組成が有用であることを示した。また、この合金組成では固溶化熱処理後、室温以下に冷却することにより、10%程度の残留 γ を安定的に得られることを示した。

そこで本研究では、さらに本鋼の組織および機械的性質に及ぼす時効処理温度の影響について検討した。

2. 供試材および実験方法

2・1 供試材

供試材(Table 1)は前報⁴⁾と同様であり、固溶化熱処理後の室温へ冷却により、10%程度の γ が残留することが分かっている。また、機械的性質に悪影響を及ぼす介在物や不純物をできるだけ排除するため、本供試材は実際のラインで作製した。Fig. 1に実験手順を示す。機械試験には67.5mm径

平成9年10月9日受付 平成10年1月7日受理 (Received on Oct. 9, 1997; Accepted on Jan. 7, 1998)

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466-8555); 愛知製鋼(株)第1開発部 (Development Div. No.1, Aichi Steel Works, Ltd.)

* 2 愛知製鋼(株)第1開発部 (Development Div. No.1, Aichi Steel Works, Ltd.)

* 3 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology)

Table 1. Chemical composition of steel. (wt%)

C	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	N	Fe
0.008	1.78	7.29	15.91	1.16	0.08	0.0173	bal.

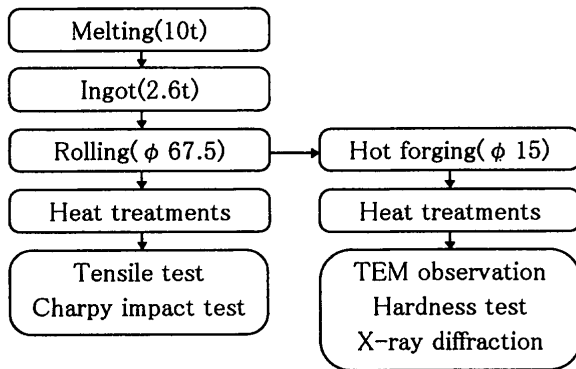


Fig. 1. Experimental procedure.

の丸棒圧延材, 組織観察などには15mm径の丸棒熱間鍛造材を用いた。また, 各熱処理は固溶化熱処理を1273K×1.2ks空冷, 時効処理を653~953K空冷の条件で実施した。

2・2 実験方法

Fig. 1の実験手順に従い熱処理を施した試料について, 硬度測定, γ 量の定量, 電子顕微鏡観察および機械試験を実施した。

硬度測定にはロックウェル硬度計(Cスケール)を用い, 鍛伸方向に垂直な断面の半径の中心(D/4)で4点測定し, その平均を代表値とした。 γ 量の定量にはX線回折(RINT1100)を用いた。X線源にはCu管球を用い, 試料表面を電解研磨した後, X線回折を実施した。 γ 量の定量では集合組織の影響をできるだけ取り除くため, α' と γ でそれぞれ3ピークずつ(200)_{bcc}, (211)_{bcc}, (220)_{bcc}と(200)_{fcc}, (220)_{fcc}, (311)_{fcc}測定し, それらの比較から算出した⁵⁾。薄膜試料により内部組織の透過型電子顕微鏡観察(JEM-2000FX, JEM-2000EX, 加速電圧200kV)を行った。電解研磨には過塩素酸酢酸溶液(HClO₄:CH₃COOH=1:9)を用い, 15~20°C, 10~20Vの条件で行った。引張およびシャルピー衝撃試験により機械的性質を評価した。試験片は丸棒圧延材の半径の中心部(D/4部)より長手方向に切り出して採取した。引張試験片にはJIS14A号(平行部径: 8 mm), 衝撃試験片にはJIS3号(Uノッチ)およびJIS4号(Vノッチ)を用い, JIS規格⁶⁾に準拠して室温にて試験を行った。また, 衝撃試験後の破面を走査型電子顕微鏡により観察した。

3. 実験結果

3・1 時効に伴う硬度および γ 量の変化

Fig. 2に種々の温度で時効処理したときの硬度および γ 量の変化を示す。これより硬度変化過程は温度により次の3つに大別できる。(1)653K, 753K: 初期に硬度が急激に上昇し, その後も単調に増加する。(2)813K, 853K: 初期に

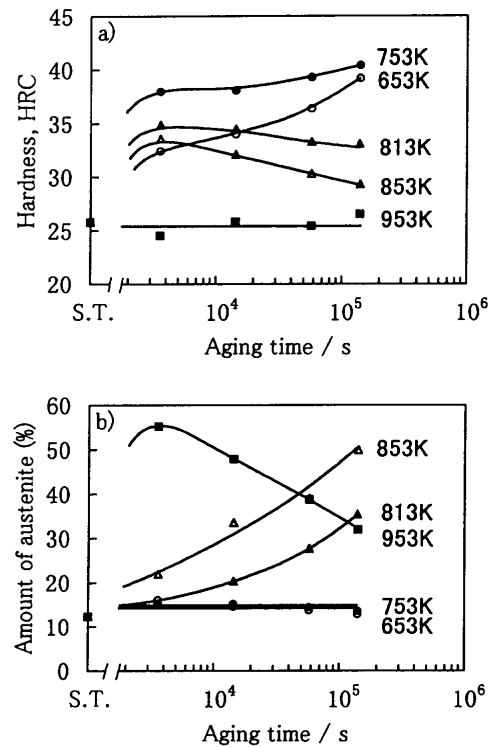


Fig. 2. Variations in a) hardness and b) amount of austenite obtained in the specimens aged for various times at different temperatures.

硬度が上昇するが, その後は単調に低下する。(3)953K: 硬度変化は認められない。

一方, γ 量は固溶化熱処理後で13%程度であり, その後の変化は硬度変化と同様に次の3つに大別できる。(1)653K, 753K: γ 量の変化は認められない。(2)813K, 853K: 時間とともに単調に増加しており, 逆変態 γ が生成していると考えられる。(3)953K: 初期には逆変態 γ の生成により急激に増加するが, その後は直線的に減少する。これは時効処理後の冷却過程で逆変態 γ が再び α' 変態しているためと考えられる。

以上, 硬度と γ 量の変化過程は対応しており, 本鋼の硬度変化過程が逆変態 γ の生成による軟化と ϵ -Cu相による析出硬化の兼ね合いで決定していると説明できる。ただし, 953K時効処理において硬度変化が認められなかったことについては, 結果的にそのようになったと考えられる。

3・2 組織観察結果

組織観察結果は753K, 813K, 853Kで14.4ks時効処理した試料についてのみ示す。Fig. 3に753K時効処理材の電子顕微鏡観察結果を示す。明視野像から組織は典型的なラス α' 組織であり, α' 相内は転位密度の高い状態にあることがわかる。ラスの幅は数100nmであり, これまでの種々の観察結果と同程度になっている⁷⁾。また, 暗視野像から残留 γ はラス間に薄くフィルム状に存在していることがわかる。さらに, 回折図形には模式図に示すように α' に起因する2つの回折図形と γ に起因する1つの回折図形が現れている。このような回折図形は α' 中の γ を観察する際にしばしばみられ

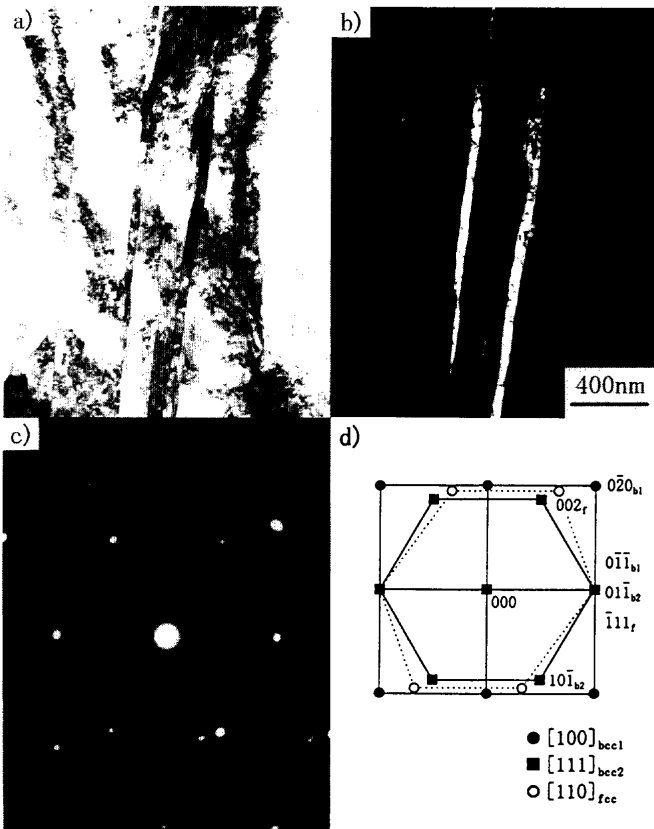


Fig. 3. Transmission electron micrographs of the specimen aged at 753K for 14.4ks. : a) B.F.I., b) D.F.I. of austenite, c) S.A.D. pattern and d) schematic S.A.D. pattern of c)

ている⁸⁻¹⁵⁾。これから両相間にはK-S関係 $((01\bar{1})_{bcc} // (\bar{1}11)_{fcc}$, $[111]_{bcc} // [110]_{fcc}$)およびN-W関係 $((0\bar{1}\bar{1})_{bcc} // (\bar{1}11)_{fcc}$, $[100]_{bcc} // [110]_{fcc}$)の2つの方位関係が共存しているとみなされる^{8,9)}。しかし、両相間で最密面の平行関係 $((011)_{bcc} // (111)_{fcc})$ は保たれるものの、その面内でわずかずつ回転しており、方位関係は一義的ではないという指摘¹⁰⁾もあり、より詳細な解析が必要であると思われる。

813K, 853K時効処理材についても同様な条件で組織観察を行った。 γ を示す暗視野像をFig. 4に示す。Fig. 3に比べ、 γ の割合が明らかに大きくなっており、逆変態 γ の生成が認められる。それらは α' ラスと平行関係にあり、ラス状 γ ¹⁶⁾と表現される。このことから α' と γ のラメラ構造がパケットもしくはブロック単位で形成されていることになる。また、このような構造から、逆変態 γ は既存のフィルム状残存 γ を核として生成していると考えられる。両相の方位関係はFig. 3の条件で観察する限り、先の2つの方位関係のいずれかであり、逆変態 γ の生成過程において両相の方位関係は維持されていると考えられる。一方、光学顕微鏡観察からマトリックス γ ¹⁶⁾と表現される旧 γ 粒界からの逆変態も認められた。

次に、本鋼の析出硬化に寄与する析出物の観察を行った。Fig. 5に α' 内部を高倍で観察した結果を示す。753K時効処理材では析出物らしきひずみコントラストがみられるが、

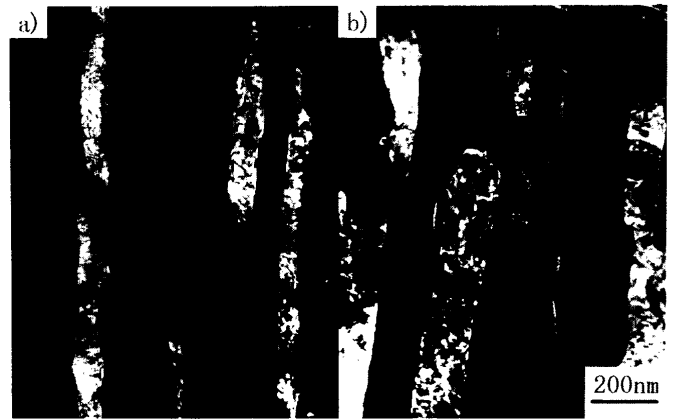


Fig. 4. Dark field contrast showing the distribution of austenite. : a) Aged at 813K for 14.4ks, b) Aged at 853K for 14.4ks.

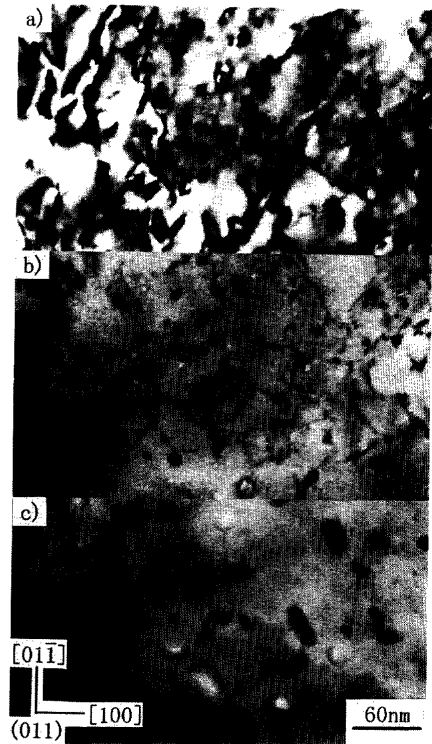


Fig. 5. Transmission electron micrographs of the specimen aged at a) 753K, b) 813K and c) 853K for 14.4ks.

α' 内部には高密度の転位が存在しており、高温で観察された析出物サイズから考えると、このコントラストは主に転位によるものと判断される。ただし、硬度上昇が認められていることから析出物は非常に微細に分散しているものと考えられる。また、813K時効処理材では転位上に10nm程度の析出物が認められる。さらに、853K時効処理材ではそのサイズが大きくなっているが、数10nmと微細である。EDS装置による組成分析の結果、この析出物はCu元素に富んでおり、 ϵ -Cu相であると推察される。また、状態図⁴⁾からはLaves相や σ 相の析出も予測されるが、Fig. 2に示した全ての時効処理条件において ϵ -Cu相以外の析出相は観察されなかった。

3・3 機械試験結果

機械試験は、753K、813K、853Kで14.4ks時効処理した試料で実施した。Fig. 6に引張試験結果を示す。時効処理温度の上昇に伴い、0.2%耐力および引張強さが低下し、伸びおよび絞りが緩やかに増加している。ここで、降伏比に着目すると、753K時効処理材において0.88と最も低い値を示し、813K、853K時効処理材ではそれぞれ0.93、0.91となっている。

Fig. 7にシャルピー衝撃値に及ぼす時効処理温度およびノッチ形状の影響を示す。ノッチ形状にかかわらず、時効処理温度の上昇に伴って衝撃値が増加している。また、得られた衝撃値は150~300J/cm²と高い値を示している。ノッチ形状をUノッチからVノッチに変更した場合、形状因子によ

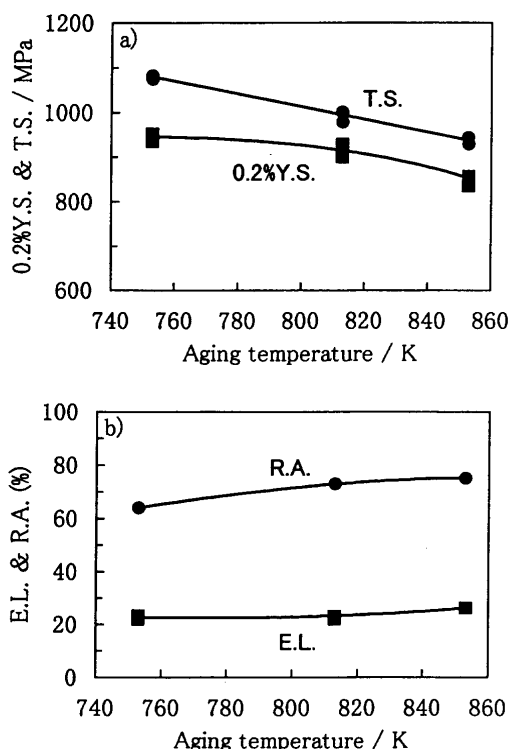


Fig. 6. Influence of aging temperature on a) 0.2% yield strength and tensile strength and b) elongation and reduction of area.

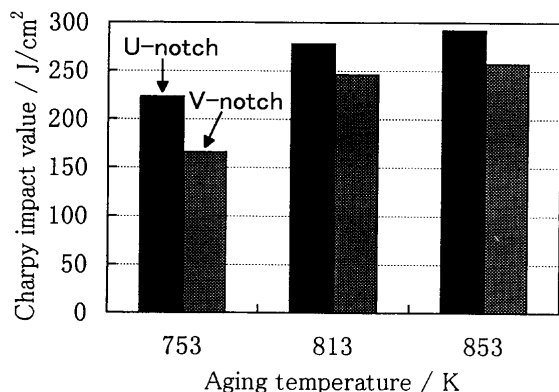


Fig. 7. Influences of aging temperature and notch shape on Charpy impact value.

りノッチ先端での応力集中が大きくなるため、衝撃値が減少している。ここで、ノッチ形状の相違による衝撃値の比率(Vノッチ試験片による衝撃値/Uノッチ試験片による衝撃値)に着目すると、時効処理温度の上昇に伴い、0.74、0.88、0.88となっており、時効処理温度の影響が現れている。また、試験後の破面は、全てディンプル破面であった。

4. 考察

4・1 逆変態γの生成過程について

Fig. 2に示したように、本鋼では813K以上の時効処理過程において、逆変態γの生成が認められた。そこで、単調増加がみられた813Kおよび853Kの結果に833Kにおける実験結果を加え、その生成過程の解析を試みた。

一般に熱活性化型相変態は(1)式で示すJohnson-Mehlタイプの様式^{17,18)}で整理できる場合が多い。

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} \dots\dots\dots (1)$$

ここでyは変態率、tは時間、kは速度定数およびnは時間指数を示す。速度定数(k)と時間指数(n)は等温変態の速度論的挙動を記述するための実験的パラメータであり、変態機構が同じであれば、時間指数(n)は一定値となることが知られている。(1)式の両辺を対数変換することにより(2)式が得られる。

$$\ln\left(\ln\frac{1}{1-y}\right) = n \ln t + n \ln k \dots\dots\dots (2)$$

この式は時間の対数に対して左辺をプロットすることにより、その傾きから時間指数(n)、切片から速度定数(k)が得られることを示している。これに従って、本実験結果を整理すると、時間指数(n)は時効処理温度によらず、およそ1/2となることが分かった。J.W.Christian¹⁸⁾によれば、拡散律速により板状の相が厚さ方向に成長する場合、n=1/2となることが示されており、Fig. 5の組織観察結果と一致する。また、813K、853K等温時効における逆変態γの生成過程においても、その様子が観察された。

次に時間指数をn=1/2として、その切片から速度定数(k)を導出し、(3)式で表されるArrheniusの式に従い、ln kと1/Tの関係性を求めた。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、k₀は定数、Qは活性化エネルギー、Rはガス定数、Tは絶対温度である。その結果はFig. 8に示すように直線関係となり、その傾きから逆変態γ生成のための活性化エネルギーを算出し、Q=240(kJ/mol)が得られた。

この値はTable 2に示すように、Fe中のNiの拡散のための活性化エネルギーに非常に近い値となっている。従来か

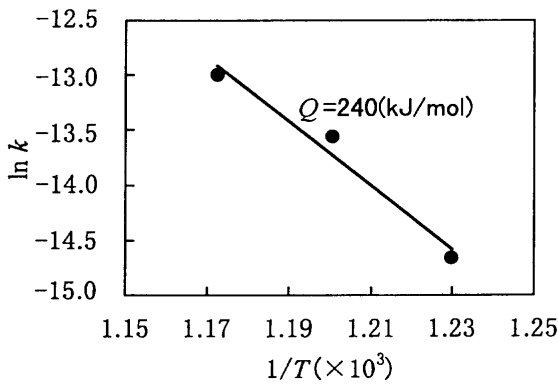


Fig. 8. Arrhenius plot for the formation of reverted austenite.

Table 2. Activation energies for volume diffusion of Ni in iron.

Base metal	Activation energy (kJ/mol)	Ref.
α -Fe	245	(19)
	259	(20)
γ -Fe	280	(19)
	296	(21)

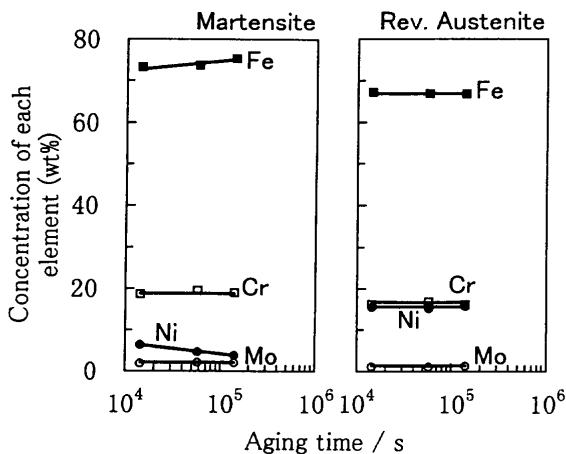


Fig. 9. Variation in composition of the martensite and the reverted austenite obtained in the specimens aged for various times at 853K.

ら逆変態 γ 相中には、Niの濃化が認められており²²⁻²⁴⁾、このように実験的に求めた活性化エネルギーがNiの拡散のそれに相当することは妥当であると考えられる。

次に、この解析結果を確認するため、電子顕微鏡に装備されたEDS装置を用い、853K時効処理過程における α' 相と逆変態 γ 相の組成分析を試みた。分析は主要4元素(Fe, Cr, Ni, Mo)について行い、便宜上それらの合計を100wt%とした。Cu元素については α' 相中に分散析出していることから測定誤差が大きくなると考え除外した。Fig. 9に分析結果を示す。これより次のことがわかる。(1)逆変態 γ 相の組成は時間により変化しない。(2)逆変態 γ 相中のNi濃度は約15wt%と平均組成の2倍近い。(3) α' 相では時間の進行に伴い、Ni濃度の減少およびFe濃度の増加が生じ、他の元素の濃度変化は起こらない。このことは逆変態 γ 生成過程において、 α' 相から逆変態 γ 相へNiのみが拡散していることを示

しており、先の活性化エネルギーに関する議論に合致する。(4) γ 形成元素であるNiは逆変態 γ 相側、 α 形成元素であるCr, Moは α' 相側に濃化している。この結果からC, N等の γ 形成元素も逆変態 γ 相側に濃化していると考えられる。以上のような傾向は813Kおよび833Kにおける逆変態 γ 生成過程にも当てはまるものと考えられる。

ここで、各時効処理条件における γ の存在状態を考えると、753Kでは前報⁴⁾で検討したとおり、Niの濃化は認められず、格子欠陥などへの侵入型原子の雰囲気形成²⁵⁻²⁷⁾や α' 相の時効硬化による残留 γ 相の α' 変態の抑制^{27,28)}により安定化していると考えられる。一方、813Kおよび853KではNiの濃化により化学安定化²⁵⁻²⁷⁾していると考えられる。これを γ の安定性の観点からみると、813K, 853K時効処理材に含まれる γ のほうが753K時効処理材のそれに比べて安定であると考えられる。

4・2 引張特性および強度-延性バランス

引張試験結果において降伏比に着目すると、753K時効処理材において0.88と最も低い値を示し、813K, 853K時効処理材ではそれぞれ0.93, 0.91となっていることを先に示した。ここで、本供試材の0.2%耐力は、 γ 相の応力誘起 α' 変態により現れるものと考えられる²⁹⁾。先の γ の安定性に関する議論から推察すると、 γ 相が不安定な753K時効処理材では、より低応力で応力誘起変態が生じて0.2%耐力が現れたため、低い降伏比を示したものと考えられる。また、引張試験後の破面近傍のX線回折により、853K時効処理材でのみ数%の γ が検出された。

強度-延性バランスの指標にはT.S.×E.L.がしばしば用いられる^{30,31)}。本研究結果でこれを計算すると、各時効処理温度(753K, 813K, 853K)に対し、24278, 22275, 24362(MPa・%)とほぼ一定となっている。これらの結果を他の高強度ステンレス鋼と比較すると、 γ + α' 超微細2相ステンレス鋼^{1,23)}や優れた延性、靱性を有する低炭素 α' 系ステンレス鋼^{2,3)}と同等レベルにあることがわかる。

4・3 衝撃特性および強度-靱性バランス

先の実験結果でノッチ形状の相違による衝撃値の比率を求めたところ、753K時効処理材では0.73であり、813K, 853K時効処理材では0.88と高い値を示した。これについても、先の降伏比の議論と同様、き裂の発生および進展過程における γ の安定性に起因しているものと考えられる。

代表的な α' 系析出硬化型ステンレス鋼の強度-靱性バランスについては、引張強さと衝撃値の関係から参考文献³²⁾にまとめられている。これに本研究結果を加え、Fig.10に示す。文献値は全てVノッチによる衝撃値である。これより、753K時効処理材ではPH13-8Mo鋼に近い強度-靱性バランスに相当し、さらに813K, 853K時効処理材では1000MPa級の引張強さを示し、かつ250J/cm²(Vノッチ)前後の高い衝撃値を示していることがわかる。以上のことから、本供試材において逆変態 γ の生成が認められた813K, 853K時効処理材で

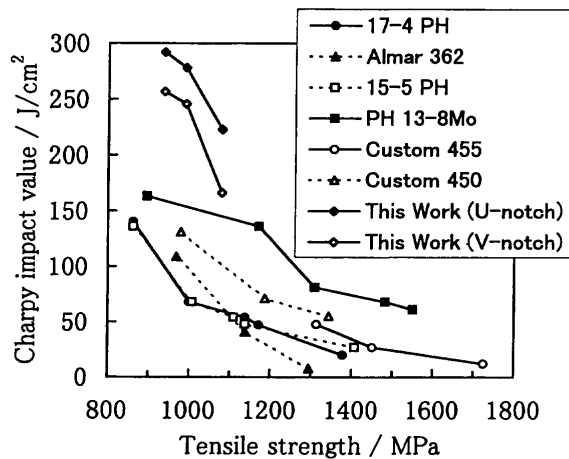


Fig. 10. Relationships between the tensile strength and the Charpy impact value of various precipitation hardening stainless steels and this work.

は従来鋼に比較し、非常に優れた強度-靱性バランスを有しているといえる。

5. 結言

本研究では1000MPa級の引張強さを有する α' 系析出硬化型ステンレス鋼の延性、靱性の向上を目的として、固溶化熱処理状態で10%程度の残留 γ を含有した析出硬化型ステンレス鋼(低C, N-1.8Cu-15.9Cr-7.3Ni-1.2Mo-0.08Nb鋼)の組織および機械的性質に及ぼす時効処理温度の影響について検討し、以下の結論を得た。

(1) 本鋼の時効に伴う硬度変化は、 ϵ -Cu相による析出硬化と逆変態 γ の生成による軟化の兼ね合いにより決定するものと説明できる。

(2) 753K \times 14.4ks時効処理材では、逆変態 γ の生成は認められず、ラス α' 組織を形成している。また、残留 γ はラス間にフィルム状に残存している。一方、813K, 853K \times 14.4ks時効処理材では、逆変態 γ の生成により、ラメラ状の2相混合組織を形成している。

(3) 逆変態 γ の生成過程はNiの拡散により支配され、逆変態 γ には合金組成の2倍近いNiの濃化が認められる。また、逆変態 γ の組成は時効の進行により変化しない。

(4) 753K, 813K, 853K \times 14.4ks時効処理材において、析出硬化に寄与する ϵ -Cu相のサイズは時効処理温度の上昇

に伴って大きくなるものの、853K時効処理材でも数10nmと非常に微細である。

(5) 逆変態 γ の生成が認められた813K, 853K時効処理材では、1000MPa級の引張強さを示し、かつ優れた強度-延性、靱性バランスを有している。

文 献

- 1) 村田 康, 大橋誠一, 植松美博: 鉄と鋼, **78** (1992), 346.
- 2) 中澤崇徳, 天野雅之, 佐藤雄一, 田所 裕, 大内博史, 井上裕滋, 桜井英夫, 末次和宏: 新日鉄技報, **361** (1996), 36.
- 3) 三代祐嗣, 楠原裕司, 木村達己, 岡 裕, 鴨井紀之, 村松裕之: 材料とプロセス, **5** (1992), 829.
- 4) 中川英樹, 宮崎 亨: 鉄と鋼, 363.
- 5) M.J.Dickson: J.Appl.Cryst., **2** (1969), 176.
- 6) JIS Z, 2201; 2202; 2241; 2242.
- 7) 牧 正志, 田村今男: 鉄と鋼, **67** (1981), 852.
- 8) B.V.Narasimha Rao: Metall.Trans.A, **10A** (1979), 645.
- 9) Y.Katz, H.Mathias and S.Nadiv: Metall.Trans.A, **14A** (1983), 801.
- 10) B.P.J.Sandvik and C.M.Wayman: Metall.Trans.A, **14A** (1983), 809.
- 11) G.Thomas: Metall.Trans.A, **9A** (1978), 439.
- 12) G.Y.Lai, W.E.Wood, R.A.Clark, V.F.Zackay and E.R.Parker: Metall. Mater. Trans., **5** (1974) 1663.
- 13) K.H.Khan and W.E.Wood: Metall.Trans.A, **9A** (1978), 899.
- 14) J.I.Suk, S.H.Hong and S.W.Nam: Metall.Trans.A, **24A** (1993), 2643.
- 15) S.J.Kim and C.M.Wayman: Scr. Metall., **24** (1990), 1851.
- 16) L.T.Shiang and C.M.Wayman: Metallography, **21** (1988), 425.
- 17) J.Burke著, 平野賢一, 堀 仁訳: 金属相変態速度論入門, 共立出版, 東京, (1972), 47.
- 18) J.W.Christian: The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford, (1965), 475.
- 19) K.Hirano, M.Cohen and B.L.Averbach: Acta Metall., **9** (1961), 440.
- 20) R.J.Borg and D.Y.F.Lai: Acta Metall., **11** (1963), 861.
- 21) 花立有功, 山本光政, 三谷裕康: 日本金属学会誌, **41** (1977), 1211.
- 22) P.P.Sinha, D.Sivakumar, N.S.Babu, K.T.Tharian and A.Natarajan: Steel Res., **66** (1995), 490.
- 23) 井川 孝, 武本敏彦, 植松美博, 星野和夫: 鉄と鋼, **79** (1993), 996.
- 24) W.Sha, A.Cerezo and G.D.W.Smith: Metall.Trans.A, **24A** (1993), 1221.
- 25) 西山善次: マルテンサイト変態基本編, 丸善, 東京, (1971), 219.
- 26) 柴田浩司: 熱処理, **32** (1992), 2.
- 27) 津崎兼彰, 牧 正志: 熱処理, **32** (1992), 10.
- 28) 須藤 一, 山形建男: 日本金属学会誌, **34** (1970), 968.
- 29) W.M.Garrison, Jr.: Mater.Sci.Eng., **A149** (1991), 65.
- 30) 伊丹 淳, 潮田浩作: 鉄鋼の高強度化と信頼性向上, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1997), 98.
- 31) 杉本公一, 白井 登, 小林光征, 橋本俊一: 鉄と鋼, **78** (1992), 1480.
- 32) ステンレス鋼便覧(第3版), ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 645.