

冷間加工した高Mnオーステナイト鋼のヤング率異常

臼井 誠*・石川 清仁*²・浅野 滋*³

An Anomaly in Young's Modulus of High-manganese Austenitic Steel in Cold-worked States

Makoto USUI, Kiyohito ISHIKAWA and Shigeru ASANO

Synopsis : High manganese austenitic steels show a marked anomaly in the temperature dependence of elastic constants: an abrupt drop near the Néel temperature T_N and successive lowering below T_N . Young's moduli in annealed and cold-rolled states of 18Mn-4Cr steels were measured from 150K to 350K by the resonance method of free-free transverse vibration. The abrupt drop of Young's modulus of this steel near T_N was extremely large in the annealed state, amounting to the ratio of about 20%. Such a step-wise change in Young's modulus disappeared with increasing the reduction of area in cold rolling and recovered gradually by subsequent annealing. This effect of cold rolling seems to be attributed to the predominance of internal stresses of dislocations over the generation of magnetostriction in the antiferromagnetic range.

Key words : Young's modulus; high manganese austenitic steel; cold rolling; Néel temperature; dislocation density.

1. 緒言

強磁性から常磁性への磁気転移温度(キュリー点)や反強磁性から常磁性への磁気転移温度(ネール点)付近では、材料の物理的性質に異常変化が現れる場合がある¹⁾。比熱は磁気転移温度で極大を示すが、これはその温度でスピンの規則配列を乱すために、余分なエネルギーが消費されることを意味している。熱膨張係数は転移温度付近で異常な減少を示すが、これは原子間結合力が変化して体積膨張することを意味している²⁻⁴⁾。磁気転移温度付近での異常変化については、ヤング率などの弾性定数でも研究されている。特にFe-Ni合金などの強磁性材料に関しては、古くからインバー問題との関連から、磁性と弾性の関係が数多く研究されている。一方、反強磁性材料に関しては、これまで必ずしも研究例が多いとはいえない。強磁性材料と反強磁性材料を対比してみると、例えばFe₆₅(Ni_{1-x}Mn_x)₃₅擬二元合金のヤング率の温度依存性は、高Ni組成の強磁性合金ではキュリー点付近で折れ曲がりを示し、高Mn組成の反強磁性合金ではネール点付近で階段状変化を示す⁵⁾。

反強磁性材料におけるヤング率の階段状変化は、ヤング率異常と呼ばれており、純金属のCr^{6,7)}やFe-Mn合金^{8,9)}、Mn-Ni合金^{4,10)}、Fe-Cr-Mn合金^{11,12)}などで研究されている。ネール点付近における階段状変化は、熱膨張係数の異常変化との関連から、反強磁性の発生に伴う自発体積磁歪によ

る弾性軟化とみなされている^{3,4)}。したがって、強い磁場の中ではヤング率の階段状変化が現れない⁶⁾。また、階段状変化の落差は、CrやMn-Ni合金では冷間加工によって減少することが報告されている^{7,10)}。一方、CrやMnを含む反強磁性の実用材料としては、高Mnオーステナイト鋼があり、非磁性鋼や低温用鋼として用いられている¹³⁾。われわれは以前の研究で¹⁴⁾、市販の2種類の高Mnオーステナイト鋼(18Mn-4Cr鋼, 15Mn-17Cr鋼)のヤング率の温度依存性を調べ、いずれも顕著な階段状変化が出現することを確認した。特に18Mn-4Cr鋼ではヤング率変化の落差が約20%にも達し、これまで報告された他の材料と比較して、その落差が極端に大きいことを見出した。しかし、これらの実用材料のヤング率の温度依存性が、実際の使用状態でどのような挙動をするのかは明らかでない。高Mnオーステナイト鋼は、水溶液中や湿潤大気中などの水素浸入環境下での使用が想定されるが、ヤング率の階段状変化は水素浸入の影響を受けないことが確かめられている^{14,15)}。また、このような材料は加工硬化能が高いため、使用現場では冷間加工した状態で利用される場合がある¹⁶⁾、ヤング率の階段状変化におよぼす冷間加工の影響は調べられていない。そこで本研究では、ヤング率の階段状変化の落差が非常に大きく、ネール点が室温付近にある18Mn-4Cr鋼を取り上げ、階段状変化におよぼす冷間加工の影響および焼鈍による回復過程を詳細に調べた。

平成10年1月5日受付 平成10年3月30日受理 (Received on Jan. 5, 1998; Accepted on Mar. 30, 1998)

* 愛知製鋼(株)研究部 (Research Division, Aichi Steel Works, Ltd., 1 Wanowari Araomachi Tokai 476-8666)

* 2 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology)

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

Table 1. Chemical composition of high manganese austenitic steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.454	0.49	18.29	0.030	0.008	0.55	4.07	bal.

2. 実験方法

実験に用いた材料は、市販の18Mn-4Cr鋼(ASTM A289 ClassB)であり、その化学成分をTable 1に示す。測定試料は板材としたが、冷間圧延後の厚さが一定になるように寸法を調整した。この試料を真空中1323Kで3.6ksの溶体化処理を行なった後に、水中へ急冷し、化学研磨により表面酸化物を除去した。その後、室温での圧延を施して、80mm×10mm×0.8mmの板状試料に成形した。

ヤング率の測定は、無磁場中で約600Hzの自由端横振動の共振法により行ない、同時に参考のため自由減衰法により内部摩擦も測定した。測定した共振振動数 f を用いて、つぎの式により、ヤング率 E を算出した。

$$E = [\rho L^4 / (1.028t^2)] \times f^2 \quad (1)$$

ここで ρ は試料の密度、 L は試料長さ、 t は試料厚さである。また、自由減衰の対数減衰率 δ を用いて、つぎの式により、内部摩擦 Q^{-1} を算出した。

$$Q^{-1} = \delta / \pi \quad (2)$$

温度依存性の測定条件は、昇温速度0.017K/sで温度範囲150K~350Kとした。圧延による冷間加工の進行状況を調べるために、X線回折の{220}ピークの半価幅を測定し、さらに荷重300gでマイクロビッカース硬度を測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1は、圧延率0%~50%の試料におけるヤング率と内部摩擦の温度依存性である。圧延前(圧延率0%)には、290K付近において、ヤング率が顕著な階段状変化を示し、この温度は磁化測定によるネール点とほぼ一致した。冷間圧延後のヤング率は、全測定温度範囲で圧延前より増大し、特にネール点以下の反強磁性領域での増大が著しかった。また、圧延率の増加とともに、ヤング率の階段状変化の落差は徐々に減少し、階段状変化の開始から終了までの温度範囲が徐々に広がって、ヤング率異常が目立たなくなった。冷間加工によるヤング率異常の減少は、これまでにCr⁷やMn-Ni合金¹⁰⁾においても報告されているが、加工前に20%以上あった落差が加工後にほとんど消えてしまうような例はない。一方、内部摩擦の温度依存性をみると、圧延前には290K付近に小さなピークがあったが、冷間圧延によって、ピークの両側で内部摩擦の値が増加し、圧延前のピークが見られなくなり、全体的には広い谷のような形状になった。

本研究で用いた18Mn-4Cr鋼は、非磁性リテーニングリン

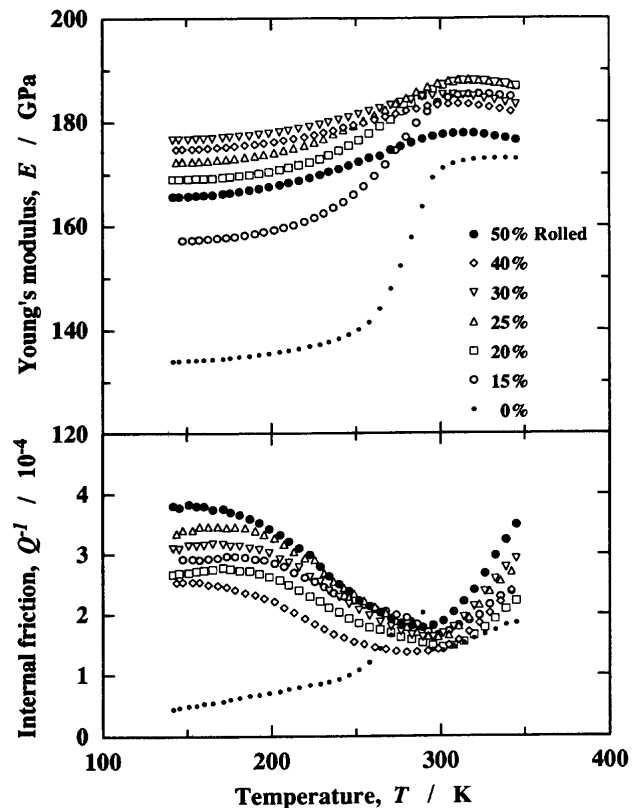


Fig. 1. Effect of cold-rolling on Young's modulus and internal friction in a solution-treated 18Mn-4Cr steel.

グ材として加工硬化された状態で使われるが、将来的には核融合炉などで非磁性構造材料としての利用も考えられている。構造材料として用いる場合には、室温付近でのヤング率変化が大きく、また低温でヤング率が減少することは、構造物を設計する際に大きな問題となる。冷間圧延によって上述の設計上の問題が軽減する点は、技術的にみて重要な知見であると思われる。

Fig. 2は、X線回折ピークの広がりを示す半価幅とビッカース硬度の圧延率に伴う変化である。圧延率の増加とともに、半価幅とビッカース硬度はいずれも単調に増加した。半価幅の増加は不均一な内部歪の増加を表し、ビッカース硬度の増加は加工硬化の進行の程度を表しており、これらはいずれも転位密度の増加に対応している。したがって、ヤング率や内部摩擦の冷間圧延による変化は、転位密度の増加と密接に関連するもので、微視的な内部歪のために、反強磁性領域においてもスピン配列に不完全性が残ることを示している。なお、X線回折によれば、この材料は冷間圧延しても加工誘起変態が起らず、オーステナイト単相のままであった。

磁気転移に伴うヤング率の階段状変化は、ネール点以下

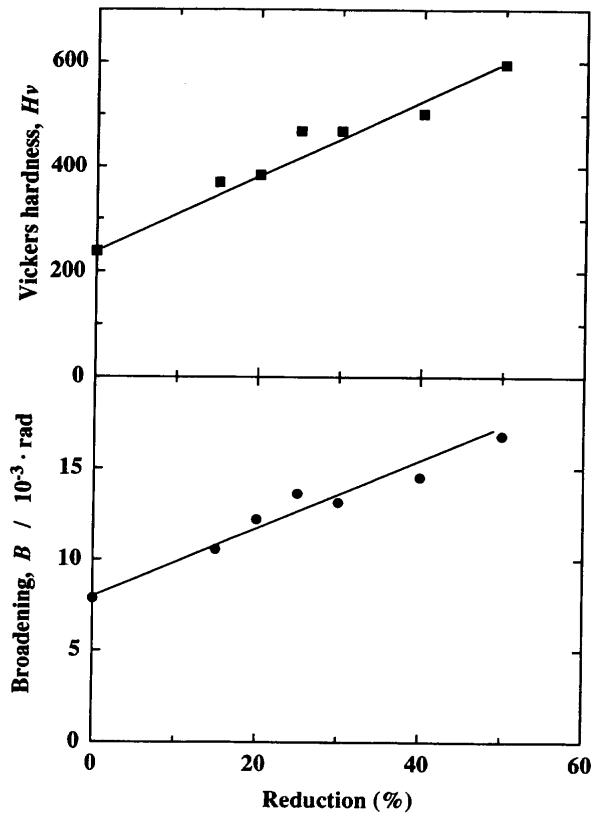


Fig. 2. Vickers hardness and X-ray broadening of {220} diffraction line as a function of percent-age cold reduction.

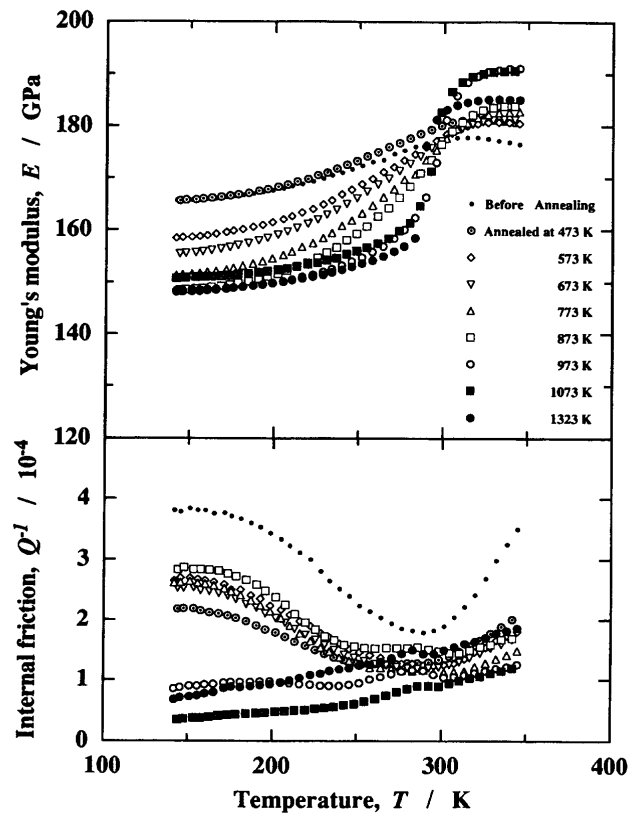


Fig. 3. Effect of annealing temperature on Young's modulus and internal friction in the 50% cold-rolled 18Mn-4Cr steel.

の温度で、自発体積磁歪による原子間結合力の減少が原因と考えられている^{3,4)}。本研究で用いた18Mn-4Cr鋼は、冷間圧延によって、特に反強磁性領域でのヤング率が增大した。これは転位密度の増加にともなう内部歪によって、原子配列の規則性やスピン配列の規則性が乱され、そのため、反強磁性領域において磁歪による原子間結合力の減少が抑制されたものと考えられる。また、従来の研究によれば¹⁷⁻²⁰⁾、反強磁性材料のネール点は、一般的には圧縮応力によって低温側に移動し、引張応力によって高温側に移動するとされている。したがって、冷間圧延によって階段状変化の温度範囲が広がったのは、転位密度の増加のため、局所的に不均一な内部応力が生じて、ネール点がある温度範囲に分布したものと考えられる。

Fig. 3は、焼鈍過程において、ヤング率と内部摩擦の温度依存性を測定した結果である。これは圧延率50%の試料を用いて、473Kから1323Kまでの各温度で3.6ksの等時焼鈍を行なったものである。焼鈍温度の上昇とともに、ヤング率の階段状変化は徐々に復元し、その温度範囲は徐々に狭くなり、1000K以上の焼鈍では圧延前の初期状態となった。内部摩擦の値はネール点の両側で徐々に減少し、やはり1000K以上の焼鈍では、圧延前と同様に小さな内部摩擦ピークが現れた。内部摩擦の変化に関しては、その機構が今のところ明らかにされていないが、焼鈍過程においては、ヤ

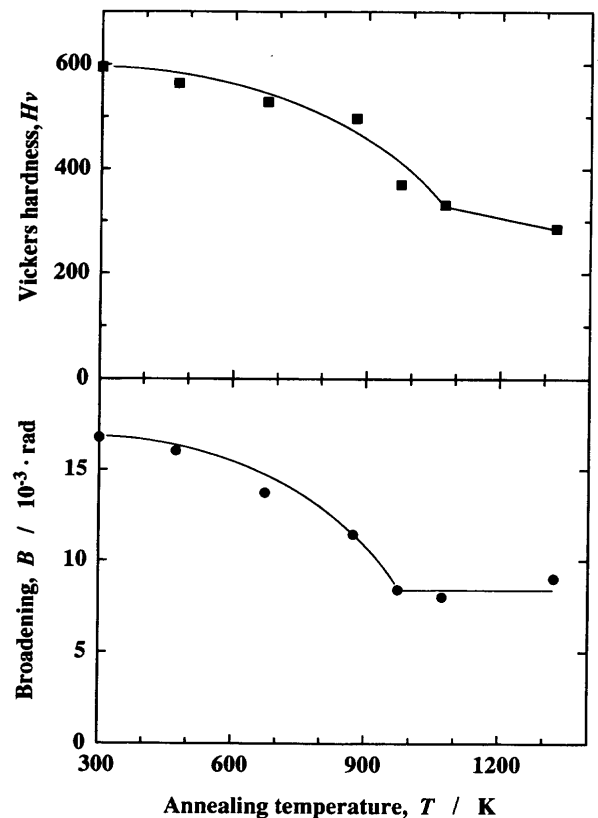


Fig. 4. Vickers hardness and X-ray broadening of {220} diffraction line as a function of annealing temperature.

ング率の復元とほぼ完全に対応することが示されている。

Fig. 4は、半価幅とビッカース硬度の等時焼鈍による変化である。いずれも焼鈍温度の上昇とともに徐々に減少し、焼鈍温度が1000K付近で大きく減少した。これは本研究で用いた実用材料において、再結晶に相当する現象が起こったものと考えられる。以上の結果は、焼鈍温度の上昇とともに転位の再配列が起こって、徐々に内部応力が減少し、焼鈍温度1000K付近で転位の消滅が完了したことを示している。したがって、等時焼鈍によるヤング率や内部摩擦の変化は、転位密度の減少と再結晶に対応するものである。

ヤング率の変化に関しては、Fig. 3の焼鈍過程をみるかぎり、ネール点以下の反強磁性領域では焼鈍温度とともに系統的に減少しているのに対し、ネール点以上の常磁性領域では必ずしも系統的な変化とはいえない。この点はFig. 1の冷間加工過程でも同様であって、反強磁性領域ではヤング率が圧延率とともに系統的に増大しているが、常磁性領域ではヤング率の変化が小さいという系統的でない。したがって、反強磁性領域においては、明らかにスピン配列の規則性の乱れをとらえたものと考えられるが、常磁性領域における測定結果は別の原因で説明されなければならない。本研究で採用した共振法では、個々の試料状態でヤング率を測定する場合に、別々の試料を測定装置に載せる必要があるため、必然的に試料間のばらつきが避けられない。常磁性領域におけるヤング率の変化は、このようなばらつきにマスクされて系統性を失っており、本研究に関するかぎりは、今のところこれ以上の説明は不可能である。

4. 結言

反強磁性合金のヤング率は、ネール点付近の狭い温度範囲で急激に変化するが、なかでも本研究で取り上げた18Mn-4Cr鋼は、その変化が約20%にも達するうえ、ネール点が室温付近にあるため、構造材料として使用する際に設計上の

問題が生じる場合がある。

18Mn-4Cr鋼におけるヤング率の温度依存性は、室温付近で著しい階段状変化を示すが、そのようなヤング率異常は20%以上の冷間圧延によりほとんど目立たなくなり、その後の焼鈍によって徐々に復元する。このような変化はおもに、ネール点以下の反強磁性領域において、転位密度の増減に対応するヤング率の増減を表し、転位密度の増加にもなう内部歪によって、磁歪による原子間結合力の減少が抑制されたものと考えられる。

文 献

- 1) R.M.Bozorth: Ferromagnetism, San Nortrand, (1952), 60.
- 2) M.Shiga and Y.Nakamura: J. Phys. Soc. Jap., **26** (1969), 24.
- 3) Zhang Yansheng and Zeng Hongbin: J.Phys., Condens. Matter, **2** (1990), 10033.
- 4) G.A.Saunders and M.D.Salleh: Philos. Mag. B, **68B** (1993), 437.
- 5) Y.Nishino and S.Asano: Scripta Metall. Mater., **24** (1990), 191.
- 6) R.Street, B.C.Munday, B.Window and I.R.Williams: J. Appl. Phys., **39** (1968), 1050.
- 7) P.P.Pal'-Val', L.N.Pal'-Val' and V.K.Sul'zhenko: Phys. Met. Metallogr., **67** (1989) Jan., 103.
- 8) 丹治雅典: 日本金属学会誌, **35** (1971), 1.
- 9) O.A.Khomenko, I.F.Khil'kevich and G.Ye.Zvigintseva: Phys. Met. Metallogr., **46** (1978) June, 55.
- 10) 増本 量, 沢谷昭八, 菊池紀雄: 日本金属学会誌, **35** (1971), 1143.
- 11) H.M.Ledbetter: Metall. Trans.A, **11A** (1980), 543.
- 12) 石川 智, 浅野 滋: 日本金属学会誌, **57** (1993), 870.
- 13) P.Rama Rao and V.V.Kutumbarao: Int. Mater. Rev., **34** (1989), 69.
- 14) 白井 誠, 石川清仁, 浅野 滋: 日本金属学会誌, **59** (1995), 703.
- 15) M.Usui and S.Asano: Scr. Mater., **34** (1996), 1691.
- 16) 非磁性鋼における最近の進歩, 日本鉄鋼協会基礎研究会非磁性鋼調査研究部会編, 東京, (1990), 18.
- 17) M.J.Marcinkowski and H.A.Lipsitt: J. Appl. Phys., **32** (1961), 1238.
- 18) H.Fujimori: J. Phys. Soc. Jap., **21** (1966), 1860.
- 19) Y.Nakamura, M.Hayase, M.Shiga, Y.Miyamoto and N. Kawai: J. Phys. Soc. Jap., **30** (1971), 720.
- 20) I.S.Williams and R.Street: Philos. Mag. B, **43B** (1981), 955.