引張加工したCr-Niステンレス鋼の 低温時効による収縮現象*

斎 藤 利 生**

Toshio Saito: The Contraction in Plastically Elongated Cr-Ni Austenitic Stainless Steel After the Aging at Low Temperature. When plastically deformed austenitic Cr-Ni stainless steels were heated isothermally at about 130°C for a long time, the shortening effect in steels occasionally appeared. Two commercial steels, 18-9 and 18-12, were prepared to study the cause of this phenomenon, and elongated 0~20% at both room temperature and liquid nitrogen temperature after solution treatment. Then the thermal dilatation characteristics up to 1000°C and the aging characteristics at 100~175°C were studied.

Both steels, elongated at room temperature, were all nonmagnetic, showing no contraction in the thermal dilatation curves. On the other hand, both steels elongated at subzero temperature were all magnetic and contracted clearly. The largest contraction were observed in the about 5% elongated specimen of a subzero worked 18-9 alloy and the about 10% elongated specimen of a 18-12 alloy. The contraction decreased in both cases where the elongation of steels decreased and increased. The steels elongated considerably at room temperature showed a maximum contraction of about 0.05% after a short time aging at 125°C, but the contraction diminished gradually after a long time aging. On the contrary, the steels elongated at subzero temperature, showed generally a clear contraction which attained 0.1% in maximum and the contraction remained even after a long time aging. The working ratio and temperature at which the largest contraction appeared, varied by the stability of austenite in steels. The elongated steels in which about 10% martensite and austenite coexisted showed the largest contraction after the aging at a low temperature.

(Received May 7, 1964)

I. 緒 言

常熱加工した 18-8 ステンレス鋼の熱膨張過程において 530°C に異常膨張が現われることはすでに報告したが⁽¹⁾, その中で引張加工の場合だけ 150°C 付近の低温域に収縮現象が認められたことに言及した. この収縮は他の鍛打, 圧延などの加工材の熱膨張曲線には全く現われず, また引張加工度の比較的小さい試料に著しく現われる特徴が見られた. 実用的には 18-8 鋼を化学工業部品として低温に加熱されるような環境で使用した場合, ある期間後に原因不明の収縮を生ずることがある. 18-8 鋼は溶体化処理状態で使用されるより加工状態で実用されることが多いから, かかる収縮の存在は当然問題となるところである.

常温塑性加工後の 18-8 鋼の低温焼鈍による変形については 2, 3 の報告⁽²⁾⁽³⁾があるが, いづれも引抜加工でしかも

かなり大きい加工度の範囲を取扱っており, 本研究のごときサブゼロ引張加工における特異な収縮現象について報告した例はみない. 本研究はかかる収縮現象の原因を究明する目的で市販のオーステナイト系ステンレス鋼について引張加工度, 加工温度, 時効温度, 組成などの影響を現象的に調べた結果を報告する.

II. 供 試 々 料 お よ び 実 験 方 法

供試々料は 18-9, 18-12 の 2 種類の市販材で, 径それぞれ 8.0, 9.5 mmφ の線材を購入使用した. その化学成分は Table 1 に示す.

両鋼は 150 mm^l に切断, 1100°C×1/2 hr, W.Q. の溶体化処理を施した後平行部 6φ×80 l の引張試験片を作った. 引張加工はアムスラー試験機により常温および液体窒

Table 1 Chemical composition of tested steels (%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
18-9	0.068	0.65	1.75	0.003	0.006	9.27	18.52	0.17	0.17
18-12	0.060	0.53	0.85	0.028	0.008	12.93	17.93	0.14	0.07

** 防衛大学校 (Defense Academy, Yokosuka)

* 1963 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 今井, 斎藤: 鉄と鋼, 49(1963), No. 5, 780.

(2) 渡辺: 本誌, 22(1958), 120.

(3) 岡田, 渡辺: 本誌, 22(1958), 440.

素温度で 0~20% の間約 5% 間隔で残留歪を与えた. 爾後試験片の平行部から 5φ×70 l の試験片を作製し熱膨張測定用とした. また時効変化測定には同じ寸法で両端を半球状に仕上げた試験片を使った. これら試験片はすべて供試

前に必ず電解研磨によって表面の加工変質層を完全に除去するようにした。

熱膨張試験片は硬度、組織を調べた後 600 Oe の磁場の

範囲から増加が大きくとくに 10% 前後の加工で急激に増加するが、18-12 は加工度の小さい範囲では磁性の増加もわずかで 15% 以上で大きく磁性を増している。

Fig.1 Effect of elongations on the hardness and the magnetic intensity of 18-9 and 18-12 alloys, elongated at room temperature and liquid nitrogen temperature.

弾動磁力計により磁気強度を測定した。爾後 Ni-Co 合金を中性体として 3°C/min の加熱速度で 1000°C まで加熱しその間の示差熱膨張曲線を測定した。また時効変化測定試片は恒温炉で一定時間加熱後取出して常温で長さを測定し、これを繰返し計 100 hr まで行なった。測定は 20°C の恒温室で行ない、試片を室温に 5 hr 以上放置した後 1/1000 mm のコンパレーターで数回の平均をとった。また硬度は微小硬度計により寸法変化と同要領で繰返し測定した。

III. 実験結果

両鋼とも溶体化処理状態はもちろん液体窒素温度にサブゼロ処理後も検鏡および磁気測定の結果完全な γ 単相であり、両鋼の Ms 点は -196°C 以下にあることがわかる。

Fig.1 は加工度と硬度および磁性の関係を示す。常温加工では両鋼とも加工度が増すにつれてほぼ直線的に硬化しているが、サブゼロ加工では加工度の小さい範囲から急激な硬化がみられ加工度 15% 付近で硬化の程度はやや減少してくる。また両加工とも γ の安定度がやや劣る 18-9 が 18-12 より硬度は高い。磁性は両鋼とも常温加工では本実験の最大加工度である約 20% でもほとんどないが、サブゼロ加工では両鋼とも磁性の増加はきわめて著しい。18-9 は加工度の小さい

Photo 1 Microstructures of elongated 18-9 and 18-12 alloys at room temperature and subzero temperature, electropolished and etched by aqua regia.

常温加工では両鋼とも磁性は極めて少ないからこの硬化は大部分 γ の加工硬化によるものである。一方サブゼロ加工試料の硬度曲線の急激な増加には加工によつて生成されたマルテンサイト (M) による硬化と残留オーステナイト (γ_R) の加工硬化との両者が含まれる。すなわち Fig. 1 の磁気曲線は M 量を示し、また硬度曲線のサブゼロ、常温両加工の曲線に挟まれる硬度増加分がその M の存在による硬化量を見わすて見なしでよい。

Photo. 1 は顕微鏡組織の 2, 3 を示した。組織には磁性の全くない 常温加工試料にも Strain marking が現われており、また磁性の強いサブゼロ加工試料では marking の密度がきわめて大きい。かつ両鋼とも加工度が増すにつれて marking は増加し、同一加工度で比べると γ の安定度の劣る 18-9 の方が marking が多い。すなわち組織に見られる Strain marking には磁性を有する M と磁性のない marking の両者が混在しており 常温加工では後者が主として現われているのであろう。18-9 の M は大部分 γ の {111} 面に平行な板状の M であるが、加工度が大きくなると針状の M が混在してくる。18-12 では加工度の大きい場合でもすべて γ 面に沿う板状の M しか認められない。

Fig. 2 は常温加工した両鋼の熱膨張曲線を示す。両鋼とも加工度約 10 および 20 % とともに溶体化処理状態とほとんど同じ曲線で、加工の影響としては 700°C 以上の高温域におそらく再結晶過程と見られる収縮がみられるにすぎない。

Fig. 3 はサブゼロ加工の場合の熱膨張曲線を示した。両鋼とも熱膨張曲線には前報⁽¹⁾と同じ 2 段階の収縮現象がみられる。すなわち第 1 段は 150°C 付近に現われており、第

変態であることは前報から明らかで、その収縮量は磁気測定の結果から知られる M 生成量とよく一致して加工度の増

Fig. 3 Differential dilatation curves for 18-9 and 18-12 alloys elongated at subzero temperature.

加により大きくなり、また同一加工度では 18-9 の方が 18-12 よりかなり大きい収縮を示している。前報で報告したこの収縮間に現われる 530°C 異常膨張は本試料では全く現われなかった。

さて、本研究で主題とする低温域の第 1 段の収縮は、サブゼロ処理だけでは両鋼とも見られないがサブゼロ加工材にはすべて現われている。その特徴は 18-9 の場合加工度 4.6% で最も大きな谷を示し、また収縮の終了温度は加工度の増加にしたがつてわずかわずか高温側に移動する傾向が認められる。すなわち収縮のはじまりはすべて約 60°C 付近であるが、終了温度は 4.6% が 160°C に対し 18.6% 加工では 250°C に移動している。また 18-12 では 9.1% 加工試料が最も大きい収縮を示し、収縮終了温度については 18-9 と全く同じ傾向が伺える。

前報では 18-8 鋼を常温引張加工し約 10% 加工で最も大きい収縮を得たが、本実験で常温加工では全くこの収縮は現われず、サブゼロ加工ではじめて現われたのは供試材の γ の安定度の相違によるものと見なされ、したがってこの収縮が鋼の γ 安定度、加工温度、加工度とくに加工により生成される M 変態量などと関係のあることが推察できる。

Fig. 4, 5 はそれぞれ常温、サブゼロ加工した両鋼の 125°C 時効による硬度および長さ変化の測定結果を示す。硬度は時効前の硬度を基準とした硬度差を示し、長さ変化は時効前の長さに対する変化率 (%) で表わした。まづ常温加工した 18-9 では長さは溶体化処理状態 (0%) および 19.2% 加工では変化はないが中間の 5~10% 加工材はいつもわずかな変化がみられる。時効時間 1~2 hr で最大収縮量を示し以後時間の経過とともに収縮は減じてくる。収縮

Fig. 2 Differential dilatation curves for 18-9 and 18-12 alloys elongated at room temperature.

2 段は 400~750°C の間にみられる きわめて大きい収縮である。第 2 段の収縮は加工によつて生じた M の γ への逆

Fig. 4 Effect of the aging times at 125°C on the hardness changes and the length changes of 18-9 and 18-12 alloys elongated at room temperature.

Fig. 5 Effect of the aging times at 125°C on the hardness changes and the length changes of 18-9 and 18-12 alloys elongated at subzero temperature.

の最も大きい加工度は 10.7% で加工度が增加するとかえって変化は少なくなる。硬度測定の結果からは明瞭な傾向は認め得ない。また 18-12 では加工度の小さい試料ではほとんど変化はないが加工度が大きくなると収縮が現われ、15.2% で最大となり 19.2% になると再び減少してくる。いずれも時効後 1~2 hr の間で最大収縮が得られ、その後収縮が減じてくることは 18-9 の場合と同じである。硬度曲線には収縮に対応する明瞭な硬化が認められる。

Fig. 5 サブゼロ加工材では、まず 18-9 は 5% 加工で最も顕著な収縮を示し加工度が增加すると再び変化は減少してくる。硬度曲線には一定の傾向は伺えない。また 18-12 では全般に収縮が極めて明瞭に現われ、とくに加工度 4.5% で著しく最大収縮量は 0.1% に達する。その他の加工度でも比較的本鋼の収縮量は大きい加工度が増すにつれて収縮量は次第に減少してくる。最大収縮に達する時間は加工度の小さい場合は時効の初期にあり、加工度が大きくなると時間的に遅れる傾向がみられる。硬度曲線には収縮の大きい 4.5% 試料にわずかながら硬化の傾向が認められる。常温加工の場合は時効時間 1~2 hr で最大収縮に達し爾後時間とともに収縮は次第に減少してくるが、サブゼロ加工の場合は時効時間が長くなっても収縮は明瞭に残存している。

Fig. 6 は常温およびサブゼロ加工約 10% の試料を 100°, 125°, 150° および 175°C の各温度で時効せしめ、収縮におよぼす時効温度の影響を調べた結果を示す。まず時効温度 100°C では、両鋼とも常温加工材はほとんど変化はないがサブゼロ加工ではきわめて大きい収縮が現われる。とくに 18-12 の収縮が大きく、また 18-9 が約 1 hr で飽和するのに対して 18-12 では 5 hr 付近まで収縮が続く。硬度曲線にはほとんど変化はなかった。125°C 時効の結果は Fig. 4, 5 から再掲した。150°, 175°C 時効ではいずれも同様の傾向が現われ、常温加工では変化は少ないがサブゼロ加工では変化が大きく、とくに 18-12 の収縮が明瞭である。硬度には収縮に対応する硬化が認められるものもあるが、全般にはつきりした傾向は現われていない。

Fig. 7 は以上の測定結果から変化の大きいサブゼロ加工材の曲線を纏めたものである。18-9 は 18-12 に比べて全般に最大収縮量は小さいが、Fig. 3 の熱膨張測定に示されたようにサブゼロ加工材で最大の収縮が得られる加工度は 18-9 では約 5%, 18-12 で約 10% である。Fig. 7 の測定の加工度 10% に対し 18-12 の方が収縮量が大きいのは当然の結果であり、加工度 5% で測定すれば逆の結果が得られるであろう。Fig. 7 によれば時効時間に対する収縮の飽和は時効温度が高いほど早く、一般の固溶体からの析出などと同様の形態を呈している。各温度で 100 hr 時効した試片を詳細に

Fig. 6 Effect of the aging times at various temperature on the length changes of 18-9 and 18-12 alloys, elongated about 10% at room and subzero temperature.

Fig. 7 Effect of the aging times at various temperature on the length changes of 18-9 and 18-12 alloys, elongated about 10% at subzero temperature.

顕微鏡観察したが時効前と全く同じで変化は認められなかった。また収縮現象に必ずしも硬化が伴っていない点からみても析出などの現象とは異なると見なした方がよい。

IV. 考 察

以上の実験から得られた収縮現象の特徴はつぎのごとくなる。まず溶体化処理状態では両鋼とも収縮は全くないが、常温加工では加工度が比較的大きい試料に収縮が現われる。しかしその量は max 0.05% にすぎず、また時効時間 1~2 hr で max に達した後時間とともに収縮は減少し、長時間後では変化はほとんどなくなる。また液体窒素に 20 min 浸したサブゼロ処理だけでもわずかな収縮が現われ、サブゼロ加工では加工度の小さい試料に顕著な収縮がみられ、収縮量は max 0.1% に達する。この加工度より大きくなっても小さくなっても最大収縮量は次第に減じてくる。この点が本研究の収縮現象の特異とするところで、従来面心立方合金では認められなかったところである。

両鋼ともサブゼロ加工によって M を生成し、その量は加工度の増加にしたがつて次第に増加する。したがって低加工度の試料に収縮量が大きいということは、加工によって生成される M の量が γ に対してある割合の時に最も大きい収縮を現わすことになる。M がいない場合、すなわち常温加工の場合、収縮はあつても小さく、また M の存在割合の大きい場合も収縮量は小さくなってくる。Fig. 1 の硬度および磁気測定の結果からみて収縮の最も大きいサブゼロ加工試料は磁気強度 500 gauss 付近、硬度 Hv 230~250 であり、存在する M の割合は約 10% と推定される。

18-8 鋼はとくに積層欠陥エネルギーの低い鋼種⁽⁴⁾⁽⁵⁾で、常温あるいはサブゼロ温度での加工により ϵ 相を生ずることが知られている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。本鋼でも組織にみられる Strain marking から積層欠陥 (SF) あるいは ϵ の存在が予想されるため、両鋼のサブゼロ加工試料を X 線撮影により仔細に ϵ の存在を調べたが、いずれも α , γ 2 相だけで ϵ 相は確認出来なかった。したがって本試料に ϵ が存在したとしても X 線に検出されない程の微量と見なしてよい。 ϵ 相は 150°~350°C 間にすべて γ に変態し⁽⁸⁾、その $\epsilon \rightarrow \gamma$ 変態は膨張変化であるから本収縮の直接原因とならないことはもちろんである。Ni-Cr ステンレス鋼の加工による変態とくに ϵ 相の挙動については現在種々論議が行なわれているところである。

(4) M. J. Whelan, P. B. Hirsch, R. W. Horne & W. Bollmann: Proc. Roy. Soc., **A 240** (1957), 524.

(5) M. J. Whelan: Proc. Roy. Soc., **A 249** (1959), 114.

(6) W. O. Binder: Metal Progr., **58** (1950), 201.

(7) B. Cina: Acta Met., **6** (1958), 748.

(8) R. P. Reed: Acta Met., **10** (1962), 865.

あるが^{(8)~(11)}, 本実験の結果から鋼のオーステナイト安定度による加工後の変化にはつぎの関係が原則的に考えられる. すなわち γ が安定な組成では加工によって単純な辻りが起るだけであり, ここでは転位の挙動だけを考慮すればよい. 常温加工では試料は γ 単相であり, 転位の運動の障碍となる Barrier は相変化を起したサブゼロ加工試料に比べてずっと少なく, したがってこの場合の収縮現象の機構としては渡辺⁽¹²⁾による転位の逆方向への移動によって説明出来る. 一方サブゼロ加工試料では加工度に応じて相変化が進んでおり, 転位の運動の Barrier は加工度の大きいほど多く, したがって生成された転位はかかる Barrier に堆積して移動しにくい状態にある. この Frictional force に打勝つだけの熱エネルギーが与えられれば, 常温加工と同様の現象が起り得るが, 既述のごとく適量の M が存在する状態で収縮が最も著しいことはかかる転位の挙動だけでは説明出来ない. 組成的に γ の安定度が減少してくると加工により γ 中に SF を生じ (γ_f), ついで ϵ 相が現われ, さらに安定度の低下にしたがって $\epsilon \rightarrow M$ の変化が起る. なお γ が不安定となると ϵ を経由せずに直接 $\gamma \rightarrow M$ の変化が起り, 安定度の低下にしたがって次第に M の量を増してくる. この関係は一定組成の鋼種については加工温度が低くなるにしたがい γ の安定度は低下するから, 温度の低下にしたがって前述の順で変化すると考えてよく, また一定温度で加工する場合も加工度の増加にしたがってこの順で起ると考えて差支えないであろう. ところで本収縮現象は比較的加工度の小さい, M の少量混在する試料に最も著しいから前述の $\gamma \rightarrow \gamma_f \rightarrow \epsilon \rightarrow M$ の過程にある相にその原因があると見なしてよいであろう.

本実験の時効温度では置換型合金原子は移動不能で侵入型原子の移動しか考えられないから, 主題の収縮はこれらの原子とくに C, N の移動による現象と推察される. 前述の過程の存在相のうち M からの C, N の析出は低温で当然考えられるが, 本研究の場合は加工度が小さく M が比較的少ない範囲で収縮が大きく, 加工度が増加して M が多量になるとかえって収縮は小さくなることから当然除外してよい. 次に ϵ 相からの C, N の析出が考えられるが, 本鋼では存在するとしても X 線で確認されないほどの微量であり, 収縮の原因と考えるには無理である. また matrix γ からの析出しては温度が低過ぎ, また最大収縮の得られる加工度は γ の安定な鋼種ほど大きい加工度を必要とすることから γ からの析出とは見なされない. 残るは γ_f しかなく, この SF への C, N 原子の濃化が本収縮の原因ではないかと考えられる. Hopecombe⁽¹³⁾らは 700°C 付近で SF への NbC, TiC の析出を詳細に報告しているが⁽¹²⁾, 原子移動の難易からみて C は当然低温で SF に濃化しており, 置換

型原子の移動が可能となる高温で始めて炭化物の形をとると考えてよいであろう. また C, N などの濃化が収縮現象として現われるか否かは直接的な証拠はないが, M の焼戻の第 3 段階は原子移動による現象であり, 極めて大きい収縮として知られていることから必ずしも無理な推測ではないであろう. SF の変化とすれば, 加工度の小さい範囲で SF の密度は最も大きく, 加工度が大きくなると SF が核となつて $\gamma_f \rightarrow \epsilon \rightarrow M$ の変化が進むため M は増加するが SF の密度は却つて小さくなるから, 加工度の増加により収縮が小さくなることも説明出来る. また組成的に γ が安定となれば SF の形成エネルギーも大きくなることが予想され, したがって SF の最大密度が得られる加工度は大きくならねばならないから, 最大収縮の得られる加工度も当然大きくなり実験結果とよく一致している. この収縮が引張加工だけに現われて他の鍛打, 圧延などでは現われない理由はおそらく鍛打, 圧延などの加工が引張に比べて複雑かつ severe であり, 低加工域では試料内で均一な加工が行なわれない加工法特性によるものと思われる. 従来の文献による塑性加工した 18-8 鋼の低温焼鈍における挙動もかなり複雑な変化を示しており⁽²⁾⁽³⁾, 本報で論述した論拠も確たる実証は困難であるが, 将来さらに薄膜透過観察などによって確認の予定である.

V. 結 言

オーステナイト系 Ni-Cr ステンレス鋼を引張加工後 130°C 付近で長時間時効した場合に現われる収縮現象の原因を探究する目的で, 18-9, 18-12 の両市販鋼について常温およびサブゼロ温度で 0~20% の引張加工を与えた後, 熱膨張変化および 100~175°C の各温度での時効変化などを測定した. 結果を要約するとつぎのごとくである.

(1) 熱膨張曲線には常温加工試料は収縮は全く現われなかったが, サブゼロ加工試料には明瞭な収縮が現われた. 18-9 鋼は加工度約 5%, 18-12 鋼は約 10% で最も大きい収縮を示し, これより加工度が大きくても小さくても収縮量は減ずる. すなわち比較的加工度の小さい範囲で最も収縮量が大きい特徴がある.

(2) 時効による寸法変化は常温加工では加工度が大きくなると最大 0.05% 程度の収縮を示し, 長時間時効後は次第に回復するが, サブゼロ加工では全般に収縮が大きく最大 0.1% の収縮量を示し, 長時間時効後も収縮は残留する.

(3) 硬度は収縮の大きい試料でも必ずしも明瞭な変化を伴わなかったが, 全般にわずかな硬化傾向が認められた.

(4) 時効温度の影響は温度が高いほど収縮の飽和は時間的に早くなり, 一般の時効現象と同様の傾向が得られた.

(5) 組成によって収縮が大きく現われる加工度, 加工温度があり, オーステナイトの安定度によって変化する. 組織的には加工後 10% 程度の マルテンサイトを混在した場合に最も大きい収縮を示す.

終りに本研究の実施にあたり種々御高配をいただいた本校教授 遠藤 信博士に厚く御礼申し上げる次第である. また熱心に実験を遂行された相良 義博, 黒川 明両君の労を多とする.

(9) J.F. Breedis & W.D. Robertson: Acta Met., 11 (1963), 547.

(10) J. Dash & H.M. Otte: Acta Met., 11 (1963), 1169.

(11) 西山, 清水, 盛川: 本誌, 27 (1963), 497.

(12) J.S.T. Van Aswegen, R.W. Hopecombe & D. H. Warrington: Acta Met., 12 (1964), 1.