

304L型ステンレス鋼の焼鈍硬化におよぼす加工温度の影響*

細井祐三**

Effect of Deformation Temperature on Anneal-Hardening of Type 304L Stainless Steel.

Yuzo Hosoi.

Synopsis:

The relation between deformation temperature and anneal-hardening of type 304L stainless steel was investigated. Specimens were rolled at several temperatures ranging between -60° and 600°C and subsequently annealed up to 900°C. Amount of anneal-hardening was estimated by measuring the change of mechanical properties.

The results were summarized as follows:

(1) Anneal-hardening occurred at 400~500°C before recrystallization when specimens were rolled at a deformation temperature below 600°C and subsequently annealed. Amount of anneal-hardening was increased with falling deformation temperatures. The specimen deformed at 600°C did not show any hardening phenomenon during annealing.

(2) Retrogression phenomenon was observed with the specimen anneal-hardened at 400°C after 38% deformation at -60°C. It was presumed that the mechanism of anneal-hardening of type 304L stainless steel was very similar to that of α -brass in consideration of this retrogression phenomenon.

(3) Sub-boundaries were formed with the specimens anneal-hardened. It seemed that one of the causes of anneal-hardening in this steel was also attributable to a formation of sub-boundaries.

(4) By measuring magnetic properties of the deformed specimens, it was estimated that Md point of the steel used was about 45°C.

(5) In microstructure of the deformed specimens, many parallel stripes were observed in some of grains. These stripes were increased as the degree of deformation was increased and as the deformation temperature was decreased. It was presumed that this structure was a mixed structure of martensite and strain-marking in the case of specimens deformed at a temperature below Md, whereas it was a strain-marking in the case of specimens deformed at a temperature above Md.

I. 緒言

冷間加工した金属を焼鈍した場合、合金によつては再結晶軟化にさき立つて一度硬化する現象があり、焼鈍硬化として知られている。銅合金とくに α 黄銅についてはこの現象について多くの研究があり、焼鈍硬化理論として、(i)規則格子生成説、(ii)固溶体内的転位と溶質原子との相互作用説、(iii)析出過程の一種、(iv)冷間加工における合金の異方的収縮説などの理論が提出されている¹⁾。また西野、高橋²⁾は冷間加工した炭素鋼の歪時効硬化が二段におこり、第二段の硬化は銅合金の焼鈍硬化と非常に似た現象であると述べている。18-8系ステンレス鋼は α 黄銅と同じく面心立方晶のオーステナイトの均一固溶体合金であり、かような焼鈍硬化がおこることが予想され本研究に見るごとく18-8系ステンレス鋼304L

において明らかに焼鈍硬化することが示された。この場合にはしかし加工によりオーステナイトが一部分解してマルテンサイトを生じることがあり、またC、Nなどの浸入型元素の影響が加わるので焼鈍硬化の機構はより複雑になると思われる。

本研究ではまず加工温度が焼鈍硬化に如何に影響をおよぼすかを中心にして実験をすすめた。

II. 実験試料および方法

試料は304L型ステンレス鋼の1mm厚の薄板を主として使用し、時に10mmφの丸棒も用いた。主な化学成分はTable 1に表示した。

* 昭和35年10月本会講演大会にて発表

** 科学技術庁金属材料技術研究所

Table 1. Chemical compositions of specimens tested.

	C	Ni	Cr	Si	Mn	Mo	N		O
	Sol.	Insol.							
Plate	0.03	11.15	19.78	0.55	0.76	0.49	0.0189	0.0005	0.0031
Bar	0.025	11.02	18.39	0.70	0.95	0.28			

実験方法は、最初に試料を 1000°C にて 30mn 保持し室温に空冷することにより条件をととのえた。つぎに $-60^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の各温度に 15mn 試料を保持したのち、それぞれの温度にて約 40% までの加工を圧延により与え空冷した。その後 900°C までの温度に 1 時間焼鈍を行ない、機械的性質の変化を中心にして焼鈍硬化を調べ、あわせて顕微鏡組織の観察、磁性の測定および X 線回折線の変化などを検討した。

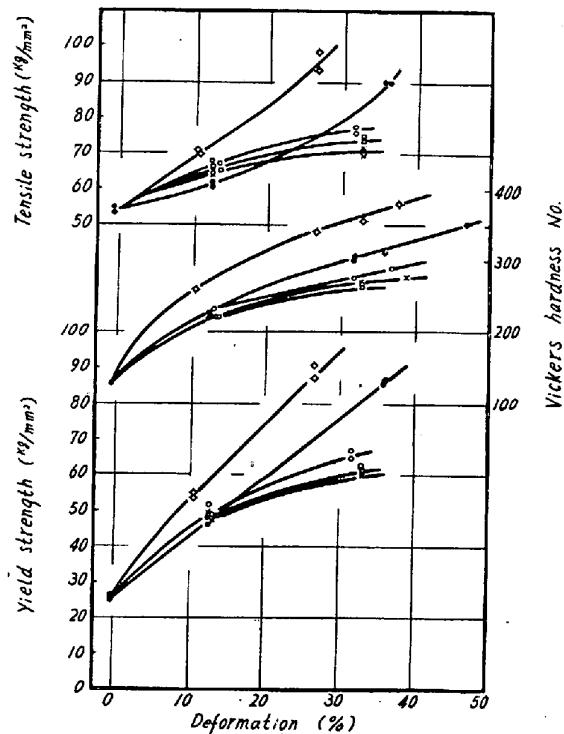
III. 実験結果

(1) 加工硬化性と加工温度

オーステナイト系ステンレス鋼は一般に加工により硬化しやすい。 304L 型ステンレス鋼の焼鈍硬化に加工温度が如何に影響を与えるかを研究するにさき立ち、まず加工温度が本鋼の加工硬化性におよぼす影響を検討した。Fig. 1 は圧延による加工率を横軸に、ビッカース硬度、引張り強さ、降伏強さを縦軸にとり、いろいろの温度における加工硬化性を示したものである。図に見るとく加工硬化は加工温度が低いほど大きく、とくに室温以下 -60°C において加工した場合いちじるしい。これは後述するように -60°C で加工すると、加工硬化にマルテンサイト変態による硬化が加わるためと考えられる。また加工温度が室温から 600°C までの範囲において加工度が小さい場合、加工硬化の程度が加工温度に関係なくほとんど等しいのは興味ある。この場合も -60°C にて加工した場合は明らかに硬化度が他の場合にくらべて大きい。すなわち温度の相違による結晶の滑りやすさの難易³⁾に原因する加工硬化性の差とともにマルテンサイトの形成による硬化が影響していると思われる。

(2) 焼鈍硬化と加工温度

以上のようにして 304L 型ステンレス鋼に圧延により加工を加えたのち焼鈍をすると再結晶軟化にさき立ち焼鈍硬化をおこす。Fig. 2 は室温において 36% の加工を与えた試料を焼鈍した場合の機械的性質の変化を示す。焼鈍時間は各温度において 1 時間とした。図より明らかなごとく加工をしない試料は 900°C までの焼鈍においてなんら機械的性質に変化を示さないが、36% の加工を与えた試料は $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ において硬化をおこし、約 700°C にいたり再結晶が始まると軟化し始める。450°C



Deformation temperature

◆: -60°C , ●: RT, ×: 200°C , □: 600°C

Fig. 1. Effect of deformation at several temperatures on mechanical properties of type 304L stainless steel.

1 時間の焼鈍により引張り強さ約 5 kg/mm^2 、降伏強さ約 7 kg/mm^2 、ビッカース硬度約 30 の硬化をおこした。つぎに -60°C より 600°C までのいろいろの温度にて約 30% 加工したのち、それぞれの試料を 900°C まで焼鈍して、加工温度の相違による焼鈍硬化の変化をみた。Fig. 3 は硬度の変化、Fig. 4 は引張り強さの変化、Fig. 5 は降伏強さの変化を図示したものである。これらの図より明瞭に見られるごとく、 600°C において加工したものおよび加工を与えなかつたものを除き、他の場合はいずれも $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ において焼鈍硬化が現われた。そして硬化の大きさは加工温度の低いほどいちじるしい。 400°C にて約 30% 加工した場合にはその後の 450°C 、1 時間の焼鈍により引張り強さ約 4 kg/mm^2 、降伏強さ約 3 kg/mm^2 、ビッカース硬度約 10 の硬化をおこしたが、 -60°C において同程度加工焼鈍した場合には、引張り強さ約 10 kg/mm^2 、降伏強さ約 10 kg/mm^2 、硬

度約 30 の硬化を得た。加工温度が 600°C に達すると焼鈍硬化は見られない。また加工度が等しい場合、再結

晶開始温度は加工温度が高いほど高い傾向にあり、とくに Fig. 5 の降伏強さの変化によく認められる。

つぎに加工温度による焼鈍硬化の量の変化をより明瞭

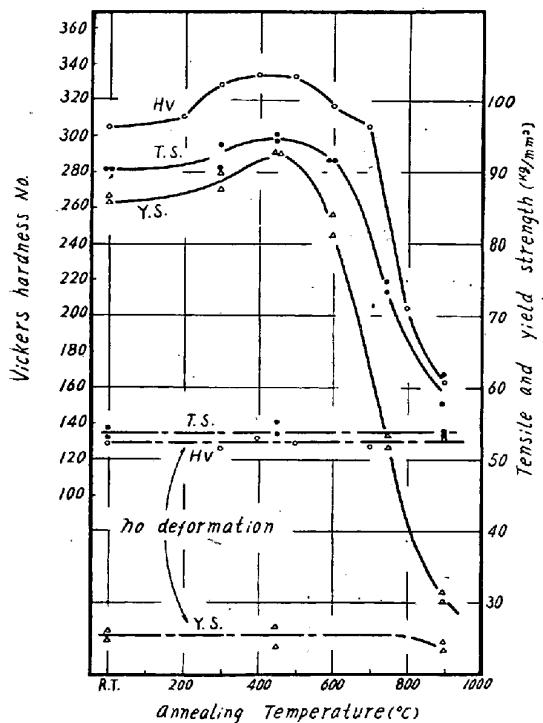
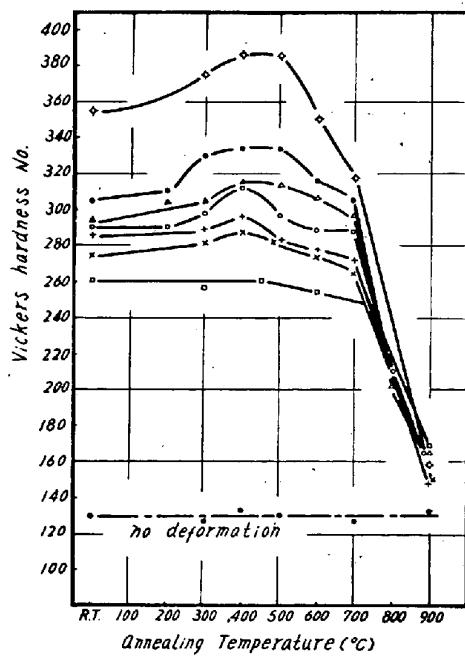


Fig. 2. Changes in mechanical properties due to annealing of type 304L stainless steel rolled to about 36% at room temperature.



Deformation temperature
 ◊ : -60°C, ● : RT, △ : 100°C, ○ : 200°C
 + : 300°C, × : 400°C, □ : 600°C

Fig. 3. Change in hardness of type 304L stainless steel due to annealing. Steels were rolled to about 30% at described temperatures prior to annealing.

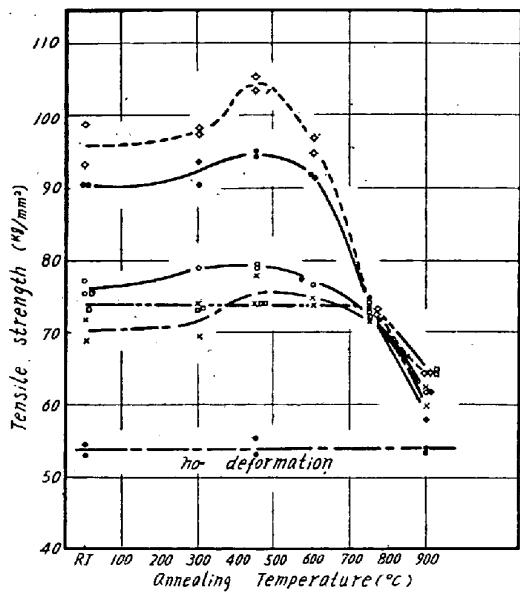


Fig. 4. Change in tensile strength of type 304L stainless steel due to annealing. Steels were rolled to about 30% at described temperatures prior to annealing.

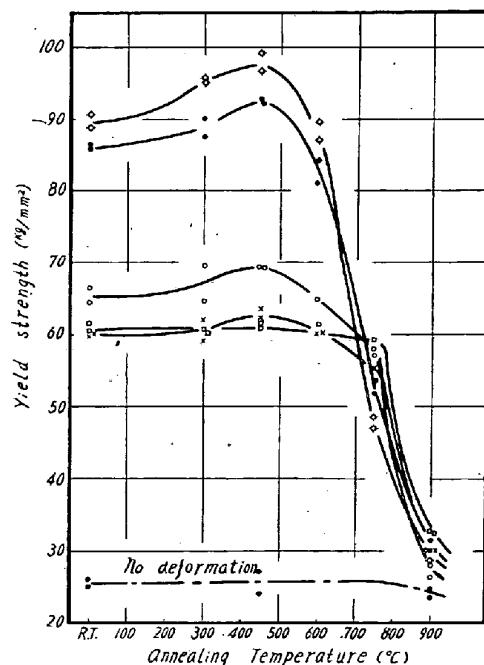


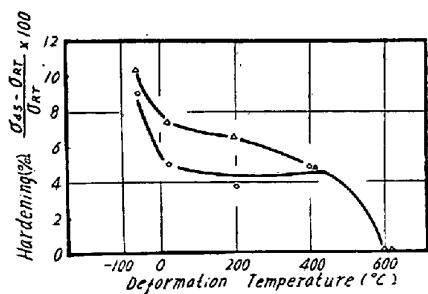
Fig. 5. Change in yield strength of type 304L stainless steel due to annealing. Steels were rolled to about 30% at described temperatures prior to annealing.

に示すためにつきのごとく焼鈍硬化率を定め加工温度に對してプロットして Fig. 6 を求めた。

$$\text{硬化率} = \frac{\sigma_{45} - \sigma_{R.T.}}{\sigma_{R.T.}} \times 100$$

ここに $\sigma_{R.T.}$: 加工後焼鈍をしなかつた場合の引張りあるいは降伏強さ (kg/mm^2)
 σ_{45} : 加工後 450°C に焼鈍した場合の引張りあるいは降伏強さ (kg/mm^2)

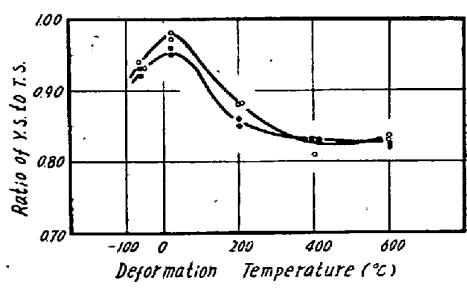
-60°C にて加工した試料は引張り強さの硬化率 9, 降伏強さの硬化率 10 を得るが、加工温度が高くなるにつれ硬化率は順次減少し、加工温度 600°C では焼鈍硬化をおこさず 0 となる。Fig. 7 は横軸に加工温度、縦軸に降伏強さと引張り強さの比 (YS/TS) をとり、両者の関係を示す。ここに示した例は試料に各温度で 30% の圧延を加えた場合である。室温で加工した場合に YS/TS が最高値 0.95 を示し、 -60°C で加工した場合はかえつてそれよりやや低い値が得られ、また $200^\circ\text{C}, 400^\circ\text{C}$ と加工温度が高くなるにつれ減少した。しかし、 400°C と 600°C の場合にはほとんど変らず YS/TS は 0.83 であ



△: Hardening percent of yield strength
○: Hardening percent of tensile strength

Fig. 6. Effect of deformation temperature on the amount of anneal-hardening of type 304L stainless steel. Steels were rolled to about 30% and annealed at 450°C for 1 h.

$$\text{Amount of anneal hardening} = \frac{\sigma_{45} - \sigma_{R.T.}}{\sigma_{R.T.}} \times 100.$$



○: As rolled + 450°C annealed, ●: As rolled

Fig. 7. Effect of deformation temperature on the ratio of yield strength to tensile strength of type 304L stainless steel. Steels were rolled to about 30%.

つた。加工を与えない焼準試料の YS/TS は 0.48 であった。圧延後 450°C にて焼鈍硬化させた試料の YS/TS は図に見るごとく $400^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}$ の場合を除き圧延のままの試料にくらべ大きい値を示した。すなわち焼鈍硬化による降伏強さの増加の割合は引張り強さのそれよりも大きいことがわかる。

(3) 復元現象

かような焼鈍硬化においては、銅合金の場合にはしばしば復元現象が観察され、これが GP 層の形成と関連をもつと報告⁴⁾されている。本実験の 304L 型ステンレス鋼の焼鈍硬化の場合にも同様な復元現象がみられた。すなわち -60°C にて 38% 圧延した試料を 400°C で 120 mn 烧鈍して硬化させ（ビッカース硬度約 40 増加）、つぎに 500°C で 1mn および 550°C で 30 s 烧鈍すると、硬度が約 20 減少する。これをふたたび 400°C で 60 mn 烧鈍すると硬度はふたたびもとにかかる。この現象を Fig. 8 に示したように繰返すことができる。またさらに同図の下図に示したように、同様に圧延し 400°C で 2 h、焼鈍硬化させた試料を 500°C で焼鈍すると 1 mn 後一たん硬度は約 20 減少するが、5 mn 後ふたたび硬化をおこして最初の硬度（ $400^\circ\text{C}, 2\text{h}$ の焼鈍後の硬度）に近い値にもどりさらに 500°C で焼鈍をつづけて

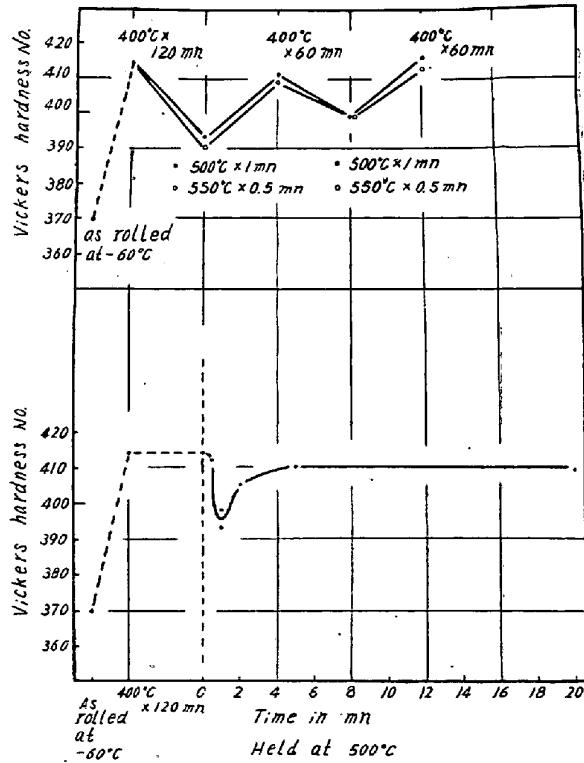


Fig. 8. Retrogression and anneal-hardening of type 304L stainless steel at 500°C . Steel was anneal-hardened at 400°C after 38% rolling at -60°C prior to annealing at 500°C .



a) Deformed 32% by rolling at room temperature.

b) Deformed 33% by rolling at 600°C.

c) Deformed 32% by rolling at room temperature followed by annealing at 400°C for 60mn.

Photo. 1. Microstructure of type 304L stainless steel.

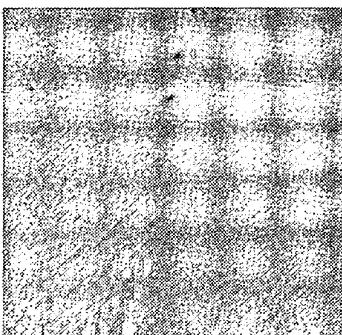


Photo. 2. Sub-boundary in type 304L stainless steel deformed 32% by rolling at 200°C followed by annealing at 400°C for 60mn.
×2700 (1/2), film replica shadowed by Ge.

もこの値を持続する。このような復元現象は黄銅の場合⁴⁾の結果とまったく同様で黄銅の焼鈍硬化と似たような機構が暗示される。

(4) 顕微鏡組織

以上のようにいろいろの温度にて圧延した試料の顕微鏡組織を観察すると、結晶粒内に多くの平行した線条組織が見られる。Photo. 1 (a) は室温において 32% 加工した試料の顕微鏡写真である。この線条組織は加工率が増すほど、また加工温度が低いほど多く現われる。そして Photo. 1 (b) に示すようにこの線条組織は 600°C において加工した場合にも現われた。つぎに焼鈍硬化を起した試料の顕微鏡組織は例え Photo. 1 (c) に示すように室温において 32% 加工したのち 400°C にて 60mn 焼鈍した場合にも圧延のままの場合とくらべとくに変化は示されず、また CoK α 線に Fe のフィルターを用いて行なったX線回折の結果にも析出物などによる回折線の変化は認められなかつた。しかし電子顕微鏡によりさらに詳細に検討を行なうと、Photo. 2 にみるとく焼鈍硬化をおこした試料には蝕凹の列が観察され sub-boundary の形成が推察される。sub-boundary が形成されると一般に金属の強度は増加する⁵⁾⁶⁾ので、この 304L 型ステンレス鋼の焼鈍硬化には sub-boundary の形成も一つの原因をなしていると思われる。

IV. 考 察

304L 型ステンレス鋼の焼鈍硬化は加工したものにの

みおこり、しかも復元現象が認められるという事実は α 黄銅の焼鈍硬化と非常に似ており、この場合の焼鈍硬化の機構も α 黄銅の場合と類似のものであろうと推察される。橋口⁴⁾が α 黄銅の焼鈍硬化について指摘したごとく、この 304L 型ステンレス鋼の場合も G P 層が形成されているか否かは本実験の結果のみではもちろん結論づけることはできず、X線による精密な測定や電気抵抗の変化などを検討しなければならない。しかし加工によつて新しくつくられた多数の拡張転位とそれに伴ない生じる積層欠陥を媒介として溶質原子の配列の変化がおこりこれが硬化に寄与すると考えることは無理ではない。600°C において加工した場合焼鈍硬化をおこさなかつたのはこのような温度では硬化をおこすに充分な数の転位が生じなかつたからであろう。また焼鈍硬化をおこした試料に sub-boundary が形成されているが、加工後の焼鈍により sub-boundary ができるることは多くの金属について報告⁷⁾されており、これが金属の強度を増加させる⁵⁾⁶⁾こともわかつているので、本実験の場合にはこの sub-boundary の形成も焼鈍硬化に一役をかつていると思われる。しかし復元現象が現われることから考えると、sub-boundary 形成の非可逆性を考慮すれば、その形成による硬化はさほど大きいとは考えられない。

つぎに加工により生じるマルテンサイトであるが、18-8 系ステンレス鋼は常温においてオーステナイトであるがこれを冷間加工するとマルテンサイトを生じる⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。本実験の場合にも室温およびそれ以下の温度にて圧延した場合に生じることを確めた。マルテンサイトが生じると磁性を帯びるので Cioffi 型自記磁束計を用いて加工材の B-H 曲線を求め、飽和磁化を求めた。その結果 -60°C において約 40% スウェイシング加工した試料は飽和磁化 4700 gauss を得、明らかに磁性を有しマルテンサイトの生成が示された。加工温度が高くなるにつれて飽和磁化の値は低く磁性は弱くなり室温での加工では極く弱い磁性を示すに過ぎない。200°C, 400°C, 600°C で加工した試料はまったく磁性を帶びなかつた。この結果から Md 点は室温と 200°C の間に存在すると考えられ、縦軸に飽和磁化、横軸に加工温度をとりプロットすると Fig. 9 を得て、Md 点は 45°C 付近に存在することがわかる。また Fe-Ni-Cr 系においてオーステナ

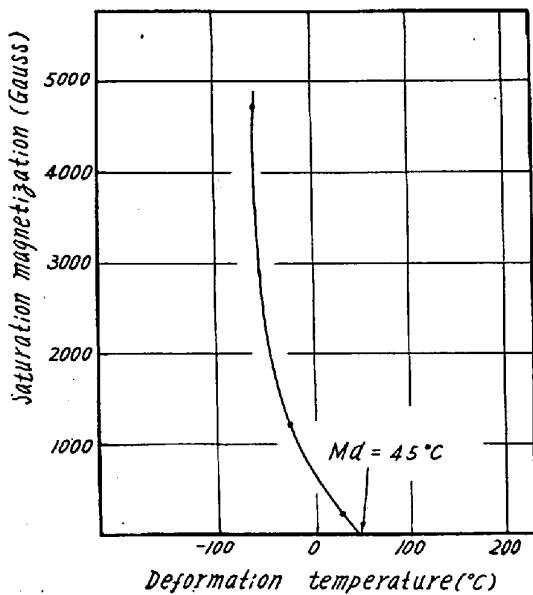


Fig. 9. Deformation temperature vs. saturation magnetization of type 304L stainless steel.

トよりマルテンサイトを生成する反応の自由エネルギー $\Delta F^{r \rightarrow \alpha'}$ は L. KAUFMAN¹¹⁾ が計算し次式を得ている。

$$\begin{aligned}\Delta F^{r \rightarrow \alpha'} = & N_{Fe}(-1202 + 2.63 \times 10^{-3}T^2 - 1.54 \times 10^{-6}T^3) \\ & + N_{Cr}(-460 - 1.0T) \\ & + N_{Ni}(3700 - 7.09 \times 10^{-4}T^2 - 3.91 \times 10^{-7}T^3) \\ & + N_{Cr} \cdot N_{Fe}(2800 - 0.75T) \\ & + N_{Ni} \cdot N_{Fe}[-3600 - 0.58T(1 - \ln T)]\end{aligned}$$

ここに

N_{Fe} : Fe のモル分率

N_{Cr} : Cr のモル分率

N_{Ni} : Ni のモル分率

さらに KAUFMAN は C と N の熱力学的影響を考慮すべきであるとし、上の式に $(C + N)(560 - 0.18T)$ を加えている。 $(C + N)$ は C および N の重量百分率の和である。

KAUFMAN の式に本実験に使用した鋼のそれぞれの値を代入して $\Delta F^{r \rightarrow \alpha'}$ の温度変化を求めるとき Fig. 10 が得られ $\Delta F^{r \rightarrow \alpha'} = 0$ の温度は 360°C となる。T. ANGEL⁹⁾ が J. C. FISHER¹²⁾ の式を用いて 18-8 ステンレス鋼の $\Delta F^{r \rightarrow \alpha'}$ の温度変化を計算した結果 $\Delta F^{r \rightarrow \alpha'} = 0$ の温度として 367°C を得ているので、筆者の得た値は妥当であると思われる。すなわち 360°C 以上では $\Delta F^{r \rightarrow \alpha'} > 0$ となりオーステナイトがマルテンサイトに変ることは不可能と考えられる。そこで Photo. 1 (b) に見るごとき 360°C 以上の加工において現われた線条組織はもちろんのこと、Md 点が約 45°C であることも考え合わせて Md 点以上の加工において現われた線条組織はマルテンサイトが関係した組織とは考えられず恐らく strain-marking であろうと思われる。

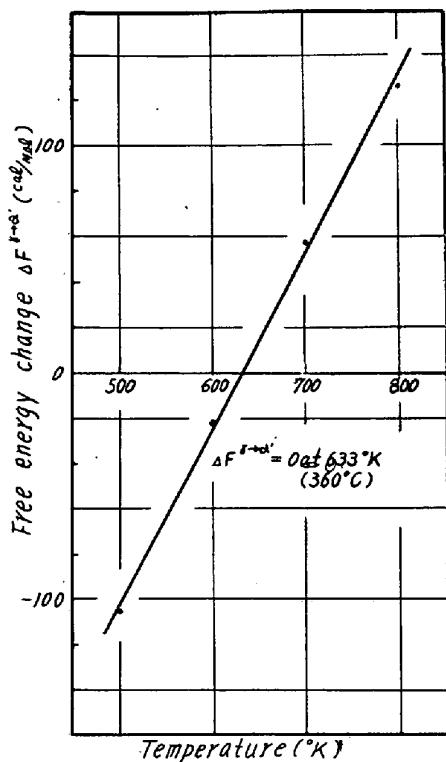


Fig. 10. Free energy change in austenite-martensite reaction in type 304L stainless steel.

Photo. 1 (a) のごとく Md 点以下の加工において現われた線条組織はマルテンサイトと strain-marking の混合組織であろう。

以上のようにマルテンサイトが一部生成した場合には本鋼の C, N の量から考えて¹³⁾ マルテンサイト中で C, N が歪時効的に働き、これが焼鈍硬化に一部寄与することも考えられる。

V. 総括

304L型ステンレス鋼を $-60^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲において加工し、その後の焼鈍によりおこる硬化と加工温度の関係を求めた結果つきの諸点が明らかにされた。

(1) 加工後 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ にて焼鈍をすると焼鈍硬化をおこし、その量は加工温度が低いほど増加し、加工温度の上昇につれて減少し、 600°C で加工した場合にはこの硬化は認められなかつた。

(2) 烧鈍硬化は加工したものにのみおこり、焼鈍硬化に伴ない復元現象がみられ、 α 黄銅の焼鈍硬化と非常に似た挙動を示すので、この場合の焼鈍硬化の機構も α 黄銅の場合と類似のものであろうと推察される。

(3) 烧鈍硬化をおこした試料には電子顕微鏡により sub-boundary が観察されるので、この形成も焼鈍硬化

の一因であろうと思われる。

(4) 磁性測定の結果、本実験に使用した鋼の Md 点は 45°C 付近にあることが認められた。

(5) 加工した試料の顕微鏡組織には、結晶粒内に多くの平行な線条組織が観察された。この組織は加工度が多いほど、また加工温度の低いほど多く見られたが、600°C にて加工した試料にも現われるので、Md 点以下の温度にて加工した試料において見られる場合はマルテンサイトと strain-marking の混合組織であり、Md 点以上の場合は strain-marking の一種であろうと思われる。

終りに本研究遂行にさいし終始熱心に実験に協力された金属材料技術研究所川上義人技官および適切な助言と指導を下された同所原子炉構造材料研究室長津谷和男技官、物理冶金研究室長田岡忠美技官に深く感謝する。また磁性測定実験を援助された山川和郎技官に厚くお礼申上げる。

(昭和35年11月寄稿)

文 献

- 1) 篠田: 金属物理, 4 (1958) 186
- 2) 西野, 高橋: 日本国学会誌, 24 (1960) 514
- 3) 横堀: 材料強度学, (昭 31) 57
- 4) 橋口: 日本国学会誌, 19 (1955) 103

- 5) E. R. PARKER, T. H. HAZLETT: Principles of Solution Hardening (Relation of Properties to Microstructure, ASM, (1954), 30
- 6) E. R. PARKER, J. WASHBURN; Effects of Impurities and Imperfections on Mechanical Properties (Impurities and Imperfections, ASM, (1955), 145
- 7) R. W. CAHN: Grain Boundaries, Substructures and Impurities (Impurities and Imperfections, ASM, (1955), 41
- 8) C. D. STARR: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 197 (1953), 654
- 9) T. ANGEL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 177 (1954), 165
- 10) H. C. FIEDLER, B. L. AVERBACH, M. COHEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 47 (1955), 267
- 11) L. KAUFMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), 218
- 12) J. C. FISHER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 185 (1949), 688
- 13) J. R. LOW, M. GENSAMER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 158 (1944), 207

38%Ni 耐熱合金の諸性質におよぼす Al, Al+Ti および W+V+Nb の影響*

小柴定雄**・九重常男***・木村 伸***

Effect of Al, Al+Ti and W+V+Nb on Properties of
Heat-Resisting 38% Ni Alloy.

Sadao KOSHIBA, Tsuneo KUNOU and Shin KIMURA.

Synopsis:

In the previous study (Tetsu-to-Hagané, Vol. 44, 1960, No. 4, pp. 487~492) the authors reported the effect of Mo, W, V and Nb on properties of heat-resisting 38% Ni alloy. In the present paper, the effect of Al, Al+Ti and W+V+Nb on the hardness as solution-treated and aged, mechanical properties at room temperature and high temperature, rupture strength, oxidation resistance and resultant microstructures were examined.

At the same time, precipitates therein were isolated by electrolysis so as to examine the quality and the form of them.

The results obtained were as follows:

(1) With the alloy containing 0.7~2.32% Al, as the Al was increased, hardness after solution treatment, aging hardness, tensile strength at room temperature and high temperature,

* 昭和 35 年 10 月本会講演大会にて発表 ** 日立金属工業株式会社安来工場冶金研究所, 工博

*** 日立金属工業株式会社安来工場冶金研究所