

- p. 728~731
- 6) H. L. LOGAN and J. M. WEHRUNG: Corrosion, 22 (1966), p. 265~269
- 7) H. H. JOHNSON, J. M. MORLET and A. R. TROIANO: TRANS. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 528~536
- 8) W. J. BARNETT and A. R. TROIANO: Trans. Met. Soc. AIME, 209 (1957), p. 486~494
- 9) H. NEUBER: Kerbspannungs Lehre, (1958), p. 101~105, [Springer-Verlag]

準安定オーステナイトステンレス鋼の逆変態と その過程に現われる異常膨張*

斎 藤 利 生**

The Reverse Transformation and the Accompanying Anomaly in Dilatation on Heating of Meta-stable Austenitic Stainless Steel

Toshio SAITO

Synopsis:

An anomalous expansion in the dilatation curve of cold-rolled 18-8 stainless steel was incidentally found at about 530°C. The present experiments were made in order to clarify the cause of the anomalous expansion observed in the dilatation curve of some meta-stable austenitic Cr-Ni steels cold-worked at various temperature, and also to clarify the behaviour of the reverse transformation of martensite to austenite in these steels, mainly by the thermal dilatation method and the micro-structural observations.

When a cold worked 18-8 steel was heated at constant velocity of heating, the martensite in the steel transformed to austenite reversely step by step at the temperature range of 400-900°C. The first transformation began at 400°C, and the greater part of martensite transformed to austenite martensitically at 500-650°C, and the second at 680-760°C, the third at 800-900°C, respectively. However, the amount of transforming martensite decreased less and less as temperature raised. In such reverse transformation, the diffusionless process occurred at early stage and the diffusional process continued in after the first stage. The lath type martensite was separated along {111} plane, by growing austenite nucleated at that plane, and gradually thinned off. The second anomalous expansion was newly found in this experiment at the second reverse transformation temperature range, in addition to the anomalous first expansion previously found at the first reverse transformation range. The anomaly appeared in two phase steels consisting of the predominant martensite and retained austenite in proper phase ratio, regardless the steels were cold-worked or not.

It was considered that the anomalous expansion is related to the martensite which transformed diffusively and to the reverse transformation character of textured martensite to the certain oriented austenite.

(Received May 22, 1968)

1. 緒 言

常温加工した 18-8 鋼はその加熱過程の 530°C 付近で異常膨張を示すことがある。この現象は 1956 年 BASTIEN and DEDIEU¹⁾により発見され、彼らは組成不明の炭化物の析出と推定した。前報で著者らは 18-8 鋼について常温で各種の加工を施し、引張、圧延、鍛打、線引などいずれの加工法によつても異常膨張は現われるが、

とくに溝ロールによる圧延加工においてきわめて明りような異常性を示すこと、および、この異常膨張は加工中のロールと材料との摩擦により変形が拘束されて自由なオーステナイト→マルテンサイト($\gamma \rightarrow M$)変態を抑制された結果として、残留オーステナイト(γ_R)がある程度存在する状態で著しく現われることなどを報告した²⁾。

* 昭和43年 5月22日受付

** 防衛大学校 工博

Table 1. Chemical composition of steels tested (%).

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Others
18-10	0.076	0.49	1.02	9.97	18.50		
18-8	0.093	0.51	0.96	8.42	18.53	0.010	
17-7PH	0.07	0.72	0.82	6.84	16.50		Al 0.93
17-7	0.033	0.26	0.46	7.18	17.54	0.021	
17-5	0.022	0.17	0.46	4.80	17.36	0.030	
20-5	0.027	0.23	0.46	4.89	19.66	0.039	

その後これと同様の異常膨張が 17-7 PH 鋼³⁾, 32% あるいは 34% Ni 鋼^{4)~6)}, Ni-Co マルエージング鋼⁷⁾ などにも現われることが報告され, $M \rightarrow \gamma$ 逆変態の機構に関連する重要な現象と考えざるを得ないようになってきた. 本報は前報に引き続き加工あるいは冷却により M を生ずるような準安定組成の各種ステンレス鋼の逆変態とその過程に現われる異常膨張について調べた結果を報告する.

2. 試料および実験方法

供試材は Table 1 に示す組成の市販 18-10, 18-8, および 17-7PH 鋼の線材, ならびに実験室溶解の 17-7, 17-5, 20-5 などの Cr-Ni ステンレス鋼を使った. これらの試材は鍛造あるいは圧延の後 $1100^{\circ}\text{C} \times 1/2\text{hr}$ WQ の溶体化処理を施し, その後常温~液体窒素温度間の各温度で加工度約 50% に圧延あるいは数%の残留伸びに引張加工し, これから $5\text{ mm } \phi \times 70\text{ mm}$ の試験片をつくった. 試験片は硬度測定および弾動磁力計により飽和磁気強度を測定した後, 熱膨張計により Ni-70%Co 合金を中性体として $2 \sim 3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で約 1000°C まで加熱し, その間の示差熱膨張曲線を測定した.

17-7PH 鋼については $450 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 間の各温度に 10 min~100hr 保持して硬度および組織の変化を調べると同時に, 500°C に最長 167hr 保持してその間の長さ変化を自記装置により連続測定した. また 500°C 各時間保持試料からつくった針状試料について常温で X 線分析を行ない, 一方板材について常温~ 600°C を段階的に昇温して高温の X 線回折を行なった. 組織変化は顕微鏡観察とレプリカおよび透過電顕観察により調べた.

3. 実験結果

3.1 圧延温度の影響

Fig. 1 は 18-10 鋼を常温 (7°C) ~液体窒素温度間の各温度で 50% 圧延した試料の熱膨張曲線を示す. 圧延温度と硬度との関係は図の左下に示した. 圧延温度は圧延前の試料の温度を示し, 圧延間試料の温度上昇は避け

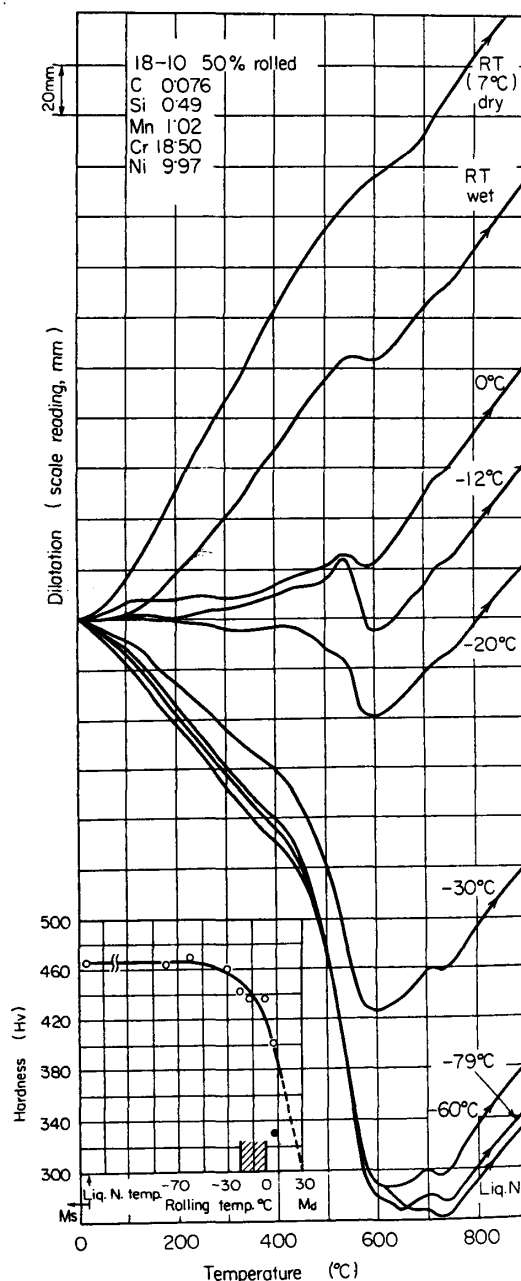


Fig. 1. Thermal dilatation curves of 18-10 steel, 50% rolled at various temperature, and the relations between hardness of rolled steel and rolling temperature.

られないが途中数回恒温槽に戻してなるべく温度上昇を小さく止めるように努めた. 圧延温度の変化により各種の M , γ 相の試料が得られ, 圧延温度の低くなるにしたがつて M の相が増加して熱膨張曲線の勾配は下向きになる. -60°C 以下の圧延試料ではほとんど重なった曲線となり, 加工により生成される M 量がほぼ飽和していることを示している. これは左下の硬度曲線でも -60°C 以下では硬度が飽和値をとっていることと一致する. 530°C をピークとする異常膨張は -12°C 圧延試料が

もつとも明りように現われ、その上下の 0° 、 -20°C 圧延材にも認められるが、そのほかの曲線では認められない。既報²⁾のように圧延間のロールと材料との摩擦が変態量に影響し、かつ異常膨張に関連のあることが知られているが、確認のため試料を常温の水に浸した wet 状態とドライヤーで表面を乾燥させた dry 状態で圧延した試料を比較すると、wet 状態のほうが変態が進んでいることが両曲線を比べてわかる。硬度曲線を延長して Hv 300 に相当する温度、 $+30^{\circ}\text{C}$ をこの試料の M_{450} とすると、異常性の認められる温度は $0\sim-20^{\circ}\text{C}$ 、すなわち M_d より $30\sim50^{\circ}\text{C}$ 低い温度範囲となり、加工による M 生成量のかかなり多い状態で現われることになる。

Fig. 1 の熱膨張曲線で新たに見出された特異な現象は、 $680\sim760^{\circ}\text{C}$ における第 2 段の逆変態収縮*の初期に第 1 段におけると同様の膨張が認められることである。これは 530°C 異常性の現われている 0° 、 -12° 、 -20°C 圧延材にいずれも認められ、 0°C 圧延材がもつとも明りようである。その始まりは $660\sim680^{\circ}\text{C}$ 、膨張のピークは 710°C 付近にある。異常性のきわめて顕著に現われた前報²⁾のデータを調べたところ、同様の膨張が第 2 段にも存在することを見逃していることがわかった。

M の量が多く第 2 段収縮も明りように現われる -30°C 以下の温度で圧延した場合は異常性は認められない。 -79°C と液体窒素温度の圧延材は第 1 段収縮と第 2 段収縮とが連続して $400\sim750^{\circ}\text{C}$ の範囲にわたって 3 段の収縮が現われている。またさらに高温側の $790\sim830^{\circ}\text{C}$ 付近にもわずかな収縮が見られる。

Fig. 2 は 18-10 鋼の異常性のもつとも明りような圧延材について異常膨張の不可逆性、圧延前の熱処理の影響および常温時効の影響などを調べた結果である。異常膨張が完全に終る 600°C まで加熱した後冷却、再加熱を行なった曲線 (a) からこの異常性が不可逆であることがわかる。つぎに圧延前の熱処理の影響を調べるため、 $1050^{\circ}\text{C} \times 40 \text{ min}$ 溶体化処理後水冷および炉冷試料を同じく -10°C で 50% 圧延した曲線 (b)、(c) はまったく同じ傾向で異常性が認められ、かつ水冷試料が炉冷より若干異常性が大きい結果を得た。曲線 (d) は水冷試料を圧延後室温に 32 month 放置した後測定したもので、曲線 (b) と対比して長期の常温時効の影響としてはわずかに異常性を軽減して常態に近くなっているといえる。

Fig. 3 は 18-8 鋼を常温 (18°C) $\sim -10^{\circ}\text{C}$ の各温度で 50% 圧延した試料の熱膨張曲線を示す。本鋼は組成および図の左上に示した圧延温度と磁気強度、硬度の関係か

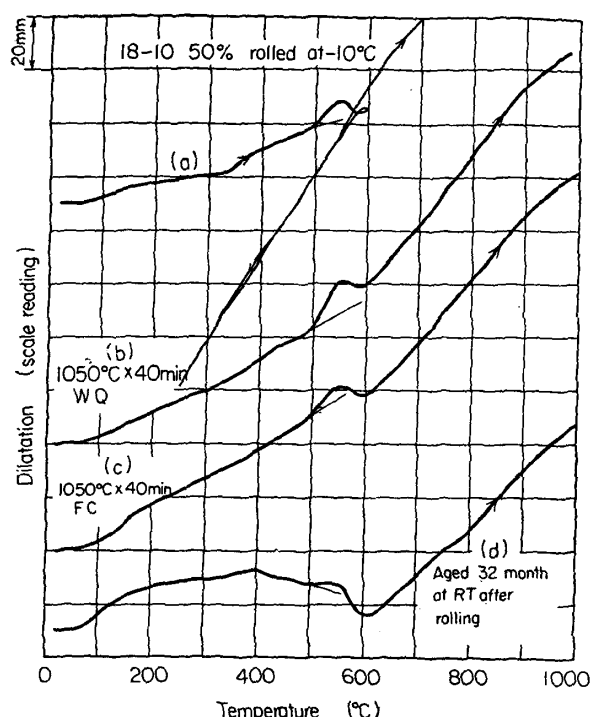


Fig. 2. Thermal dilatation curves of 18-10 steel, 50% rolled at -10°C .

らも認められるように、前述の 18-10 鋼に比べて γ の安定度は劣るからより大きい異常性を期待したのであるが、Fig. 3 に示した曲線のすべてに異常性は現われているがきわめて小さい。このように首題の異常性は γ の安定度があまり劣るような組成でも起こりにくく、また圧延条件によつて微妙な影響をうけることがわかる。

第 1 の異常膨張がもつとも著しいのは常温 dry 圧延材であるが、曲線の $680\sim800^{\circ}\text{C}$ の範囲に前述した第 2 の膨張が明りように現われている。常温 wet 圧延材にもこの膨張が見られるが、 0° 、 -10°C などの圧延材では第 2 段の収縮だけで異常性は認められない。また 0° 、 -10°C 圧延材の 900°C 付近に第 3 段の収縮らしいものが現われている。

3.2 非加工材における挙動

Fig. 4 は引続いて市販 17-7 PH 鋼の熱膨張測定結果を示す。本鋼は溶体化処理状態でほぼ γ 84%、M13%、 δ 3% の相比を有することが組織および磁気測定の結果から知られており、その熱膨張曲線 (a) には異常性はまったく現われていない。しかし溶体化処理後、室温引張りにより 3.27 および 5.87% の残留伸びを与えた試料では、曲線 (b)、(c) のように約 500°C に始まる明りような異常膨張が現われた。このようにわずかな加工度で明りような異常性が現われるため、これまで加工材に特有の現象とみなしてきたこの異常性には加工は必ずし

* 以下逆変態あるいは収縮の各段の呼び方は Fig. 9 を参照されたい。

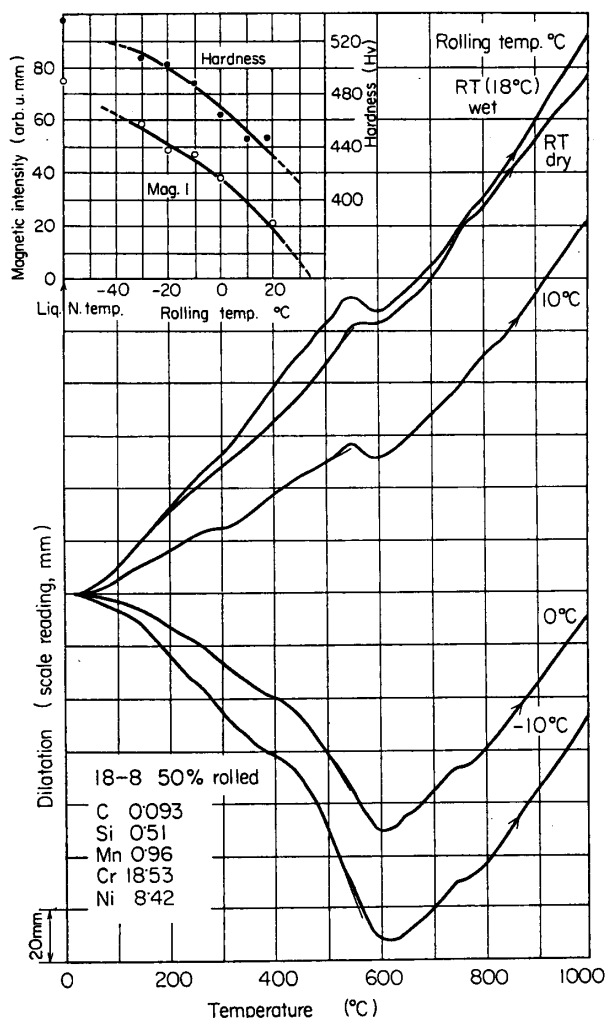


Fig. 3. Thermal dilatation curves of 18-8 steel, 50% rolled at various temperature, and the relations between hardness, magnetic intensity and rolling temperature.

も必要ないのではないかと懸念から、つぎに液体窒素にサブゼロ処理した試料の熱膨張を測定した結果が曲線(d)である。曲線(d)は5.87%引張加工の曲線(c)と同様の形態で明らかに異常膨張が認められる。サブゼロ処理状態における相比は γ 36%, M 61%, δ 3%である。

Fig. 5は溶体化処理状態でかなり多量の M が存在するような γ のさらに不安定な組成の実験室溶解鋼について同様の測定を行なった結果を示す。これら試料は結果的に溶体化処理状態で M が多すぎた観はあるが、17-7および17-5の曲線にはきわめて小さい異常膨張が現われている。また常温で50%圧延した試料では17-7および20-5に同様の異常性が認められるが、加工による異常性の増加はない。逆変態の開始は Ni 量の減少にしたがつてしだいに高温側に移動する。これらの熱膨張曲線の

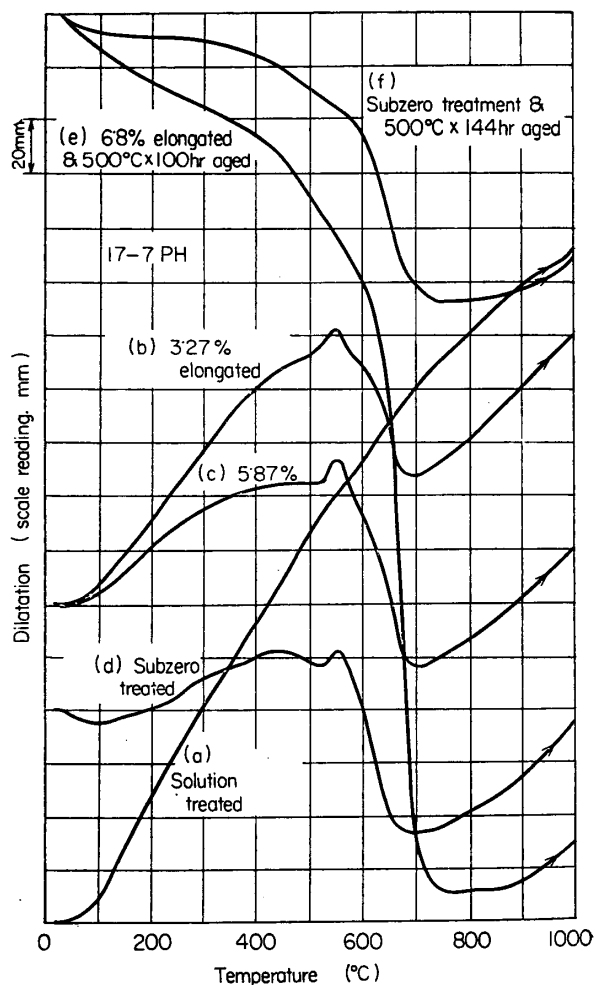


Fig. 4. Thermal dilatation curves of 17-7 PH steel.

高温域にはかなり大きい不規則な膨張が見られるがその原因は明らかでない。測定は同一条件の試料を2回繰り返してまったく同じ結果を得ている。

3.3 恒温加熱間の変化

Fig. 6はFig. 4に示した17-7 PH鋼を異常膨張の始まる500°Cに長時間保持して、その間の寸法変化を自記記録した結果から伸びと時間の関係を示した。18-8の場合短時間の保持で変化のないことはすでに前報に報告した。試料は溶体化処理後常温で6.8%引張加工、およびサブゼロ処理材2本で、恒温保持後測定した熱膨張曲線はFig. 4の(e), (f)に示してある。

Fig. 4の曲線(e), (f)に明かなように異常膨張はまったく認められず、したがって首題の異常性は500°C長時間の保持間に現われてしまったとみなされる。Fig. 6の伸び—時間曲線で該当する膨張変化としては、サブゼロ試料ではまず約3hr付近から始まり約30hrで終る2つの山と、これに続いて長時間側で起こる不規則な変化が認められる。6.8%引張加工材では膨張の始まり

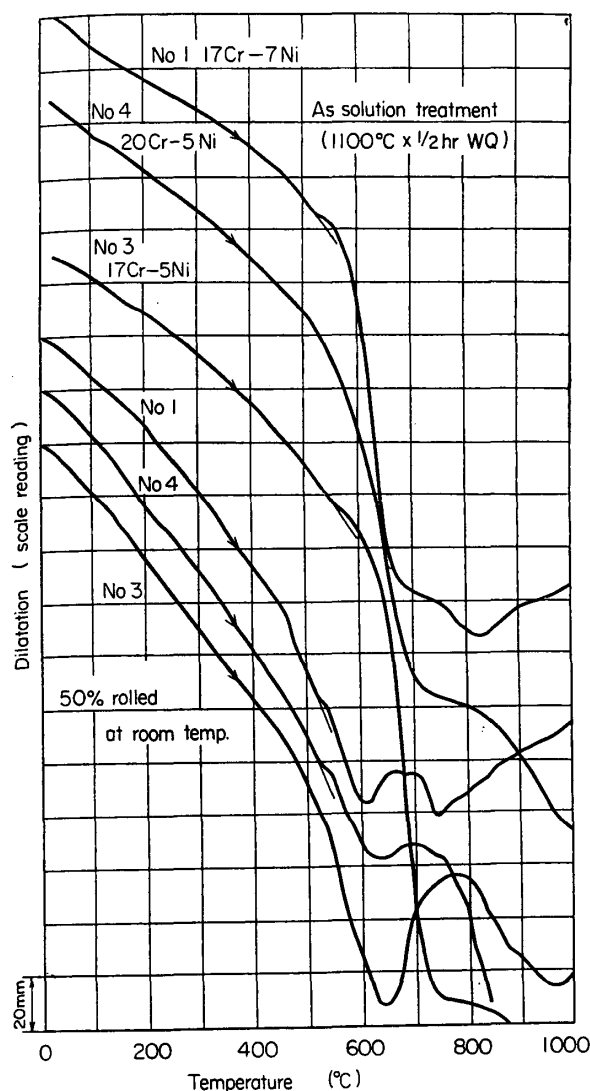


Fig. 5. Thermal dilatation curves of some unstable austenitic Ni-Cr steels.

がやや遅れて約 10hr から始まり約 80hr でいつたん終っているが、不規則な変化はまだ起こっていない。Fig. 4 の曲線 (e) に異常性はまったくないから 500°C × 10 ~ 80hr に現われている山が異常膨張に対応すると考えてよいであろう。サブゼロ処理の場合は 3 ~ 30hr の間に現われており、加工材では安定化などの原因で時間的に遅れると考えられる。長時間側で起こる不規則な変化はサブゼロ処理した 2 試料ともまったく同じ傾向で現われており、これについては後に考察することにする。

17-7PH 鋼の恒温加熱間における逆変態の進行については KRAUSS and AVERBACH⁸⁾ その他^{9)~11)} により報告されているが、Fig. 6 の曲線も全体的には収縮しており、500°C 保持間に $M \rightarrow \gamma$ 変態がかなり拡散的に進んだことが知られる。

3.4 X線測定

Fig. 7 は溶体化処理後サブゼロ処理した 17-7 PH 鋼を 500°C に 0 ~ 100hr の各時間保持した試料の格子定数と時間の関係を示す。X 線写真は針状試料により Cr K_{α} 線で撮影したが、いずれも bcc, fcc 以外の異相は認められず、また反射線に異常はなかった。図によれば γ の格子定数は時間とともに減少し、 α もまた時間とともに減少するが、その減少度は γ のほうが大きい。Fig. 6 の曲線で異常膨張にあたる範囲は 3 ~ 30hr で、この間の格子定数の変化は α , γ ともにしだいに減少する過程にあり特異な知見は得られない。

Fig. 8 は別に約 0.5 mm 厚に圧延した 17-7PH の板材を溶体化処理後サブゼロ処理し、デフラクトメーターにより MoK_{α} に Zr フィルターを使つて常温および 450 ~ 600°C の間を 25°C ごとに階段的に測定した結果から求めた α , γ 相の格子定数および α (110), γ (111) 線の相対強度と温度との関係を示す。1 回の測定に約 23 min を要し、測定後直ちに昇温して次の温度に保持すると直ちに測定を始めたが、変化のもつとも著しい 525°C では測定を 2 回繰り返した。格子定数測定値の変化の大きさは常温測定の Fig. 7 に比べるとかなり大きく、縦軸のスケールのとり方は一桁大きい。

高温 X 線でも格子定数の変化は γ 相のほうが大きく、常温から 500°C まで増加した後減少し 575°C で再び増加する。525°C の再測定ではやや増加して長時間では谷が浅くなる傾向が見られる。600°C 加熱後の常温では加熱前よりわずかに増加している。一方 α 相は昇温後 475°C までわずかに減少した後増加に転じ、525°C で極大を示した後減少する。525°C の再測定では山が低くなる傾向を示し、また加熱後の常温では格子定数がきわめて大きく減少している。一般に格子定数におよぼす温度の影響では fcc の Ni では 0 ~ 600°C 間で 0.033 KX¹²⁾、また bcc の Fe では同じく 0.025 KX 程度¹³⁾ とみなされるから、Fig. 8 の結果で加熱途中何ら変化のない場合は α , γ 両相ともにきわめてわずかな勾配により温度とともに増加する直線として現われることになる。後述する組織に認められるように、ここで測定した温度では各相からの複雑な析出現象を伴うため必ずしも前述の熱膨張測定の結果と一致は望めない。サブゼロ状態における相比はほぼ 6 : 4 で α が γ より多いから、 α の 525°C における格子定数の増加が熱膨張曲線の膨張に対応すると考えられるが、一方 γ はかなり減少しているからこの格子定数の測定結果だけから異常性の原因を推定することはできない。

α (110) の相対強度は温度とともにしだいに減少し、一方 γ (111) は 475°C でわずかに減少した後しだいに増

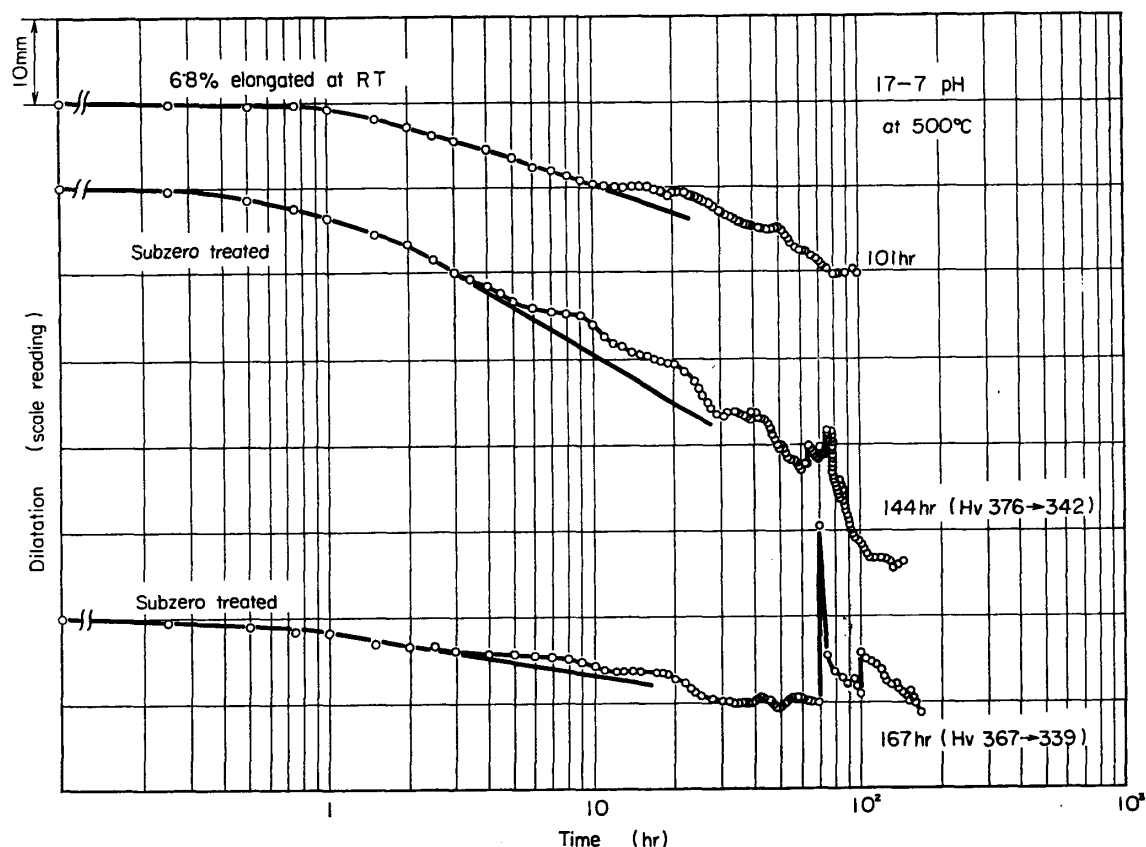


Fig. 6. Isothermal dilatation curves of 17-7PH steel.

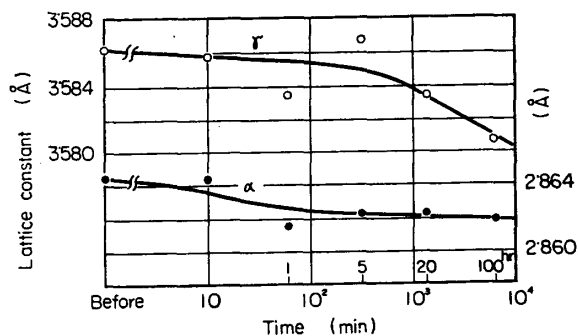
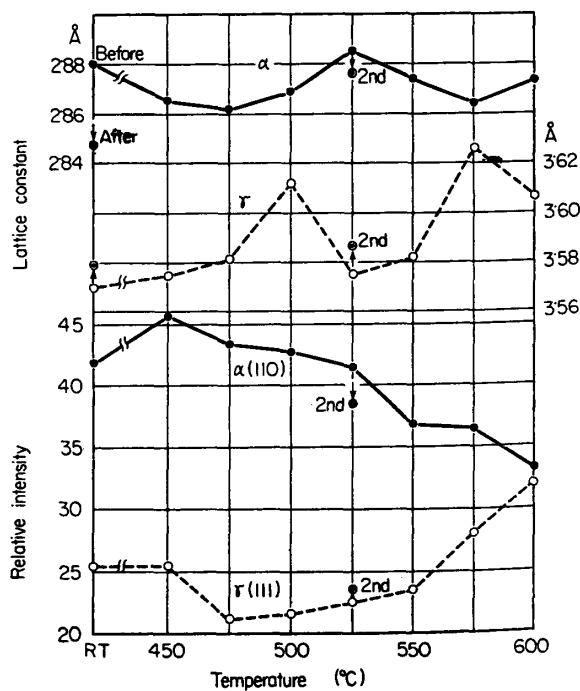


Fig. 7. Relations between lattice constant of subzero treated 17-7PH steel at room temperature and isothermally holding time at 500°C.

加しているが、550°Cを過ぎると急な勾配で増加してくる。異常膨張の現われる温度とその前後の回折線に異相による変化を期待したが明確な資料は得られなかった。

3.5 組織観察

17-7PH 鋼では加工の影響がなくとも異常性が現われるため、以下このサブゼロ処理試料について組織観察を行なった。まず光学顕微鏡により 500°C 保持間の組織変化を系統的に調べたが、いずれも $M + r + \delta$ の3相で異常性の現われる 5~20hr の範囲に対応する組織変化は認められなかった。Photo. 1 は 450~600°C に 10

Fig. 8. Relations between temperature and lattice constant, and relative intensity of (110) α and (111) γ , of subzero treated 17-7PH steel at various temperature.

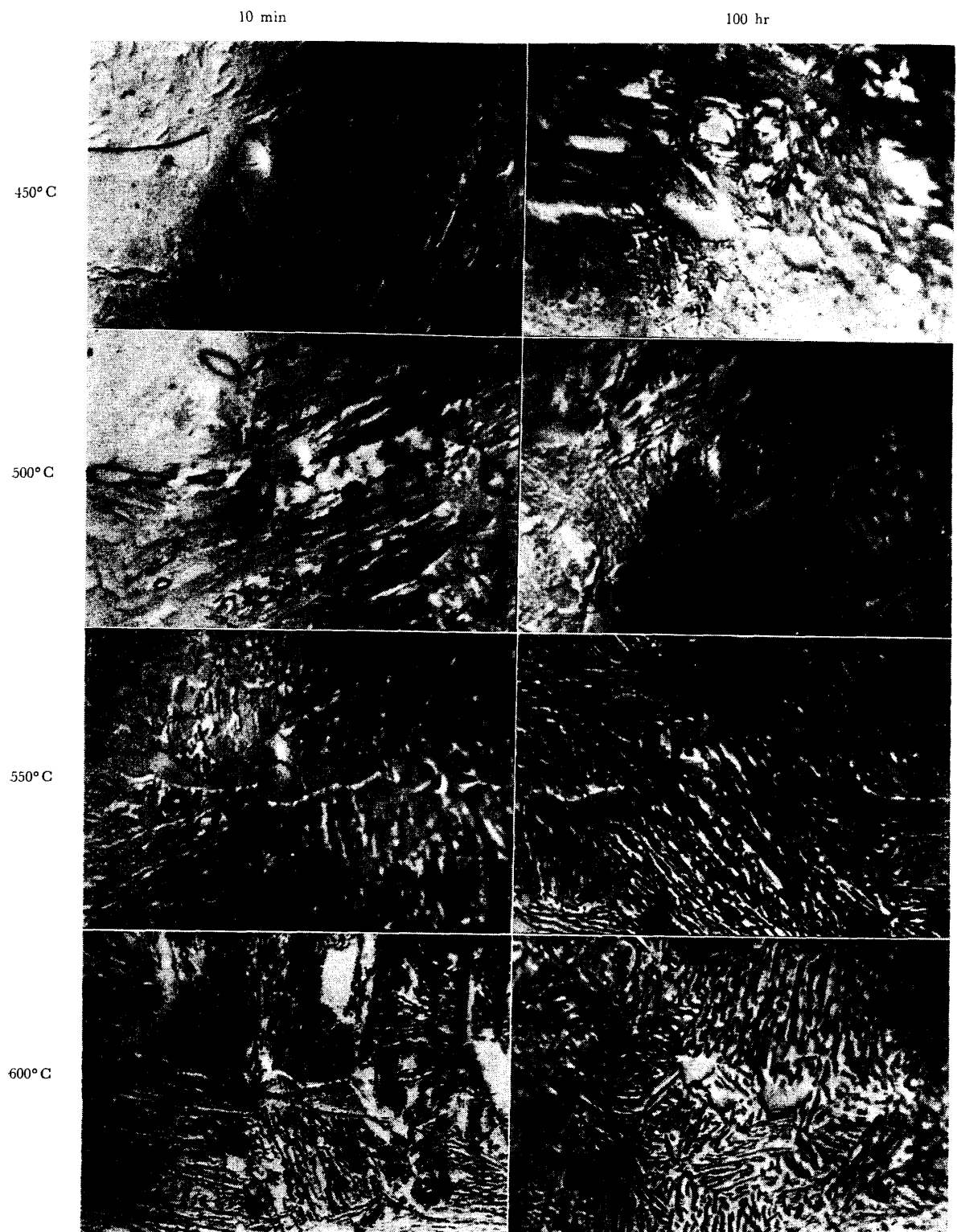


Photo. 1. Effect of isothermally holding temperature and time on microstructures of subzero treated 17-7 PH steel.

Etched by aqua regia glycerin solution, oblique illuminations. $\times 1200$ (9/10)

min および 100hr 保持した試料の光顕組織を比較した。450°Cでは両者の変化はほとんどなく、500°Cでは100hr 保持すると δ 相も地に拡散して形状は丸味をおびてしだいに判別しにくくなり、数も減少してくるが析出は見られない。Mからは微粒子の析出が認められる。550°Cに100hr 保持すると δ 、Mともに析出が認められ、またMはしだいに衰弱して γ とはきわめて明りように分離して見える。600°C保持では10minで δ 、Mともに析出著しく、100hrになると析出物の大部分は溶込んできれいな相となり、またMはさらに衰えて細長い形態となる。

Photo. 2は500°C保持試料のレプリカ電顕組織を示す。500°C $\times$ 10minではMおよび δ にエッチピットが均一に分布している。これらのエッチピットはNi鋼のMで報告されている¹⁴⁾ものとまったく同じ形態で、ある程度の模様を生じているように見える。また γ にはMより若干大きいピットが均一に分布しているが、ピットの密度はMより小さい。相境界などには異相は見られない。500°C $\times$ 100hrになるとMは衰えて細くなり、境界に析出物があるほか0.1 μ 程度の球状の析出物が点在

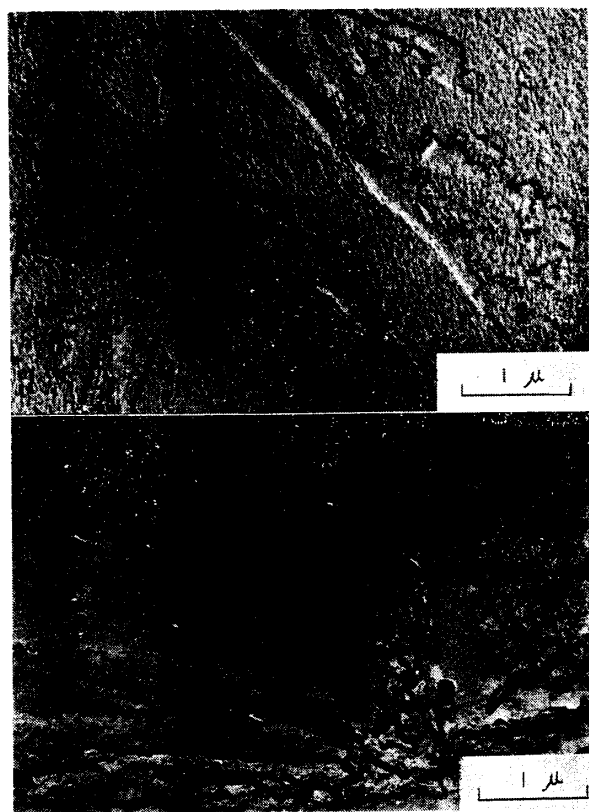


Photo. 2. Electron microstructures of 17-7 PH steel, subzero treated and heated isothermally at 500°C.
above : 500°C $\times$ 10 min
lower : 500°C $\times$ 100hr

しており、M内部にもさらに細かい粒子の存在が見られる。 γ には10minとまったく同様のエッチピットが同じ分布で現われているだけで組織の変化はない。

Photo. 3は熱膨張曲線で異常性の消えた500°C $\times$ 167hr保持試料を王水エッチしたレプリカ組織を示す。Photo. 3の(b)は(a)の中央部の高倍率組織で、いずれもM、 γ 、 δ の3相でこれらの相境界および γ の結晶粒界にはM₂₃C₆と思われる炭化物の析出が認められる。Mの内部には200~300Åの微粒子が均一に分布しているほか0.1~0.2 μ のかなり大きい炭化物と思われる粒子も点在している。 γ にはエッチピットが分布しているが密度は小さい。また δ にはMと同じ200~300Åの球状の微粒子が見られ、 δ 粒によつては多少の規則性をもつて並んでいるものもある。

Photo. 4, 5は500°C $\times$ 10minおよび50hr保持試料の透過電顕組織を示す。試料は17-7PHの約0.1mm厚、平行部幅約6mmの試験片を溶体化処理後サブゼロ処理および常温で約6%の伸びを与えた後500°Cに10minおよび50hr恒温加熱し、平行部から薄膜試料を採取して観察した。写真はサブゼロ試料の組織で、存在

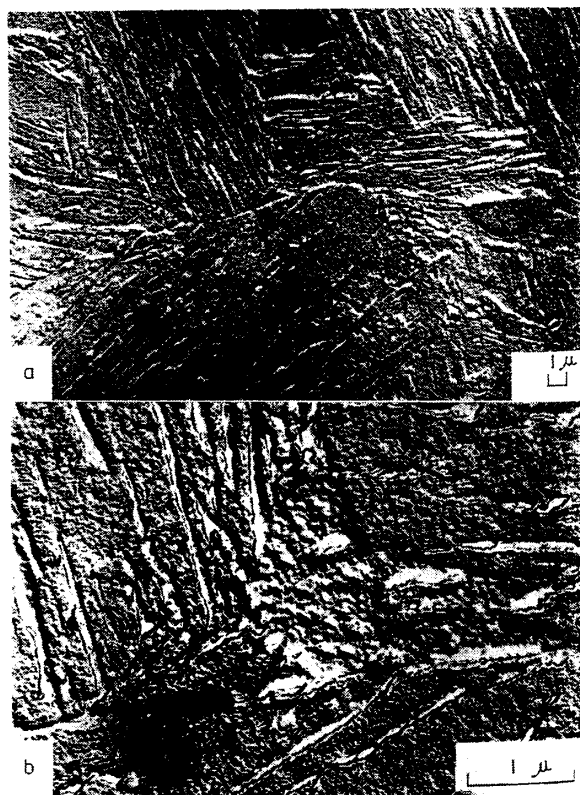


Photo. 3. Electron microstructures of 17-7 PH steel, subzero treated and heated 167 hr isothermally at 500°C.
Dilatational specimen, etched by aqua regia.

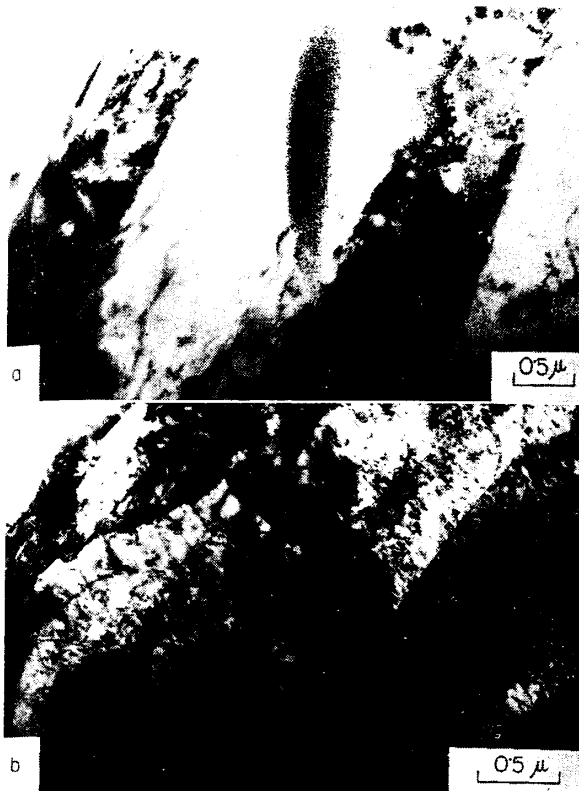


Photo. 4. Transmission electron microstructures of 17-7PH steel, subzero treated and heated isothermally 10 min at 500°C.



Photo. 5. Transmission electron microstructures of 17-7PH steel, subzero treated and heated isothermally 50hr at 500°C.

するMはすべて lath type のMである。Photo. 4の(a)は試料面が γ_R の {111} にほぼ平行で、 γ_R の地には free の転位、積層欠陥、転位網などが若干存在するが析出物はほとんどなくきれいな地である。lath M の内部には層状の sub 構造が認められ、 γ_R に比べると転位密度も大きく微細析出物も存在する。(b)は同じく lath Mが層状に並んでおり、その間に γ_R が挟まれている。 γ_R は平行に現われている双晶で識別されるがMと比べて析出物はなく転位も少ない。一方、Mの内部には 200 300 Å の微粒子が多数析出しており、これに転位がからんでロックされている様子が認められ、これらも 17-7 PH 鋼の硬化に寄与していると考えられる。

Photo. 5は 500°C × 50hr 保持後の組織で、純鉄を変態点以上から急冷した場合に認められる¹⁵⁾と同様の cloudy structure を呈している。cloudy な部位の電子回折像は bcc または fcc の斑点だけで異相はない。したがって純鉄の場合と同様に転位などの格子欠陥がきわめて密に存在するため cloudy となっているもので、500°C 保持の間に逆変態の進行および微粒子の析出などの転位を多量に増殖するような現象が起こっている証拠となる。

4. 考 察

4.1 Mの逆変態の挙動

これまでの実験結果から、加熱における 18-8 鋼のM → γ の逆変態はおおむね次のような過程で行なわれると考えられる。熱膨張曲線の明りような例は Fig. 1, 3, 4, などに見られるが、これを説明的に図示すると Fig. 9 のようになる。

まず最初の逆変態は約 400°C から始まり 650°C 付近で終るもつとも大きい収縮として現われ、存在するMの大部分はここで γ に変わる。逆変態の開始温度はたとえば 17-7PH 鋼では 570°C⁹⁾, 580°C¹⁶⁾ などが報告されているが、KRAUSS and AVERBACH⁸⁾のX線 data では 426°C に保持する間に明りような γ の増加とMの減少が報告されており、Fig. 4の熱膨張曲線でも収縮は約 400°C から始まっている。また、18-8 鋼では 400~600°C の間のかかなり広い範囲の温度が区々に報告されている^{17)~20)}。Fig. 1, 3などの曲線ではM量の少ない常温圧延試料などでは約 540°C 付近から収縮しているが、M量の多い試料では収縮の始まりは18-8が 410~430°C, 18-10が 400°C であり、これを逆変態の始まりとみなすべきであるとする。状態図に示されている相境界は Ni 量に対して垂直に近い形態をとっているから²¹⁾、微量の Ni 量の増減により変態開始温度はずれるのが当然である。

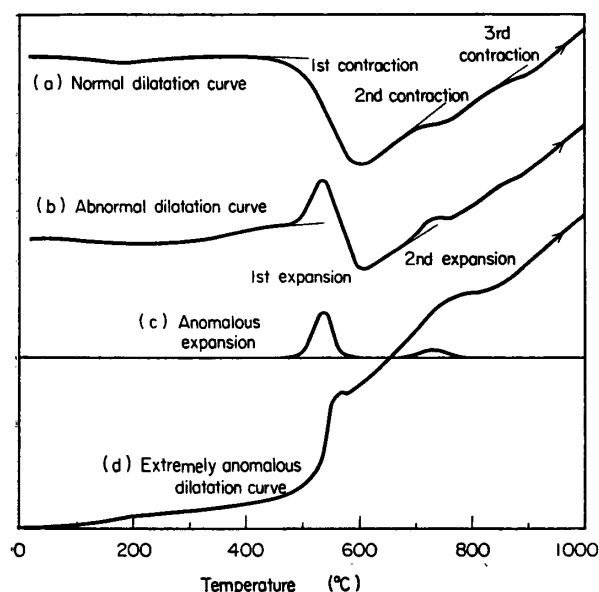


Fig. 9. Thermal dilatational behaviour of 18-8 steel at reverse transformation.

第2段は 18-10 鋼では第1段に引続き約 680°C から始まり約 760°C までの区間に現われている。さらに高温の 800~850°C 付近に第3段の小さい収縮が現われることがある。温度区間からみると第1段は約 250°C の広い範囲にわたり、第2段は約 80°C、第3段は約 50°C になる。M 量の多い場合は第1段の終了温度がかなり高温側に広がり第2段と連続して階段状に現われることもある。また2、3段の区別がはつきりせずになると高温まで続くこともあり、鋼の組成、加工の有無、加工の方法、Mの量、加熱速度などによってこの区間は多少ずれる。

前報で第1段の大きい収縮の終了後調べたX線測定および顕微鏡組織にはなおかなりの量のMの存在が認められ、これらの熱的に安定なMは 750~850°C の間の第2段収縮により γ に変態することを報告した²⁾。本報では前報の第1段と第2段との中間の 680~760°C の範囲にまた一つの収縮、すなわち逆変態が現われ、そのため高温側の第3段はきわめて小さくなったと考えるべきであろう。したがって逆変態は第1段の大きい収縮で大半が終るが、熱的に安定なMはなお残留してかなり広い温度区間にわたって階段状に変態するとみなされる。

逆変態の最終温度はなおほかの手段による確認が必要であるが、熱膨張曲線で完全に変態を終った場合は直線化して γ としての大きい勾配をとるべきである。Fig. 1, 3, 4 などの熱膨張曲線において高温域の直線化は約 900°C 付近に見られるから、これを逆変態の終了温度とみなして差支えないであろう。18-8 鋼の逆変態の終了温度については THOMAS ら²²⁾の 755°C、CINA and LA-

VENDER²³⁾の 850°C、その他があるが、高温X線測定による CINA らの測定結果がもつとも確からしいと考える。しかしX線測定では測定温度に数時間保持しなければならないから、熱膨張測定のような連続加熱では後述するように拡散に依存するMが微量残存してさらに高温まで持ち越されうのではないかと考えられる。本鋼の再結晶温度は 950~980°C の高温域にある²⁴⁾から逆変態の温度区間は約 400~900°C 付近までの広い区間にわたると推察される。

低温域における初期収縮の過程では変態速度もきわめて遅く逆変態量もわずかにすぎないが、逆変態の全温度区間を通じて拡散的な変態進行が起こる。500°C 恒温保持の間に連続的な収縮が見られ、また Photo. 2 に示すように massive な lath M が衰弱して板状 M に変化していくことから明らかである。このような恒温保持による M $\rightarrow$ γ 変態については前述した 17-7PH 以外に、Ni 鋼の逆変態で拡散に支配される過程の存在⁵⁾⁶⁾、および恒温保持による高濃度 γ の生成²⁵⁾が報告されており、また最近マルエージング鋼の硬化機構に関連して 2, 3 の報告⁷⁾²⁶⁾²⁷⁾がある。

Photo. 1 に示した 600°C 保持の光顕組織には 10min で存在するMと同じ方位に並んだ析出物が多数認められる。この析出物は γ の地にはなくMと δ の位置だけに存在するが、 δ の挙動はきわめて複雑なためここでは主としてMについて考えることにする。本鋼のMからは硬化素として規則構造をもつ α' の析出が報告されている¹⁰⁾が、 α' 粒子の大きさ数百Å以下では光顕ではとうてい観察できない。100hr になるとM、 δ とともに析出物はなくなり、かつMは {111} に沿って分断されて薄い板状の形態に衰弱している。したがって 600°C $\times$ 10min では γ の核生成および成長とMの分解、すなわちM $\rightarrow$ δ + 炭化物の二つの変化が起こっているものと考えられる。1枚のMの各所に核生成した γ はいずれも同じ方位をもつため成長にしたがつて合一し、Fig. 10 に示したような過程でMを縦に割ってしだいに薄い板状Mに変化せしめる。

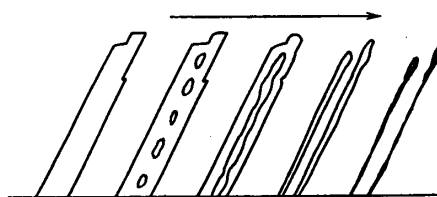


Fig. 10. Schematic reverse transformation behaviour of martensite.

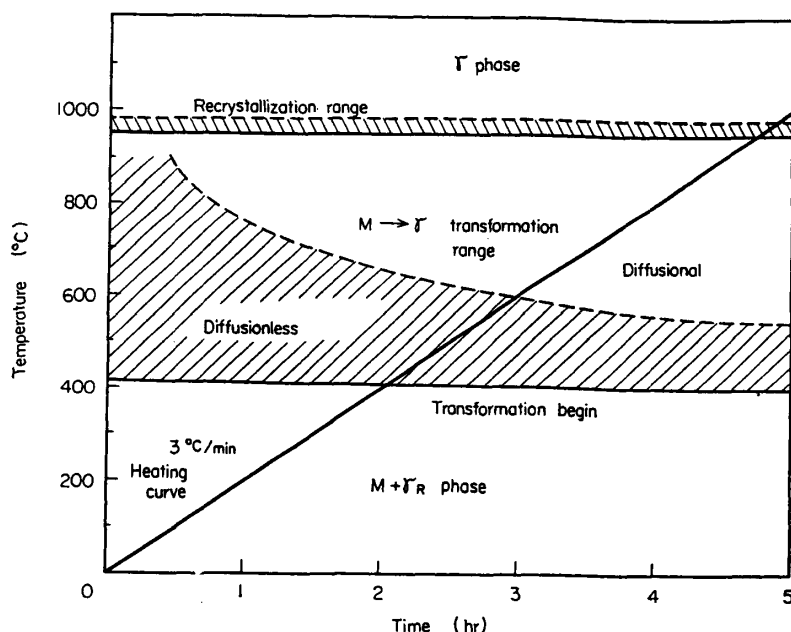


Fig. 11. Schematic relations between reverse transformation range and isothermally holding time of subzero treated 17-7PH steel.

一方、Mは炭化物を析出して δ に変わり、析出した炭化物は γ に溶け込むとみなされる。550° および 600°C $\times$ 100hr 保持試料の組織でMが地の γ と明りように識別されること、および δ も diffuse してしだいにMと同じ形態に近くなっていることなどがその証拠となる。

続いて板状Mはしだいに薄くなりとぎれてくるが、この温度における平衡相は $\alpha + \gamma +$ 炭化物とみなされる²¹⁾から、 γ の生成量はしだいに飽和して一定の相比に落付くであろう。成長した γ と地の γ_R との結晶粒界は認められないから、同じ結晶方位をもつていて合一したものと考えられる。したがって加熱に際してはさきに第1段収縮温度で martensitic に逆変態した γ も再結晶はしておらず、常温から成長を続けてきた γ_R と合一して 950 °C 付近でいつせいに再結晶を起こす。

このようにM $\rightarrow$ γ 逆変態は拡散支配による核生成・成長の形態を伴うが、Fig. 10 に示した成長の過程はまったく diffusional なものではなく、小さい martensitic な変態が時間をかけながら次々と起こるように思われる。その証拠が Fig. 6 の恒温熱膨張曲線の長時間側における不規則な変化で、きわめて小さい burst による膨張計の軸の振動がつつぎと現われていると考える。

Fig. 11 は 17-7PH を例とした恒温保持による M $\rightarrow$ γ 変態の温度・時間関係を示す。各温度における変態の進行は一樣には進行せず、FEL'DGANDLERら⁹⁾の報告のように当初かなり急速に進行するが、しだいに飽和値に

落ち着いてくる。したがって図の斜線部*では変態速度が早く、加熱に際してそこを通過する間は diffusionless にMの大部分が変態して第1段の大きい逆変態収縮が現われる。この機構は従来の umklapp 型の格子変態とみなしてよいであろう。ここを過ぎると拡散支配により変態速度の遅い範囲に入る。この範囲は全変態区間が該当し、斜線部では両機構が重なって起こる範囲と考えられる。

変態区域内では温度の高いほど γ 量は多く、これと平衡する α の量も温度により決まってくる。すなわち変態域内のある温度では温度を上昇しない限りその温度における平衡相の α 量と同量のM量以下に逆変態は進行しない。したがって athermal な変態ではあるが拡散支配により変態にある程度の時間

が必要のため、定速加熱の速度が早すぎるとその温度における平衡相比に達しないうちに温度が上昇し、これを繰り返す間に抑制された変態がある温度区間でまとまって進行するため、第1の逆変態収縮からある程度間を置いて再び第2、第3の逆変態収縮が起こるという形態をとることになると考えられる。拡散変態が十分起こるようにきわめてゆっくり加熱した場合は第1段の逆変態に引続き前述した小 burst の連続が現われてだらだらと続く膨張曲線となることが予想される。

4.2 異常膨張の特性

前報²⁾に報告した異常膨張の顕著な例では約 350~600 °C の広い範囲に現われ、第1段の逆変態区間以上にわたっている。その後ほかの 18-8 鋼について調べたが前報のような顕著な異常を示すものは再現できなかった。しかしその存在は明りように確認され、さらに既述のように新たに 710~750°C 付近をピークとする第2の異常膨張の存在を見出した。

これらの異常性を第1次膨張、第2次膨張と呼び、Fig. 9 に併記した。図の(b)は正常な熱膨張曲線(a)に異常膨張(c)が加わったものとみなされるが、異常度の大きい場合は前報に報告した曲線(d)の形態となる。第1次膨張は第1段逆変態のちょうど中間に現われ、また第2次膨張は第2段逆変態の前半または全区間と一致している。

* 斜線部は FEL'DGANDLERら⁹⁾、KRAUSSら⁸⁾のデータを参考としてつけた。

実験結果からこれまで明らかにすることができた異常膨張の特徴を整理すると次のようになる。

(1) 異常膨張の開始温度は鋼種、加工の有無などにより多少の差があり、また異常度のきわめて大きい場合は低い温度から始まるが、第 1 次膨張はほとんど 500°C に一定しており、 $530\sim 550^{\circ}\text{C}$ をピークとして 570°C 付近で終る。また第 2 次膨張は $660\sim 680^{\circ}\text{C}$ から始まり $710\sim 750^{\circ}\text{C}$ 付近をピークとして第 2 段逆変態の前半または全区間におよぶ。

(2) 溶体化処理後の加工は異常性の発生に対して必ずしも必要条件ではなく、 γ が不安定な組成でサブゼロ処理した場合、または溶体化処理状態でも M の多い $M + \gamma$ 2 相が得られるような場合に起こる。 M と γ との相比は $6:4$ または $7:3$ の比でもつとも著しく、これより M が多くても、少なくとも異常性は小さくなり、あるいはまったく現われなくなる。

(3) 加工の場合は M_d 温度より $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 低い温度範囲で加工を施し、上記の相比が得られるような場合に顕著に現われる。

(4) 異常膨張の始まる 500°C に短時間 (2 hr 以下) 保持しても変化しないが、100hr 程度の長時間保持すると異常性はまったく消失する。すなわち恒温保持の間に速度はきわめて遅いが拡散的に異常現象が進行するとみなされる。

(5) 常温および高温の X 線測定では異相その他の原因は何ら確認されなかった。

以上の異常性の特性から、この原因は炭化物などの異相に起因する現象ではなく、存在する相における変化であり、逆変態区間に現われることから存在する M とその逆変態機構とに問題があると考えられる。

4.3 異常膨張の原因

Cr-Ni オーステナイト鋼の M には生成条件により athermal な M , isothermal な M および hcp の ϵM の 3 種類があり、また形態によつて lath M , plate M および ϵ の 3 種が存在しうる。これらの各 M は生成条件あるいは相が異なるから、逆変態における挙動はそれぞれ異なるのが当然である。18-8 鋼ではこれらのすべてが存在するとは限らないが、成分的な許容範囲が広く、かつ組織的に境界領域にあるため生成条件によつては複雑な関係となる。

まず hcp の ϵM はその鋼種の積層欠陥エネルギーの大きさに依存し、低温で比較的小さい応力あるいは変形を与えた場合に生成されやすいが、18-8 鋼の $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態温度は $120\sim 350^{\circ}\text{C}$ の区間にあり¹⁸⁾、加工により ϵ が安定化したとしても第 1 次膨張の温度は高すぎるか

ら問題外とみてよい。

isothermal に生成される M は 18-8 の組成では現われないが、既述のように拡散に支配される逆変態過程の存在することは疑う余地がない。そして異常性の著しい場合は逆変態の収縮はまったくなく顕著な膨張だけであること、および 17-7PH の例のように 500°C できわめて長時間保持すると異常性が消えることなどから、athermal に生成した M の中に athermal に逆変態する M と isothermal に逆変態する M とがあり、異常膨張は後者の isothermal に逆変態する M における挙動であるとみなすことができる。

martensitic に変態する 2 相合金の逆変態で、本報とよく似た異常性が発見された例は 2, 3 ある。ENGLISH and POWELL²⁹⁾ は 7Al-3Cb-Ti 合金の $\alpha \rightarrow \beta$ 変態、すなわち hcp $\rightarrow$ bcc 変態で正常な収縮を示す場合以外に逆の膨張を示したり、あるいはまったく変態の現われない場合があることを見出した。この合金は室温で $\alpha + \beta$ 2 相組織であり、彼らはこの原因を熱サイクル間に粗大な針状の α 相がある選択的な方位をとるためとし、共存する β 相は grain growth して α 相の選択方位を助長するとしている。同様の異常はその他 2, 3 の Ti 合金にも見い出されている。

18-8 鋼の冷却および加工によつて生成される M の方位関係は組成、加工法、加工度などにより変化するが、一般に加工により生ずる M は $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ に平行な針状、冷却により現われる M は $\{111\}_{\gamma}$ に沿う lath 状で晶癖面は $\{225\}_{\gamma}$ または $\{259\}_{\gamma}$ の 2 つが主となる^{29)~31)}。

ZELDOVICH and SOROKIN⁴³⁾ は常温で 92% 圧延した 32% Ni 鋼の逆変態において本報と同様の異常膨張を観測し、圧延集合組織をもつ M が γ に逆変態する場合に起こりうることを報告した。すなわち逆変態前の M は $\langle 110 \rangle$, γ_R は $\langle 111 \rangle$ が大部分で $\langle 100 \rangle$ 若干のそれぞれ集合組織をとっているが、逆変態後は γ_R はそのまま、 M から変態した γ も γ_R と同じ $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$ の組織をとることから、 $\langle 110 \rangle_{\alpha} \text{texture} \rightarrow \langle 111 \rangle_{\gamma}$ の場合は正、 $\langle 110 \rangle_{\alpha} \text{texture} \rightarrow \langle 100 \rangle_{\gamma}$ の場合は負の寸法変化を生じなければならないとした。したがって存在する M がどの方位の γ にどれだけ変態するかによつて熱膨張曲線の逆変態における膨張、収縮がきまることになる。

また加工による残留応力が存在する場合逆変態において異常性を示すことが $M + \gamma_R$ の 2 相 Ni 鋼³²⁾、Co³³⁾などで報告されている。本例では既述のように長期の常温時効により異常性がやや軽減しているのは残留応力減少の影響かと思われるが、変態温度はかなり高く、さらに高温側に第 2 の異常性も見い出されており、残留応力の

影響は付加的にあるとしても根本的な原因とは考えられない。

18-8 鋼の逆変態の場合存在する M は Ni 鋼と大体同じ関係をもつとみなされ、また前述のように逆変態した γ は γ_R と同じ方位をとると考えられるから、首題の異常性は上述の Ni 鋼の場合と同様に加工により生成された texture をもつ M が γ に逆変態する場合に現われる特異現象と考えてよいであろう。サブゼロ処理または溶体化処理だけで異常性が現われるのは、試料が棒状であるため試料作製時の圧延による texture が影響していると解される。存在する M の中で、異常性に関連する拡散的に変態する M の形態および逆変態におけるその結晶学的特性などは今後の解明にまたねばならない。また異常性が M 単相の場合は現われず、必ず適量の γ_R の混在を必要とすることから、textured γ_R が特定方位に grain growth して textured M の逆変態に支配力をおよぼすことも考えられる。これら γ_R の異常性に対する役割も今後明らかにしなければならないところである。

5. 結 言

18-8 鋼の逆変態およびその過程で現われる異常膨張の原因について、主として熱膨張測定、組織観察によって調べた結果を要約すると次のごとくである。

1. 18-8 鋼の加熱過程における $M \rightarrow \gamma$ の逆変態は約 400~900°C 付近のほぼ 500°C にわたる広い温度区間をもち、この間で階段状に変態することが多い。逆変態の大部分は 500~650°C 付近で起こるが、なお熱的に安定な M は続いて 680~760°C, 800~900°C の区間などで階段状に変態し、変態量は高温ほど次第に小さくなる。

2. 逆変態は M から γ への局所的な格子変態に始まり当初の変態速度は大きいのが次第に遅くなり拡散的に進行する。 γ の成長にしたがって M は {111} に沿って分断され板状に衰弱していく。

3. 異常膨張はこれまで認められた第 1 段の逆変態区間以外に、第 2 段の逆変態区間にも起こることが新たに発見され、適当な相比の $M + \gamma_R$ 2 相組織を有する場合の $M \rightarrow \gamma$ 逆変態における特異現象とみなされる。

4. 異常性は拡散的に逆変態する M に関連する現象とみなされ、textured が特定方位の γ に逆変態する場合に起こると推定される。

本研究は著者が東北大学金属材料研究所に派遣中から引続いて行なわれたもので、派遣間ご指導を賜った今井勇之進先生に厚く御礼申し上げる次第である。また討議をしていただいた今井研究室の各位および熱心に実験に協力していただいた中沢巖君にここで御礼を申し上げ

たい。引き続き本校での研究では遠藤信教授をはじめ、X線測定では村井研究室および藤原研究室、電顕では木村研究室および山下研究室の各位にご高配をいただいた。ここに深く感謝する次第である。

文 献

- 1) P. G. BASTIEN and J.M.B. DEDIEU: J. Iron Steel Inst., 183 (1956) July, p. 254
- 2) 今井, 斎藤: 鉄と鋼, 49 (1963) 5, p. 780
Y. IMAI and T. SAITO: Sci. Rep. RITU, A-vol. 17 (1965) 1, p. 13
- 3) 古川: 日本金属学会誌, 30 (1966) 12, p. 1167
- 4) V. I. ZEL'DOVICH and I. P. SOROKIN: Fiz. Metal. Metalloved., 21 (1966) 2, p. 223
- 5) V. I. ZEL'DOVICH, V. D. SADOVSKY and I. P. SOROKIN: Fiz. Metal. Metalloved., 22 (1966) 6, p. 890
- 6) S. JANA and C. M. WAYMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) Aug., p. 1187
- 7) 田中, 鈴木, 小村: 日本金属学会誌, 31 (1967) 8, p. 1016
- 8) G. KRAUSS and B. L. AVERBACH: Trans. Amer. Soc. Metals, 52 (1960), p. 434
- 9) E. G. FEL'DGANDLER and H. V. PRIDENTSEV: Fiz. Metal. Metalloved., 11 (1961), p. 68
- 10) 湯川, 水谷, 坂: 日本金属学会誌, 31 (1967) 7, p. 855
- 11) 古川: 日本金属学会誌, 32 (1968) 2, p. 105
- 12) E. A. OWEN and E. L. YATES: Phil. Mag., 21 (1936), p. 809
- 13) E. A. OWEN and E. L. YATES: Proc. Phys. Soc., 49 (1937), p. 307
- 14) S. SHAPIRO and G. KRAUSS: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) Sept., p. 1371
- 15) T. YAMASHITA and Y. TANEDA: J. Phys. Soc. Japan, 17 (1962) 3, p. 527
- 16) J. I. MORLEY: Iron Steel (U.K.), 28 (1955) May 28, p. 183
- 17) B. CINA: J. Iron Steel Inst., 179 (1955), p. 230
- 18) R. P. REED: Acta. Met., 10 (1962) 9, p. 865
- 19) J. F. BREEDIS and W. D. ROBERTSON: Acta. Met., 10 (1962) 11, p. 1077
- 20) 岡本, 小高: 日本金属学会誌, 18 (1954) 7, p. 392
- 21) P. SCHAFMEISTER and R. ERGANG: Arch. Eisenhüttenw., 12 (1938-9), p. 459
A. B. KINZEL and R. FRANKS: The Alloys of Iron & Chromium, vol. I (1940) McGraw-Hill
- 22) S. R. THOMAS and G. KRAUSS: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) Aug., p. 1136
- 23) B. CINA and J. D. LAVENDER: J. Iron Steel Inst., 179 (1955) March, p. 240
- 24) 斎藤: Unpublished data
- 25) N. P. ALLEN and C. C. EARLY: J. Iron Steel

- Inst., 166 (1950), p. 281
- 26) 田中, 鈴木, 淀川: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 1075
- 27) 荒木, 増井, 柴田: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p.199
- 28) J. J. ENGLISH and G. W. POWELL: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) Oct., p. 1467
- 29) R. LAGNEBORG: Acta. Met., 12 (1964) July, p. 823
- 30) F. BORIK and R. H. RICHMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) May, p. 675
- 31) P. R. MORRIS: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) Oct., p. 1586
- 32) I. P. SOROKIN: Fiz. Met. Metalloved., 22(1966) 2, p. 239
- 33) V. F. YEGOLAYEV, L. S. MALINOV, L. D. CHUMAKOVA and R. Sh. SHKLYAR: Fiz. Metal. Metalloved., 23 (1967) 1, p. 78

正 誤 表

1. 鉄と鋼, 54 (1968) 8, p. 1003
 討論会集録: 「超大型リムド鋼塊の偏析について*」の脚中に
 * 昭和42年10月本会講演大会討論会にて発表
 鉄と鋼: 53 (1967) 10, S 515~518
 鉄と鋼: 54 (1968) 8, p. 888~897
 } を追加いたします。
2. 鉄と鋼, 54 (1968) 8, p. 1006
 討論会集録: 「リムド鋼塊凝固におよぼす傾斜凝固ならびに凝固速度の影響*」の脚中に
 * 昭和42年10月本会講演大会討論会にて発表
 鉄と鋼: 53 (1967) 10, S 519~522
 } を追加いたします。
3. 鉄と鋼, 54 (1968) 11, p. 1182
 技術資料: 「欧州における古代直接製鉄の復元操業実験」

	(誤)	(正)
写真 5	a 第10回溶解実験	a 第10回溶解実験
	b 第2回溶解実験	b 第2回溶解実験