

© 1987 ISIJ

 δ/γ 二相ステンレス鋼の超塑性挙動

論文

鳥阪泰憲*・鈴木俊夫*²・渡辺 寧*³・宮川松男*²Superplastic Behaviour of δ/γ Duplex Stainless Steel

Yasunori TORISAKA, Toshio SUZUKI, Yasushi WATANABE and Matsuo MIYAGAWA

Synopsis:

A δ -ferrite/ γ -austenite duplex stainless steel was recrystallized by rolling at 673 K and subsequent annealing. The superplastic behaviour of alloy sheets prepared by above processing has been investigated in the temperature range from 1 123 to 1 273 K and over a range of strain rates 4.2×10^{-4} to $2.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

The $\ln \sigma$ vs. $\ln \dot{\epsilon}$ curves were obtained and it was shown that the conditions obtaining the maximum strain-rate sensitivity index m changed from the constant strain rate at temperatures above 1 223 K to the constant flow stress below 1 223 K, so that the $\ln \sigma$ vs. $\ln \dot{\epsilon}$ curves were possible to divide into six regions according to the deformation behaviour.

1. 緒 言

超塑性合金として最近脚光を浴びている Ni 基合金および Ti 系合金は、これらを扱っているメーカーが少ないため、それほど一般市場への波及効果は期待できない。そこで現在では Fe 系、なかでも工具鋼およびステンレス鋼に焦点が絞られるようになり、前者では超過共析鋼、軸受け鋼、高速度工具鋼などが、後者では二相ステンレス鋼などが新たな超塑性合金として脚光を浴び始めている。特に、二相ステンレス鋼は、通産省の実施する大型プロジェクトに関連する海洋開発機器や熱交換器などの、塩化物環境下で要求される耐応力腐食割れ性や耐孔食性などがオーステナイト系ステンレス鋼に比し、格段に優れているため、用途の拡大が期待されている。しかしながら、二相ステンレス鋼の超塑性に関する報告はいくつか見られる程度¹⁾²⁾³⁾で、しかもそれらはすべて冷間圧延材を高温で引張ったもので、変形中再結晶や σ 相の析出などの組織変化が生じるため、正確な m 値などを評価することはできない。

そこで本研究では、25Cr-6Ni-3Mo 系二相ステンレスの再結晶および σ 相の挙動を調べ、少なくとも再結晶因子だけは取り除く目的で、圧延材そのものを高温で引張るのではなく、圧延材を再結晶温度で焼なました後、

再結晶温度以下の種々の温度、およびひずみ速度で引張り、そのときの全伸び、および m 値を求め、超塑性変形挙動を検討した。

2. 試料および実験方法

本実験に使用した試料は 5 mm 厚の市販平板材 (1 323 K で 96 % の熱間圧延後、54 % の冷間圧延を行い、1 323 K で焼なました材料) で、その化学組成を Table 1 に示す。この試料を 1 573 K で 1 800 s 溶体化処理し、 δ 単相にした後、673 K 温間圧延 (パス回数は 6 ~ 7 回) し、種々の温度で焼なましを行った。圧下率は、10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 86 %, の 9 種類とし、焼なまし時間はすべて 3 600 s とした。

硬さ測定は、エメリー紙とバフで研磨した後、マイクロビッカース硬さ計 (荷重 100 gf, 時間 10 s) を用いて 5 個の測定値の平均をとり、硬さ値とした。

顕微鏡による組織観察には、塩酸を少量加えた 5 % ナイタル (HCl: 10 ml, HNO₃: 5 ml, C₂H₅OH: 85 ml) を用いた。

Table 1. Chemical composition of δ/γ duplex stainless steel (wt %).

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N
0.012	0.74	0.70	6.30	25.00	3.30	0.10

昭和 61 年 2 月 10 日受付 (Received Feb. 10, 1986)

* 工業技術院機械技術研究所 工博 (Mechanical Engineering Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology, 1-2 Namiki Sakura-mura Niihari-gun Ibaragi pref. 305)

*² 長岡技術科学大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The Technological University of Nagaoka)

*³ 長岡技術科学大学工学部 (現: ソニー(株)) (Faculty of Engineering, The Technological University of Nagaoka, Now Sony Corporation)

を用いた。

高温引張試験は、インストロン型万能試験機（オートグラフ DSS-25T, 島津製作所製）を用いて一定引張速度で行った。試験片は再結晶挙動の結果を用いた。すなわち、板厚 5 mm の市販材を溶体化処理した後、673K 温間圧延（圧延機の最大容量は 20 t）をパス回数 6～7 回で行い、板厚を 1 mm（圧下率 80 %）にした後、1273K で 3600 s の焼なましを施し、結晶粒を著しく微細に調整した。なお、比較のため 1223K で 3600 s の焼なましを施した材料も用いた。それらの形状を Fig.1 に示す。

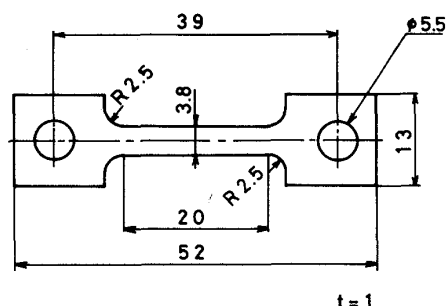


Fig. 1. Size of specimen for superplastic test.

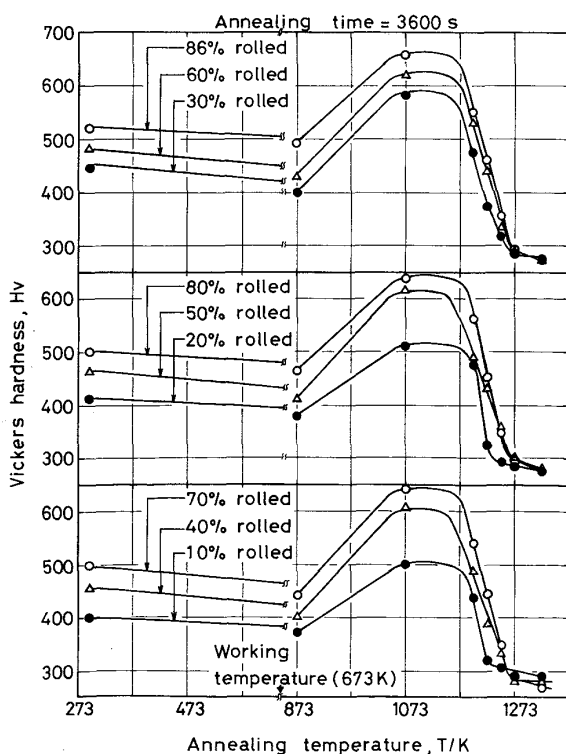


Fig. 2. Effect of annealing temperature on the hardness at room temperature.

3. 実験結果

3.1 再結晶挙動

圧延材の硬さの焼なまし温度に対する変化を Fig.2 に示す。図から、各試料の再結晶開始温度は加工度に関係なく 1188K 一定で、再結晶終了温度は 10% 圧延で 1233K, 20% 圧延で 1248K, 30% 以上の圧延では加工度の影響を受けず、1273K 一定となる（後述する）。Photo. 1, Photo. 2 は各加工度に対する再結晶終了直前および終了後の組織を示したものである。ここで、灰色の部分は δ 相、粒状あるいは島状に分散した白い部分が γ 相である。また、Photo. 1 に見られる黒い部分は微細 γ と微細 σ の混在域である。これより、微細組織を得るには、少なくとも 50% 以上の、更に微細な組織を得るには 70～80% 以上の加工度が必要と考えられる。また、Fig.2 から硬さは加工度に関係なく約 873K から σ 相析出による硬化の傾向を示し、1073K 付近で著しく硬化している。Fig.3 はフェライトスコープによりフェライト量(%)を測定し、焼なまし温度に対してプロットしたものである。Fig.4 は 100% からフェライト量(%)を差し引いた値、すなわち $\gamma + \sigma$ 量(%)を圧下率に対してプロットし直したものである（図中、破線は推定）。また、Photo. 3 は 10%, 50% および 80%

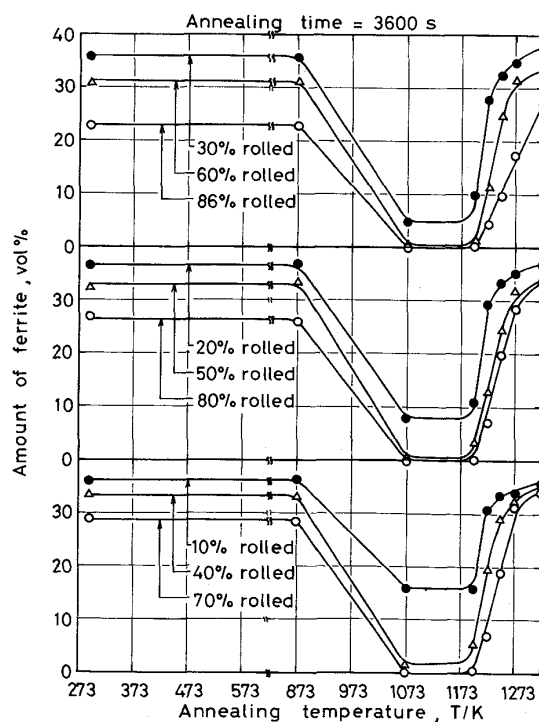


Fig. 3. Effect of annealing temperature on amount of ferrite in δ/γ duplex stainless steel rolled with various reductions.

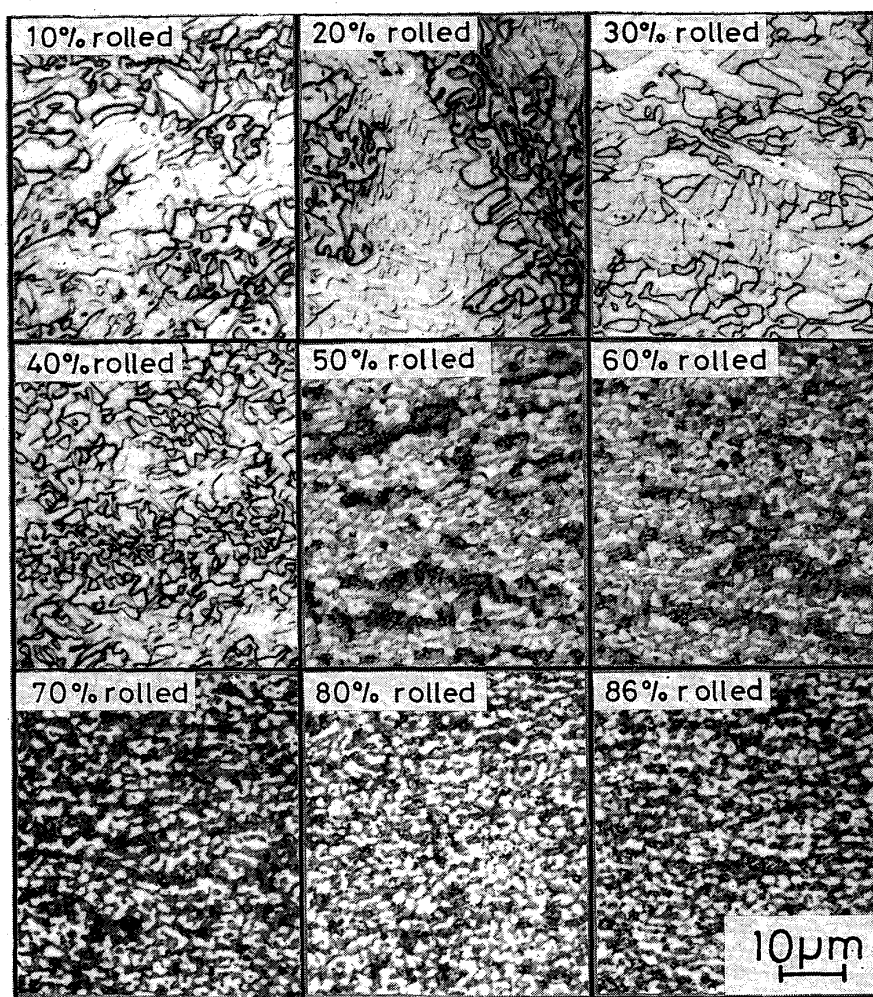


Photo. 1. Optical microstructures after rolled with various reductions and subsequent annealed (1233 K × 3600s).

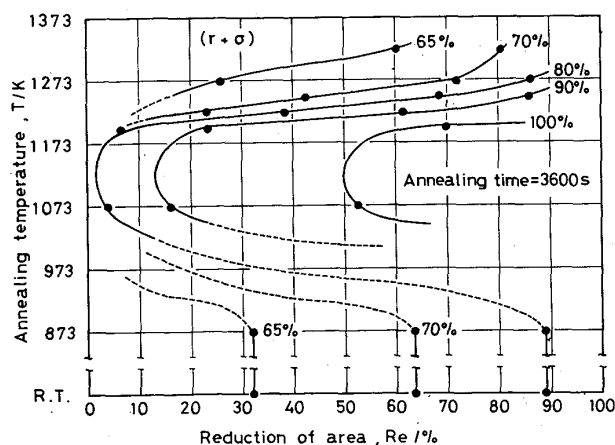


Fig. 4. Effect of annealing temperature on amount of $\gamma + \sigma$ in δ/γ duplex stainless steel rolled with various reductions.

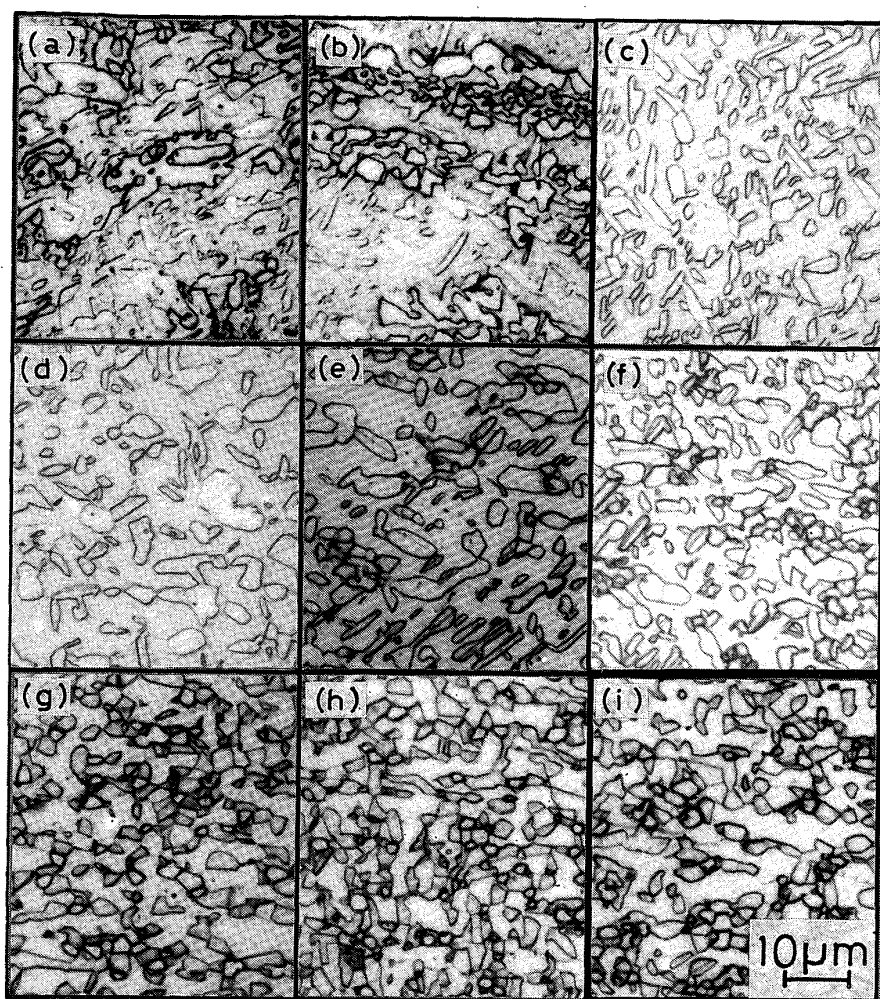
圧延材の1073K焼なまし後の組織を示したものである。これらの図および写真より、一般にフェライト量は、加工度に関係なく873Kから($\delta \rightarrow \gamma + \sigma$)によって著しく減少し、1073K付近で最小値となる。特に、50%

以上の加工を受けた素材では旧 δ 相は全く存在せず、微細な $\gamma + \sigma$ 相のみとなる。しかし、50%以下の低加工度では、旧 δ 相がすべておきかわらずに、旧 δ 相がある程度残る (Photo. 3 左の大きな白い部分)。1073~1173Kでは、フェライト量の変化はないが、1173K付近からフェライト量は($\gamma + \sigma \rightarrow \delta + \gamma$)によって逆に増加し、溶体化処理温度の1573K付近で δ 単相になる。

3.2 超塑性変形挙動

Photo. 4は、1273K焼なまし材の破断後のすべての試験片を示している。これらの結果を、 x 軸にひずみ速度、 y 軸に全伸び、絞りをとってプロットしたのがFig. 5である。これより全伸びは、あるひずみ速度、および試験温度で最大値を有することがわかる。

Fig. 6およびFig. 7は、1273K焼なまし材および1223K焼なまし材の破断試験時におけるピーク流動応力を応力-ひずみ曲線から求め、ひずみ速度に対してプロットしたものである。図中破線については後述する。また、Fig. 7中、○印は1本の試験片からひずみ速度を



- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| (a) 10% rolled
T=1 223 K | (b) 20% rolled
T=1 248 K |
| (c) 30% rolled
T=1 273 K | (d) 40% rolled
T=1 273 K |
| (e) 50% rolled
T=1 273 K | (f) 60% rolled
T=1 273 K |
| (g) 70% rolled
T=1 273 K | (h) 80% rolled
T=1 273 K |
| (i) 86% rolled
T=1 273 K | |

Photo. 2. Optical microstructures after rolled with various reductions and subsequent recrystallized.

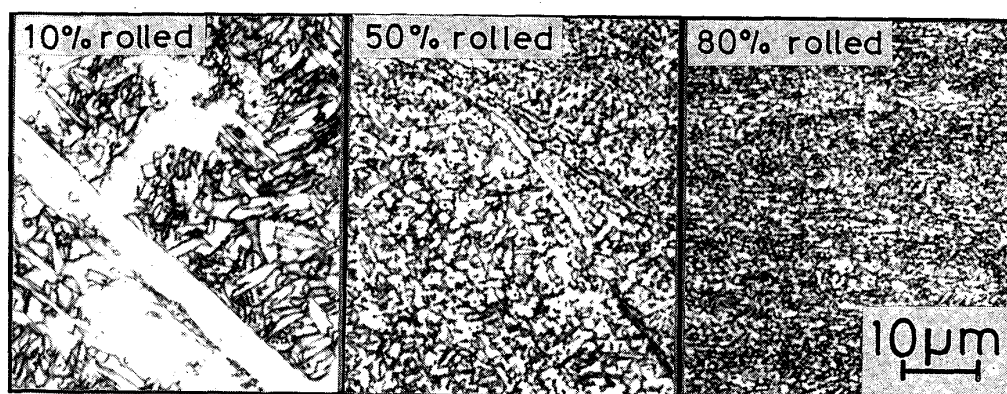


Photo. 3. Optical microstructures after rolled with various reductions and subsequent annealed (1 073 K × 3 600s).

種々変えて多数のピーク流動応力のみを求めたものである。Fig. 8 は, Fig. 6 から求めたひずみ速度感受性指数, m 値を示したものである。Fig. 8 および先の Fig. 5 から, 試験温度が一定ならば, 最大 m 値が得られるひずみ速度で全伸びが最大に達する傾向のあることがわかる。しかしながら, 試験温度が異なれば m 値だけでは最大伸びは評価できない。

4. 考 察

4.1 再結晶挙動

δ/γ 二相ステンレス鋼では, 再結晶領域が ($\delta \rightarrow \gamma + \sigma$) 領域あるいは ($\gamma + \sigma \rightarrow \delta + \gamma$) 領域と混在したため, 再結晶開始および再結晶終了点を明らかにすることができなかつた。しかしながら, γ 単相ではあるが

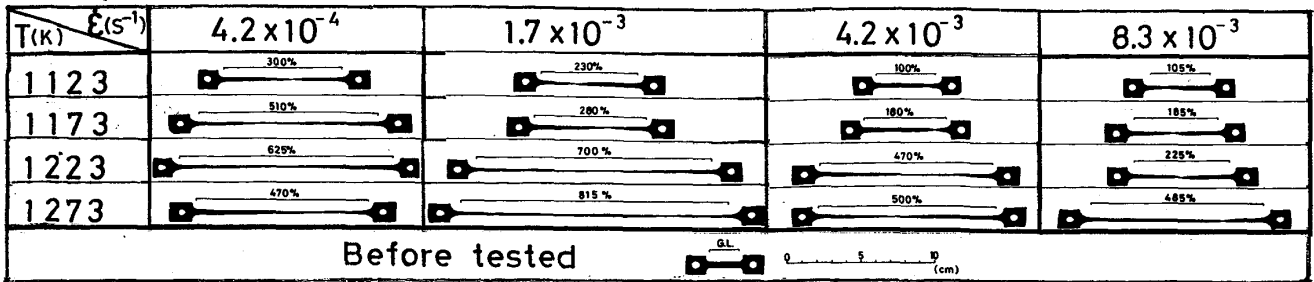


Photo. 4. Specimens after superplastic testing to failure.

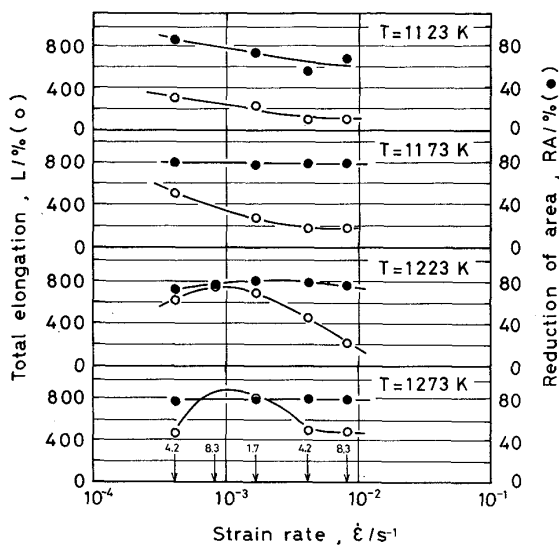


Fig. 5. The relation between total elongation and reduction of area obtained by superplastic testing.

SUS 310 では、その再結晶開始点がおおよそ ($\gamma \rightarrow \delta$) 変態が生ずる 973 K 付近に一致する⁴⁾ことや、また 1 023~1 043 K 付近における再結晶の停滞が ($\delta \rightarrow \sigma$) 変態⁵⁾によつて急速に促進する⁴⁾ことなどから、二相ステンレス鋼でも再結晶開始には変態がかなり寄与していると考えられる。更に、加工ひずみを受けない二相ステンレス鋼の 1 273K 焼なまし材 (50~60 % の σ 相を含む) の硬さが HV=450 付近である⁶⁾のに対し、圧延後の 1 273K 焼なまし材の硬さが Fig. 2 で示したように、HV=500~650 にまで増大していることから、本共試材の再結晶は σ 相の消滅開始と共に始まり、完全に消滅した時点で終了するものと思われる。

すなわち、温度が上昇し、1 188K になると、加工度に関係なく δ 相が生じ、そのため再結晶が始まり、試料は軟化の傾向を示す。

そして、更に昇温が進み、再結晶終了直前温度では、Photo.1 に示したように、再結晶した $\delta + \gamma$ 相中に未再結晶域である微細な $\gamma + \sigma$ 相が取り残された組織となり、更に昇温が進み、再結晶終了温度になると、

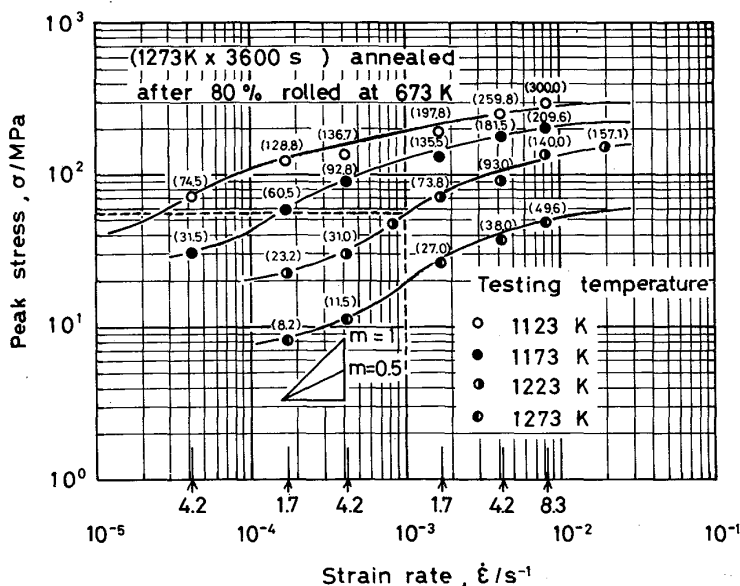


Fig. 6. The $\ln \sigma$ vs. $\ln \dot{\epsilon}$ curves calculated by superplastic testing performed at temperatures indicated.

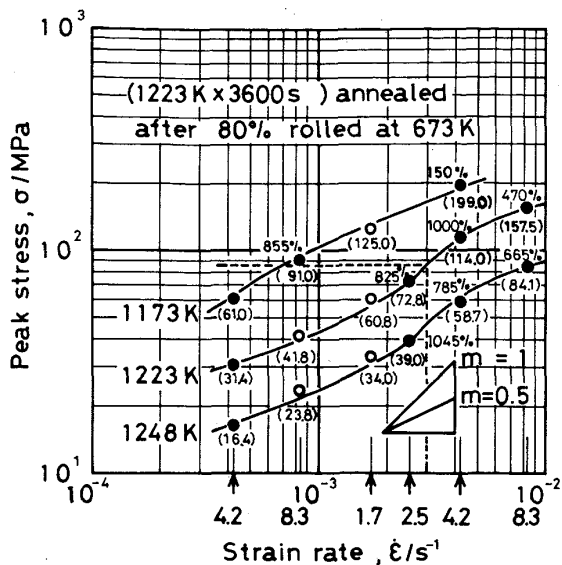


Fig. 7. The $\ln \sigma$ vs. $\ln \dot{\epsilon}$ curves calculated by superplastic testing performed at temperatures indicated.

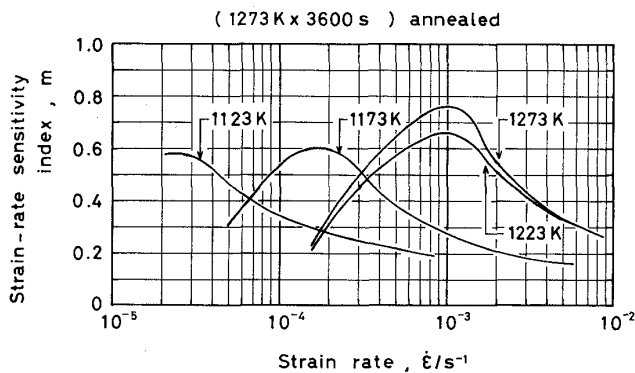


Fig. 8. Variation in m obtained from Fig. 6 with strain rate.

Photo. 2 に示したように、組織は大きくなるが、微細な $\gamma + \sigma$ 相は全くなり、再結晶は完了する。

4.2 超塑性変形挙動

Fig. 6 は先に述べたように種々の試験温度におけるピーク流動応力-ひずみ速度曲線図であるが、図中破線で示すように、ある温度を境にして m 値最大の条件が大きく変化しているのがわかる。すなわち、試験温度が 1223 K 以下では約 56 MPa (5.7 kgf/mm²) のピーク流動応力が生じる点で最大 m 値が得られるのに対し、1223 K 以上では約 10^{-3} s^{-1} のひずみ速度で最大 m 値が得られている。このことは、1223 K を境に最大 m 値の得られる条件がピーク流動応力一定からひずみ速度一定に変化したこと（以下、この温度を遷移温度と呼ぶ）、いいかえれば、先に述べた最大 m 値を与える応力（以下、 σ_m とする）が 1223 K を境に温度非依存性から温度依存性に変化したことを示すものである。

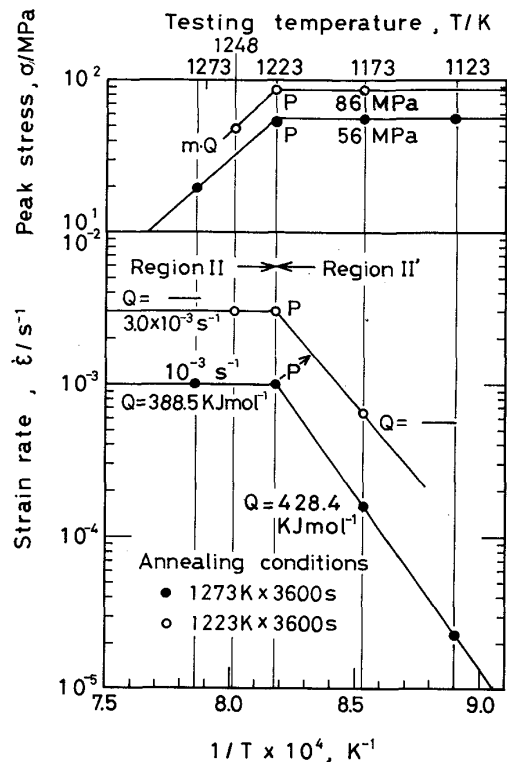


Fig. 9. Transition point (p) obtained from investigation for superplastic δ/γ duplex stainless steel sheet.

一般に超塑性では、ピーク流動応力の対数 ($\ln \sigma$) のひずみ速度の対数 ($\ln \dot{\epsilon}$) に対する変化曲線は S 字形を呈することから、その曲線の勾配、すなわち m 値からこの S 字形曲線を三つの領域に分割し、 m 値最大の領域、すなわち超塑性発現域を領域 II とする⁷⁾ことが多い。

Fig. 9 は試験温度に対し、 m 値最大の条件をひずみ速度、およびピーク流動応力で示したものである。図中、●印は Fig. 6、すなわち 673 K、80% 圧延→1273 K × 3600 s 焼なまし材の結果、○印は比較のため行つた Fig. 7、すなわち Photo. 1 に示した 673 K、80% 圧延→1223 K × 3600 s 焼なまし材の結果である。前者では先に述べたように、1223 K を境に低温から高温に試験温度が移行するにつれて、 m 値最大の条件が約 56 MPa (5.7 kgf/mm²) のピーク流動応力一定から、約 10^{-3} s^{-1} のひずみ速度一定に変化しているのに対し、後者では 1223 K を境に約 86 MPa (8.8 kgf/mm²) のピーク流動応力一定から、約 $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度一定に変化していることがわかる（以下、図中 P 点を遷移点と呼ぶ）。

そこで著者らは、先に述べたような 1 本の S 字曲線を領域 I、II、III に分割するのではなく、種々の温度における曲線群を、領域 II がその変形挙動から更に二つに分割可能であることを前提として、Fig. 10 に示す六つの

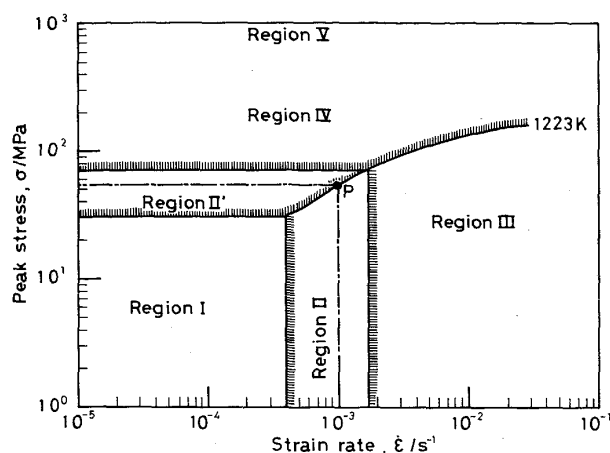


Fig. 10. A schematic diagram summarizing the important features of the mechanical properties of superplastic δ/γ duplex stainless steel sheet.

領域に分割した。Fig.9における Q の値は、領域Ⅱおよび領域Ⅱ'での変形に要する活性化エネルギーを示したもので、その詳細については後述する。ここで領域Ⅱの境界が問題になるが、本論文では Fig.8 から、 m 値が 0.5 以上になる上限と下限のひずみ速度を領域Ⅱの境界とした。Fig.10 には領域Ⅰ、Ⅱ、Ⅱ'およびⅢ以外にⅣとⅤをもうけているが、これは低温度域における一般の変形が転位運動(転位すべりまたは転位の上昇運動)による通常の塑性変形によるものであるため、ある温度を境にこれより下を領域Ⅴとし、この領域と変形の拡散律速域、すなわち領域Ⅱ'および領域Ⅲとの中間域を転位クリープタイプの領域Ⅳとしたものである。

次に、以上の領域を活性化エネルギーの立場から検討することにした。

一般に、超塑性変形の熱活性化過程におけるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は、変形に要する活性化エネルギーを Q とすると、

$$\dot{\epsilon} = A \cdot f(\sigma) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)^{(8)}$$

で与えられる。また、 $f(\sigma)$ は材料定数を K とすると、一般に次のように与えられる。

$$f(\sigma) = (\sigma/K)^{1/m} \quad (2)^{(8)}$$

したがって、(2) 式を(1)式に代入すれば、

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A - \left(\frac{1}{m}\right) \ln K + \left(\frac{1}{m}\right) \ln \sigma - \frac{Q}{RT} \quad (3)$$

が得られる。

ここで、 σ を一定とすれば(3)式は、

$$\ln \dot{\epsilon} = \text{Const} - \frac{Q}{RT} \quad (4)$$

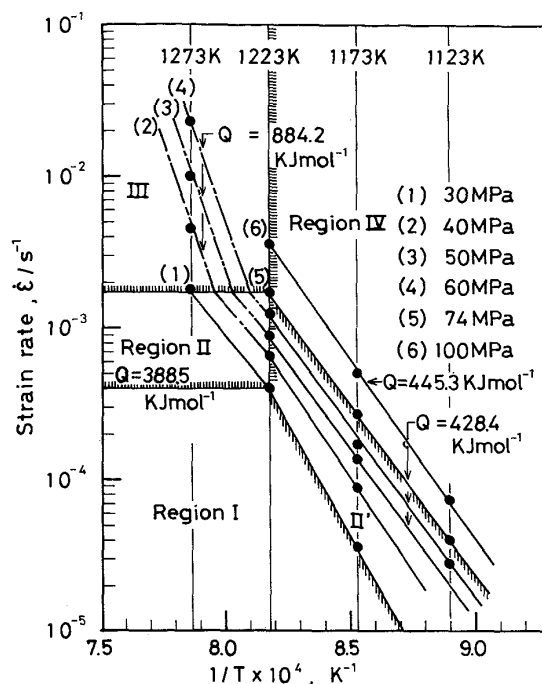


Fig. 11. The relationship between $\ln \dot{\epsilon}$ and $1/T$ at constant stress.

となり、 $\dot{\epsilon}$ を一定とすれば(3)式は、

$$\ln \sigma = \text{Const} + \frac{mQ}{RT} \quad (5)$$

となる。

いま、Fig.6 から(4)式を使つて $\ln \dot{\epsilon} - 1/T$ なる関係を図示すれば Fig.11 (図中、一点鎖線は推定) が得られ、その直線の勾配から Q の値が求められる。また同様に、Fig.6 から(5)式を使つて $\ln \sigma - 1/T$ なる関係を図示すれば Fig.12 が得られ、その直線の勾配から $m \cdot Q$ の値が、したがって m の値が求められることになる。

まず領域Ⅱ'、Ⅱについてであるが、Fig.11 から領域Ⅱ'と領域Ⅱにおける Q の値は若干異なっているのがわかる。これは領域Ⅱ'と領域Ⅱの変形機構が明らかに異なっていることを示しているもので、 σ_m が前者では温度に依存しないのに対し、後者では温度依存性を有している。よつて、前者では M. F. ASHBY⁹⁾ の温度に依存しない“しきい応力”を必要とする拡散律速タイプの粒界すべりが、後者ではこれとは異なつた機構、例えば R. C. GIFFKINS¹⁰⁾ のコア・マントル理論(Core-Mantle Model)などが考えられるが、本実験の範囲内では定かでない。次に、領域Ⅳ、Ⅴであるが、Fig.12 から領域Ⅳでは $m \cdot Q$ 値が減少、すなわち m 値が 0 に近付いていることがわかる。このことは試験温度が低下するにつれて変形が拡散依存型から転位運動依存型に変化してい

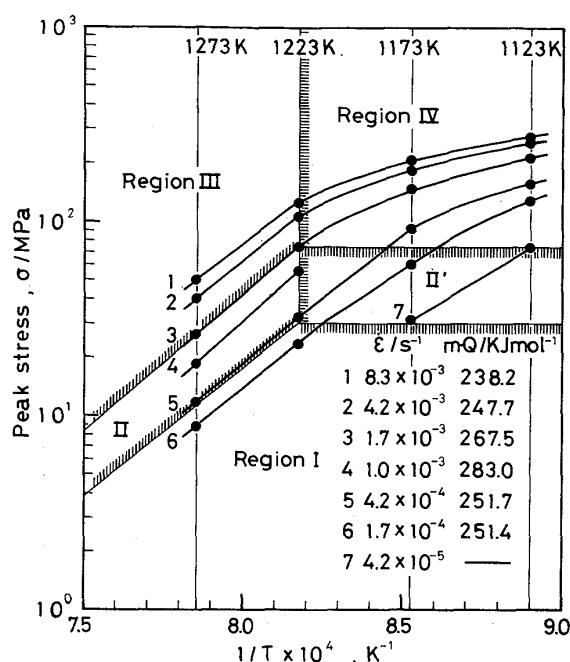


Fig. 12. The relationship between $\ln \sigma$ and $1/T$ at constant strain rate.

くため、流動応力が漸時ひずみ速度に依存しなくなつて、 Q 値あるいは $m \cdot Q$ 値を得るのに使用した拡散律速タイプの(1)式が適用できなくなつたことを示している。そして、更に試験温度が下がると完全に転位運動依存型になる。これが領域Vである。最後に領域I, IIIであるがこれらの領域を議論するには本実験の範囲内ではデータがあまりにも少ないため、本論文では省くことにする。

ここで加工面からみた場合の超塑性材料の良否を検討する。すなわち、超塑性がより低温側で、またより高ひずみ速度側で発現すれば実際の応用面において最適であることはいうまでもない。これを Fig. 8 で考えれば、遷移温度がより右方へ、また m 値最大のひずみ速度がより上方へ、すなわち遷移点が $\rightarrow$ 方向に進むほどより望ましい超塑性材料ということになる。したがって、超塑性加工の良否は、最大伸びで評価するのではなく、遷移温度と最大 m 値が得られるひずみ速度すなわち遷移点で評価すべきである。故に、二相ステンレス鋼を超塑性材料として使用する場合は、再結晶終了材よりは再結晶途中で若干硬さ値が大きくても、組織の微細な 1223 K 焼なまし材の方が優れているといえる。

最後に、変形中における σ 相の析出に関することであるが、一般に超塑性では m 値が高いほど、全伸び値は大きいと言われており、本実験でもそのような傾向が認められている。もし、変形中 σ 相の析出が顕著に生じていたなら、低 m 値で大きな伸びが得られていた³⁾

はずで、本実験ではそのような伸びが得られなかつたことから、変形中たとえ σ 相の析出があつたとしてもそれは非常に微量であつたと思われる。

5. 結 言

δ/γ 二相ステンレス鋼に種々の加工度および焼なまし温度で再結晶処理を施すことにより、また再結晶 (673 K で 80 % 圧延 $\rightarrow$ 1273 K $\times$ 3600 s) 後の素材を種々の温度およびひずみ速度で引張つた結果、以下の諸点を明らかにした。

- 1) 再結晶により微細な組織を得るための最適加工度は、70–80 % 以上である。
- 2) 1273 K, 10^{-3}s^{-1} の破断試験において、最大 m 値 (0.76) および最大伸び (800 % 以上) が得られた。
- 3) 超塑性域における材料の変形に必要な活性化エネルギーは $Q=388.5 \text{KJmol}^{-1}$ であり、そのときの m 値は $m=0.73$ となる。

4) 種々の試験温度における流動応力-ひずみ速度曲線において、最大 m 値の得られる条件が 1223 K を境に、低温側では流動応力一定であつたのに対し、高温側ではひずみ速度一定に変化する。そして、この変化点を遷移点とすれば、遷移点が低温側に、またより高ひずみ速度側に移行するほど、材料は加工面からみた場合、より望ましい超塑性材料ということになる。

5) 種々の試験温度における流動応力-ひずみ速度曲線図は、それらの変形挙動から六つの領域に分割できる。

本研究を行うにあたり、NAS64 を提供していただいた日本冶金工業株式会社の長田邦明氏、池田克己氏に心から感謝する。

文 献

- 1) H. W. HAYDEN, R. C. GIBSON, H. F. MERRICK and J. H. BROPHY: Trans. ASM, **60** (1967), p. 3
- 2) D. M. WARD: Sheet Metal Industries (1982), p. 28
- 3) 前原泰裕: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 2168
- 4) 鳥阪泰憲, 土取 功, 宮川松男: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 845
- 5) 熊田健三郎, 辰本宏昭: 日本金属学会誌, **34** (1970), p. 706
- 6) 前原泰裕, 小池正夫, 藤野允克, 邦武立郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 577
- 7) D. LEE: Acta Metall., **17** (1969), p. 1057
- 8) J. W. EDINGTON, K. N. MELTON and C. P. CUTLER: Progress in Materials Science, **21** (1976), p. 82
- 9) M. F. ASHBY and R. A. VERRALL: Acta Metall., **21** (1973), p. 149
- 10) R. C. GIFFKINS: Metall. Trans., **7A** (1976), p. 1225