

研究論文

オーステナイト系ステンレス鋼の 加工誘起マルテンサイト変態における結晶相分析

杉本貴紀*1、杉山信之*2、野本豊和*1、中尾俊章*1、
清水彰子*3、山口梨斉*4

Crystal Phase Analysis of Strain Induced Martensitic Transformation in Austenitic Stainless Steels

Takanori SUGIMOTO*1, Nobuyuki SUGIYAMA*2, Toyokazu NOMOTO*1,
Toshiaki NAKAO*1, Akiko SHIMIZU*3 and Rise YAMAGUCHI*4

Research Support Department*1*2 Industrial Research Center*3*4

4種のステンレス鋼の引張加工によるマルテンサイト変態について、シンクロトロン光及び汎用装置によるX線回折測定、磁性測定及び組織観察を行った。シンクロトロンX線回折測定では、汎用機に比べて微量なマルテンサイト相の回折パターンを明瞭に測定でき、測定結果から算出したマルテンサイト相の割合は、破断試料ではSUS304が最も多く、SUS316Lが少なかった。さらに、マルテンサイト相の割合と磁性の程度を示す比透磁率との間には、材種に依らず共通の相関関係が認められた。破断したSUS304では、マルテンサイト相が引張方向に連続的に存在し、一部は大きな結晶粒に成長したことが分かった。

1. はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼は、面心立方構造 (fcc) で本来非磁性であるが、深絞りや曲げ加工といった冷間加工によって体心立方構造 (bcc) / 体心正方構造 (bct) であるマルテンサイト相が誘起されると、若干の磁性を帯びる。金属加工業の現場では、磁性を帯びるとオーステナイト系ステンレス鋼ではない可能性を指摘され、しばしば問題になる。しかしながら、誘起される相が中間相で微細結晶であるために、その詳細はまだ未解明な点がある。そこで、引張加工した4種のステンレス鋼についてシンクロトロン光及び汎用装置によるX線回折測定と磁性測定、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた結晶方位解析 (SEM-EBSD) による組織観察を行い、材種・加工度・磁化の度合いとマルテンサイト相の関係を調べることを目的とした。

2. 実験方法

試料には、一般的なオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304、SUS304L、SUS316、SUS316Lの板材 (厚さ 3mm) を用い、ダンベル試験片を作製した。これらの試験片を、引張試験機を用いて速度 5mm/min で引張加工し、伸び 0%、24%、47%及び破断 (67~79%) の試料を作製した (図1)。また、材料の化学組成をJIS

G1211-3 (炭素)、JIS G1215-4 (硫黄)、JIS G1256 (その他の元素) に基づいて測定した。

試料中央部のX線回折測定を、あいちシンクロトロン光センター-BL8S1において行った。シンクロトロン光の波長は 1.353Åとし、検出器にシンチレーションカウンタを用いて、 $2\theta = 35^\circ \sim 90^\circ$ の範囲で測定を行った (所要時間約 5分)。比較として、同じ試料を汎用のX線回折装置により測定した。波長は 1.540Å (CuK α)、シンチレーションカウンタを用いて $2\theta = 40^\circ \sim 110^\circ$ で約 20分の測定を行った。

磁性の評価として、低透磁率計を用いて試料中央部の比透磁率を測定した。また、加工誘起マルテンサイト相



図1 引張加工試料の概観 (SUS304)
白○：測定箇所

*1 共同研究支援部 計測分析室 *2 共同研究支援部 計測分析室 (現あいちシンクロトロン光センター)
*3 産業技術センター 金属材料室 *4 産業技術センター 化学材料室

表1 ステンレス鋼の化学組成分析結果

材種	組成(wt%)									Ms(°C)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	
304	0.05	0.67	1.2	0.038	0.007	8.0	18.2	0.29	0.63	-60
304L	0.01	0.66	1.4	0.034	0.002	10.0	18.3	0.21	0.31	-70
316	0.04	0.59	0.91	0.034	0.001	10.1	16.9	2.1	0.30	-161
316L	0.01	0.62	1.2	0.033	0.001	12.0	17.5	2.0	0.28	-199

の分布や引張加工による金属組織の変化を調べるために、引張破断試料の縦断面について SEM-EBSD により結晶相の分布を調べた。

3. 結果と考察

用いた材料の化学組成分析結果を表1に示す。Ni は SUS304 が最も少なく、SUS304L と SUS316 が同程度、SUS316L が最も多かった。Cr は、SUS316 がやや少なかった。Mo は、SUS304、SUS304L に比べて SUS316、SUS316L が一桁多かった。オーステナイト系ステンレス鋼では、Ni、Cr などの合金元素量がそれほど多くないとマルテンサイトが生成することが知られており¹⁾、マルテンサイト変態開始温度 (Ms 点) と合金元素量 (質量%) の関係として次式が提案されている²⁾。

$$Ms(°C) = 502 - 810(C) - 1230(N) - 13(Mn) - 30(Ni) - 12(Cr) - 54(Cu) - 46(Mo)$$

同式により算出した Ms 点は (表1の右列)、SUS304 が最も高く、SUS316L が最も低かった。Ms 点が高いほどマルテンサイト変態が起きやすいことから、今回の材料では SUS304 が最もマルテンサイト変態が起きやすいことが推測される。

次に、引張加工試験片の代表的なシンクロトロン光及び汎用装置による X 線回折測定例として、SUS304 の結果を図2に示す。シンクロトロン光 (BL8S1) では、バックグラウンドのノイズが極めて小さく、回折ピークが明瞭に得られた。伸び0%の試料では、bcc の小さな回折ピーク (▼印) が回折角 39° (110 面)、71° (211 面) 付近にみられた。これは、SUS304 の板材の製造過程で、圧延等によりマルテンサイト相がわずかながら加工誘起されたことを示唆するものである。また、伸び24%、47%、79% (破断) と引張加工が強くなるにつれて、回折角 39° (110 面)、56° (200 面)、71° (211 面) 付近の bcc の回折ピークが高くなった。これは、引張加工によって誘起されたマルテンサイト相が多くなったことを定性的に示している。さらに、回折角 39° (110 面) 付近の bcc の回折ピークの左隣には、回折角 37° (111 面) 付近に母相であるオーステナイト相の回折ピーク (●印)

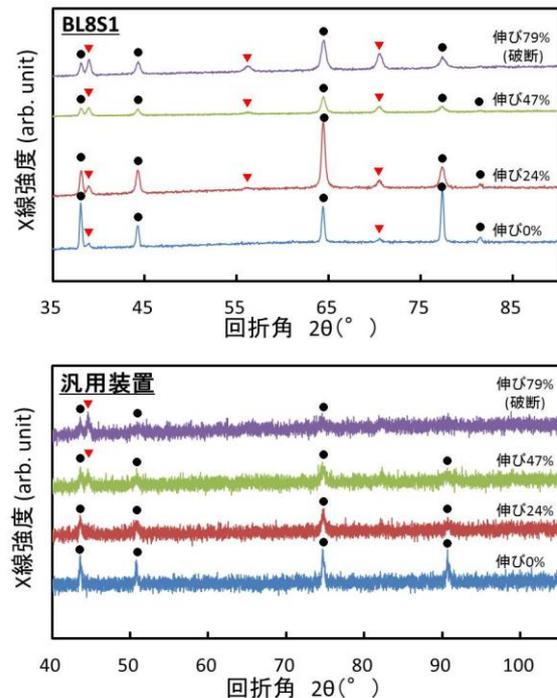


図2 SUS304 の X 線回折測定結果

がみられるが、これら隣接する2つの回折ピークが明瞭に分離された。

汎用装置で得られた回折パターンは、バックグラウンドのノイズが大きく、回折ピークも不明瞭で十分な強度が得られなかった。回折角 45° (110 面) 付近の bcc の小さな回折ピークは、伸び0%、24%の試料では確認できなかった。また、回折角 65° (200 面)、83° (211 面) 付近の bcc の回折ピークはいずれの試料でも確認できなかった。これは、マルテンサイト相が汎用装置では検出できない程度だったと推察される。さらに、回折角 45° (110 面) 付近の bcc の回折ピークの左隣には、回折角 43° (111 面) 付近に母相であるオーステナイト相の回折ピーク (●印) がみられるが、これら隣接する2つのピークは、何とか分離できたという程度であった。

従って、シンクロトロン光 (BL8S1) を用いた X 線回折測定では、加工誘起されたマルテンサイト相が汎用装置よりも微量まで検出でき、隣接するピークも明瞭に分離できた。

BL8S1 で得られた回折パターンから、WPPF (Whole Powder Pattern Fitting) 法により試料の配向を考慮してマルテンサイト相の割合を算出した (図 3)。SUS304 では、伸びの増加とともにマルテンサイト相の割合が増えたが、SUS304L、SUS316 では伸び 40% 付近までマルテンサイト相の割合は変化せず、伸び約 70% (破断時) に大きくなった。SUS316L では、伸びが増えてもマルテンサイト相の割合はほとんど変化しなかった。従って、今回の試験の範囲では、加工誘起マルテンサイト相が SUS304 で生じやすく、SUS304L と SUS316 が同等、SUS316L で生じにくいといえ、Ms 点から推察された傾向と概ね一致するものである。

次に、低透磁率計により測定した比透磁率を図 4 に示す。SUS304 では、伸びの増加とともに比透磁率が大き

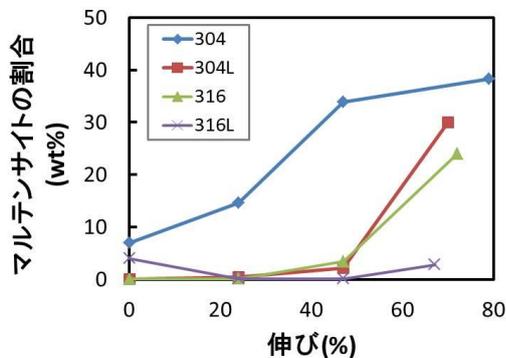


図 3 マルテンサイト相の割合

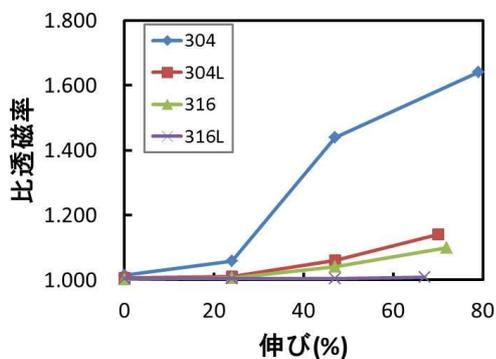


図 4 比透磁率

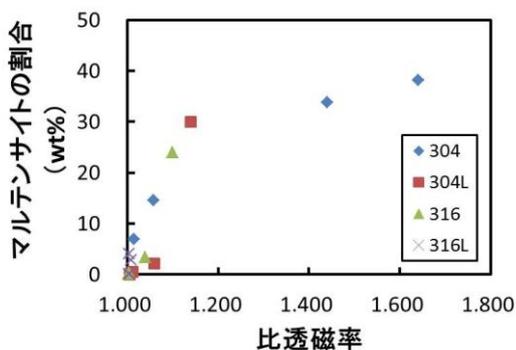


図 5 比透磁率とマルテンサイトの割合の関係

くなり、特に伸び 20~40% 程度の間での増加が顕著であった。SUS304L と SUS316 では伸びとともに比透磁率が大きくなったが、その増加率は SUS304 に比べて小さかった。SUS316L では、伸びが増加しても比透磁率はほとんど変化しなかった。このような傾向は、マルテンサイト相の割合 (図 3) と一致するものである。

そこで、比透磁率とマルテンサイト相の割合の関係を調べると (図 5)、比透磁率が 1.2 程度までは急激な線形関係、それ以降は緩やかな線形関係が見られ、材種に依らない相関が得られた。これは、ステンレス鋼の磁化と加工誘起されたマルテンサイト相の割合を直接的に関連付ける結果である。比透磁率が 1.2 程度に変曲点がある理由については今後の検討課題である。

加工による磁化と金属組織の関連を調べるために、破断試料において最も磁性が大きかった SUS304 (伸び 79%) と最も磁性が小さかった SUS316L (伸び 67%) について、破断部近傍の縦断面の SEM-EBSD 測定を行った結果を図 6、7 に示す。図 6 (a)、図 7 (a) は、SEM による反射電子像であるが、どちらも引張方向に結晶粒が扁平になった様子が分かる。図 6 (b)、図 7 (b) は、SEM-EBSD から得られたバンドコントラストであるが、引張加工によって結晶粒内に無数のすべり線 (黒い筋) が入り、微細化したことがみてとれる。図 6 (c)、図 7 (c) は、結晶相の分布を示すもので、白が加工誘起されたマルテンサイト相 (bcc)、灰が元々のオーステナイト相 (fcc)、黒が結晶相の判定できなかった相である。引張破断した試料であるため、個々の結晶粒が大きな変形を受けて微細化し、強いひずみが残ったと想定され、判定できない結晶粒があった。SUS304 では (図 6 (c))、微細なマルテンサイト相 (白) が引張方向にいくつかの直線上にみられ、一部は元々のオーステナイト相 (灰) の結晶粒と同程度の大きさに成長したことが分かる。このように微細なマルテンサイト相が連続的に加工誘起され、成長したことが SUS304 における大きな磁性の原因となったと推察される。SUS316L では (図 7 (c))、マルテンサイト相 (白) がほとんどみられず、比透磁率が小さかったことと一致する。SUS316L では、SUS304 に比べて Ni、Mo の合金量が多く、これらがマルテンサイト生成を抑制したものと推察されるが、その詳細なメカニズムはよく分かっておらず、今後の検討課題である。

4. 結び

オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304、SUS304L、SUS316、SUS316L) について、引張加工を行い、加工誘起マルテンサイト相をシンクロトロン光 X 線回折測定により評価した。汎用機の X 線回折測定に比べて、微量

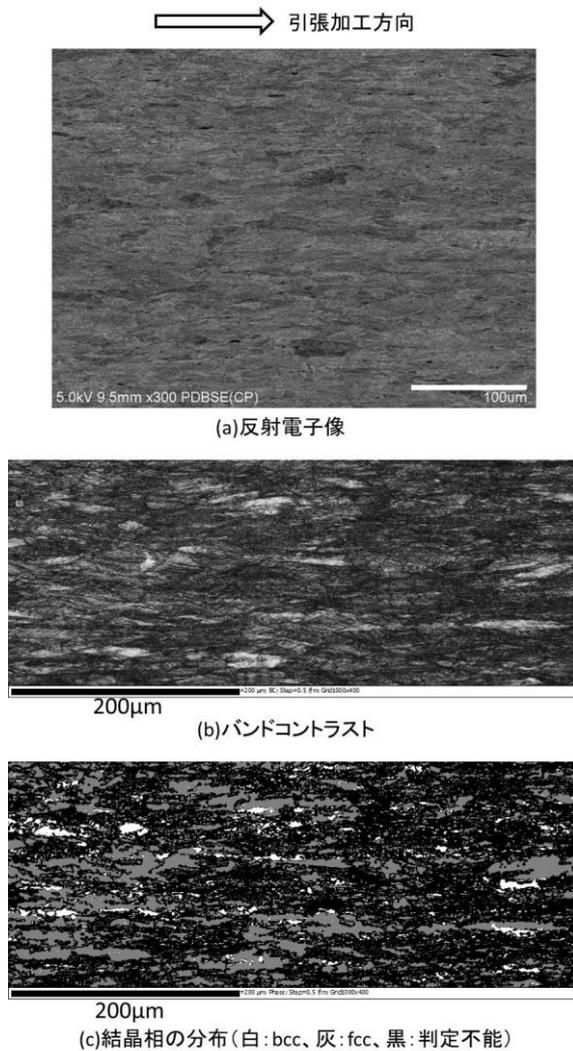


図6 SUS304の伸び79%(破断)試料断面の結晶方位解析(SEM-EBSD)結果

なマルテンサイト相の回折パターンを明瞭に測定でき、微量な結晶相の同定にはシンクロトロン光が有効であることが分かった。

X線回折測定結果から算出したマルテンサイト相の割合は、SUS304が最も多く、SUS316Lが少なかった。また、加工度が高くなるにつれてマルテンサイト相の割合が増える傾向は、SUS304で特に顕著であった。さらに、マルテンサイト相の割合と比透磁率との間には、材種に依らない相関関係が認められ、マルテンサイト相の割合と磁性の関係を関連付けることができた。

また、結晶方位解析(SEM-EBSD)の結果から、最も磁性が大きかったSUS304の破断試料では、マルテンサイト相が直線的に生じ、一部は大きく成長したことが分かった。

謝辞

本研究実施にあたり、オーステナイト系ステンレス鋼

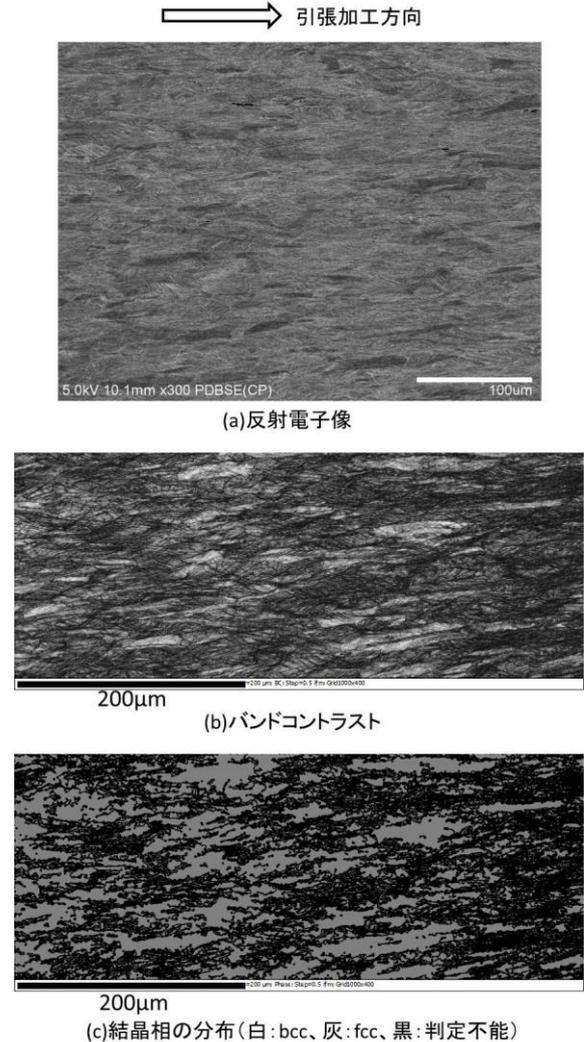


図7 SUS316Lの伸び67%(破断)試料断面の結晶方位解析(SEM-EBSD)結果

の板材を(株)ノリタケカンパニーリミテド流体テクノロジー部化工グループから提供していただいた。ここに謝意を表す。

また、本研究のシンクロトロン光X線回折実験は、公益財団法人科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターのBL8S1で行った(実験番号:201503069, 201505070, 201506081)。実施にあたりご尽力いただいた吉村倫拓様、酒井久資様、山本健一郎様、野崎彰子様、東博純様に謝意を表す。

文献

- 1) 牧 正志: 鉄鋼の組織制御 その原理と方法, P82 (2015), 内田老鶴圃
- 2) 細井祐三: ステンレス鋼の科学と最新技術—ステンレス鋼100年の歩み—, P179 (2011), ステンレス協会