

# マルテンサイト系ステンレス鋼の延性に及ぼす 残留オーステナイト相の影響

## Effect of Retained Austenite Phase on Ductility of Martensitic Stainless Steel

平川直樹\*  
Naoki HIRAKAWA

坪井耕一  
Kohichi TSUBOI

吉村祐太  
Yuta YOSHIMURA

石丸詠一郎  
Eiichiro ISHIMARU

### 抄 録

マルテンサイト系ステンレス鋼の加工性を向上するため、残留オーステナイト相の TRIP (Transformation Induced Plasticity) 効果の活用を検討した。マルテンサイト系ステンレス鋼に Quenching & Partitioning 法を適用することで約 30% のオーステナイト相と残部がマルテンサイト相からなる複合組織を得た。Quenching 材と Partitioning 材の機械的性質と残留オーステナイト相の安定度を調査し、Partitioning 処理で残留オーステナイト相の安定度が高まり、それにとまなう TRIP 効果によって引張強さと延性のバランスが大きく向上することを確認した。

### Abstract

In order to improve the processability of martensitic stainless steel, utilization of the transformation induced plasticity (TRIP) effect of the retained austenite phase was examined. A complex structure where about 30% is the austenite phase and the rest is the martensitic phase, could be acquired by applying a quenching and partitioning method to martensitic stainless steel. The mechanical properties of the quenching material and partitioning material, and stability of the retained austenite phase, were examined. The balance between the tensile strength and ductility improved greatly because the partitioning process along with the accompanying TRIP effect increases stability of the retained austenite phase.

## 1. 緒 言

マルテンサイト系ステンレス鋼は、高強度かつ耐摩耗性に優れる特徴から比較的マイルドな腐食環境下において機械部品などに適用されている。しかし、構造部材としては十分な靱性や加工性を有しているとは言えない。マルテンサイト系ステンレス鋼の諸特性は熱処理によって調整可能だが、従来の熱処理手法では強度と延性という相反する特性を両立することは困難であった。

一方、強度を損なうことなく加工性を向上する手段として残留オーステナイト ( $\gamma$ ) 相の TRIP (Transformation Induced Plasticity) 効果を活用した研究が精力的に進められてきた<sup>1-3)</sup>。 $\gamma$ 相を残留させる手段の1つとして Quenching & Partitioning (以下、Q&P) 法<sup>4,5)</sup>がある。Q&P法とは Ms 点と Mf 点の中間温度で焼入れを停止して部分的にマルテンサイト変態させた後、400~500℃に再加熱して短時間保持することでマルテンサイト (M) 母相中の過飽和固溶炭素

(C) を未変態  $\gamma$  相に拡散させる熱処理のことを言う。これにより未変態  $\gamma$  相の Ms 点が室温以下に低下して安定化することで室温において  $\gamma$  相が残留する。しかし、マルテンサイト変態を一定温度で中断した後に続けて未変態  $\gamma$  相に C を濃化させる連続焼鈍が必要になること、また残留  $\gamma$  相の体積率は焼入れ温度および再加熱後の保持温度と時間に依存することから、連続焼鈍プロセスでの安定製造は容易ではない。このような特徴と課題を有する Q&P 法について、加工性改善を目的としてステンレス鋼に適用された事例や機械的性質への影響を調査した報告例は少ない。

本報では Q&P 法によるマルテンサイト系ステンレス鋼の加工性向上を図るとともに、機械的性質に及ぼす残留  $\gamma$  相の加工安定度の影響を検討した結果を報告する。

## 2. 金属組織制御の考え方と目標特性

図1に本報における Q&P 法の模式図を示す。焼入れ処理によって M 相中に  $\gamma$  相を微細分散させた後、分配処理

\* 日鉄ステンレス(株) 研究センター 薄板・自動車材料研究部 主幹研究員 山口県周南市野村南町 4976 〒746-8666

で M 相に過飽和固溶した C が  $\gamma$  相に拡散することで最終的に焼戻し M 相と残留  $\gamma$  相の複合組織とする。なお、本報ではステンレス鋼への Q&P 法適用に加えて連続焼鈍に起因する製造安定性の課題改善を合わせて検討すべく、焼入れ処理と C の分配処理の分割を以下内容に従い試みた。焼入れ後の組織を想定する上で図 2 に示すシェフラーの組織図<sup>9)</sup>を参考にした。シェフラーの組織図は合金元素の効果を Ni と Cr の効果に換算して溶接金属部組織との関係を示したものであり、本検討鋼の組織を設計する上で 1 つの指針とした。検討鋼の成分は M 相と  $\gamma$  相の二相域に Ni 当量と Cr 当量を調整し、かつ焼入れ時の M 変態量に影響を及ぼす Ms 点<sup>7)</sup>を調整して焼入れ後に組織全体が M 単相とならないように Ms 点を 100℃以下とした。ただし、シェフラーの式では Ni 当量や Ms 点に大きな影響を与える N を考慮していない。そのため、合金設計では Ni 当量として Delong<sup>8)</sup>により求められた N の効果を反映させた Ni 当量の式<sup>9)</sup>を用いた。

検討鋼の目標特性は引張強さと延性のバランス向上を指針とし、引張強さが 1200MPa 以上、延性が 20%以上を目標とした。マルテンサイト系ステンレス鋼である SUS410 並の強度に加えて SUS304 など準安定オーステナイト系ステンレス鋼の調質圧延材と同等な延性を確保することを目的に上記数値設定とした。特性の達成に向けて、過去知

見<sup>10)</sup>を参考に C+N の添加量が 0.15%以上かつ約 30%の  $\gamma$  相と残部が M 相からなる複合組織を目標組織とした。

### 3. 実験方法

表 1 に化学成分を示す。シェフラーの組織図上で M 相と  $\gamma$  相の二相域になるように (1) 式 Cr 当量と (2) 式 Ni 当量を調整し、かつ室温で  $\gamma$  相が約 30%残存するように (3) 式 Ms 点を約 90℃に成分設計した。真空溶解炉で溶製したインゴットを 1230℃で 2h 保持後、リバース式熱間圧延機により板厚 4mm の熱間圧延板とした。その後、熱間圧延板焼鈍と冷間圧延によって板厚を 1.0mm とした。この冷間圧延板を 1050℃で焼鈍後に水冷銅板で急冷することで焼入れ材を作製した後、500℃で分配処理を施すことで分配処理材を作製した。

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = Ni + 30(C+N) + 0.5Mn \quad (2)$$

$$Ms (\text{°C}) = \{3000[0.068 - (C+N)] + 50(0.47 - Si) + 60(1.33 - Mn) + 110(8.9 - Ni - Cu) + 75(14.6 - Cr - Mo) - 32\} \times (5/9) \quad (3)$$

機械的性質は、JIS Z 2201 に規定される JIS13B 号試験片 (L 方向) を用いてひずみ速度  $2.1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$  で一軸引張試験を実施して得た応力-ひずみ曲線をもとに評価した。また、ひずみ速度の変化は加工発熱に影響して TRIP 効果作用が変動することからひずみ速度は一定とした。

$\gamma$  相量は、振動試料型磁力計を用いて求めた実測モーメント  $m$  と試料重量  $W$  を (4) 式に代入し飽和磁化量  $\sigma$  を求め、(5) 式の回帰式によって合金成分から求まる理論的な飽和磁化量  $\sigma_s$  を計算し、それぞれの値を (6) 式に代入することで試料内に存在する M 相量 ( $V_M$ ) を計算した。得られた M 相量を全体から差し引くことで  $\gamma$  相量を算出した<sup>11,12)</sup>。

$$\sigma = (m/W) \text{ (emu/g)} \quad (4)$$

$$\sigma_s = 214.5 - 3.12(Cr + Mo + 0.5Ni) - 12C - 1.9Mn - 6N - 3P - 7S - 2.6Si - 2.3Cu \text{ (emu/g)} \quad (5)$$

$$V_M (\%) = (\sigma/\sigma_s) \times 100 (\%) \quad (6)$$

ここで、各元素の単位：mass%

結晶方位解析は、鏡面研磨した圧延方向の断面中央を日本電子製 JEOL JSM-7000F を用いて加速電圧：20kV、ステップサイズ：0.2~0.8 $\mu\text{m}$  で測定した電子線後方散乱回折 (EBSD) 像について TSL 社製の OIM システム (OIM analysis) により解析した。

表 1 供試材と比較材 SUS301 の化学成分  
Chemical composition of study steel and comparative material SUS301

	(mass%)								
	C	Si	Mn	Ni	Cr	N	Cr eq.	Ni eq.	Ms (°C)
Study steel	0.09	0.5	2.0	4.2	14.6	0.07	15.7	10.0	87.3
SUS301	0.10	0.7	0.8	6.4	16.5	0.03	-	-	-

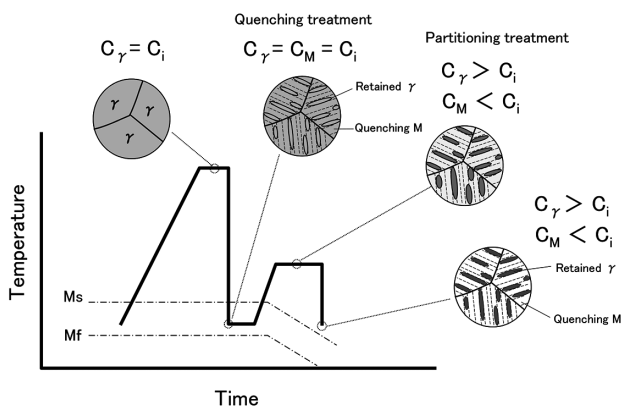


図 1 Quenching & Partitioning 法の模式図  
Schematic of the quenching and partitioning method

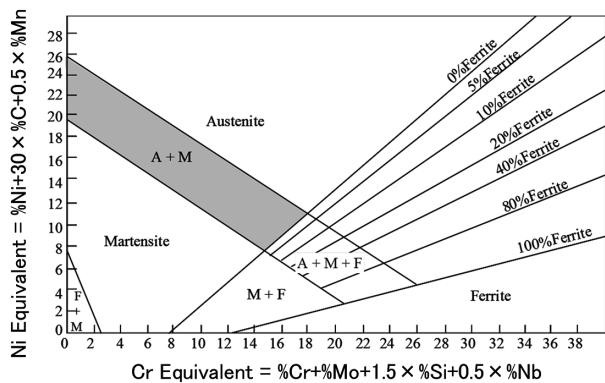


図 2 シェフラーの組織図  
Schaeffler diagram

4. 実験結果

図3にQ&P法により組織制御された金属組織を示す。10 $\mu$ m程度の板状・塊状の $\gamma$ 相がM相中に均一分散し、目標値に近い27%の残留 $\gamma$ 相を含有する複合組織が得られた。図4には、焼入れ材と500 $^{\circ}$ C $\times$ 0~3600sの分配処理を施した分配処理材の0.2%耐力と引張強さ、延性の挙動を示す。0.2%耐力は分配処理にともない約500N/mm<sup>2</sup>上昇し、引張強さは約200N/mm<sup>2</sup>低下する。分配処理時間の経過にともなう変化は小さくほぼ一定の値を示した。延性は分配処理によって大きく増加し、600sで最大値を示した後に低下して3600sでは約14%であった。次に焼入れ材と500 $^{\circ}$ C $\times$ 600s分配処理材の応力-ひずみ曲線を図5に、機械的性質を表2に示す。図中には引張試験前および公称ひずみ5%と15%、ならびに破断時の $\gamma$ 相量を合わせて示す。焼入れ材は降伏後に大きく加工硬化し約12%の破断伸び

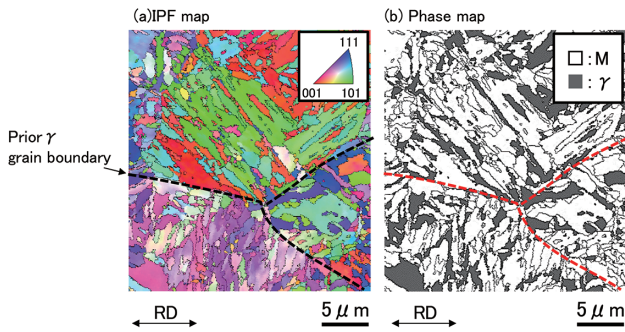


図3 Quenching & Partitioning 法により組織制御された金属組織  
Metallographic structure controlled by quenching and partitioning method

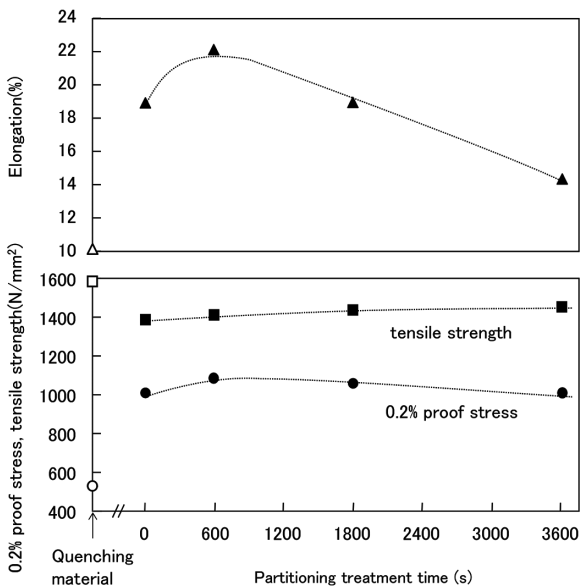


図4 供試材の0.2%耐力と引張強さ、延性に及ぼす500 $^{\circ}$ CにおけるPartitioning処理時間の影響  
Effect of partitioning processing time at 500 $^{\circ}$ C on 0.2% proof stress and tensile strength, ductility of the sample

を示すのに対して、分配処理材は焼入れ材に比べて高い降伏応力を示した後に緩やかに加工硬化し約22%の破断伸びを示した。また、焼入れ材は初期に27%存在する $\gamma$ 相が破断部近傍では全て加工誘起マルテンサイト( $\alpha'$ )変態して0%になるのに対して分配処理材では最終的に11%残留した。これから焼入れ材では加工誘起 $\alpha'$ 変態を起こしやすい、すなわち分配処理によって準安定であった残留 $\gamma$ 相の安定度は高まったことが確認された。分配処理による0.2%耐力の増加は、焼入れM相内の可動転位密度低下とC固溶量の増加にともなう残留 $\gamma$ 相の耐力向上によるものと考えられる。分配処理による引張強さの低下は、焼入れM相の焼戻しに加えて残留 $\gamma$ 相の安定度増加にともなって加工誘起 $\alpha'$ 変態量が低下したためと推察される。

5. 考察/残留 $\gamma$ 相の加工安定度

分配処理により引張強さと延性のバランスが向上することを確認したが、これは従来明らかにされている通りM相から $\gamma$ 相にCが拡散することで $\gamma$ 相の安定度<sup>13)</sup>が増加してTRIP効果の作用に変化をもたらしたためと推察する。ここでは分配処理による残留 $\gamma$ 相の加工安定度の変化について、500 $^{\circ}$ C $\times$ 600s材を用いて(7)式に示すMd<sub>30</sub><sup>14)</sup>の観点から定量的に考察する。Md<sub>30</sub>とは真ひずみを0.3付与した際に5割の $\gamma$ 相が加工誘起 $\alpha'$ 相に変態する温度を示すもので、Md<sub>30</sub>が低いほど安定度が高く加工誘起 $\alpha'$ 変態しにくいことを表す。ここで、検討鋼の全伸びは約20%であるために真ひずみ0.3(公称ひずみ35%相当)の付与が必要なMd<sub>30</sub>を実測することはできない。そこで真ひずみ0.15において

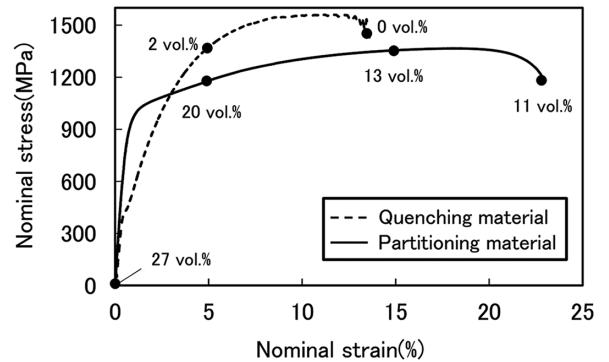


図5 Quenching材と500 $^{\circ}$ C $\times$ 600sのPartitioning材の応力-ひずみ曲線  
Stress-strain curve of quenching material and partitioning material at 500 $^{\circ}$ C $\times$ 600 seconds

表2 Quenching材とPartitioning材の機械的性質  
Mechanical properties of quenching material and partitioning material

	0.2%PS (N/mm <sup>2</sup> )	TS (N/mm <sup>2</sup> )	El (%)	Hardness (Hv30)
Quenching material	423	1532	12	407
Partitioning material	895	1336	22	386

加工誘起  $\alpha'$  相が 50% となる温度として  $Md_{15}$  を定義し、かつ  $Md_{15}$  と  $Md_{30}$  の温度差が検討鋼と SUS301 で同等であると仮定して以下の関係式 (8) に実測した  $Md_{15}$  (検討鋼) と  $Md_{15}$  (SUS301)、ならびに  $Md_{30}$  (SUS301) を導入することで検討鋼の  $Md_{30}$  と C 量を求めた。なお、C と同じく侵入型かつ  $\gamma$  安定化元素である窒素 (N) について、分配処理で拡散しない仮定のもと考察する。これは分配処理前後の C, N の濃度分布を電子線マイクロアナライザ (EPMA) で確認したところ、C に対して N の  $\gamma$  相への濃化が認められなかったためである。ただし、N が無拡散であるとは考え難いことから別途調査が必要である。

$$Md_{30} = 551 - 462(C+N) - 9.2 - 8.1Mn - 13.7Cr - 29(Ni+Cu) - 18.2Mo \quad (7)$$

$$Md_{30}(\text{検討鋼}) - Md_{15}(\text{検討鋼}) = Md_{30}(\text{SUS301}) - Md_{15}(\text{SUS301}) \quad (8)$$

図 6 に種々温度における引張試験と加工誘起  $\alpha'$  相の生成量から求めた検討鋼と SUS301 の  $Md_{15}$  および  $Md_{30}$  を示す。SUS301 の  $Md_{15}$  は 7°C、 $Md_{30}$  は 42°C、検討鋼の  $Md_{15}$  は 30°C であった。これらを式 (7)、(8) に導入して求めた検討鋼の  $Md_{30}$  は 63°C、C 量は 0.22% であった。焼入れ材では添加 C (0.09%) が均一固溶している前提とすれば、分配処理によって M 相から  $\gamma$  相に C が 0.13% 拡散して  $\gamma$  相中の C 濃度が 0.22% になり、 $\gamma$  相の  $Md_{30}$  が約 125°C から 63°C に低下したと推察される。分配処理後の  $Md_{30}$  は SUS301 の値に比較的近いことから、分配処理によって焼戻し M

相内に安定度が SUS301 に近い 27% の準安定  $\gamma$  相が均一分散した複合組織となったと言える。以上より、分配処理によって残留  $\gamma$  相の安定度が SUS301 に近い安定度に変化したことで TRIP 効果が作用して延性が向上したものと考えられる。

## 6. 結 言

マルテンサイト系ステンレス鋼の強度 - 延性バランスに及ぼす残留  $\gamma$  相の影響を検討した。残留  $\gamma$  相を得る手段として Q&P 法を活用するとともに、従来は連続焼鈍プロセスで実施していた焼入れ処理と分配処理を分割することを試みた。その結果、以下の知見を得た。

- (1) Ms 点を 90°C にすることで焼入れ組織は約 30% の  $\gamma$  相と残部が M 相からなる複合組織が得られた。
- (2) 焼入れ材は引張強さ約 1500MPa で延性 12% を示すのに対して、500°C × 600s の分配処理後は引張強さ約 1400MPa で延性 22% を示し、強度 - 延性バランスが向上した。
- (3) 500°C × 600s の分配処理によって  $Md_{30}$  は約 65°C 低下し、M 相から  $\gamma$  相への C 拡散量は 0.13% と見積もった。分配処理後の残留  $\gamma$  相の  $Md_{30}$  は延性に優れた準安定オーステナイト系ステンレス鋼の SUS301 に近い値を示すことから、分配処理にともなう延性向上は残留  $\gamma$  相の TRIP 効果によるものと推察した。
- (4) 焼入れ処理と分配処理を分割可能であり、各工程に適した条件で通板することで製造安定性の改善が期待される。

## 参照文献

- 1) Matsumura, O., Sakurama, Y.: Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 27, 570 (1987)
- 2) Sugimoto, K., Iida, T.: ISIJ Int. 40, 902 (2000)
- 3) Song, S., Sugimoto, K., Kobayashi, M.: 鉄と鋼. 86, 563 (2000)
- 4) Moor, E.D., Lacroix, S., Clarke, A.J., Penning, J., Speer, J.G.: Metall. Mater. Trans. A, 39, 2586 (2008)
- 5) Speer, J.G., Matlock, D.K.: Acta Mater. 51, 2611 (2003)
- 6) Schaeffler, A.L.: Metal Prog. 56, 680 (1949)
- 7) Eichelman, G.H., Full, F.C.: Trans. Am. Soc. Met. 45, 77 (1953)
- 8) Delong, W.T.: Metal Prog. 77, 98 (1960)
- 9) ステンレス鋼便覧. 第 3 版. p.114
- 10) 磯崎誠一, 富村宏紀: 日新製鋼技報. (87), 37 (2006)
- 11) 星野和夫, 伊藤建次郎, 小松歳弘: 日新製鋼技報. (29), 26 (1973)
- 12) 田中照夫, 星野和夫: 日新製鋼技報. (52), 36 (1985)
- 13) 杉本公一, 菊池陵: 鉄と鋼. 89, 1065 (2003)
- 14) 野原清彦, 小野寛: 鉄と鋼. 63, 772 (1977)

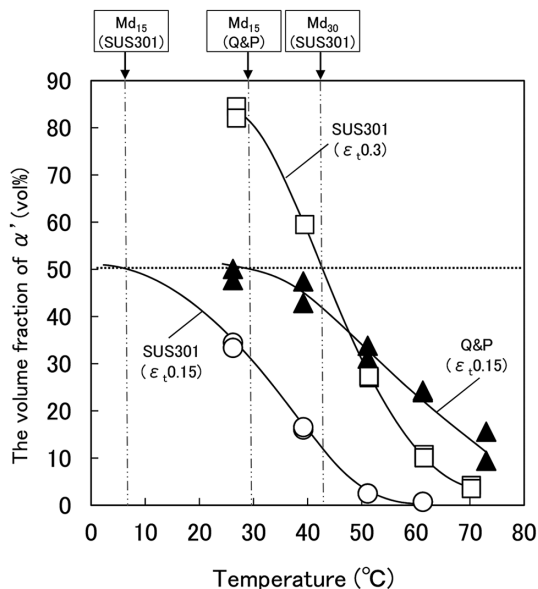


図 6 真ひずみ 0.15, 0.30 を付与した際の加工誘起マルテンサイト量に及ぼす引張試験温度の影響  
Effect of tensile test temperature on strain-induced martensite quantity when a true strain of 0.15 and 0.30 was added



平川直樹 Naoki HIRAKAWA  
日鉄ステンレス(株)  
研究センター 薄板・自動車材料研究部  
主幹研究員  
山口県周南市野村南町4976 〒746-8666



吉村祐太 Yuta YOSHIMURA  
日鉄ステンレス(株)  
研究センター 薄板・自動車材料研究部  
研究員



坪井耕一 Kohichi TSUBOI  
日本製鉄(株)  
技術開発本部 鉄鋼研究所  
材料信頼性研究部 主幹研究員 工博



石丸詠一郎 Eiichiro ISHIMARU  
日鉄ステンレス(株)  
研究センター 薄板・自動車材料研究部  
部長 上席主幹研究員 工博