

技術論文

# 高機能ばね用ステンレス鋼線材のばね特性に及ぼす金属組織の影響

## Effect of the Microstructure on the Spring Properties of Stainless Steel Rod for High Performance Spring

山先祥太\*  
Shota YAMASAKI

高野光司  
Kohji TAKANO

東城雅之  
Masayuki TOHJO

坂井浩樹  
Hiroki SAKAI

天藤雅之  
Masayuki TENDO

石川利浩  
Toshihiro ISHIKAWA

### 抄 録

ステンレスばねの軽量化に寄与する強度や弾性係数、精密な復元力に寄与する応力緩和特性の高機能化のために、精密ばね特性評価技術を開発し、高機能ばね用ステンレス鋼線材のばね特性に及ぼす金属組織の影響を検討した。ステンレスばねは合金設計と製造工程の組合せによって、高強度を特徴とするC、N添加された準安定γ系や応力緩和特性を特徴とするAl、Mo添加された析出硬化型準安定γ系、高剛性率や耐食性を特徴とする2相系などがある。また、応力緩和特性の更なる向上に時効熱処理などの製造工程適正化が有効である。これらの鋼や製造工程と、γ安定度やC、Nの活用、ナノクラスター、可動転位などの金属組織との関係を報告した。

### Abstract

The evaluation technology of precision spring properties was developed in order to further improve the strength and elastic coefficient that contribute to weight reduction of stainless springs, and stress relaxation properties that contribute to precise restoring force. And then, the influence of microstructures on spring properties of stainless steel wire for high-performance springs was investigated. In the case of stainless steel springs, the combination of alloy design and manufacturing process creates characteristic materials, for example, metastable austenitic stainless steel added C, N, which features high strength, and precipitation-hardening type metastable austenitic stainless steel added Al, Mo, which features stress relaxation resistance, and then duplex stainless steel featuring high rigidity modulus and corrosion resistance. In addition, it is effective to optimize the manufacturing process such as saging conditions for further improving the stress relaxation properties. The relationship between these steels and their manufacturing processes and microstructures such as the austenite stability and C, N, nanoclusters, mobile dislocations was discussed.

## 1. 緒 言

ステンレス鋼は全世界で約5000万t/年、国内で約300万t/年生産される。国内のステンレス棒線材はその内の約10%弱の約30万t/年であり、その用途は硬質用や冷間圧造用や快削用、溶接用などである<sup>1)</sup>。硬質用途に分類されるステンレスばねは主に圧縮コイルばねとして家庭用電化製品や自動車、精密機器、医療機器などの幅広い用途で使用されている<sup>2)</sup>。

図1に代表的なステンレスばねの製造工程を示す。ステンレスばねは熱間圧延されたステンレス鋼線材を伸線メーカーで固溶化熱処理や伸線加工などを施し、ばねメーカー

でコイルングや時効熱処理、セッチングなどを経て製造される。ばね用ステンレス鋼線では、JIS G 4314<sup>3)</sup>に規定されるSUS304とSUS302、SUS304N1、SUS316、SUS631J1の5鋼種があり、特性などに応じて各種環境で使用される。ばねに要求される機械的性質として強度やへたり特性(応力緩和特性)、疲労特性、弾性係数などがある<sup>4)</sup>。ステンレ

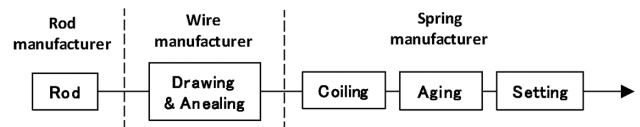


図1 代表的なステンレスばねの製造工程  
Typical process of stainless steel springs

\* 日鉄ステンレス(株) 研究センター 厚板・棒線材料研究部 主幹研究員 山口県光市大字島田3434 〒743-8550

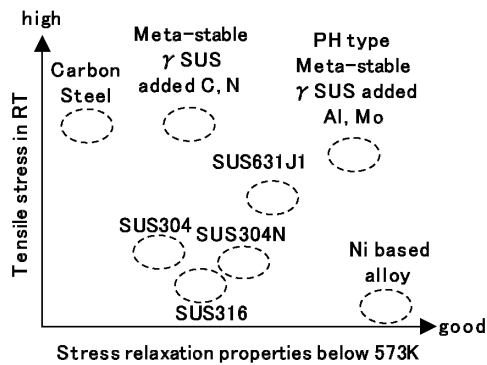


図2 ばね用ステンレス鋼線の強度と応力緩和特性の模式図  
Schematic map of strength and stress relaxation properties of SUS wires for spring

スばねの要求特性は耐食性をベースとし、最終製品の軽量化に寄与する強度や弾性係数、温間環境下での精密な復元力に寄与する温間へたり特性が主な特性である。図2にはばね用ステンレス鋼線の強度と応力緩和特性の模式図を示す。準安定オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304は伸線加工によって加工誘起マルテンサイトへ変態し、加工硬化することで優れた強度と温間へたり特性を示し、幅広い用途に使用される。SUS631J1は析出硬化型準安定オーステナイト系ステンレス鋼に分類され、伸線加工による加工誘起マルテンサイトへの変態と時効熱処理によってNiAl金属間化合物が生成し<sup>9)</sup>、汎用ステンレス鋼線で最も弾性係数が高く、優れた温間へたり性を示すため、自動車エンジン関係のばねなどに使用される。しかし、近年の高強度、高弾性係数、温間へたり特性の高度化に対しSUS304やSUS631J1などの汎用ステンレス鋼線での対応は必ずしも容易でない。これらの機械的性質は合金組成や各製造工程(伸線、時効熱処理、セッチングなど)の組合せによって制御される金属組織(ナノクラスター、可動転位など)に大きく依存し、これらの組織制御が特性向上に重要と考えられる。また、温間へたり特性などのばね特性は通常コイルばねを用いて評価されるが、鋼線ままで精密なばね特性を評価することで各環境下への適正な材料や工程の迅速な提案につながると考える。

日鉄ステンレス(株)は鋼材成分設計や製造工程最適化による金属組織制御と精密ばね特性評価技術を活用し、高機能ばね用ステンレス鋼線材の研究開発、ソリューション技術の提案を推進している。今回、これらの高機能ばね用ステンレス鋼線材のばね特性に及ぼす金属組織の影響について報告する。

## 2. 鋼線捻り試験による精密ばね特性評価技術

### 2.1 圧縮コイルばねの温間へたり特性の評価方法

圧縮コイルばねの温間へたり特性の評価方法は日本ばね工業会のJSMA SD010“圧縮コイルばね耐熱性試験方法”に規定される<sup>6)</sup>。コイルばねを任意高さ $L$ まで圧縮させ

グで締め付け、熱処理炉にて所定の温度 $T$ と時間 $t$ で保定し、熱処理前後の任意高さ $L$ における荷重損失 $\Delta F$ (N)を測定し、式(1)の残留せん断ひずみ $\gamma$ (%)を用いて評価される。

$$\gamma = \frac{\Delta\tau}{G} = \frac{8D\Delta F}{\pi D^3 G} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $\Delta\tau$ :せん断応力損失(N/mm<sup>2</sup>)、 $D$ :コイル径(mm)、 $d$ :材料の直径(mm)、 $G$ :剛性率(N/mm<sup>2</sup>)である。

当該試験はひずみ一定下での応力緩和を評価する応力緩和試験であり、温間での応力緩和試験によって温間へたり特性を評価できると考えられる。また、圧縮コイルばねの鋼線横断面内の応力は主として捻りであるため、鋼線の捻り応力緩和試験によって圧縮コイルばねのへたり特性をシミュレートできると考える。

### 2.2 鋼線捻り試験機の概要

鋼線捻り試験機は鋼線に捻り応力を付与することで圧縮コイルばねの応力状態を模擬できる。図3に鋼線捻り試験機の外観を示す<sup>8)</sup>。チャッキングされた鋼線を試験機へカップリングさせ、エンコーダ付きのサーボモーターによって片側のカップリングを回転させ鋼線を捻り、その捻り角度を出力し、他方のカップリングでトルクを検出する。また、試験片を熱風槽で覆うことで温間での試験が可能である。

当該試験機では捻り応力を付与する各種試験が行え、(1)剛性率や捻回値、捻り耐力、捻り強さなどを評価できる捻回試験、(2)捻り角度一定でトルク緩和を評価する捻り応力緩和試験、(3)トルク一定で捻り角度変化を評価する捻りクリープ試験、(4)トルクおよび捻り角度の振幅を任意の周波数と平均トルクおよび平均捻り角度で与え破断回数を評価する捻り疲労試験が行える。

本試験機は高いトルク検出能を有すため、精密な応力緩和やクリープなどを経時変化で捉えることができる。前述の各種鋼材や製造工程を変化させることで鋼線ままでこれらのばね特性への影響の評価が行える。

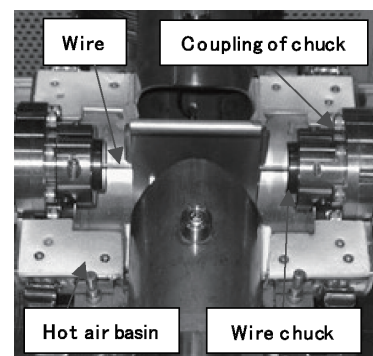


図3 鋼線捻り試験機の外観<sup>8)</sup>  
Appearance of torsion tester for steel wire<sup>8)</sup>

### 2.3 捻り応力緩和試験と従来方法との比較

鋼線捻り試験機での捻り応力緩和特性の妥当性を評価するために圧縮コイルばねの従来知見<sup>9)</sup>と比較評価した。伸線加工 (Red.75%) 後に時効熱処理 (673K×1.8ks) されたφ2.0mmのSUS304鋼線を用いてRT~573Kの捻り応力緩和試験を行った。捻り応力緩和試験では予め各温度の捻回試験でトルク  $T$  (Nm) と捻り角度  $\theta$  (rad) の関係を得て、式 (2) および式 (3) を用いて鋼線最表層のせん断応力  $\tau$  (MPa) とせん断ひずみ  $\gamma$  を演算し<sup>9)</sup>、初期せん断応力  $\tau_0$  が 600 MPa 前後 (550~650 MPa) となるように保持するせん断ひずみ  $\gamma_0$  を選定した。

$$\tau = \frac{4(3T + \theta \frac{dT}{d\theta})}{\pi D^3} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{D\theta}{2L} \quad (3)$$

ここで、 $D$ ：鋼線の線径 (mm)、 $L$ ：チャック間距離 (=150) (mm) である。温間での試験では、熱風槽内の温度均質化のために各試験温度で3.6ks保定した後、所定のせん断ひずみへ保持し、86ksまでのせん断応力  $\tau$  を測定した。応力緩和特性の指標として式 (4) に示す応力緩和率  $SRR$  (Stress Relaxation Ratio) を用いた。

$$SRR = (1 - \frac{\tau}{\tau_0}) \times 100 \quad (4)$$

図4に伸線 (Red.75%) - 時効処理 (673K×1.8ks) されたSUS304鋼線 (φ2.0mm) の応力緩和率に及ぼす試験温度の影響を示す<sup>8)</sup>。298Kの86ks後の応力緩和率は約0.5%となり、試験温度の高温化に伴い応力緩和率は増加する。いずれの試験温度においても試験開始から約10ks以内に試験完了時の半分の応力緩和が進行しており、温間へたり特性には試験初期の可動転位の運動が支配的と考えられる。

捻り応力緩和試験の結果をコイルばねの温間へたり特性と比較するために式 (5) を用いて残留せん断ひずみ  $\gamma$  (%) を算出した。

$$\gamma = \frac{\Delta\tau}{G} = \frac{16\Delta T}{\pi D^3 G} \times 100 \quad (5)$$

ここで、 $G$ ：各試験温度の剛性率 (N/mm<sup>2</sup>)、 $\Delta T$ ：トルク損失 (Nm) である。

図5に鋼線捻り試験および従来コイルばねの残留せん断ひずみを示す<sup>8)</sup>。捻り応力緩和試験で測定された残留せん断ひずみは従来のコイルばねから得られる値と概ね同程度であり、鋼線の捻り応力緩和試験によって圧縮コイルばねのへたり特性がシミュレートできると考えられる。

### 3. 高機能ばね用ステンレス鋼線の強度特性と応力緩和特性に及ぼす影響因子

表1に高機能ばね用線材とばね用汎用鋼種の代表組成を示す。表中の  $Md_{30}$  は30%の真ひずみを付与した際にオーステナイト量の50%が加工誘起マルテンサイトへ変態する温度と定義され、オーステナイトの機械的な安定度の指標

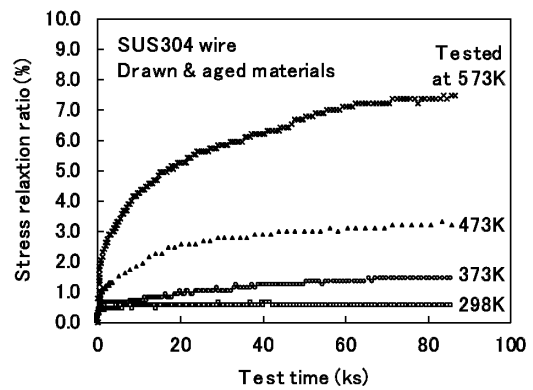


図4 伸線 (Red.75%) - 時効処理 (673K×1.8ks) されたSUS304鋼線 (φ2.0mm) の応力緩和率に及ぼす試験温度の影響<sup>8)</sup>

Effect of test temperature on stress relaxation ratio of SUS304 steel wire (φ2.0 mm) aged at 673 K×1.8 ks after drawing (Red.75%)<sup>8)</sup>

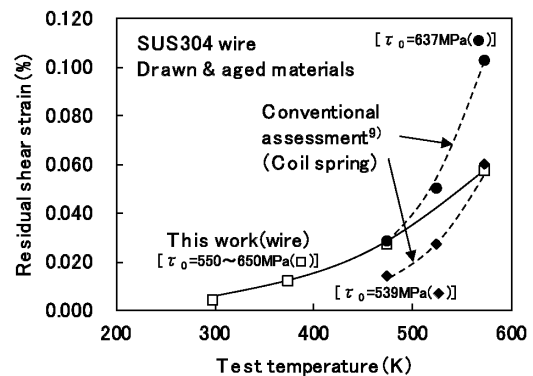


図5 鋼線捻り試験および従来コイルばねの残留せん断ひずみ<sup>8)</sup>

Residual shear strain of torsion test and conventional coil spring test<sup>8)</sup>

として利用され、式 (6) のように成分および結晶粒度  $v$  から一義的に算出される<sup>10)</sup>。

$$Md_{30} = 551 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 29(Ni+Cu) - 18.5Mo - 68N - 1.42(v-8.0) \quad (6)$$

高機能ばね用ステンレス鋼線材として高強度などを特徴とするC, N添加された準安定オーステナイト系ステンレス鋼や耐温間へたり特性などを特徴とするAl, Mo添加された析出硬化型準安定オーステナイト系ステンレス鋼、高剛性率や耐食性などを特徴とする2相ステンレス鋼、非磁性や耐水素脆化特性などを特徴とする安定オーステナイト系ステンレス鋼<sup>11)</sup>がある。これらの成分設計に加え、ステンレスばねで重要とされる温間へたり特性では製造工程 (時効熱処理, セッチングなど) 適正化との組合せで更なる特性向上が期待される。

そこで、本章のトピックスとして、1) 耐応力緩和特性に及ぼす各種製造履歴の影響、2) 耐応力緩和特性に優れた析出硬化型ステンレス鋼線、3) Nを活用した高強度ステンレス鋼線、4) 剛性率に優れた2相ステンレス鋼線を取り上

表 1 高機能ばね用線材とばね用汎用鋼種の代表組成  
Typical composition of rods for high-performance and general grade for springs

(mass%)

		C	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Other	Md <sub>30</sub> (°C)	Features
JIS G 4314	SUS304	0.07	1.2	8.5	18.1	0.2	0.04		-18	-
	SUS316	0.03	1.0	10.0	16.0	2.1	0.05		-55	
	SUS304N	0.04	1.0	8.0	19.5	0.2	0.20		-87	
	SUS302	0.11	0.8	8.0	18.1	0.2	0.06		-32	
	SUS631J1	0.08	0.8	7.6	16.4	0.1	0.02	Al:1.0	37	
Meta-stable $\gamma$ SUS added C, N	Type201	0.06	4.7	4.7	16.8	0.4	0.18		17	High strength
	Type301	0.10	0.7	7.1	17.0	0.3	0.06		15	
PH type Meta-stable $\gamma$ SUS added Al, Mo		0.08	0.8	7.7	13.4	2.0	0.02	Al:1.0	45	High stress relaxation resistance
Duplex type SUS	SUS821L1	0.02	3.2	2.2	20.8	0.3	0.16		26	High rigidity modulus
	SUS329J3L	0.01	1.6	6.1	22.6	3.0	0.16		-136	High corrosion resistance
Stable $\gamma$ SUS added N, Mo	Type304N	0.07	1.8	9.6	18.8	0.8	0.20		-158	Non-magnetic Hydrogen-embrittle- ment-resistance
	SUS316N	0.06	1.1	10.1	17.7	2.1	0.19		-163	

げ、高機能ばね用ステンレス鋼線の強度特性と応力緩和特性に及ぼす影響因子について述べる。

### 3.1 耐応力緩和特性に及ぼす各種製造履歴の影響

ばね用ステンレス鋼線の耐応力緩和特性には合金組成に加え各製造工程の適正化が重要であり、ばね利用加工技術はソリューション提案につながると考える。従来、応力緩和を抑制する方法として時効熱処理や常温～温間域のセッチング処理(変形方向への予ひずみの付与)などが施されているが<sup>12)</sup>、ステンレス鋼の温間域での応力緩和に及ぼす時効熱処理やセッチングの影響に関する報告は少なく、鋼線捻り試験機を活用し汎用ステンレス鋼線を用いて調査した。

伸線加工(Red.75%)された $\phi$ 2.0mmのSUS304鋼線に673, 773Kの時効熱処理(時効時間:1.8ks)を施し、時効熱処理前後の鋼線を用いて473Kの捻り応力緩和試験(保持したせん断ひずみ $\gamma=0.9$ )を行った。

図6に473Kの応力緩和率に及ぼす時効温度の影響を示す<sup>8)</sup>。伸線加工までは、応力緩和率が86ksで約13%となり、応力緩和が促進されるが、673Kの時効によって応力緩和率は伸線加工のままの1/3以下に減少し、773Kの時効によって応力緩和は更に抑制される。時効熱処理の付与や高温化によって可動転位の固着や消失が生じるため、応力緩和は抑制されると考える。

次に応力緩和率に及ぼす常温セッチング応力の影響を調査するために、2.3節と同処理を施したSUS304鋼線を用いて予め鋼線捻り試験機によって応力緩和試験応力や0.3%捻り耐力、捻り強さ前後のせん断応力を鋼線へ付与し、常温セッチング処理を施した。その後、セッチング処理と同じ方向にて473Kの応力緩和試験を行った。

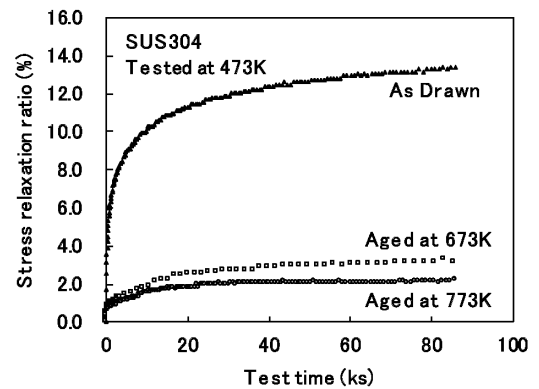


図6 473Kの応力緩和率に及ぼす時効温度の影響<sup>8)</sup>  
Effect of aging temperatures on stress relaxation ratio at 473 K<sup>8)</sup>

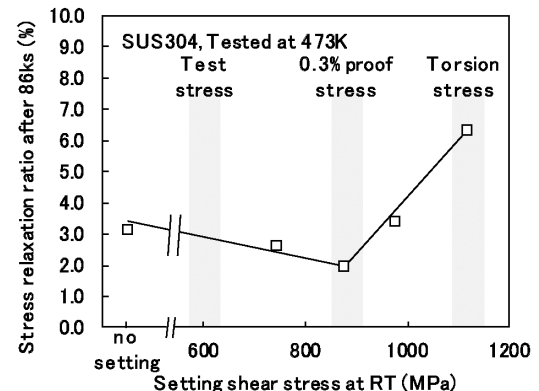


図7 SUS304鋼線の応力緩和率に及ぼす常温セッチング応力の影響<sup>8)</sup>  
Effect of setting stress at RT on stress relaxation ratio of SUS304 wire<sup>8)</sup>

図7にSUS304鋼線の応力緩和率に及ぼす常温セッチング応力の影響を示す<sup>8)</sup>。応力緩和率は0.3%捻り耐力付近の

常温セッチング応力で最も小さくなり、可動転位がセッチングによって固着されると考えられる。ただし、常温セッチング応力が0.3%捻り耐力に比べ大きい場合、応力緩和率はセッチング未処理材に比べ大きくなり、時効熱処理で固着された転位が可動転位化すると考えられ、セッチング応力の選定には注意が必要である。

最後に SUS631J1 は JIS 規格内のばね用ステンレス鋼線で優れた温間へたり特性を示すが、時効熱処理の適正化で可動転位や NiAl クラスター制御によって更なる特性向上が可能である。

伸線加工 (Red.75%) された  $\phi 2.0\text{mm}$  の SUS631J1 鋼線に  $753\text{K} \times 0.2 \sim 605\text{ks}$  の時効熱処理を施し、時効熱処理前後の鋼線を用いて  $473\text{K}$  の捻り応力緩和試験 (保持したせん断ひずみ  $\gamma=0.8$ ) と引張試験を行った。X 線回折によるラインプロファイル解析による転位密度解析を実施した。Cu ターゲット ( $\lambda=0.15405\text{nm}$ ) を用いて (110) と (200), (211), (220), (310), (222) の反射から半価幅 (FWHM) を測定した。得られた半価幅  $\beta$  を以下の modified Williamson-Hall<sup>13)</sup> の式 (7) に代入し、転位密度などのマイクロひずみに関する  $\phi$  を測定した。

$$\Delta K = \alpha + \phi (K\sqrt{C}) + O(K\sqrt{C})^2 \quad (7)$$

ここで  $\Delta K = \beta \cos \theta / \lambda$ ,  $\alpha = 0.9/D$ ,  $K = 2 \sin \theta / \lambda$ ,  $C = C_{h00}(1 - qH^2)$  であり、 $\theta$ : ブラッグ反射角,  $D$ : 結晶子サイズ,  $C_{h00}$  は弾性定数から求められる定数であり、 $q$  値は転位性質を表すパラメーターとされ、 $H^2$  は回折面の指数から  $H^2 = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2k^2}{(h^2 + k^2 + l^2)}$  と表される。式 (7) を展開すると式 (8) が得られ、 $q$  値の算出を行った。

$$\frac{\Delta K^2 - \alpha^2}{K^2} \approx \phi^2 C_{h00} (1 - qH^2) \quad (8)$$

マルテンサイト鋼の 100% 刃状転位の際の  $q$ -value ( $q_e$ ) と 100% らせん転位の際の  $q$ -value ( $q_s$ ) はそれぞれ約 1.2 と 2.8 であり<sup>14)</sup>、式 (9) によってらせん転位分率  $S$  を求めた。

$$S = \frac{q - q_e}{q_s - q_e} \quad (9)$$

図 8 に SUS631J1 の応力緩和率と 0.2% 耐力に及ぼす  $753\text{K}$  時効時間の影響を示す<sup>15)</sup>。0.2% 耐力は 180s で約 450 MPa 硬化し、18ks まで一定であり、その後軟化する。一方、応力緩和率は  $753\text{K}$  の長時間時効によって低下し、605ks で約 0.3% となり、応力緩和が抑制される。長時間時効によって 0.2% 耐力は軟化するが、応力緩和は抑制される。

図 9 に SUS631J1 の  $\phi$ -value と S-value に及ぼす  $753\text{K}$  時効熱処理時間の影響を示す<sup>15)</sup>。 $\phi$  は 18ks まで増加した後、更なる長時間時効によって減少傾向にある。 $\phi$  はマイクロひずみに関係し、転位や固溶元素、整合析出物などのひずみに起因すると考えられる。長時間時効により 0.2% 耐力が低下していることから、長時間時効による  $\phi$  の低下は転位密度の低減に起因すると考えられる。 $S$  は時効前後で概ね 1 であり、今回測定したマイクロひずみが転位由来のみと仮定

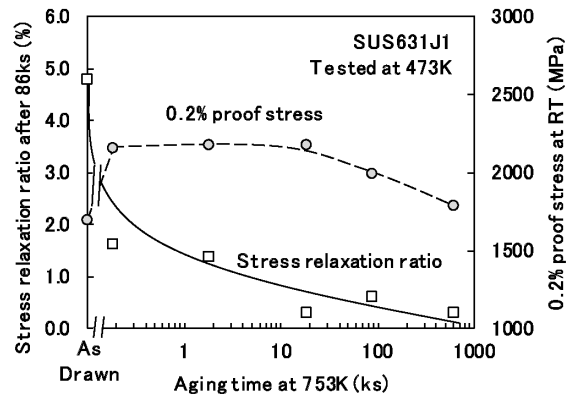


図 8 SUS631J1 の応力緩和率と 0.2%耐力に及ぼす  $753\text{K}$  時効時間の影響<sup>15)</sup>

Effect of aging time at 753 K on SRR and 0.2% yield stress of SUS631J1<sup>15)</sup>

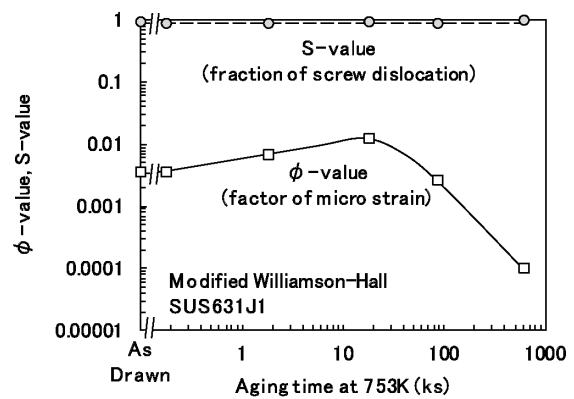


図 9 SUS631J1 の  $\phi$ -value と S-value に及ぼす  $753\text{K}$  時効熱処理時間の影響<sup>15)</sup>

Effect of aging time at 753 K on  $\phi$ -value and S-value of SUS631J1<sup>15)</sup>

すると、 $753\text{K}$  の時効熱処理前後の SUS631J1 の転位性質は主にらせん成分と考えられる。温間での応力緩和はらせん転位の交差すべりによって生じると考え、18ks などの短時間時効では NiAl クラスターが生成し障害物間の距離が時効熱処理前に比べ短いため、らせん転位の交差すべりが抑制され、応力緩和は抑制されると考える。一方 605ks などの長時間時効では、X 線ラインプロファイルから全転位密度の低下による可動転位自身の減少と NiAl クラスターの規則化による障害物のピン止め力の向上が更なる応力緩和を抑制する因子と推察される。

### 3.2 析出硬化型ステンレス鋼線の耐応力緩和特性に及ぼす NiAl と Mo-C クラスターの影響

SUS631J1 は JIS 規格内のばね用ステンレス鋼線で優れた温間へたり特性と高強度を示すが、温間環境下での精密な復元力に寄与する更なる温間へたり特性向上の要望がある。これに対し Al, Mo を添加しオーステナイトの安定度を SUS631J1 に比べ準安定化させた析出硬化型準安定オーステナイト系ステンレス鋼がある。本鋼 (PH type Meta-

stable  $\gamma$  SUS added Al, Mo) は伸線加工により加工誘起マルテンサイトへ100%近く変態させ、高温での時効熱処理にて加工誘起マルテンサイト生地に微細なNiAlクラスターやMo-Cクラスター等を生成させ、可動転位の固着と消失によって優れた耐応力緩和特性を有することが特徴である。

図10に伸線(Red.75%)後に時効熱処理された各種ステンレス鋼線の応力緩和挙動を示す。本鋼とSUS631J1の時効熱処理条件は753Kである。本鋼の573Kの応力緩和率は86ksで約2%であり、SUS631J1の約1/2、SUS304の約1/7となり、本鋼は優れた耐応力緩和特性を示す。また、473Kにおける本鋼の応力緩和率は0.1%以下となり、更に応力緩和は抑制される。

図11に本鋼とSUS631J1の時効硬化特性を示す。本鋼の時効硬化量は753K時効で約500MPaであり、更なる高温時効でSUS631J1に比べ耐時効軟化特性に優れ、本鋼では高温時効で析出強化に寄与する微細析出物の生成が考えられる。

図12に時効処理された本鋼とSUS631J1のAl分布図(3次元アトムプローブ(3D-AP))を示す。いずれもAlとNiが同じ位置に存在し、数nmサイズのNiAlクラスターが認められるが、823Kにおいて本鋼のNiAlクラスターの平均粒子径は約4.5nmであり、SUS631J1の7.5nmに比べ微細となり、耐時効軟化特性の向上へ寄与すると考えられる。NiAlクラスター/マルテンサイト界面でMo偏析が認められないことから、Mo添加によるNiAlの微細化はMoによってAlやNiの拡散を抑制するためと考える。

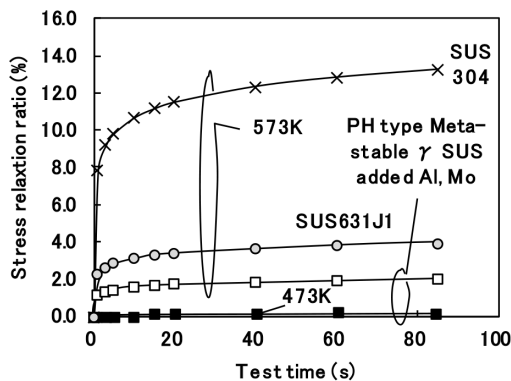


図10 伸線(Red.75%)後に時効熱処理された各種ステンレス鋼線の応力緩和挙動  
Stress relaxation behavior of SUS wires aged after drawing (Red.75%)

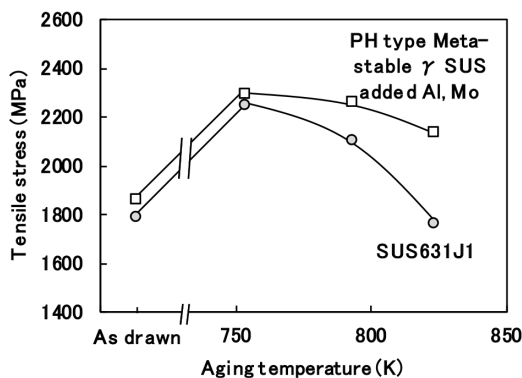


図11 PH type Meta-stable  $\gamma$  SUS added Al, MoとSUS631J1の時効硬化特性  
Age-hardening properties of PH type Meta-stable  $\gamma$  SUS added Al, Mo and SUS631J1

められるが、823Kにおいて本鋼のNiAlクラスターの平均粒子径は約4.5nmであり、SUS631J1の7.5nmに比べ微細となり、耐時効軟化特性の向上へ寄与すると考えられる。NiAlクラスター/マルテンサイト界面でMo偏析が認められないことから、Mo添加によるNiAlの微細化はMoによってAlやNiの拡散を抑制するためと考える。

図13に抽出レプリカ透過型電子顕微鏡(TEM)と3D-APによる炭化物分散状態を示す。SUS631J1ではサブミクロンの粗大な $M_{23}C_6$ が認められるが、本鋼では $M_{23}C_6$ のMへMoが置換し、微細な炭化物がマルテンサイトラ界面へ形成し、ラス内へ約2nmのMo-Cクラスターが分散する。以上のように本鋼ではNiAlクラスターの微細化やMo-Cクラスターの生成によって可動転位の運動を抑制し、SUS631J1に比べ優れた耐応力緩和特性を示すと考える。

### 3.3 高強度ステンレス鋼線の強度特性に及ぼすNの影響

準安定オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304は伸線加工によって加工誘起マルテンサイトへ変態し、大きな加工硬化を示すが、製品の軽量化に寄与する更なる高強度化の要望がある。これに対しC, Nを添加した準安定オーステナイト系ステンレス鋼がある<sup>16,17)</sup>。オーステナイト安定度の準安定化によって伸線加工時の加工誘起マルテンサイ

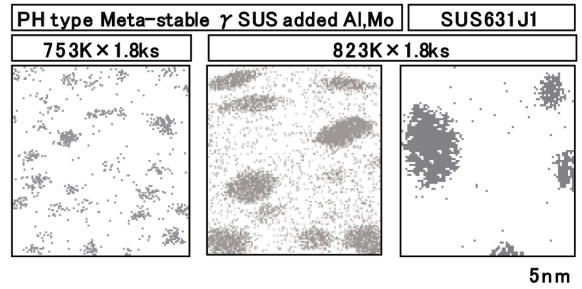


図12 時効処理されたPH type Meta-stable  $\gamma$  SUS added Al, MoとSUS631J1のAl分布図(3D-AP)  
Al distribution map of PH type Meta-stable  $\gamma$  SUS added Al, Mo and SUS631J1 (3D-AP)

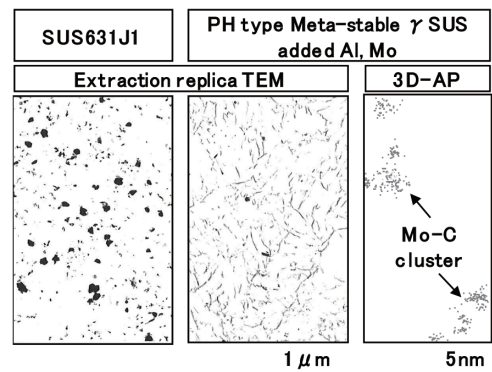


図13 抽出レプリカTEMと3D-APによる炭化物分散状態  
Carbide dispersion state by extraction replica TEM and 3D-AP

ト変態を促進させ、加工誘起マルテンサイトの強度を高める C, N を添加し、時効熱処理で更に大きな時効硬化を得ることが特徴である。

伸線加工 (Red.75%) 後に時効熱処理 (473~773 K×1.8ks) された φ2.0mm の Type201 (N 添加された準安定オーステナイト系ステンレス鋼) と SUS304 鋼線を用いて引張試験と示差走査熱量計 (DSC) による熱分析、抽出残渣分析および抽出レプリカの TEM 解析による微細析出物の評価、3D-AP によるナノクラスター等の評価、X線回析装置 (XRD) による半価幅測定を実施した。

図 14 に Type201 と SUS304 鋼線の強度に及ぼす時効温度の影響を示す<sup>18)</sup>。473 K 時効で Type201 の引張強さは SUS304 に比べ高く、Type201 のピーク強度を示す時効温度は 673~773 K である。従来から認められる高 N 鋼の 673 K の二次硬化<sup>19)</sup>は明確でなく、高 N 鋼の Type201 は 473~773 K の幅広い時効温度で高い時効硬化能を示す。高 N 鋼の Type201 では、673, 773 K の高温時効によって半価幅が低下し、転位強化以外の強化機構が増大していると考えられる。

図 15 に伸線後の Type201 と SUS304 鋼線の DSC 曲線

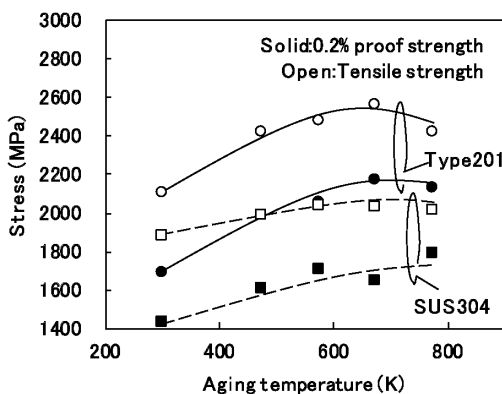


図 14 Type201 と SUS304 鋼線の強度に及ぼす時効温度の影響<sup>18)</sup>

Effect of aging temperature on strength of Type 201 and SUS 304 steel wire<sup>18)</sup>

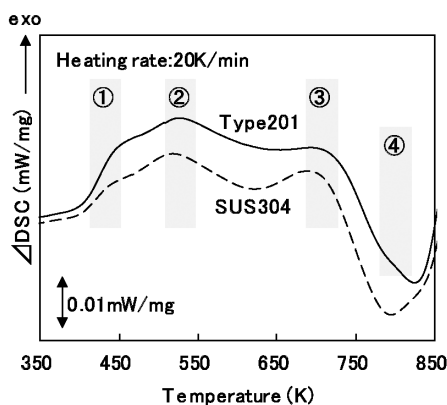


図 15 伸線後の Type201 と SUS304 鋼線の DSC 曲線<sup>17)</sup>  
DSC curves of Type 201 and SUS 304 steel wire after drawing<sup>17)</sup>

を示す<sup>17)</sup>。Type201 と SUS304 では、それぞれ 4 つ、3 つの発熱反応が認められる。423 K 付近の Peak ①と 523 K 付近の Peak ②、673 K 付近の Peak ③は両鋼種ともに共通であり、Type201 のみ 773 K 付近の Peak ④の僅かな発熱反応が認められる。Type201 の 423~723 K の反応総和は SUS304 に比べ大きい。昇温速度  $\beta$  (K/s) を変化させ、式 (10) を用いた Kissinger プロット<sup>20)</sup> から各発熱反応の活性化エネルギー  $E$  (kJ/mol) を算出した。

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\frac{E}{AR} \quad (10)$$

ここで、 $T_p$ :ピーク温度 (K)、 $R$ :気体状数、 $A$ :定数である。

Peak ① (423 K) の活性化エネルギーは 89 kJ/mol であり、 $\alpha$ -Fe 中の C, N の拡散の活性化エネルギー (84, 79 kJ/mol<sup>21)</sup>) に近い。Peak ② (523 K) の活性化エネルギーは 147 kJ/mol であり、 $\gamma$ -Fe 中の C, N の拡散の活性化エネルギー (148, 169 kJ/mol<sup>21)</sup>) に近い。Peak ③ (673 K) の活性化エネルギーは 220 kJ/mol であり、SUS304 の Cr の拡散に関する活性化エネルギーは (245 kJ/mol<sup>22)</sup>) に近い。

抽出残渣分析および TEM 解析から、Type201 では 773 K 時効材で約 50nm の Cr<sub>2</sub>N 析出が少量 (約 0.1 vol.%) 認められるが、673 K 時効材では認められない。図 16 に Type 201 の 753 K 時効材の各元素の分布図 (3D-AP) を示す<sup>17)</sup>。N の分布は Si 原子のピークと重なりもあるが、753 K 時効で Cr, Ni, Fe, Mn 原子のクラスタリング傾向は認められない。従って、Type201 の 673 K 以下の時効硬化の主因子は加工誘起マルテンサイトおよびオーステナイト中の N と転位の相互作用と推定する。773 K 付近の高温時効では、Cr<sub>2</sub>N が認められるが、強度への寄与は僅かであり、I-S 対や N クラスターによる強化が考えられる<sup>23, 24)</sup>。

### 3.4 剛性率に優れる 2 相ステンレス鋼線

2 相ステンレス鋼は優れた機械的性質や耐食性、耐応力腐食割れ (SCC) 特性などを示すため、幅広い用途で使用され<sup>25)</sup>、ばねやロープなどの硬質用途へも適用される。従来、

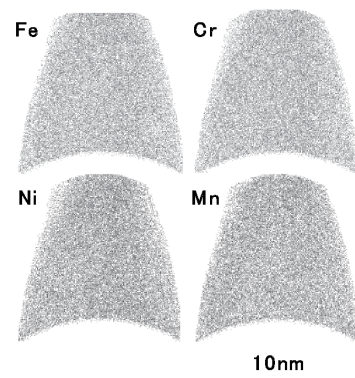


図 16 Type201 の 753 K 時効材の各元素の分布図 (3D-AP)<sup>17)</sup>  
Distribution map of each element of Type 201 aged at 753 K (3D-AP)<sup>17)</sup>

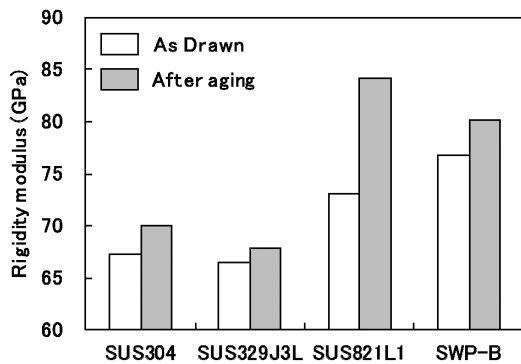


図 17 伸線 (Red.75%) - 時効熱処理された各種ステンレス鋼線の剛性率<sup>28)</sup>

Rigidity modulus of SUS wires aged after drawing (Red.75%)<sup>28)</sup>

硬質用途へ適用される 2 相ステンレス鋼は比較的安定なオーステナイトを有す SUS329J3L などであり、優れた耐食性を有すが、伸線加工による加工硬化が SUS304 に比べ小さく<sup>26)</sup>、設計上適用の制約があった。近年ではオーステナイト安定度を準安定化した 2 相ステンレス鋼として SUS821L1 などがあり、従来の SUS329J3L などに比べ高い加工硬化を示し、汎用工程にてばね用ステンレス鋼線 B 種の強度規格を満足する<sup>26)</sup>。図 17 に伸線 (Red.75%) - 時効熱処理された各種ステンレス鋼線の剛性率を示す<sup>27)</sup>。伸線加工 - 時効熱処理された SUS821L1 鋼線の剛性率は約 85 GPa であり、SUS304 (=70 GPa) の約 2 割増しとなり、ピアノ線同等以上を示し、ステンレスコイルばねの軽量化への寄与が期待される。また、準安定オーステナイトを有す 2 相ステンレス鋼のコイルばねでは SUS304 同等以上の耐力緩和特性や耐 SCC 特性、寸法変動性、耐疲労特性を示す報告があり<sup>28)</sup>、今後の更なる展開が期待される。

#### 4. 結 言

ステンレスコイルばねの軽量化に寄与する強度や弾性係数、温間環境下での精密な復元力に寄与する温間へたり特性の更なる向上のために、鋼線捻り試験機による精密ばね特性評価技術を開発し、高機能ばね用ステンレス鋼線材のばね特性に及ぼす金属組織の影響を検討した。ステンレスばねでは合金設計と製造工程の組合せによって、オーステナイト安定度や C, N の活用、ナノクラスター、可動転位などの金属組織を制御し、高強度や耐力緩和特性、高剛性率などの特徴を得ることが可能である。今後、社会の構造変化に伴い、これまでにないニーズも考えられるが、本検討の知見をもとに原理原則に従う金属組織制御によってステンレスばねをはじめとするステンレス棒線材の高機能化を目指し、不断の開発活動を継続する。

#### 参考文献

- 1) 長谷川正義：ステンレス鋼便覧. 第 3 版. 東京, 日刊工業新聞社, 1995, p.676
- 2) 菅野泰平：ばね用材料とその特性. 初版. 東京, 日刊工業新聞社, 2000, p.136
- 3) JIS G 4314 ばね用ステンレス鋼線
- 4) 菅野泰平：ばね用材料とその特性. 初版. 東京, 日刊工業新聞社, 2000, p.2
- 5) 湯川夏夫 ほか：日本金属学会誌. 31 (7), 851 (1967)
- 6) JSMA SD010 圧縮コイルばね耐熱性試験方法
- 7) 加藤正名 ほか：材料力学. 初版. 東京, 朝倉書店, 2009, p.44
- 8) 山先祥太, 高野光司：2015 年度春季ばね及び復元応用講演会講演論文集, 愛知, 2015-6
- 9) 線ばね分科会ステンレス小委員会：ばね論文集. 14, 75 (1969)
- 10) 野原清彦, 小野寛, 大橋延夫：鉄と鋼. 63 (5), 212 (1977)
- 11) 泉田寛 ほか：SEI テクニカルレビュー. (166), 19 (2005)
- 12) 圧縮コイルばねの温間へたりに関する研究委員会：ばね論文集. 63, 71 (2018)
- 13) Ungar, T. et al.: Appl. Phys. Lett. 69, 3173 (1999)
- 14) Akama, A. et al.: ISIJ International. 56 (9), 1675 (2016)
- 15) Yamasaki, S., Takano, T.: THERMEC2020, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, Austria, 2020
- 16) 高野光司, 深谷益啓, 福岡博道：鉄と鋼. 85 (3), 229 (1999)
- 17) Yamasaki, S., Takano, T.: THERMEC2016, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, Austria, 2016
- 18) 山先祥太, 高野光司：CAMP-ISIJ. 27, 907 (2014)
- 19) 本多竜也, 赤間大地, 土山聡宏, 高木節雄：CAMP-ISIJ. 29, 816 (2016)
- 20) Kissinger, H.E.: Anal. Chem. 29, 1702 (1957)
- 21) 早稲田嘉夫：金属データブック. 第 4 版. 東京, 丸善, 2004, p.22
- 22) 長谷川正義：ステンレス鋼便覧. 第 3 版. 東京, 日刊工業新聞社, 1995, p.158
- 23) 成富光佑, 増村拓朗, 土山聡宏, 宮本吾郎, 山先祥太：CAMP-ISIJ. 32 (9), 705 (2019)
- 24) Ojima, O. et al.: Scripta Materialia. 59, 313 (2008)
- 25) 細井祐三：ステンレス鋼の科学と最新技術. 初版. 東京, ステンレス協会, 2011, p.385
- 26) 山先祥太, 高野光司：2016 年度春季ばね及び復元応用講演会講演論文集, 東京, 2016-6
- 27) 山先祥太, 高野光司：CAMP-ISIJ. 31 (9), 850 (2018)
- 28) 榎田裕行, 石原昌樹, 山先祥太, 高野光司：2019 年度春季ばね及び復元応用講演会講演論文集, 東京, 2019-6, p.9





山先祥太 Shota YAMASAKI  
日鉄ステンレス(株)  
研究センター 厚板・棒線材料研究部  
主幹研究員  
山口県光市大字島田3434 〒743-8550



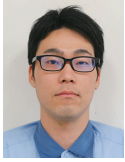
坂井浩樹 Hiroki SAKAI  
日鉄ステンレス(株)  
商品開発部 棒線商品開発Gr  
上席主幹



高野光司 Kohji TAKANO  
日鉄ステンレス(株)  
研究センター 厚板・棒線材料研究部  
部長 工学博士



天藤雅之 Masayuki TENDO  
日鉄ステンレス(株)  
商品開発部 棒線商品開発Gr  
上席主幹 工学博士



東城雅之 Masayuki TOHJO  
日鉄ステンレス(株)  
商品開発部 棒線商品開発Gr  
主幹



石川利浩 Toshihiro ISHIKAWA  
日鉄ステンレス(株)  
製造本部 山口製造所 光エリア  
生産管理部 棒線管理室 主幹