

Ni 当量を等しくした SUS304 鋼のマルテンサイト変態

Martensitic Transformation in SUS304 Steels with the Same Ni Equivalent

植田晃茂・沖野祐・高橋正氣・越後谷淳一・鎌田康寛

岩手大学工学部附属金属材料保全工学研究センター, 岩手県盛岡市上田 4-3-5 (〒020-8551)

T. Ueda, Y. Okino, S. Takahashi, J. Echigoya, and Y. Kamada

NDE and Science Research Center, Faculty of Engineering, Iwate University., 4-3-5 Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8551

The behavior of martensitic transformation due to plastic deformation at room temperature was investigated in SUS304 austenitic stainless steels with the same nickel equivalent. The absolute volume of the martensitic phase was obtained by saturation magnetization. We discuss the shapes of the martensitic phase caused by different values of coercive force. Martensitic transformation depends on the applied stress but is independent of nickel content with same nickel equivalent. We investigated applications to nondestructive testing on the basis of the present study.

Key words: SUS304, tensile, martensitic transformation, magnetic properties, nickel equivalent

1. はじめに

1.1 研究背景

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 は、家庭用から工業用まで広範囲に利用されており、原子力関連施設や大量輸送機関でも使用されている。しかし、最も危機管理と安全技術が進んでいるはずのこのような分野でも、事故が後を絶たず、その多くが金属疲労によって起こっている。また、原子力発電所の耐久年数は当初 40 年とされてきたが、新規立地が困難な事、廃炉に伴い生じる高レベル放射性廃棄物の処理問題等により、原子炉の経年劣化を正確に把握し 60 年までの長期利用化を図ることが検討されている。これをうけて近年、非破壊的に劣化の度合いを評価する検査方法の確立が期待されている。これまでに開発されている非破壊検査方法には、渦電流法や超音波探傷法等があるが、これらはいずれも材料内部または表層部にできた亀裂、割れの検出に止まっており、信頼性・安全性を向上させる上では、亀裂発生以前からの劣化を検出できるような非破壊検査方法の開発が必要となる¹⁾。

SUS304 鋼は、常温では常磁性を示すオーステナイト(γ)相であるが、冷却や塑性変形により強磁性を示すマルテンサイト(M)相へと変態する事が知られている。この現象はマルテンサイト(M)変態と呼ばれている。これまで、室温やそれ以下の温度で引張変形や疲労損傷を受けることにより M 相が生成すると報告されている²⁾。この M 変態は磁気特性変化を伴うので、磁気測定を用いた亀裂発生以前からの非破壊的な劣化評価の可能性が考えられる。

1.2 SUS304 鋼のマルテンサイト変態

SUS304 鋼の劣化問題を取り上げる上で、M 変態に影響を与える因子を考えることが重要となる。そのために M 変態の機構について考える。一定濃度の γ 相及び α 相の自由エネルギーと温度の関係を示す Fig. 1 に示す。温度の低下とともに両相の自由エネルギーの差は小さくなり、温度 T_0 以下で α 相の自由エネルギーが低くな

る。しかし、実際にはマルテンサイト開始点 m_s 点まで過冷されなければ変態は起こらない。これは M 変態には変態に伴い発生するひずみなどの付加的エネルギー、 ΔG_0 に打ち勝つ駆動力が必要なることに起因する。一方、 m_s 点より少し高温の T' では、自由エネルギー差(化学組成に依存するのでここでは化学的駆動力 ΔG_C と呼ぶ)は ΔG_0 より小さいため、通常変態は起こらない。しかし、引張または圧縮によるせん断応力がかかると、力学的駆動力、 ΔG_M が新たに生じ、 ΔG_C と ΔG_M との和が ΔG_0 を上回る場合、M 変態が起こり得る³⁾。この変態は加工誘起 M 変態と呼ばれている。

SUS304 鋼の引張変形や疲労による劣化と加工誘起 M 変態は密接に関係している。上述の機構からもわかるように、変態に及ぼす外部因子としては温度及び応力、内部因子としては化学組成などが挙げられる。これらの因子により M 変態の挙動は大きく変わると考えられ、それぞれの因子が M 変態に及ぼす影響を明確にすることが重要となる。本研究ではその中で化学組成に注目し、Ni 当量をほぼ等しくした 2 種類の SUS304 鋼の、室温における引張変形に対する M 変態の挙動について調べ、SUS304 鋼の磁気特性変化に着目した非破壊的評価法の可能性について検討した。

2. 実験方法

Table 1 に実験に用いた圧延板の化学組成を示す。本実験では、加工誘起 M 変態に及ぼす化学組成の影響を調べるため、化学組成の異なる 2 鋼種(Standard 材, High Ni 材)のオーステナイト系ステンレス鋼を用いた。Standard 材は、原子力プラントで使用されている実機材であり、High Ni 材は Standard 材に比べ Ni 含有量が大きい材料である。また、これらの材料は Ni 当量がほぼ等しくなるように C 添加量を変化させた。Ni 当量は Schaeffler の換算式

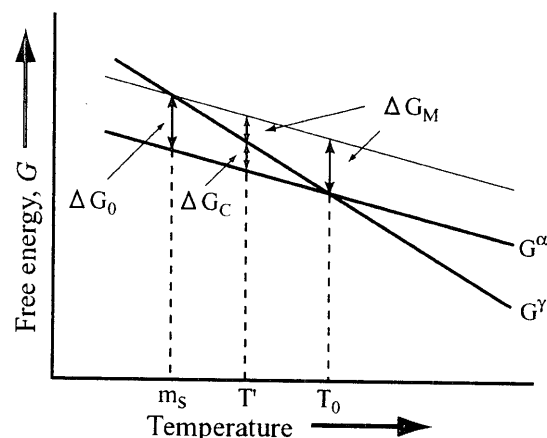


Fig. 1 Temperature dependence of free energies of γ and α phases.

Table 1 Chemical composition and nickel equivalent of SUS304 stainless steels.

Sample name	Chemical composition (wt.%)							Nickel equivalent
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	
Standard	0.053	0.51	1.66	0.024	0.0009	18.4	9.2	11.62
High Ni	0.022	0.48	1.65	0.025	0.0009	18.4	10.1	11.59

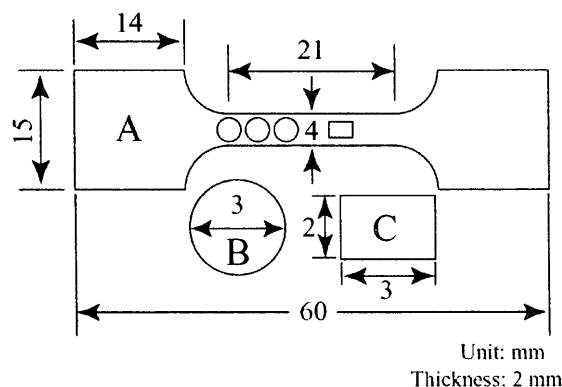


Fig. 2 Sample shape and size (A) for tensile testing, (B) for transmission electron microscope observation, and (C) for magnetic measurement.

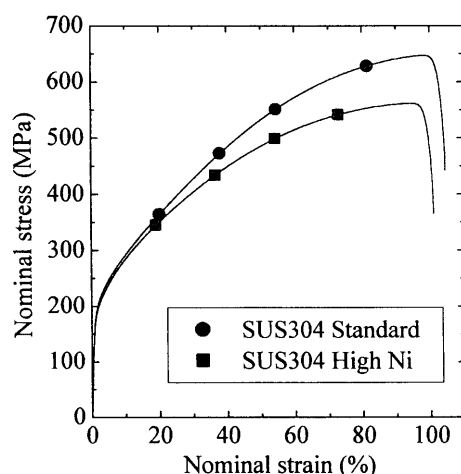


Fig. 3 Stress-strain curves of SUS304 stainless steels.

(Ni 当量 = %Ni + 30 × %C + 0.5 × %Mn) により算出した⁴⁾。

溶体化熱処理 (1323 K, 1 h, 水冷) を施した圧延板から圧延方向が応力軸と同じに切り出した平板試験片について、ひずみ速度 0.5 mm/min、室温で引張試験を行い塑性変形させた。その後、放電加工機を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察と磁化測定用試料を切り出した。実験に用いた試料の形状を Fig. 2 に示す。内部組織を、加速電圧 300 kV の TEM により観察した。また、磁気特性は、SQUID 磁束計 (Quantum Design 製 MPMS) 及び VSM (東英工業製) を用いて室温で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 引張試験

各試料の室温での引張試験の結果を Fig. 3 に示す。図中の●、■印は、加工誘起 M 変態による磁気特性変化を調べるために作製した試料の測定点である。この公称応力-公称ひずみ曲線から、

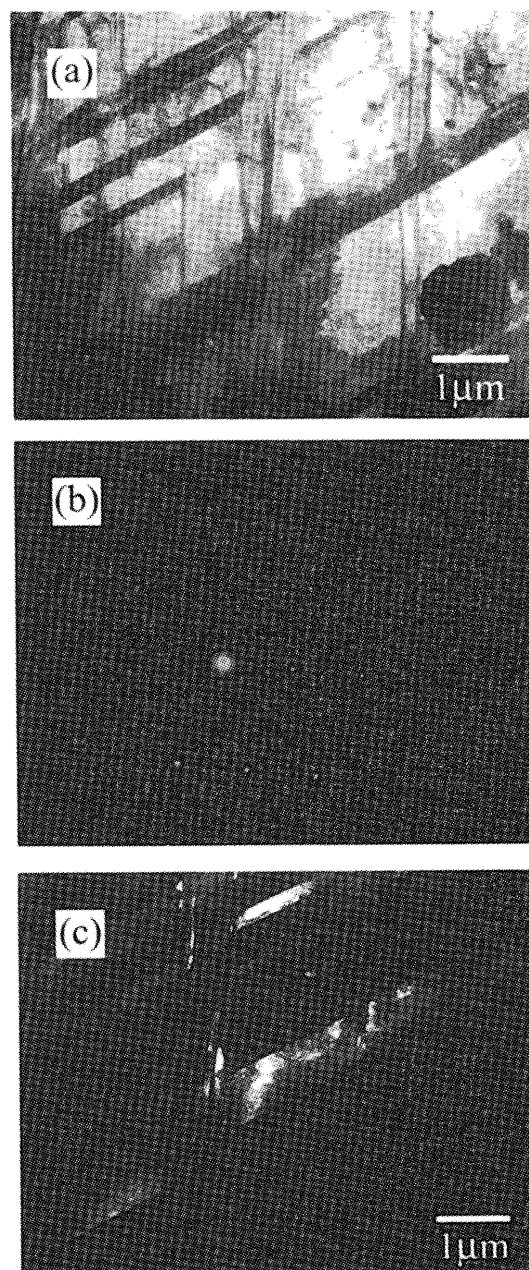


Fig. 4 Transmission electron microscope graphs of SUS304 stainless steel: (a) bright field image, (b) diffraction pattern, and (c) dark field image.

Standard 材の最大応力が High Ni 材に比べ大きな値を示している事がわかる。また、降伏を過ぎた付近から変形応力に差が見られた。これは、引張変形により誘起された M 相による加工硬化と考えられ、M 相の量の違いによるものと考えられる。

3.2 加工誘起 M 変態の TEM 観察

SUS304 鋼に 40% 塑性変形を施した試料の TEM 写真を Fig. 4 に示す。それぞれ (a) 明視野像、(b) 回折パターン、(c) 暗視野像を示す。明視野像に局所すべり帯が黒い線として観察された。暗視野像は、回折パターンにおける $\alpha'(200)$ にスポットを当て撮影したものである。回折パターン解析の結果、暗視野像で観察される局所すべり帯の中の白いコントラスト部分は M 相である事が確認された。これは、局所すべり帯が多く存在すると、M 相も多く観察さ

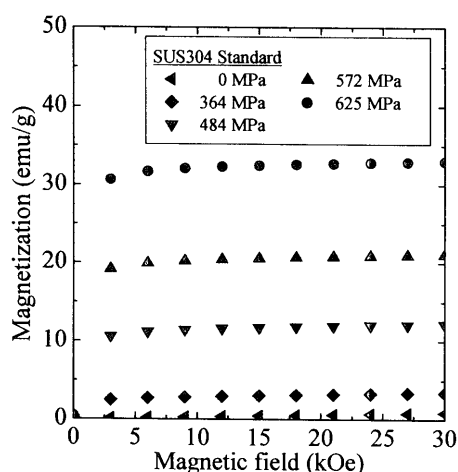


Fig. 5 Magnetization curves of SUS304 stainless steel.

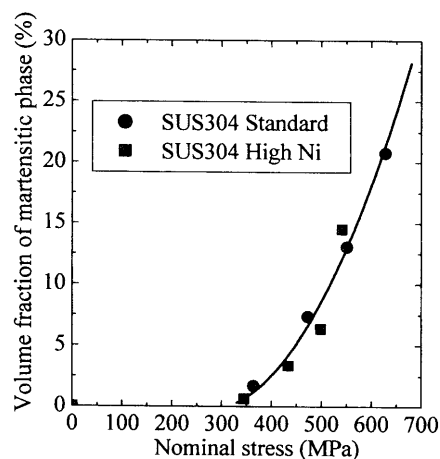


Fig. 6 Volume fraction of martensitic phase versus nominal stress of SUS304 stainless steel.

れると考えられ、塑性変形に伴いこれらのM相も増加していくと考えられる。以上のように、M相の形成を確認できたが、TEM観察は局所的かつ微小領域での観察のため、M相の量や形状についての定量的な情報を得ることは出来なかった。

3.3 塑性変形を施した SUS304 鋼の変形応力と M 相の量

塑性変形を施したStandard材の磁化曲線をFig. 5に示す。塑性変形前では、SUS304鋼は γ 相を有しており常磁性的であるが、変形に伴い強磁性であるM相に変態し磁化が大きくなった。また、磁気異方性が大きく十分強い磁場をかけなければ磁化が飽和に達していない事がわかる。そこで、飽和磁化の値は、高磁場側の磁化曲線を零磁場に外挿して飽和値とした。

一般に磁性体の飽和磁化、 M_s は、原子の飽和磁気モーメント、 M_B と磁気モーメントの最小単位であるボーア磁子、 μ_B を用いて次式で算出できる。

$$M_s = \frac{M_B \cdot \mu_B \cdot b}{\rho \cdot a^3} \quad (1)$$

ここで、 ρ は磁性体の密度、 a は磁性体の格子定数、 b は磁性体の単位格子に含まれる原子数を表す。例えば(1)式を用いて純鉄を計算すると0 Kで221.7 emu/gとなる。ステンレス鋼の場合、NiやCr等の原子を考慮に入れると154~175 emu/gとされている⁵⁾。

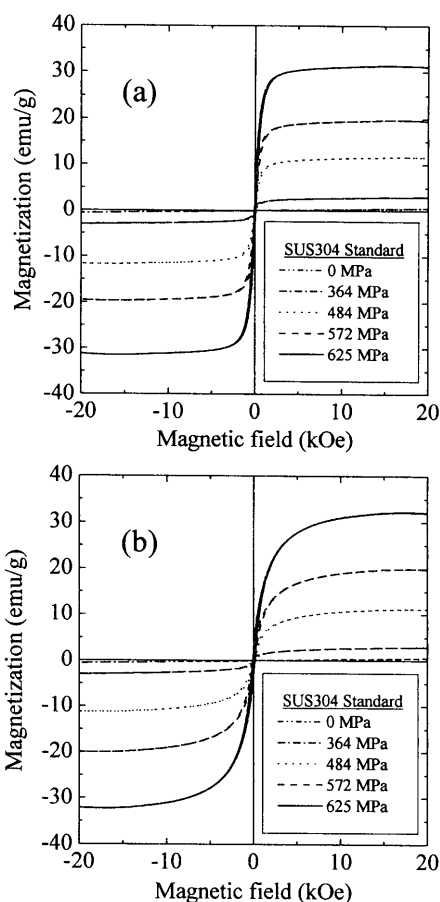


Fig. 7 Hysteresis curves of SUS304 stainless steel: (a) direction of magnetic field is parallel to tensile axis, and (b) direction of magnetic field is perpendicular to tensile axis.

以前の研究で、塑性変形を施したSUS304鋼のX線回折パターン及び磁化測定によるM相の分率評価の比較を行った。その際、100 % M相の飽和磁化を154 emu/gとして推定したところ、X線回折による評価値とほぼ等しく、また磁化測定の方がより微量のM相を捉えることができた⁹⁾。そこで本実験では、100 %のM相の飽和磁化を154 emu/gとして計算しM相の量を推定した。

Fig. 6に公称応力と磁化測定の結果から求めたM相の量との関係を示す。塑性変形前の初期状態でも強磁性のM相の存在が確認されたが、0.02 %とわずかであった。M相の量は変形応力が350 MPa付近から急激に増加した。また、2鋼種とも試料の化学組成が異なるにもかかわらず、変形応力に対する増加傾向は一致した。このことからNi当量が等しければ、M相の量は変形応力にのみ依存すると考えられる。

3.4 加工誘起M変態の磁気異方性

塑性変形を施したStandard材のヒステリシス曲線をFig. 7に示す。磁場の印加方向は、(a) 引張軸方向に平行、(b) 引張軸方向に垂直の2方向で測定した。飽和磁化の値が変形応力に伴い増加し、十分強い磁場をかけなければ磁化が飽和に達しておらず、SQUID磁束計による磁化曲線の測定結果と一致した。磁化の飽和のしやすさは、磁場の印加方向によって異なる。オーステナイト系ステンレス鋼の加工誘起M変態では、M相は針状に形成されると考え

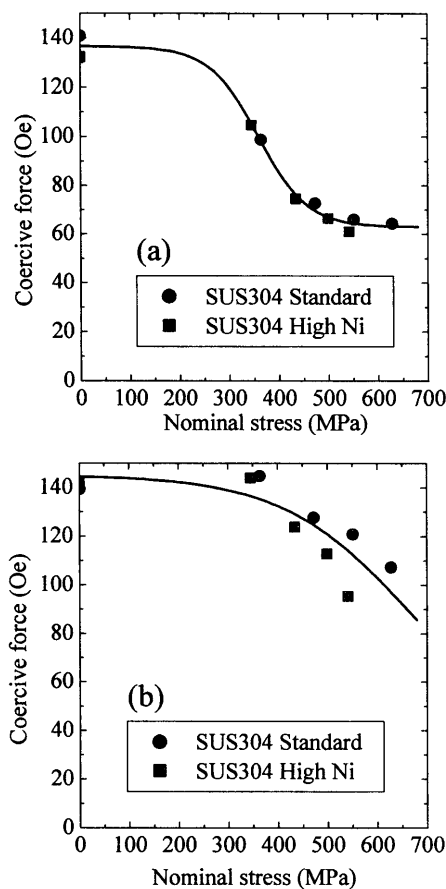


Fig. 8 Coercive force versus nominal stress of SUS304 stainless steel: (a) direction of magnetic field is parallel to tensile axis, and (b) direction of magnetic field is perpendicular to tensile axis.

られている⁷⁾. このようにM相は異方的な形状を持つので、磁気異方性として形状磁気異方性が支配的であると予想される。

いま、M相の形状がZ軸に関して軸対称の細長回転楕円体であると仮定する。この時、印加磁場とZ軸のなす角 φ_0 の方向に磁場を印加すると、自発磁化は磁場の印加方向に φ だけ回転する。長軸(Z軸方向)及び短軸(X,Y軸方向)の反磁界係数をそれぞれ N_a, N_b ($N_a \ll N_b$)とすれば、単位体積あたりの形状磁気異方性エネルギー、 E は次式で与えられる。ここで μ_0 は真空の透磁率である⁹⁾。

$$E = \frac{1}{2\mu_0} (N_a \cos^2 \varphi + N_b \sin^2 \varphi) I_s^2 \quad (2)$$

また、一軸異方性を持つ場合の最大磁化率 $\chi_{\max}$ は次式で与えられる⁹⁾。

$$\chi_{\max} \propto I_s^2 / K_u \quad (3)$$

ここで K_u は、一軸異方性係数である。

針状のM相の短軸方向に磁場を印加した場合($\varphi = \pi/2$)、(2)式右辺において N_b が支配的となる。つまり、針状のM相に垂直に磁場を印加した方が、形状磁気異方性エネルギーは大きくなる。このとき(3)式より磁化率が減少し、磁化しにくくなり実験結果と一致する。このことから、引張変形により誘起されたM相は、引張方向に針状に成長した成分を持つものが多いと考えられる。

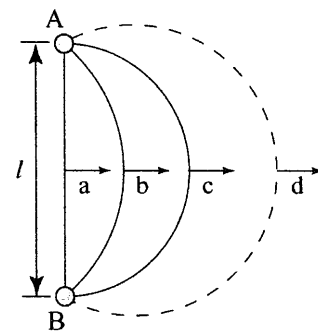


Fig. 9 Domain wall movement is placed under restraint at both ends, A and B, according to Kersten¹⁰⁾.

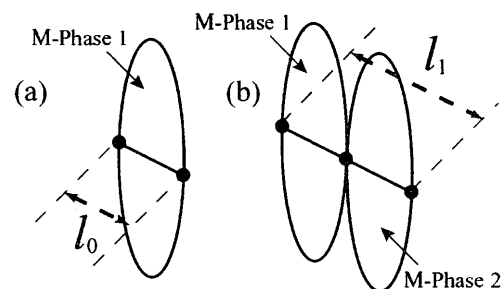


Fig. 10 Domain wall is placed under restraint at both ends by martensitic phase: (a) with low deformation, and (b) with high deformation.

3.5 塑性変形を施したSUS304鋼の保磁力

Fig. 8に塑性変形を施した各試料の変形応力と保磁力の関係を示す。保磁力の値は、Fig. 7のヒステリシス曲線の測定結果から求めた。(a)は引張軸方向に平行に磁場を印加し、(b)は引張軸方向に垂直に磁場を印加した結果である。磁場印加方向にかかわらず公称応力が500MPaまでは、保磁力は応力の増加に伴い減少した。これは、変形応力の増加に伴うM相の形状・大きさの変化によると考えられる。

次にこのメカニズムについて考察する。磁壁の両端が束縛されている場合を考える¹⁰⁾。その場合の磁壁の断面図をFig. 9に模式的に示す。ここでピンギングサイト間の距離を l 、磁壁の曲率半径を r とする。磁場が零の時、磁壁は直線的であるが(Fig. 9,a)、磁場が増すと磁壁は円形に曲がる(Fig. 9,b)。 $r = l/2$ (Fig. 9,c)のとき磁壁が束縛される限界磁場となり次式を得る¹⁰⁾。そのとき I_s は自発磁化、 θ は磁場と自発磁化のなす角、 γ は磁壁のエネルギーを表す。

$$H_0 = \frac{\gamma}{I_s l \cos \theta} \quad (4)$$

変形の初期では、M相は γ 相のすべり面に沿って針状に形成され、Kurdjumov-Sacksの方位関係により、特定の結晶学的な方位に沿って成長する⁷⁾。応力を加えることでさらにM変態が進むと、針状のM相が平行に成長し合体して行くと考えられる⁷⁾。M相と γ 相の界面において磁壁の両端が束縛されていると考え、ピンギングサイト間の距離は l_0 から l_1 へ増加する (Fig.10)。このとき(4)式より、ピンギングの強さが弱まるため、保磁力が減少したと考えられる。

一方、磁場印加方向が引張軸と平行な場合は、公称応力が500MPa付近で保磁力の減少傾向が止まり、それ以上で一定となった (Fig.8(a)). 応力500MPaの変形により形成するM相の量は全体の1割程度であり (Fig.6), 多くは γ 相のままである. 従って, それ以上の応力による変形においてもM相の形成・合体による形状変化は続くと考えられる. このためM相と γ 相の界面でのピンングサイト間の距離は増大し続け, 保磁力は低下していくと予想される. 磁場印加方向が引張軸と平行な場合は, 界面でのピンングの強さが相対的に弱くなり, 他のピンングサイト, 例えばM相内の格子欠陥による応力場などの影響が現われ, 保磁力が一定になったと考えられる.

4. まとめ

オーステナイト系ステンレス鋼における経年劣化の非破壊的評価の基礎研究として, 試料の初期条件を明らかにし, 加工誘起 M 変態の挙動を調べることは非常に重要である. 本研究では, 化学組成に注目し, 加工誘起 M 変態の挙動を調べたが, Ni 当量が等しければ個々の原子の濃度には依存せず, 変形応力に依存することが分かった. また, 飽和磁化や保磁力を測定することにより M 相の大きさ・形状に関する情報を得ることができることが分かった. 本研究では化学組成に注目したが, 加工誘起 M 変態に影響を及ぼす因子は他にも存在する. これらの因子が及ぼす影響を正確に把握し, 磁気的物理量と相関を明らかにすることで, 磁性を用いた経年劣化の非破壊的評価法の確立は可能であると考えられる.

謝 辞

本研究の一部は, 文部科学省科学研究費補助金基盤研究((S)14102034)により行われている.

文 献

- 1) S. Takahashi, J. Echigoya, and Z. Motoki: J. Appl. Phys., 87, 805 (2000).
- 2) R. P. Reed, C. J. Guntner: Trans. Metal. Soc. AIME., 230, 1713 (1964).
- 3) 長村光造ら: 材料組織学, p. 121(朝倉書店, 東京, 1999).
- 4) ステンレス協会: ステンレス鋼便覧第 3 版, p. 63(日刊工業新聞社)
- 5) M.B. Stearns: Phys. Rev. B., 13, 1183 (1976).
- 6) S. Takahashi, J. Echigoya, T. Ueda and X. Li: Proceedings of Relationship between Magnetic and Structural Properties, p. 105 (2000).
- 7) L. E. Murr, K. P. Staudhammer, S.S. Hecker: Metall. Trans. A., 13A, 627(1982).
- 8) 太田恵造: 磁気工学の基礎 I, p. 289 (共立出版, 東京, 1973).
- 9) 近角聡信: 強磁性体の物理(下), p. 252 (裳華房, 東京, 1984).
- 10) Kersten, M.: Z. Angew. Phys., 7, 313; 8, 382; 8, 496 (1956).

2002 年 10 月 7 日受理, 2003 年 1 月 17 日採録