

# Mn-C相互作用を利用したオーステナイト系ステンレス鋼の疲労限創出

研究代表者 九州大学 小山元道

## 1. 緒言

本研究では、耐食材料として長い歴史を持ち、近年では優れた耐水素材料としての期待が高まっているオーステナイト系ステンレス鋼の疲労限に注目する。オーステナイト系ステンレス鋼平滑材の疲労限は疲労き裂発生限界に支配されており、き裂が停留しない [1]。一方、炭素鋼など、多くの鉄鋼材料ではき裂が停留し、このき裂の停留限界が疲労限を決定している。き裂の停留現象が観察される材料では、き裂の停留限界はき裂の発生限界よりも高いので、き裂の停留現象の発現およびき裂停留限界応力の向上は疲労限改善を考える上で本質的に重要である。オーステナイト系ステンレス鋼の疲労限改善にあたって、なぜオーステナイト系ステンレス鋼では従来鉄鋼材料と異なり、き裂が停留しないのかを考える。

き裂の停留には種々機構があるが、通常の疲労環境における最重要因子の一つが動的ひずみ時効 (DSA) である。き裂先端の塑性域で DSA が起こり、硬化するためにき裂が停留する。オーステナイト系ステンレス鋼では DSA が起こらないので、き裂が停留しないと考える。オーステナイト系ステンレス鋼において DSA が発現しない原因は、鋼中炭素量が少ない点にあるとされる [1]。しかし、オーステナイト鋼では、炭素を添加しただけでは DSA が有効に硬さ増加に寄与しない [2]。この原因は2つの理由による。①フェライト鋼に比べて、オーステナイト鋼では単独炭素によるひずみ時効硬化の程度が低く、多数の炭素原子が転位に集まる必要がある。②オーステナイト鋼では炭素の拡散速度がフェライト鋼と較べて低く、室温では容易に炭素が転位に拡散しない。つまり、オーステナイト系ステンレス鋼では本質的に炭素量の問題だけでなく、DSA が起こりにくい、という事実がある。

上記 DSA が起こりにくい原因は、Mn の添加によって解決される。Mn の添加により、Mn-C 対が形成され、この Mn-C 対が転位運動の強い障害となる。この Interstitial-substitutional atoms (I-S) 相互作用のため、高 Mn オーステナイト鋼では、DSA が明瞭に発現する [2,3]。すなわち、オーステナイト系ステンレス鋼に Mn および C を同時添加することではじめて DSA が有効に発現すると考える。本研究では DSA の観点から、オーステナイト系ステンレス鋼における疲労限の支配因子を、き裂の発生限界→き裂の停留限界へと変化させることで、疲労限の本質的改善を図る。

## 2. 実験方法

### 2.1 対象合金

ベース材料として汎用オーステナイト鋼である SUS316 を単純化した Fe-18Cr-14Ni

合金（重量%）を用いる。このベース材料に炭素を段階的に添加した試料である Fe-18Cr-14Ni-0.05C および Fe-18Cr-14Ni-0.15C 合金を作製した。さらに、Fe-18Cr-14Ni-0.15C 合金において、炭素との相互作用が小さいとされる Ni [2]を Mn で置換した（置換率は相安定性の観点から決定）Fe-18Cr-7Ni-14Mn-0.15C も作製した。この合金組成では、これ以上 Ni を Mn で置換すると、 $\delta$  フェライトが形成し、オーステナイト単相を保つことができないので、置換量としては、上記合金の Mn 量がほぼ最大となる。炭素量についても、炭化物形成を防ぐために、0.15%を最大量としている。また、Fe-Mn-C 三元系では、より多くの Mn および炭素を添加することができる。今回は、DSA 発現が確認されている典型的な TWIP 鋼組成にほぼ等しい、Fe23Mn0.5C 合金も作製した。Table 1 に詳細な化学組成の分析結果を示す。

1273 K で熱間鍛造、同温度における溝圧延によって 11.8 mm 角の棒材を作製した。これら棒材を 1313 K で 1 時間溶体化処理をし、炭化物形成を防ぐために水焼入れを施した。Fig. 1 に示すように、Fe-18Cr-7Ni-14Mn 合金のみ、熱処理後の組織に  $\delta$  フェライトが微量に含まれていたため、これを除去するために、1213 K にて、追加の熱処理を 1 時間施し、再度水焼き入れを行った。

Table 1 Chemical compositions of the steels used (balanced by Fe)

Steel	Ni	Mn	Cr	Si	P	C	S
Fe18Cr14Ni	14.6	<0.001	18.8	<0.001	<0.001	0.002	0.0005
Fe18Cr14Ni0.05C	14.6	<0.001	18.9	<0.001	<0.001	0.045	0.0010
Fe18Cr14Ni0.15C	814.5	<0.001	18.6	<0.001	<0.001	0.15	0.0005
Fe18Cr7Ni14Mn0.15C	7.36	14.2	19.0	0.022	<0.001	0.14	0.0037
Fe23Mn0.5C	0.003	22.6	<0.001	0.027	<0.001	0.51	0.0072

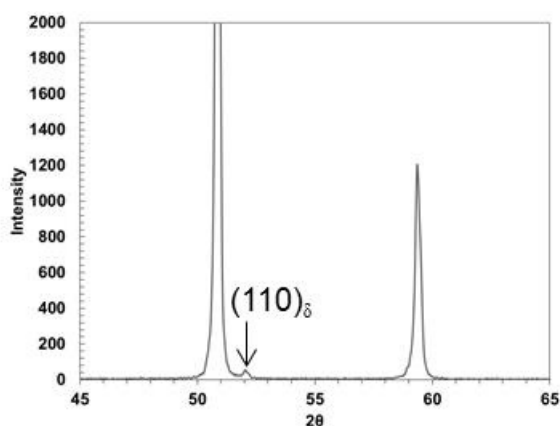


Fig. 1 1313 K で溶体化処理をした Fe-18Cr-7Ni-14Mn 合金の X 線回折プロファイル  
(実験条件は 2.2 節参照)

## 2.2 初期形成相の同定

上記 5 合金の初期組織の構成相は X 線回折(XRD)によって同定した。XRD の測定条件は、室温、スキャン速度  $0.02\text{ s}^{-1}$ 、電圧 40 kV、電流 20 mA である。ターゲットにはコバルトを用いた。試料表面は機械研磨をした後、電解研磨を施した。

## 2.3 引張試験および疲労試験

引張試験は、ゲージ長さ 10 mm、幅 2 mm、厚さ 1 mm の試験片を用いて初期ひずみ速度  $10^{-3}\text{ s}^{-1}$  で行った。引張試験片形状詳細を Fig. 2 に示す。伸びはビデオ伸び計によって測定した。試験片表面は機械研磨#600 仕上げで引張方向に条痕が残るように処理した。室温以外の試験温度は、引張試験機に付属する恒温槽を用いて制御した。

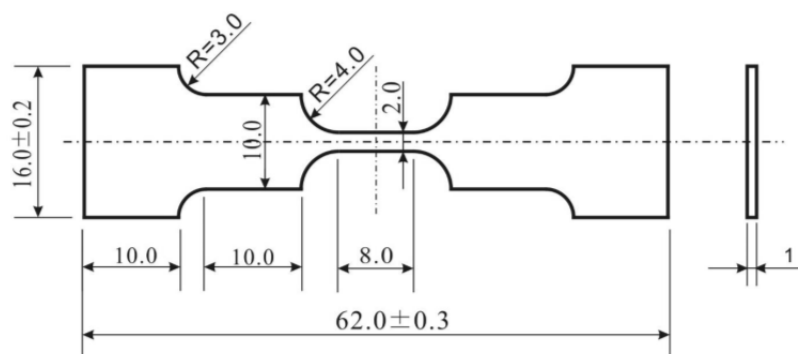


Fig. 2 Tensile specimen geometry

疲労試験では小野式小型回転曲げ疲労試験機を用いた。試験は室温(298 K)、周波数  $f = 30\text{ Hz}$  で行った。応力比  $R$  は -1、波形は正弦波を用いた。本研究における疲労限は  $10^7$  サイクル後に破断しない最大の応力振幅とした。試験片は機械研磨の後、電解研磨を施し、加工層が除去された状態で用いた。また、オーステナイト鋼はフェライト系鋼と比較して試験中の発熱量が大きいことが知られるので、常に送風することで試験片温度を一定に保ながら試験を行った。

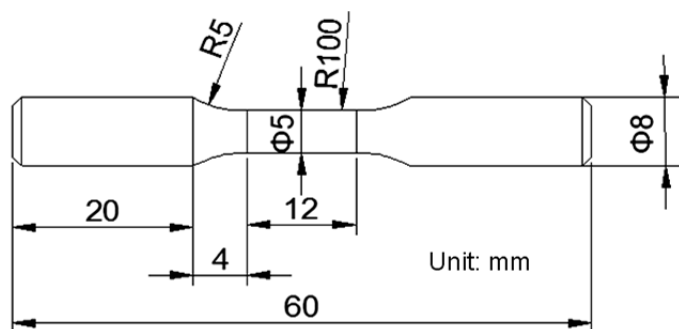


Fig. 3 Rotating bending fatigue test specimen

### 3. 結果および考察

#### 3.1 顕著な DSA を示す Fe-23Mn-0.5C 鋼の疲労特性

Fig. 4 に Fe-23Mn-0.5C 鋼の応力振幅と破断サイクル数の関係を示す。本鋼の疲労限は 260 MPa であることが示されている。260 MPa で  $1 \times 10^7$  回以上疲労試験を行った表面のレプリカ画像を示す。この疲労限に対応する荷重では疲労き裂がすでに発生しており、その後停留している様子が観察されている。すなわち、この疲労限は、Fig. 5 で示されるように疲労き裂の停留限界によって支配されている。この疲労き裂の停留限界で支配される疲労限はオーステナイト鋼では通常観察されない現象である。この疲労き裂の停留に関連する、他のオーステナイト鋼との有意な差異は、DSA の発現である [3-5]。

緒言で述べた通り、フェライト系炭素鋼では、DSA の発現とき裂の停留現象には対応があることが知られる [6-8]。本合金における DSA の発現は I-S 相互作用に起因するので、Mn-C 相互作用が発現するように Mn および C を多量に同時添加された Fe-Mn-C オーステナイト鋼でのみ、DSA が発現し、き裂が停留したものとする。この事実はオーステナイト鋼の疲労限向上の設計指針に対して I-S 相互作用の考え方を導入することの重要性を示唆する。また、表面キズはき裂となりやすく、発生限界で疲労限が決定されている材料はキズの存在によって疲労限が低下しやすい。今回の結果のように疲労き裂の停留によって疲労限を制御することはキズに強い材料の創製にもつながる。

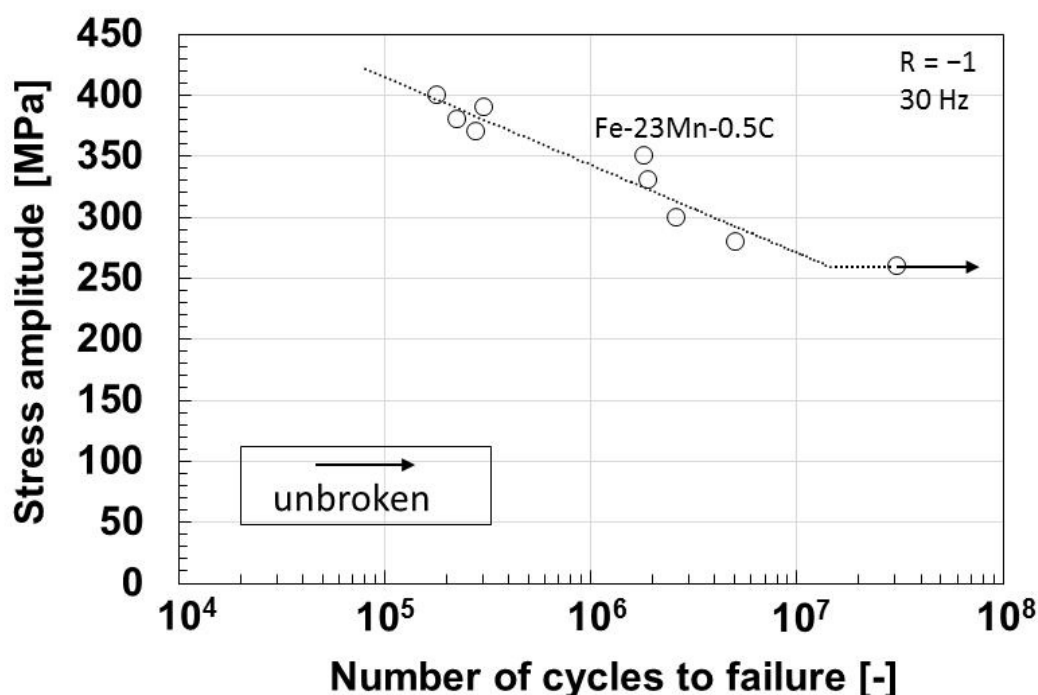


Fig. 4 Stress amplitude-number of cycles to failure diagram of the Fe-23Mn-0.5C steel

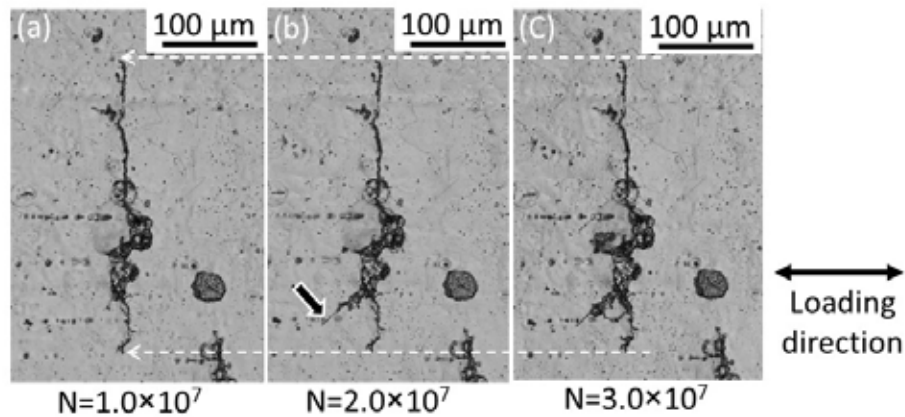


Fig. 5 Optical micrographs of the replicas taken in the Fe-23Mn-0.5C steel tested at the stress amplitude of 260 MPa (fatigue limit). The specimen was tested for (a)  $1 \times 10^7$ , (b)  $2 \times 10^7$ , and (c)  $3 \times 10^7$  cycles

### 3.2 Fe-Cr-Ni 基オーステナイト鋼

上述、Fe-Mn-C 三元合金の結果を基に、ステンレス鋼として知られる Fe-Cr-Ni オーステナイト鋼の疲労限における、疲労き裂停留現象発現の可能性を検証する。まずは、Fig. 6に今回作製した Fe-Cr-Ni 基合金の初期構成相を表す XRD プロファイルを示す。初期構成相はすべての合金においてオーステナイト単相であった。これら初期相をオーステナイトとした試料を引張試験した結果が Fig. 7 である。すべての合金において、室温では破断後も強磁性相、すなわち  $\alpha'$  マルテンサイト変態は観察されなかった。降伏強度は炭素量の増加とともに上昇した。この降伏強度の上昇は炭素の固溶強化に起因すると考える。また、Ni を Mn で置換することでさらに降伏強度が上昇している。これは Mn-C 間の引力相互作用が固溶強化を強めたと考える。従来研究より、Ni と炭素の相互作用は弱く、比較して Mn-C の引力相互作用は強い[9]ことが報告されている。

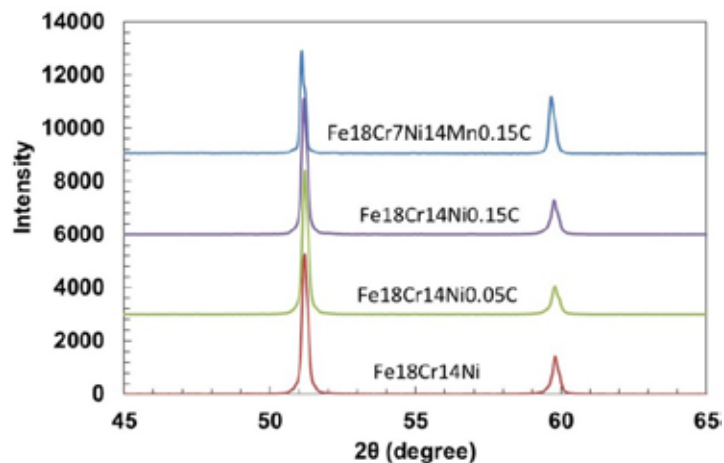


Fig. 6 X-ray diffraction profiles of the solution-treated steels

しかし、これら I-S 相互作用が降伏強度に有効に寄与した一方、DSA 発現時に現れるセレーションはいずれの合金においても観察されなかった。室温において DSA が発現しなかった理由の一つは固溶元素の拡散運動の抑制であると考えられる。Cr 添加は炭素の拡散速度を低下させることが報告されている[10]。I-S 相互作用に由来する DSA は侵入型原子のシングルジャンプによる[3]と報告されているが、この現象は炭素原子の拡散速度と無関係ではない。Cr の存在によって炭素の拡散速度が著しく低下したならば、固溶原子の短範囲拡散を必要とする DSA も対応して抑制されるはずである。

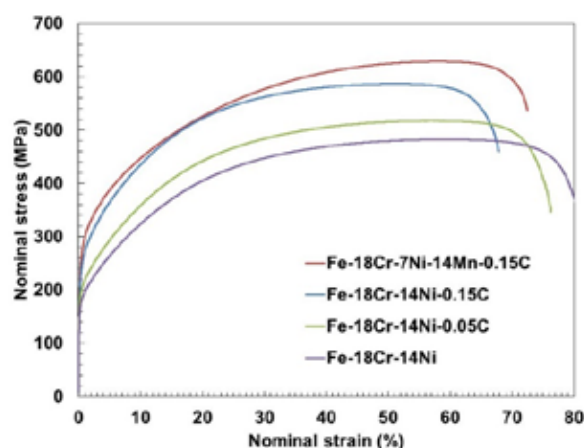


Fig. 7 Nominal stress-strain curves

これら 4 合金における回転曲げ疲労試験の結果が Fig. 8 である。Fe-18Cr-14Ni、Fe-18Cr-14Ni-0.05C、Fe-18Cr-14Ni-0.15C ならびに Fe-18Cr-7Ni-14Mn-0.15C 合金の疲労限はそれぞれ、200、210、250、230 MPa であった。いずれの合金においても、疲労限において表面き裂は観察されず、これら疲労限は発生限界によって支配されていると考える。Fe-18Cr-14Ni、Fe-18Cr-14Ni-0.05C、ならびに Fe-18Cr-14Ni-0.15C 合金における疲労限の炭素濃度依存性は Fig. 7 で観察された固溶強化によって理解される。今回の研究において、疲労限の向上が期待された Fe-18Cr-7Ni-14Mn-0.15C 合金の疲労限は、その高い降伏強度にも関わらず、Fe-18Cr-14Ni-0.15C 合金の疲労限よりも低い 230 MPa であった。この低い疲労限の原因は二つである。①今回 Cr の存在により、炭素の拡散が抑制され、DSA が発現しなかった。このため、疲労限が疲労き裂の停留限界ではなく、発生限界で決定されているので、期待された I-S 相互作用の効果が得られなかった。②析出物がカットされる時と同じように、Mn-C 対がすべり変形によってカットされると局所軟化が起こると考える[4]。このため、塑性変形が局在化しやすくなり、疲労き裂の発生が容易になると考える。②の要素は発生限界を直接的に低下させる。DSA が適切に発現し、疲労限が疲労き裂の停留限界で決定されると、②の因子の影響は小さくなるので、本来期待された I-S 相互作用の有効利用による疲労限の向上が達成されると考える。

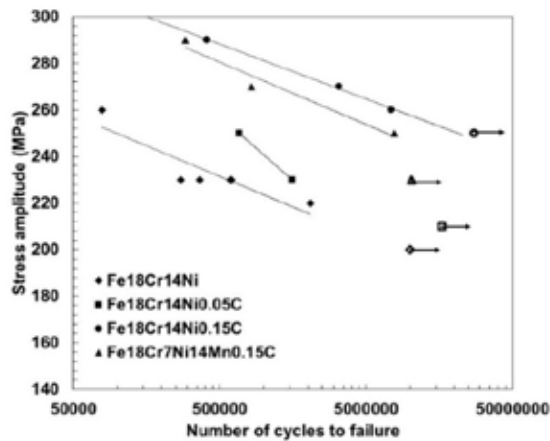


Fig. 8 Stress amplitude-number of cycles to failure diagram of the four Fe-Cr-Ni-based alloys used in this study  
(The open marks with arrows indicate non-failure even after  $10^7$  cycles at the stress amplitude)

### 3.3 引張特性の温度依存性から考えるオーステナイト鋼における I-S 相互作用：疲労特性の向上に向けて

Fig. 9 に今回用いた合金の降伏強度の変形温度依存性を示す。室温において、降伏強度が Mn 置換によって向上したことは Fig. 7 で述べた通りであるが、この降伏強度の向上は低温において、さらに顕著となる。この事実は、I-S 相互作用を利用した低温疲労強度向上の可能性を示唆している。また、室温では動的ひずみ時効が発現しなかった Fe-18Cr-7Ni-14Mn-0.15C 合金を 453 K で変形させるとセレーションが観察された。すなわち、Cr による炭素の拡散速度低下を防ぐことができれば、室温でも動的ひずみ時効が発現し、疲労き裂を停留させることができると期待される。具体的には、Ni ではなく、Cr を Mn で置換することで DSA が発現すると考える。

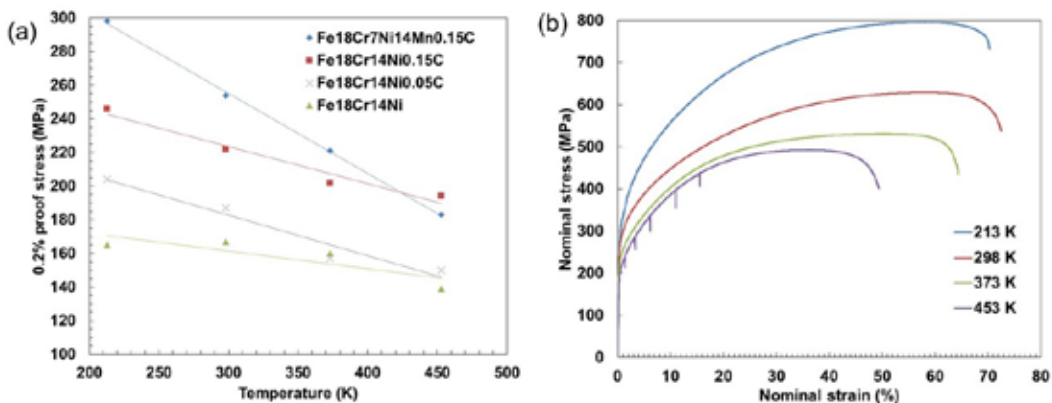


Fig. 9 (a) Deformation temperature dependence of 0.2% proof stress in the four alloys  
(b) Nominal stress-strain curves of the Fe-18Cr-7Ni-14Mn-0.15C alloy at various temperatures

#### 4. 結言

本研究では、疲労き裂の停留現象に注目して、I-S 相互作用に由来する DSA の有効利用を試みた。I-S 相互作用に由来する DSA の発現が確認されている Fe-Mn-C 三元合金においては、疲労限において疲労き裂の停留現象が観察された。すなわち、オーステナイト鋼においても DSA が発現する条件ではき裂が停留しうることが示された。また、この Mn-C 相互作用に起因する DSA を応用するため、オーステナイトステンレス鋼の Ni の一部を Mn と置換した (Fe-18Cr-7Ni-14Mn 合金) が、この Mn 置換型合金では DSA が発現しなかった。このため、Mn 置換型オーステナイトステンレス鋼において疲労き裂は観察されず、この合金の疲労限は発生限界で支配されていた。DSA 発現を妨げている因子は Cr の存在に由来していると考えられる。I-S 相互作用による DSA を疲労限向上に利用するためには、本合金組成における Cr 量の低減、および炭素量の増加が必要とされる。

#### 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の 2015 年度技術研究助成により実施されたもので、ここに謹んで謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] 西田新一, 服部信祐, 島田哲也. *J. Soc. Mat. Sci. Japan* 43 (1994) 324.
- [2] Y.N. Dastur, W.C. Leslie. *Metall. Trans. A* 12A (1981) 749.
- [3] S.-J. Lee, J. Kim, S.N. Kane, B.C. De Cooman. *Acta Mater.* 59 (2011) 6809.
- [4] L. Chen, H.-S Kim, S.-K. Kim, B.C. De Cooman. *ISIJ Int.* 47 (2007) 1804.
- [5] M. Koyama, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki. *Mater. Trans.* 53 (2012) 546.
- [6] G. Oates, D.V. Wilson. *Acta Mater.* 12 (1964) 21.
- [7] T. Yakushiji, M. Kage, H. Nisitani. *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A* 62 (1996) 82.
- [8] M. Koyama, Z.-J. Xi, Y. Yoshida, N. Yoshimura, K. Ushioda, H. Noguchi. *ISIJ Int.* 55 (2015) 2463.
- [9] P. Liu, W. Xing, X. Cheng, D. Li, Y. Li, X.-Q. Chen. *Phys. Rev. B* 90 (2014) 024103.
- [10] S.S. Babu, H.K.D.H. Bhadeshia. *J. Mater. Sci. Lett.* 14 (1995) 314.