

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630353

研究課題名(和文) FCC合金において未開拓な延性 脆性遷移挙動とその理論構築への挑戦

研究課題名(英文) Brittle-to-ductile transition in fcc alloys and its mechanism.

研究代表者

田中 将己 (Tanaka, Masaki)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40452809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：一般に面心立方(FCC)構造をもつ金属は低温脆化を引き起こさないため、オーステナイト系ステンレス鋼は低温用材料として広く使われている。しかし、この種の材料はNiを多量に含んでおり、近年の価格高騰などから窒素をNiの代替としたNiフリー高窒素オーステナイト鋼が注目されている。元来、FCC金属は低温脆性を示さないと考えられてきたが、高窒素添加オーステナイト鋼は変形温度の低下に伴って脆化し、いわゆる延性 脆性遷移挙動を示す事が報告されている。そのような中、本研究ではFCC金属における延性 脆性遷移挙動のメカニズムを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Austenitic steels are widely used in low temperature environments since metals with face-centred-cubic structure do not show low temperature embrittlement. Since those steels contain a large amount of Ni which is expensive, Ni-free austenitic high nitrogen steels draw an attention, replacing Ni with nitrogen. It has been thought that fcc metals do not show low temperature embrittlement, however, Ni-free austenitic high nitrogen steels show brittle-to-ductile transition. In the present study, the mechanism behind the transition was elucidated.

研究分野：結晶塑性

キーワード：構造材料 転位

1. 研究開始当初の背景

一般に面心立方(FCC)構造をもつ金属は低温脆化を引き起こさないため、オーステナイト系ステンレス鋼は低温用材料として広く使われている。しかし、この種の材料は Ni を多量に含んでおり、近年の価格高騰などから窒素を Ni の代替とした Ni フリー高窒素オーステナイト鋼が注目されている。元来、FCC 金属は低温脆性を示さないと考えられてきたが、高窒素添加オーステナイト鋼は変形温度の低下に伴って脆化し、いわゆる延性-脆性遷移挙動を示す事が報告されている。Ni フリーオーステナイト鋼を構造材料として利用するためには、この延性-脆性遷移挙動のメカニズムを明らかにする事が必須となる。

2. 研究の目的

そこで本研究の目的は、低温脆化が生じる Ni フリーオーステナイト鋼を用いて、衝撃吸収エネルギーの温度依存性から延性-脆性遷移温度を特定し、活性化エネルギーを測定する。さらに、亀裂先端における転位の増殖機構を明らかにするために、超高压透過電子顕微鏡を用いて亀裂先端転位の観察を行う。

3. 研究の方法

Table1 に供試材の化学組成をしめす。本研究ではベースとなる Fe-25Cr-1.1N 合金に Cu を 1.5 mass%, 3.0 mass% 添加した 3 種類の試料を用いた。以後これらの試料を FeCrN, FeCrN1.5Cu, FeCrN3.0Cu とする。

Table 1 供試材の化学組成

高窒素鋼 (Base)									
C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Cu	Fe	
0.002	<0.01	<0.01	<0.005	0.0004	25	1.1	0	Bal.	
1.5mass%Cu doped 高窒素鋼 (Base-1.5mass%Cu)									
C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Cu	Fe	
0.001	<0.01	<0.01	0.002	0.0007	25	1.1	1.5	Bal.	
3.0mass%Cu doped 高窒素鋼 (Base-3.0mass%Cu)									
C	Si	Mn	P	S	Cr	N	Cu	Fe	
0.002	<0.01	<0.01	<0.003	0.0006	25	1.1	3.0	Bal.	

次に、これらの試験片を 1 x 1 x 16 mm³ に切りだし 4 点曲げ試験に供した。なお、4 点曲げにおけるピン間隔は外側と内側でそれぞれ 10mm, 4mm とした。4 点曲げ試験による見かけの破壊靱性値は、次式で与えられる。

$$K_Q = \frac{3Pm\sqrt{\pi a}}{bh^2} F_1(\xi) \quad (1)$$

$$F_1(\xi) = 1.122 - 1.40\xi + 7.33\xi^2 - 13.08\xi^3 + 14.0\xi^4,$$

$$\xi = \frac{a}{h}$$

なお、a は切欠き深さ、P は破断荷重、m は外側のピン間隔から内側のピン間隔を引いた長さの 1/2、b は試料幅、h は試料高さである。4 点曲げ試験で得られた見かけの破壊靱性値の温度依存性、および顕微鏡より求めたすべり帯の形成領域の大きさから、脆性-延性遷移温度 (Brittle-to-Ductile transition temperature: BDT) を決定した。4 点曲げ試験は三種類の歪速度で行い、決定した BDT の歪速度依存性から活性化エネルギーを算出した。上記 4 点曲げ試験に加え、0.2% 耐力の温度依存性も求めた。なお、試験の初期歪速度は 1.8 x 10⁻⁴s⁻¹ とした。

4. 研究成果

図 1 に FeCrN および FeCrN3.0Cu より求めた 0.2% 耐力の温度依存性を示す。なお、比較のために同じく fcc 構造である SUS304 の結果¹⁾も併せて示す。SUS304 の 0.2% 耐力は温度依存性が小さく、300 K と 77 K での耐力はほぼ同じであるのに対して、窒素添加鋼では、FeCrN, FeCrN3.0Cu とともに、強い温度依存性を示し、77K では耐力は 1.3GPa に達する。なお、何れの温度においても FeCrN よりも FeCrN3.0Cu の耐力の方が低い。このことは、窒素添加鋼において Cu 添加に伴う固溶軟化が生ずることを示しており、Cu 添加に伴って、脆性-延性遷移温度が低下する事を期待させる。そこで次に見かけの破壊靱性値の温度依存性を求めた。

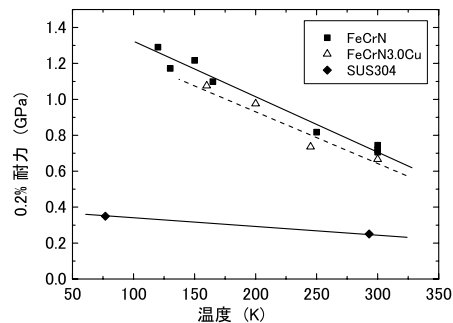


図 1 0.2%耐力の温度依存性

図 2 に FeCrN, FeCrN1.5Cu, FeCrN3.0Cu より求めた見かけの破壊靱性値の温度依存性を示す。塗りつぶしのシンボルは、破壊靱性試験後に試料が二つに破断したものを示している。なお、白抜きシンボルは試験後も試験片が繋がっており、いわゆる小規模降伏条件を満たしておらず、ここで示している値は破壊靱性値の下限を表している。BDT 温度を見かけの破壊靱性値が最も高くなった温度と定義すると、FeCrN, FeCrN1.5Cu, FeCrN3.0Cu における BDT 温度はそれぞれ 165K, 155K, 130 K である事が分かり、Cu 添加に伴って遷移温度が低下している。破面の SEM 観察を行ったところ、塗りつぶしのシンボルで示した試料は粒界破壊をしており、破壊モードに違いは見られなかった。従って、

Cu 添加に伴う BDT 温度の低下は, Cu 添加に伴う転位移動度の増加にある事が期待される. 一般に BDT 温度と歪速度の間には, 次式の関係があることが知られている²⁾.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT_{BDT}}\right) \quad (2)$$

なお, ε_0 は温度に依存しない定数, Q は遷移挙動を律速している熱活性化過程の活性化エネルギー, T_{BDT} は遷移温度である. 次に BDT 温度の歪速度依存性より, 活性化エネルギーを求めた.

図 3 に式 (2) の両辺のアレニウスプロットを示す. この時の傾きが活性化エネルギーを表しており, FeCrN, FeCrN1.5Cu, FeCrN3.0Cu の活性化エネルギーはそれぞれ, 1.6 eV, 1.2 eV, 0.7 eV と Cu 添加に伴って低下している事が分かる. このことは, Cu 添加に伴って, 転位の移動度が増加していることを示唆し, 図 1 でみられた Cu 添加によって生じる固溶軟化現象と良く対応している事から, Ni フリー高窒素鋼における BDT 温度の低下は, 転位移動度の増加によって理解できる.

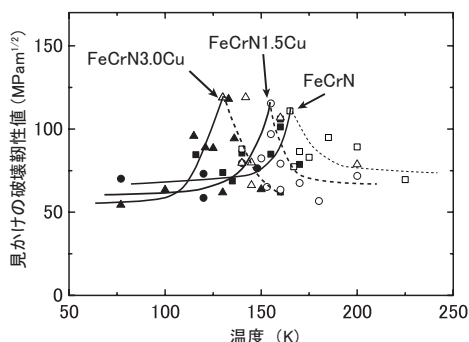


図 2 見かけの破壊靱性値の温度依存性

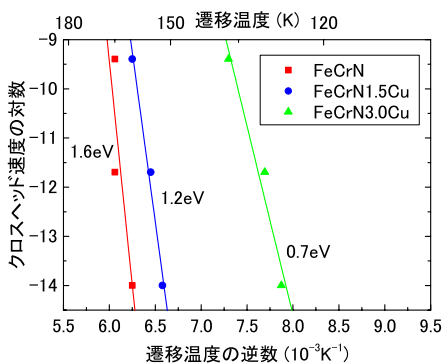


図 3 アレニウスプロット

図 4 に種々の材料から得られた BDT 温度と活性化エネルギーの関係を示す³⁾. 青で示した実線はこれまでに報告されているパイエルスポテンシャルが高い結晶における結果を示しており, 遷移温度と活性化エネルギーの間には良い直線関係があることを示している. しかし, 高窒素鋼における結果はそれら

と同じ直線上には無く, 赤の線で示した回帰直線上にある事が分かる. FeCrN から得られた活性化エネルギーは先に述べたように, 1.6 eV であるが, パイエルスポテンシャルが高い結晶では同程度の活性化エネルギーの場合, 遷移温度が 900 K 程度と非常に高い. これは, 両者において転位運動の素過程の違いによって理解できる. 即ち, パイエルスポテンシャルが高い結晶ではキンク対形成によって転位が運動していくのに対して, 高窒素鋼は fcc 構造を持つためパイエルスポテンシャルは無視できる程小さく, 転位の運動を律速しているのは転位と溶質元素 (N, Cu) との相互作用である. パイエルスポテンシャルの周期はほぼ原子間隔のオーダーであるのに対して, 固溶元素と転位が相互作用する周期は原子間隔と比べて十分に長い. このことは, 転位運動における振動因子の相違を引き起こす. 従って, 同じ活性化エネルギーで比較すると, パイエルスポテンシャルが高い結晶では遷移温度が高くなるのに対して, fcc 構造をもつ高窒素鋼では遷移温度が低くなると考えられる.

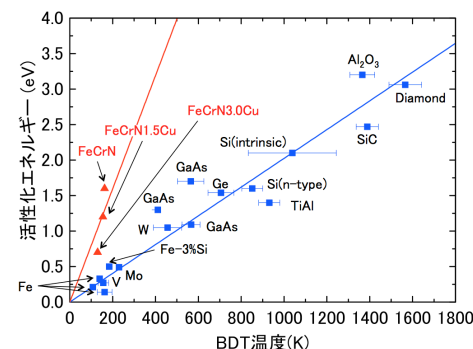


図 4 BDT 温度と活性化エネルギーとの関係

BDT 挙動は, 亀裂先端での転位構造に大きく支配される. そのため, 亀裂先端における転位構造を明らかにするべく, 亀裂先端における転位構造解析手法も確立した. 金属材料は電子線の透過能が低い為, 透過電子顕微鏡による観察では, 試料厚さが高々数 100 nm に限られてしまう. しかし, 詳細な転位の構造を明らかにするためには, より厚い試料での観察が必須となる. そこで, エネルギーフィルター法を併用することで, 厚膜での試料観察が可能となった. 具体的には, EELS 上で最も電子線強度の高い位置にスリットを挿入し, 結像に寄与する電子を制限することによって, 色収差が低減され, 厚膜試料においても明瞭な転位構造を観察する事が可能となった.

参考文献

- 1) S. Ukai, T. Okuda, M. Fujiwara, T. Kobayashi, S. Mizuta and H. Nakashima: *Journal of Nuclear Science and Technology* **39** (2002), 872.
- 2) C. St. John: *Philos. Mag.* **32** (1975),

1193.

3) A. Giannattasio, M. Tanaka, T.D. Joseph and S.G. Roberts: *Phys. Scr.* **T128** (2007), 87.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

"Transmission electron microscopy of bulk specimens over 10 μm in thickness", S. Sadamatsu, M. Tanaka, K. Higashida, S. Matsumura, *Ultramicroscopy*, **162** (2016) pp.10-16, 査読有.

[学会発表] (計 4 件)

①藤崎基, 田中將己, 東田賢二, 土山聡宏, 小野本達郎, "高窒素鋼における亀裂先端転位の HVEM 観察", 日本鉄鋼協会第 168 回秋季講演大会, 九州大学, 福岡市, 2015 年 9 月.

②藤崎基, 田中將己, 東田賢二, "高窒素鋼における亀裂先端転位の HVEM 観察", 日本金属学会九州支部・日本鉄鋼協会九州支部・軽金属学会九州支部平成 27 年度合同学術講演大会, 北九州国際会議場, 北九州市, 2015 年 6 月.

③田中大樹, 高田康祐, 田中將己, 東田賢二, "超高圧電子顕微鏡を利用した亀裂先端における転位増殖機構の解明", 第 56 回日本顕微鏡学会九州支部学術講演会, 宮崎市ミプラザ, 宮崎市, 2014 年 12 月.

④The 4th International Symposium on Steel Science (ISSS2014), Nov. 3-6, 2014. "Toward connecting dislocation behaviours with materials fracture", K. Higashida, M. Tanaka.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 將己 (TANAKA, Masaki)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 40452809

(2) 研究分担者

① 東田 賢二 (HIGASHIDA, Kenji)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 70156561

② 森川 龍哉 (MORIKAWA, Tatsuya)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号: 00274506

(3) 連携研究者

なし