1 mass%窒素添加オーステナイト鋼の低温脆性破面の3次元結晶学的検討

小島真由美^{1,*} 足立吉隆² 友田 陽¹ 池田圭太^{1,3,*} 片田康行²

¹茨城大学大学院理工学研究科

²独立行政法人物質・材料研究機構

³住友金属工業株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 4 (2009), pp. 283-289

© 2009 The Japan Institute of Metals

Three-Dimensional Characterization of Slipping-Off Fracture Surface in a 1 mass%N Bearing Austenitic Stainless Steel

M. Ojima^{1,*}, Y. Adachi², Y. Tomota¹, K. Ikeda^{1,3,*} and Y. Katada²

¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316-8511

²National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

³Sumitomo Metal Industries, Ltd., Kashima 314-0014

The fracture behavior of a high nitrogen bearing austenitic stainless steel (Fe-23Cr-4Ni-2Mo-1N(mass%)) at cryogenic temperature was investigated by 3DSEM-EBSD method, electron microscopy, X-ray diffraction and thermodynamic evaluation of phase stability. Ductile-to-Brittle Transition (DBT) was found to occur as a result of brittle fracture in the present steel. The brittle fracture took place on {111} with a high Schmid factor, which likely proceeded in the slipping-off mechanism on the most active {111}. Although the stress-induced martensitic transformation occurs, its contribution seems to be negligible.

(Received October 16, 2008; Accepted January 13, 2009)

Keywords: high-nitrogen austenitic steel, slipping-off, low temperature, three-dimensional electron backscattering diffraction (3D-EBSD) method

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼に窒素を添加すると、常温で延性を失うことなく強度が向上し、さらに耐食性も向上することから、窒素添加鋼の開発が積極的に進められている。近年、高機能性に加えて低環境負荷性を兼ね備えた材料が求められている背景から、ステンレス鋼の主要合金元素であるニッケルの代替元素としても、窒素の有効利用が期待されている。

一方で、高窒素オーステナイト鋼(HNS; High Nitrogen Steel)は、面心立方晶(fcc)にもかかわらず、明瞭な延性-脆性遷移(DBT, Ductile-to-Brittle Transition)を示すことが知られている¹⁾。そのため、HNSの課題の1つとして、低温における破壊メカニズムの解明が進められてきた。多くの報告は、低温での破壊形態は粒内破壊であり、破面は{111}であると結論している。Tomotaらは、エッチピット解析とすべり線解析法を用いて破面の結晶方位解析を行い、破壊に先立ってある面にすべりが集中し、そのすべり面に沿ってき裂が生じるすべり面分離破壊機構を提案している²⁾。

しかし実際には破面は3次的に複雑な形状をしているので、最新の実験手法を用いて、さらに詳細に破面を解析することが期待される。そこで本研究では、近年著しく発展した電子線後方散乱回折(EBSD; Electron Backscattering Diffraction)³⁾と3次元走査型電子顕微鏡(3D-SEM; Three-dimensional scanning electron microscope)観察を用いた組織評価手法(3DSEM-EBSD法)により、広い視野における破面の3次元解析を試みた。本手法を用いた場合、特に困難な試料調整を必要とせず、精度の高い組織評価が行える可能性が高い。また、本手法に加えて各種電子顕微鏡観察、X線・中性子線回折測定ならびに熱力学的な相安定性評価を行い、従来の報告例と本研究結果を比較しながらHNSの低温脆性破壊挙動を検討した。

2. 実 験 方 法

本研究で用いたHNSの化学組成をTable 1に示す。本HNSは、物質・材料研究機構の加圧式エレクトロスラグ装置により、窒素ガス圧; 1-4 MPa, 交流電流; 2000-3000 A, 電圧; 27-30 V, 溶解速度; 0.5-0.7 kg/minの条件下で作製した⁴⁾。約15 mm×15 mmの角材に熱間鍛造を行い、1513 K, 1.8 ks保持の溶体化処理後水冷し、JIS規格に従っ

* 茨城大学大学院生(Graduate Student, Ibaraki University)

た 2 mmV ノッチ衝撃試験片を切り出した。

走査型電子顕微鏡 (SEM; KEYENCE, VE-9800) による観察, および中性子回折を用いて組織評価を行った。中性子実験には, 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の高分解能粉末回折装置 (Sirius) を用いた⁵⁾。

171 K から室温までの種々な温度においてシャルピー衝撃試験を行った。温度調整には液体窒素およびイソペンタンを用いた。SEM を用いて破面観察を行い, 微小部 X 線回折測定 (MDG; Micro-Diffraction Goniometer, RINT 2500, Cr-K α) により破面の組織 (構成相) を同定した。

破面の結晶方位を同定するため 3 次元トポグラフィ評価が可能な SEM および EBSD (FE-SEM; JEOL-7000F, Camera; TSL Digiview, 3 次元解析ソフト; TSL OIM analysis version 4.6) を相補的に用いて, 破面の 3DSEM-EBSD 解析を行った。破面の方位同定方法について, Fig. 1 の概略図を用いて説明する。破壊した試料に対して, (a) のように RD, TD, ND 方向を定義し, 破面に対してほぼ垂直な研磨面について EBSD 解析を行った後, 注目する結晶粒 ((a) 上

の A 点) についてステレオ投影図を作成した ((b))。その後, (c) および (d) が示すように 3D-SEM 観察により, あらかじめ固定しておいた RD, TD, ND 方向に対する傾斜角度 (θ_1 および θ_2) を 2 方向 (Direction 1 および Direction 2) に対して測定した。EBSD 解析ならびに 3D-SEM 観察のそれぞれから得た情報を元に, ステレオ投影図上のトレース解析を行い, 破面の方位を同定した ((b))。3.3 節で後述するように, 焼鈍双晶の解析結果から本手法の解析精度は 3 度程度と推定された。

透過型電子顕微鏡 (TEM; Transmission electron microscope, JEOL 2000FX II, 加速電圧 200 kV) を用いて転位組織を観察した。TEM 薄膜試料は, 過塩素酸と酢酸を 5 : 95 の割合で混合した電解研磨液を用いて, 室温においてツイングジェット研磨法 (電圧; 95 V) により作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶体化処理後のミクロ組織

中性子回折測定の結果を Fig. 2 に示す。母相以外の回折ピークは検出されないことから, パルク試料全体がオーステナイト (γ) 単相であることが確認された。また, 後出の EBSD 結果からもわかるように等軸粒で集合組織は弱く, ASTM 粒径は双晶も考慮すると約 50 μm であった。

Table 1 Chemical compositions of the steel (mass%).

C	Si	S	Cr	Ni	Mo	Ca	O	N
0.019	0.14	0.0003	23.09	4.16	2.03	0.0017	0.0026	1.0

Fig. 1 Schematic illustrations of 3DSEM-EBSD analysis.

3.2 引張および衝撃特性

Fig. 3 に室温における引張試験から得られた公称応力-公称ひずみ曲線を示す。比較のため、窒素添加量の異なる SUS310S 鋼の引張試験結果⁵⁾も示す。窒素以外の合金組成も異なるが、窒素添加量の増加とともに延性を失うことなく強度および加工硬化が増加している。また、HNS では、変形応力の温度依存性が著しく大きいことが知られており⁶⁾、後述の DBT 機構との関連性に興味をもたれる。Fig. 4 にシャルピー衝撃試験により得られた、試験温度と衝撃吸収エネルギーの関係を示す。比較のため、SUS304 と SUS316LHN および 18Mn18Cr0.5N 鋼 および 18Mn18Cr0.8N 鋼に関する文献値²⁾も示す。本 HNS を含むすべての HNS において明瞭な DBT が確認された。これに対し SUS304 では明瞭な DBT 挙動は見られない。延性-脆性遷移温度(DBTT; Ductile-to-Brittle Transition Temperature)は窒素添加量の増加とともに上昇する傾向にある。しかし、本 HNS は窒素量が 1.0 mass%と増加しているものの、18Mn18Cr0.8N 鋼とほぼ同じ DBTT であった。

Fig. 2 Neutron diffraction pattern of the present steel after solution treatment.

Fig. 3 Nominal strain as a function of nominal stress curves at room temperature for the present steel in comparison with other steels⁵⁾.

3.3 破面の結晶学的特徴

Fig. 5 に各温度の破面観察結果を示す。試験温度の低下とともに延性破面(ディンプル)から脆性破面に遷移している。低温における脆性破面の様相は、一見へき開破面に似ているが、fcc ではへき開破壊は生じないことが理論的に示されている点⁷⁾や 171 K の平坦な破面では、しばしばすべり線を含んでいることが観察されること(Fig. 5(d))から、破壊機構はすべり面分離機構²⁾である可能性が高い。また、液体窒素中(77 K)で冷却し、約 5% 圧延した試料から、圧延方向に対して平行な面の薄膜を採取し TEM 観察を行ったところ、Fig. 6 に示すように、よく発達したプラナー転位群が観察された。この結果は、低温脆化した破面においてプラナー転位群が観察された従来の報告²⁾とも一致している。

次に、3DSEM-EBSD 解析を行い、より詳細に破面の解析を行った。まず始めに、Fig. 7 に EBSD による破面の広視野像および各結晶粒の 4 つの{111}トレースを示す。各トレースの長さは紙面垂直方向(ND)からの角度を反映しており、{111}が紙面垂直方向に近づくほどトレースの長さは短くなる。破面上の組織は、①γのみと、②γおよび加工誘起マルテンサイト(α')の混在する組織に分類された。本節では①について考察し、②については 3.4 節で述べる。

Fig. 7 に示す EBSD の全体像では、平坦な破面が比較的多く観察された。これらの破面は 2 次元情報ではあるものの、研磨面の{111}トレースが破面とほぼ平行な場合が多く認められることから、破面の多くは{111}に平行かそれに近いと思われる。Fig. 8 に 3DSEM-EBSD 法による破面の方角解析結果の一例を示す。Facet A は代表的な例である。(a)および(b)は同一視野の 3DSEM 像と EBSD 像である。矢印で観察場所の位置対応を示す。結晶方位解析を行ったところ、(c)のステレオ投影図上のトレース解析結果が示すように、破面はほぼ{111}と平行であることが確認された。次に、Fig. 7 中の Line A, B, C に代表されるような、{111}に平行かほぼ平行である破面に対して、すべり系{111}<110>

Fig. 4 Absorbed energies obtained by Charpy impact test as a function of test temperature for the present steel compared with other steels²⁾.

Fig. 5 SEM micrographs showing typical fracture surfaces of Charpy impact specimens fractured at (a) RT, (b) 231 K and (c), (d) 171 K. (d); close-up view of (c).

Fig. 6 TEM micrographs showing typical dislocation configuration observed in the present steel rolled at 77 K. (a) bright field image and (b) diffraction pattern.

のシュミット因子を算出した。Table 2 に Line A, B, C のシュミット因子の算出結果を示す。その結果、破面の約 86% はシュミット因子の大きい $\{111\}$ であることが確認された。3DSEM-EBSD 解析および、各種電子顕微鏡を用いた組織観察結果から、本 HNS においても、低温脆性破壊はすべり面分離機構²⁾により生じたと結論される。

SEM 観察において、低倍率観察では平坦な破面に見えても、 $\{111\}$ に平行でない破面も数例観察された。これらは高倍率で詳細に観察してみると、1 つの破面が細かいステップ

で形成されており、各ステップは $\{111\}$ トレースにはほぼ平行であった。また、Facet B に示すように、しばしば焼鈍双晶面で剥離している場合も観察された。焼鈍双晶面は $\{111\}$ と平行である。本 3DSEM-EBSD 解析により得られた値 $\{111\}_{\text{analysis}}$ と $\{111\}$ との角度差は、この場合、約 3 度であった。この値は、本解析法の測定誤差を表していると考えられる。

低窒素鋼と比較して HNS では、温度・ひずみ速度依存性が高いことが知られており、特に低温側では窒素添加による強化がより顕著になる^{1,6)}。変形応力に及ぼす窒素添加の影響について、Park ら⁸⁾ はホップキンソン・スプリットバー法による実験と Kocks-Mecking (KM) モデルを用いて検討した。彼らは、変形応力を非熱的成分 (σ_a) と熱的成分 (σ_{th}) 分けて考察し、窒素は σ_a と σ_{th} の両方を増加させることを明らかにした⁸⁾。 σ_a と σ_{th} の増加は窒素による短範囲規則化領域等の形成によるものと示唆されている^{1,9,10)}。

一方で、Fig. 6 が示すように、HNS に変形を加えると、転位がプラナー化する。ある応力に達すると、シュミット因子の大きい系ですべりが始まり、短範囲規則化領域を切断するので、この面ではすべりの集中が発生する。このようなすべりの集中は常温でも観察されるが、そのみではすべり面分離に至らずディンプル破壊を起こす (Fig. 5(a))。低温ですべり面分離する理由として、高窒素鋼ではすべりに対する抵抗の温度依存性が著しく大きいことが関連しているものと考えられる。すなわち、特定の優先すべり面を一度転位が移動し局所的な温度上昇が起きることで、このすべり面の上下の面でも容易に転位が運動しやすくなり、結果として転位密

Fig. 7 Inverse pole figure map on the cross section with respect to the fracture surface.

Fig. 8 Identification of fracture surface using 3DSEM-EBSD analysis. Facet A: $\{111\}$ plane and Facet B: twin plane. Phase map showing the formation of stress-induced martensite in the vicinity of the fracture surface (Facet C).

Table 2 Schmid factors for plane A, B and C. “-” means the opposite direction. Gray-shaded numbers mean experimentally recognized slip planes.

Slip plane	Slip direction	Schmid factor		
		Line A	Line B	Line C
(1-11)	[011]	-0.067	0.199	0.084
	[110]	0.063	0.497	0.282
	[-101]	-0.129	-0.298	-0.197
(-111)	[101]	-0.083	-0.284	-0.197
	[0-11]	0.331	-0.066	0.084
	[110]	-0.413	-0.219	-0.282
(111)	[-101]	-0.026	-0.322	-0.493
	[1-10]	0.016	0.483	0.282
	[0-11]	-0.010	0.161	-0.211
(11-1)	[011]	-0.387	0.103	0.211
	[1-10]	0.460	0.232	0.282
	[101]	0.073	0.336	0.493

Fig. 9 Schematic illustration of the mechanism of slipping-off fracture.

度の高いすべり帯が生じ、このような脆弱化した主すべり面で剥離したと推定される (Fig. 9)¹¹⁾。また、Fig. 5(d)をみると、平坦な破面上にすべり線が観察され、それらは約 60 度で交差している。このことから破面は主すべり面の分離であり部分的に他の {111} すべりによる起伏が現れていると考えられる。

3.4 脆性破壊に及ぼす α' 変態の影響

本 HNS では、Fig. 8 の Facet C が示すように、しばしば破面近傍に α' 相が検出された。破面の微小部 X 線回折測定により、α' 生成を検討したところ、Fig. 10 が示すように、

Fig. 10 X-ray (Cr-Kα) diffraction profiles on the fracture surface obtained at RT, 231 K and 171 K.

Fig. 11 Calculation of free energy change (ΔG) at various temperatures for the present steel and SUS304 (18Cr8Ni) steel.

室温ではみられなかった (110)_{α'} のピークが、DBT 温度付近の 231 K で確認された。

Fig. 11 に Thermo. Calc(Database Fe data version 3)を用いて化学組成 (mass%) から fcc、体心立方晶 (bcc) および最密六方晶 (hcp) のそれぞれに対して自由エネルギー差を算出した結果を示す。SUS304 (18Cr8Ni) の計算結果と比較すると、本 HNS では、α' 相および ε-マルテンサイト相ともに形成されにくい傾向が分かる。しかしながら、α' 相に対して γ 相は不安定であり、すべりの集中など、局所的な応力の増加領域では α' 変態が起きるとも考えられる。実際に、本 HNS を室温でスエーピングにより強加工すると α' 変態が生じることが確認されている。これまで、HNS の DBT に関する報告では、ε-マルテンサイトや変形双晶の生成が観察された例はあるものの、α' 生成が報告された例は見あたらない。α' の生成し易い SUS304 等では低温脆化は発生しないと認識されているので、本 HNS の結果は特異である。

本 HNS で、γ および α' の混在する場合、α' の破面は {100}_{α'} にはほぼ平行であったが、α' 破面の観察頻度は低く、多くは {111}_γ に平行な破面ですべり面分離破壊が進行していた。したがって本研究の場合は、主に γ 相のすべり面分離

破壊機構がシャルピー衝撃吸収エネルギーを支配しており、 α' 生成の影響は小さいと考えられる。

4. 結 論

窒素添加 1.0 mass% HNS の低温脆化について、主に 3DSEM-EBSD 解析法を用いて研究した結果、以下の点が明らかになった。

(1) 本 HNS において、明瞭な DBT が確認された。その破面は大きく分けて、 γ 相のみの場合と、 γ と α' が混在する場合に分類された。

(2) γ 相のみの場合について 3DSEM-EBSD 解析を行った結果、破面の多くはシュミット因子の大きい $\{111\}$ に平行であった。この点から、すべり面分離機構による低温脆性破壊²⁾が生じているものと考えられた。

(3) γ と α' が混在する破面では、 $\{111\}_\gamma$ と $\{100\}_{\alpha'}$ にほぼ平行に破壊が生じる場合が多く観察された。ただし、 α' の生成量は少なく、また多くの破面が $\{111\}_\gamma$ に平行であったことから、主に γ 相のすべり面分離破壊がシャルピー衝撃吸収エネルギーを支配し、 α' 生成の影響は小さいと考えられた。

(4) 3DSEM-EBSD 解析法による破面の同定誤差は 3 度

程度であり、破面の定量解析法として有効と考えられる。

中性子回折実験には、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の神山崇教授に、衝撃試験ではニダック㈱にご支援頂いた。

文 献

- 1) V. G. Gavriljuk and H. Berns: *High Nitrogen Steel*, (Springer, Berlin, 1999).
- 2) Y. Tomota, Y. Xia and K. Inoue: *Acta mater.* **46**(1998) 1577.
- 3) S. Suzuki and Y. Adachi: *Materia Japan* **47**(2008) 72.
- 4) Y. Katada: *Bull. Jpn. Soc. Mech. Eng.* **11**(2003) 51.
- 5) K. Ikeda, Y. Tomota, J. Suzuki, A. Moriai and T. Kamiyama: *Tetsu-to-Hagane* **91**(2005) 822.
- 6) V. G. Gavriljuk, A. L. Sozinov, J. Foct, J. N. Petrov and Y. A. Polushkin: *Acta Metall.* **46**(1998) 1157.
- 7) J. W. Morris, Jr., Z. Guo, C. R. Krenn and Y. H. Kim: *ISIJ Int.* **41**(2001) 599.
- 8) J. H. Park, M. Kanda, N. Tsuchida and Y. Tomota: *J. Japan Inst. Metals* **69**(2005) 867.
- 9) H. Ino, K. Oda and K. Umezumi: *J. Japan Inst. Metals* **53**(1989) 372.
- 10) K. Oda, N. Kondo and K. Shibata: *ISIJ Int.* **30**(1990) 625.
- 11) Y. Tomota, J. Nakano, Y. Xia and K. Inoue: *Acta mater.* **46**(1998) 3099.