高温低サイクル疲労による Type 316 ステンレス鋼の 構造変化の透過電顕観察*

山 口 弘 二** 金 澤 健 二**

Koji Yamaguchi and Kenji Kanazawa : Electron Microscope Observation on Deformation Substructure of Type 316 Stainless Steel Low-Cycle Fatigued at Elevated Temperatures. The submicroscopic structures of Type 316 stainless steel low-cycle fatigued at elevated temperatures up to 800°C are examined by means of transmission electron microscopy and their correlation with the fatigue behavior is discussed. The results obtained are summarized as follows :

(1) The dislocation substructure below 600°C is the cell-type and that above 700°C is the subgrain-type. Above 700°C, the recovery process begins and progresses.

(2) It is found that the cell or subgrain diameter (d) depends solely on the saturation stress range ($\Delta\sigma$) and the relation between them is given by $\Delta\sigma/G \propto d^{-0.5}$ where G is the shear modulus.

(3) It is considered that large cyclic-hardening observed at 450°C and 600°C and the negative strain-rate dependence of the saturation stress range at 450°C are related with the P-L effect, and that they are not due to precipitation of carbides but to the dragging effect of dislocations by solute elements.

(4) The increase of fatigue life with increasing temperature between 600°C and 800°C for smaller strain rates and a larger strain range is thought to be caused by recovery of the material during fatigue testing.

(Received March 10, 1975)

I. 緒 言

金属は繰返し変形を受けるとき繰返し加工硬化または軟化する⁽¹⁾。一般に焼鈍材についてひずみ制御の低サイクル疲労試験を施すと繰返しの初期に硬化が起こり、やがて硬化量は飽和して破断の直前まで繰返し変形に要する応力幅はほぼ一定に保たれる。このような応力の飽和現象は高温においても同様であり、繰返し変形による安定な内部組織の形成と関連している⁽²⁾。金澤ら⁽³⁾⁽⁴⁾は溶体化処理した SUS 316 鋼の高温低サイクル疲労試験を行ない、飽和応力幅は試験温度、ひずみ幅、およびひずみ速度に大きく依存していることを明らかにした。本研究は疲労試験した同材料のミクロな内部組織を透過電顕で観察して飽和応力幅、疲労寿命など疲労挙動との関連について調べた。

る。試験は試験片平行部の全ひずみ幅を一定に制御した完全両振りであり、ひずみ波形は三角波とした。試験温度は室温から 800°C、全ひずみ幅 ($\Delta\epsilon_T$) は約 0.5% から 2%、ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) は 0.4 から 40%/min である。荷重およびひずみの測定法などはすでに発表した通りである⁽³⁾⁽⁴⁾。

電顕観察用の試料は試験片の破面からはなれた平行部を精密切断機で厚さ約 0.3 mm に輪切りにしたものから作った。薄膜の作製は噴射電解液として過塩素酸とアルコール

Table 1 Chemical composition of the material (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.07	0.89	1.55	0.028	0.010	10.47	17.15	2.27

II. 実 験 方 法

供試材は市販の SUS 316 ステンレス鋼棒で 1100°C 1 hr の溶体化熱処理を行なった。供試材の化学成分は Table 1 に示す。疲労試験片の形状は Fig. 1 に示す。平行部は 04 番のエメリ紙で軸方向に研磨し最終仕上げとした。疲労試験機は加熱炉を有する引圧のサーボ油圧式のものであ

Fig. 1 Profile of the specimen (mm).

** 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1974 年 4 月金属学会習志野大会に発表

の混合液, 仕上げ用には過塩素酸と酢酸の電解液を用いた。使用した電子顕微鏡の電圧は 150 kV である。

III. 実験結果

1. 疲労試験結果

疲労試験の結果についてはすでに詳しく報告しているの
で, ここでは本実験と関連のある要点について述べる。
Fig. 2, Fig. 3 にひずみ繰返し数に伴う応力幅 ($\Delta\sigma$) の変化
を示す。応力幅は各試験温度においてもあるひずみ繰返し
後にはほぼ一定となる。特に 450°C, 600°C で繰返し加工
硬化が著しい。また Fig. 3 から 450°C では繰返し硬化速
度はひずみ速度が小さいほど大きく, 600°C ではその様な
ひずみ速度依存性はないことがわかる。**Fig. 4** に引張試験
から得られた応力-ひずみ曲線 (monotonic stress-strain
curve) と, いわゆる cyclic stress-strain curve を示す。
前者は疲労試験の 1 サイクル目の応力-ひずみ曲線と類似
のものであり, 後者は与えた全ひずみ幅の $1/2$ と破断寿命

Fig. 2 Change in the stress range with increasing strain cycling.

Fig. 3 Change in the stress range with increasing strain cycling at 450°C and 600°C.

Fig. 4 Cyclic and monotonic stress-strain diagrams. Dotted lines indicate the elastic stress-strain relations.

(N_f) の約半分の繰返し数での応力幅の $1/2$ の関係を示すものである。各温度における試験結果はすべて繰返し加工硬化を示し, 全ひずみ幅が大きくなるに伴い応力幅は大きくなる。応力幅に及ぼすひずみ速度の影響は室温ではほとんど認められないが, 450°C では負の, 700°C では正のひずみ速度依存性がある。600°C ではひずみ速度の影響は認められない。**Fig. 5** に全ひずみ幅をパラメーターにした疲労寿命の温度依存性を示す。疲労寿命は少なくとも 450°C 以上から正のひずみ速度依存性があり, また一般に温度の上昇に伴い低下する。しかし全ひずみ幅 2%, ひずみ速度 0.4%/min の場合 600°C から 800°C で温度の上昇に伴いかえって寿命は増加する傾向がある。

Fig. 5 Temperature dependence of the number of cycles to failure.

2. 電顕観察結果

Photo. 1 に室温の結果を示す。(a), (b) で明瞭な転位のセル組織が見られ, 全ひずみ幅が大きくなるに伴い応力幅は大きくなり, 内部組織は転位密度が高くセルサイズが小

Photo.1 Dislocation structures at room temperature.

(a) $\Delta\epsilon_T=1.0\%$ $\dot{\epsilon}=4\%/min$, (b) and (c) $\Delta\epsilon_T=2.0\%$ $\dot{\epsilon}=4\%/min$

Photo.2 Dislocation structures at 450°C.

(a) and (b) $\Delta\epsilon_T=0.99\%$ $\dot{\epsilon}=0.4\%/min$, (c) $\Delta\epsilon_T=1.19\%$ $\dot{\epsilon}=40\%/min$

さくなる。転位の積層欠陥エネルギーが低い材料では疲労後の内部組織はセルを形成しないといわれている⁽²⁾が、ステンレス鋼は一般に高ひずみ低サイクル疲労でセルを形成する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。また(b)と同じ試料でも場所によっては一部(c)のように転位の帯状組織も見られ組織が不均一な場合もあった。疲労過程の進行に伴い転位組織は帯状組織からセル組織に変化してゆく⁽⁷⁾が、この写真で疲労特有の転位双極子や転位ループが多く観察され繰返し加工硬化域の組織と類似している⁽⁸⁾。Photo.2に450°Cの結果を示す。(a)、(b)はひずみ速度0.4%/minの場合で繰返し加工硬化の著しい試験条件である。(a)ではセルサイズが非常に小さく、場所によっては(b)のように転位の平面的配列をしているところもみられた。(c)はひずみ速度40%/minの場合である。全ひずみ幅が同じでひずみ速度が早くなると、応力幅が小さくなるに対応して転位密度は低くセルサイズは大きくなっている。Photo.3に600°Cの結果を示す。

両ひずみ速度とも発達したセルが見られるが、(a)のひずみ速度0.4%/minの場合地にこまかなクロム炭化物($Cr_{23}C_6$)が析出している。制限視野回折像には素地の回折点とともに析出物の小さな回折点が現われ、その位置は素地の回折点の1/3のところであり $Cr_{23}C_6$ であることが確認できる⁽⁹⁾。(b)のひずみ速度40%/minの場合析出物は見られない。析出物の有無は制限視野回折像からも区別することができる。600°Cでは応力幅のひずみ速度依存性が無かったことと対応して、内部組織はひずみ速度のちがいが、析出物の有無にかかわらずほとんど同じ大きさのセル組織を示している。Photo.4に700°Cの結果を示す。クロム炭化物は大きな塊状に成長している。内部組織はセルというよりも転位のネットワークよりなるサブグレイン組織になっている。Photo.5に800°Cの結果を示す。転位のネットワークよりなるサブグレイン組織がよりはっきりしている。またサブグレイン間の方位差も大きくなっている。

Photo.3 Dislocation structures at 600°C.

(a) $\Delta\epsilon_T=0.70\%$ $\dot{\epsilon}=0.4\%/min$, (b) $\Delta\epsilon_T=0.97\%$ $\dot{\epsilon}=40\%/min$

Photo.4 Dislocation structure at 700°C.

 $\Delta\epsilon_T=1.0\%$ $\dot{\epsilon}=0.4\%/min$

Photo.5 Dislocation structure at 800°C.

 $\Delta\epsilon_T=0.98\%$ $\dot{\epsilon}=0.4\%/min$

IV. 考 察

1. 飽和応力幅とセルの大きさの関係

電顕観察によると繰返し変形によって内部組織は安定なセルまたはサブグレイン組織となり、その径の大きさは飽和応力幅と関連し応力幅が大きいほど小さくなることがわかった。そこで各試験条件のセルまたはサブグレインの径の大きさ (d) を電顕写真から横断法で求めた。場所による径のちがいがある場合も 10 枚以上の写真から平均を出した。応力幅は異なる温度条件が含まれているので飽和応力幅の $1/2$ を各温度の剛性率 (G)⁽¹⁰⁾ で割った normalized stress ($\Delta\sigma/2G$) を用いた。その結果を Fig.6 に示す。あるパラツキの範囲内で飽和応力幅はひずみ速度や温度によらずセルの大きさによって一義的に定まり、 $\Delta\sigma/G \propto d^{-0.5}$ で表示できる。繰返し変形で形成されたセルの径と飽和応力幅の関係は、銅に

おける Pratt⁽¹¹⁾ の $\Delta\sigma/G \propto d^{-1}$ や純鉄における A-Raouf ら⁽¹²⁾ の $\Delta\sigma \propto d^{-0.5}$ などが報告されている。また本供試材と同じ Type 316 において Challenger と Moteff⁽¹³⁾ は 650°C で $\Delta\sigma \propto d^{-0.5}$ 、816°C で $\Delta\sigma \propto d^{-1}$ と表示している。しかし Fig.6 に示したように normalized stress で整理すると彼らの結果もほぼ $\Delta\sigma/G \propto d^{-0.5}$ の関係であらわすことができる。

飽和応力幅に達したときの繰返し変形挙動を考える場合ヒステリシスループがほとんど同じ形で繰返されることから、内部組織もしくは転位密度がサイクル毎に変化せずひずみが繰返され、またその変形に要する応力もほとんど

Fig.6 Correlation between saturation stress and cell size.

変化しないという条件を考慮する必要があり現在議論の対称となっている問題である⁽²⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾。一方冷間加工した材料を焼鈍してサブグレイン組織にし、引張試験を行うと flow stress(σ)とサブグレインの径(d)の関係は $\sigma \propto d^{-1(15)}$ や $\sigma \propto d^{-0.5(16)}$ が報告されているが、一般に diffuse なセル組織では $\sigma \propto d^{-1}$ 、よく発達したサブグレイン組織では $\sigma \propto d^{-0.5}$ になるといわれている⁽¹⁵⁾。今回疲労試験で得られた応力幅が $d^{-0.5}$ に比例するという結果は Hall-Petch の降伏応力の結晶粒度依存性の関係式に似て興味深い。しかしここでは高温挙動を理解するため転位の集積を考えず、Li⁽¹⁷⁾が考えた様な substructure の境界が転位源として働く機構が適当であろう。すなわち境界は転位源として転位を発生させるが、境界内に入った転位は転位どうしの相互作用で動きづらくなり、結局 flow stress は境界内の転位密度の平方根に比例する。そこで今回の実験でセルもしくはサブグレイン内の可動転位密度(ρ)を測定し、セルの大きさとの関係を調べた。その結果を Fig.7 に示す。可動転位密度の測定は単に単位面積当りの転位の数を求めたものでバラツキが大きいが、Challenger と Motteff の結果と一緒に考えれば ρ が d^{-1} に比例する傾向が得られる。また一般に flow stress は転位密度の平方根に比例するから従って今回得られた $\Delta\sigma/G \propto d^{-0.5}$ という結果が説明できる。具体的な繰返し変形挙動は、一方向変形で転位がからみあったセルまたはサブグレインの境界から転位が増殖されてセル内の転位密度が高くなり加工硬化する。そして逆方向変形でセル内の転位は逆方向に動き境界に達して吸収、消滅する一方、他の境界から同様に転位がセル内に増殖されると考えられる。このような考え方をすれば 1 サイクル中のヒステリシスループでの加工硬化も説明できる。

Fig.7 Correlation between dislocation density and cell size.

2. 450°C と 600°C における急激な繰返し加工硬化現象

本実験では 700°C まですべて繰返し加工硬化するが、特に 450°C, 600°C で Fig.2~3 にみられるように繰返し

加工硬化が顕著であった。またこの温度領域では次のような特徴的な現象が認められた。

(i) 応力-ひずみのヒステリシスループにあらわれる Portevin-LeChatelier 効果(serrated flow)。

(ii) 450°C で飽和応力幅が負のひずみ速度依存性を示す。

Jenkins ら⁽¹⁸⁾は 35 Ni-15 Cr 合金の引張試験で比較的高温で現われる P-L 効果は析出とは無関係で Cr の雰囲気転位が dragging するために生じることを確認し、P-L 効果は 450°C では 2%/min 以下、600°C では 120%/min~0.02%/min の範囲のひずみ速度で現われると報告している。また P-L 効果の起こる範囲での変形は、転位の増殖が活発となり材料が強化されることを示した。著者ら⁽⁴⁾の 316 鋼のひずみ速度が 1%/min と 40%/min の引張試験結果では、450°C では 1%/min の場合だけ、600°C では両ひずみ速度で P-L 効果が現われ、P-L 効果が現われると加工硬化も大きくなる。疲労試験でのヒステリシスループには繰返し加工硬化の著しい 1 から約 50 サイクルに P-L 効果が現われ、それ以後定常状態では認められなくなる。したがって 450°C と 600°C では P-L 効果が現われることによって、引張試験と同様もしくはそれ以上に転位の増殖が活発となり、著しい繰返し加工硬化を示し、最終的にはセルサイズの小さな内部組織となって飽和応力幅も大となる。450°C ではひずみ速度が 40%/min では P-L 効果が起きないため(ii)の様な現象が現われたと考えられる。またこの温度範囲の顕著な繰返し加工硬化が析出と無関係なことは電顕観察によって析出物が 600°C で長時間(ひずみ速度の遅い場合)にはじめて認められるにすぎないことから明らかであろう。

このように動的ひずみ時効によって繰返し加工硬化が著しいと材料はそれに伴い一種の脆化現象を生じて、疲労き裂伝ば速度に影響を及ぼし⁽¹⁹⁾、Fig.5 に示したように 450°C では疲労寿命のひずみ速度依存性となって現われる。また 600°C 以上ではさらにクリープの影響が含まれてくるため、疲労寿命のひずみ速度依存性はさらに複雑となり、疲労-クリープ相互作用として現在盛んに議論されている問題である。

3. 700°C 以上の回復現象と疲労寿命の関係

Fig.5 から疲労寿命は 450°C 以上で一般に温度の上昇とともに低下するが、全ひずみ幅 2%、ひずみ速度 0.4%/min の場合は 600°C から 800°C まで温度の上昇とともに寿命はかえって増加する傾向があり、このような傾向はひずみ幅が大きく、ひずみ速度が遅いほど顕著になる。高ひずみ低サイクル疲労では上述の現象はよく現われ、316 鋼を含めたオーステナイトステンレス鋼⁽⁴⁾、0.5% Mo 鋼⁽²⁰⁾、347 鋼⁽²¹⁾などで認められている。電顕観察から 700°C、800°C では試験中に著しい回復が生じており、この種の疲労寿命の増加現象は試験中の回復または再結晶による軟化に原因するものと思われる。

V. 結 論

溶体化処理した SUS 316 鋼の高温低サイクル疲労試験した試料の微細構造を透過型電顕で観察した結果、次のような結論が得られた。

(1) 疲労試験後の試料の内部組織は 600°C 以下でセル組織, 700°C 以上でサブグレイン組織を示し, 700°C 以上で回復が進行する。

(2) セルまたはサブグレインの径は飽和応力幅と関連し, $\Delta\sigma/G \propto d^{-0.5}$ なる関係が認められた。

(3) 450°C, 600°C の著しい繰返し加工硬化, 450°C の飽和応力幅の負のひずみ速度依存性は P-L 効果と関連し, 析出とは無関係で固溶元素による転位の dragging によるものと考えられる。

(4) 600°C から 800°C の間でひずみ幅が大きく, ひずみ速度が遅いほど疲労寿命が高温で大きくなるのは試験中の回復によるものと考えられる。

おわりに本研究を行うにあたり当研究所の吉田 進, 田中敏一博士の助言に対し記して感謝の意を表します。

文 献

- (1) C.E.Feltner and C.Laird : *Acta Met.*, **15**(1967), 1621.
- (2) C.E.Feltner and C.Laird : *Acta Met.*, **15**(1967), 1633.
- (3) K.Kanazawa and S.Yoshida : *1971 Int. Conf. Mechanical Behavior of Materials*, Kyoto.2(1972), 530.

- (4) K.Kanazawa and S.Yoshida : *Int. Conf. Creep and Fatigue in Elevated Temp.*, Applications, Philadelphia, (1973), C-226.
- (5) O.Vingsbo, G.Langerberg, B.Hansson and Y.Bergstrom : *Phil.Mag.*, **17**(1968), 441.
- (6) 幡中憲治 : 材料, **23**(1974), 423.
- (7) 幡中憲治, 中川紀寿, 川辺秀昭, 山田朝治 : 材料, **19**(1970), 1105.
- (8) J.R.Hancock and J.C.Grosskreutz : *Acta Met.*, **17**(1969), 77.
- (9) 田中良平, 篠田隆之, 石川友之, 耳野 亨, 木下和久, 峯岸 功 : 鉄と鋼, **58**(1972), 78.
- (10) F.Garofalo : *Proc.ASTM* **60**, (1960), 738.
- (11) J.E.Pratt : *Acta Met.*, **15**(1967), 319.
- (12) H.Abdel-Raouf, T.H.Topper and A.Plumtree : *ASTM STP* **520**, (1973), 300.
- (13) K.D.Challenger and J.Moteff : *Met. Trans.*, **3**(1972), 1675.
- (14) J.C.Grosskreutz : *Phys. Status Solidi*, (b), **47**(1971), 11.
- (15) D.Kalish and B.G.Lefevre : *Met. Trans.*, **6**(1975), 1319.
- (16) D.J.Abson and J.J.Jonas : *Met. Sci.J.*, **4**(1970), 24.
- (17) James C.M.Li : *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**(1963), 239.
- (18) C.F.Jenkins and G.V.Smith : *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**(1969), 2149.
- (19) 山口弘二, 金澤健二, 吉田 進 : 第 13 回高温強度シンポジウム前刷集, 京都, (1957), 47.
- (20) A.Coles and A.Chitty : *Proc.Int.Conf.on Thermal and High Strain Fatigue*, London, (1967), 328.
- (21) 平 修二, 藤野宗昭, 裕川正之, 佐々木良一 : 材料, **23**(1974), 208.

Fe-Cu 2 元系混合圧粉体の焼結過程における異常膨張に 及ぼす黒鉛添加の影響について*

三谷 裕康** 真島 一彦** 花立 有功***

Hiroyasu Mitani, Kazuhiko Majima and Yuko Hanatate : Effect of Graphite Addition on the Abnormal Expansion of Mixed Powder Compacts of the Fe-Cu Binary System During Sintering. Using mixed powder compacts of Fe-8.0% Cu-C ternary system with different graphite contents, and Fe-Cu-1.0% C ternary system with different Cu contents, a study of the effect of graphite content on the elimination of the abnormal expansion during the heating process of the Fe-Cu binary mixed powder compacts was carried out mainly by the differential dilatometric method.

The results obtained were as follows :

(1) In the mixed powder compacts of the Fe-8.0% Cu-C ternary system with graphite contents up to 0.6%, the abnormal expansion persisted through out the sintering process in the γ region, although the amount of expansion was smaller than that of the Fe-8.0% Cu binary system.

** 大阪大学工学部冶金・金属材料工学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

*** 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University, Suita)

* Fe-Cu-C 3 元系混合圧粉体の焼結について (第 1 報)