Fe-30%Cr 合金の疲れ特性に及ぼす 炭化物および窒化物の影響†

福 田 正

東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 5 (1999), pp. 581-584
Papers from JIM Fall Meeting (1998)

Effect of Carbide and Nitride Precipitates on the Fatigue Properties of Fe-30 mass%Cr Alloys

Tadashi Fukuda

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Effects of morphology of carbide and nitride precipitates on the fatigue strength under pulsating tension of Fe-30 mass%Cr alloys containing 0.03 mass%C and 0.03 mass%N were investigated. Two kinds of heat treatments were adopted to obtain different types of morphology of grain boundary precipitates and that of precipitates within the grains.

The results obtained are summarized as follows:

- (1) Fatigue strength of the specimens containing grain boundary carbide and nitride is lower than that of the specimens containing carbide and nitride within the grains. The difference of fatigue strength between above mentioned two different types of morphology of carbide and nitride precipitates increase with decreasing fatigue life.
- (2) Fatigue strength of the specimen containing continuous, flat, and plate-like grain boundary nitride is lower than that of the specimen containing discontinuous grain boundary carbide around shorter fatigue life.
- (3) Initiation of fatigue crack in the specimens containing grain boundary carbide and nitride precipitates is promoted by intergranular fracture of decohesion at the interfaces between the matrix and those precipitates.
- (4) It is recommended to choose a heat treatment condition in which the formation of large, continuous, and flat grain boundary nitride is avoided.

(Received November 19, 1998; In Final Form January 11, 1999)

Keywords: high chromium ferritic steel, fatigue strength, carbide, nitride, morphology of second phase particle

I. 緒 言

Fe-Cr 合金においては、Cr 量を増加させると、耐食性は向上するものの、材質的には延性や靱性が劣化する傾向を有する。この延性の劣化の原因としては C および N の不純物元素によるものであると指摘されてきた⁽¹⁾。著者らは、Fe-30%Cr 合金の機械的性質が炭化物および窒化物と密接な関係を示し、引張試験による破断延性および衝撃試験による延性-脆性遷移温度はこれらの析出物量に大きく依存していること⁽²⁾、また、引張試験による断面収縮率の延性-脆性遷移温度はこれらの析出物量に影響されるが、同じ析出物量でも析出物形態(本報では存在場所、形状、サイズを言う)によってその影響度合は顕著に異なることを報告した⁽³⁾。

疲れ強さは使用上の安全性から靱性、延性ととも重要な因子であり、一般に、疲れ強さは非金属介在物や析出物の第二相粒子、化学成分組成、組織などの諸因子によって影響され、また、その影響度合はマトリックスの硬軟の程度によ

っても異なるとも指摘されている⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。

本報告は本合金系の疲れ強さに及ぼす炭化物および窒化物の析出物形態の影響について調べることを目的とする。

II. 実 験 方 法

電解鉄と電解クロムを原料とし、高周波真空誘導炉によりマグネシアルツボ中で3 kg ずつ溶解し、C 量が0.023%, 0.029 mass%ならびに N 量が0.029, 0.033 mass%それぞれ含む Fe-30%Cr 合金を4 種類作製した。C の添加は真空溶解後 Ar 雰囲気下で加炭銃(4.2~4.6%C)を添加することにより、また、N の添加は真空溶解後炉内の窒素分圧を調整することにより行った。Table 1 は鋳塊の底部における各試料の化学分析値を示す。50 mm 径の鋳塊を1273 K に加熱し、熱間鍛造および熱間圧延によって厚さ6 mm, 幅13 mm の板材とした。なお、圧延仕上がり温度は973 K であった。この熱間圧延材を形削盤と平面研磨盤によって、厚さ5 mm, 幅10 mm の板材に仕上げ、冷間圧延を行って厚さ2 mm, 幅14 mm とした(圧下率60%)。試験片はこの冷間圧延材から作成した。Fig. 1 は疲れ試験片(Fig. 1(a))および

† 1998年9月28日日本金属学会秋期大会において発表

Table 1 Chemical composition of Fe-30%Cr alloys(mass%).

	Cr	C	N	Si	Mn	P
CR-F1	30.6	0.023	0.006	0.005	0.001	0.002
CR-F2	30.3	0.029	0.006	0.006	0.001	0.004
NR-F1	30.5	0.002	0.029	0.004	0.001	0.003
NR-F2	30.0	0.002	0.033	0.005	0.001	0.005

Fig. 1 Dimension of test pieces (mm).

引張試験片 (Fig. 1(b)) の寸法を示したものである。

冷間圧延材から作成された試験片の炭化物および窒化物の析出物形態を変化させるため次の2種類の熱処理を施した。(1) プロセス SA (Solution and Aging) : 試験片を 1423 K で 300 s 加熱後、氷水中に焼入 (1423 K-300 s → W.Q. と記す)、さらに 1123 K-1.2 ks → W.Q. の時効熱処理を行うもの、(2) プロセス A (Annealing) : 試験片に溶体化処理を施すことなく、直ちに 1123 K-3.6 ks → W.Q. の熱処理を施したものの2種類である。

疲れ試験は電気油圧式万能試験機を用い、室温大気中にて片振り引張疲れ試験を繰返し速度 20 Hz のサイン波形で荷重制御により行った。

引張試験はインストロン型引張試験機を用い、初期歪速度 $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行った。

透過電子顕微鏡 (TEM) 観察用薄膜の作製には、電解液として 20% 過塩素酸 (60%) - 80% エチルアルコールの溶液を用い、電流密度は $2 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、電解温度は 273 ~ 278 K の条件で薄膜を作製した。光学顕微鏡観察のため腐食液としてピレラ液 (HNO_3 -5 g, HCl -15 g, グリセリン-10 g) を使用した。

III. 実験結果

1. 組織観察

0.023% C および 0.029% C 合金試料の析出物形態は少量の C 量の差異に影響されず、熱処理が同じであれば類似な析出物形態を示した。同様に 0.029% N および 0.033% N 合金試料の析出物形態の場合も類似であった。

Fig. 2 および Fig. 3 は 0.023% C (CR-F1) および 0.033% N (NR-F2) 合金試料に、プロセス SA すなわち 1423 K-300 s → W.Q. の溶体化処理後、1123 K-1.2 ks → W.Q. の熱処理を施した場合の典型的な析出物形態を示す TEM 写真である。0.023% C 合金試料の炭化物は約 80% が粒界に、また 20% が粒内に観察される。粒界炭化物は短冊状⁽³⁾で、粒界にそって断続的に析出しており、その厚さは約 0.4 μm である (Fig.

Fig. 2 Transmission electron micrographs of carbides in specimen CR-F1 (0.023% C), heat treated by process SA.

Fig. 3 Transmission electron micrograph of nitrides in specimen NR-F2 (0.033% N), heat treated by process SA.

2). 0.033% N 合金試料の窒化物の場合も約 80% が粒界に、また 20% が粒内に観察された。粒界窒化物は板状で、粒界にそって連続的に析出し、その厚さは約 0.1 μm である (Fig. 3)。

次に、プロセス A すなわち 1123 K-3.6 ks → W.Q. の熱処理を施した場合の析出物の観察結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。炭化物は主に粒内に存在しており、大きさは約 5 μm の塊状である。窒化物の場合も主に粒内に粒状に存在するが、大きさは 0.5 μm 以下であり、そのサイズは炭化物の場合より 1 桁小さい。

1123 K での炭化物および窒化物の析出物量を計算⁽³⁾により求めた。0.023% C 合金試料は 0.41 vol%, 0.029% C 合金試料は 0.53 vol%, 0.029% N 合金試料は 0.14 vol%, 0.033% N 合金試料は 0.18 vol% と求められた。窒化物の析出物量は炭化物の析出物量の 1/2 以下である。

2. 引張試験

Table 2 に室温における引張試験結果を示す。各試料の降伏点 (σ_y) の値は 290 MPa から 318 MPa の範囲に、また、引張強さ (σ_u) の値は 418 MPa から 458 MPa の範囲にある。4 種試料とも、SA 処理材の σ_y は A 処理材の σ_y より少し低い値を示し、 σ_u についても、SA 処理材は A 処理材よりそれぞれ少し低い値を示している。また、伸び値 (El) も同様に SA 処理材は A 処理材より低い値を示している。

3. 疲れ試験

Fig. 6 は 0.023% C 合金試料と 0.029% N 合金試料について、Fig. 7 は 0.029% C 合金試料と 0.033% N 合金試料について得られた S-N 曲線を示したものである。これらの図か

Fig. 4 Optical micrograph of specimen CR-F1(0.023%C), heat treated by process A. Etchant: Vilella's reagent.

Fig. 5 Transmission electron micrograph of nitrides in specimen NR-F2(0.033%N), heat treated by process A.

Table 2 Tensile properties of specimens CR-F1(0.023%C), CR-F2(0.029%C), NR-F1(0.029%N), and NR-F2(0.033%N), heat treated by processes SA and A.

	Heat treatment	σ_y (MPa)	σ_u (MPa)	El (%)
0.023%C	Process A	305	454	53.8
	Process SA	292	440	52.5
0.029%C	Process A	314	458	54.3
	Process SA	290	431	51.0
0.029%N	Process A	318	451	45.3
	Process SA	315	418	38.0
0.033%N	Process A	315	446	45.5
	Process SA	313	420	40.1

σ_y =Lower yield stress, σ_u =Ultimate tensile strength, El =Elongation

ら次のことが分かる。

(1) C 合金試料と N 合金試料の A 処理材どうしてもほとんど差異は認められない。

(2) 熱処理の違いによる疲れ強さは、C 合金試料と N 合金試料とも SA 処理材は A 処理材より全体的に低い疲れ強さを示している。疲れ寿命の短い、繰返し数が 5×10^5 サイクル付近(以後短寿命側と表現する)では、熱処理の違いによる疲れ強さの差異は顕著であるが、 5×10^6 サイクル付近(以後長寿命側と表現する)での疲れ強さの差異は小さい。

Fig. 6 S-N curves of specimens CR-F1(0.023%C) and NR-F1(0.029%N), heat treated by processes SA and A.

Fig. 7 S-N curves of specimens CR-F2(0.029%C) and NR-F2(0.033%N), heat treated by processes SA and A.

(3) SA 処理材のなかでも、短寿命側では N 合金試料の疲れ強さは C 合金試料のそれよりかなり低い値を示している。

析出物形態に着目すると、析出物を粒内に粒状に分散させた場合の炭化物試料と窒化物試料の差異はほとんど認められない。熱処理の違いによって、析出物を粒界に析出させた場合の疲れ強さは析出物を粒内に粒状に分散させた場合の疲れ強さより低い値を示し、短寿命側では疲れ強さの差異は顕著であるが、長寿命側ではその差異は小さい。連続的な粒界析出物の形態を持つ N 合金試料の疲れ強さは、短寿命側で、断続的な粒界析出物の形態を持つ C 合金試料よりかなり低い。

4. 疲れ破面

Fig. 8 は 0.023%C 合金試料の SA 処理材で繰返し応力 320 MPa、破断回数 2.0×10^6 サイクルの疲れ破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示したものである。SEM 写真の右上部の角は疲れ試験片の破面の四隅の一つの角に対応している。左下部に疲れ破面が認められる。また、右上部に粒界破面が観察されている。クラックの巨視的伝播方向は Fig. 8 の右

Fig. 8 Scanning electron micrograph of specimen CR-F1 (0.023%C), heat treated by process SA and fatigue fractured. $\sigma_{\max}=320$ MPa. 2.0×10^6 cycles to failure. Arrow mark shows the direction of macroscopic crack propagation.

上の矢印の方向であり、粒界破壊が起こり次に疲れ破壊が起こったものと考えられる。

左下部の疲れ破面を高倍率で観察するとストライエーションが観察されるが、本実験試料の疲れ破面は、同程度の強度の軟鋼に観察される疲れ破面に比較して延性的ではない破面形態を示した。Fe-Cr 合金では変形双晶が発生しやすい。疲れクラックの進行中に変形双晶も関与した⁽⁸⁾ために比較的脆い疲れ破面も観察されたものと考えられる。破面形態としては擬延性的疲れ破面とみなした。

IV. 考 察

C 合金試料および N 合金試料の疲れ強さは、SA 処理を施して析出物を粒界に析出させた場合には、粒内に分散させた場合より全体的に低い値を示し、特に短寿命側で顕著な差異を示した。さらに、同じ SA 処理材でも短寿命側において、連続的な粒界窒化物の疲れ強さは断続的な粒界炭化物より低い値を示した。

粒界析出物による疲れ強さの低下について考察する。SA 処理材の疲れクラックの発生は粒界析出物とマトリックスとの界面の剥離(Fig. 8 の粒界破面)に基因すると考えられる。粒界析出物に転位のパイルアップが起こり粒界析出物とマトリックスとの界面の剥離が生じ、この剥離が粒界破壊を起こし、さらに、この粒界破面に応力集中が起こり疲れクラックの発生を促進したと考えられる。なお、疲れ破断後の試験片内部の TEM 観察および表面の SEM 観察により、粒界炭化物および粒界窒化物そのものにクラックが観察されたが、このクラックのサイズは粒界析出物の厚みの $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であり、上記の界面剥離よりけたはずれに小さいため粒界析出物のクラックは疲れクラックの発生には影響しないと考えられる。

ここで、同じ粒界析出物形態でも窒化物と炭化物とで疲れ強さは異なり、析出物量においては窒化物は炭化物の $1/2$ 以下の量でも、粒界窒化物の疲れ強さは短寿命側で粒界炭化物の場合よりかなり低くなっていた。このことについて考察する。前報⁽³⁾で引張試験による断面収縮率の延性-脆性遷移温度に対して粒界炭化物と粒界窒化物とでその影響度合はかなり異なることから、転位のパイルアップによる粒界析出物とマトリックスとの界面剥離は粒界析出物の形態に大きく依存しているのではないかと考察された。すなわち、断続的で

の界面に凹凸がある粒界炭化物と、連続的でその界面がフラットである粒界窒化物とで界面剥離の面積の大きさは異なり、連続的でその界面がフラットである粒界窒化物の方がより剥離面積が大きくなりやすいため、へき開破壊を起こし易いと報告した。疲れクラックの発生に対しても類似なメカニズムが起こっているものと考えられる。すなわち、転位のパイルアップにより、断続的な粒界炭化物より連続的でフラットな界面を有する粒界窒化物の剥離面積は大きく生じることになる。剥離面積が大きいほど応力集中は大きくなり粒界破壊を起こし、疲れクラックの発生を促進し疲れ強さの低下をまねいたものと考えられる。

次に長寿命側での疲れ強さについて考察する。A 処理材と SA 処理材との疲れ強さの差異は長寿命側ではかなり小さく約 10 MPa 程度の差異を示し、A 処理材の方が各試料ともわずかに高い疲れ強さを示している。また、Table 2 の σ_u の値を比較すると、A 処理材は SA 処理材よりそれぞれ 20 MPa 前後高い値を示していた。疲れ限度(σ_w)を σ_u と関連づけて耐久比(σ_w/σ_u)で評価する方法もある。 σ_w は 10^7 サイクル以上の実験が必要であるが、 5×10^6 サイクルでの疲れ強さに対する耐久比を求めると、本実験試料の場合、 0.68 から 0.72 の値が得られた。SA 処理材と A 処理材とで耐久比の値に有意差はほとんど認められないこと、長寿命側の疲れ強さは σ_u に依存すると理解される報告⁽⁹⁾もあることなどから、本実験試料においても長寿命側での疲れ強さは析出物形態よりも σ_u の高低に依存したものと考えられる。

V. 総 括

プロセス SA および A の熱処理条件を変化させることによって炭化物、窒化物の析出物形態を顕著に変化させた試験片を作製し、室温での疲れ強さに及ぼす析出物形態の影響を調べた。

得られた結果は次のように要約される。

- (1) SA 処理を施して粒界炭化物および粒界窒化物の形態の疲れ強さは A 処理を施して粒内粒状の炭化物および窒化物の形態の疲れ強さより低い値を示した。特に、長寿命側より短寿命側で疲れ強さの差異は顕著である。
- (2) 連続的でその界面がフラットな粒界窒化物は断続的な粒界炭化物より短寿命側でさらに疲れ強さを低下させる。
- (3) 粒界炭化物および粒界窒化物を含む試料の疲れクラックの発生は粒界析出物とマトリックスとの界面剥離による粒界破壊により促進される。
- (4) 連続的でその界面がフラットな粒界窒化物の析出を避ける熱処理を選ぶべきである。

文 献

- (1) W. O. Binder and H. R. Spenderow, Jr.: Trans. ASM, **43**(1961), 759.
- (2) 福田 正, 形浦安治, 音谷登平: 日本金属学会誌, **54**(1990), 93.
- (3) 福田 正, 末永 裕, 谷野 満: 日本金属学会誌, **59**(1995), 437.
- (4) M. Atkinson: J. Iron Steel Inst., **195**(1960), 64.
- (5) R. H. Frith: J. Iron Steel Inst., **180**(1955), 26.
- (6) 井上陸雄, 辻本信一: 鉄と鋼, **45**(1959), 322.
- (7) 角田方衛, 内山 郁, 荒木 透: 鉄と鋼, **57**(1971), 298.
- (8) 武内朋之: 材料強度の原子論, 日本金属学会, (1985), 201.
- (9) R. W. Hertzberg: *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, Third Edition*, John Wiley & Sons, New York, (1989), 476, 501.