Fe-30%Cr 合金の動的ひずみ時効[†]

幸 島 元 彦^{*} 三 浦 精^{**}

Dynamic Strain-aging in Fe-30%Cr Alloys

by

Motohiko KOUSHIMA^{*} and Sei MIURA^{**}

Many types of ferrite stainless alloys have deformation that is accompanied by serration. However, in many such cases, the actual cause of the serration still remains uncertain. Observations on Fe-30%Cr alloys revealed that 0.2%-proof stress increases at two different ranges of the deformation temperature. When the 0.2%-proof stress increased at the lower temperature range, two different types of serration could be observed. The strain hardening coefficient was calculated from the stress-strain curves. The strain hardening coefficient increased in the low temperature range but did not so in the high temperature range. The critical conditions for serration were determined by measuring the changes in the temperature and strain rate. When the critical conditions are determined, then the migration activation energy of moving solute atoms can be calculated. The solute atom that plays a role in causing the serration was determined from the activation energy of the solute atoms. Calculated activation energies were found to be 79.1kJ/mol and 216kJ/mol, respectively. Based on these results, we consider the cause of the serration observed in the low temperature range to be associated with the interaction of carbon and moving dislocations, while the serration evident in the higher temperature range is regarded as being due to the interaction between chromium and interstitial solute atom pairs with moving dislocations. Similar analyses were made for the pre-strain required to cause serration. The required pre-strain was observed for serration both in the low temperature range and that in the high temperature range. We also discuss the pre-strain required for causing serration.

Key words : Fe-Cr alloy, Dynamic strain aging, P-L effect, Ferrite steel, Solute atom, Solid solution hardening

1 緒 言

著者らはさきに Fe-30%Cr 合金における静的ひずみ時効の研究^{1), 2)}から, リューダース変形途中で時効処理を施すとリューダース帯前線へ炭素が優先的に集まり¹⁾炭素含有量が極めて少ない場合でも静的ひずみ時効が起こる²⁾ことなどを明らかにして, 侵入型の固溶炭素が変形に与える影響は炭素含有量が極めて少ない場合でも非常に大きいとの結論を得た. そこで, Fe-30%Cr 合金における動的ひずみ時効現象について研究を行うことで Fe-30%Cr 合金におけるひずみ時効全般について, より明らかにすることができると考えた.

フェライト系ステンレス鋼の多くは高温で引張ると, 応力-ひずみ曲線はセレーションと呼ばれる鋸歯状を呈する. この現象は動的なひずみ時効により起こり Portevin-LeChatelier 効果 (以下 P-L 効果と記す) と呼ばれる. フェライト系ステンレス鋼の P-L 効果に関する研究は, Fe やオーステナイト系ステンレス鋼と比較して数が少なく, E. Pink と A. Grinberg³⁾が報告しているぐらいである. しかし, 彼らの論文では P-L 効果の発生原因までは詳しく言及されていない.

セレーション発生の原因として考えられるのは, (1) 置換型原子による Cottrell の弾性的相互作用,⁴⁾ (2) 侵入型原

子による Cottrell の弾性的相互作用, (3) 侵入型原子 (I) と置換型原子 (S) の対と転位の間での相互作用である Interstitial-Substitutional atoms pair 効果 (以下 I-S 効果と記す)^{5)~7)} (4) σ 相の析出などである. Fe-Cr 合金は Fe 原子と Cr 原子の大きさがほぼ等しいため Fe-Mn や Fe-Si 合金で行われている様な解釈はできない. そこで本研究ではセレーション発生の原因として考えられる効果のうち, いずれがセレーション発生の原因になっているかを明らかにすることを目的とした.

2 実験方法

供試材は炭素濃度の異なる 2 つの試料である. 化学組成を Table I, II に示す. これら炭素濃度の異なる Fe-Cr 合金から前報²⁾と同様の方法で試料を作製した. 多結晶バルク材を大気中において 573K で 65% 熱間圧延し, 短冊状試料 ($3^w \times 1^t \times 30^l$ mm) に切り出した. 機械研磨後, 真空中 (4.0×10^{-4} Pa) で 1273K, 3.6ks 保持した後, 炉心管内部を Ar 雰囲気にして水中に焼き入れを行った. 表面加工層除去のため 90%CH₃COOH-10%HClO₄ の電解液を用いて電解研磨を行った. また, 炭素を 130ppm 含む試料において 1273K から水中に焼き入れした後, 953K にて 86.4ks 保持し, σ 相を析出させた試料も作製した.

引張試験には島津製作所製インストロン型引張試験機

[†] 本報を「Fe-30%Cr 合金結晶の塑性変形機構に関する研究 (第 4 報)」(Plastic Deformation Mechanism of Fe-30%Cr Alloy Crystal IV)とする.

また, 前報は材料 54 巻 5 号 524 頁 (2005) に掲載済である.

原稿受理 平成 16 年 10 月 1 日 Received Oct. 1, 2004

^{*} 正 会 員 崇城大学工学部機械工学科 〒860-0082 熊本市池田, Dept. of Mech. Eng., Sojo Univ., Ikeda Kumamoto, 860-0082

^{**} 学生会員 崇城大学大学院 〒860-0082 熊本市池田, Graduate Student, Sojo Univ., Ikeda Kumamoto, 860-0082

Table I. Chemical compositions of material containing low carbon (mass. %).

C	Si	Mn	P
0.0028	0.010	<0.005	0.0005
S	Cu	Ni	Cr
0.0019	<0.001	<0.001	30.09
Al	O	N	Fe
<0.001	0.0004	0.0158	Bal.

Table II. Chemical compositions of material containing high carbon (mass. %).

C	Si	Mn	P
0.013	0.026	0.008	0.003
S	Cu	Ni	Cr
0.0005	0.001	0.001	29.7
Al	O	N	Fe
0.001	0.013	0.017	Bal.

(AG-I), 炭素を 28ppm 含む試料においては島津製作所の異なる型の試験機 (AGS500B) を用いた。ひずみ速度は $8.33 \times 10^{-2} \sim 8.33 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 試験温度は 77K ~ 973K の間で行い, それぞれの応力-ひずみ曲線の形状, 0.2% 耐力などを測定した。

3 結果と考察

3.1 応力-ひずみ曲線

Fig. 1 は各温度で引張試験をしたときに得られた応力-ひずみ曲線である。変形温度が上昇するにつれてセレーションが現れている。また, 現れたセレーションは大きく分けると図中に模式的に示した様に 2 つのタイプに分かれていた。1 つはタイプ A と呼ばれる応力増加型のセレーションであり主に低温域で現れた。高温域ではタイプ B セレーションと呼ばれる応力低下型のセレーションが現れた。タイプ B セレーションはタイプ B セレーションの起こり始める温度域において, セレーションの発生に前ひずみを必要としている。前ひずみの後に発生するセレーションは一般に塑性変形により空孔を形成しその空孔が置換型の溶質原子の空孔型拡散を加速することで発生するといわれている。

Fig. 1. Stress-strain curves of Fe-30%Cr alloy containing 130ppm carbon at various temperatures.

Fig. 2 に炭素を 130ppm 含む試料と炭素を 28ppm 含む試料の 0.2% 耐力と変形温度の関係を示す。変形温度が上がるにつれて 0.2% 耐力は減少している。しかし, ある温度範囲ではハンプ (hump) と呼ばれる応力上昇の山が観察できた。応力の上昇の山は炭素を 130ppm 含む試料において 500K と 800K 付近, 炭素を 28ppm 含む試料では 800K 付近, また炭素を 130ppm 含む試料を時効させた試料においては 800K 付近のみで現れた。炭素 130ppm 含む試料と 28ppm 含む試料ではハンプの現れ方が異なっており, また炭素を 130ppm 含む試料を 953K で時効させた試料のハンプの現れ方は炭素を 28ppm 含む試料における現れ方と似ている。時効材は析出物生成のため母相中の炭素濃度が減少し, 炭素濃度が少ない試料のようなハンプの現れ方になったのではないかと考えられる。よって炭素を 130ppm 含む試料の 500K 付近におけるハンプは, 炭素原子と転位の動的相互作用によるものと考えられる。800K におけるハンプはいずれの試料においても観察されたことから, 炭素の影響は考えられず転位と Cr の相互作用によるものと考えられる。

3.2 ひずみ硬化指数

Fig. 3 は炭素を 130ppm 含む試料をそれぞれの温度で引張試験を行った結果から得られたひずみ硬化指数である。変形温度が高くなるにつれてひずみ硬化指数は増加しているが, 600K を越えたあたりから減少している。

Fig. 2. Relation between 0.2% proof stress and temperature for Fe-30%Cr alloy containing carbon 130ppm and 28ppm.

Fig. 3. Relation between strain-hardening coefficient and deformation temperature for Fe-30%Cr alloy containing 130ppm carbon.

タイプ A セレーションが現れたところではひずみ硬化指数の増加は顕著に表れている。

3・3 セレーションの臨界条件

Fig. 4 は炭素を 130ppm 含む試料の各セレーションの起こる臨界条件と温度の関係を示した図である。セレーションはひずみ速度と変形温度に依存して表れている。低いひずみ速度、低温の時にタイプ A セレーションとタイプ B セレーションが一緒に現れたためこのタイプのセレーションをタイプ (A+B) セレーションとした。タイプ (A+B) セレーションはひずみ速度が速くなると観察できなかった。これはタイプ B セレーションの発生原因が速いひずみ速度に対応しにくいものであると考えられる。タイプ B セレーションが消滅する臨界条件でもひずみ速度が速いとこの傾向が現れた。

Fig. 5 は炭素を 28ppm 含む試料におけるセレーション発生時の臨界条件をまとめた図である。試料中に含まれる炭素量が少ないためセレーションが現れる温度範囲は狭くなっている。

Fig. 6 は炭素を 130ppm 含む試料の焼き入れ材を 953K で 86.4ks 焼鈍した試料で現れたセレーションの臨界条件を示した図である。焼鈍により σ 相が析出したことを村上の液⁸⁾を用いて組織観察することにより確認した。こ

Fig. 4. Relation between the critical condition and temperature for Fe-30%Cr alloy containing 130ppm carbon as quenched.

Fig. 5. Relation between the critical condition and temperature for Fe-30%Cr alloy containing 28ppm carbon.

Fig. 6. Relation between the critical condition and temperature of Fe-30%Cr alloy containing 130ppm carbon aged at 953K for 86.4ks.

の臨界条件は炭素濃度 130ppm の焼き入れ材での結果 (Fig. 4) と温度範囲などで明らかに異なっており、焼き入れ材でのセレーション発生の原因が σ 相の析出によるものではないことを示している。また、この σ 相を含む試料のセレーションの発生条件は炭素濃度 28ppm の臨界条件 (Fig. 5) と特に高温側の臨界条件において似ている。このことから時効により侵入型原子が Cr とともに σ 相を形成し、母相中の炭素濃度が減少したため炭素濃度が少ない試料の結果と類似したものと思われる。

タイプ A セレーションの現れた温度範囲におけるセレーションの原因は炭素原子によるものと考えられるので、三浦ら⁹⁾による臨界条件を考えることによって、セレーションの活性化過程を追求した。P-L 効果の臨界ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_c$ は

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{c}{T} \times \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (1)$$

で表せる。ここで $c = \xi N b D_0 F / k$, ξ は定数, N は運動する転位の数, b はバーガースベクトルの大きさ, D_0 は拡散定数, F は転位と溶質原子との相互作用力, k はボルツマン定数, T は変形温度, E_m は溶質原子拡散の活性化エネルギーである。したがって、もし $\log(T \times \dot{\epsilon}_c)$ と $1/T$ とのプロットから直線を得られれば、その勾配は溶質原子の移動エネルギーを与えるはずである。タイプ A セレーションの現れる臨界条件から得られた拡散の活性化エネルギーは 79.1 kJ/mol であった。2 種類の供試材の炭素濃度は 28ppm と 130ppm と異なるが、窒素濃度はほとんど変わらない。炭素を 130ppm 含む試料で 0.2% 耐力の上昇を観察できたことから炭素の影響によるものと考えられる。Wert ら¹⁰⁾による α 鉄中の炭素の拡散エネルギー 83.0 kJ/mol と比較してあまり変わらない。

一方タイプ B セレーションは現れる温度が高いため、タイプ A セレーションのように炭素だけが転位に影響を与えているとは考えにくい。これは窒素も同様である。本温度範囲において影響を与えうると一般に考えられる溶質原子は置換型で固溶する Cr である。転位と溶質原子の相互作用は、弾性的相互作用、電気的相互作用、化学的相互作用などがある。しかし、Cr の原子半径は Fe の原子半径と 1% 程度の差しかない。このためコットレ

ル効果などの弾性的相互作用が関与しているとは考えられない。

門間ら⁵⁾は I-S 効果が高温強度に寄与することを報告している。豊田ら⁶⁾によると I-S 効果は、置換型原子の寸法因子がほとんどゼロにちかい場合であっても置換型原子と侵入型原子との化学的親和力が強ければ置換型原子と侵入型原子は I-S のクラスターを形成すると報告している。寸法効果を得ることができない Fe 中の Cr 原子は、I-S 効果により転位へ相互作用を及ぼしていると考えられる。Hendry¹¹⁾らは、Fe-高 Cr 合金における置換型原子と侵入型原子のクラスター化の傾向は窒素の存在によって変化すると報告している。フェライト系ステンレス鋼における I-S 効果の研究は、転位の上昇運動や移動を妨げることから転位の上昇運動がクリープ変形を律速している場合クリープ変形の抵抗を増大させることが期待されている。

本研究の供試材の窒素濃度は 170ppm と 158ppm であるが、炭素濃度は大きく異なっている。しかし、タイプ B セレクションによる最高強度はどちらも 250MPa 程度であり炭素濃度依存性はみられない。炭素と窒素の電子陰性度を比較すると窒素が高くより Cr と結びつきやすい。以上のことより高温におけるタイプ B セレクションは Cr-N の I-S 効果によっておこると考えられる。炭素濃度の異なる試料の 0.2% 耐力は Fig. 2 で示したように 830K 付近でほぼ同じ応力まで上昇している。この応力の上昇には炭素濃度依存性が見られなかった。

また、タイプ A セレクションの場合は炭素に比べて化学的親和力の大きい窒素原子が Cr 原子に炭素原子より多く拘束され、炭素原子が主に転位に集まり相互作用を与えセレクションの原因になったと考えられる。我々が過去に行ったリュースダース帯の研究¹⁾においても炭素が窒素と比べて優先的にリュースダース帯前線に集まっていた。

遠藤⁷⁾によると I-S 効果は置換型固溶原子の拡散の活性化エネルギーで起こると報告されていることから、I-S 効果が起こっているのではないかと考えられるセレクションの消える臨界条件においても式 (1) を用いて計算を行った。Fig. 4 のセレクションの消える臨界条件より得られた活性化エネルギーは 216kJ/mol であった。この値は Fe-Cr 合金中の Cr の拡散の活性化エネルギーと近い値となった。

3・4 セレクションの前ひずみの検討

置換型固溶体合金の溶質原子と拡散係数 D は Seitz¹²⁾ と Mott¹³⁾によると、

$$D = a^2 \nu z C_v \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (2)$$

で与えられる。ここで a は格子定数、 ν はデバイの振動数、 z は配位数、 E_m は溶質原子移動のための活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 C_v は原子空孔濃度である。この式から三浦ら¹³⁾による解析方法で解析を行った。セレクションの開始ひずみ ε_0 、ひずみ速度 $\dot{\varepsilon}$ 、温度 T の関係は、

$$\dot{\varepsilon} T = \left(\frac{NBba^2 \nu z F}{k} \right) \varepsilon_0^{(m+\beta)} \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right) \quad (3)$$

で表される。ここで、 N は運動する転位の数、 B は定数、 b はバーガースベクトルの大きさ、 F は転位と溶質原子との相互作用力、 m は塑性変形によって形成される空孔のひずみ指数、 β は定数である。ここで $(NBGba^2 \nu z F/k)$ は定数であり、変形温度を一定とすれば

$$\dot{\varepsilon} \propto \varepsilon_0^{(m+\beta)} \quad (4)$$

を得る。したがって

$$\log \dot{\varepsilon} \propto (m + \beta) \log \varepsilon_0 \quad (5)$$

となり、 $\log \dot{\varepsilon} - \log \varepsilon_0$ のプロットから $m + \beta$ の値を求めることができる。また ε_0 を一定にして両辺対数をとると、

$$\ln \dot{\varepsilon} T = \text{const.} - \frac{E_m}{kT} \quad (6)$$

となり $\ln \dot{\varepsilon} T - 1/T$ プロットより E_m の値を求めることができる。

Fig. 7 は 598K ~ 673K の間で観察されたセレクションの開始ひずみをひずみ速度とともに表した図である。変形温度が低い程、またひずみ速度が速い程セレクションの開始ひずみは高くなっている。この図より式 (5) を用いて $(m + \beta)$ の値を計算した結果を Table III にまとめた。598K ~ 673K の間で得られた $(m + \beta)$ の値は FCC 金属の Cu-Zn の値 2.5¹⁴⁾ と比較して低い値となった。これは Fe-30%Cr 合金の値が見かけの値であることを示している可能性もあるが、現在のところ解釈ができていない。

Fig. 8 はセレクションの臨界ひずみと温度の関係を示した図である。この図より臨界ひずみは変形温度が高くなる程低くなっている。各ひずみ速度のセレクション開

Fig. 7. Relation between critical strain and strain rate at various temperature for Fe-30%Cr alloy containing 28ppm carbon.

Table III. Relation between temperature and strain coefficient.

Temperature	$m + \beta$
598K	0.18
623K	0.24
648K	0.41
673K	0.32

Fig. 8. Relation between critical strain and temperature at various strain rate.

始ひずみ 2, 3, 4% における温度をそれぞれ読みとりアレニウスプロットに直したものが Fig. 9 である。この図より式 (6) を用いて得られた溶質原子移動のための活性化エネルギーは、平均 174 kJ/mol であった。この値はセレーシヨンの臨界条件より求めた値と近い値となった。

Fig. 9. Relation between critical condition and temperature at 2, 3 and 4% critical strain.

4 結 言

Fe-30%Cr 合金で現れるセレーシヨンについて条件の異なる試料を用いて実験を行い、以下のようなことが明らかになった。

- (1) Fe-30%Cr 合金において σ 相の析出はセレーシヨンの直接の原因となっていない。
- (2) セレーシヨンの臨界条件より得られた溶質原子の拡散の活性化エネルギーは、タイプ A セレーシヨンの現れる臨界条件で 79.1 kJ/mol, タイプ B セレーシヨンの消える臨界条件 216 kJ/mol であった。
- (3) Fe-30%Cr 合金におけるセレーシヨンは低温側では炭素と運動する転位との弾性的相互作用、高温側では運動する転位と Cr 原子および窒素の I-S 効果による相互作用によっておこると解釈される。

参 考 文 献

- 1) S. Miura and M. Koushima, MSRI, **9**, 204 (2003).
- 2) 幸島元彦, 諸見 聡, 三浦 精, 材料, **54**, 524 (2005).
- 3) E. Pink and A. Grinberg, Mater. Sci. Eng., **51**, 1 (1981).
- 4) K. Huettebraeucker, O. Voehringer and E. Macherauch, Strength Metals Alloys, **2**, 1037 (1979).
- 5) 門間改三, 須藤 一, 日本金属学会誌, **30**, 558 (1966).
- 6) 豊田哲朗, 遠藤孝雄, 鉄と鋼, **81**, 595 (1995).
- 7) 原顕一郎, 遠藤孝雄, 日本金属学会誌, **63**, 440 (1999).
- 8) 例えば, 岡本正三, “鉄鋼材料”, p.240 (1968) コロナ社.
- 9) 三浦 精, 高村仁一, 山下三千雄, 水曜会誌, **16**, 144 (1967).
- 10) C. Wert and C. Zener, Phys. Rev., **76**, 1169 (1949).
- 11) A. Hendry, Z. F. Mazur and K. H. Jack, Met. Sci. JST, **13**, 482 (1979).
- 12) F. Seitz, Advance in Phys., **1**, 43 (1952).
- 13) M. F. Mott, Phil. Mag., **43**, 1151 (1952), **44**, 742 (1953).
- 14) 三浦 精, 松葉秀一, 同志社研究報告, **20**, 8 (1979).