

中性子散乱を用いた窒素添加オーステナイト鋼の組織と変形挙動の考察

池田 圭太*・友田 陽*・鈴木 淳市*²・盛合 敦*³・神山 崇*⁴

Microstructure and Deformation Behavior of Nitrogen Bearing Austenitic Steels Evaluated by Neutron Scattering Analyses

Keita IKEDA, Yo TOMOTA, Jun-ichi SUZUKI, Atsushi MORIAI and Takashi KAMIYAMA

Synopsis : Small angle neutron scattering (SANS) and *in situ* neutron diffraction during tension test were performed for three austenitic stainless steels with different concentrations of nitrogen. The existence of nano-sized cluster composed of nitrogen and alloy element atoms is suggested by SANS. The cluster seems to make dislocation line planar and hinder cross slip. Because of such a characteristic dislocation motion, the stress relaxation at the grain boundaries becomes difficult leading to enlarge the intergranular stress in nitrogen bearing steels. The *in situ* neutron diffraction reveals clearly that the intergranular stress increases with increasing of nitrogen concentration.

Key words: nitrogen addition; austenitic steels; neutron diffraction; small angle neutron scattering; nano-cluster; intergranular stress.

1. 緒言

オーステナイト鋼に窒素を添加すると特徴のある性質が発現する¹⁾。オーステナイト系ステンレス鋼の弱点である局部腐食の抑制に効果が大きく、Niフリー化にも有効である^{2,3)}。機械的特性に関しては、降伏強度や加工硬化が増大するにもかかわらず、常温において靱性の低下はみられない点などが挙げられる⁴⁾。しかし、一方で低温脆化の発生や、クリープや疲労といった時間依存型強度があまり増大しないなどの問題も存在する⁵⁾。これらの機械的特性は、塑性変形に伴う組織形成機構と転位運動に対する熱的および非熱的応力成分の大きさに及ぼす窒素添加の影響の解明によって理解されるべきである。最近の研究によると窒素添加は熱的および非熱的応力成分の両方の増加に効果があるとされている⁶⁾。その要因はオーステナイト鋼中の窒素原子の存在状態にあるが、その実態は明らかにされていない。変形応力の温度・ひずみ速度依存性を転位運動の熱活性化機構に基づいて検討すると、ナノサイズの障害物が存在することが推定されている⁷⁾。アトムプローブを用いた研究によると、窒素原子はMo原子とペアで検出され、Cr原子等との特別な相関関係はみられないという結果が得られている⁸⁾。しかしMo無添加鋼でも、窒素添加による機械的特性の向上はみられるので、窒素原子が単独あるいは複数の合金原子とナノオーダーのクラスターを形成していると予想される。井野らはメスバウアー分光法に

よりFe-Nオーステナイト合金においてN-Fe-Nの存在を示し、Fe₄Nのナノサイズクラスターの存在を示唆している⁹⁾。OdaらはX線吸収端微細構造解析を用いて溶体化処理状態で短範囲規則領域が存在し、それが繰り返し変形(疲労)によって破壊されていくことを示している¹⁰⁾。

また、窒素添加に伴って交差すべり、転位セルの形成が抑制され、プラナーな転位組織が形成される。多結晶体では、このようなすべり変形の特徴は粒界近傍の応力緩和を抑制するので、結晶粒単位の内部応力(除荷後は第2種残留応力となる)が大きくなると予想されるが、実証されていない。

そこで本研究では、中性子小角散乱を用いて窒素添加による内部構造の変化を調べ、転位運動の障害物に関する知見を得ること、および引張変形中のその場中性子回折による粒応力の測定を目的とした。中性子を用いる理由は、透過能が高いのでバルク試料全体の平均情報が得られることである。

2. 供試材及び実験方法

本研究で用いた供試材は、Table 1に示す窒素添加量の異なる3種類、N1, N2, N3である。それぞれの供試材をオーステナイト単相温度域にて加熱保持後、水冷した。

窒素添加によるnmから μm スケールにおける内部構造の変化を調べるために、Fig. 1(a)に示す日本原子力研究所

平成17年3月28日受付 平成17年5月9日受理 (Received on Mar. 28, 2005; Accepted on May 9, 2005)

* 茨城大学大学院理工学研究科応用粒子線科学専攻 (Institute of Applied Beam Science, Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakarusawa Hitachi 316-8511)

* 2 日本原子力研究所先端基礎研究センター (Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute)

* 3 日本原子力研究所中性子利用研究センター (Neutron Science Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute)

* 4 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 (Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization)

Table 1. Chemical Compositions of materials used (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	O	N
N1	0.048	0.33	0.80	0.024	0.001	19.8	25.1	0.005	0.0105	0.023
N2	0.048	0.32	0.80	0.024	0.0009	19.9	25.1	0.007	0.0084	0.194
N3	0.048	0.31	0.84	0.024	0.001	20.1	25.0	0.008	0.0057	0.325

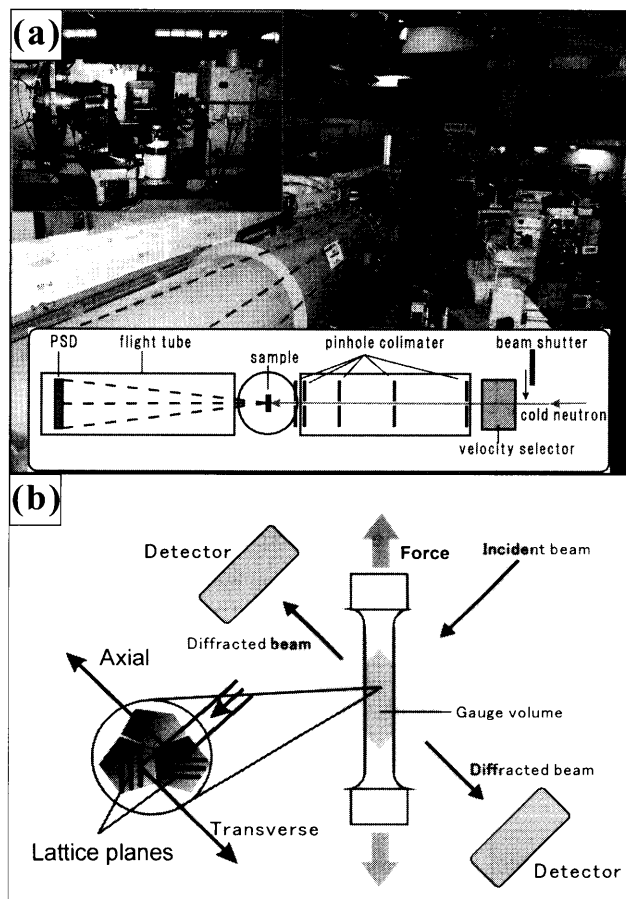


Fig. 1. Schematic illustration of neutron diffraction experiments: (a) small angle neutron scattering (SANS-J) and (b) *in situ* diffraction during tension test (RESA and SIRIUS).

(JAERI)の中性子小角散乱装置(SANS-J)を使用した。波長を0.65 nm, 散乱角度を0.05°から9°とし, ^3He 検出器位置を2 m, 10 mとした。また従来のSANS-Jの測定可能範囲外の q スケールを測定するために, MgF_2 単結晶中性子物質レンズを用いて, q スケールが 5×10^{-4} から 1.7 nm^{-1} の広範囲プロファイルを得た。ここで q は $\{4\pi \sin(2\theta)/2\}/\lambda$ (λ : 波長0.65 nm, 2θ : 散乱角)である。対象となる組織・構造の大きさでは $6 \mu\text{m}$ は約 0.001 nm^{-1} , 60 nm は約 0.1 nm^{-1} に対応する。

また, JAERIの中性子残留応力測定回折装置(RESA)および, 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)を用いて, 引張変形中の $[hkl]$ 結晶粒群の応力状態(粒応力)を調べた。RESAは角度分散(AD)法なので荷重を一定に保った状態で引張試験機を90°回転して, (111)と(200)のAxial方向とTransverse方向を測定することを繰り返した。SIRIUSを用いた飛行時間(TOF)法では,

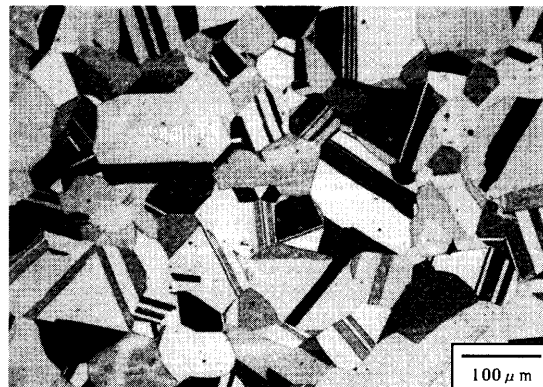


Fig. 2. SEM micrograph of a solutioned specimen in N3 steel.

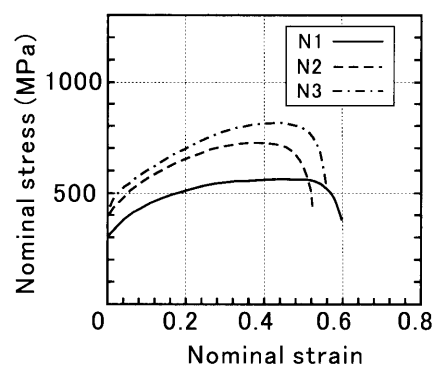


Fig. 3. Changes in nominal stress-strain curves by nitrogen addition.

20×40 mmの入射ビームを用いて Fig. 1(b)に示すように, 入射ビームに対して45°方向が引張軸になるように引張装置をセットし試験片平行部全体からの回折を得た。引張方向に垂直な面をAxial方向, 平行な面をTransverse方向として2方向の検出バンクを用いて両方向の格子面間隔を同時に測定した。測定時間は各ステップで3 ksとした。

3. 実験結果および考察

3.1 供試材の組織と引張特性

溶体化処理後のマイクロ組織はいずれの試料もオーステナイト単相であった。最も窒素添加量の多いN3のSEM観察例を Fig. 2に示す。窒化物等の第2相粒子は観察されなかった。窒素添加量の増加に伴ってオーステナイト化温度を高くして固溶状態にしたので, 結晶粒径が窒素添加量の多いほど大きくなった(N1: $23 \mu\text{m}$, N2: $31 \mu\text{m}$, N3: $39 \mu\text{m}$)。

次に応力-ひずみ曲線を Fig. 3に示す。従来から知られているように窒素添加量の増加に伴い, 降伏点, 加工硬化,

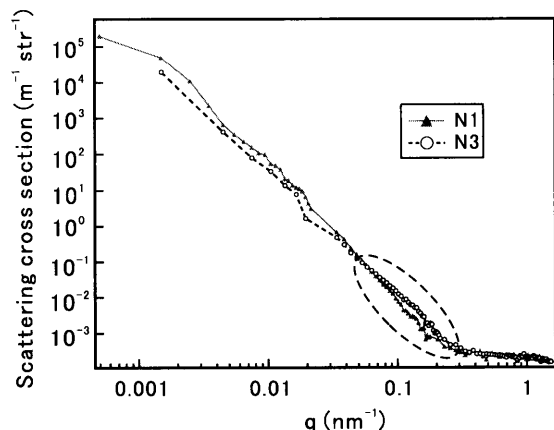


Fig. 4. Relationship between scattering intensity and q value obtained by SANS for N1 and N3.

引張強さが増加している。また、強度が増加しても伸びがほとんど低下しないのも高窒素オーステナイト鋼の特徴である。

3.2 中性子小角散乱によるナノ構造解析結果

Fig. 4に中性子小角散乱実験で得られた結果を示す。この実験で得られる散乱断面積は、各 q スケールに対応する結晶粒や介在物の界面の面積を反映する。Low- q 領域ではN1の散乱断面積が大きい。これは、Low- q 領域では結晶粒径を反映するので、供試材の結晶粒径がN1の方がN3より小さいという結果と対応している。 q が 0.1 nm^{-1} のあたりではN1に比べN3の散乱断面積が増加している。この q 領域は実スケールではナノサイズ領域であり、窒素添加によってクラスターが発生していると推測される。しかし、具体的にクラスターのサイズや量を定量的に求めるには至らなかった。著者らが別のオーステナイト鋼で強塑性変形後に測定した結果によると、転位セル形成（低N鋼）とプレーナ転位形成（高N鋼）の相違を反映してFig. 4のプロファイルに顕著な相違がみられた¹¹⁾。これらのプロファイルから、クラスターの大きさ、量や塑性変形によるクラスターの破壊等をSANSで検出できる可能性がある。

3.3 引張中のその場中性子回折実験結果

RESAによって得られた引張前のN1の(111)回折プロファイルを図5に示す。横軸は回折角度(θ)から波長 λ ($=0.208844 \text{ nm}$)を用いて格子面間隔にした。回折強度は測定方向によって差がなく、集合組織は弱いと推定される。図中の実線はガウス曲線による近似結果であり、これよりピークの中心とフィッティング誤差を求めた。

引張負荷に伴うN1の(111)回折プロファイルの変化を図6に示す（回折強度が変化する様子を示すため(b)の縦軸は(a)の3倍にしている）。Fig. 5で示したように0MPaの回折プロファイルは(a)と(b)でほぼ同じである。Fig. 6にみられるように引張変形に伴い回折強度が著しく変化した。(a)のAxial方向では回折強度が増加していくのに対して、(b)のTransverse方向では減少していった。これは、塑性変

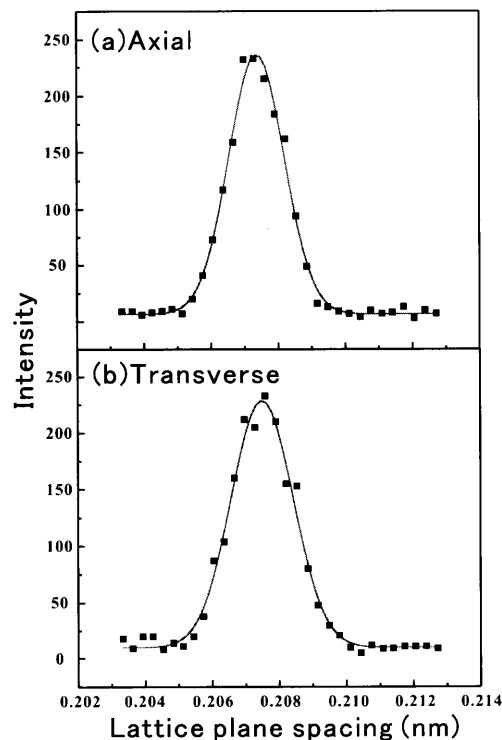


Fig. 5. Diffraction profiles obtained by the AD method for N1 steel: (a) axial and (b) transverse direction.

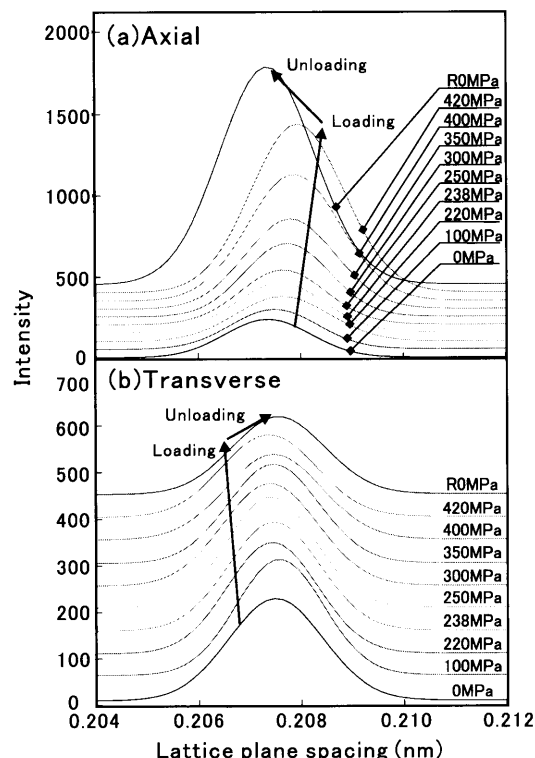


Fig. 6. (111) diffraction profiles at various applied stresses for N1: (a) axial and (b) transverse direction.

形に伴う結晶回転により集合組織が発達するためである。

また、軸に平行な方向(Axial)では外力の増加とともに格子面間隔が広がっており、垂直方向(Transverse)では狭まっている。ここで、引張前の格子面間隔(d_0)を基準として、

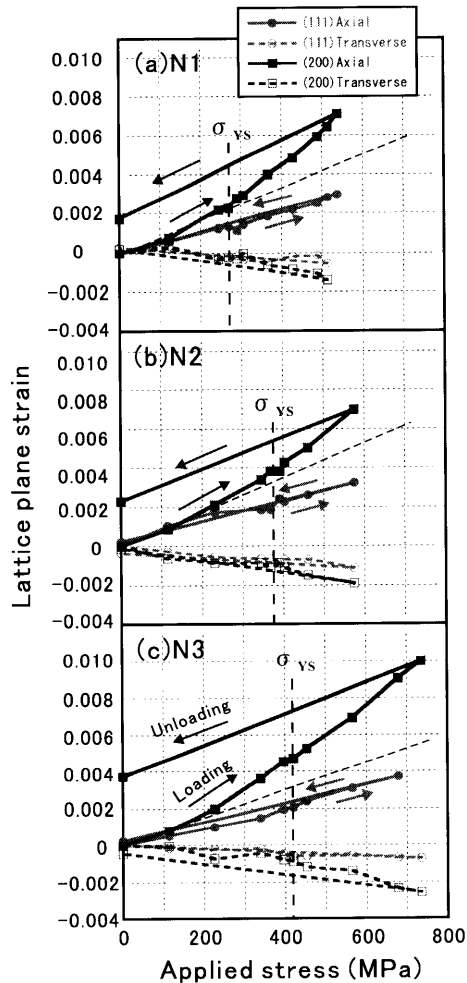


Fig. 7. Changes in (111) and (200) lattice plane strain during tensile deformation: (a) N1, (b) N2 and (c) N3.

各外力負荷時の格子面間隔(d)から(1)式により、格子面ひずみ(ϵ)を求めた。

$$\epsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

各供試材の引張負荷に伴う格子面ひずみの変化を Fig. 7 に示す。測定面により格子面ひずみと負荷応力の関係が異なる。弾性変形域でみられる差異は弾性異方性（弾性係数の方位依存性）を反映している。降伏後は塑性変形の不均一性に起因して、格子面ひずみの差異が顕著になる。すなわち、Axialの(200)では降伏後に大きく格子面ひずみが増すが、(111)ではわずかな変化である。Fig. 7(c)で明瞭にみられるように Axial 方向で(111)と(200)格子面ひずみが弾性直線（除荷時の結果も考慮して細破線のように推定）から偏倚する点は巨視的降伏強さ（0.2%耐力）より低応力域である。0.2%耐力以前にすでにすべりが生じた結晶粒があり、粒応力が発生していると思われる。すべりが優先的に生じる方位のひずみを追うことで微視的な降伏挙動が調べられるに違いないが、RESAでは多くの(hkl)、特に回折角度 2θ の大きい方位の測定が難しい。そこで、次節で

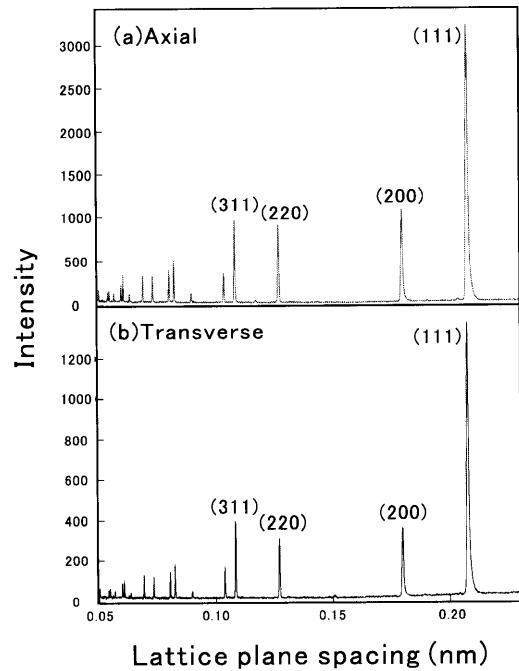


Fig. 8. Diffraction profiles obtained by TOF method for N1 steel: (a) axial and (b) transverse direction.

SIRIUSによるTOF法を用いて検討する。Fig. 7では、窒素添加量が増すに伴い(200)と(111)のひずみ差が大きくなり粒応力が増加していることがうかがえる。粒応力と窒素添加量の関係は3.4節で定量的に検討する。

Transverse 方向の格子面ひずみはポアソン効果により圧縮となっている。ひずみの値が小さくばらつきが大きいので詳しい考察をするにはもっと測定精度を上げる必要がある。

3.4 塑性域における粒応力の結晶方位依存性（応力分配挙動）

SIRIUS（TOF法）によって得られたN1の回折プロファイルを図8に示す。窒化物などの回折ピークは検出されず、この結果からも供試材がオーステナイト単相であることがわかる。Axial 方向と Transverse 方向の回折強度の $[hkl]$ 依存性はよく似ており集合組織は弱いと判断される。外力負荷に伴う変化を追えば、少なくとも(111)、(200)、(220)、(311)の格子面ひずみの測定が可能と思われる。他の(hkl)も調べるには測定時間をもっと長くして統計を上げる必要がある。

Fig. 7と同様に(hkl)格子面ひずみを求めた結果を図9(a)に示す。(200)と(111)の挙動はFig. 7(a)と良く似ている。(311)でも降伏後にひずみの増加が認められるが、(220)では弾性直線より下側へ偏倚する（図中の矢印を参照）。すなわち[110]結晶粒群は[100]、[111]、[311]群よりも早期にすべりが生じ、外力の増加に伴う弾性ひずみ（応力）の増加が低くなる。よく知られているようにfcc結晶においてSchmid因子が大きい方位はステレオ基本三角形の内部の方位であるから、そのような高指数の結晶粒群のひずみを

測定すれば、(220)より顕著に弾性直線より下側へ偏倚する様相が見られるであろう。

以上のような結晶方位によるすべり変形の粒単位の不均一性と、その結果生じる粒応力（応力分配）の挙動はマイクロメカニクスを用いた理論計算により予想される。Fig. 9(b)はClausenらがランダム方位分布を持つ多結晶体（ステンレス鋼）に対してセルフコンシステントモデルを用いて計算した結果である。この結果によると塑性域の様々な $[hkl]$ 結晶粒群の変形挙動は、以下のように3つに分けられる。

(1) (200)では、降伏後は引張応力の増加と共に格子面ひずみが大きく増加し、除荷後は引張の残留ひずみがみられる(Hard粒)。

(2) (220)では、降伏後は格子面ひずみがあまり増加せず、除荷後の残留ひずみは圧縮である(Soft粒)。

(3) (111)では、両者の中間的な挙動を示し、塑性変形領域でも外力に対して格子面ひずみがほぼ直線的に変化する。

この計算結果は、Fig. 9(a)に示した実験結果とよく一致している。

3.5 窒素添加による粒応力（応力分配量）の変化

試験片に約10%の巨視的ひずみを与えた時の(200)格子面ひずみと窒素添加量の関係をFig.10に示した。引張試験により得られた応力-ひずみ曲線図より、ある任意のひずみ量（ここでは10%の結果を示す）に対応する応力を求め、その応力から除荷した（弾性直線を利用）と仮定した場合の残留格子面ひずみを求めた。このような処理により、同じ変形量を与えた場合に発生する粒応力をFig.10にプロットした。

窒素添加量が増加すると残留格子面ひずみが大きくなるのが注目される。これは、窒素添加によって結晶粒単位での応力分配が大きくなっていることを意味する。

この原因として、Fig.11に示すような転位組織形成の違いが考えられる。塑性変形を与えると、低N鋼では転位セルが形成されるのに対し、高N鋼ではプラナーな転位列が生じることが知られている¹³⁾。これは、窒素添加によるナノクラスターを転位線が切断すると後続の転位もその面をすべりやすくなる反面、交差すべりを起こしにくいこと、多重すべりが起こるようになると交差点でローマー・コットレル不動転位反応を起こし、転位セルの発達を抑制するためと考えられている³⁾。このためFig.11に模式的に示すように、高N鋼では粒界近傍の付加的すべり系の活動による応力緩和が小さく、粒応力が大きくなると考えられる。

4. 結言

窒素含有量の異なる3種類のオーステナイト系ステンレス鋼を用いて、中性子小角散乱によりナノクラスターの検

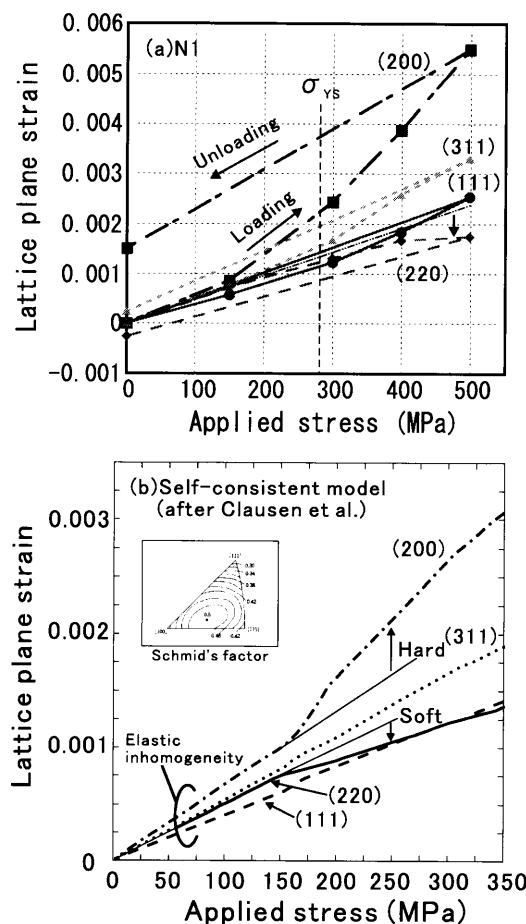


Fig. 9. Relationship between lattice plane strain and applied stress: (a) experimental results by TOF for N1 steel and (b) calculated results by a self-consistent model¹²⁾.

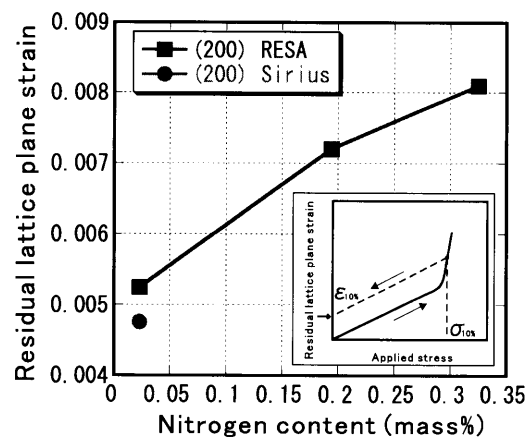


Fig. 10. Residual lattice plane strain after 10% deformation as a function of nitrogen content (mass%).

出、飛行時間法および角度分散法による中性子回折により結晶粒単位の塑性ミスフィットひずみに起因する粒応力の挙動を調べた結果、次のような結論が得られた。

(1) 中性子小角散乱実験より、窒素添加鋼ではナノクラスターの存在が示唆された。このクラスターの存在が、窒素添加鋼の特異なすべり変形機構の原因と考えられる。

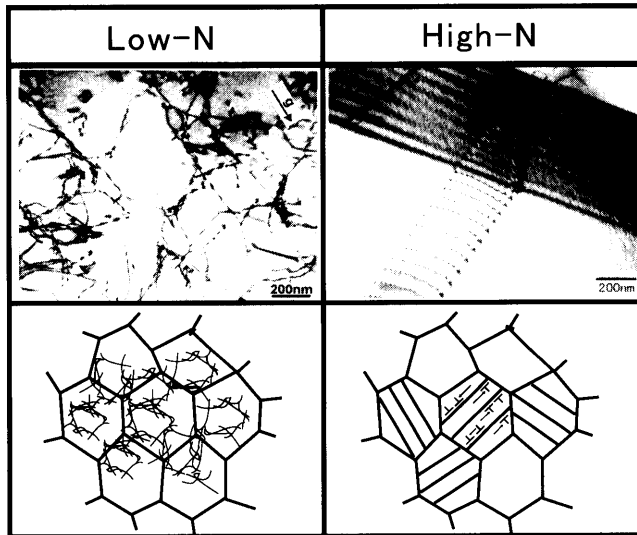


Fig. 11. Schematic illustration to explain the difference in dislocation substructures, leading to the difference in intergranular stress between high N and low N austenitic steels.

(2) 引張中のその場中性子回折実験により、塑性域において引張応力と格子面ひずみの関係には結晶方位依存性がみられ、結晶粒単位の不均一変形が生じていることがわかった。

(3) 上記の結晶粒オーダーの不均一性は窒素添加量の増加とともに大きくなる。その原因は、転位運動の特徴か

ら結晶粒界近傍で塑性緩和が起こりにくくなるからである。

本研究は日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会フォーラム「鉄鋼材料への窒素添加の影響」(座長：菊池靖志教授)の共通試料として、新日本製鐵(株)(菊池正夫委員)より提供されたものである。また、日本鉄鋼協会戦略的研究課題(平成15, 16年度)および科学研究費基盤A(課題番号16201015)による研究資金支援を受けた。関係者各位に深く感謝する。

文 献

- 1) Y.Tomota: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), N538; *Netsu Shori*, **36** (1996), 218; *Bull. Iron Steel Jpn.*, **7** (2002), **86**, 846.
- 2) Y.Tomota, K.Iizumi, N.Iwasaki, H.Sato and M.Matsushima: *Jpn. Inst. Met.*, **61** (1997), 216.
- 3) M.Matsushima, H.Shiromo, H.Sato, Y.Tomota: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1998), 516.
- 4) Y.Tomota and S.Endo: *ISIJ Int.*, **30** (1990), 656.
- 5) Y.Tomota, Y.Xia and K.Inoue: *Acta Mater.*, **46** (1998), 1577.
- 6) M.Kanda and Y.Tomota: *CAMP ISIJ*, **15** (2002), 434.
- 7) M.L.G.Byrnes, M.Grujicic and W.S.Owen: *Acta Metall.*, **35** (1987), 1853.
- 8) M.Murayama, K.Hono, H.Hirukawa, T.Ohmura, and S.Matsuoka: *Scr. Mater.*, **41**, (1999), No. 5, 467.
- 9) H.Ino, K.Oda and K.Umezumi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **53** (1989), 372.
- 10) K.Oda, N.Kondo and K.Shibata: *ISIJ Int.*, **30** (1990), 625.
- 11) M.Ojima, K.Ikeda and Y.Tomota: Preprint of ISIJ poster session, March, (2005), Yokohama.
- 12) B.Clausen, T.Lorentzen and T.Leffers: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3087.
- 13) S.Kubota, Y.Xia and Y.Tomota: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 474.