



# Dependence of Carbon and Nitrogen Content on Grain Refinement Strengthening in Austenitic Stainless Steel

Yoshihiro OKA<sup>1)\*</sup>, Ayumi MORIMATSU<sup>2)</sup>, Takuro MASUMURA<sup>3,4)</sup> ,  
Takahito OHMURA<sup>5)</sup> and Toshihiro TSUCHIYAMA<sup>3,4,6)</sup>

1) Research & Development Center, Nippon Steel Stainless Steel Corporation

2) Graduate School of Engineering, Kyushu University

3) Department of Materials, Kyushu University

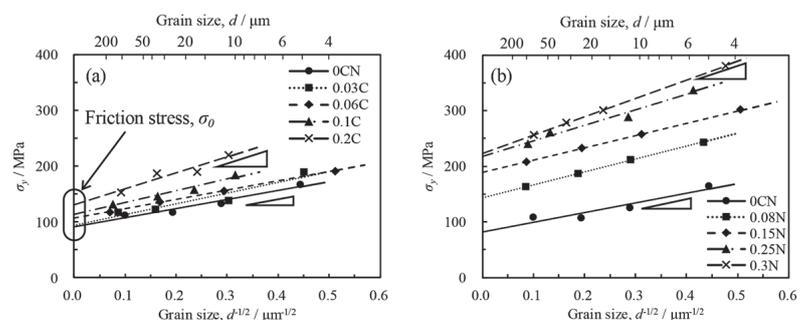
4) International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University

5) Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science

6) Research Center for Steel, Kyushu University

**Abstract:** The effects of C and N on solid solution strengthening and grain refinement strengthening were quantitatively evaluated using various austenitic stainless steels in which C and N were added independently to Fe-18 mass%Cr-12 mass%Ni alloys. As a result of evaluating the amount of solid solution strengthening from the intercept value in the Hall-Petch relationship, it was confirmed that N has a stronger solid solution strengthening capacity than C. On the other hand, the addition of C and N increased the slope of the Hall-Petch relationship, the so-called Hall-Petch coefficient, and the amount of grain refinement strengthening increased. Comparing the effects of C and N, there was no significant difference in the effect of increasing the Hall-Petch coefficient between the two elements at the same amount of addition. The critical grain boundary shear stress measured by nanoindentation tests and the Hall-Petch coefficient corresponded well for both steels, demonstrating that the increase in critical shear stress due to the addition of C and N results in increased grain refinement strengthening. However, the amount of grain boundary segregation was calculated to be considerably higher for C than for N, suggesting that N is more effective than C in increasing the critical grain boundary shear stress.

**Keywords:** Hall-Petch relationship; austenitic stainless steel; carbon; nitrogen; grain boundary segregation.



Received August 21, 2023; Accepted October 18, 2023; Advance online published October 25, 2023; Published February 15, 2024

\* Corresponding author. E-mail: oka.yoshihiro.8m2@stainless.nipponsteel.com, Address: Nippon Steel Stainless Steel Corporation, 3434 Ooaza-shimata Hikari Yamaguchi 743-8550



© 2024 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

# オーステナイト系ステンレス鋼における 結晶粒微細化強化の炭素および窒素濃度依存性

岡 義洋<sup>1)\*</sup>・森松 歩未<sup>2)</sup>・増村 拓朗<sup>3,4)</sup> ・大村 孝仁<sup>5)</sup>・土山 聡宏<sup>3,4,6)</sup> 

Dependence of Carbon and Nitrogen Content on Grain Refinement Strengthening in Austenitic Stainless Steel  
 Yoshihiro Oka, Ayumi Morimatsu, Takuro Masumura, Takahito Ohmura and Toshihiro Tsuchiyama

## 1. 緒言

金属材料の強化機構のひとつである固溶強化は、粒内の金属基地中に固溶した溶質原子と運動する転位との相互作用によって引き起こされる。一般に固溶に伴う格子ひずみが大いほど固溶強化量は大きくなり、鉄鋼材料の場合、八面体空隙に侵入型で固溶する炭素 (C) や窒素 (N) がとくに高い固溶強化能を示す。一方、鉄中に C や N が固溶すると、固溶強化とは異なる強化機構である結晶粒微細化強化も増大することが明らかにされている<sup>1-3)</sup>。結晶粒微細化強化された多結晶材料の降伏応力 $\sigma_y$ は、結晶粒径 $d$ の関数として次式のホールペッチ (Hall-Petch) の関係で表現される。

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\sigma_0$ は摩擦力、 $k_y$ は結晶粒微細化強化の強化能を示す係数でありHall-Petch係数と呼ばれる。Takedaら<sup>1)</sup>は固溶限内の微量のCとNをそれぞれ単独で添加したフェライト鋼についてHall-Petchの関係を調査し、結晶粒微細化強化に対してNの影響は小さいが、Cの添加量が増大するほど $k_y$ が上昇し、結晶粒微細化強化が顕著となることを報告している。C添加に伴う $k_y$ の上昇については、Wilson<sup>4)</sup>やTakahashi<sup>5)</sup>らの考察により、粒界偏析したCと関係することが示唆されており、上述の $k_y$ に及ぼすCとNの効果の相違は、両元素の粒界偏析傾向の相違とよく対応することが示されている。

粒界偏析によって $k_y$ が変化する原理は、HallとPetchが提唱したパイルアップ (Pile-up) モデル<sup>6,7)</sup>にて説明することができる。すなわち、堆積した転位によって生じる粒界での応力集中がある限界値 (臨界粒界せん断応力： $\tau_{cr}$ ) を超えると、粒界から新たな転位が生み出されてマイクロ降伏が起こるという考えである<sup>8)</sup>。パイルアップ理論に基づく $k_y$ は次のように $\tau_{cr}$ の関数として表すことができる。

$$k_y = M \left( \frac{2Gb\tau_{cr}}{\pi k} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで $M$ はテイラー因子、 $G$ は剛性率、 $b$ はバーガースベクトルの大きさ、 $k$ は転位の性格に依存した定数である。上記の式中で、 $\tau_{cr}$ 以外の因子はすべて材料に依存したパラメータであり、粒界偏析の程度とは無関係である。つまり、 $k_y$ は $\tau_{cr}$ に依存して変化すると考えられ、Cの粒界偏析によって $\tau_{cr}$ が増大すると考えれば、Cによる結晶粒微細化強化量の増大をうまく説明できる。実際にArakiら<sup>9)</sup>は、フェライト鋼の粒界上でナノインデンテーション試験を行うことで、pop-in荷重から $\tau_{cr}$ を測定する手法を提案し、その実測値が引張試験で得られる $k_y$ と式(2)から求められる $\tau_{cr}$ に合致することを確認している。

以上の議論は、BCC構造を有するフェライト鋼のみならずFCC構造を有するオーステナイト鋼でも同様に展開できると考えられる。とくにオーステナイトはフェライトに比べてCやNの固溶限が大きいと、強度が要求されるオーステナイト系ステンレス鋼には、高濃度のCとNが添

2023年8月21日受付 2023年10月18日受理 2023年10月25日早期公開 2024年2月15日発行 (Received August 21, 2023; Accepted October 18, 2023; Advance online published October 25, 2023; Published February 15, 2024)

1) 日鉄ステンレス (株) 研究センター (Research & Development Center, Nippon Steel Stainless Steel Corporation)  
 2) 九州大学大学院工学府 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)  
 3) 九州大学大学院工学研究材料工学部門 (Department of Materials, Kyushu University)  
 4) 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (WPI-I2CNER) (International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University)  
 5) 国立研究開発法人物質・材料研究機構 構造材料研究センター (Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science)  
 6) 九州大学鉄鋼リサーチセンター (Research Center for Steel, Kyushu University)  
 \* Corresponding author. E-mail: oka.yoshihiro.8m2@stainless.nipponsteel.com, Address: Nippon Steel Stainless Steel Corporation, 3434 Ooaza-shimata Hikari Yamaguchi 743-8550

加された鋼種がある。とくにNはCよりも強化能が高いとされ、1 mass%近く添加された実用材料も存在するが、その鋼での強化機構は一般に固溶強化で説明されることが多い。NとCrのI-S (Interstitial-Substitutional atoms) 効果が固溶強化に作用しているとの報告もあるが<sup>10)</sup>、いずれも粒内の転位運動に関する議論であり、粒界の強度が関与する結晶粒微細化強化で両元素の強化能の差異が議論されることはほとんどない。しかし一方で、オーステナイト系ステンレス鋼においては、 $k_y$ がN添加によって増大するとの報告があり<sup>11-14)</sup>、オーステナイト系ステンレス鋼におけるCおよびNによる強化機構を理解するには、固溶強化と結晶粒微細化強化を分離して、それぞれCとNの強化能の相違を定量的に評価する必要があると考えられる。

本研究では2つの強化機構の分離法として、Hall-Petchプロットの切片で与えられる $\sigma_0$ で粒内での固溶強化を評価し、そこからの強度上昇分を粒界に關係する結晶粒微細化強化と見なすことで両者の分離を試みた。さらに、ベース組成を同一としたオーステナイト系ステンレス鋼 (Fe-18 mass%Cr-12 mass%Ni) に、種々の濃度のCとNを単独添加し、各元素の強化能の相違について定量評価を行った。また、 $k_y$ と $\tau_{cr}$ との関係を明らかにするため、粒界上でのナノインデンテーション試験も実施した。

## 2. 実験方法

Table 1に本研究で用いた供試材の化学組成を示す。CN無添加鋼 (0CN) およびC添加鋼 (0.03C, 0.06C, 0.1C, 0.2C) については、Fe-18 mass%Cr-12 mass%Niをベース組成とし、C添加鋼については加炭材 (高炭素フェロクロム) の量でC濃度を調整し、真空溶解により作製した。得られた厚さ30 mmのインゴットを1473 Kに加熱後、厚さ3 mmまで熱間圧延し、その後1473 Kで1.8 ksの焼鈍を行い供試材と

Table 1. Chemical compositions of specimens used in this study (mass%).

	Cr	Ni	C	N	Fe
0CN	18.0	11.8	0.001	0.001	bal.
0.03C	17.9	11.8	0.028 (0.129 at%)	0.002	bal.
0.06C	17.9	11.8	0.057 (0.263 at%)	0.002	bal.
0.1C	18.2	12.0	0.097 (0.446 at%)	0.002	bal.
0.2C	18.1	11.9	0.198 (0.907 at%)	0.003	bal.
0.08N	18.0	11.8	0.001	0.08 (0.316 at%)	bal.
0.15N	18.0	11.8	0.001	0.15 (0.591 at%)	bal.
0.25N	18.0	11.8	0.001	0.25 (0.982 at%)	bal.
0.3N	18.0	11.8	0.001	0.30 (1.176 at%)	bal.

した。一方、N添加鋼 (0.08N, 0.15N, 0.25N, 0.3N) については、上記の0CN材を厚さ3 mmまで熱間圧延した後、1473 K-0.1 MPaのN<sub>2</sub>-Ar混合ガス中に14.4 ks保持し、試料全体でN濃度が平衡値に達するまでNを吸収させた (固相窒素吸収法<sup>15)</sup>)。N量が異なる試料を作製するには、オーステナイトへの平衡N濃度がN<sub>2</sub>分圧の平方根に比例するというSievertの法則に基づき、N<sub>2</sub>ガスとArガスの混合比を種々変化させて調整した。上記各試料の結晶粒径を変化させるため、厚さ0.75 mmまで冷間圧延し (圧延率: 75%)、1373 ~ 1523 Kの温度範囲で最大7.2 ksの焼鈍を行い再結晶させた。その後水冷することで種々の粒径を有する試料を作製した。

得られた各試料について、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: Carl Zeiss Microscopy製, SIGMA500) を用いた電子線後方散乱回折 (EBSD) 法により結晶方位マップの取得を行い、求積法により公称粒径を決定した。求積法を行う際の双晶境界の扱いについては、これがオーステナイト粒界と同様に運動転位の障壁となる役割を果たすと考えられるため、オーステナイト粒界と同様の結晶粒界と見なして計算した。

得られた全ての試料に対して引張試験を行い、Hall-Petchの關係に従って0.2%耐力を整理した。引張試験の条件として、試験片の平行部形状を3<sup>w</sup> × 20<sup>l</sup> × 0.75<sup>t</sup> mm、測定温度を室温 (約300 K)、変形速度をクロスヘッドスピードで1.0 mm/min (初期歪速度8.3 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>) とした。

臨界粒界せん断応力の評価には、Berkovich型の圧子を用いたナノインデンテーション試験機 (Bruker製, Hysitron TI950 Triboindenter) を使用した。具体的な測定方法<sup>16,17)</sup> としては、粒界の直上から圧子を押し込む際に生じるpop-inと呼ばれるひずみバースト<sup>18)</sup> を粒界からの転位放出に起因する現象と見なし、次式を用いて得られる荷重 $P$ と最大せん断応力 $\tau_{max}$ の關係<sup>19)</sup> から、pop-in荷重 $P_c$ に対応する臨界粒界せん断応力 $\tau_{cr}$ を求めた。

$$\tau_{max} = 0.18 \left( \frac{E^*}{R} \right)^{\frac{2}{3}} P^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 $E^*$ は複合ヤング率、 $R$ は圧子先端の曲率半径である。 $E^*$ は、除荷曲線から求め、全試験結果の平均より180 GPaとした。 $R$ は、pop-in発生前の荷重 $P$ -変位 $h$ 曲線の傾きから、次式のように与えられるHertzの接触モデル<sup>19)</sup> より800 nmと求めた。

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{\frac{1}{2}} h^{\frac{3}{2}} \dots \dots \dots (4)$$

ただし、ナノインデンテーション試験で正確な値を得るには、試料表面の加工層を除去し転位がほとんど含まれていない部分で試験する必要があるため、バフ研磨で鏡面仕上げした後にさらに電解研磨で表面から50 μm以上を除去

した試料について測定を行った<sup>20)</sup>。また、測定結果が表面起伏の影響を受けると報告されていることから<sup>21)</sup>、粒界の段差が10 nm以下になるように電解研磨条件により調整した。また、粒界の力学特性が粒界性格に依存すると考えられるため<sup>22)</sup>、ND方向から見ると(101)に近い面に挟まれ、かつ、TD方向から見ると方位差角が15°以上の大傾角粒界に限定して測定する対象を選択した。粒界の表面起伏の測定には、ナノインデンテーション試験機に搭載された走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を使用し、その画像から粒界直上を狙って試験を行った。さらに試験後にEBSD解析により圧痕と粒界の位置関係を確認し、圧痕中心が粒界から0.5 μm以内のデータのみ評価に用いた。0.5 μmは圧痕の端が粒界にかかる限界の距離である。各試料に対する評価を行うにあたり、複数の粒界で合計20点以上の測定結果を総合的に判断して行った。

各鋼種の粒界偏析量については、Hillert-Ohtaniモデル<sup>23-25)</sup>により平衡粒界偏析濃度を計算した。Hillertの粒界相モデル<sup>23)</sup>によると、A-B二元系における結晶粒界を一定の厚みを持つ粒界 (GB) 相とみなし、GB相内の原子数は一定であると仮定した場合、マトリックス (M) 相とGB相との相平衡により、以下の関係式が得られる。

$$\mu_A^{GB} - \mu_A^M = \mu_B^{GB} - \mu_B^M \dots\dots\dots (5)$$

ここで、μは化学ポテンシャルであり、右下の添え字は原子の種類、右上の添え字は相の種類を表す。つまり、式(5)はM相とGB相における各成分の化学ポテンシャルの差が等しいことを示し、M相とGB相の平衡は各相のGibbsエネルギー曲線の平行接線で表される。この関係を四元系に拡張した場合についても、同様にM相とGB相における各成分の化学ポテンシャルの差が等しい条件を考えれば良い。

$$\mu_A^{GB} - \mu_A^M = \mu_B^{GB} - \mu_B^M = \mu_C^{GB} - \mu_C^M = \mu_D^{GB} - \mu_D^M \dots\dots\dots (6)$$

このとき、M相のGibbsエネルギー超曲面における組成 $X^M$ での超接平面を、GB相のGibbsエネルギー超曲面に接するように平行移動させたときの接点 $X^{GB}$ がGB相の組成、つまり平衡粒界偏析濃度を表す。ここで、GB相のGibbsエネルギーは未知であるが、Ohtaniによって粒界の熱力学的パラメータを液相のパラメータで置き換えた場合、偏析エネルギーの計算値が実験値と良い一致を示すことが報告されている<sup>24)</sup>。そのため、本研究ではGB相のGibbsエネルギーとして液相のGibbsエネルギーを融点以下の温度まで外挿したものを用いた。なお、合金炭化物等の析出や結晶粒径の変化による影響はないと仮定し、M相 (オーステナイト相) とGB相 (液相) の平衡より偏析量を計算した。計算には、熱力学計算ソフトウェアThermo-Calc. および鋼/鉄合金データベースTCFE12を用い、計算条件は温度1473 K、物質質量1 mol、圧力101325 Paとした。

### 3. 結果および考察

#### 3・1 固相窒素吸収処理による窒素含有鋼の作製

Fig.1に種々のN<sub>2</sub>分圧で平衡濃度までNを吸収させた試料のN濃度をN<sub>2</sub>分圧の1/2乗(P<sub>N<sub>2</sub></sub><sup>1/2</sup>)で整理した結果を示す。N<sub>2</sub>とArの混合比によってN<sub>2</sub>分圧を最小71 Pa<sup>1/2</sup> (N<sub>2</sub> : Ar = 1 : 19) から最大201 Pa<sup>1/2</sup> (N<sub>2</sub> : Ar = 2 : 3) の間で変化させた結果を示しており、N濃度が0.08 mass%から0.3 mass%まで4段階に異なる試料が得られていることがわかる。試料のN濃度はP<sub>N<sub>2</sub></sub><sup>1/2</sup>に対して直線的に増大しており、Sievertの法則が成立していることを確認できる。なお、得られた試料の板厚方向の硬さ分布が均一であることを確認しており、試料の中心部まで平衡濃度のNが吸収されたと考えてよい。

固相窒素吸収処理のままの試料においては、長時間の高温保持により結晶粒径が約200 μm程度まで成長している。それを冷間圧延と焼鈍によって再結晶させ、粒径を様々な調整した。Fig.2に得られた試料の組織観察結果の一例として、種々の条件で再結晶させた0.06Cおよび0.08Nの結晶方位マップおよび逆極点図を示す。また図中には求積法で求めた結晶粒径を記入している。いずれの焼鈍温度および焼鈍時間で熱処理した試料においても等軸な再結晶組織が観察され、結晶粒の結晶方位はほぼランダムに分布している。各試料において粒径はおおよそ数~200 μmの範囲で調整されており、Hall-Petchの関係を求めるために十分な粒径変化が得られている。

#### 3・2 CとNを含有するオーステナイト系ステンレス鋼の降伏強度と強化機構

Fig.3に微細粒と粗大粒の応力ひずみ曲線を0.2Cと0.15Nで比較した結果を示す。CとNの含有量および結晶粒径が違うため厳密には比較できないが、CよりもN添加鋼の降伏強度が明らかに高い傾向を示す。これらの応力ひずみ曲

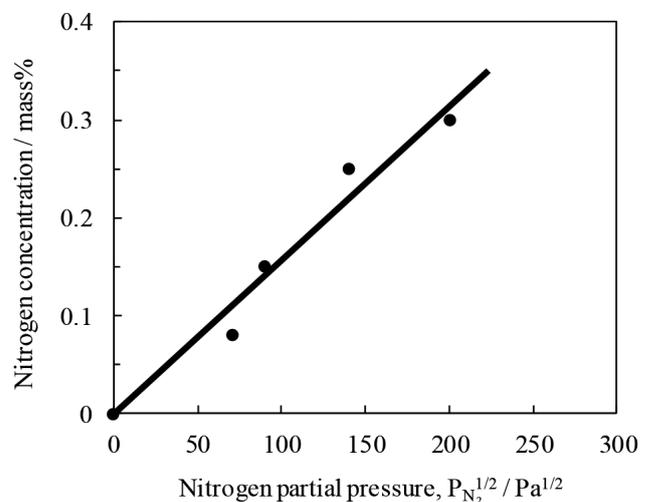


Fig. 1. Relationship between N<sub>2</sub> partial pressure and N concentration.

線から0.2%耐力を読み取ることで作成したC添加鋼 (a) およびN添加鋼 (b) のHall-PetchプロットをFig.4に示す。切片が式 (1) に示す $\sigma_0$ であるが、CよりもN添加による上昇量が大きくなっている。摩擦力は転位が運動する際の抵抗に相当し、一定の温度とひずみ速度のもとでは、固溶強化

のみに依存する値である。結晶粒微細化強化能に相当する直線の傾き $k_y$ もCおよびNの添加とともに上昇している。

Fig.5にC、NとHall-Petchプロットの切片から求めた $\sigma_0$ の関係を示す。CよりもN添加による上昇量が大きい。また、いずれにおいても含有量と $\sigma_0$ が直線関係であるとみな

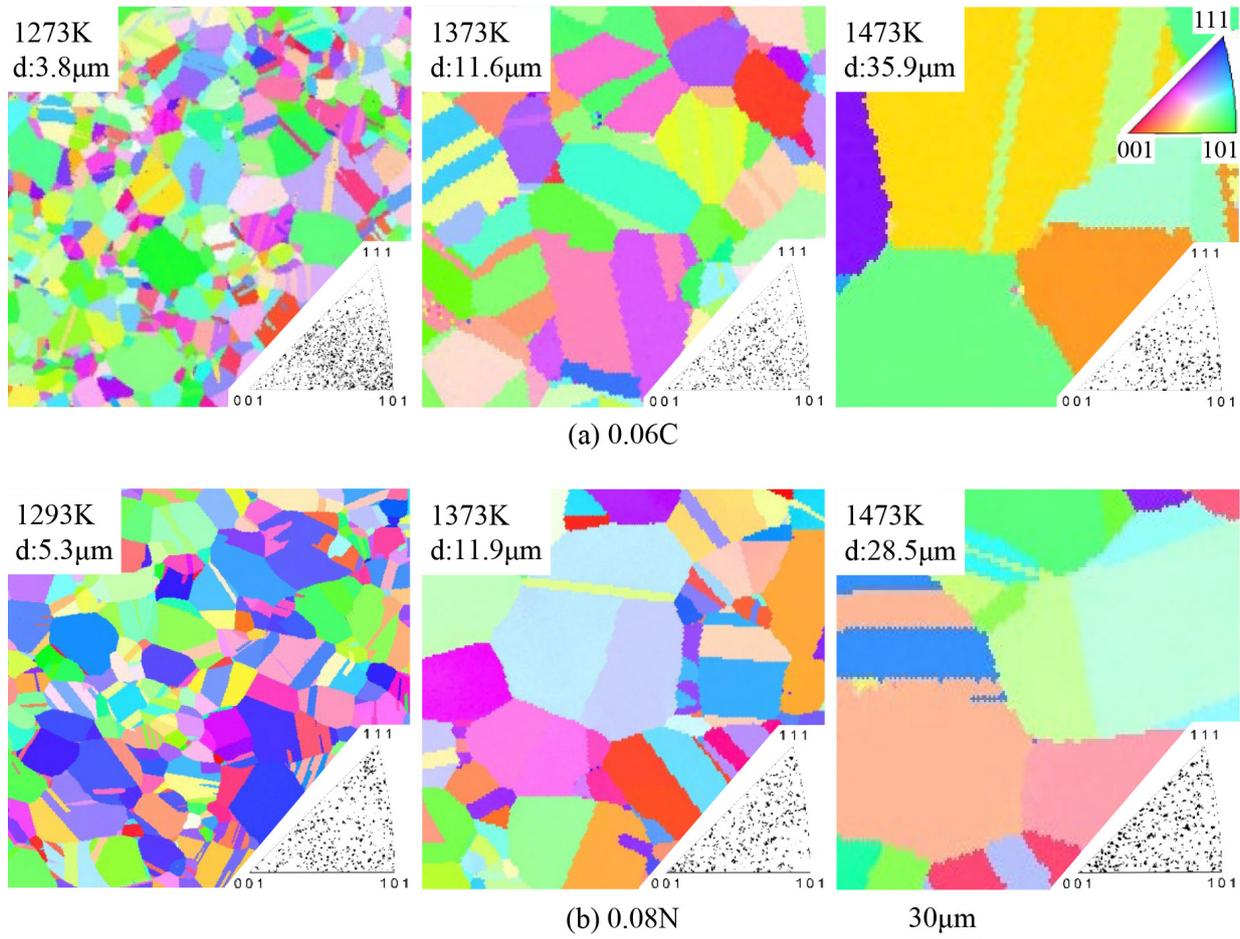


Fig. 2. Crystallographic orientation maps and inverse pole figures of 0.06C (a) , 0.08N (b). (Online version in color.)

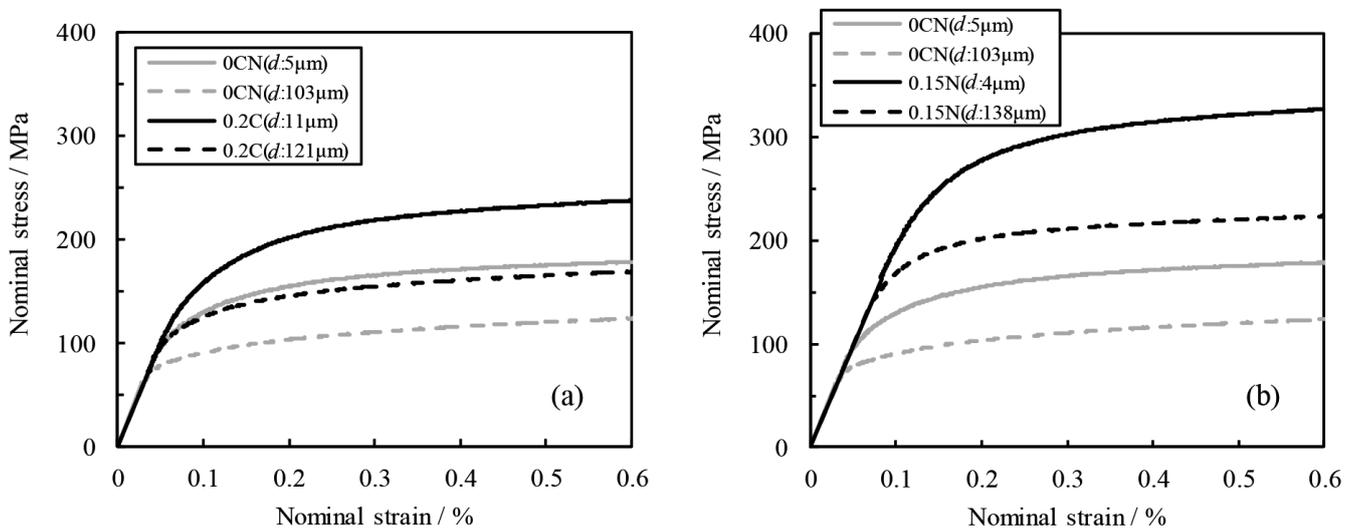


Fig. 3. Stress-strain curves of C-added steels (a) and N-added steels (b).

すと、それぞれの $\sigma_0$ を次式で表すことが可能である。

$$\sigma_0(C) [\text{MPa}] = 91 + 207[\%C] \dots\dots\dots (7)$$

$$\sigma_0(N) [\text{MPa}] = 91 + 497[\%N] \dots\dots\dots (8)$$

つまりCよりN添加による固溶強化能が大きいということになるが、鉄中でのCとNの原子サイズに大きな差はなく、同量添加した時の格子定数変化が同等であることから、固溶強化の一般論からだけでは説明できない<sup>26)</sup>。Monmaら<sup>27)</sup>は、 $\alpha$ 鉄においてCやNの侵入型固溶原子 (Interstitial atoms) とCr等の置換型固溶原子 (Substitutional atoms) はI-S対を形成し、転位運動の抵抗となり強度を上昇させると報告している。近年では、 $\alpha$ 鉄においてI-S相互作用を計算で求める研究が進み、Numakuraら<sup>28)</sup>は、侵入型固溶原子でもCよりNの方がCrとの引力相互作用が強いこと等を報告している。これらのことから、本研究においてCよりN添加による固溶強化能が大きい理由はN-Cr対のI-S効果が作用している可能性が考えられる。

Fig.6にCおよびN添加量と $k_p$ の関係を示す。質量%で整理したとき、C、N量の増加に伴い $k_p$ は同様に上昇することが明らかとなった。それを数式化すると下記のようになる。

$$k_p(C, N) \left[ \text{MPa} / \mu\text{m}^{-1/2} \right] = 169 + 491[\%C \text{ or } \%N] \dots (9)$$

式(1)にあるように、降伏強度は固溶強化を含む摩擦力と結晶粒微細化強化量の合計である。したがって、CやNを含むオーステナイト鋼の降伏強度は式(7)~(9)をまとめて以下のように表される。

$$\sigma_y(C) [\text{MPa}] = (91 + 207[\%C]) + (169 + 491[\%C])d^{-1/2} \dots (10)$$

$$\sigma_y(N) [\text{MPa}] = (91 + 497[\%N]) + (169 + 491[\%N])d^{-1/2} \dots (11)$$

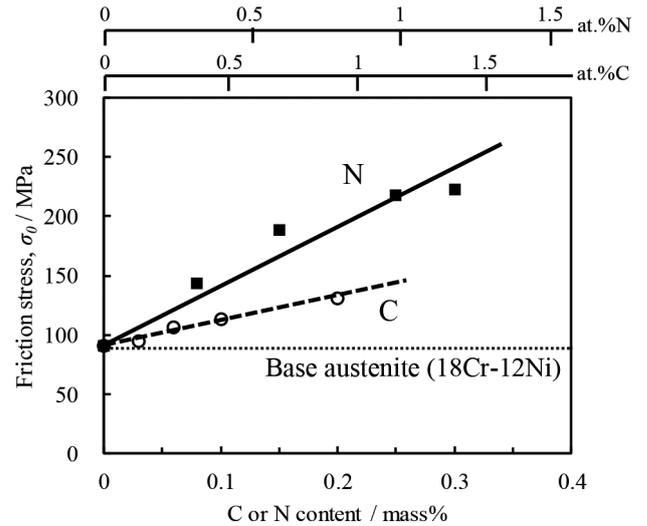
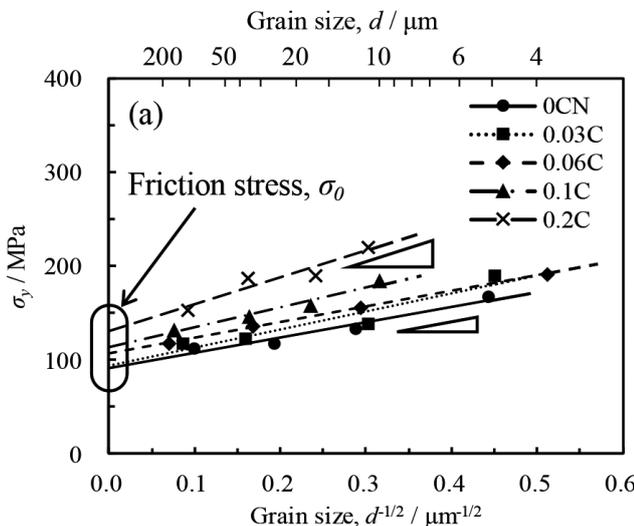


Fig. 5. Relationship between C or N content and friction stress ( $\sigma_0$ ).

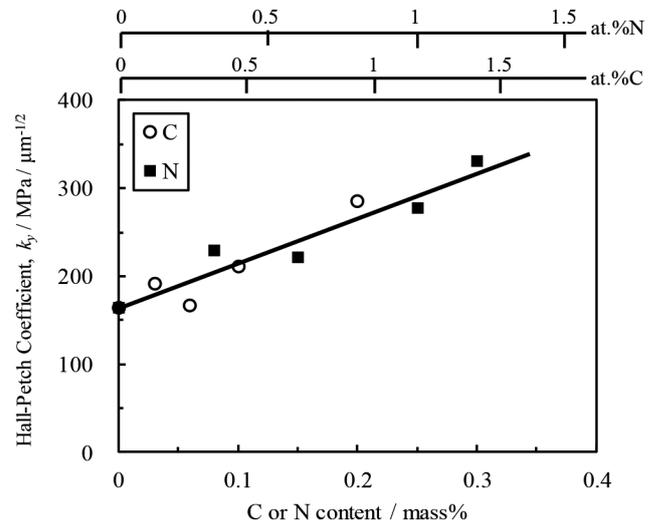


Fig. 6. Relationship between C or N content and Hall-Petch coefficient ( $k_p$ ).

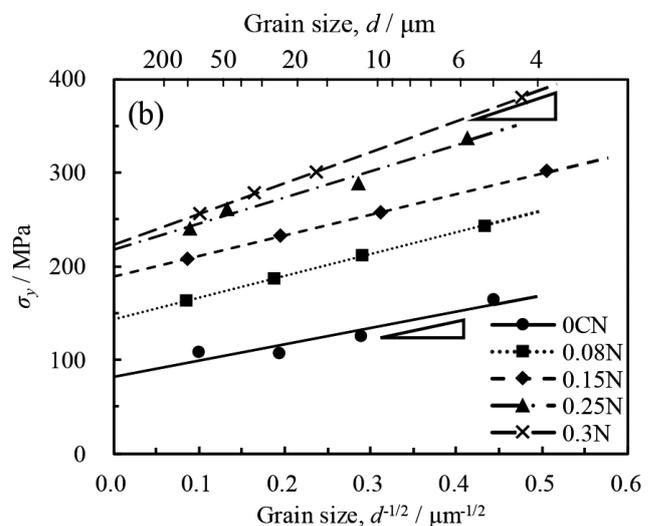


Fig. 4. Hall-Petch plots of C-added steels (a) and N-added steels (b).

### 3・3 C, Nによる粒界強化とHall-Petch係数との関係

緒言で述べたように、Hall-Petch係数がパイラアップ理論に基づき式(2)に従うならば、 $\tau_{cr}$ がCやNによって上昇したということになる。それを実験的に証明するため、ナノインデンテーション試験により $\tau_{cr}$ を実測し、 $k_y$ との関係を調査した。実験方法で述べたように、粒界の直上から圧子を押し込み、その際のpop-in荷重から $\tau_{cr}$ 測定を試みた。Fig.7 (a) にナノインデンテーション試験を行った試料表面で観察されたSPM像の一例を示す。圧子を押し込む粒界の位置については、SPMにより観察される粒界起伏情報を基に推定した。Fig.7 (b) には、ナノインデンテーション試験後に (a) と同位置から得たEBSD-IPF マップを示している。ただし本マップ上には、粒界と圧痕の位置を明確にするため、イメージクオリティー (IQ) マップも重ねて表示している。この画像から粒界を狙ったインデンテーションが実際に粒界上に押し込めたのかを確認できる。本結果の場合、右上の圧痕は正しく粒界上に押し込めているが、左下のものは明らかに外れている。実験方法にも述べたように、本研究では粒界と圧痕の中心部が0.5  $\mu\text{m}$ 以下のものを

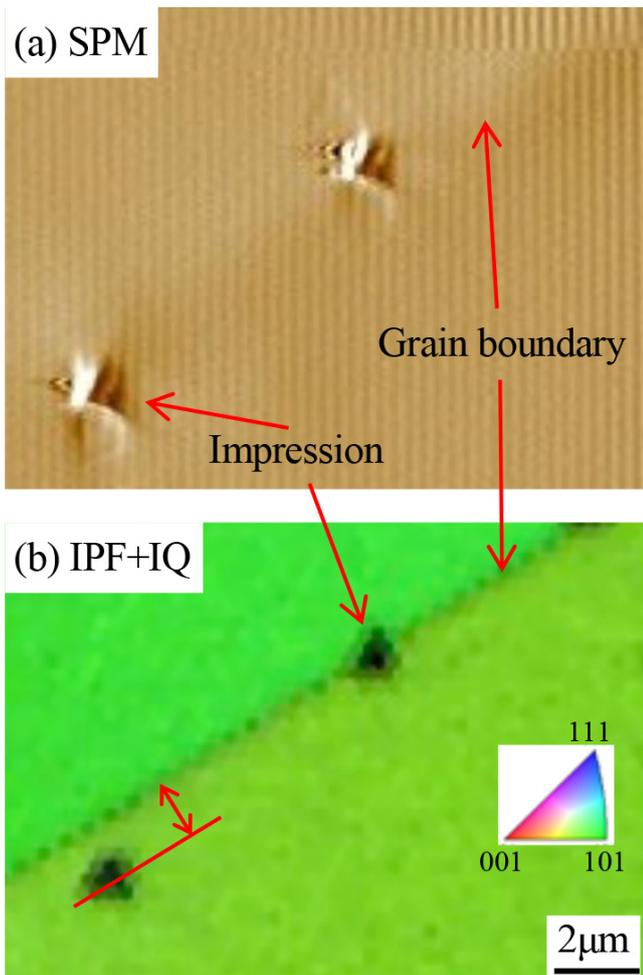


Fig. 7. Example of SPM map (a) and IPF + IQ map (b) after nano indentation. (Online version in color.)

データとして採用している。Fig.8には、0CN, 0.1C, 0.08N, 0.3Nについてナノインデンテーション試験を行った結果得られた荷重-変位曲線の代表例を示す。いずれの試料においても変位が急激に進展するpop-in現象が観察されており、このpop-in荷重 $P_0$ を式(3)に代入することで転位の生成・増殖が生じる臨界応力 $\tau_{cr}$ に換算した値を求めることができる。Fig.9にC, N添加量と $\tau_{cr}$ の関係を示す。ただし、pop-in現象が確率論的な熱活性化過程であることに加えて<sup>29)</sup>、既述のように粒界と圧痕の位置に多少のずれを許容していることにも起因して、 $\tau_{cr}$ の測定値のばらつきは大きい。平均値で傾向を評価すると、 $\tau_{cr}$ はCおよびN添加量の増加に伴い上昇し、おおよそ4.5~5.5 GPaの範囲で推移していることがわかる。これらの $\tau_{cr}$ の値は、粒内における転位の運動に必要なとされる摩擦力に比べると著しく大きく、粒界での転位の放出にはパイラアップ転位による高い応力集中が必要であることを示唆している。C鋼およびN鋼に

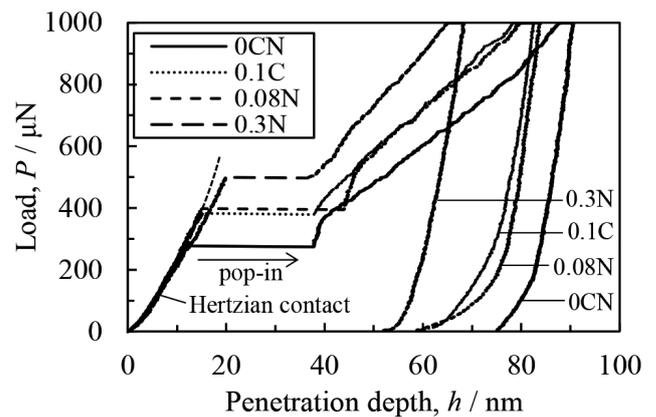


Fig. 8. Examples of load-displacement curves during nano indentation.

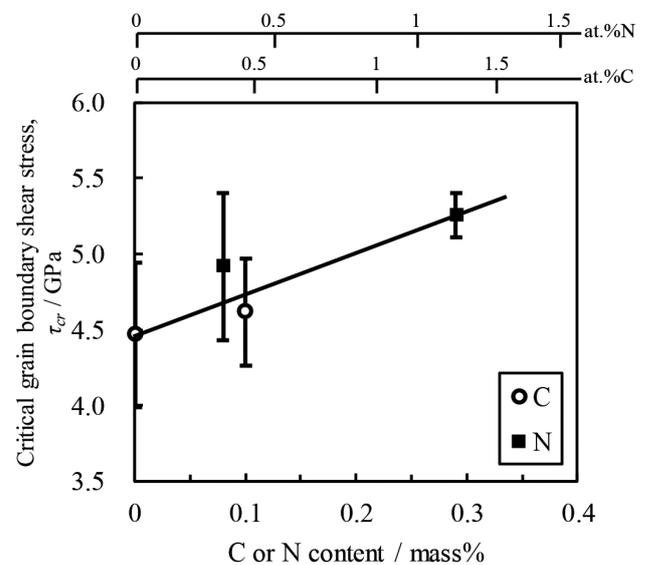


Fig. 9. Relationship between C or N content and critical grain boundary shear stress ( $\tau_{cr}$ ).

おける $\tau_{cr}$ の上昇傾向に着目すると、CおよびN添加量の効果に大きな相違は認められず、 $k_y$ と同様の挙動を示している。以上の結果はフェライト鋼での過去の報告結果<sup>1-3,9)</sup>と定性的には一致するものである。ここで式(2)が成立するならば、 $k_y$ は $\tau_{cr}$ の平方根に比例して上昇するはずであるので、Fig.10に $k_y$ を $\tau_{cr}$ の平方根で整理した結果を示す。C鋼とN鋼のいずれの場合も $\tau_{cr}^{1/2}$ に対して $k_y$ が直線的に上昇していく傾向を示すことが確認された。このように、オーステナイト系ステンレス鋼においてもフェライト鋼と同様に、CおよびNの添加による $\tau_{cr}$ の上昇によって結晶粒微細化強化の増大がもたらされることが実証された。

### 3・4 CおよびNの粒界偏析挙動

これまでのフェライト鋼に関する研究では、 $\tau_{cr}$ が合金元素の添加で増大する理由を溶質元素の粒界偏析によるものと説明してきた<sup>1-3,9)</sup>。実際、緒言で述べたCやNを含むフェライト鋼については、3DAPで測定された粒界偏析量と $\tau_{cr}$ 、ならびに $k_y$ がよく対応することが実証されている<sup>2,3)</sup>。今回の試料については3DAPによる粒界偏析濃度の測定を実施するには至らなかったが、近年では熱力学的計算により平衡粒界偏析濃度を計算する手法が発達している。本研究では、粒界相(液相)と母相間の相平衡を考えるHillert-Ohtaniモデルを用い、CおよびNの平衡粒界偏析濃度を計算した。Fig.11はHillert-Ohtaniモデルにより1473 Kにおけるオーステナイト粒界へのCおよびNの平衡偏析濃度を計算した結果を示す。C、Nともに粒界偏析を起こすことがわかるが、その傾向は両者で大きく異なる。Nの粒界偏析濃度は添加量の1.9~2.0倍であるのに対し、Cでは4.4~5.0倍もの粒界偏析が生じるという計算が得られている。一般に固溶限が大きい溶質元素は粒界偏析を生じ難いことが知られており<sup>30)</sup>、オーステナイトに対してはNのほうが固溶限が大きいいため、Nのほうが粒界偏析しにくいとい

う結果は妥当であるように思える。また、PetrovらによるFe-21Cr-6Ni-9Mn-1N合金を用いた調査<sup>31)</sup>においては、Nがほとんど粒界に偏析しないことが報告されている。さらに著者らが過去に実施したFe-25Cr-1.1N合金の粒界破面でのオージェ分光分析<sup>32)</sup>においても、Nの粒界での濃度は最大でも2倍程度にまでしか濃化しないことが確認されている。

先行研究のフェライト鋼ではCとNに関係なく、粒界偏析量のみで $k_y$ や $\tau_{cr}$ を整理することができたが<sup>2,3)</sup>、本研究で用いたオーステナイト鋼においては、粒界偏析量はCの方がNよりも2.5倍程度多いにもかかわらず、 $k_y$ や $\tau_{cr}$ にはほとんど相違が現れていない。すなわち従来の考えに従えば、Nはオーステナイト粒界に対する偏析傾向がCよりも弱い、 $\tau_{cr}$ を上昇させる効果がCよりも大きく、結果的に $k_y$ に及ぼすC、Nの影響が同等に見えていることになる。本研究においてNが臨界粒界せん断応力をより高めた理由は、3・2節にて述べた粒内での固溶強化の場合と同様に、粒界においてもN-Cr相互作用によるI-S対が形成されており、粒界での転位の生成・増殖が抑制されたと考えざるをえない。残念ながら現状の解析技術では、そのような粒界上での原子の挙動を実験的に解明することは極めて困難であるが、将来的には計算工学的手法を援用することで原子論的な現象説明が期待される。

## 4. 結言

Fe-18 mass%Cr-12 mass%Ni合金をベースとしてCとNをそれぞれ単独で添加した各種オーステナイト系ステンレス鋼を用いて、固溶強化および結晶粒微細化強化に及ぼすCとNの影響について定量評価を行った。とくに結晶粒微細化強化については、ナノインデンテーション試験で測定される転位生成・増殖に要する臨界応力(臨界粒界せん断応力)の観点から、CとNの効果の相違について考察を行った。得られた結論は以下の通りである。

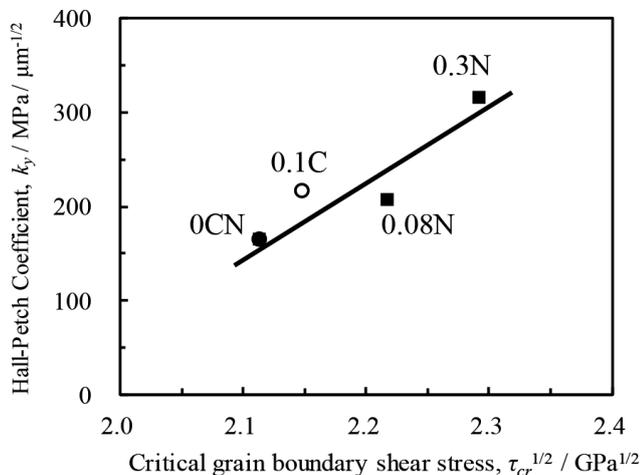


Fig. 10. Relationship between square root of critical grain boundary shear stress ( $\tau_{cr}^{1/2}$ ) and Hall-Petch coefficient ( $k_y$ ).

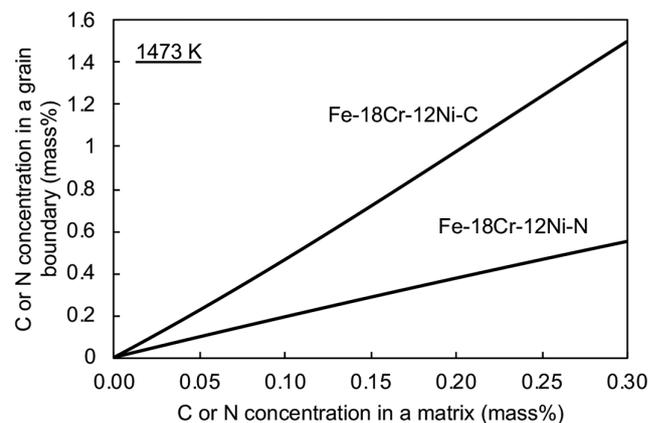


Fig. 11. C or N concentration in a grain boundary calculated by Hillert-Ohtani model in Fe-18%Cr-12%Ni-C or N alloys at 1473 K.

- (1) 降伏応力から結晶粒微細化強化分を差し引いた摩擦力においてCおよびNによる固溶強化量を比較すると、Nによる固溶強化量が同濃度のCによる強化量を大きく上回る。
- (2) CおよびNを添加するとオーステナイト鋼のHall-Petch係数は増大し、その傾向は添加量が同じ場合にはCとNでほとんど相違ない。したがって、結晶粒微細化強化量に及ぼすCおよびN添加の影響はほぼ同等であると言える。
- (3) 上記の2つの強化機構を定量化することで、本成分系でのC添加鋼とN添加鋼の降伏強度を次式のように簡易的に予測することができる。

$$\sigma_y(C) [\text{MPa}] = (91 + 207[\%C]) + (169 + 491[\%C])d^{-\frac{1}{2}}$$

$$\sigma_y(N) [\text{MPa}] = (91 + 497[\%C]) + (169 + 491[\%N])d^{-\frac{1}{2}}$$

- (4) 粒界上でのナノインデンテーション試験により実測される臨界粒界せん断応力は、CおよびNを添加すると増大する。この傾向はHall-Petch係数のCおよびN量依存性と対応する。
- (5) Hillert-Ohtani モデルを用いたCとNの粒界偏析計算の結果、Nの粒界偏析傾向はCよりも弱いと予想された。それにも関わらずHall-Petch係数に及ぼすC、Nの影響の差異が小さかったことから、臨界粒界せん断応力を上昇される効果はNの方がCよりも大きいと考えられる。Cに比べてNが摩擦力や臨界粒界せん断応力を著しく増大させる理由として、粒内や粒界におけるCrとNとの相互作用、すなわちI-S効果に起因する可能性が高いが、今後の検討を要する。

## 文 献

- 1) K.Takeda, N.Nakada, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1122. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.1122>
- 2) S.Araki, K.Fujii, D.Akama, T.Tsuchiyama, S.Takaki, T.Ohmura and J.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **103**(2017), 491 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2017-008>
- 3) S.Araki, K.Fujii, D.Akama, T.Tsuchiyama, S.Takaki, T.Ohmura and J.Takahashi: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 1920. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-130>
- 4) D.V.Wilson: *Met. Sci. J.*, **1**(1967), 40. <https://doi.org/10.1179/msc.1967.1.1.40>
- 5) J.Takahashi, K.Kawakami, K.Ushioda, S.Takaki, N.Nakada and T.Tsuchiyama: *Scr. Mater.*, **66**(2012), 207. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.10.026>
- 6) E.O.Hall: *Proc. Phys. Soc. B*, **64**(1951), 747. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/64/9/303>
- 7) N.J.Petch: *J. Iron Steel Inst.*, **174**(1953), 25.
- 8) S.Takaki: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **83**(2019), 107 (in Japanese). <https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2018061>
- 9) S.Araki, K.Mashima, T.Masumura, T.Tsuchiyama, S.Takaki and T.Ohmura: *Scr. Mater.*, **169**(2019), 38. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.001>
- 10) X.W.Zhou and M.Grujicic: *Calphad*, **20**(1996), 257. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(96\)00029-6](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(96)00029-6)
- 11) L.-Å.Norström: *Met. Sci.*, **11**(1977), 208. <https://doi.org/10.1179/msc.1977.11.6.208>
- 12) V.G.Gavriljuk, H.Berns, C.Escher, N.I.Glavatskaya, A.Sozinov and Y.N.Petrov: *Mater. Sci. Eng. A*, **271**(1999), 14. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00272-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00272-5)
- 13) T.Tsuchiyama, H.Uchida, K.Kataoka and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **42**(2002), 1438. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.42.1438>
- 14) T.Onomoto, Y.Terazawa, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 1246. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1246>
- 15) T.Tsuchiyama, S.Takaki, H.Ito and K.Kataoka: *Metall. Mater. Trans. A*, **34**(2003), 2591. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0018-z>
- 16) W.C.Oliver and G.M.Pharr: *J. Mater. Res.*, **7**(1992), 1564. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
- 17) A.M.Minor, S.A.S.Asif, Z.Shan, E.A.Stach, E.Cyrankowski, T.J.Wyrobek and O.L.Warren: *Nat. Mater.*, **5**(2006), 697. <https://doi.org/10.1038/nmat1714>
- 18) T.Ohmura and M.Wakeda: *Materials*, **14**(2021), 1879. <https://doi.org/10.3390/ma14081879>
- 19) K.L.Johnson: *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1985), 84. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139171731.005>
- 20) F.Jiang, K.Hirata, T.Masumura, T.Tsuchiyama and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **58**(2018), 376. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-578>
- 21) Y.Shibutani and A.Koyama: *J. Mater. Res.*, **19**(2004), 183. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.183>
- 22) T.Watanabe, S.Kitamura and S.Karashima: *Acta Metall.*, **28**(1980), 455. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(80\)90135-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90135-2)
- 23) M.Hillert: *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, ed. by H.I.Aaronson, Metallurgical Society of AIME, New York, NY, (1975), 36.
- 24) H.Ohtani: *Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science 2012, ISSS 2012, ISIJ, Tokyo, (2012)*, 99.
- 25) T.Tokunaga, Y.Motomura, H.Era, T.Tsuchiyama, K.Shobu, M.Hasebe and H.Ohtani: *Tetsu-to-Hagané*, **109**(2023), 158 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2022-081>
- 26) D.J.Dyson and B.Holmes: *J. Iron Steel Inst.*, **208**(1970), 469.
- 27) K.Monma, H.Suto and H.Ogita: *J. Jpn. Inst. Met.*, **29**(1965), 941. [https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.29.10\\_941](https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.29.10_941)
- 28) H.Numakura, M.Miura, H.Matsumoto and M.Koiwa: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 290. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.290>
- 29) K.Nakano and T.Ohmura: *Tetsu-to-Hagané*, **106**(2020), 372 (in Japanese). <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-095>
- 30) M.P.Seah: *J. Phys. F-Met. Phys.*, **10**(1980), 1043. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/10/6/006>
- 31) Y.N.Petrov, V.G.Gavriljuk, H.Berns and C.Escher: *Scr. Mater.*, **40**(1999), 669. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00488-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00488-6)
- 32) T.Tsuchiyama, Y.Fujii, Y.Terazawa, K.Nakashima, T.Ando and S.Takaki: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 861. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.861>