

## IV. オーステナイトステンレス鋼の高温クリープ中の組織

### (討-12) オーステナイト系ステンレス鋼のクリープ中の電顕直接観察

神戸製鋼所, 中央研究所

工博 山本 俊二・○太田 定雄

Transmission Electron Microscopic Observation of Austenitic Stainless Steels during Creep

Dr. Shunji YAMAMOTO and Sadao OHTA

#### 1. 緒 言

18 Cr-12 Ni-Mo, 18 Cr-12-Nb, 18 Cr-12 Ni-Ti 鋼は高温で広く用いられるが, これらのオーステナイト系ステンレス鋼では高温で使用中に起こる炭化物の析出がクリープ強度と密接な関係をもっている。このためこれらの鋼種の 600~700°C における時効およびクリープ中の組織変化については多くの研究が行なわれている。

炭化物の析出がクリープ強度におよぼす影響を明確に知るには, 析出が起こらない場合のクリープ中の挙動と析出が起こる場合の挙動とを比較する必要があるが, 従来, とくに前者についての研究はあまり行なわれていない。

この点から, 本報ではクリープ中に炭化物の析出の起こらない 0.004 C-18 Cr-14 Ni 鋼と析出が起こる 18 Cr-12 Ni-Mo, 18 Cr-12 Ni-Nb, 18 Cr-12 Ni-Ti 鋼のクリープ中の組織変化を電顕直接観察法によつてしらべ, 両者を比較して, クリープ変形におよぼす炭化物の析出の影響について考察した。

#### 2. 実験方法

試料の化学成分を Table 1 に示す。これらの試料はいずれも平行部径 10 mm または 6 mm のクリープ試験片に加工し 650°C でクリープ試験を行ない, クリープ変形の各段階で中止した試験片および破断後の試験片の平行部から薄膜試料を作製し, 加速電圧 100 kv で観察した。

#### 3. 実験結果

##### 3.1 試料 A

650°C, 10.5 kg/mm<sup>2</sup> でクリープ変形させ, 340 hr で破断するまでの各段階で変形を中止した試料を観察した。この試料ではクリープ中に析出はまったく起こらず, Photo. 1 に示すようなセル構造が作られる。

セル形成の進行は結晶粒によつて異なり, 第 I

期クリープでセルが作られる部分から, 第 II 期クリープの後半にならないとセルの作られない部分までである。クリープ変形量とともにセルの作られる部分の面積は増し, セルの作られた部分ではセル境界の転位密度が増し, 巾が狭くなつて 'Sharp' な境界になるが, 第 I 期と第 II 期では本質的な相異はみられない。第 II 期の終りには全体にセルが作られ, セル境界はもつとも 'Sharp' になる。第 III 期ではセル内部の転位密度が増加し, 破断したもものではセルが細分される。この過程は, Al でのセル形成について, 第 I 期でセルが作られてしまうとする WOOD<sup>1)</sup> のモデル, および第 II 期でセルが作られるとする McLEAN<sup>2)</sup> のモデルのいずれとも異なっている。

##### 3.2 試料 B-1 および B-2

650°C で 10 hr 加熱すると粒内の転位に M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 析出物がみとめられる。クリープ試験の場合にはさらに, 初期歪にともなつて生じた転位にも析出が起こる。クリープ変形させた場合は, 同じ時間, 応力を加えず時効したものに比べ析出が非常に促進され, 析出物が大きく, 数も多い。

応力が高く短時間で破断する場合には Photo. 2 a のように析出物のまわりに非常に多くの転位がまつわりついているのがみられるが, セル構造はまったくみられな



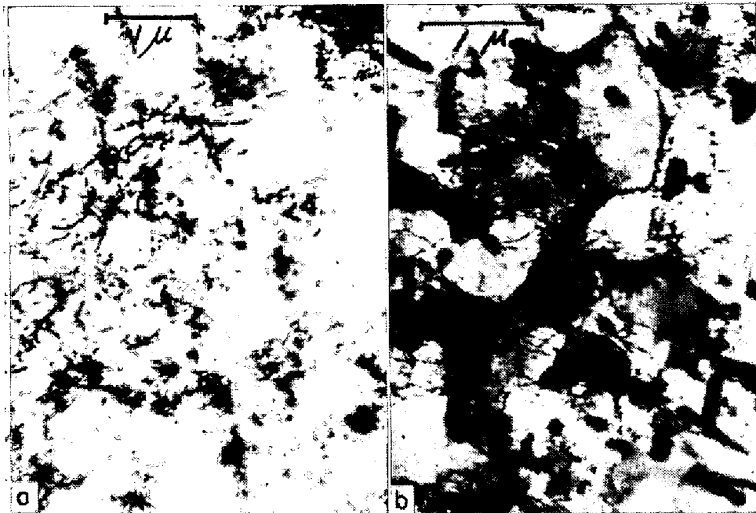
a: 650°C, 10.5 kg/mm<sup>2</sup> 100 hr  
b: 650°C, 10.5 kg/mm<sup>2</sup> 340 hr (ruptured)

Photo. 1. 0.004 C-18 Cr-14 Ni steel.

Table 1. Chemical composition and heat treatment of materials.  
chemical composition (%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Others
A	0.004	0.42	1.37	0.013	0.008	17.87	14.18	—
B-1	0.07	0.50	1.83	0.018	0.015	17.13	12.56	Mo 2.57
B-2	0.07	0.49	1.88	0.017	0.019	16.14	12.65	Mo 2.50
C-1	0.07	0.54	1.68	0.014	0.018	17.91	12.40	Nb 0.92
C-2	0.05	0.50	1.54	0.018	0.018	17.83	12.65	Nb 0.86
D	0.07	0.43	1.50	0.015	0.019	17.87	12.81	Ti 0.26

Heat treatment A: 1130°C B-1,2, C-1,2, D: 1100°C 1hr W.Q



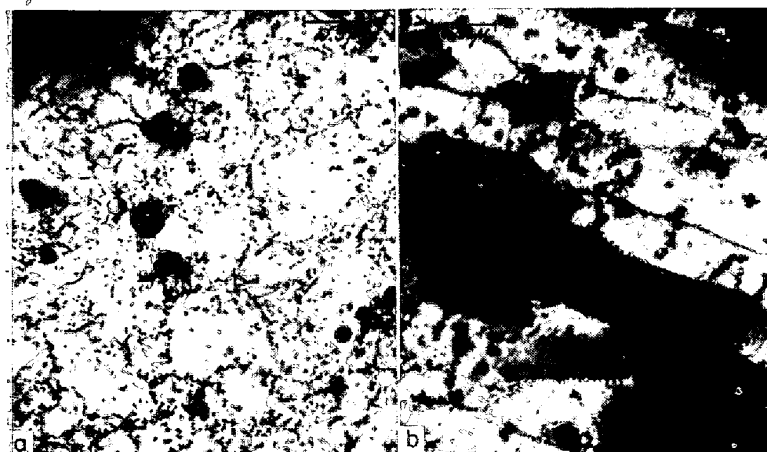
a: 650°C, 22 kg/mm<sup>2</sup>, 55 hr (ruptured)  
 b: 650°C, 9 kg/mm<sup>2</sup>, 7583 hr (ruptured)  
 Photo. 2 18Cr-12Ni-Mo steel.

い。

応力が低く、破断時間の長いものでは析出物にまつわりつく転位が少なくなり、析出物の間に長く伸びている転位が多くなるが、約 3000 hr 以内で破断したものではセルの形成はみられない。しかし約 7600 hr で破断したものでは Photo. 2b にみられるように析出物は非常に粗大化し、析出物間の距離が大きくなり、析出物を連ねてやや 'diffuse' なセル境界が作られる。さらに約 12,500 hr で破断したものでは、かなりはつきりしたセルが作られ、とくに析出物の少ない部分では試料 A に類似したセル構造がみられる。

なお、試料 B-1, B-2 を応力を加えないで時効した場合には、3000 hr までは転位上に析出した  $M_{23}C_6$  が粗大化するだけであるが、10,000 hr では、約  $0.5 \sim 1.5 \mu$  の大きさに粗大化したこの析出物の間に約  $0.1 \mu$  の細かい析出物が多数現われる。しかし、クリープ試験片では約  $0.5 \sim 2 \mu$  の大きな析出物がみられるのみで、小さな析出物はみられない。

また、1000 および 3000 hr 時効したものの析出物および 10,000 hr 時効したものの小さな析出物には、M.



a: 650°C, 16 kg/mm<sup>2</sup>, 1230 hr (ruptured)  
 b: 650°C, 8.5 kg/mm<sup>2</sup>, 16291 hr (ruptured)  
 Photo. 3 18Cr-12Ni-Nb steel.

H. LEWIS<sup>2)</sup>らが観察しているようなモアル模様がみられるが、クリープ試験片の析出物にはみられない。

### 3.3 試料 C-1, C-2

この試料では溶体化処理の際、溶け残った径約  $0.5 \sim 3 \mu$  のほぼ球形の NbC がみられ、このまわりには水冷の際熱膨張率の差によつて生じた転位がみられる。650°C で 10 hr 時効するとこの転位に微細な NbC 析出物が現われる。

クリープ変形させた場合には試料 B-1, B-2 と同じく初期歪にともなつて発生した転位にも析出が起こる。時間の経過とともに析出物は粗大化するが、その大きさは、試料 B-1, B-2 の  $M_{23}C_6$  に比べると非常に小さく、析出物間の距離も小さい。1000 hr 程度で破断したものでは析出物に転位がまつわりついているのがみられるが、セルは作られない。Photo. 3a にみら

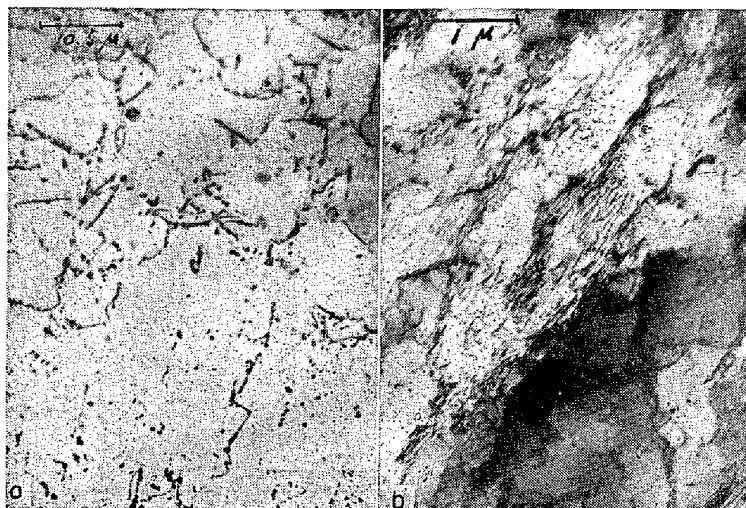
れるように析出物は転位上に形成されるので点列をなしており、1つの点列での各析出粒子間の距離は約  $0.05 \mu$  以下であるが、結晶粒によつては各点列の間に径約  $1 \mu$  程度の析出物の少ない領域があり、この部分には転位が少なく、セル構造に似た network をなしている部分がみられる。

破断時間が長くなるとともに析出物が粗大化し、析出物間の距離が増すにしたがつて、network を作る傾向が強くなり、約 3000 hr で破断したものではすでにセル境界の原型がみとめられる。さらに約 18,000 hr で破断したものでは、Photo. 3b に示すように明瞭なセル構造がみとめられる。この段階では析出物は約  $0.1 \mu$  となり、依然として点列状に分布しているが、セル境界は析出物の点列とは無関係に作られている。

なお、応力なしで時効した場合には転位に析出した NbC は 1000 hr で約  $0.1 \mu$  程度となり、3000 hr ではこの析出物の成長にともなつて発生した 'precipitation growth dislocation' にも NbC の微細な析出がみられる。しかし、クリープ試験片では最初に転位に生じた析出物が粗大化するだけでその析出物のまわりの転位には析出はみられない。これはクリープ変形の場合には析出が非常に促進されるため析出すべき Nb, C などがほとんど初期に析出してしまつたためと考えられる。

### 3.4 試料 D

この試料では溶体化処理状態で存在する転位は比較的直線的で、いわゆる 'planar' な分布を示している。1000 hr まで時効させたものでは転位に析出した TiC のみがみられるが、3000 hr では、この TiC から発生したと思われる針状または板状の析出物がみられる。抽出レプリカ法で観察すると三好ら<sup>3)</sup>によつて詳しくしらべられているような各種形態の析出物がみられるが、直接観察では転位に析出した粒状の TiC およびそれから成長した針状または板状の析出物のみが観察され、非常に薄いものあるいは細い析出物はおそらく強いコントラストを生じな



a : 650°C, 9.5 kg/mm<sup>2</sup>, 420 hr  
b : 650°C, 11 kg/mm<sup>2</sup>, 1419 hr (ruptured)

Photo. 4. 18 Cr-12 Ni-Ti steel.

いたため観察が困難である。

9.5 kg/mm<sup>2</sup>, 420 hr でクリープを中止したものは直線状に並んだ析出物に転位がみられる。(Photo. 4 a) . 8 kg/mm<sup>2</sup>, 2200 hr で中止したものは粒状の TiC の間に針状の析出物がみられ, 7 kg/mm<sup>2</sup>, 5466 hr で中止したものは針状析出物がやや板状になるが, これらの析出物の間に転位が止められているのがみられるのみでセルは作られない。しかし, 11 kg/mm<sup>2</sup> 14,620 hr で破断したものは試料 B, C, と同じくセル構造が作られているのがみられる。

#### 4. 考 察

クリープ中に析出が起こらない試料 A では  $\alpha$ -Fe<sup>9)</sup>, Al<sup>9)</sup>, Fe-Si 合金<sup>7)</sup>などで観察されているように, クリープ変形にともなう典型的なセル構造が作られる。クリープ変形にともなうセルの大きさ, 転位密度の変化は, また報告者らが N 含有量の低い低炭素鋼のクリープ中に観察した結果ときわめて類似している<sup>8)</sup>。

一般にこのようなセル構造は冷間加工した金属の回復の際にみられるポリゴン化と同じく, 転位の上昇運動によつて作られるものと考えられており, したがつて試料 A のように析出物を生じないオーステナイト系ステンレス鋼では, 650°C におけるクリープ変形は主として転位の上昇運動によつて行なわれるものと考えられる。

これに対し, クリープ中に析出が起こる 18 Cr-12 Ni-Mo, 18 Cr-12 Ni-Nb, 18 Cr-12 Ni-Ti 鋼では約 3000~5000 hr 程度の短時間で破断する場合はセル構造は作られないが, 約 8000 hr 以上で破断するものではセル構造がみとめられた。これは次のように析出物の粗大化にともなうクリープ変形機構の変化によるものと考えられる。

すなわち, これらの鋼種では 650°C で析出が非常にすみやかに起こるので負荷前にすでに粒内に析出物があり, 負荷時の初期歪に対し析出硬化作用をおよぼす。さらに初期歪にともなう生じた転位にも析出が起こり, 転位は強く 'lock' され, すべりおよび上昇運動が妨げられるので析出の起こらないものに比べ第 I 期クリープにおけるクリープ速度の減少率が大きい。

第 II 期クリープの比較的短い時間で析出物が細かく分散し, 析出物間の距離が小さい場合には, ANSELL<sup>9)</sup> らおよび McLEAN<sup>10)</sup> によつて論じられているように転位の上昇運動によつて起こるクリープ変形は非常に小さくなる。しかし, 応力が高い場合には転位は交叉すべりによつて析出物を避けることができるので, 18 Cr-12 Ni-Mo 鋼で MAZZA<sup>11)</sup> らが論じているように交叉すべりによつてクリープ変形が進行するものと考えられる。実際, Photo. 2 a は, KODA<sup>12)</sup> らが Al-Cu 合金の析出物のまわりで転位の交叉すべりを観察しているものと類似している。

これに対し, 応力が低い場合には交叉すべりは起こらずクリープ速度は非常に小さくなるが, 長時間になると析出物の粗大化が進み, 析出物間の距離が大きくなるので転位の上昇運動によつて起こるクリープ変形が進む。しかし, この段階では長範囲にわたる転位の再配列は析出物によつて妨げられるので, 長く連続したセル境界は作られず, セル境界は析出物と析出物の間に作られるものと考えられる (Photo. 2 b)。

さらに析出物の粗大化が進むと, 析出物間の距離が非常に大きくなるので, 析出物のない場合と同じように長範囲にわたつて転位の再配列が行なわれるようになり, 大きなセルが作られ, セル境界は析出物に無関係になると考えられる (Photo. 3 b)。

以上のようにクリープ中に析出が起こる場合には, 約 3000~5000 hr までの比較的短時間のクリープでは, 密に分布した析出物が転位の上昇運動によつて起こるクリープ変形を妨げるため, クリープは主として高応力を要する交叉すべりによつて行なわれるが約 8000 hr 以上の長時間では析出物が粗大化するため, 低応力で転位の上昇運動によつて起こるクリープ変形が進み, その結果セルが作られるものと考えられる。

#### 5. 結 言

18 Cr-12 Ni-Mo, 18 Cr-12 Ni-Nb, 18 Cr-12 Ni-Ti 鋼のクリープ挙動におよぼす炭化物の析出の影響についてしらべるため, これら 3 鋼種およびクリープ中に析出の起こらない 0.004 C-18 Cr-14 Ni 鋼の 650°C におけるクリープ中の組織変化を電顕直接観察法でしらべた。その結果, クリープ挙動におよぼす炭化物の影響として次の 3 つが考えられる。

- (1) 負荷前の加熱中の析出は初期歪を小さくし, 第 I 期クリープにおける析出はクリープ速度の減少率を大きくする。
- (2) 第 II 期クリープにおいて, 約 3000~5000 hr 以内では細かく分散した析出物が転位の上昇運動によるクリープを阻止し, 高応力の場合には交叉すべりによつてクリープ変形が起こる。
- (3) 約 8000 hr 以上の長時間では析出物は粗大化し, クリープ変形は低応力で転位の上昇運動によつて行なわれその結果セル構造が作られる。

#### 文 献

- 1) W. A. Wood and R. F. SCRUTTON: J. Inst.

- Met., 77 (1950), p. 423
- 2) D. McLEAN: J. Inst. Met., 80 (1951~52), p. 507, 81 (1952~53), p. 287
  - 3) M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY: Acta Met., 13 (1965), p. 1159
  - 4) 三好, 数井: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 581
  - 5) A. S. KEH and S. WEISSMANN: Electron Microscopy and Strength of Crystals (John Wiley, 1963), p. 231
  - 6) 辛島, 及川, 長谷川, 横田: 日本金属学会講演概要 (1965) Oct., p. 140
  - 7) J. L. LYTTON, C. R. BARRETT and O. D. SHERBY: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 1399
  - 8) 山本, 太田, 石山: 高温強度 シンポジウム 資料 (1966) Nov., p. 65
  - 9) G. S. ANSELL and J. WEERTMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min, Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 835
  - 10) D. McLEAN: Mechanical Properties of Metals, (John Wiley, 1962), p. 316
  - 11) J. A. MAZZA and WILLOUGHBY: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 204(1966), p. 718
  - 12) S. KODA, K. MATSUURA and S. TAKAHASHI: J. Inst. Met., 91(1962~63), p. 221

### (討-13) 18-8 系ステンレス鋼のクリープ 破断試験後の組織変化について

住友金属工業, 中央技術研究所

三好 栄次・○行俊 照夫

Observations of Precipitates in 18-8 Series  
Stainless Steels after Creep Rupture Testing

Dr. Eiji MIYOSHI and Teruo YUKITOSHI

#### 1. 緒 言

ボイラ用材料は高温高圧下で長時間使用されるため, その使用中に複雑な組織変化をする. いままでは組織についての研究はいくつか進められてきたがその析出過程や, 組織の高温強度におよぼす影響などについてはまだ不明な点が多い. ここではボイラ用 18-8 系ステンレス鋼の 4 鋼種 (18-8, 16-13-Mo, 18-8-Nb, 18-8-Ti) をとり上げ, クリープ破断後の組織を調べ析出過程を追究するとともに, それが温度および時間を含んだパラメーターで整理されるか否かについて検討した. また, 組織変化とクリープ破断強度との関連性についても若干の考

察を行なった.

#### 2. 供試材・試験方法

供試材は先にクリープ破断試験<sup>1)</sup>を行なった試料で, その化学成分および熱処理を Table 1 に示す. 組織観察はおもに破断部付近について行なった. 顕微鏡組織はピレラーエッチにより観察した. X線回折用の残査抽出は塩酸アルコールによる電解抽出または塩化第 2 鉄による浸漬抽出によつたが, いずれの方法によつてもその結果に差はなかつた. 電子顕微鏡観察には抽出レプリカ法を用いたが, 第 1 段はピレラーエッチ, 第 2 段はブromアルコール溶液を使用した. 析出物の分布はおもに粒界と粒内に分けて調べた.

クリープ試験データーを試験温度および時間を含んだパラメーターで記述する方法として Larson-Miller 法, Manson-Hafield 法, Sherby-Dorn 法, Siegfried 法などがあるが, いずれも完全なものとはいえない. したがつてここでは比較的簡単でよく用いられている Larson-Miller 法を採用してみた.

#### 3. 試験結果

##### 3.1 組織変化

##### 3.1.1 18-8 鋼

本鋼は 18-8 系ステンレス鋼の基本成分で特殊元素を含まないため, その組織変化は比較的単純である. MAHLA<sup>2)</sup> KINZEL<sup>3)</sup> らが示したように本実験に現われる析出物はいずれも  $M_{23}C_6$  のみで加熱温度および時間により形態的な変化をする. ここでは便宜上粒界析出物を B1, B2, B3 型に大別した. (写真省略) B1 型は粒界に細粒として析出するもの, B2 型はネット状に拡がったもの, B3 型はさらに成長してデンドライト状を呈するものである. これに対して粒内析出物は一種類 (G1) でおもに短冊型をしており, その大きさのみが変化する. たとえば 600°C, 308 hr 破断材で析出物の平均長さ 80Å のものが 650°C, 4965 hr では 250Å にまで成長する. 上述の分類法にしたがつて組織変化を  $L \cdot M = T(20 + \log t)$  によつて整理すると Fig. 1(a) のよう  
で,  $M_{23}C_6$  は  $L \cdot M$  値とともに B1→B2→B3 型と単純な形態的变化を示す. したがつて本鋼の組織変化は次のように記述される.

粒界:  $M_{23}C_6$  [細粒 (B1)→ネット状 (B2)→デンドライト状 (B3)]

粒内:  $M_{23}C_6$  [短冊型 (G1)→(成長, 数減少)]

##### 3.1.2 16-13-Mo 鋼

本鋼の析出挙動は初期段階では 18-8 鋼のそれと類似して粒界および粒内の  $M_{23}C_6$  の形態的变化が見られる. しかし, その析出物の成長速度は大きいようで, デンドライト状から針状, 棒状の形態を呈するようになり, 高温長時間加熱後には電顕組織では粒界, 粒内の区別が

Table 1. Chemical composition and heat treatment.

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Others	Heat treatment
18-8	0.05	0.45	1.37	0.027	0.010	18.85	9.64	—	1050°C×1hr W.Q
16-13-Mo	0.06	0.71	1.74	0.027	0.014	17.55	13.26	2.41 Mo	1050°C×1hr W.Q
18-8-Nb	0.05	0.60	1.60	0.016	0.008	18.51	10.45	0.78 Nb	1050°C×1hr W.Q
18-8-Ti	0.05	0.42	1.45	0.018	0.008	17.10	12.24	0.56 Ti	(1) 1200°C×1hr W.Q (2) 1050°C×1hr W.Q