

論文

UDC 669.14.018.8 : 699.15'24'26-194.56 : 539.376 : 539.434 : 620.172.251.2

304 ステンレス鋼のクリープ挙動に対する諸要因の影響*

中 沢 崇 徳**・安 保 秀 雄***

The Effects of Some Factors on the Creep Behavior of Type 304 Stainless Steel

Takanori NAKAZAWA and Hideo ABO

Synopsis:

The effects of some factors on the creep behavior of type 304 stainless steel have been studied, and relationships between the strength and the structures in the steel have been discussed. Main results obtained were as follows:

(1) Creep strength and creep rupture strength at 550, 600, and 650°C increased with cold working rate up to 20%, but creep rupture elongation decreased. These facts were explained by the strengthening of matrix by dislocations which acted as precipitation sites of carbides during creep.

(2) The steel was aged for up to 3 000h at 550–700°C. Carbides precipitated on grain boundary and in the neighborhood of grain boundary. With long time or high temperature aging creep strength and creep rupture strength decreased, but creep rupture elongation increased.

(3) Creep strength at 600°C was independent of the grain size. Initiation of crack was accelerated with growth of grains, and therefore the creep rupture strength and elongation became lower.

(4) Creep strength of type 304 stainless steel stemmed from uniformly distributed fine carbides $(Cr, Fe)_{23}C_6$ which precipitated on dislocations during creep.

1. 緒 言

最近のエネルギー問題に対し、その安定供給体制の確立に大きな役割をはたすと考えられる高速増殖炉の開発が進められている。この原子炉は従来の軽水炉にくらべ運転温度が高く、ASMEのBoiler and Pressure Vessel Code Section IIIのオーステナイトステンレス鋼の最高使用温度：427°Cを上回るため、新しい設計基準が必要となつてきた。現在ASMEからこのような高温の原子力機器を設計する場合の暫定的な基準として、Case Interpretation 1592が提示されている。この改定によりクリープ挙動の見直しが必要になつてきた。

これまで304鋼(溶体化処理材)のクリープ挙動については、多くの研究者による報告がなされている¹⁾²⁾。また高温時効などの諸要因の影響はクリープ破断特性に関してはかなり詳細に調査されている³⁾⁴⁾。しかしクリープ歪挙動まで含めた、これら要因に関する調査はきわめて少ない。そこで本研究においては、冷間加工、高温時効、結晶粒度、C量などの諸要因がクリープ曲線にど

のような影響を与えるか調査し、使用性能を明確にするとともに、クリープ強化機構についても考察した。

2. 実験方法

供試材の化学成分をTable 1に示した。試料C1~C5はC量の影響を調査するためのもので、その他の要因調査には試料Aを用いた。試料Aは10t電気炉で溶製し、分塊圧延後、熱間圧延により20mmの厚さの板にしたもので、溶体化処理は1100°Cで26min間行なっている。この原板より小型試片を切出し、冷間引張加工処理(5, 10, 20%)、高温時効処理(550~700°C; 300~3000h)および粗粒化処理を行なつた後、板厚中心より圧延方向に平行に、平行部直径：10mmφ、G.L.: 50mmのつば付クリープ試験片を切出し、主として600°Cでクリープ試験を行ない、ダイヤルゲージによりクリープ歪を測定した。

なお試料C1~C5は250kg高周波炉で溶製後、熱間圧延により15mmの厚さの板にし、溶体化処理をそれぞれC1:1000°C, C2, C3:1050°C, C4:1100

* 昭和49年4月本会講演大会にて発表 昭和51年8月30日受付 (Received Aug. 30, 1976)

** 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp., 1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
A	0.079	0.59	0.96	0.021	0.009	18.4	9.55	0.0264
C1	0.028	0.56	1.17	0.005	0.005	17.9	10.3	0.0142
C2	0.065	0.56	1.18	0.005	0.005	18.1	10.4	0.0143
C3	0.075	0.67	1.18	0.012	0.005	17.1	9.6	0.0201
C4	0.121	0.72	1.19	0.013	0.005	18.0	10.0	0.0209
C5	0.188	0.71	1.20	0.014	0.005	18.1	10.1	0.0194

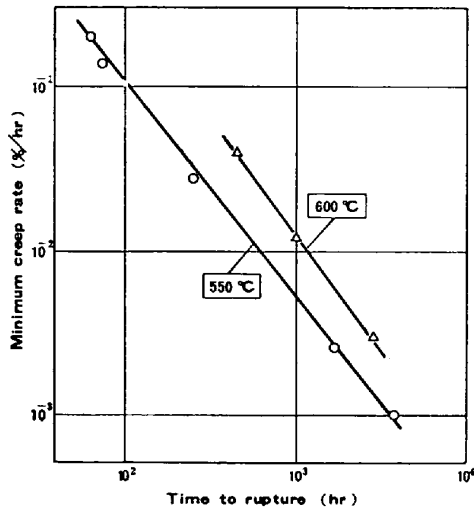


Fig. 1. Relation between minimum creep rate and rupture life of steel A.

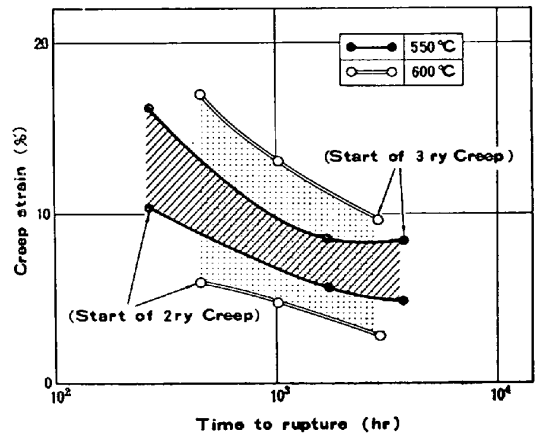


Fig. 2. Relation between creep strain and rupture life of steel A.

°C, C5: 1150°Cで行なった。

組織観察は各種処理材およびクリープ破断試験片などについて、光学顕微鏡と電子顕微鏡により実施した。

3. 実験結果および考察

3.1 溶体化材のクリープ挙動

1100°C 溶体化処理材について、550, 600°C におけるクリープ挙動を調査した。Fig. 1は最小クリープ速度と破断時間の関係を両対数でプロットしたもので、いずれの温度もほぼ直線な関係を示している。そして550°Cよりも600°Cの方が最小クリープ速度が大きい側あるいは破断時間が長い側にずれている。

Fig. 2は各クリープ歪領域の破断時間による変化挙動を示したもので、破断時間とともにクリープ歪は減少する傾向が認められる。600°Cより550°Cの方が、2次クリープ開始歪は大きく、一方3次クリープ開始歪(0.2% off set 積み上げ)は小さくなっている。3次クリープ開始歪は破断時間とともに減少する傾向にあるが、550°Cでは2000h以上では飽和するさざしが認められる。クリープ寿命の大部分を占める2次クリープ中の歪量は550°Cよりも600°Cの方が大きく、ほぼ2倍程度の値になっている。これは先のFig. 1に示した550°C

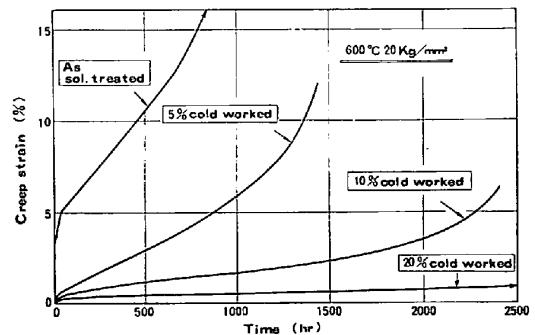


Fig. 3. Effect of cold work on creep curve of steel A.

と600°Cの間のずれを説明していると考えられる。すなわち同一最小クリープ速度でみると60°Cのクリープ歪量が大きいので破断時間が長くなるものと考えられる。

3.2 冷間加工の影響

クリープ曲線に対する冷間加工の影響を600°CについてFig. 3に示した。加工量の増加とともに破断時間は長く、最小クリープ速度は小さくなり、一方初期歪および破断伸びは小さくなっている。550°C, 650°Cクリープにおいても同様な傾向が得られており、これらの結果をマスターラプチャー曲線に整理してFig. 4に示した。マスター曲線は加工量ごとにほぼ直線に整理され、加工量の増加とともに高応力側にずれている。また各直線の勾配は加工量が大きくなるにともない小さくなっている。

すなわち 高温長時間側での 強度低下は 小さくなっている。クリープ破断強度に対する加工の影響についての行俊⁵⁾の調査によると、304 型ステンレス (C: 0.06%) の 650°C クリープ破断強度は 30% の冷間加工によつて低下することが報告されている。著者らの結果はこれと逆の傾向となつていますが、その理由としては本実験の加工量は最大 20% と低くまた C 量が 0.08% と高目になつており再結晶が遅れていることなどが考えられる。

つぎにクリープ歪挙動に対する影響を 600°C : 20 kg/mm² の場合について Fig. 5 に示した。加工量とともに

に 2 次、3 次クリープ開始歪および破断歪は減少するが、加工量が 20% 近くなるとややゆるやかな変化となつている。各クリープ領域とも加工量とともに減少しているが、この傾向は 1 次クリープ域が最も顕著で、ついで 2 次そして 3 次とその傾向は小さくなつている。

Photo. 1 にクリープ破断部組織の冷間加工による変化を示した。溶体化処理材に比べ冷間加工材は粒界クラックが多くなつており、結晶粒内の強度が加工により高くなつてることが示唆される。Photo. 2 は溶体化処理

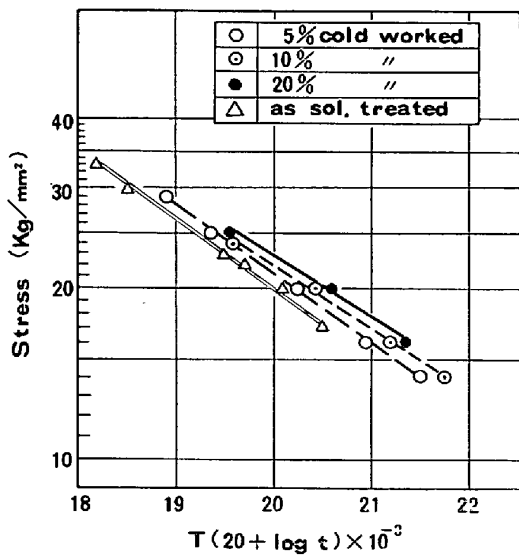


Fig. 4. Effect of cold work on master rupture curve of steel A.

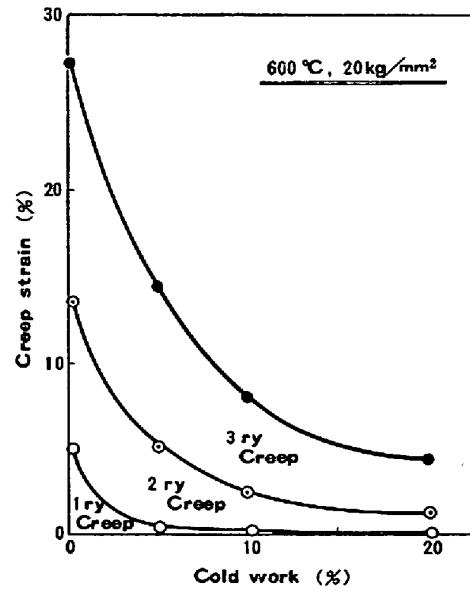


Fig. 5. Relation between creep strain and cold work of steel A.

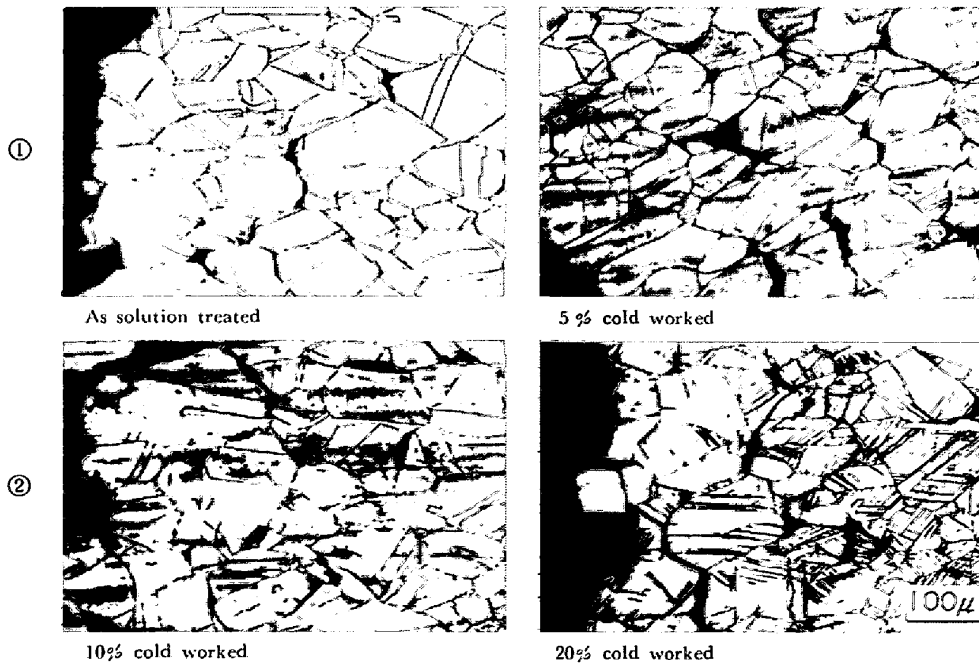


Photo. 1. Effect of cold work on the microstructure of steel A creep-ruptured at 600°C, 20 kg/mm².

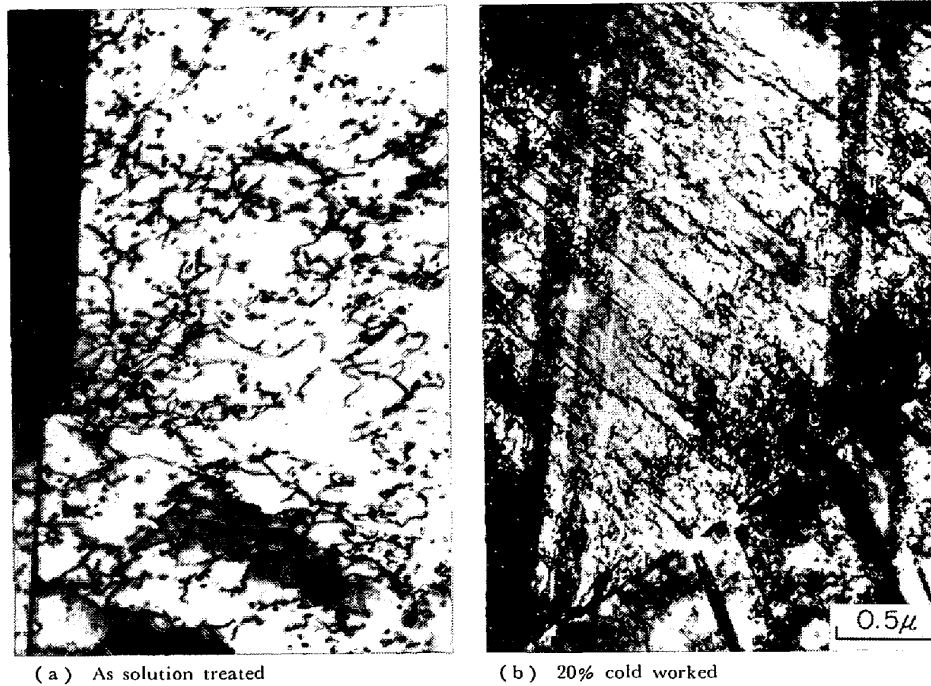


Photo. 2. Electron microstructures of steel A crept at 600°C, 20 kg/mm² for 300 h.

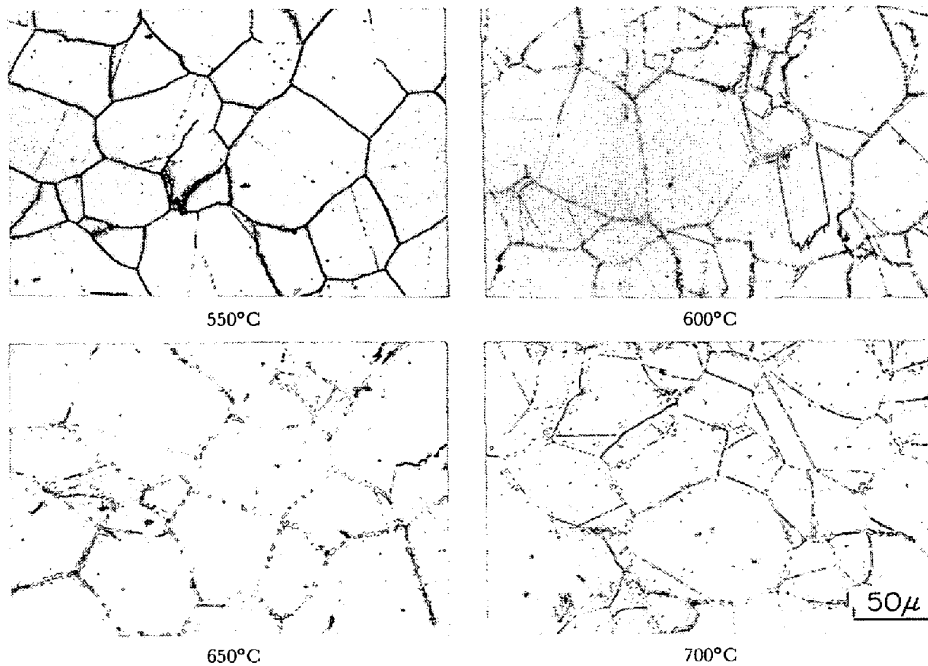


Photo. 3. Microstructure of steel A after aging for 3000 h.

材と 20% 冷間加工材の 600°C : 20 kg/mm², 300 h クリープ後の透過電子顕微鏡組織を示したもので、いずれにも転位と炭化物粒子が認められる。冷間加工材の転位密度はきわめて高く、また析出粒子は微細かつ数も多くなっている。

このように冷間加工によつて導入された転位は、クリープ中も比較的安定に存在し、この転位そのものおよび転位上に析出する炭化物粒子の密度を高めることにより

主として結晶粒内のクリープ抵抗が増大すると考えられる。一方このため粒界クラックの発生が歪量の小さい段階で生じるようになり、3次クリープ開始歪およびクリープ破断歪が小さくなる。

3.3 高温時効の影響

時効にともなう組織変化についてはすでに報告^{6)~8)}されているが、本研究に使用した材料の組織変化の例を Photo. 3 に示した。時効の進行とともに粒界析出→粒界

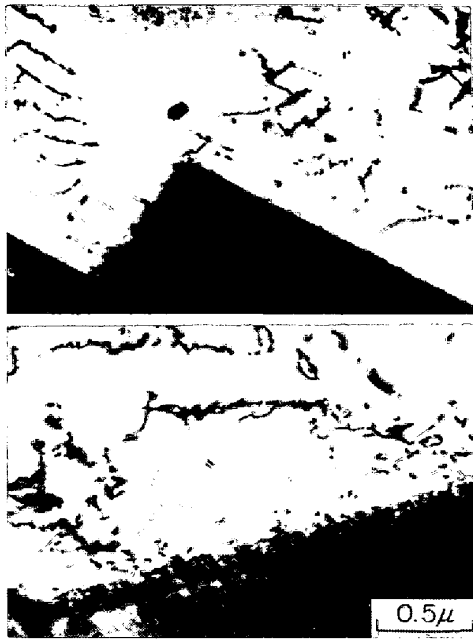


Photo. 4. Electron microstructure of steel A after aging at 600°C for 300 h.

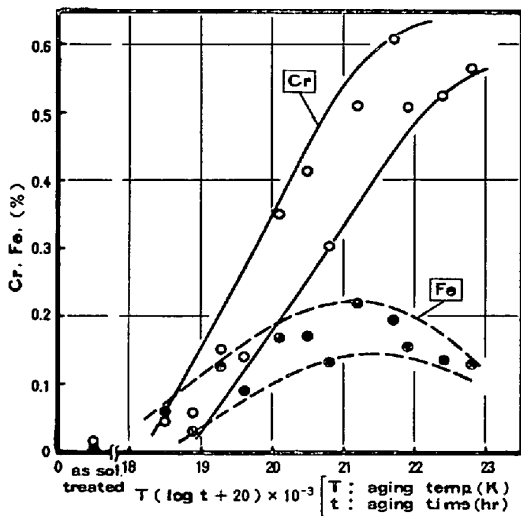


Fig. 6. Residues analysis from electrolytic extraction of steel A after aging.

$$[Cr, Fe(\%)] = \frac{\text{weight of Cr or Fe in residues}}{\text{weight of specimen}} \times 100$$

近傍析出→粒内析出という経過をたどる。Photo. 4に薄膜の電子顕微鏡組織を示した。粒界から粒内へ連続的に並んだ析出物、あるいは粒界、双晶境界から放出された転位が観察される。したがって粒界近傍析出は粒界析出による歪により放出された転位が析出核となつて形成されたものと考えられる。また冷間加工材を時効すると析出は主に粒界とすべり線上に生じることから、本鋼種の時効析出物は転位などの欠陥を核として生成することがわかる。なお、これら時効析出物は電子線回折により

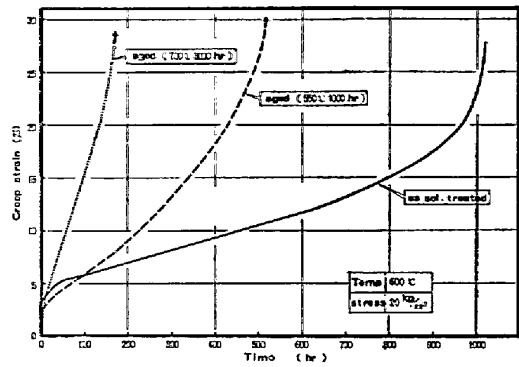


Fig. 7. Effect of aging on creep curve of steel A.

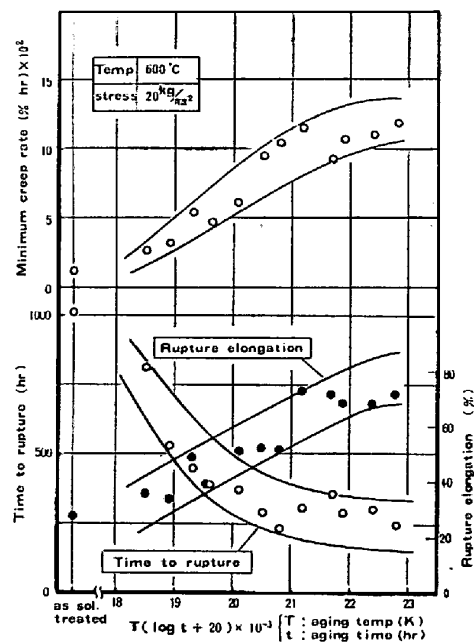


Fig. 8. Effect of aging on minimum creep rate, rupture life, and rupture elongation of steel A.

$M_{23}C_6$ 型の炭化物と同定されている。

つぎに析出炭化物の組成および量を知るため電解抽出残渣分析を行ない、その結果を素材試料に対する重量%に換算し、時効条件を Larson-Miller 指数で表わし Fig. 6に示した。指数の増大とともに Cr 量は一樣に増加しているが、Fe 量は最大値を有する変化を示している。すなわち時効の進行とともに炭化物中の Cr 濃度が高くなっている。なお以下のデータ整理に使用している固溶 C 量の値は $(Cr, Fe)_{23}C_6$ の当量 C として計算した値を基に算出したものである。

各種時効処理材を 600°C, 20 kg/mm² の条件でクリープ曲線を求めた。Fig. 7に時効によるクリープ曲線の変化の一例を示した。時効により 2次クリープの勾配が大きくなり、また破断時間も短くなっている。時効によ

る各種クリープ特性の変化を Fig. 8 に示した. 時効の進行とともにほぼ一様に最小クリープ速度は大きくなり, 破断時間は短くなる. クリープ破断延性は時効の進行とともに大きくなっている. 一方破断延性は破断時間に依存することが考えられるので, 破断時間に対してプロットし, 溶体化処理材で応力を高めた場合と比較して Fig. 9 に示した. これによると明らかに時効によつて破断延性は向上していることがわかる.

Fig. 10 は時効によるクリープ特性の変化を固溶C量で整理したもので, 固溶C量とともに最小クリープ速度は小さくなり, 破断時間は長くなっている.

クリープ破断試験片の断面組織を時効材について Photo. 5 に示した. 時効の進行とともに破断部の結晶

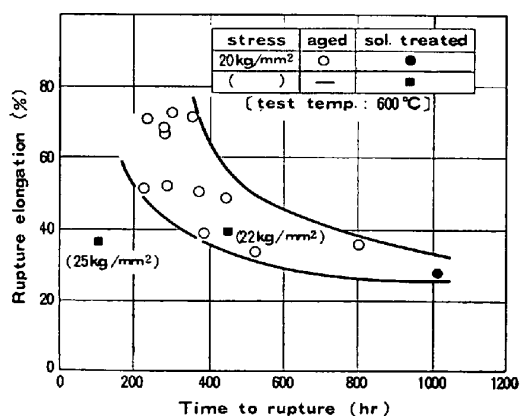


Fig. 9. Relation between rupture elongation and rupture life of steel A.

粒の変形は大きくなっているが, 粒界クラックは少なくなっている. 炭化物は溶体化材あるいは時効初期のものでは粒内に均一に析出しているが, 時効の進行したものでは粒界および粒界近傍析出が主体でクリープによる析出はきわめて少なくなっている. すなわち時効処理により固溶C量が減少するためクリープ中の粒内均一析出が

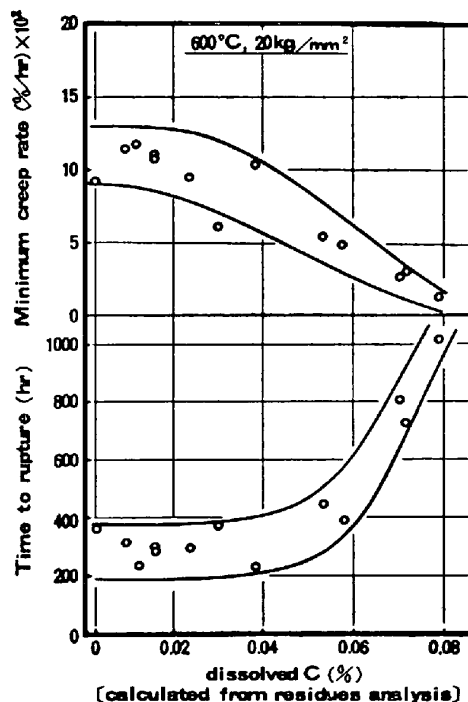
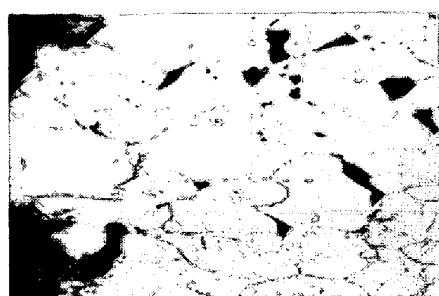
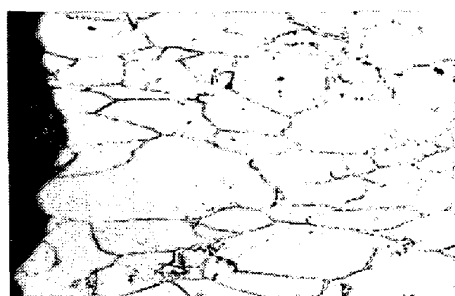


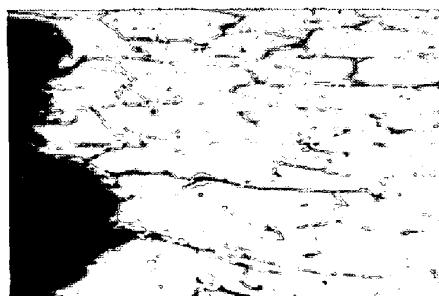
Fig. 10. Effect of dissolved carbon content on minimum creep rate and rupture life of steel A after aging.



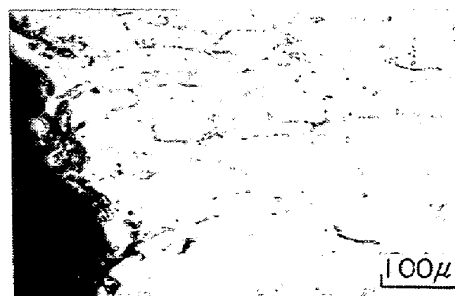
Aged at 550°C for 3000h.



Aged at 600°C for 3000h.



Aged at 650°C for 3000h.



Aged at 700°C for 3000h.

Photo. 5. Effect of aging on the microstructure of steel A creep-ruptured at 600°C, 20 kg/mm².

少なくなると考えられる。

これらの組織観察結果などから、時効により粒内のクリープ抵抗が低下することが理解でき、また延性の向上については粒内強度と粒界強度のバランスから説明できる。

3.4 結晶粒度の影響

クリープ挙動に対する結晶粒度の影響を調査するため、1100°C、1250°C、1250°C+1100°Cの3種類の溶体化処理を行なった。最後の2回溶体化処理は結晶粒度の単独効果を明らかにするために選んだ。結晶粒度はオーステナイト粒度番号で1100°C；約4、1250°C；1程度である。

Fig. 11 は各処理材のクリープ曲線を示したもので、2次クリープの勾配、すなわち最小クリープ速度には大きな差は認められない。しかし破断時間は結晶粒が大き

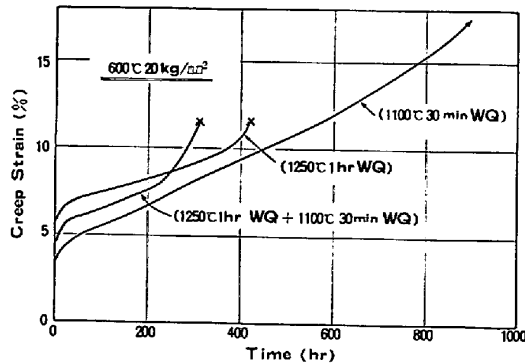


Fig. 11. Effect of solution treatment on creep curve of steel A.

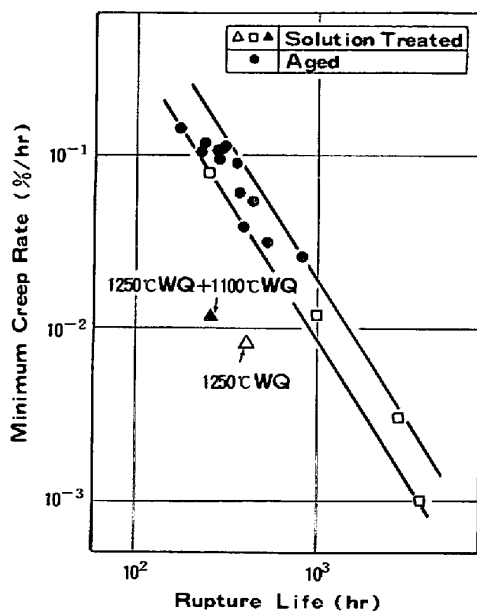


Fig. 12. Relation between minimum creep rate and rupture life of steel A.

くなると短くなり、同時に破断伸びも小さくなっている。

このような傾向は C. L. CLARK⁹⁾ らによつても認められている。すなわち 304 鋼のクリープ破断強度に対する結晶粒度の影響は 730°C を境に逆転し、この温度より低い場合は細粒の方が強度が大きく、そして破断延性は温度にかかわらず細粒の方が大きくなるというもので、本実験温度 600°C を考慮すると同じ傾向であることがわかる。

最小クリープ速度と破断時間の関係を通常溶体化材(1100°C)および時効材と比較して Fig. 12 に示した。通常溶体化処理材でクリープ条件を変えたもの、および時効材のデータは一つの直線的なバンドを構成しているが、粗粒化材はこのバンドから大きく外れている。すなわちクリープ挙動に変化が生じていると考えられるので、各溶体化処理材について、1次、2次、3次クリープの領域を Fig. 13 に示した。1次クリープ域は処理に関係なく一定の値を示すが、2次あるいは3次クリープ域については粗粒になると2次クリープの占める割合が大きくなる一方3次クリープの比率が小さくなっている。このような変化は結晶粒が大きくなるにともない、結晶粒1個当たりの粒界すべり量が大きくなることに起因していると考えられる。すなわち粗粒になると粒界クラックの発生が早期に生じ、さらに生成したクラックの成長も速く、したがって3次クリープが早期に始まりかつその3次クリープ域も短くなる結果、破断時間延性が小さくなるものと考えられる。

3.5 C量の影響

時効によるクリープ挙動の変化は固溶C量と関係していると考えられるので、C量のクリープ挙動におよぼす

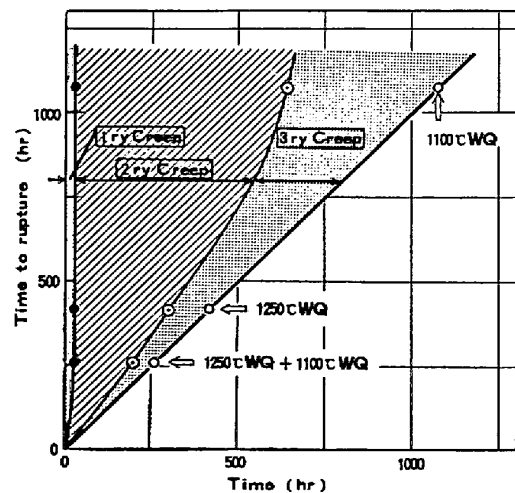


Fig. 13. Effect of solution treatment on creep behavior of steel A.

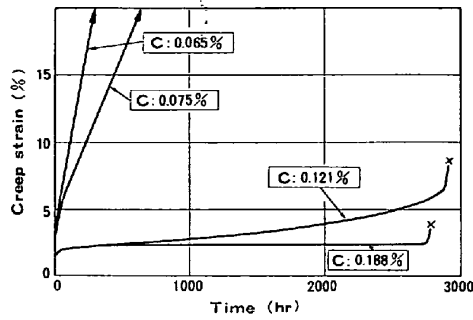


Fig. 14. Effect of carbon content on creep curve at 600°C, 20 kg/mm².

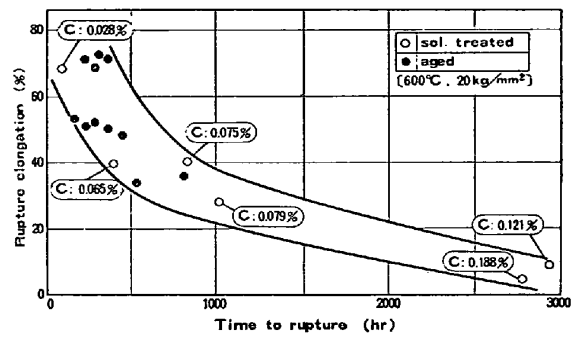


Fig. 15. Relation between rupture elongation and rupture life.

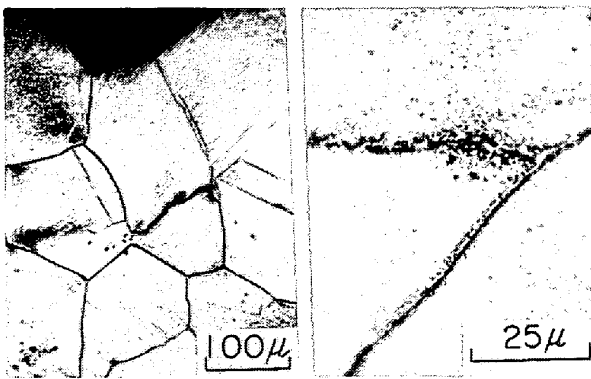


Photo. 6. Microstructure of steel C-5 creep-ruptured at 600°C, 20 kg/mm².

影響について調査した。用いた試料は Table 1 に示した C1~C5 で、溶体化温度は炭化物を完全固溶させるため、量の増加とともに高くなっている。したがって結晶粒度はオーステナイト粒度番号で C1≈6, C2≈5, C3≈5, C4≈4, C5≈3 となっている。600°C, 20 kg/mm² の条件でのクリープ試験の主な結果を Fig. 14 に示した。C量とともに最小クリープ速度は小さくなり、また破断伸びも減少しており、C量の最も高い C5 では 2 次クリープ中に破断するまでに延性が劣化している。C量とともに増加した破断時間は高 C 側でのバラツキが大きくなっているが、これは延性の低下と関係していると考えられる。

クリープ破断試験片の断面組織観察によると、いずれも粒界破壊を呈しており、C量の低いものでは結晶粒の変形が大きく、また粒界クラックがかなり分散して分布している。C量が増加するにともない、このような傾向は少なくなる。すなわち結晶粒の変形は少なくそして破面近傍の粒界クラックは少なくなり、C: 0.188% ではほとんど認められなくなっている。この試料には Photo. 6 に示したように粒界にほぼ連続的に炭化物が析出しており、このため粒界脆化が著しくなり、2 次クリープ中に破断するようになると考えられる。

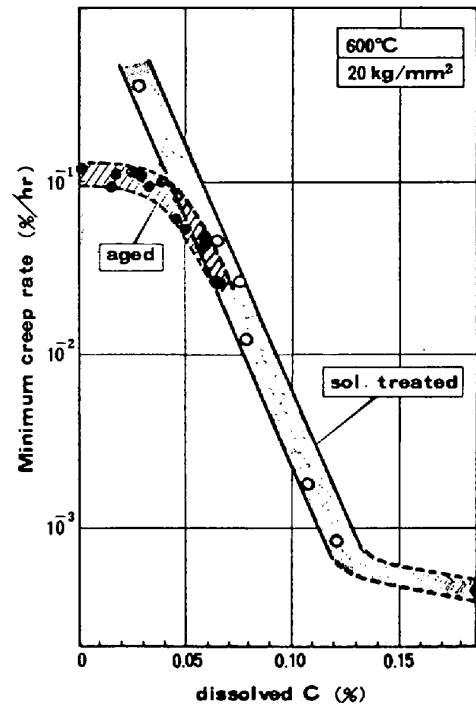


Fig. 16. Relation between minimum creep rate and dissolved carbon content.

Fig. 15 は破断延性と破断時間の関係を前章の時効材のデータと比較して示したもので、両者が同一のバンド内にプロットされていることがわかる。すなわち時効による延性の向上は C 量を低下させた場合と同じ傾向を示しており、時効による固溶 C の減少が延性向上の一因であることが示唆される。

つぎに最小クリープ速度と C 量の関係を時効材 (算出固溶 C 量でプロット) と比較して Fig. 16 に示した。C 量 0.05% 以上では良い一致を示しているが、それ以下になると時効材のクリープ速度が低い側にずれてくる。すなわち析出量が多くなると時効析出物がクリープ強化にある程度寄与するようになることがわかる。

3-6 クリープ強化機構

Photo. 7 は 600°C, 20 kg/mm² のクリープ条件で破

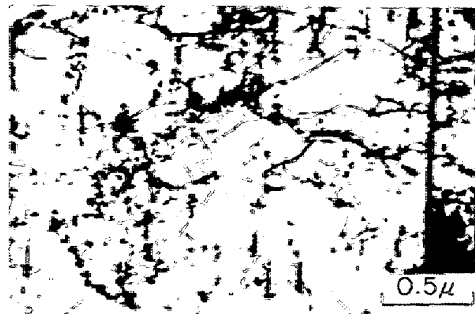


Photo. 7. Electron microstructure of steel A creep-ruptured at 600°C, 20 kg/mm².

断した試験片の透過電子顕微鏡組織を示したもので、微細な析出物がかなり密度高く析出していることがわかる。この析出物は電子線回折により $M_{23}C_6$ 型の炭化物であることが確認されている。同一クリープ条件での2次クリープのほぼ中間点での透過電子顕微鏡組織を先のPhoto. 2 (a) に示してあるが、それによると 100~300 Å 直径の粒状析出物がほぼ均一に分散しており、これら粒子に転位がからみついている状況が観察される。分散粒子の間隔は 2000 Å 程度より小さく、この値は D. McLEAN¹⁰⁾によると充分クリープ抵抗となり得る分散状態になっていると言える。

Fig. 17 は各種処理材の常温引張試験 (クロスヘッドスピード: 5 mm/min, G. L.: 50 mm) 結果である。クリープ変形材および冷間加工+時効材が最も強度が高く、ついで時効材および冷間加工材、溶体化材の順に低くなっている。つぎに加工硬化量 $\Delta\sigma$ について比較すると、クリープ変形材が歪量 1~10% 間において加工硬化量が最も大きくなっている。そして 10% 以上では溶体化材と同程度の加工硬化を示すようになっていく。このような傾向は冷間加工+時効材にも認められるが、その程度は若干小さくなっている。このような加工硬化挙動は FISHER ら¹¹⁾ の提唱する過時効状態の析出硬化機構で良く説明できることから、クリープ中に炭化物が微細かつ均一に分散析出していることがこの面からも裏付けられる。さらにクリープ変形材と冷間加工時効材が同じ傾向を示すことから、クリープ中の析出が主として転位上に生じていることが示唆される。またクリープ変形材には降伏点が認められず、可動転位の完全な固着は生じてないと考えられる。

550°C, 600°C における最小クリープ速度の温度依存性の調査から、活性化エネルギーとして 98kcal/mol が得られている。これはわずか 2 点のデータであり、大きな意味をもたせることはできないが、この活性化エネルギーは自己拡散のそれ (67 kcal/mol) よりもかなり大

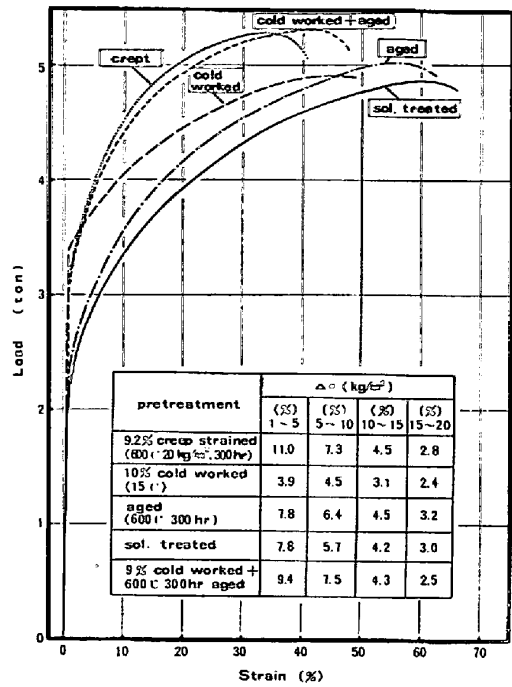


Fig. 17. Load-strain curves at room temperature of steel A after various pretreatment. ($\Delta\sigma$: Amount of work hardening)

きい値であり、拡散律速プロセス(転位の上昇運動)から予想される値と大きくずれている。これはクリープ中に形成される炭化物の分散状態が温度によつて変化する。すなわち低温では微細かつ密な分散が得られ、高温では粗大で疎な分散となることと関係していると考えられる。本鋼種の最小クリープ速度の温度依存性は2つのプロセス、すなわち転位の障害となる分散粒子の形成と、これら粒子からの上昇運動による離脱が、合わさつたものでこのため自己拡散の活性化エネルギーよりかなり高い値が得られたものと推定される。

したがつてこれまでの結果を総合すると、本鋼種のクリープ強度は主にクリープ中に微細かつ均一に析出した $(Cr, Fe)_{23}C_6$ が転位の運動を妨げることによつてもたらされていると考えられる。そして固溶Cはこのような析出状態を生じさせるための前提条件と結論できる。

4. 結 論

304 ステンレス鋼のクリープ挙動に対する諸要因の影響を調査した結果、次のことが明らかになった。

(1) 冷間加工によりクリープ速度は小さくなり、破断時間は長くなるが延性は劣化する。これらの現象は加工により導入された転位自体およびこれを析出核として炭化物が微細分散析出することにより粒内強度が増加することで説明できる。

(2) 高温時効によりクリープ速度は大きく、破断時

間は短くなるが延性は向上する。これら特性変化は時効条件を Larson-Miller 指数で表わしたもので整理される。このような挙動は時効中に粗大炭化物が析出し、粒内の固溶C量が減少する結果、粒内のクリープ強度が低下することに起因している。

(3) 結晶粒が大きくなるとクリープ速度は変化しないが、破断時間および延性はかなり減少する。これは結晶粒内のクリープ強度は変化しないが、結晶粒が大きくなるに伴ない結晶粒1個当りの粒界すべり量が大きくなり粒界クラックの発生が早くなることによると考えられる。

(4) C量の増加とともにクリープ速度は小さく、破断時間は長くなるが延性は低下する。しかしC量が0.12%より高くなるとクリープ中に粒界に連続的に炭化物が析出し、粒界脆化を引き起こし早期破断するようになり破断時間は飽和する。

(5) 本鋼種のクリープ強度は主にクリープ中に微細かつ均一に析出した $(Cr, Fe)_{23}C_6$ が転位の運動を妨げることによつてもたらされている。したがって固溶Cはこのようなクリープ中の分散析出状態を生じさせるため

の前提条件と考えられる。時効によるクリープ強度低下もこのような過程で説明できる。

文 献

- 1) G. V. SMITH, E. J. DULIS, and E. G. HOUSTON: Trans. ASM, 42 (1950), p. 935
- 2) E. J. DULIS, G. V. SMITH, and E. G. HOUSTON: Trans. ASM, 45 (1953), p. 42
- 3) 耳野 亨, 木下和久, 篠田隆之, 峯岸 功: 鉄と鋼, 54 (1968), 4, p. 464
- 4) F. B. CUFF and N. J. GRANT: JISI, 186(1957), p. 188
- 5) 行俊照夫: 学振耐熱材料委員会, 研究報告, 9 (1968), 3, p. 139
- 6) E. M. MAHLE and N. A. NIELSON: Trans. ASM, 43 (1951), p. 290
- 7) R. STICKER and A. VINKIER: Trans. ASM, 54 (1961), p. 362
- 8) A. B. KINZEL: J. Metals, 4 (1952) p. 469
- 9) C. L. CLARK and J. W. FREEMAN: Trans. ASM, 38 (1947), p. 148
- 10) D. McLEAN: Mechanical properties of metals, (1962) Wiley, p. 320
- 11) J. C. FISHER, E. W. HART, and R. H. PRY: Acta Met., 1 (1953) p. 336