

論文

オーステナイト系ステンレス鋼の高温変形に
およぼす NbC の積層欠陥析出の影響亀井 一人*・前原 泰裕*²・大森 靖也*²Effects of Stacking Fault Precipitation of NbC on Hot
Deformation of Austenitic Stainless Steel

Kazuhito KAMEI, Yasuhiro MAEHARA and Yasuya OHMORI

Synopsis:

The hot deformation of Nb-bearing austenitic stainless steel has been studied by means of tensile test with particular attention to both stacking fault precipitation and dynamic precipitation of NbC. Tensile test was carried out at temperatures ranging from 823 to 1173 K at an initial strain rate of $2.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

The results obtained are as follows:

(1) Although the yield strength of the solution-treated specimen was quite low, remarkable work hardening during the deformation occurred at temperatures ranging from 1023 to 1123 K. In this temperature region large ductility trough accompanied by intergranular ductile fracture was also observed. This can be explained in terms of the dynamic precipitation of NbC within the grains as well as on the grain boundaries.

(2) In the aged specimen, on the other hand, the yield strength was much larger than that of solution-treated one and work hardening during the deformation was less significant. Such a high yield strength can be explained in terms of the "small grains" formed by the hard stacking faults where the fine NbC particles precipitated. The ductility trough in this case was rather shallow because of suppression of dynamic NbC precipitation.

(3) At the temperatures above 1123 K the ductility of the solution-treated specimen increased with increasing deformation temperature, but that of the aged specimen was largely reduced. This ductility loss could be ascribed to the crack formation observed along coherent twin boundaries.

1. 緒 言

Nb を添加したオーステナイト系ステンレス鋼の高温変形過程における NbC の析出挙動は、強度や延性を支配するので実用上極めて重要である。既に報告されているように¹⁾²⁾、Nb を添加したオーステナイト系ステンレス鋼を $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の低歪み速度で変形すると 1000 K 近傍において粒界延性破壊が生じ、著しく延性が低下する。この原因は変形中に結晶粒界に比較的大きな NbC が、粒内には直径 5 nm 程度の微細な NbC が析出し³⁾、その結果粒界近傍に無析出帯 (PFZ) が形成されることにある。すなわち変形によつて軟らかい PFZ に歪みが集中し、粒界析出物を起点としたマイクロボイドが合体して粒界延性破壊が生じる。

一方、溶体化したこのような材料を 1000K 近傍で長時間時効すると NbC が積層欠陥析出し、常温および高温強度を著しく上昇させることが知られている^{4)~11)}。しかしながら NbC の積層欠陥析出による硬化機構につい

ては必ずしも明らかではない。また静的な積層欠陥析出と変形中の動的析出の場合で高温変形挙動がどのように異なるかも興味深い問題である。

そこで本研究では特にこの点に着目して SUS 347 鋼の高温変形挙動におよぼす時効の影響を検討することにした。

2. 実験方法

Table 1 に示す化学成分の鋼を 20 kg 高周波真空炉によつて溶解し、17 kg の鋳塊とした。この鋳塊を熱間鍛造によつて直径 20 mm の棒鋼とし、1523K で 30 min 保持後水冷の溶体化処理を施した。さらにその一部につ

Table 1. Chemical composition of the material used. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb
0.048	0.50	1.35	0.004	0.005	11.03	18.59	0.46

昭和 59 年 9 月 26 日受付 (Received Sep. 26, 1984)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

いては 973K で 100 h 時効した。溶体化材および時効材の中心部より平行部直径 6 mm, 平行部長さ 40 mm, 肩部曲率半径 5 mm の丸棒引張試験片を採取した。

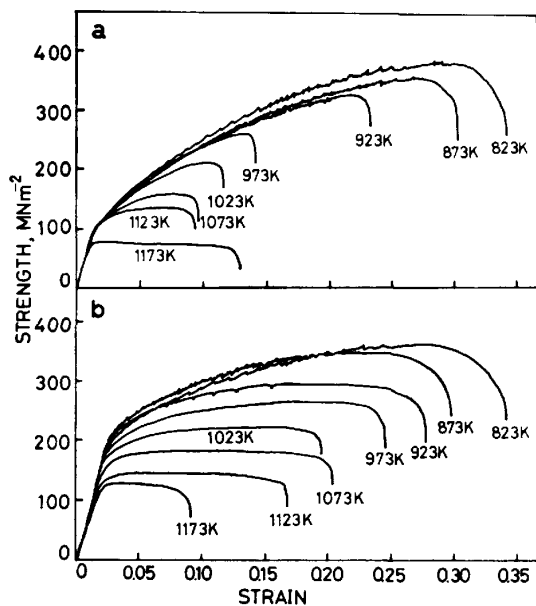
高温引張試験は赤外線イメージ炉を装着したインストロン型 20 kN の引張試験機で行った。試験機に取り付けた試験片をアルゴンガス雰囲気中で 823~1173K の所定の温度に 100K・min⁻¹ の速度で昇温し、均熱化のため 10 min 保持した後、初期歪み速度 2.1×10⁻⁴s⁻¹ で破断に至るまで等温変形した。

破断後の試験片の破壊形態を走査型電子顕微鏡(SEM)で、変形前後の組織を加速電圧 200 kV の透過型電子顕微鏡(TEM)でそれぞれ観察し、引張性質との関連を検討した。TEM 観察に用いた薄膜は、破断部近傍より採取した薄片から双ジェット法による電解研磨で作成した。

3. 実験結果

3.1 引張性質

Fig. 1 に溶体化材および時効材の応力-歪み曲線を示す。溶体化材は低い 0.2% 耐力(以下、降伏応力と称する)を示すものの、823~1023K の変形において著しい加工硬化を示している。変形温度が 1073K 以上では応力-歪み曲線の降伏後の勾配はなだらかになり始め、ほとんど加工硬化が認められない。また伸びは変形温度の上昇につれて減少し、1123K で極小値に達したのち再び回復している。これに対し時効材では降伏応力は高いが加工硬化率が小さく、1000~1100K での延性低下も

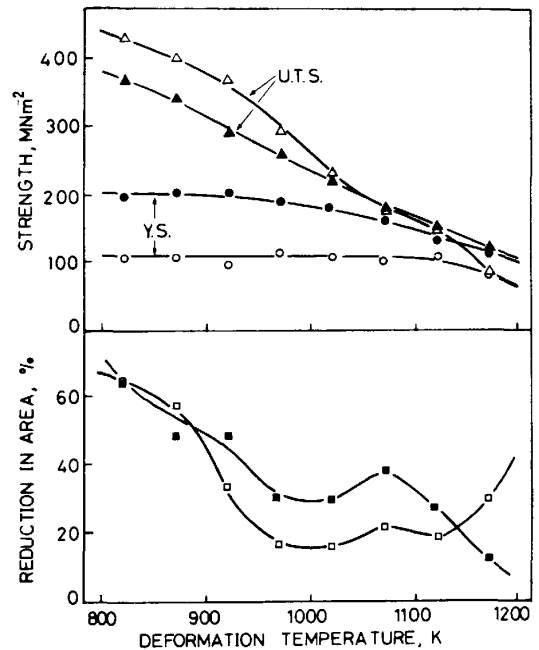


(a) Solution-treated specimen
(b) Further aged specimen

Fig. 1. Stress-strain curves.

溶体化材に比べて小さい。また溶体化材、時効材ともに 923K 以下の変形ではセレーションが観察された。

Fig. 2 には変形温度による強度、延性の変化をまとめた。時効材では溶体化材に比べすべての変形温度で降伏応力 (YS) が高く 900K 以下では溶体化材の 2 倍にも達している。絞り率は溶体化材、時効材ともに 923K 以下の変形では低温ほど高い値を示すが 973~1023K にかけて極小値を示し、特に溶体化材ではその低下が著しい。一方、時効材では 973~1073K において同様な脆化が認められるが延性は溶体化材よりもかなり良好である。ところがそれより高温になると、溶体化材の延性が著しく回復するのにに対し、時効材の延性は再び低下し



Open : as solution-treated, Filled : further aged

Fig. 2. Variation of tensile properties with deformation temperature.

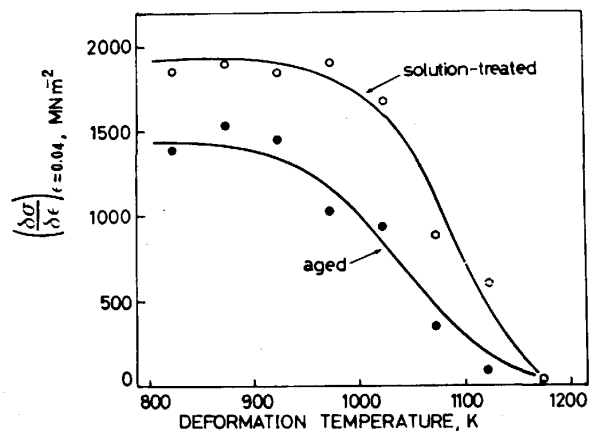
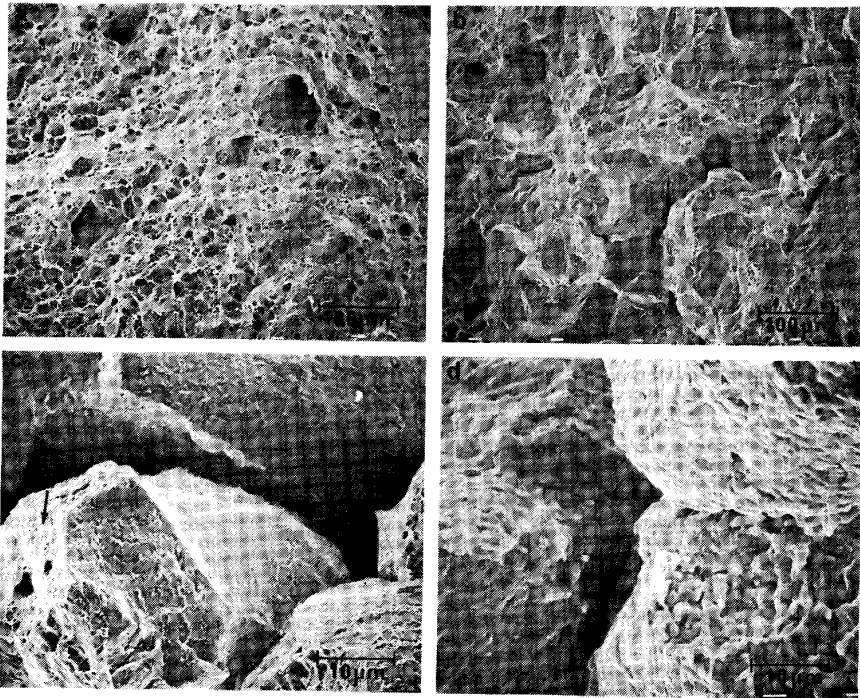
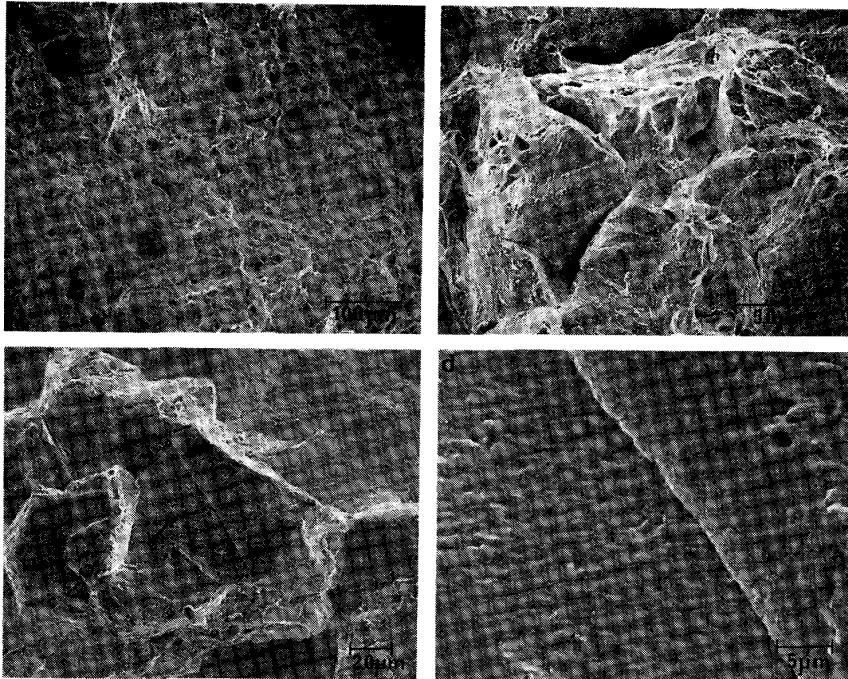


Fig. 3. Variation of work hardening rate with deformation temperature.



(a) 873 K (b) 973 K
(c) 1073 K (d) 1173 K

Photo. 1. Fracture surfaces of the solution-treated specimens.



(a) 873 K (b) 1073 K
(c), (d) 1173 K

Photo. 2. Fracture surfaces of the aged specimens.

1173K では溶体化材のそれと完全に逆転している。

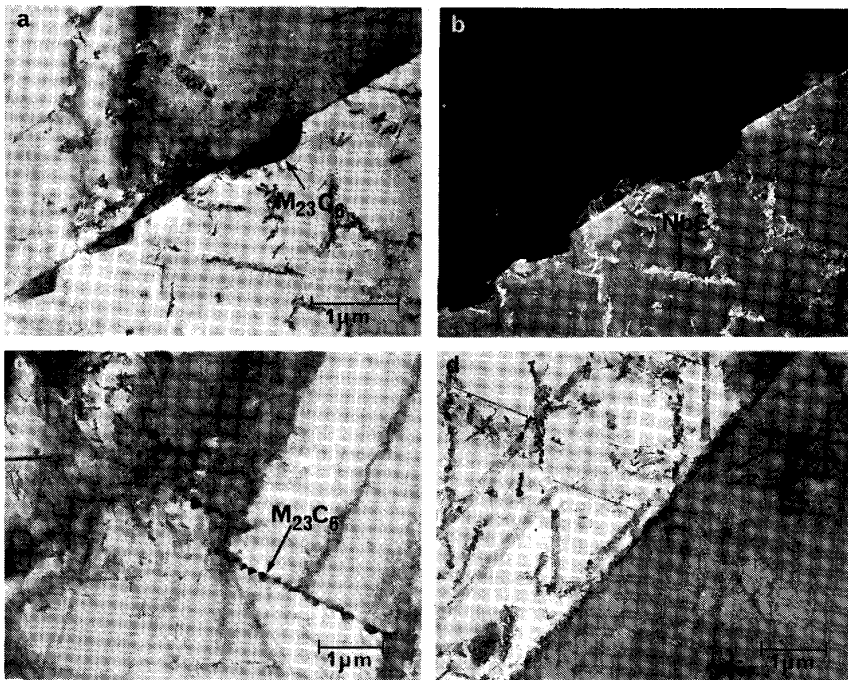
Fig. 3 は溶体化材と時効材の4%変形時における加工硬化率 $(\partial\sigma/\partial\varepsilon)_{\varepsilon=0.04}$ を変形温度に対してプロットしたものである。溶体化材は全温度域で時効材より高い加工硬化率を示し、その差は1023K以下で著しい。1023K以上では温度上昇に伴っていずれも加工硬化率が急激に低下している。

3.2 破壊形態

溶体化材を種々の温度で変形した場合の破面をPhoto. 1に示す。873K変形では全面がかなり大きいディン

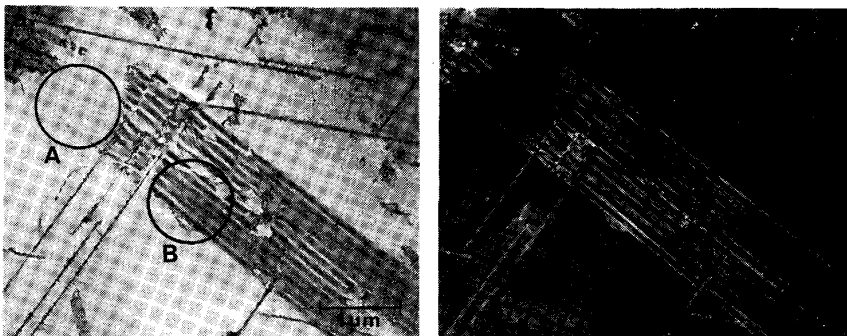
ブルからなり、粒内延性破壊を呈するが973Kでは破面の約6割が、1073Kと1173Kではほぼ全面が粒界破壊となる。この場合、粒界破面上には(c)の矢印部や(d)のように微細なディンプルが観察されることが多く、粒界延性破壊が主体である。

時効材の場合をPhoto. 2に示す。873K変形での破面は溶体化材と同様に比較的大きなディンプルからなる粒内延性破壊である。1073Kでは溶体化材と同様な粒界延性破壊が大部分をしめるものの粒内破壊も観察される点異なる。1173Kになると粒内の変形がほとんど



(a), (b) random grain boundary,
(c) twin boundary,
(d) coherent twin boundary

Photo. 3. TEM micrographs showing $M_{23}C_6$ and NbC precipitations at grain boundaries in the aged specimen.



(a) bright field image and (b) dark field image

Photo. 4. TEM micrographs showing the stacking fault precipitation in the aged specimen.

認められず、破壊形態は粒界延性破壊となる。また部分的には比較的平坦な破面 ((c)の矢印) も存在する。この部分を拡大すると Photo. 2(d) に示すように、それが直線的にいくつかのブロックに分割されていることが多く、その内部にはあたかもすべり帯のような微細なしわが数多く観察される。

3.3 組織観察

973K で 100 h 時効した材料の組織を Photo. 3 と Photo. 4 に示す。Photo. 3 は粒界への炭化物析出を示したもので (a) に示すように粒界上には $1\mu\text{m}$ 程度の粗大な $M_{23}C_6$ が析出し、粒界を境にしていずれかの側にはり出している。これらの $M_{23}C_6$ は、はり出している側の結晶粒と平行な結晶方位関係を有していることが $(111)\gamma$ とそれに平行な $(333)_{M_{23}C_6}$ および $(111)_{NbC}$ の回折線を用いた暗視野像 (b) からわかる。またこのような random 粒界近傍には転位線上に析出した NbC

も数多く観察された ((b)の矢印)。 $M_{23}C_6$ は (c) に示すように焼鈍双晶の非整合界面にも析出するが、この場合の $M_{23}C_6$ の粒径は random 粒界の場合に比べ $0.1\mu\text{m}$ 程度と著しく小さい。しかし、焼鈍双晶の整合界面にはもはや $M_{23}C_6$ の析出は認められず NbC が (d) に示すように微細に析出しているのみであった。また Photo. 3 において注目すべき事実として $M_{23}C_6$ が析出した粒界近傍には後述する NbC の積層欠陥析出が全く観察されないのに対し、NbC が析出した双晶の整合界面近傍では積層欠陥析出の頻度が著しく高くなっている現象も認められた。

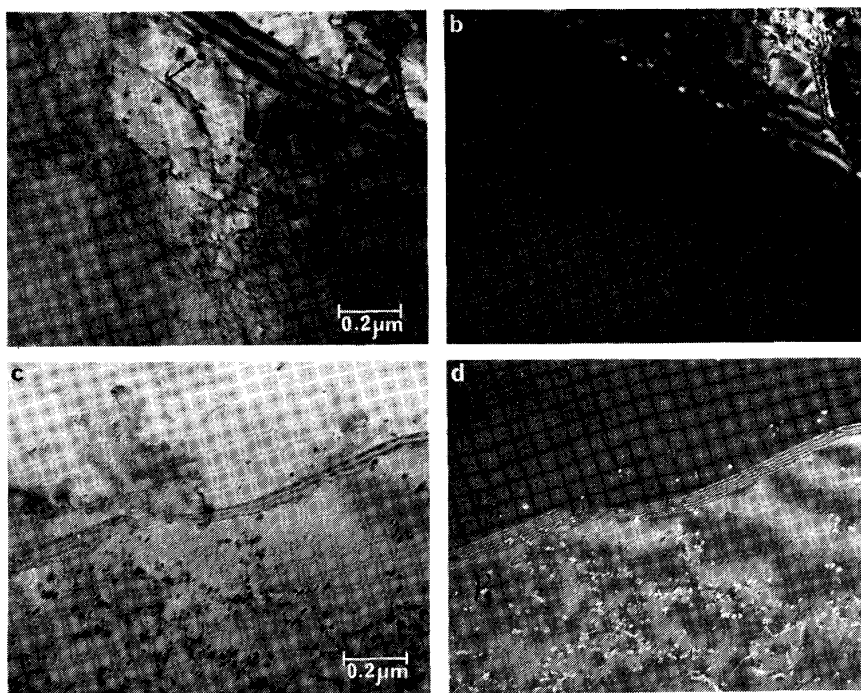
Photo. 4 は NbC の積層欠陥析出を示し、(a) は明視野像、(b) は $(111)\gamma$ と $(111)_{NbC}$ による回折線を用いた (a) の暗視野像である。積層欠陥が交差している領域では、先在する積層欠陥析出の近傍に NbC の析出も積層欠陥の成長も起こらないいわゆる PFZ が形

成されている。また (a) に円で囲んだ領域 A のように積層欠陥特有の干渉縞が生じず、微細な NbC の析出物が弱い縞状のコントラストを伴って観察される部分も認められる。明視野、暗視野における領域 A と B のコントラストを比較すると、A のフリンジの明暗は明視野と暗視野とで逆転し相補的になっているが B のフリンジは一方の端では相補性を有するものの他方の端部ではいずれも明るくなっている。したがって、A の領域の弱いコントラストは単なる等厚干渉縞であり、最初積層欠陥析出した NbC の粗大化に伴って積層欠陥が消失したものと考えられる。



Photo. 5. TEM micrograph of the solution-treated specimen deformed at 873 K.

Photo. 5~7 には溶体化材の破面近傍の組織を示した。大きな伸びを示す 873K で変形すると粒界には比較的粗大な $M_{23}C_6$ の析出が認められ、粒内には Photo. 5 のように積層欠陥と転位が高密度に存在しているのが観察された。1073K 変形では Photo. 6(a) (b) からわかるように random 粒界上に直径が 20 nm 程度の粗い NbC ((a) の矢印) が、粒内には直径数 nm の NbC が析出し、粒界近傍には NbC の PFZ が形成されている。Photo. 6 (c) は双晶界面近傍の変形組織で、わん曲した双晶界面の上側の粒内には、やや粗大な NbC の列 ((d) の矢印) が観察される。(d) に示すように下側の γ 結晶粒の (111) γ とそれに平行な (111) $_{NbC}$ による回折線を用いて結像させた暗視野像をみると、上側の粒内の界面近傍の NbC 粒子は下側の γ_1 結晶と同一方位にあることがわかる。オーステナイト中で NbC が析出する場合に平行な方位関係をもっていることが明らかになっているので¹²⁾、この NbC 粒子の列は下側の γ_1 結晶中にエピタキシャル成長したものが変形中の粒界移動によつて上側の γ_2 中にとり残されたものであると考えられる。Photo. 7 は 1173 K 変形後の組織の弱ビーム暗視野像であり、NbC と γ_1 相の両方の回折ビームを用いて観察したものである。NbC が著しく粗大化して回復が進行し典型的な転位のネットワークが形成されている。また 1073~1173K 変形組織では 873K の場合に見られるような積層欠陥の生成はほとんど観察されなかった。



(a), (c) bright field image
(b), (d) weak-beam dark field image

Photo. 6. NbC precipitation at random grain boundary (a, b) and at twin boundary (c, d) of the specimen deformed at 1073K.

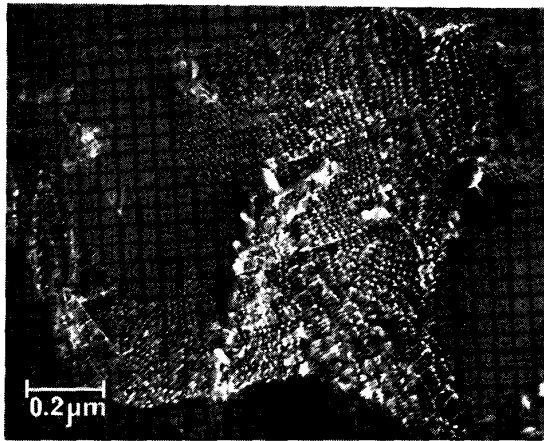
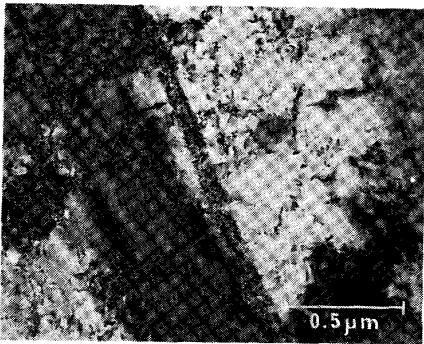


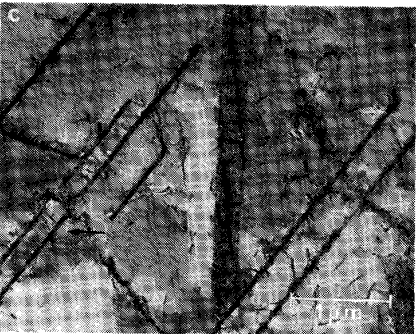
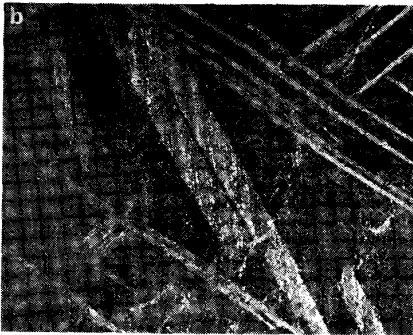
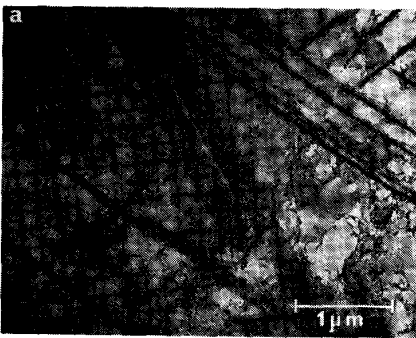
Photo. 7. Dislocation network of solution-treated specimen deformed at 1173K.

時効材の高温変形後の組織を Photo. 8, 9 に示す。873K では転位が著しく増殖し、セル構造を形成している (Photo. 8)。また、これらの転位の運動のために時効過程で形成された NbC の積層欠陥析出部 (Photo. 8 (a) の矢印) が少し蛇行している。1073K で変形した場合には Photo. 9(a)(b) に示すように 873K 変形と同様な積層欠陥析出層で囲まれた領域内での転位のセル構造に加えて一部の転位線上への NbC の析出も認められた。Photo. 9(c)(d) は 1173K 変形の場合でありきわめて早期に破断したため粒内の転位密度の上昇は小さい。また積層欠陥析出層とマトリックスとの界面近傍では整合歪みに伴うコントラストが強くなっている ((c) の矢印)。



(a) bright field image,
(b) dark field image

Photo. 8. Deformation structure of the aged specimen deformed at 873K.



(a, b) and 1173 K (c, d)
(a), (c) bright field image
(b), (d) weak-beam dark field image

Photo. 9. Deformation structure of the aged specimen at 1073K.

4. 考 察

4.1 時効による $M_{23}C_6$ と NbC の析出

時効過程における $M_{23}C_6$ の粒界析出は random 粒界、双晶非整合境界、双晶整合境界の順に起こりにくくなっており (Photo. 3) しかも random 粒界上の $M_{23}C_6$ は一方の結晶粒とのみ整合性を有していた。これらの事実は従来の研究結果¹³⁾¹⁴⁾とよく一致する。しかも $M_{23}C_6$ の析出が粒界近傍の NbC の積層欠陥析出に大きく影響する点も注目される。すなわち $M_{23}C_6$ の粒界析出が起こった近傍においては NbC の積層欠陥析出が著しく抑制される (Photo. 4)。この原因として、

(1) 時効に伴う $M_{23}C_6$ の粒界析出が random 粒界、双晶非整合境界近傍の C 濃度を低下させ NbC の析出を抑制する。

(2) $M_{23}C_6$ による Cr の消費が random 粒界、双晶整合境界近傍の積層欠陥エネルギーを増加させ積層欠陥の生成を困難にする。

のいずれかが考えられる。ところが Photo. 3(a) (b) から明らかなように random 粒界近傍の転位線上にも NbC 粒子が数多く観察され、その析出に長時間を要する積層欠陥析出のような場合には C の depleted zone を想定する (1) の説明は妥当ではない。したがって、random 粒界近傍での積層欠陥の欠如は Cr 欠乏による積層欠陥エネルギーの増大によるものとする (2) の方が妥当と考えられる。この積層欠陥エネルギーの影響については HARDING と HONEYCOMBE および SILCOCK らも指摘しており⁵⁾¹⁵⁾、積層欠陥エネルギーを減少させる元素、例えば U, Si の添加によって積層欠陥析出が加速されると報告している。

4.2 強度・延性と NbC の析出

時効材の降伏応力は溶体化材に比べ著しく高い (Fig. 2)。これは当然のことながら NbC の析出挙動に起因するものである。すなわち溶体化材の変形初期には NbC の析出はほとんど生じないが、時効材では既に積層欠陥析出が十分起こっている。この積層欠陥析出による強化作用についてまず考える。OROWAN の機構に基づく分散強化や NABARRO の整合歪み強化を想定した場合、上述の積層欠陥析出における NbC 粒子の分散は著しく不均一であり、強化に最も必要な平均粒子間距離が極めて大きくなるので強度上昇は小さく実験事実を説明できない。そこで微細な NbC が高密度に析出して硬い板状の界面となつている点に注目する。これらの硬い層は粒内を小さな領域に分割することによって転位の運動を大きく妨げるであろう。換言すると上述の板状の層は一種の

‘粒界’ として作用すると考えてもよい。事実このような状態では積層欠陥析出層によって運動を阻止された転位が頻りに観察された (Photo. 8, 9)。この効果によって実効結晶粒径は約 1/100 となつており、HALL-PETCH の関係¹⁶⁾¹⁷⁾から考えて 2 倍程度の強度上昇が十分見込めるので実験事実を定性的には説明できる。

次に Fig. 1~3 に示すように変形中の強度変化が溶体化材と時効材で大きく異なる理由について考える。溶体化材は、本実験のような低歪み速度での高温変形中に NbC が粒内に微細析出して転位をピン止めするため¹⁾²⁾変形の継続には転位の増殖が必要となり著しく加工硬化すると考えられる。時効材においても変形前に残存した固溶 Nb が Photo. 9 (a) (b) に示すように動的析出する効果も認められたが、量的には極めて少ない。したがって Fig. 3 に見られるように加工硬化率も小さくなっている。また、両材とも約 1000K 以下の低温域で高い加工硬化率を示す原因は、主として熱活性化過程に伴う動的回復の遅延による転位密度の上昇であろう。

高温延性も NbC の析出挙動によって大きく影響される。溶体化材では 923K を越えると主として粒界延性破壊が生じ延性が急激に低下し、1173K 以上になつて再び回復する (Fig. 2)。この 1023K を中心とする脆化は先の報告のように NbC の動的析出による粒内強化によって粒界近傍に形成される軟らかい NbC の無析出帯に歪みが集中し、粒界上の NbC や $M_{23}C_6$ をポイド発生の核として破壊が生じることによる¹⁾。時効材の延性も 973~1123K で程度の差こそあれ溶体化材と同様に脆化しており (Fig. 2)、やはり NbC の動的析出によって説明されるべきものであろう。この場合は積層欠陥析出が粒内を強化して粒界われを助長する役割を果たすことになる。脆化が溶体化材に比べかなり緩和されているのは NbC の動的析出量が比較的少なく、静的析出が動的な場合ほど転位の運動にとって障害となり得ないためであろう。時効材では 1173K において溶体化材と異なる脆化現象 (Fig. 2) も認められた。このときの破面には粒界破壊のほか比較的平坦でかつ直線的に分割された部分があり (Photo. 3(a))、さらに詳細に観察すると微細で直線的なしわが多数存在していた (Photo. 3(b))。これらの微細なしわはその大きさ、方向から考えて積層欠陥析出層が破面にあらわれたものと考えられる。また積層欠陥析出層は前述のように双晶整合界面の近傍にまで存在することから、Photo. 2 の破面は双晶整合界面での割れを含むものと考えられる。しかし双晶整合界面の割れが 1173K において延性を低下させた原因は明らかではない。

また溶体化材, 時効材ともに 823~923K での変形においてセレーションが観察され, 973K 以上では消失した. HARDING と HONEYCOMBE ら⁵⁾はこの原因を変形中に導入される転位線上への NbC の析出に求め, 973K 以上でのセレーションの消失は転位線上への NbC の核生成, 成長が迅速になり転位がきわめて強く 'lock' され, 事実上変形に寄与できるのはこれら NbC による固着を受けていない 'fresh' な転位に限られるためとしている. しかしながら Nb を含まない鋼においても同様なセレーションが見られることから, 変形中の NbC の析出が原因であるとは考えにくい. また時効後もかなり頻繁にセレーションが観察される事実²⁾とも相反する. 決定的な証拠はないものの転位の増殖源となる結晶粒界の $M_{23}C_6$ 析出に関連すると考えるのが最も妥当であろう.

5. 結 論

Nb を 0.46 wt% 含むオーステナイト系ステンレス鋼について, 時効によつて生じる NbC の積層欠陥析出とこれが低歪み速度変形 ($2.1 \times 10^{-4} s^{-1}$) での高温強度, 延性, 破壊形態におよぼす影響を動的析出の場合と対比して検討し, 以下の結果を得た.

(1) 溶体化材は低い降伏応力を示すが NbC の動的析出によつて 1000K 近傍で著しく加工硬化し, 同時に粒界延性破壊を伴つて延性が低下する.

(2) 時効材では NbC の積層欠陥析出によつて生じた硬い板状の層が結晶粒を細分化する結果, 降伏応力が上昇し溶体化材のその 2 倍にも達する. しかし変形中の NbC の動的析出量が少ないため, 加工硬化率は溶体化材に比べて小さく 1000K を中心とする最脆化域での延性低下も小さい.

(3) 時効材の 1173K 変形では延性が低下し, 双晶整合境界での割れと考えられる直線上のトレースを伴つ

たきわめて平坦な破面も観察された.

終わりに, 本研究の発表を許可された住友金属工業(株)常務取締役中央技術研究所長 西岡邦夫博士, ならびに有益な助言をいただいた同副所長寺崎富久長博士に深く感謝致します.

文 献

- 1) Y. MAEHARA and Y. OHMORI: *Mat. Sci. Eng.*, 62 (1984), p. 109
- 2) Y. OHMORI and Y. MAEHARA: *Trans. JIM.*, 25 (1984), p. 160
- 3) 例えば I. WEISS and J. J. JONAS: *Metall. Trans.*, 10A (1979), p. 831
- 4) J. S. T. ASWEGEN and R. W. K. HONEYCOMBE: *Acta Metall.*, 10 (1962), p. 262
- 5) H. J. HARDING and R. W. K. HONEYCOMBE: *JISI*, 204 (1966), p. 259
- 6) R. D. NAYBOR: *JISI*, 204 (1966), p. 1200
- 7) J. P. ADAMSON and J. W. MARTIN: *Proc. a meeting on 'Creep strength in steel and high-temperature alloys'* Sheffield, UK (1972), p. 106 [The Metals Society, London]
- 8) J. M. SILCOCK and W. J. TUNSTALL: *Phil. Mag.*, 10 (1964), p. 361
- 9) J. S. T. ASWEGEN, R. W. K. HONEYCOMBE and D. H. WARRINGTON: *Acta Metall.*, 12 (1964), p. 259
- 10) J. BARFOLD: *JISI*, 204 (1966), p. 134
- 11) T. THORVALSSON and G. L. DUNLOP: *Met. Sci.*, 14 (1980), p. 513
- 12) D. M. HADRILL, R. N. YOUNGER and R. G. BAKER: *Acta Metall.*, 9 (1961), p. 982
- 13) U. E. WOLFF: *Trans. Metall. Soc. AIME* (1966) 236, p. 207
- 14) M. H. LEWIS and B. HATTERSLEY: *Acta Metall.*, 13 (1965), p. 1159
- 15) J. M. SILCOCK, K. W. SIDDING and T. K. FRY: *Met. Sci. J.*, 4 (1970), p. 29
- 16) E. O. HALL: *Proc. Phys. Soc.*, B64 (1951), p. 747
- 17) N. J. PETCH: *JISI*, 173 (1953), p. 25