

低炭素316ステンレス鋼の クリープ破断強度に及ぼすN量の影響

内田 博幸*・藤原 優行*2

The Effect of Nitrogen Content on Creep Rupture Strength of Low Carbon Type 316 Austenitic Stainless Steel

Hiroyuki UCHIDA and Masayuki FUJIWARA

Synopsis : The influence of nitrogen addition on creep rupture strength of low carbon Type 316 austenitic stainless steel has been investigated.

The creep rupture strength of this steel remarkably increased with increasing nitrogen content and in the steels with more than about 0.085mass%N, the rupture strengths were almost equivalent to or higher than those of commercial Type 316 austenitic stainless steels. It is thought that its beneficial effect is due to the solid solution hardening controlled by Mo-N atomic pairs in the matrix. Increasing the nitrogen content from 0.085 to 0.12mass% suppressed the precipitation of intermetallic phases such as $\sigma(\text{FeCr})$ and Laves(Fe_2Mo), but accelerated the precipitation of the Cr_2N .

From the result of analysis of creep deformation behavior using the modified θ projection concept for the steel with 0.085%N, the strengthening effect made into molybdenum and nitrogen solutes can give the highest creep resistance, but in a longer term condition, the lowering in strength was occurred by the precipitation of Laves phase, which was related to the removal of molybdenum in solution and to the precipitation behavior of Laves phases.

Key words : Type 316 austenitic stainless steel ; N addition; creep ; prediction of creep rupture life ; microstructure.

1. 緒言

高温で使用されるCr-Ni系オーステナイト・ステンレス鋼には、通常、炭素が添加されており、このほとんどは高温使用時にCrを主体とした炭化物として、粒界、粒内に析出する。この析出強化によって優れた高温強度が得られるが、反面、Cr欠乏層を生じさせ、耐粒界腐食性を劣化させる。耐粒界腐食性改善のためには、炭素量を低くする必要があるが、この場合には強度が不足するため、これに窒素を添加したステンレス鋼が約573K以下の軽水炉用構造材料等に開発されている^{1,2)}。また、フランスでは、炭素量0.03mass%(以下、%)程度、窒素量0.075%程度の316ステンレス鋼が773~873Kの高速炉構造材料に適用されている³⁾。

316鋼のクリープ強度におよぼす窒素の影響については、すでにT.M.Cullen⁴⁾らが0.05%C鋼を使用し、N量を0.04~0.15%まで変化させて、922Kでクリープ破断試験を行い、クリープ破断強度はN量が0.10%まではN量の増加とともに改善されるが、それ以上ではあまり効果がないこと、窒素量0.075~0.099%のものは長時間側で強度が低下することを報告している。しかし、この強度低下についてはN量がこの範囲だけに生じるものなのか、またその原因は何か

については解明されていない。従って、高温、長時間まで窒素添加鋼が316H鋼よりもクリープ強度が優れているかは明確でない。

そこで、本研究では耐粒界腐食性の観点から、炭素量を0.015%程度とした低炭素316鋼に、窒素を0.085%と0.12%添加したものについて、広範囲の温度でクリープ破断強度を調べるとともに、強度と組織の関連について検討した。さらに、0.085%N添加鋼のクリープ曲線を改良 θ 法⁵⁾を用いて解析し、得られたパラメータを利用して、強度低下のメカニズムについて検討した。

2. 実験方法

供試材の化学成分をTable 1に示す。C量約0.015%とし、N量を約0.085%(標準鋼A, B; 高温、長時間側で強度低下

Table 1. The chemical compositions of tested steels. (mass%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	N	C+N
A	0.016	0.41	1.77	0.008	0.001	12.53	17.49	2.31	0.030	0.0854	0.1014
B	0.015	0.45	1.75	0.009	0.002	13.03	17.51	2.32	0.020	0.0855	0.1005
C	0.012	0.64	1.55	0.011	0.006	12.43	16.83	2.43	<0.005	0.1170	0.1290

平成7年10月16日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Oct. 16, 1995; Accepted on Mar. 4, 1996)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., 1-5-5 Takatuka-dai Nishi-ku Kobe 651-22)

* 2 (株)神戸製鋼所材料研究所(現:長府北工場) (Materials Research Laboratory, now Chofu-kita Factory, Kobe Steel Ltd.)

が観察されたN量に相当)と約0.12%添加した(C鋼) 2鋼種の316鋼を供試材とした。標準鋼のAとBはヒートは同じであるが管寸法が異なる。いずれも大気高周波炉で150kg鋼塊を溶製し、これを熱間押出、冷間仕上げによって外径40~50mm、肉厚6~8mmの管とし、これから各種試験材を採取した。溶体化処理はASTM No. 5~6程度になるよう、1373~1423Kの範囲で行った。クリープ、クリープ破断試験は823~973Kの範囲で行った。またクリープ強度と組織の関連を検討するため、電子顕微鏡の抽出レプリカ法によりクリープ破断後試験片の析出物を調べた。析出物については電子線回折による同定とEDX分析による組成分析を行った。さらに強度低下が予想される0.085%N添加鋼については、823~973Kで最長2400hのクリープ試験を行い、クリープデータから、式(1)を用いてクリープ曲線の解析を行った。

$$\epsilon = \epsilon_0 + A\{1 - \exp(-\alpha t)\} + B\{\exp(\alpha t) - 1\} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ϵ ; クリープ伸び(%), ϵ_0 , A, B, α ; 実測したクリープ曲線から決定されるパラメータである。破断寿命予測式を式(2)に示す。

$$P = (1/\alpha) \ln\{(\epsilon_r - \epsilon_0 - A)/B\} \doteq t_r \dots\dots\dots (2)$$

式(2)において ϵ_r は破断伸び(%)である。

3. 実験結果

3.1 クリープ破断特性

Fig. 1に823~973Kにおける応力-破断時間曲線を示す。0.085%N添加鋼と0.12%N添加鋼を比較した場合、クリープ破断強度は、いずれの温度でもN量の多い方が高い。また、低温側ではN量が多いものほど、応力-破断時間曲線の傾きが小さい傾向が認められる。いずれの鋼も高温では応力-破断時間曲線に折れ曲がりが見られ、N量の多いものはその折れ曲がりが高温度側あるいは長時間側へ移行している。また973Kの結果から、折れ曲がりの傾きはN

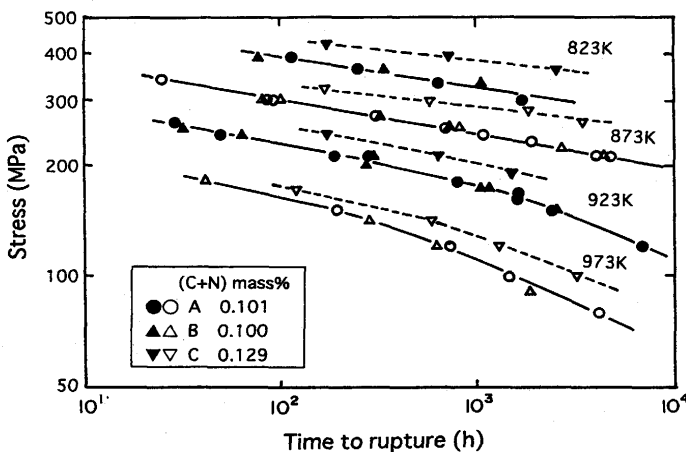


Fig. 1. Creep rupture strength of N added Type 316L austenitic steels.

量の高いものがやや小さい傾向が認められる。

各鋼のクリープ破断強度を、Larson-Millerパラメータで整理し、通常の316H鋼の破断強度⁶⁾と比較した結果をFig. 2に示す。0.085%N添加鋼は低パラメータ側では316H鋼の上限に位置するが、高パラメータ側では下限に近づく傾向が認められる。これに対して、0.12%N添加鋼は高パラメータ側まで、316H鋼の破断強度の上限よりやや高い値を示す。従って、炭素量を0.15%程度まで下げても、N量が約0.085%以上であれば、316H鋼の強度と同等かそれ以上と判断される。

3.2 クリープ破断材の組織

0.085%N添加鋼の823~973Kでクリープ破断した試験片の抽出レプリカ法による電顕観察結果をFig. 3に示す。823Kでは、粒内に析出物はみられず、粒界のみ析出物が認められた。粒界の析出物のほとんどは $M_{23}C_6$ と同定された。873K破断材では、粒界の析出物は823Kの場合より数、大きさが増加しており、それらは $M_{23}C_6$ と Fe_2Mo と同定された。また粒内にも点状の析出物が多数認められ、このほとんどは

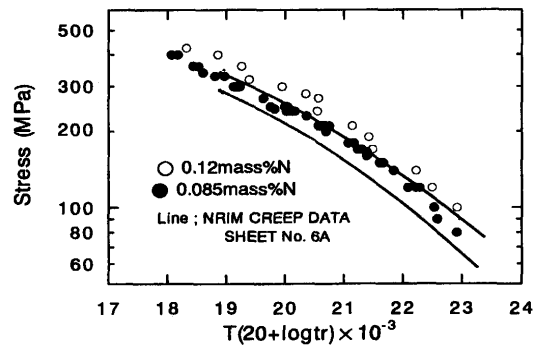


Fig. 2. Comparison of creep rupture strength of N and C added Type 316L austenitic steels.

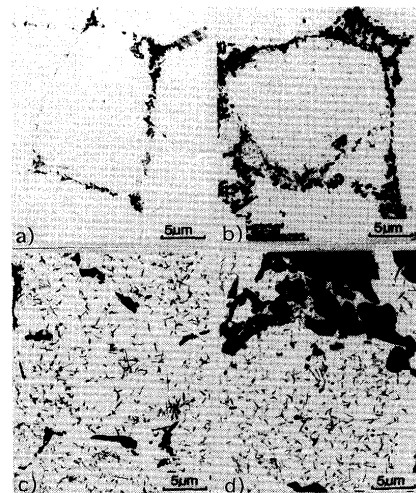


Fig. 3. TEM micrographs of the steel containing 0.085mass%N after creep testing at temperatures ranging from 823 to 973K. a) Crept at 823K for 1720h. b) Crept at 873K for 4800h. c) Crept at 923K for 6890h. d) Crept at 973K for 3050h.

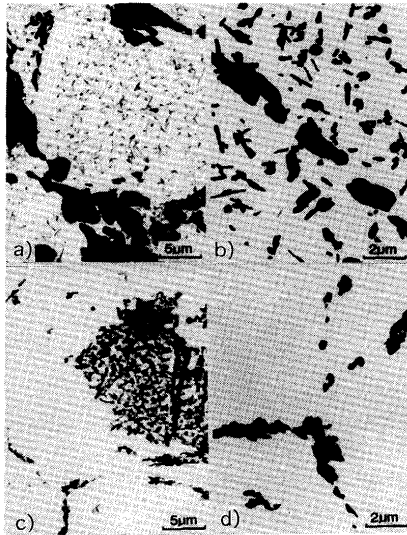


Fig. 4. TEM micrographs of steels containing 0.085, and 0.12mass%N after creep testing at 973K. a)b) 0.085mass%N, crept for 3050h. c)d) 0.12mass%N, crept for 3250h.

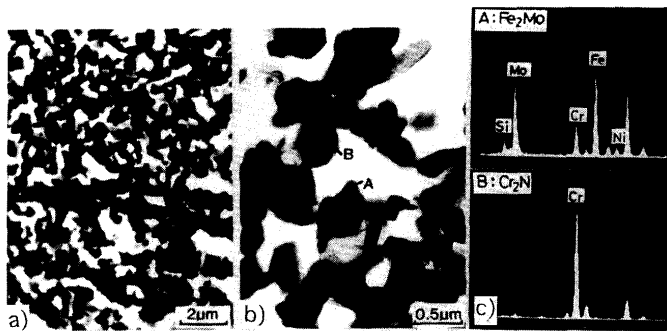


Fig. 5. Chemical analysis of grain boundary precipitates observed after creep testing at 973K for 3250h in the steel with 0.12mass%N. a)b) grain boundary precipitates. c) EDX spectrum of precipitate.

Fe₂Moと同定された。923K破断材では、粒界析出物の粗大化がさらに進んでおり、M₂₃C₆、Fe₂Moの他にσ相が検出された。粒内の点状析出物Fe₂Moも873Kの場合より粗大化が進み、棒状となっている。973K破断材では、粒界に大きな塊状析出物が認められ、このほとんどはσ相と同定された。粒内の棒状析出物は、923K破断材と比較し大差なかった。本鋼では、検討した温度、時間の範囲内でCr窒化物の析出は検出されなかった。高温クリープ中の析出物の種類は、通常の316Lあるいは316鋼についてのWeissら⁷⁾の報告によるものとほとんど変わらない。Weissらは、M₂₃C₆、Fe₂Mo、σ相の他にχ相の析出を認めているが、本研究の試験材では検出できなかった。

N量の差によって組織に差がみられた。0.085%N添加鋼と0.12%N添加鋼の973K破断材の析出物の状態を比較した結果をFig. 4に示す。0.085%N添加鋼では、粒内に棒状析出物Fe₂Moが多数認められるのに対して、0.12%N添加鋼

Table 2. Precipitates observed after creep testing at temperatures ranging from 823K to 973K for about 2000~7000h.

Location	Temperature	823K	873K	923K	973K
	N content				
Matrix	0.085%N	None	Fe ₂ Mo	Fe ₂ Mo	Fe ₂ Mo
	0.12%N	None	None	None	None
Grain boundary	0.085%N	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo	M ₂₃ C ₆ σFe-Cr Fe ₂ Mo	σFe-Cr M ₂₃ C ₆ (Fe ₂ Mo)
	0.12%N	M ₂₃ C ₆	M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo Cr ₂ N	M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo Cr ₂ N	M ₂₃ C ₆ Fe ₂ Mo Cr ₂ N

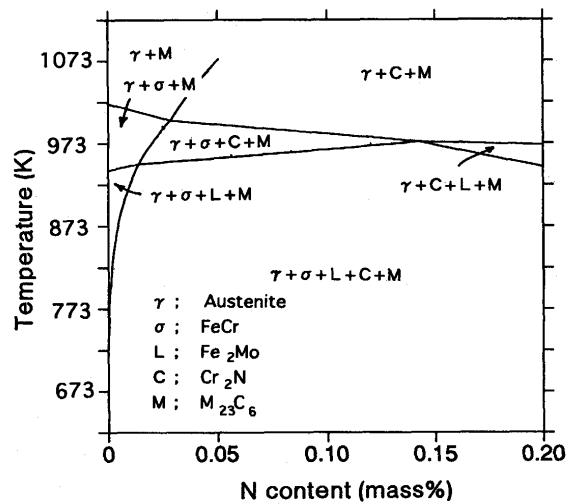


Fig. 6. Calculated equilibrium phase diagram.

ではほとんど認められない。また粒界には、0.085%N添加鋼では大きな塊状析出物σ相が多数認められたのに対して、0.12%N添加鋼ではこのような塊状析出物は認められず、ネット状の析出物が認められた。ネット状析出物には、M₂₃C₆とFe₂Moの他に、Fig. 5に示すようにCr₂Nが検出された。しかし、その析出量はわずかであった。各N量の鋼の823~973Kで2000~7000hの範囲で破断した試験片に認められた析出物を整理した結果をTable 2に示す。N量の増量は粒内のFe₂Moの析出、粒界のσ相の析出を抑制し、Cr₂Nをわずかに析出させた。

4. 考察

4.1 クリープ中の析出物とN量との関係

低C316鋼のN量(~0.2%)と673~1073Kにおける平衡相との関係をThermo-Calc⁸⁾による計算から求めた結果をFig. 6に示す。σ相はN量が増加するにつれて、析出温度は低下する傾向を示した。一方、Fe₂MoはN量が増加するにつれて、析出温度が高くなる傾向を示した。σ相の析出が0.085%N添加鋼で生じやすいのは、計算結果とよく一致する。Fe₂

Moの析出に関しては0.12%N鋼の方が析出しやすいと考えられるにもかかわらず、組織観察の結果からは0.12%N添加鋼の Fe_2Mo の析出は粒界のみに観察され、0.085%N鋼のように粒内には観察されなかった。N量の増加は金属間化合物(Fe_2Mo , σ 相)の析出抑制効果をもつものと考えられる⁹⁾。また、クリープ試験を行った温度条件の範囲では、N量が約0.085%のものでも、平衡状態では Cr_2N の析出が生じることが示唆された。しかし、0.085%N添加鋼の10000h加熱後の抽出残渣中のN量は873Kで0.003%、923Kで0.006%と試験前とほとんど変わらない量であった。さらに長時間の検討を要するものの、0.12%N添加鋼では粒界に Cr_2N の析出が認められたことから、Nの固溶限は873~923Kで、0.085~0.12%の間にあるものと考えられる。

4・2 高温、長時間側の強度低下に及ぼすN量の影響

オーステナイト・ステンレス鋼のクリープ破断強度に及ぼすNの効果については詳細な検討があり、田中ら¹⁰⁾は炭素と比較し、窒素は固溶度が数10倍大きいことから、窒素の固溶強化によるものと考えている。また、Moを添加するとさらに強度が改善されることについても述べ、Mo自身の固溶強化以外に、窒素の固溶度をMoが大きくすることも重要と考えている。MoとNの複合添加による強化については、河部ら¹¹⁾もそれを認めており、析出物の微細分散による効果と考えている。中澤ら¹²⁾はSiとNによるクリープ破断強度改善効果はSiによって窒化物の析出が抑制されることと関連していると考えている。

Table 2 に示したごとく0.085%N添加鋼と0.12%N添加鋼では析出物の挙動に顕著な差が認められた。すなわち、823~973Kクリープ破断材では、N量の低いものでは、粒内に Fe_2Mo の析出が認められたが、窒化物の析出は認められなかった。このことから、0.085%N添加鋼の高温、長時間側の強度低下は Fe_2Mo の析出に伴う、固溶Mo量の低下によるものと考えられる。一方、N量の高いものでは、粒内に Fe_2Mo の析出がほとんど認められず、 Cr_2N の析出がわずかに認められた。0.12%N鋼の強度低下については、 Cr_2N の析出による固溶N量の低下と固溶Mo濃度の低下の2つが考えられる。この内、N量の低下については、 Cr_2N の析出がわずかであること、T.M.Cullenらの報告に示された922K、1000hクリープ破断強度とN量の関係から、N量が0.1%程度以上ではクリープ破断強度にほとんど差がみられない(MoとNの交互作用は316鋼の場合、N量がほぼ0.1%程度で飽和する傾向を示す)ことなどから、固溶N量の減少による強度低下への影響は小さいものと推察される。従って、高温、長時間側における0.12%N添加鋼の強度低下についても、主に Fe_2Mo の析出に伴う固溶Mo量の減少によるものと考えられる。

そこで、低C・高N鋼のクリープ破断強度に及ぼすMoの影響について調査した結果をFig. 7 に示す。Moを添加しないものでは通常の304鋼より強度が低下するのに対して、Mo

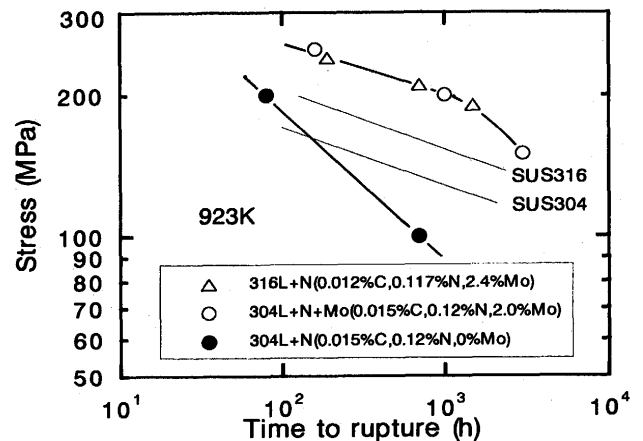


Fig. 7. Effect of Mo content on creep rupture strength.

を約2.0%添加した鋼の破断強度は著しく改善され、通常の316鋼よりも高い強度を示すとともに、ほぼ低C・高N316鋼と同等の強度を示した。このことから、MoとNの交互作用は固溶N量の減少によっても、固溶Mo量の減少によっても低下する。Fig. 7より、その効果は固溶Mo量の方が大きいと考えられるが、これについてはさらに詳細な検討が必要と考えられる。

以上のことから、低C・高N316鋼の高温、長時間側における強度低下は固溶Mo量の減少に伴う、MoとNの交互作用の低下によるものと考えられる。また、N量が高くなるほどクリープ破断強度改善効果が大きいのは、このN量程度ではほぼ最高のMoとNの交互作用が得られること、クリープ中、それを劣化させる Fe_2Mo の析出が抑制されることによるものと考えられる。

4・3 0.085%N添加鋼の強度低下メカニズム

0.085%N添加鋼のクリープ変形挙動を改良 θ 法により解析し、クリープ変形挙動と Fe_2Mo の析出挙動との関連から、強度低下のメカニズムについて考察した。

まず873および923Kで、無負荷加熱した試料を用いて、電解抽出残渣中のMo量の時間変化を調べた結果をFig. 8 (a) に示す。残渣中のMo量は、873Kでは3000h以上から、923Kでは300h以上から検出され、時間の経過とともに、その量が増加する。このデータを基に、 Fe_2Mo の析出の見かけの活性化エネルギーを求めたところ、その値は約250kJ/molとなった。

改良 θ 法により得られたパラメータを用いて、0.085%N添加鋼のクリープ変形挙動の評価を行った。クリープ破断寿命を支配するBおよび α の応力、温度依存性および推定クリープ破断曲線をFig. 9 に示す。 α の活性化エネルギーはFeの自己拡散の値¹³⁾を使用し、B値については残渣中のMo量の変化から求めた Fe_2Mo の析出の見かけの活性化エネルギーを用いた。 α は応力240MPaを境に応力依存性が低下している。一方、B値もこの応力を境に、値が急激に低下する。

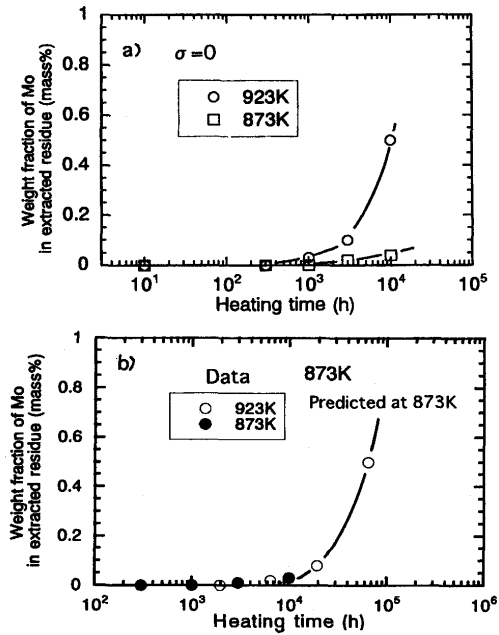


Fig. 8. Relationship between weight fraction of Mo in extracted residue and heating time in the steel with 0.085mass%N. a) Measured values at 873 and 923K. b) predicted values for removal of Mo content in solution at 873K.

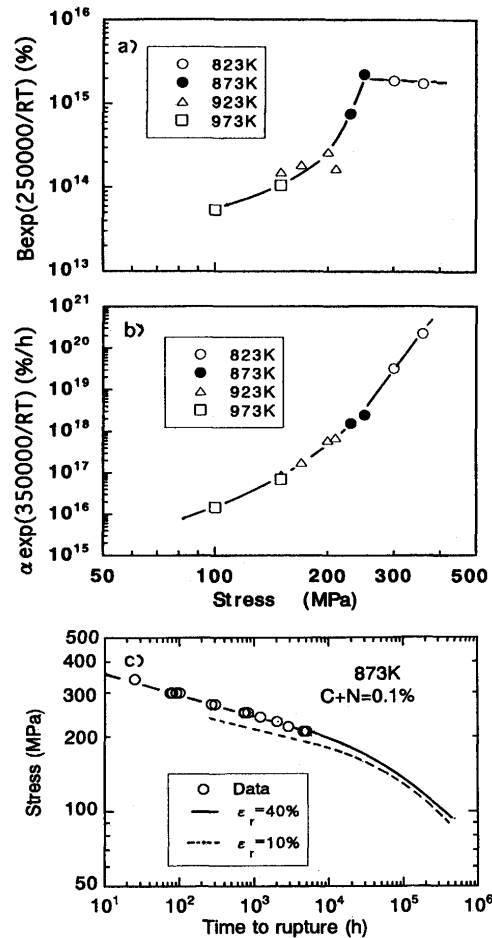


Fig. 9. Stress dependence of (a)B, (b)α and (c) predicted creep rupture curve in the steel with 0.085mass%N.

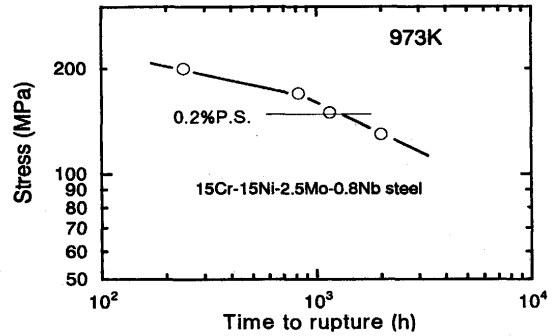


Fig. 10. Creep rupture strength of 15Cr-15Ni-2.5Mo-0.8Nb austenitic steel.

Fig. 1の応力-破断時間曲線より、この応力に相当する破断時間は873Kで約1000h、923Kで約70hであり、実際にはこれ以下の応力より、各パラメータに変化が現れることを考慮にいと、時効中のFe₂Moの析出挙動とよく一致する。Fig. 8 (b)は析出の見かけの活性化エネルギーを用いて、873KにおけるMo濃度の時間変化を示したものである。Thermo-calcの計算結果では、873Kにおけるオーステナイト中のMo量は約1.3%であり、検討した鋼では残り1.0%がFe₂Moとして消費される。Fig. 8 (b)において1%までの時間を求めると、約10万時間程度で平衡に到達すると推定された。

Fig. 8 (b)とFig. 9 (b)との比較から、固溶Mo量の減少とともにαの応力依存性が小さくなっており、αの挙動は固溶Mo量と密接な関連をもつものと考えられる。一方、B値については約150MPa程度の応力で応力依存性が変化し、それ以下の応力では、Bの応力依存性が低くなる。K.J.Irvineら¹⁴⁾は18%Cr-12%Ni-1%Nb鋼の高温延性を調べた際、0.1%耐力以上の応力を加えたものでは塑性変形を生じ、微細なNbCの析出が観察されるが、それ以下の応力のものでは粗く分散したNbCが観察されたと報告している。このことは耐力付近を境にクリープ特性にも影響が現れることを示唆している。Fig.10は組成がやや異なるが、同じNbCの析出を生じる18%Cr-12%Ni-2.5Mo-0.8%Nb鋼の溶体化処理材のクリープ破断強度を示したものである。予想されたように、耐力を境にクリープ破断強度の応力依存性が変化し、クリープ破断強度の低下が生じている。本鋼においてはFe₂Moが析出し、NbCとは異なるが、Fe₂Moも転位上に優先析出する傾向を有するため、応力下と無負荷では析出物の形状に大きな差が認められている (Fig.11)。従って、本鋼の耐力170~150MPa (873~973K)の応力以下ではFe₂Moの分散状態が微細な点状から、粗大化した棒状に変化し (Fig. 3)、これによりB値の応力依存性に変化が生じたものと考えられる。さらに、この応力以下ではαの応力依存性もさらに低下しており、Fig. 9 (c)にみられる10万時間以降の強度低下については、Fe₂Moの点状から粗大な棒状への変化により、αおよびBの応力依存性が変化したことによるものと推定される。

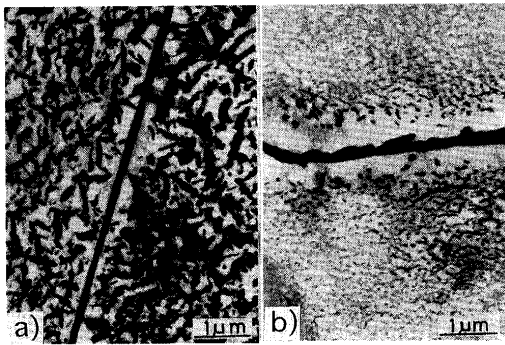


Fig. 11. TEM micrographs of 2.25Cr-10Mo steel after aging and creep testing. a) Aged at 823K for 1000h. b) Crept at 823K and 343MPa for 1000h.

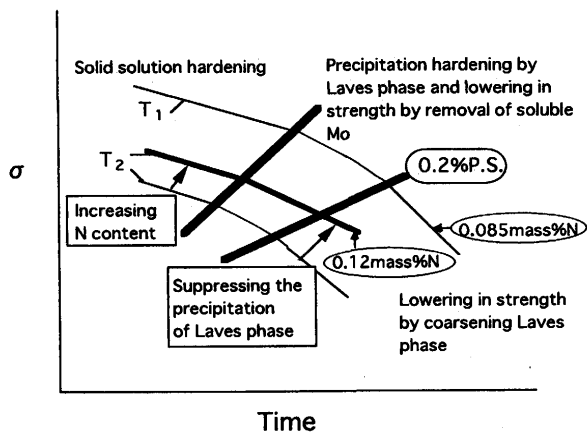


Fig. 12. Schematic stress rupture curves depicting the proposed creep deformation mechanism.

Fig.12に0.085%N鋼の強化機構の推移およびNを増量した効果を模式的に示す。低温あるいは高温・短時間側では固溶MoとNの交互作用により高いクリープ強度が得られるが、 Fe_2Mo の析出が生じる温度、時間条件になると、 Fe_2Mo の析出に伴う交互作用の低下と微細な Fe_2Mo の析出強化とのバランスにより、強度が時間の経過とともに低下する。さらに、種々の温度条件で、応力が耐力以下になると、 Fe_2Mo の分散状態が変化し、粗くなるため、析出強化寄与分が減少し、さらに強度が低下する。Nの増量はNの固溶強化と Fe_2Mo の析出抑制効果により、高温、長時間側まで、安定して高い強度が得られる。

5. 結論

C量約0.015%, N量を約0.085%および0.12%添加した低炭素・高窒素316ステンレス鋼のクリープ強度を823~973K

でクリープ強度を調べるとともに、高温、長時間側の強度低下に着目して、強度と組織の関連について検討し、以下の結果を得た。

(1)クリープ破断強度は、N量の増加とともに上昇する。検討した範囲内では316H鋼とほぼ同等であるが、N量が0.12%のものは316H鋼より優れた強度を示す。

(2)823~973Kクリープ中の析出物として、主に $M_{23}C_6$ 、 Fe_2Mo 、 σ Fe-Crおよび Cr_2N が認められた。Nの増量は、粒界、粒内の析出、特に Fe_2Mo 、 σ 相の金属間化合物の析出を抑制する。Cr窒化物の析出は、N量0.12%のもので、粒界にわずかに認められた。

(3)検討した鋼ではいずれも高温、長時間側で応力-破断時間曲線の折れ曲がり角が認められた。しかし、折れ曲がり後の曲線の傾きはN量が多いものほど小さかった。

(4)強化には、固溶しているMoとNの交互作用による寄与が大きいと考えられた。高温、長時間側の強度低下は Fe_2Mo の析出に伴う固溶Mo量の減少によるものであり、Nの増量は固溶N量の増加以外に、Moの固溶を安定にすることによっても、優れた長時間強度に寄与していると考えられた。

(5)N量0.085%の鋼のクリープ変形挙動は低温、短時間側ではMoとNの交互作用による固溶強化により、高温、長時間側では Fe_2Mo の析出による固溶Mo量の低下とその分散状態(粒子の数、大きさ)に支配されると考えられた。

文 献

- 1) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄, 泊里治夫, 高石一英, 浜田汎史: 火力原子力発電, **31** (1980), 1110.
- 2) 榎木義淳, 吉川洲彦, 寺西洋志: 学振 123委研究報告, **24** (1980), 261.
- 3) A.Pineau: Japan-France Seminar on Fundamental Aspects of Mechanical Properties and Microstructure Evolution of Stainless Steel at High Temperature, ed.by N.Igata and J.de Fouquet, Tokyo, (1984), 87.
- 4) T.M.Cullen and M.W.Davis: Elevated Temperature Properties as Influenced by Nitrogen Additions to Types 304 and 316 Austenitic Stainless Steels, ASTM STP 522, ASTM, (1973), 60.
- 5) 丸山公一, 及川 洪: 鉄と鋼, **73** (1987), 26.
- 6) NRIM CREEP DATA SHEET No. **6A**, (1978).
- 7) B.Weiss and R.Stickler: Met.Trans., **3** (1972), 851.
- 8) B.Sundman, B.Jansson and J-O.Andersson: Calphad., **9** (1985), 153.
- 9) 田中良平, 戸部陽一郎: 学振 123委研究報告, **8** (1967), 615.
- 10) 田中良平, 菊池 実, 脇田三郎: 学振 123委研究報告, **13** (1972), 55.
- 11) 河部義邦, 中川龍一: 鉄と鋼, **53** (1967), 46.
- 12) 中澤崇徳, 角南達也, 安保秀雄: 鉄と鋼, **65** (1979), 227.
- 13) 丸山公一, 及川 洪: 日本金属学会誌, **50** (1986), 701.
- 14) K.J.Irvine, J.D.Murray and F.B.Pickering: JISI, **194** (1960), 166.