

低炭素・中窒素型316鋼の クリープ破断特性に及ぼすC量とCr偏析の影響

中澤 崇徳*・藤田 展弘*・木村 英隆*・小松 肇*²・古藤 広之*³・加口 仁*⁴

Effects of Carbon Content and Chromium Segregation on Creep
Rupture Properties of Low Carbon and Medium Nitrogen Type 316 Stainless Steel

Takanori NAKAZAWA, Nobuhiro FUJITA, Hidetaka KIMURA, Hajime KOMATSU, Hiroyuki KOTOH and Hitoshi KAGUCHI

Synopsis : The creep rupture properties of type 316 stainless steels containing 0.005~0.022%C and 0.07%N have been investigated at 550°C and 600°C from the aspect of the grain boundary carbide precipitation which was changed with carbon content and chromium segregation. A small amount of carbide precipitated on grain boundaries during creep, because the solubility limit of the carbide is less than 0.005%. The creep rupture ductility of this steel increased with the reduction of carbon content from 0.010% to 0.005% while it decreased with increasing carbon content from 0.010% to 0.020%. Since the amount of grain boundary carbide decreased with reducing carbon content, the increase in ductility was due to the suppression of grain boundary embrittlement caused by the carbide. The creep rupture ductility of this steel was also improved by reducing chromium segregation. This behavior was attributed to the change in carbide morphology from concentrated type to dispersed one, which reduced the grain boundary embrittlement.

Key words : stainless steel ; grain boundary ; precipitation ; segregation ; creep.

1. 緒言

高速増殖炉(FBR)の一次系構造材料として、高温長時間側のクリープ破断強度および破断延性のすぐれた低C・中N型316鋼(316FR)が開発されている¹⁾。工業規模で製造した厚板について、そのクリープおよびクリープ疲労等の高温長時間特性が従来型の材料よりすぐれることが確認されている²⁻⁴⁾。本鋼は、固溶度の小さなCの低減によって粒界への炭化物の析出を抑制してクリープ破断延性を改善するとともに、固溶度の大きなNの添加により長時間側のクリープ破断強度を改善した鋼種である。そのC量は、現行のVOD等の真空精錬設備での限界に近い値0.01%にまで低減されている。しかしながら、316鋼の500~600°CにおけるCの固溶度は数ppmとされており⁵⁾、316FR鋼ではクリープ試験中にわずかながら一部の粒界に炭化物が析出する。これら粒界析出した炭化物はクリープ亀裂の生成・成長に影響を与える可能性がある。この点を明らかにするため、粒界に析出する炭化物の量および分布を変化させた試料を製造しクリープ破断特性と組織の関係を調査した。炭化物の量は、C量を316FR鋼(C=0.010%)を中心に変化させることにより、また、分布は、Cr偏析が炭化物の析出形態に影響すること

から⁶⁾、均質化熱処理によりCr濃度分布を変化させることによりそれぞれ調整した。

2. 供試材および実験方法

C量の影響を調査するための供試材は、100Kgの真空溶解炉により溶製し、熱間圧延により板厚20mmの鋼板とした後、1050°C-30min水冷処理により溶体化したものである。Table 1に示すように、これらの試料はN量を0.075%としC量を0.005%から0.022%に変化させたものである。

Crの偏析の影響に関する供試材は、工業規模で製造した板厚100mmの鋼板をCrの均質化のため1250°Cで48h加熱後、板厚20mmまで熱間圧延し、1050°Cで溶体化処理したものである(MDR)。比較材として、工業規模で製造した板厚24mm(MC)と40mm(ME)の鋼板を用いた。それらの化学成分をTable 2に、また、Crの偏析程度をCMA(Computer Aided Micro Analyzer)により板厚中心部の1mm(板厚方向)×0.1mm(圧延方向)の領域について画素サイズ2 μ mで分析した結果をFig. 1に示す。この図はCr濃度の平均組成からの変移量の頻度分布を表したもので、比較材(MC)に比べ均質化材(MDR)の偏析度が小さいことがわかる。

平成8年11月1日受付 平成9年3月7日受理 (Received on Nov. 1, 1996; Accepted on Mar. 7, 1997)

* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293)

* 2 (株)日鐵テクノリサーチ (Nippon Steel Techno Research Corp.)

* 3 三菱重工業(株)高砂研究所 (Takasago Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

* 4 三菱重工業(株)神戸造船所 (Kobe Shipyard & Machinery Works, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steels for studying the effects of C-content. (mass%)

| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | N |
|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|--------|
| 0.005 | 0.51 | 0.96 | 0.030 | 0.004 | 12.0 | 16.7 | 2.22 | 0.0759 |
| 0.010 | 0.50 | 0.95 | 0.028 | 0.004 | 11.9 | 16.4 | 2.17 | 0.0749 |
| 0.022 | 0.50 | 0.94 | 0.028 | 0.004 | 11.9 | 16.6 | 2.21 | 0.0752 |

Table 2. Chemical composition of steels for studying the effects of Cr-segregation. (mass%)

| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | N |
|----------------------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|--------|
| Homogenized M.(MDR) | 0.009 | 0.47 | 0.82 | 0.029 | 0.003 | 11.1 | 16.7 | 2.06 | 0.0695 |
| Reference M.(MC, ME) | 0.011 | 0.47 | 0.83 | 0.026 | 0.005 | 11.0 | 16.5 | 2.07 | 0.0681 |

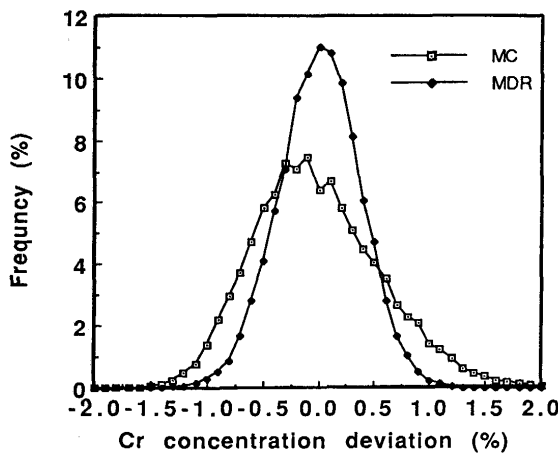


Fig. 1. Distribution of Cr-content deviating from the mean value.

これらの鋼板の板厚中心部から圧延方向に平行に試験片(平行部直径:6mm, GL:30mm)を採取し,定荷重型の試験機を用い550°Cおよび600°Cでクリープ破断特性を調査した。さらに,クリープ破断試験片について,光学顕微鏡による破壊形態の調査,薄膜と抽出レプリカ試料の透過電子顕微鏡による微細組織観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 C量の影響

3.1.1 クリープ破断特性

550°Cにおけるクリープ破断試験結果をFig. 2に示す。破断強度に及ぼすC量の影響は小さいが,長時間側では高C材の方がわずかに低めとなる。破断伸びはC量が0.022%から0.005%まで低下するにともない増加する。破断伸びのC量による変化幅は破断時間の増加とともに大きくなる。また,0.022%C材の破断伸びは破断時間の増加とともに減少するが,C量の低下にともないこの傾向は小さくなる。この0.005%C材の破断伸びは,工業規模で製造した316FR鋼板のクリープ破断データバンド²⁾の上限值よりも高い。

600°Cでのクリープ破断試験結果をFig. 3に示す。破断強

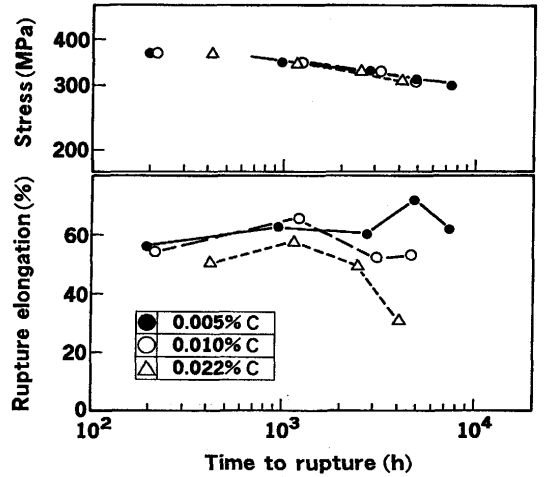


Fig. 2. Effects of carbon content on creep rupture properties at 550°C.

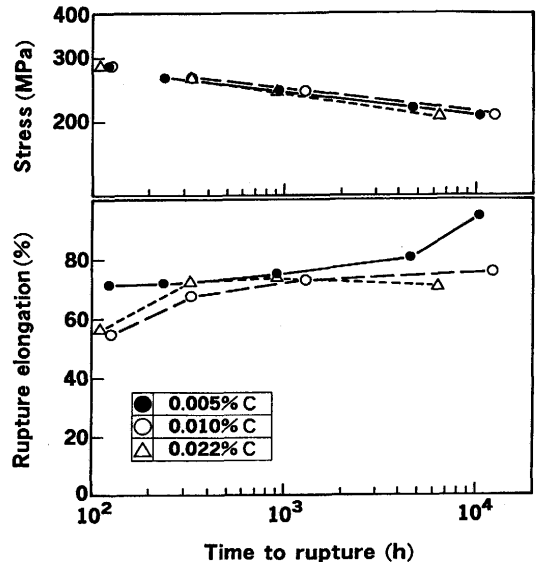


Fig. 3. Effects of carbon content on creep rupture properties at 600°C.

度については550°Cの場合と同様にC量の影響は小さいが,0.022%C材は長時間側でやや低めとなる。破断伸びはC量の低下とともに向上するが,その程度は550°Cの場合に比べ小さい。破断伸びのC量依存性は破断時間の増加にともない大きくなる。最もC量の低い0.005%C材では,長時間側で破断伸びが破断時間とともに増加する傾向が認められ,1万時間で90%を越える高い破断伸びとなる。

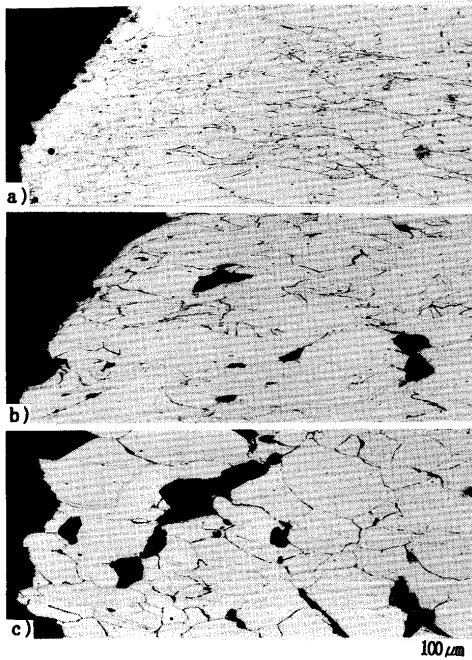
3.1.2 クリープ破断試験片の光学顕微鏡組織

550°Cクリープ破断試験片の平行部断面の光学顕微鏡組織をFig. 4に示す。0.005%C材は完全な粒内破壊であり,サブクラックも観察されない。これに対し,0.01%以上のC量では,粒界サブクラックが現れ,破断面にもわずかに粒界破壊が認められる。この粒界破壊傾向はC量の増加とともに顕著になり,0.022%C材では成長した粒界サブクラックも観察される。また,低C材ほど結晶粒が応力の負荷方向に伸張し,破断伸びが大きいこととの対応が観られる。なお,

600°Cにおいては、0.01%以上のC量において観察される粒界サブクラックは550°Cの場合に比べ小さく、また著しく少なかった。

3・1・3 クリープ破断試験片の透過電子顕微鏡組織

550°Cクリープ破断試験片の抽出レプリカによる電子顕微

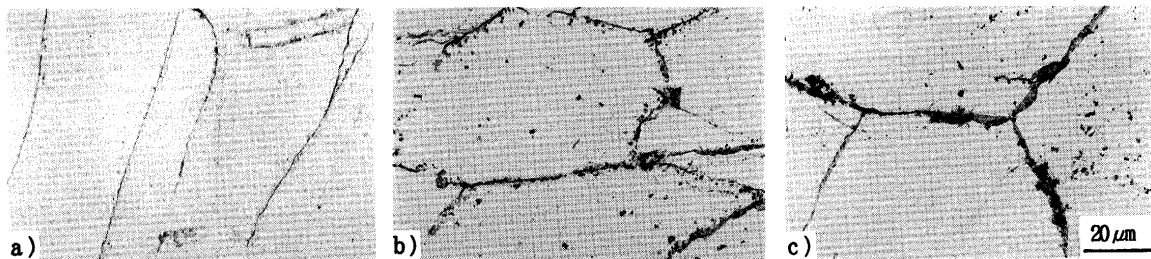


- a) 0.005% C (tr=4771h, El=71%)
 b) 0.010% C (tr=4740h, El=52%)
 c) 0.022% C (tr=4054h, El=31%)

Fig. 4. Optical microstructures of specimens ruptured at 550°C.

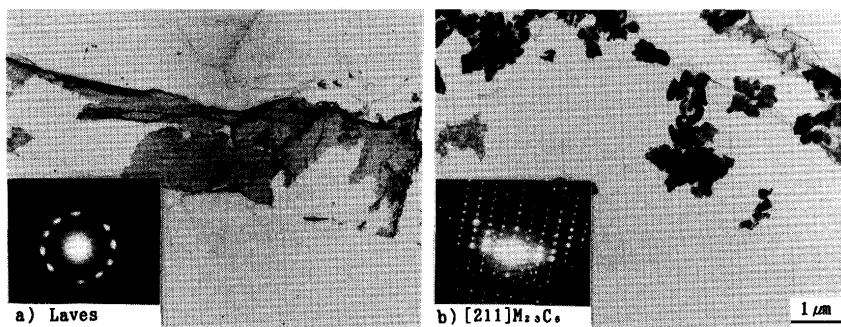
鏡組織をFig. 5に示す。これは低倍率の観察により粒界への析出物の分布状況を観たものである。0.005% C材では、粒界は主にフィルム状の析出物でおおわれており、粒状の析出物がわずかに観察される。0.010% C材では、析出物の主体はフィルム状のものであるが、粒状の析出物はやや多くなる。0.022% C材ではこの粒状析出物がさらに増加し、連続的な析出形態となる。これらの粒界析出物について抽出レプリカを用い電子回折およびEDSにより調査した結果をFig. 6に示す。0.005% C材に観察されるフィルム状の析出物は非常に微細なLaves相から構成されたものであり、0.010% C材の粒状析出物は主に $M_{23}C_6$ 型の炭化物である。この他に、量的には少ないが、金属間化合物G相が粒状析出物として確認された。なお、Laves相の析出形態はC量によって変化せず、0.022% C材においてもフィルム状に観察された。Fig. 7に示す薄膜の電子顕微鏡組織においても同様の粒界析出挙動が認められ、C量の増加とともに粒界への炭化物析出が顕著になる。いずれの試料においても、粒内にはほぼ一様な転位配列が観察され、下部組織へのC量の影響は認められない。0.010% C材には炭化物の近傍に微小な粒界移動が生じている。

Fig. 8に600°Cクリープ破断材について、薄膜の電子顕微鏡組織を示す。550°Cの場合と同様に、粒界への析出はLaves相が主体であるが、炭化物も観察され、その量はC量とともに増加する。粒界のLaves相は高温化にともない粗大化し、550°Cでのフィルム状から粒状に変化する。また、Laves相の析出は粒内にも認められ、その量は0.022% C材が試験時間が短いにもかかわらず、最も多い。550°Cの場合に比べ回



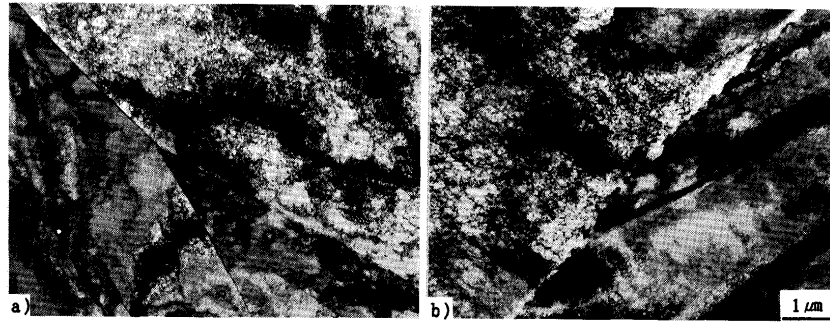
- a) 0.005% C (tr=4771h, El=71%) b) 0.010% C (tr=4740h, El=52%) c) 0.022% C (tr=4054h, El=31%)

Fig. 5. Extraction replica electron microstructures of specimens ruptured at 550°C.



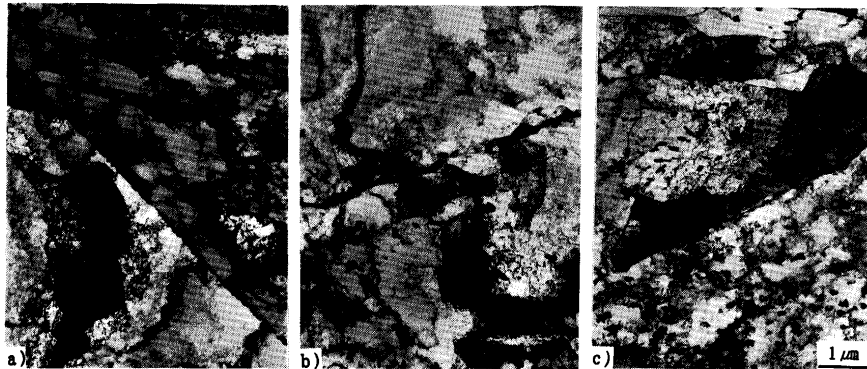
- a) 0.005% C (tr=4771h, El=71%) b) 0.010% C (tr=4740h, El=52%)

Fig. 6. Extraction replica electron microstructures of specimens ruptured at 550°C.



a) 0.005%C(tr=4771h, El=71%) b) 0.010%C(tr=4740h, El=52%)

Fig. 7. Thin foil electron microstructures of specimens ruptured at 550°C.



a) 0.005%C(tr=10366h, El=95%) b) 0.010%C(tr=12237h, El=75%) c) 0.022%C(tr=6342h, El=71%)

Fig. 8. Thin foil electron microstructures of specimens ruptured at 600°C.

復の進行した転位組織となり、サブグレインが発達している。さらに、部分的に粒界移動が観察される。

C量のクリープ中の組織への影響は粒界への炭化物の析出形態に最も顕著に現れ、C量の増加とともにその析出量が増すとともに、連続的な分布形態となる。このような連続的な析出部がクリープ亀裂の生成・成長に関係すると考えられることから、本論文では粒界上に5 μ m以上の長さで析出する場合を集中型、それ以下の長さのものを分散型と区別する。

3.1.4 考察

クリープ破断試験片の観察から、C量の増加とともに粒界破壊傾向が現れ、また、粒界への炭化物の析出量が増すことが明らかになった。これに対し、主要析出物であるLaves相は炭化物に比べ著しく微細であり、その形態のC量による変化は小さい。したがって、C量によるクリープ破断特性の変化は炭化物の析出と密接に関係していると考えられる。

今回の試験温度における316鋼のCの固溶度は数ppmであるため⁹⁾、いずれの試料においてもそのC量は過飽和域にあり、クリープ中にC量に応じた量の炭化物が粒界に析出する。粒界への炭化物の析出は550°C程度のクリープ中に粒界脆化を引き起こし、破断延性を低下させることが明らかにされている¹⁾。また、700°Cとやや高温であるが、炭化物による粒界キャビティの生成・成長も報告されている⁸⁾。このように炭化物は粒界脆化因子であるが、C量の最も低い0.005%

C材の場合は、粒界への炭化物の析出量はわずかであり、また、析出形態も分散型であるため、クリープ中に粒界脆化が引き起こされず、高い破断延性を示したと考えられる。0.010%以上のC量になると、一部の粒界に連続的な炭化物析出が生じるようになり、その領域はC量とともに増加する。このような集中型の析出は粒界脆化をもたらし、破断延性が低下すると考えられる。なお、長時間側で高C材のクリープ破断強度がやや低い原因としては、破断延性の低下があげられる。

このように極低C化し、粒界への炭化物の析出を抑制することにより粒界破壊を完全に防止できた。このことは、粒界に析出する微細なLaves相による粒界脆化が生じないことを意味し、粒界のLaves相によるクリープ破断延性の劣化がないことを示すものである。粒界析出物がクリープ中の亀裂の生成・成長に影響することはよく知られており¹¹⁾、その場合の影響因子として析出物とマトリックスの界面エネルギー、また応力集中の点からは析出物サイズがあげられている。今回観察された炭化物とLaves相の影響の違いの原因としても、両者とマトリックスとの界面エネルギーに差があること、あるいは炭化物の方がLaves相より粗大であるため応力集中度が大きいこと等が考えられる。

集中的に粒界に析出した炭化物は粒界を脆化させるが、炭化物は時間とともに凝集・粗大化すると考えられる。粗大化は応力集中度を高め脆化要因となる。一方、凝集によ

り生じた析出物の存在しない粒界の一部は移動することが観察されている。このような粒界移動はクリープ破断延性を向上させることが知られており¹²⁾、後者の比重が増すと考えられる長時間側においては炭化物による粒界脆化が緩和される可能性がある。

550°Cに比べ600°Cにおいては、炭化物の凝集・粗大化が早いため破断延性に及ぼすC量の影響が小さいことが示されており⁹⁾、今回の結果もその傾向に沿ったものである。一方、長時間側の破断強度がC量とともに低下する理由としては、粒内への炭化物析出がLaves相の析出を促進するため、固溶Mo量が減少することが示されている¹⁰⁾。0.022%C材の600°Cクリープ破断材の粒内にLaves相が確認されており、C量の増加による長時間側の破断強度低下は同様の機構によるものと考えられる。

3・2 Cr偏析の影響

3・2・1 クリープ破断特性

均質化材と比較材の550°Cクリープ破断試験結果をFig. 9に示す。クリープ破断伸びは均質化材の方が高く、かつ比較材に認められる破断時間の増加にもなう低下傾向もなく、破断延性は安定している。一方、クリープ破断強度は均質化材の方が短時間側でやや低めであるが、長時間側ではほとんど差がない。なお、600°Cのクリープ破断延性、破断強度については、均質化材と比較材の差は認められなかった。

3・2・2 クリープ破断試験片の光学顕微鏡組織

550°Cクリープ破断試験片の平行部断面の光学顕微鏡組織をFig.10に示す。均質化材(MDR)では、一部の粒界三重点にサブクラックが観察されるが、その量は少ない。また、結晶粒は応力方向に著しく伸張し、最終的な破壊は粒内型である。比較材(MC)では、粒界サブクラックの発生量は均質化材に比べ多い。また、最終的な破壊は粒内支配型ではあるが、一部に粒界破壊が認められる。なお、600°Cにおいては、均質化材および比較材はともに粒内型となり、破壊様式の相違は認められなかった。

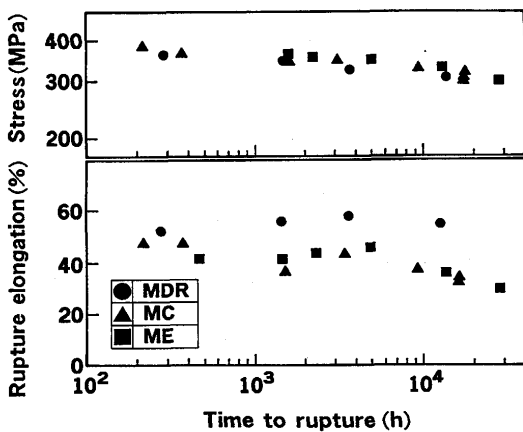
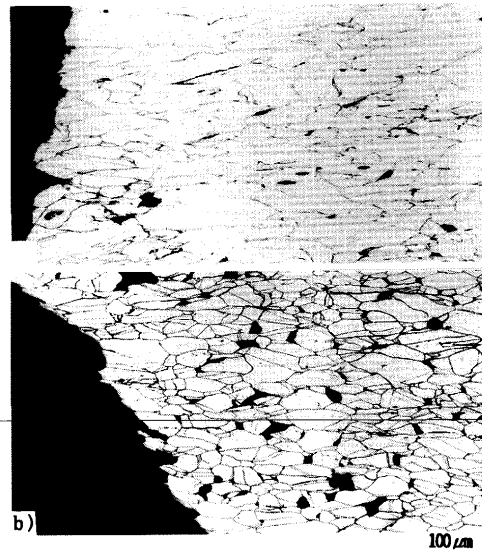


Fig. 9. Effects of Cr-segregation on creep rupture properties at 550°C.

3・2・3 クリープ破断試験片の透過電子顕微鏡組織

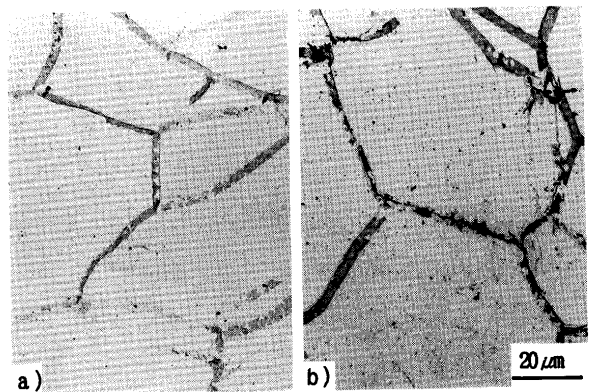
550°Cクリープ破断試験片の抽出レプリカによる電子顕微鏡組織をFig.11に示す。いずれの試料においても、粒界に主としてフィルム状の析出物が観察され、一部に粒状の析出物も認められるが、以下のような析出形態の相違が認められた。すなわち、均質化材においては、ほとんどの粒界はフィルム状の析出物でおおわれ、粒状の析出物はこれらフィルム状析出物の中に散在する。一方、比較材においては、粒状析出物が集中的に析出した粒界が観察される。

これらの析出物については、電子回折およびEDSによりフィルム状のものは非常に微細なLaves相、また、粒状の析出物は主にM₂₃C₆型の炭化物であることを確認した。Fig.12に示した薄膜においても同様の粒界析出挙動が認められ、均質化材に比べ、比較材においては粒界への集中的な炭化物析出が顕著になる。なお、炭化物のサイズに関しては均



a) MDR(tr=13464h, El=54%)
b) MC(tr=17237h, El=34%)

Fig. 10. Optical microstructures of specimens ruptured at 550°C.



a) MDR(tr=13464h, El=54%)
b) MC(tr=17237h, El=34%)

Fig. 11. Extraction replica electron microstructures of specimens ruptured at 550°C.

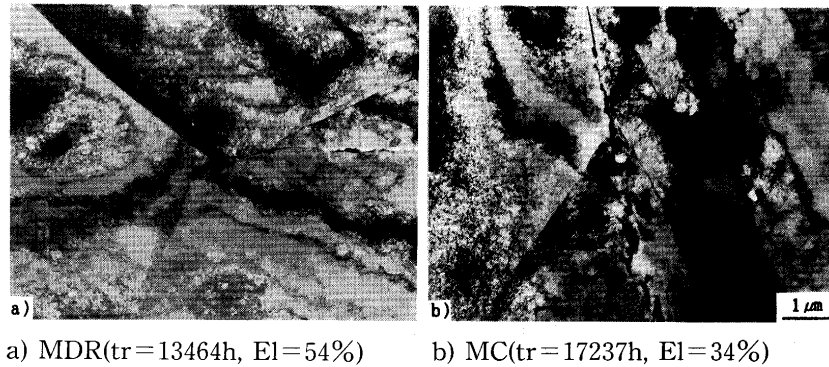


Fig. 12. Thin foil electron microstructures of specimens ruptured at 550°C.

質化材と比較材の間に差は認められない。また、いずれの試料においても、ほぼ様な転位配列であり下部組織への均質化の影響は認められない。

3.2.4 考察

一般に合金鋼においては、凝固時の偏析は均質化熱処理および熱間圧延工程により軽減されるが、完全に均質化するまでには至らず、製品にはある程度の成分偏析が存在する。オーステナイト系ステンレス鋼は、合金量が多く、またフェライト系に比べ拡散速度が小さいため、成分偏析傾向の強い材料である。316FR鋼は炭化物の析出を抑制するため低Cとした材料であるが、現行の0.01%Cは500~600°Cではなお過飽和域にある。このためクリープ等の高温保持中に粒界等に炭化物が析出する。しかしながら、過飽和度が小さいため全ての粒界に析出するには至らず、炭化物形成元素であるCrの濃厚偏析部の粒界に優先的に析出する⁹⁾。これに対し、均質度を高めた試料では、このような一部の粒界への集中的な炭化物析出が抑制され、分散型の析出形態となることが明らかにされている⁹⁾。

今回の均質化材と比較材の550°Cにおけるクリープ破断特性の相違は、このような炭化物の粒界への析出形態の差によるものと考えられる。すなわち、比較材に観察される一部の粒界への炭化物の集中型析出は粒界脆化を引き起こし、クリープ破断延性の低下原因となる。一方、均質化材では分散型の析出が支配的となるため、粒界クラックの生成・成長が比較材に比べ抑制され、高い破断延性が得られたものと考えられる。

C量が約0.05%と高い従来型の材料においては過飽和度が高いため炭化物の粒界析出形態へのCr偏析の影響は小さいと考えられる。今回の現象は極低C化することにより顕在化したものであり、化学成分の調整による特性向上効果を十分に発現させるためには熱処理等のプロセス技術の最適化も必要になる例といえる。

4. 結言

高速炉・構造用の低C・中N型316鋼(316FR)の現行のC量はわずかながら過飽和域にあり、クリープ中に一部の粒界

に炭化物が析出する。この炭化物がクリープ破断特性に影響することをC量とCr偏析度を変化させた試料の調査により明らかにし、クリープ破断特性をさらに改善させるための見通しを得た。

(1)C量を現行の0.010%から0.005%まで低減することにより、クリープ破断延性をさらに向上させることができる。一方、C量を0.022%まで高めると、破断延性は低下し、破断強度もやや低下する。破断延性のC量依存性は600°Cより550°Cの方が顕著である。C量の増加にともなうクリープ破断延性の低下は、クリープ中の粒界への炭化物析出量の増加にともなう粒界脆化傾向の増大が原因と考えられる。

(2)炭化物形成元素であるCrの偏析を均質化処理によって軽減することにより、550°Cのクリープ破断延性を向上させることができる。これによって、破断時間の増加にともなう破断延性の低下傾向もなくなる。これは、均質化処理によりクリープ中の粒界への炭化物の析出が集中型から分散型に変化するために、粒界クラックの生成・成長が抑制されるためと考えられる。

文 献

- 1) 中澤崇徳, 安保秀雄, 谷野 満, 小松 肇, 田下正宣, 西田 隆: 鉄と鋼, **75** (1989), 1346.
- 2) H.Kaguchi, H.Kaneko, T.Nakazawa, N.Fujita and H.Ueda: SMIRT 11 Transactions, Tokyo, Japan, Vol.E (1991), 131.
- 3) T.Nishida, H.Koto, S.Kawaguchi, K.Okada, T.Nakazawa and H.Abo: Proc. on "Fast Reactor and Related Fuel Cycles", Kyoto, Japan, Vol.4 (1991), 4.7-1.
- 4) T.Nakazawa, N.Fujita, H.Kaguchi, H.Kaneko and H.Ueda: Proc. on "Low Cycle Fatigue and Elasto-Plastic Behaviour of Materials -3", Berlin, FRG, (1992), 88.
- 5) M.Deighton: J.Iron Steel Inst., **208** (1970), 1012.
- 6) 木村英隆, 中澤崇徳, 吉田 健, 金子秀明, 高鍋清志: 材料とプロセス, **6** (1993), 716.
- 7) 中澤崇徳, 木村英隆, 藤田展弘, 小松 肇, 田下正宣, 金子秀明: 学振第123委員会研究報告, **33** (1992)3, 299.
- 8) 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 具瀬正次, 横井 信: 鉄と鋼, **71** (1985), 114.
- 9) 中澤崇徳, 安保秀雄, 小松 肇, 谷野 満: 鉄と鋼, **75** (1989), 2234.
- 10) 中澤崇徳, 木村英隆, 小松 肇, 高鍋清志, M.Schirra: 学振第123委員会研究報告, **34** (1993)3, 277.
- 11) 堀内 良, 大塚正久: 日本金属学会報, **22** (1983), 293.
- 12) C.W.Chen and E.S.Machlin: Trans. AIME, **218** (1960), 177.