

# CとN量の異なる316系ステンレス鋼の クリープ破断特性と組織の関係

中澤 崇徳\*・木村 英隆\*<sup>2</sup>・小松 肇\*<sup>3</sup>・古藤 広之\*<sup>4</sup>

Relationship between Creep Rupture Properties and Microstructures of Type 316  
Stainless Steels with Different Carbon and Nitrogen Contents

Takanori NAKAZAWA, Hidetaka KIMURA, Hajime KOMATSU, and Hiroyuki KOTO

**Synopsis :** It is quite important to understand the relationship between creep rupture properties and microstructures for estimating of long term creep behaviour of fast reactor structural materials. For this purpose, the microstructural changes of a newly developed low carbon medium nitrogen Type 316(316FR) stainless steel has been investigated comparing with medium carbon low nitrogen Type 316(SUS316) steel. Creep rupture tests were conducted at 550°C and 600°C up to 40000 h. The microstructures of specimens ruptured and also those aged were observed with electron microscope, and solute concentrations were assessed by analyzing extract residues of aged specimens. 316FR has higher rupture strength and ductility than those of SUS316 for long time creep. Laves phase precipitates mainly on the grain boundaries at 550 and 600°C and also in matrix after 10000 h creep at 600°C for 316FR. The Laves phase on the grain boundaries and in matrix does not decrease rupture ductility but that in matrix may result in loss of rupture strength due to solute molybdenum depletion. Solid solution hardening by nitrogen is effective for a long period of time, because of extremely small amount of nitrides. On the other hand, large amount of carbides precipitate on the grain boundaries and in matrix in SUS316. They cause loss of the rupture strength due to the decreasing in solute carbon content. Precipitation of carbides on the grain boundaries results in the decrease in ductility because of the grain boundary embrittlement.

**Key words:** stainless steel; creep strength; rupture ductility; grain boundary; precipitation; solid solution.

## 1. 緒言

高速炉(FBR)の一次系構造材料として低C・中N型316鋼(316FR)が開発されている<sup>1)</sup>。この鋼はFBRで要求されるクリープおよびクリープ疲労特性を確保するため、固溶度の小さなCに替えて固溶度の大きなNを利用した鋼種であり、これらの特性が従来鋼よりすぐれることが確認されている<sup>2,3)</sup>。著者らはこれまで、316FR鋼の550°Cにおけるクリープ破断材の組織観察および3000hまでの時効試験から、安定した破断延性は粒界への炭化物析出の抑制によること、そして長時間側の高い破断強度は固溶Nに基づくことを示した<sup>1)</sup>。さらに、316FR鋼の粒界にクリープ中に析出するLaves相は粒界を脆化させないことを、実験的に調整した極低C材の調査から、明らかにした<sup>4)</sup>。

FBRの構造材料には従来の高温機器に増して長時間にわたる高温域での材質の安定性が要求される。このため、より高温におけるクリープ破断試験ならびに長時間時効試験を行っている。このような温度加速試験により長時間特性を予測するためには特性と組織との関係を明らかにしておく必要がある<sup>5)</sup>、電子顕微鏡による微細組織観察に加え新

たに電解抽出残渣分析による析出挙動の定量評価も進めている。本研究は316FR鋼の特徴をさらに明確にするため、中C・低N型となる従来鋼(SUS316)を比較材として両鋼の特性の相違原因をこれまでの結果を含めた一連のデータに基づき明らかにしたものである。

## 2. 供試材および実験方法

供試材としてTable 1に示す化学成分の316FR鋼およびSUS316鋼それぞれ2ヒートを用いた。両鋼種とも60 ton電気炉-VOD工程で溶製-精錬後、分塊圧延-厚板圧延により鋼板とし、1050°C、30 minの溶体化処理を施したものである。これらの鋼板から圧延方向に平行に平行部直径：6 mm、標点間距離：30 mmのクリープおよび引張試験片を採取した。クリープ破断試験は定荷重型の試験機を用い、550°Cと600°Cで行った。また、550°Cから650°Cの温度範囲で10000 hまでの時効処理を行い、550°Cでの低速度引張試験および電解抽出残渣分析を実施した。電解抽出は10%マレイン酸2%テトラメチルアンモニウムクロライド溶液を使用した。クリープ破断試験片および時効材から薄

平成10年2月19日受付 平成10年5月15日受理 (Received on Feb. 19, 1998; Accepted on May 15, 1998)

- \* 群馬大学工学部 (Faculty of Technology, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho Kiryu 376-8515)
- \* 2 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)
- \* 3 (株) 日鐵テクノロジーサーチ (Nippon Steel Technoresearch Corp.)
- \* 4 三菱重工業 (株) 高砂研究所 (Takasago R&D Center, Mitsubishi Heavy Industries Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steels. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
316FR-1	0.011	0.47	0.83	0.026	0.005	11.0	16.5	2.07	0.068
316FR-2	0.009	0.47	0.82	0.029	0.003	11.1	16.7	2.06	0.070
SUS316-1	0.054	0.47	0.85	0.029	0.002	11.9	17.0	2.16	0.028
SUS316-2	0.062	0.46	0.82	0.027	0.005	11.8	16.9	2.17	0.023

膜と抽出レプリカを作製し、透過電子顕微鏡による観察を行った。析出物は電子回折およびEDS分析により同定した。

### 3. 試験結果

#### 3.1 クリープ破断試験結果

550°Cおよび600°Cにおけるクリープ破断試験結果をFig. 1に示す。両鋼の破断強度はいずれの温度においても短時間側では同程度であるが、破断時間の増加とともに応力の低下傾向は316FR鋼の方が小さいため長時間側では316FR鋼が高強度となる。600°Cにおいては、316FR鋼では30000h以上、SUS316鋼では20000h以上で破断時間の増加とともに応力の低下量がわずかながら大きくなる傾向がそれぞれ認められる。

316FR鋼の破断伸びはいずれの温度においてもSUS316鋼より高く、そして破断時間による変化が小さい。両鋼とも600°Cに比べ550°Cの破断伸びは低く、とくにSUS316鋼は550°Cの1000h破断近傍で低い値を示す。しかしSUS316鋼の破断伸びは破断時間の増加とともに回復するため長時間側では両鋼の差はなくなる。316FR鋼の破断伸びは破断時間の増加とともにわずかに低下するが、600°Cにおいては最長の破断時間となる40000hでは破断伸びの回復傾向が現れる。

クリープ破断試験片の平行部の縦断面を光学顕微鏡で観察し、破壊様式を調査した。316FR鋼においては一部の粒界三重重点にクラックが観察されたが、最終破壊は粒内支配型であった。一方、SUS316鋼の550°Cの1000h近傍の破断試験片では粒界破壊が支配的であったが、その他の条件では粒内支配型の破壊であった。このように破断伸びと破壊様式には相関があり、破断伸びの低い試験片には粒界破壊が多く観察された。

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. 2に示す。316FR鋼の9293h破断材ではほぼ全ての粒界に非常に微細なLaves相が一見フィルム状に析出するが、この相は破断時間17346hにおいてもフィルム状に観察される。なお、一部の粒界には粒状の $M_{23}C_6$ 型の炭化物と金属間化合物G相が認められた。この他に $Cr_2N$ が粒界に析出するが、その析出頻度は極めて小さかった。SUS316鋼では粒界および粒内に粒状の $M_{23}C_6$ 型の炭化物が多量に析出し、破断時間の増加とともに粗大化する。

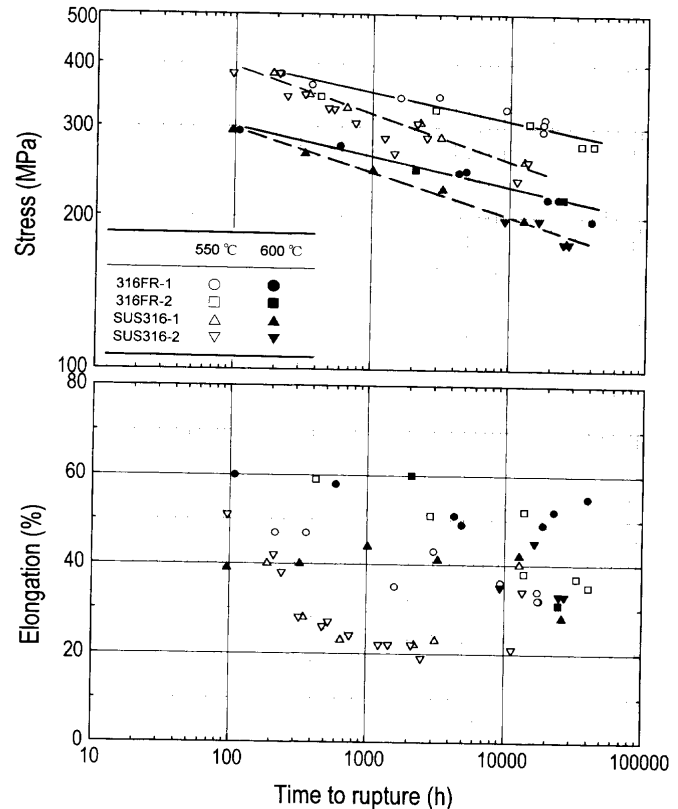


Fig. 1. Creep rupture properties of 316FR and SUS316 steels at 550°C and 600°C.

る。また、12732h破断材の粒界には炭化物の他に、G相およびLaves相が観察された。

長時間破断材の薄膜組織をFig. 3に示す。両鋼種とも転位はほぼ一様に分布しており、粒内にはSUS316鋼にのみ粒状の炭化物が析出する。いずれの鋼種においても粒界炭化物の凝集・粗大化とともに生じた析出物の消失した粒界部に移動現象が観察される。

600°Cの短時間破断材の抽出レプリカ組織をFig. 4に示す。析出物は316FR鋼では粒界のみに観察されるが、SUS316鋼においては粒内にも認められる。316FR鋼の粒界は主にフィルム状のLaves相により占められている。この他に、一部に粒状の炭化物とG相が、また極めてわずかながら $Cr_2N$ も検出された。SUS316鋼では粒状の炭化物が粒界に多量に析出し、また粒内にも粒界炭化物よりは微細な炭化物が観察される。なお、SUS316鋼の長時間破断材にはLaves相が析出していた。316FR鋼においては600°Cの39451hクリープ破断材に短時間側で観察された析出物に加え、Fig. 5に示すように粒内に棒状のLaves相お

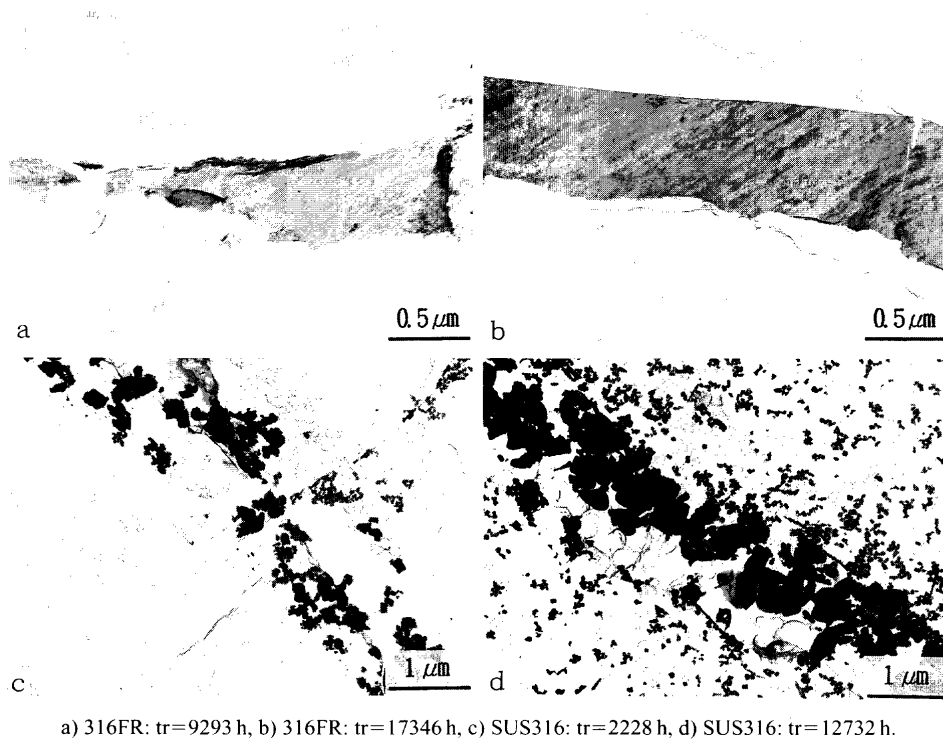


Fig. 2. Extraction replica electron micrographs of creep ruptured specimens at 550°C.

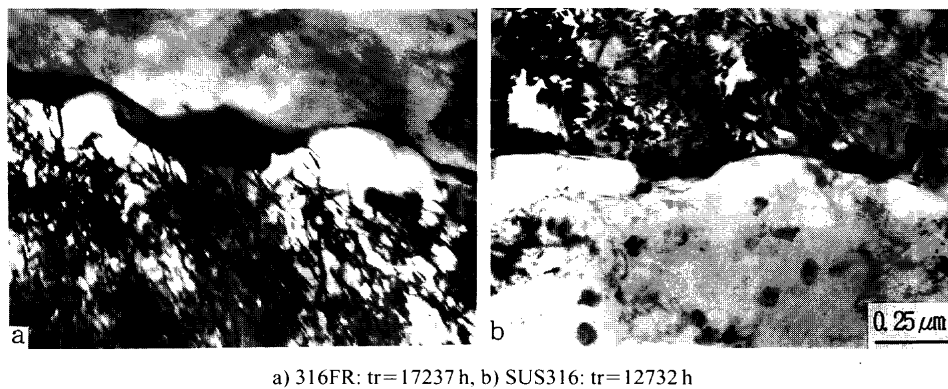


Fig. 3. Thin foil electron micrographs of creep ruptured specimens at 550°C.

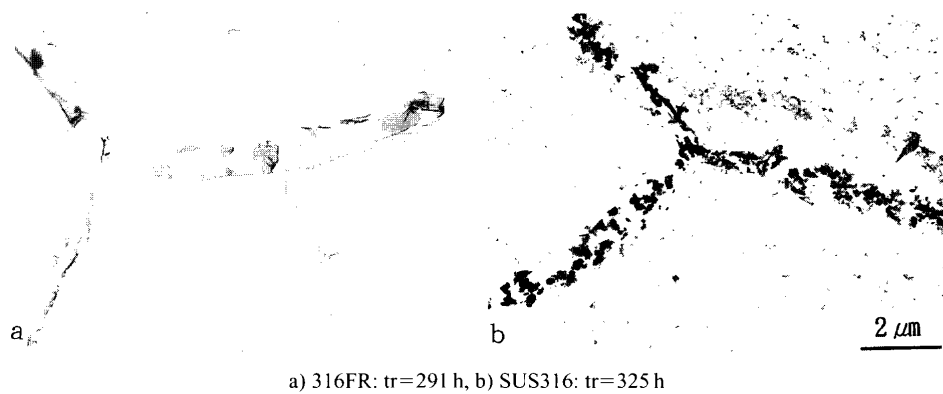


Fig. 4. Extraction replica electron micrographs of creep ruptured specimens at 600°C.

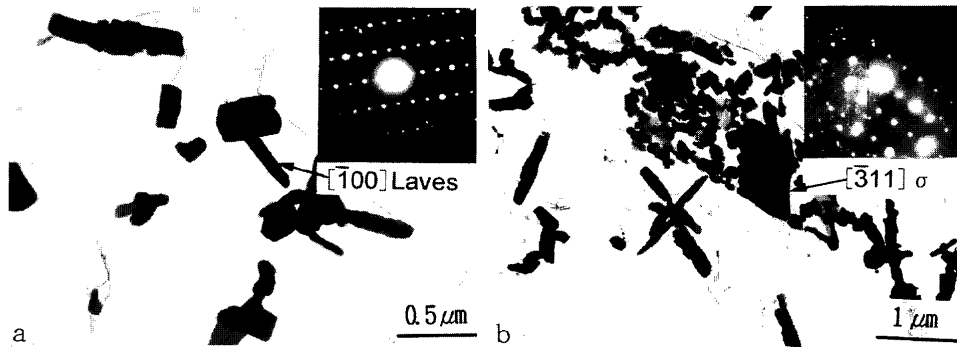
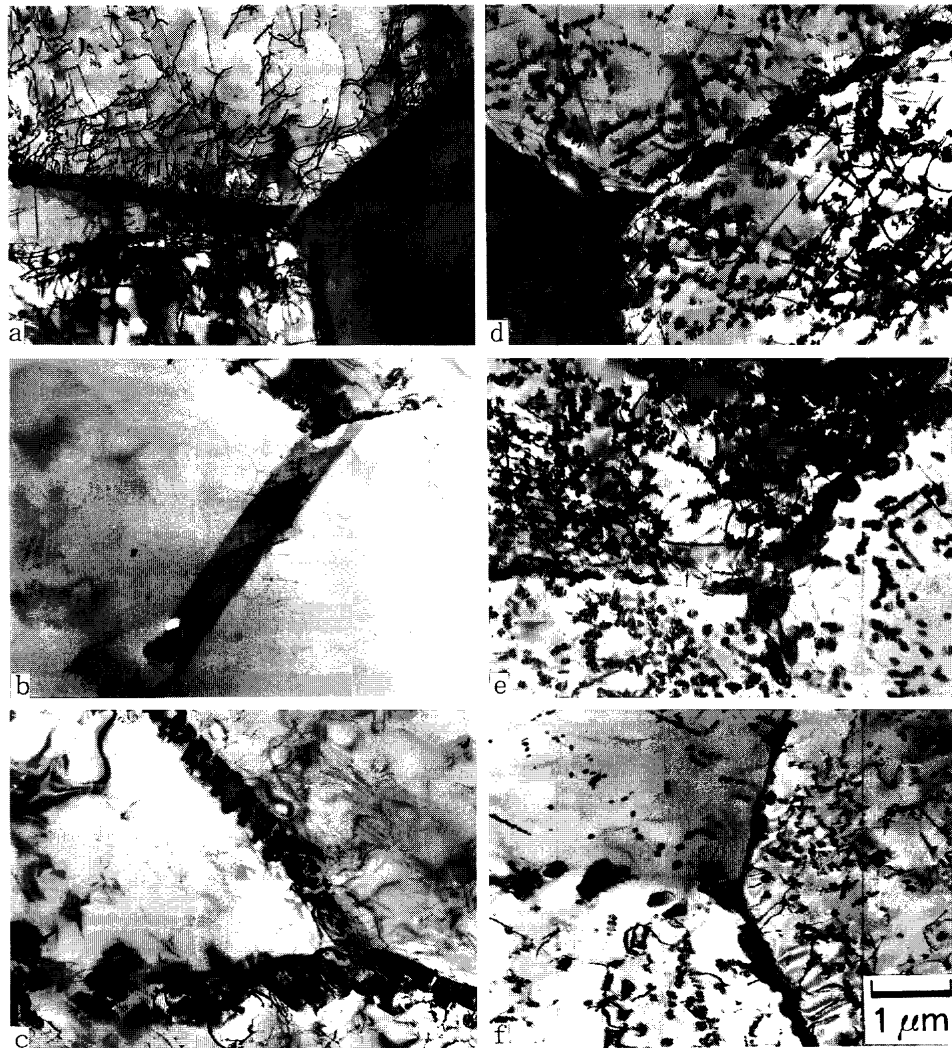


Fig. 5. Analysis of the precipitates of creep ruptured 316FR steel at 600°C for 39451 h.



a) 316FR: 550°C, b) 316FR: 600°C, c) 316FR: 650°C, d) SUS316: 550°C, e) SUS316: 600°C, f) SUS316: 650°C

Fig. 6. Thin foil electron micrographs of specimens aged for 10000 h.

よび粒界の一部に粗大なσ相が認められる。

### 3・2 時効材の特性

10000 h時効材の薄膜・電子顕微鏡組織をFig. 6に示す。316FR鋼の主な析出物は粒界上のLaves相であるが、550°Cおよび600°Cでは微細なためフィルム状に観察される。このLaves相は650°Cでは粗大化し粒状となる。粒内への析出は550°Cでは生じないが、600°Cでは0.1 μm以下の粒状

のLaves相、そして650°Cでは粗大な棒状のLaves相が部分的に析出していた。いずれの温度においても、一部の粒界に炭化物およびG相が観察された。これに対しSUS316鋼では、すべての温度において粒界および粒内に粒状の炭化物が密度高く析出し、温度の上昇とともに凝集・粗大化する。またLaves相も観察されるが、550°Cと600°Cでは粒界析出のみであり、650°Cでは粒内にも析出する。

Table 2. Precipitates of aged specimens.

Temp (°C)	time (h)	316FR-1			SUS316-1		
		Laves	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	G**	Laves	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	G**
550	3000	GB	GB	GB	—	GB+M	—
	10000	GB	GB	GB	GB	GB+M	—
600	1000	GB	GB	GB	—	GB+M	GB
	3000	GB	GB	GB	—	GB+M	GB
	10000	GB+M	GB	GB	GB	GB+M	GB
650	1000	GB	GB	GB	—	GB+M	GB
	10000	GB+M	GB	GB	GB+M	GB+M	GB

\* Precipitation Site--- GB: Grain Boundary, M: Matrix  
 \*\*G: Intermetallic Compound G-Phase

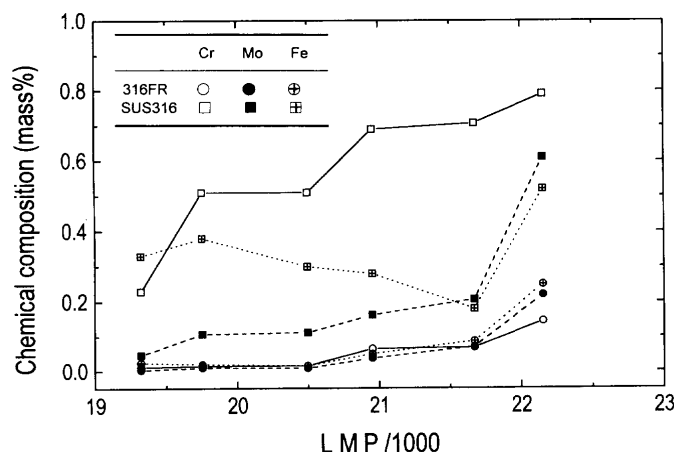


Fig. 7. Effect of aging on chemical composition of extraction residues.  
 (LMP: Larson Miller Parameter, C=20)

抽出レプリカ試料による析出物の同定結果を Table 2 に示す。316FR 鋼ではすべての時効条件で Laves 相、炭化物および G 相の粒界析出が生じ、さらに 600°C および 650°C の 10000 h 時効材では粒内にも Laves 相が析出する。SUS316 鋼では炭化物の粒界および粒内析出がすべての時効条件で観察され、Laves 相と G 相は高温、長時間側で認められる。

時効材の電解抽出残渣の Cr, Mo, Fe の分析結果を Fig. 7 に示す。対象材は 550°C, 600°C および 650°C で 3000 h および 10000 h 時効したもので、時効条件を定数を 20 としたラーソンミラー指数(LMP)で表示した。LMP の増加、すなわち時効の進行とともに各元素の含有量は増加するが、SUS316 鋼の方が 316FR 鋼より多い。SUS316 鋼の残渣中には Cr が時効初期を除き最も多く、時効の進行とともにほぼ一様に増加する。Fe 量は時効初期に最も高い値を示すが、時効とともに緩やかに減少した後、最大の LMP となる 650°C-10000 h 時効材では急増する。Mo 量は時効とともに増加するが、LMP=21 程度までは Fe 量より少ない。しかし、Mo は時効後期では Fe と同様に増加傾向が顕著であり、650°C-10000 h 時効においては Fe 量よりも多くなる。析出物は時効初期では炭化物が主体であるが、時効後期では Laves 相が析出しており、残渣分析結果はこのような析

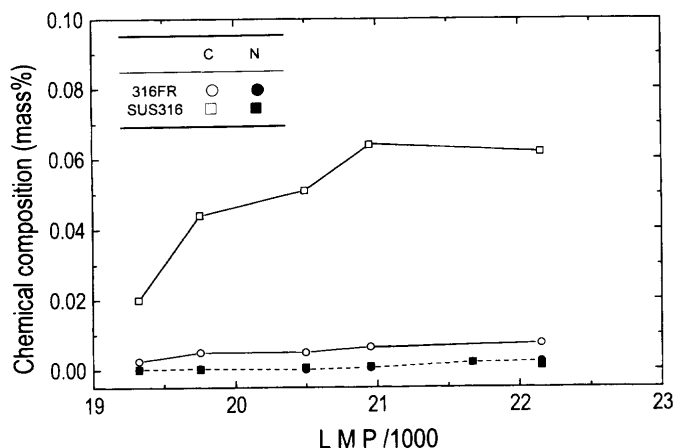


Fig. 8. Effect of aging on chemical composition of extraction residues.

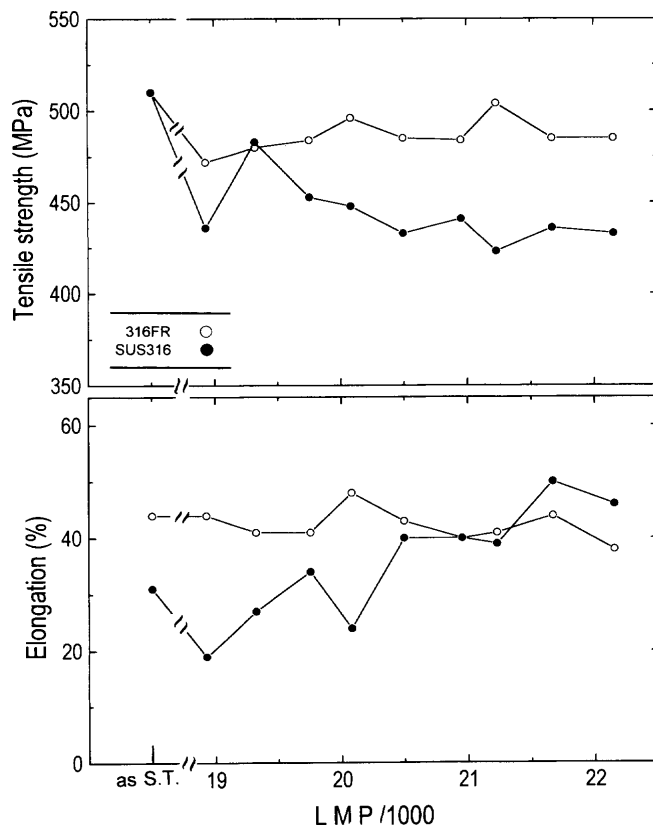


Fig. 9. Effect of aging on ultimate tensile strength and rupture elongation.

出挙動を反映したものとなっている。一方、316FR 鋼においては時効にともなう各元素の増加傾向は LMP=22 程度までは小さいが、この値を超えると増加傾向が強くなる。Fig. 8 に残渣中の C と N 量について同様に示す。いずれの鋼種においても残渣中の N 量はわずかであるが、C 量は時効とともに増加し、とくに SUS316 鋼では急増し LMP=21 近傍で飽和する。316FR 鋼で検出される C 量はわずかではあるが、時効とともに増加する。

時効材を 550°C で歪速度  $5.56 \times 10^{-7}$ /s の条件で低速引張試験(SSRT)した結果を既報<sup>1)</sup>のデータと併せて Fig. 9 に

示す。316FR鋼の引張強度は溶体化材に比べ時効材の方がやや低い、時効条件による変化は小さい。また、溶体化材および時効材の破断伸びはともに約40%の値を示し、時効の影響は小さい。これに対し、SUS316鋼の引張強度は、粒界破壊により早期破断した550°C-1000h時効材を除き、時効とともに低下しLMP=21以上の時効ではほぼ飽和する。一方、破断伸びは時効初期には低下するが、後期では回復する。破壊様式は316FR鋼では全て粒内型であったが、SUS316鋼は破断延性の低い時効初期の粒界型から延性の回復した時効後期の粒内型に変化した。

#### 4. 考察

本研究ではクリープ破断特性を既報<sup>1)</sup>の550°Cに加え600°Cについて、また550°Cではさらに長時間側まで調査した。さらに時効特性はより長時間となる10000hまで評価した。このように拡大された条件範囲においても両鋼の特性傾向は基本的には既報の結果と同じであった。すなわち、両鋼の破断強度は短時間側では同じであるが、長時間側では316FR鋼の方が高強度となる。また、時効材のSSRT試験における強度・延性は316FR鋼の方が時効に対し安定である。

クリープあるいは時効による組織変化は、SUS316鋼の方が顕著に起こることを報告した<sup>1)</sup>。今回は電子顕微鏡による組織観察に加え電解抽出残渣分析による定量的な評価も実施した。SUS316鋼は固溶度の小さなC<sup>6)</sup>を多く含むため炭化物の析出量が多く、また高温・長時間側ではLaves相の析出も生じる。SUS316鋼に関する今回の結果をこれまでの研究<sup>7,8)</sup>と比較すると、炭化物とLaves相についてはほぼ一致しているが、G相の報告はない。これはG相とM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型の炭化物の結晶構造が似通っているため、識別されなかったためと考えられる。低C・中N型の316FR鋼はNの固溶度が大きい<sup>9)</sup>ため炭・窒化物の析出が少なく、また粒界に析出するLaves相は極めて微細で成長が遅いため析出量としては少量にとどまる。Fig. 7に示した316FR鋼の650°C-10000h時効材から抽出した残渣のFe, Cr, Mo量の急増現象はLaves相の粒内析出に対応するが、その量はSUS316鋼よりも少ない。

時効材の残渣分析結果から求めた主要強化元素であるC, N, Moの固溶量とSSRTにおける引張強度の関係をFig. 10に示す。時効による強度変化および析出の顕著なSUS316鋼においては、引張強度と固溶(C+N)との相関性は固溶Moとの関係よりも良く、時効による強度低下は固溶(C+N)量の減少に対応している。一方、316FR鋼は時効による固溶元素の減少量および引張強度の低下幅が小さいため相関関係は明確でない。両鋼のデータは固溶(C+N)と引張強度の関係図においてほぼ同じ傾向線上に在ることから、高温長時間時効後の両鋼のSSRT強度の相違は固溶

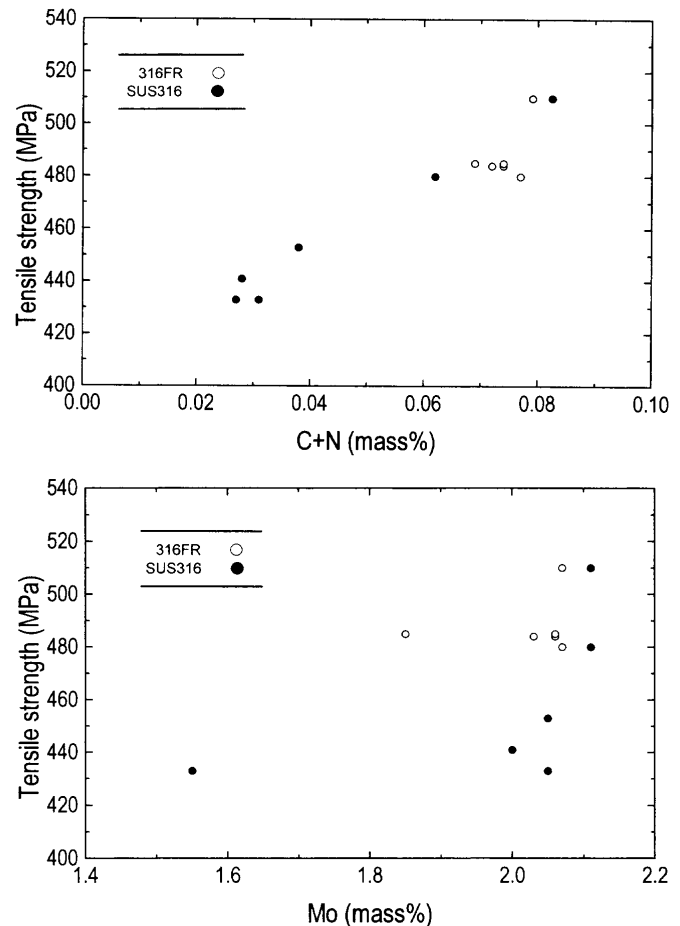


Fig. 10. Relationship between ultimate tensile strength and solute contents.

(C+N)量の違いによるものと推定される。SSRTのひずみ速度はクリープ領域にあると考えられるので、この結果は両鋼の長時間側のクリープ破断強度の相違が固溶(C+N)量の違いによることを示唆すると考えられる。SUS316鋼の強化元素であるCはクリープ中に転位上に析出することによりクリープ強化をもたらすとされている<sup>10,11)</sup>。しかし、これらの炭化物は時間とともに粗大化するため析出強化作用は減少し破断強度は低下する。これに対し、316FR鋼では窒化物の析出がわずかであるため、固溶Nによる強化作用は長時間側まで有効である。316FR鋼の主要析出物であるLaves相はその析出が粒界にとどまっている間は析出量が少ないため、Moの固溶強化作用は確保される。しかし、粒内に析出すると固溶Mo量の減少が大となるため強度が低下する可能性が生じる。600°C長時間側でのクリープ破断強度の低下はこのためと考えられる。

SUS316鋼のクリープ破断延性は粒界への析出物に依存することが報告されている<sup>12,13)</sup>。525°Cおよび625°Cにおける破断延性は、粒界上の析出物の大きさ( $p$ )と間隔( $\lambda$ )の比 $p/\lambda$ と相関することが示されている<sup>12)</sup>。Fig. 2に示したSUS316鋼の粒界析出物は2228h破断材より12732h破断材の方が粗大で粒子間隔は減少しているため、 $p/\lambda$ は12732h破断材の方が大きくなる。2228h破断材より12732h破断

材の破断延性が高いことから、本研究においても同様の傾向となり、破断延性は粒界に析出した炭化物の大きさと析出間隔に依存すると考えられる。一方、粒内に析出した炭化物は凝集・粗大化するため長時間側あるいは高温側ではその析出強化作用が減少し粒内強度が低下する。このため相対的に粒界強度が高くなり、破断延性が向上することが考えられる。また、長時間側あるいは高温側で生じる粒界移動は破断延性の向上作用があり<sup>14)</sup>、これによる破断延性の向上の可能性もある。

316FR鋼は550°Cでは粒界に非常に微細なLaves相が析出するが、その成長速度は極めて遅く粒界脆化を引き起こさないものと推定した<sup>1)</sup>。そして、極低C系316FR鋼の調査から粒界Laves相はクリープ脆化を生じないことを確認した<sup>4)</sup>。このLaves相は600°Cでは550°Cより粗大化し、たとえば600°C-39451h破断材のLaves相のサイズはSUS316鋼の550°C-2228h破断材の炭化物と同程度となる。しかし、両者の破断伸びには316FRの55%に対しSUS316では22%と大きな相違がある。また、316FR鋼では時効処理により粒界Laves相を粗大化させても破断延性は低下しない。このことはクリープ中の粒界脆化は析出物のサイズよりも種類の影響が大きいことを示唆する。たとえば、析出物とマトリックスの結合力<sup>15)</sup>等が粒界亀裂の発生および伝播に影響していることが考えられる。

## 5. 結言

FBRの構造用として開発した低C・中N型の316FR鋼および従来鋼種である中C・低N型のSUS316鋼について、40000hまでのクリープ破断特性および10000hまでの時効特性と微細組織の関係を調査した。

1) 316FR鋼は550°Cおよび600°Cの長時間側でSUS316鋼よりクリープ破断強度が高い。316FR鋼の破断延性はSUS316鋼より高く、そして破断時間による変化が小さい。

2) 316FR鋼のクリープ中の主な析出物は粒界上のLaves相であり、一部の粒界に炭化物とG相が析出する。

Cr<sub>2</sub>Nとσ相も粒界に析出するが、析出量はさらに少ない。また、600°Cの長時間側でLaves相の粒内析出が生じる。一方、SUS316鋼では炭化物が粒界および粒内に多量に析出し、高温・長時間側ではLaves相の析出が顕著になる。両鋼種とも長時間側で粒界移動が観察される。

3) SUS316鋼の高温低速度引張強度および延性は時効により低下するが、316FR鋼の特性変化は小さい。時効材の強度はマトリックスの固溶(C+N)量に相関することから、SUS316鋼の時効による強度低下は炭化物析出にともなう固溶C量の減少によると考えられる。

4) 316FR鋼の粒界に析出するLaves相は破断延性を低下させないが、600°Cの長時間側で粒内析出するLaves相は強度を低下させる可能性がある。Cr<sub>2</sub>Nの析出がわずかであるためNの固溶強化作用は長時間側まで有効である。

5) SUS316鋼の粒界に析出する炭化物は破断延性を低下させ、また炭化物の析出にともなう固溶C量の減少は長時間側の強度を低下させると考えられる。

## 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) T.Nishida, M.Ueta, M.Sukekawa, H.Hirayama and Y.Asada: ASME PVP, **262** (1993), 75.
- 3) M.Ueta, T.Nishida, H.Koto, M.Sukekawa and K.Taguchi: ASME PVP, Vol. B, Book No.H0976B, (1995), 423.
- 4) 中澤崇徳, 藤田展弘, 木村英隆, 小松 肇, 古藤広之, 加口仁: 鉄と鋼, **83** (1997), 317.
- 5) 八木晃一, 阿部富士雄: 研究報告(Vol. 38, No.3), 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, (1997), 197.
- 6) M. Deighton: J.Iron Steel Inst., **208** (1970), 1012.
- 7) B.Weiss and R.Stickler: Metall. Mater. Trans., **3** (1972), 851.
- 8) J.K.Lai: Mater. Sci. Eng., **58** (1983), 195.
- 9) 菊地 實, 田中良平: 鉄と鋼, **61** (1975), 2892.
- 10) Y.Garofalo, F.V.Gemmingen and W.F.Domis: Trans. ASM, **54** (1961), 430.
- 11) J.A.Mazza and G. Willoughby: J.Iron Steel Inst., **204** (1966), 718.
- 12) D.G.Morris and D.R.Harries: Met. Sci., **12** (1978), 532.
- 13) 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 横井 信: 鉄と鋼, **71** (1985), 114.
- 14) C.W.Chen and E.S.Machlin: Trans. AIME, **218** (1960), 177.
- 15) 丸山公一編著: 高温強度の材料科学, 内田老鶴圃, 東京, (1997), 159.