

2相ステンレス鋳鋼の相分離による引張特性の変化

三浦 孝之*・桑野 壽*²・菊地 賢司*³

Tensile Property Changes Due to Phase Decomposition in Duplex Cast Stainless Steel

Takayuki MIURA, Hisashi KUWANO and Kenji KIKUCHI

Synopsis : Duplex stainless steels are subject to embrittlement due to the phase decomposition of ferrite to form Fe-rich phase and Cr-rich phases during thermal aging about 300°C. The decomposition fraction of ferrite and the volume fraction (f_{α}) of Cr-rich phase were measured by Mössbauer spectroscopy as a function of aging time at 350°C. The result of f_{α} was consistent with a result obtained by TEM for the specimen aged for 10016 h. The phase decomposition was accompanied by the increase in hardness of ferrite and 0.2% proof stress, contrary to the decrease in fracture elongation. The origin of the strength change can be fully explained by a model proposed by Williams for $f_{\alpha} < 12\%$, but partly for $f_{\alpha} > 12\%$. Initiation of crack was observed near the ferrite boundary adjacent to arrested slip bands in the deformed austenite by the in-situ observation under tensile test. The crack nucleation is discussed on the basis of the Stroh's model.

Key words: Mössbauer spectroscopy; duplex stainless steel; phase decomposition; mechanical property.

1. 緒言

2相ステンレス鋼はフェライトとオーステナイトの2つの相を有し、フェライトの存在が溶接性と耐力力腐食割れ性を向上させる。なかでも鋳造2相ステンレス鋼は複雑な形状をとる構造用材に適していることから、原子力発電装置における冷却系のポンプやバルブなどに用いられる。しかし、この材料は300°C付近での長時間使用によって脆化する。これは475°C脆性で知られる経年劣化であり¹⁻³⁾、原子力発電プラントの安全性の確保と経済的な交換時期を知るうえで劣化挙動を知る必要がある。この経年劣化の原因がフェライトの2相分離であることがメスbauer分光法⁴⁻⁷⁾やアトムプローブ法⁸⁻¹⁰⁾により解明されつつある。メスbauer分光法はフェライトの内部磁場の変化をとおして相分離挙動を知るのに有効である。我々はこれまでにその方法を用いて350°C~450°Cで加速時効させた2相ステンレス鋳鋼のフェライトの相分離を調べた¹¹⁾。その結果によると、フェライトの相分離は時効の初期と後期の2段階に分かれ、その初期段階においてスピノーダル分解によるCr濃度の振幅増加が起こる。450°Cにおいて、相分離の後期段階で生成するFe-rich相とCr-rich相のCr濃度はそれぞれ10.6at%Cr、85at%Cr⁴⁾である。前者はFe-Cr-Ni 3元系状態図の計算結果とよく一致した。平均内部磁場の変化をフェライトの分解率に換算し、分解率の時効温度依存性からPWRの実機温度付近(320°C)での相分離速度を予測した。

本研究では、相分離で生成するCr-rich相の体積分率を

メスbauer分光法で推定するとともに、それと引張特性との関係を調べることを目的とした。さらに、その場観察しながら引張試験を行うことで、時効により脆化した2相ステンレス鋳鋼の破壊の起点を特定することを目的とした。

2. 実験方法

試料はフェライト相量が約25%のCF3M 2相ステンレス鋳鋼である。Table 1に平均組成とオーステナイトおよびフェライトの化学組成を示す。受理材(AC)から硬度測定用の小塊試料とFig. 1に示した微小引張試験片を作成して350°Cの電気炉中で時効した。小塊は最長30000 h、引張試

Table 1. Chemical composition of duplex stainless steel and phases. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
CF3M	0.018	1.19	0.69	0.017	0.004	9.98	19.89	2.42	0.025
Ferrite	—	1.24	0.47	—	—	5.48	24.0	3.73	—
Austenite	—	1.09	0.55	—	—	9.11	19.4	2.47	—

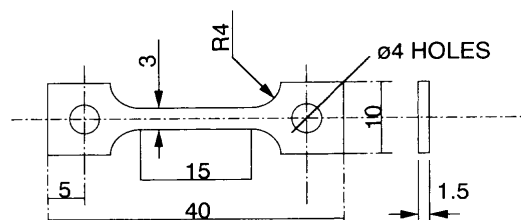


Fig. 1. Schematic diagrams of flat tensile samples (all dimensions are given in millimeters).

平成12年10月10日受付 平成12年11月13日受理 (Received on Oct. 10, 2000; Accepted on Nov. 13, 2000)

* 室蘭工業大学大学院生 (Graduate Student, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050-8585)

*² 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology)

*³ 日本原子力研究所 (Japan Atomic Energy Institute)

試験片は最長10016hまで熱時効した。各時効試料をメスbauer効果測定、硬度測定、引張試験に供した。メスbauer効果測定のドップラー速度軸の検量には純鉄を用いた。硬度測定はビッカース硬度試験機を用いて室温で荷重50gfを15s間保持して行い、12点の測定値のうち最大値と最小値を除いた残り10点の平均値を取った。引張試験においては室温で単軸引張とその場観察試験を行った。単軸引張ではクロスヘッド速度を1.0mm/s、その場観察では荷重速度を約10kgf/minの条件で行った。各試験前に表面の酸化被膜を十分除去するため、機械研磨と電解研磨を行った。電解研磨液として過塩素酸と無水酢酸を1:4に混合した溶液を用いた。

3. 実験結果

3.1 2相分離平衡相のCr濃度

Fig. 2はメスbauer効果測定によるフェライトの平均内部磁場($\langle H \rangle$)の時効時間依存性である。Fe-Cr-Ni系において $\langle H \rangle$ とCr濃度(X_{Cr})との間に(1)式の比例関係があるので¹²⁾、 $\langle H \rangle$ はフェライトマトリックスの平均Cr濃度変化を示す。

$$\langle H \rangle = 33.5 - 0.36X_{Cr} \dots \dots \dots (1)$$

Fe-Cr-Ni 3元状態図の計算結果によると、350°CでのFe-rich相の組成 $X_{\alpha} = 6.7$ at% Crで、(1)式によるとこれに相当する内部磁場(H_e)=31.1Tである。実験試料のフェライトにはMoが3.7mass% (2.2at%)含有されているので、Moの $\langle H \rangle$ に対する影響を-0.38 T/at% Moとして補正すると $\langle H_e \rangle = 30.3$ Tとなる¹¹⁾。この値を図に点線で示した。 $\langle H \rangle$ は時効時間とともに $\langle H_e \rangle$ に向かって増加するので、フェライトの相分離が起こると結論される。

Fig. 3は未時効材(AC)と30kh時効材のメスbauerスペクトルの常磁性成分を拡大したものである。未時効材のメスbauerスペクトルは、強磁性であるフェライトの強磁性スペクトルと常磁性であるオーステナイトの常磁性スペクトルから構成されており、後者のピーク位置であるアイソマーシフト $\delta = -0.097$ mm/sである。一方、時効材のスペクトルの常磁性成分は吸収量(=23%)と半値幅(0.468mm/s)が未時効材の値(22%, 0.449mm/s)より増加している。この時効材のスペクトルにはフェライトとオーステナイトの他に、新たな相による常磁性成分ピークが存在するものと仮定して解析した。その結果、新相のピークの $\delta = -0.116$ mm/sが得られた。 δ のCr濃度依存性¹³⁾から、この値をCr濃度に対応させると約87at% Crで、前報の結果と一致する⁴⁾。

3.2 Cr-rich相の体積分率

Fig. 4はフェライトの相分離の進行度を示す分解率($y_{(H)}$)の時効時間変化で、(2)式で求めた。

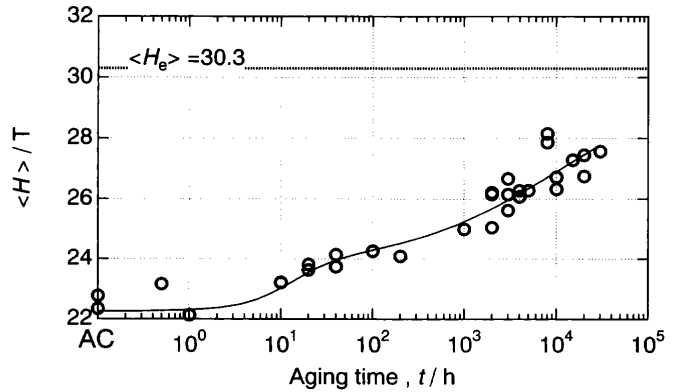


Fig. 2. Mean hyper fine magnetic field as a function of aging time at 350°C.

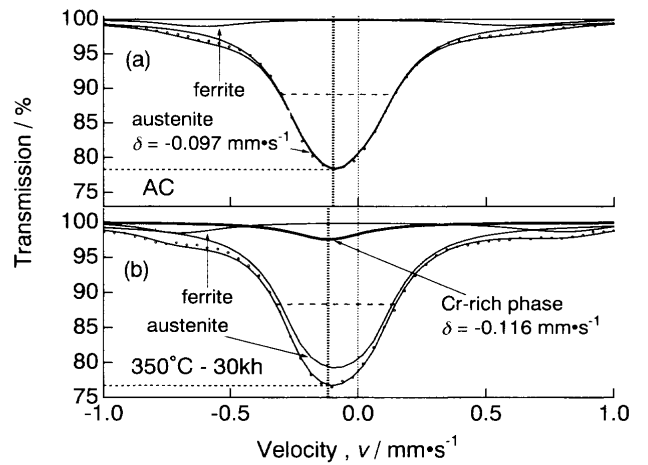


Fig. 3. Mössbauer spectra decomposed into component peaks around the center of velocity axis. (a) As cast, (b) aged for 30 kh.

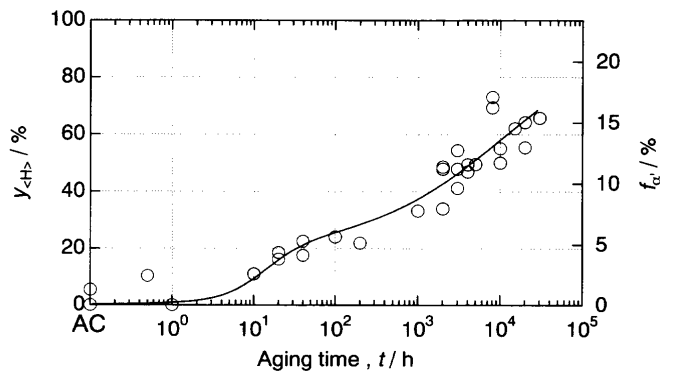


Fig. 4. Decomposition fraction (left) and volume fraction of Cr-rich phase (right) as a function of aging time at 350°C.

$$y_{(H)} = \frac{\langle H_t \rangle - \langle H_0 \rangle}{\langle H_e \rangle - \langle H_0 \rangle} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 $\langle H_0 \rangle$ 、 $\langle H_t \rangle$ 、 $\langle H_e \rangle$ はそれぞれ未時効、 t 時間時効後、相分離終了後の $\langle H \rangle$ である。 $y_{(H)}$ の時効時間変化は200hまでの初期段階とその後の後期段階とに分かれる。初期段階では t とともに徐々に $y_{(H)}$ が増加した後、約20%で停滞する。その後の後期段階では $\log t$ に対して直線的に

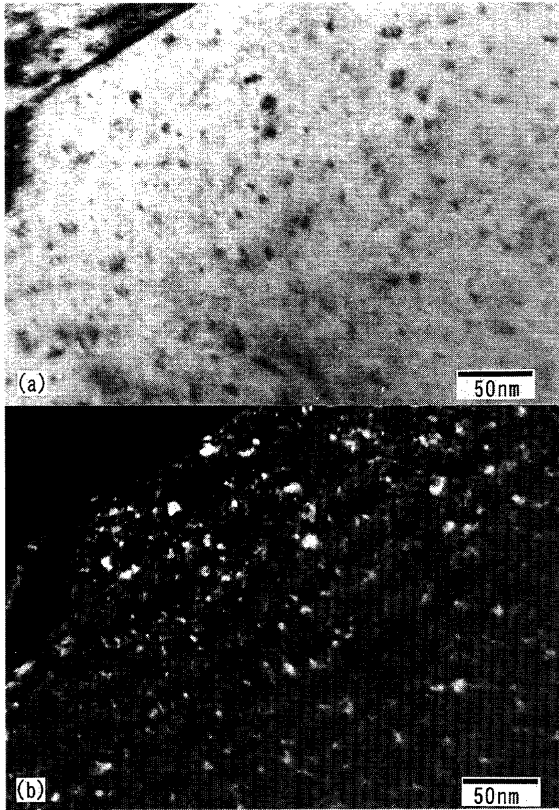


Fig. 5. Bright (a) and dark (b) images of the precipitate in the ferrite matrix aged at 350°C for 10016 h.

増加し、30 khにおいて約70%に到達している。

また、Cr-rich相の体積分率($f_{\alpha'}$)は、(1)式としてこの原理から(3)式を用いて求めることができる。

$$f_{\alpha'} = \frac{X_0 - X_f}{X_{\alpha'} - X_{\alpha}} \times 100 = \frac{X_0 - X_{\alpha}}{X_{\alpha'} - X_{\alpha}} y_{(H)} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 X_0 は未時効材の平均Cr濃度で25.5 at% Cr、 X_{α} はCr-rich相のCr濃度で87 at% Cr、 $X_{\alpha'}$ はFe-rich相のCr濃度で6.7 at% Crである¹¹⁾。 $f_{\alpha'}$ は30 kh時効では約15%まで増加している。

3.3 透過電子顕微鏡観察

Fig. 5は10016h時効材におけるフェライトの透過電子顕微鏡像である。明視野像(a)においてフェライトマトリックスに見られる黒い粒子が全面析出しており、それらはBCCの(001)スポットによる暗視野像(b)で反転している。この粒子の平均半径(r)は約3 nm、平均析出距離(l)は23±10 nmであった。この析出物の体積分率(f_p)は(4)式で表すことができる¹⁴⁾。

$$f_p = \frac{4r}{3l + 4r} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

r と l に前述の値を代入すると、 $f_p=14.8\%$ となり、 $f_{\alpha'}$ は13%とほぼ一致する。したがって、フェライトマトリックスに見られる析出物はCr-rich相であると推定できる。

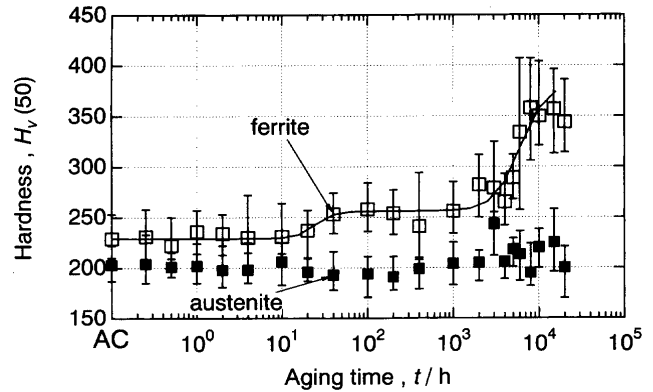


Fig. 6. Vickers hardness of ferrite and austenite as a function of aging time at 350°C.

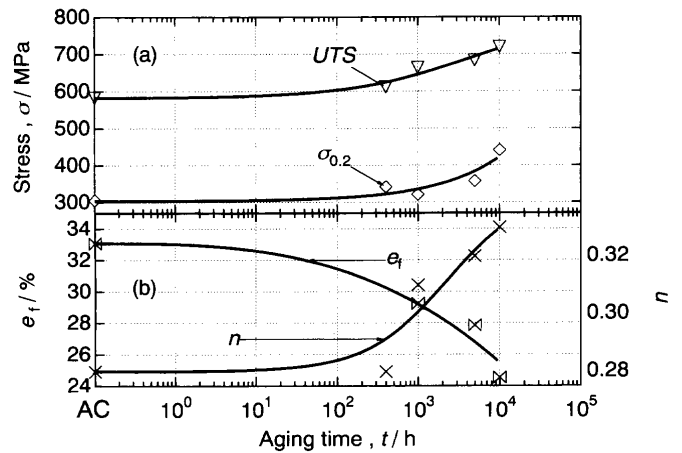


Fig. 7. (a) 0.2% proof stress ($\sigma_{0.2}$) and ultimate tensile strength (UTS), (b) fracture elongation (e_f) and hardening exponent (n) as a function of aging time.

3.4 引張特性と硬度変化

Fig. 6はフェライトとオーステナイト硬度の時効時間変化である。オーステナイト硬度に変化はないが、フェライト硬度は時効時間とともに増加し、その増加の仕方が2段階に分かれている。最初の段階は時効開始から1 kh時効までの初期段階で、未時効のフェライト硬度($H_v \approx 230$)から $H_v \approx 260$ へ少し増加した。2段階目は1 kh以後で、1段階目より増加量が大きく、9 kh以上のフェライト硬度は $H_v \approx 360$ で飽和する。Fig. 7(a)は応力-ひずみ曲線から得られた0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)と引張強度(UTS)の時効時間変化である。 $\sigma_{0.2}$ と UTS は400 h時効付近から増加し始め、 $\sigma_{0.2}$ は10016 h時効では未時効材より約130 MPa、 UTS は約150 MPa増加した。Fig. 7(b)は加工硬化指数(n)と破断伸び(e_f)の時効時間変化である。 n は1 kh時効付近から増加し始め、10016 h時効の n は未時効材の値よりも0.05増加した。 e_f は時効時間と共に減少し10016 h時効の e_f は未時効材の33%から24%へと約10%減少した。

3.5 その場観察

引張変形を行いながら表面を観察すると、応力が約689 MPaのときフェライトに引張方向に垂直なすべり帯が

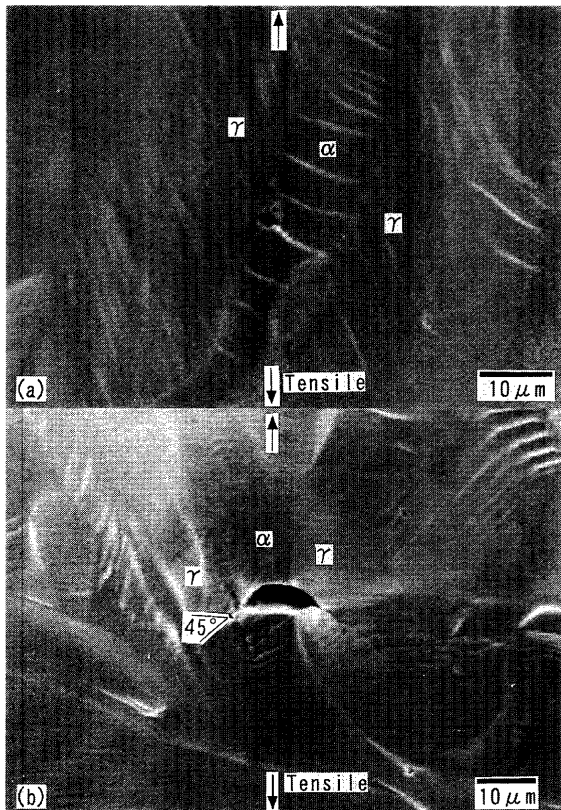


Fig. 8. The surface structure with a crack and slip bands observed by in-situ SEM; (a) aged for 5004 h (at tensile stress of 721 MPa), (b) aged for 10016 h (after fracture).

現れた。一方、オーステナイトには引張方向と45°方向にすべり帯が見られ、その間隔はフェライトよりも非常に密であった。応力が約775 MPaのときフェライトのすべり帯の数は増加し、オーステナイトではすべり帯の交差が起こった。また、フェライトのすべり帯とオーステナイトのすべり帯はフェライト-オーステナイト界面でつながっていた。Fig. 8(a)は5004h時効材において応力が721 MPaの時の表面のSEM写真である。フェライト内に現れたすべり帯のところから約1μmの長さのクラックが発生している。(b)は10016h時効材を引張破断後の表面のSEM写真で、フェライトが引張軸に垂直方向に割れ、それがオーステナイトへ伝播している。このクラックとすべり帯の角度は約45°である。すべり帯のすべり面を{110}と仮定すると、このクラックはBCCのへき開面{100}に沿っている。

Fig. 9は破断面近傍の光学顕微鏡写真である。フェライトは2-3のすべり系ですべりを起こしている。すべり線の交差角度は約30°, 60°, 90°, 73°であるので、すべり面は{110}と{112}面であり、上の仮定は妥当である。

3・6 時効硬化の機構

引張特性の時効時間変化は400h時効付近から顕著になる。オーステナイトの硬度に変化がないので、引張特性の変化の原因はフェライトにある。降伏応力に複合則が成り立つと仮定すると、フェライトの降伏応力(σ_α)は(5)式か

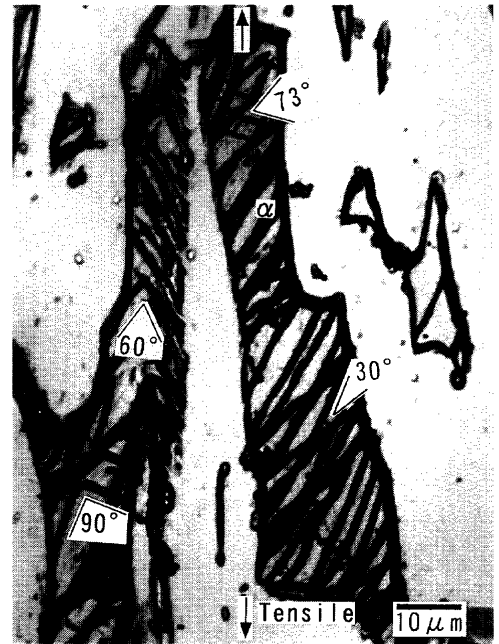


Fig. 9. The deformation structure of ferrite aged for 10016 h observed by optical microscope.

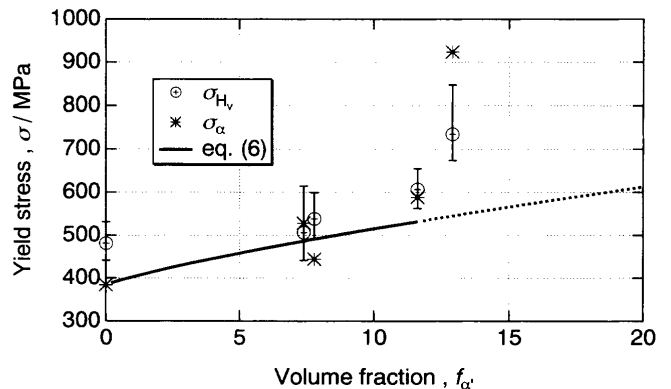


Fig. 10. Yield stress of ferrite as a function of volume fraction of Cr-rich phase.

ら求める。

$$\sigma_{exp} = \sigma_\alpha \cdot V_\alpha + \sigma_\gamma \cdot V_\gamma \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 σ_{exp} は実測された試料全体の降伏応力、 σ_γ はオーステナイトの降伏応力で、 $\sigma_\gamma = 279 \text{ MPa}^{15)}$ とする。 V_α と V_γ はそれぞれ各相の相量比で $V_\alpha = 0.25$ 、 $V_\gamma = 0.75$ である。(5)式で求めた σ_α をFig.10に示す。また、Fe-Cr合金の硬度と降伏応力との間に $\sigma_y = 2.1H_v$ の関係が成り立ち¹⁶⁾、この関係から求まるフェライトの降伏応力を σ_H とする。Fig.10において σ_H は σ_α と良い一致を示すので、(5)式の適用は妥当である。WilliamsはFe-Cr合金に析出した粒子とすべり面上を運動する刃状転位との相互作用による強化モデルを提唱した¹⁷⁾。モデルによると、降伏応力の増加量 $\Delta\sigma_y$ と析出物の体積分率 f との間には次式の関係がある。

$$\Delta\sigma_y = \frac{2E\epsilon f}{\pi(1-\nu)} \left(1 - \frac{1}{3} \ln f \right) \dots \dots \dots (6)$$

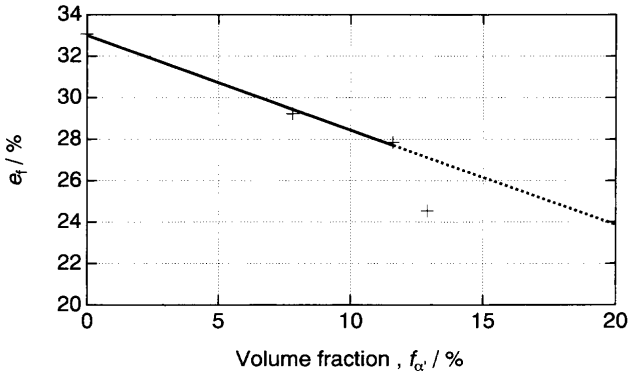


Fig. 11. Fracture elongation as a function of volume fraction of Cr-rich phase.

ここで、 E はヤング率で200 GPa、 ϵ はフェライトマトリックスと析出相との間の格子パラメーターのひずみで0.408%¹⁷⁾、 ν はポアソン比で0.30である。この式から求まる $\Delta\sigma_y$ に未時効材のフェライトの降伏応力(=387 MPa)を加えることで、時効材の降伏応力を求めることができる。Fig.10の実線はWilliamsのモデルによる計算結果で、 $f_\alpha \leq 12\%$ (5004 h時効)で σ_α および σ_{H_c} とほぼ一致する。 $f_\alpha = 13\%$ (10016 h時効)での実測値はWilliamsの理論値より大きくなる。Fig.11は破断伸びを f_α に対して整理したものである。破断伸びは $f_\alpha \leq 12\%$ (5004 h時効)ではほぼ直線的に減少するが、 $f_\alpha = 13\%$ (10016 h時効)では直線から下にずれている。

4. 考察

フェライト-オーステナイト界面のフェライト側のすべり帯と隣接する部分にクラックがあらわれたことから、時効硬化したフェライトが破断伸びの減少に大きく影響すると考えられる。Marrowらは475°Cで時効したフェライト系ステンレス鋼の引張試験において、脆性破壊はすべり帯が止まるところで起こる¹⁸⁾と結論付けているので本研究結果と一致する。10016 h時効の破断面には擬へき開面が見られたことから、BCC構造のフェライトがへき開破壊したと思われる。Marrowらはフェライト系ステンレス鋼の時効によるへき開破壊について、Strohのへき開破壊モデルを適用して考察した。このモデルでは、フェライトのすべりが止まる粒界に転位が集積することにより、隣接する結晶粒にクラックの核が生成し、その核がへき開の起点になる。しかし、本研究の2相ステンレス鋼の場合は、フェライトはオーステナイトと隣接するので、オーステナイトのすべり面上の転位が粒界に集積し、その応力集中によりフェライトがへき開破壊したものと考えられる。クラック核生成の応力 σ_s は(7)式で与えられる。

$$\sigma_s = \frac{G}{\pi(1-\nu)} \sqrt{\frac{3.67}{L} b} \dots\dots\dots(7)$$

ここで、 G はオーステナイトの剛性率で75 GPa、 b はバーガス距離で0.308 nmである¹⁹⁾。 L は転位堆積長さで粒径の1/4の値で与えられ、 ν はポアソン比で0.30である。オーステナイトの平均幅は約23 μm であったので $L=6 \mu\text{m}$ である。これらの値を代入すると $\sigma_s=468 \text{ MPa}$ となる。へき開に要する応力 σ_f は(8)式で与えられる。

$$\sigma_f = \sigma_i + \sigma_s \dots\dots\dots(8)$$

ここで、 σ_i は摩擦応力である。フェライト系ステンレス鋼の降伏応力はホールペッチの関係から(9)式が成り立つ。

$$\sigma_y = \sigma_i + \frac{2k_y}{\sqrt{d}} \dots\dots\dots(9)$$

ここで、 σ_y はフェライトの降伏応力で5004 h時効のとき588 MPa、 d はフェライトの平均幅で14 μm 、 k_y は定数で0.25 MPa $\text{m}^{1/2}$ である¹⁸⁾。(9)式から求まる σ_i は454 MPaとなり、前述の σ_s と(8)式から得られる σ_f は5004 h時効では922 MPaであった。その場観察においてフェライトにクラックが確認された引張応力 $\sigma=721 \text{ MPa}$ である。この応力を、オーステナイトの引張強度を558 MPa¹⁵⁾として(5)式よりフェライトの負荷応力に換算すると1149 MPaとなり、 σ_f と同程度の大きさであり、実験結果を説明できる。

Williamsの理論に基づく計算値は時効時間が5004 h ($f_\alpha < 12\%$)までは降伏強度の実験値と良く一致するが、それ以上の時効時間では実験値の半分程度にしかならない。この理論には生成したCr-rich相の高い降伏強度が考慮に入られていない。Marcinkowskiら¹⁶⁾によると、Fe-Cr合金の時効による降伏応力の増加はCr-rich相固有の高い転位運動に対する摩擦力に起因する。彼らはFe-rich相とCr-rich相に分離したフェライトの摩擦力 σ^f を次式で仮定した。

$$\sigma^f = \sigma_{\text{Fe}}^f + (\sigma_{\text{Cr}}^f - \sigma_{\text{Fe}}^f) f_\alpha \dots\dots\dots(10)$$

ここで、 σ_{Fe}^f 、 σ_{Cr}^f はそれぞれFe-rich相およびCr-rich相の摩擦力で、溶体化処理されたFe-Cr合金のビッカース硬さを上述した降伏応力との関係式で換算して、それぞれ186 MPaおよび706 MPaと推定した。これらの値を用いると、 $f_\alpha = 13\%$ のとき $\sigma^f = 254 \text{ MPa}$ となるので、(10)式はFig.10の実線と実測値の差(=350 MPa)を大体説明できる。 σ^f が実験値より小さいのは、本来Fe-Cr-Ni-Mo 4元系のビッカース硬さを使用すべきであるが、実測値がないためにFe-Cr系のデータを代用したことによるものである。

5. 結論

CF3M 2相ステンレス鋼の熱時効によるフェライトの相分離と引張特性の変化を調査して以下の結論を得た。

(1) メスバウアー効果測定と電子顕微鏡観察によりフェライトの相分離, およびそれにもなうCr-rich相の生成を確認した。二つの方法で測定されたCr-rich相の体積分率は一致した。

(2) 時効にもなう降伏応力とビッカース硬さの増加をCr-rich相の体積分率で整理して, 体積分率が12%以下の相分離においてはWilliamsの提案した強化機構が実験結果をよく説明できることを確認した。

(3) 引張変形下でその場観察することにより, フェライト内にすべり帯, その粒界近傍にクラックが発生することを確認し, 隣接するオーステナイトのすべりによる応力集中が原因と解釈した。フェライトのすべり帯の交差角を解析して, すべりは{110}と{112}, 破壊は{100}に沿って起こると解釈した。

(4) 時効によるフェライトの降伏応力と加工硬化率の増加および硬いCr-rich相の体積分率の増加がフェライトの塑性変形能を低下させ, 破断伸びの減少を招くと解釈した。

文 献

- 1) A.Trautwein and W.Gysel: *ASTM STP*, **756** (1982), 165.
- 2) P.H.Pumphery and K.N.Akhurst: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), 211.
- 3) X.C.Jiang, T.Yoshimura and Y.Ishikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **56** (1992), 1037.
- 4) K.Ito, H.Kuwano, T.Yoshimura and Y.Ishikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 1113.
- 5) T.DeNys and D.M.Gielen: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 1423.
- 6) H.D.Solomon and L.M.Levinson: *Acta Metall.*, **26** (1978), 429.
- 7) D.Chandra and L.H.Schwartz: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 511.
- 8) T.Yoshimura, Y.Ishikawa and K.Enomoto: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **57** (1993), 17.
- 9) P.Auger, F.Danoix, A.Menand, S.Bonnet, J.Bourgoin and M.Guttman: *Mater. Sci. Technol.*, **6** (1990), 301.
- 10) T.Yoshimura and Y.Ishikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **56** (1992), 873.
- 11) T.Miura, H.Kuwano, K.Ito and Y.Ishikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **63** (1999), 1503.
- 12) K.Ito, T.Yamaguchi and H.Kuwano: *J. Jpn. Inst. Met.*, **59** (1995), 237.
- 13) H.Kuwano, Y.Ishikawa, T.Yoshimura and Y.Hamaguchi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 141.
- 14) 砂田久吉: 演習・材料強度学入門, 大河出版, 東京, (1990), 163.
- 15) K.Machida, M.Kikuchi and H.Miyamoto: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **53** (1987), 1362.
- 16) M.J.Marcinkowski, R.M.Fisher and A.Sizimac: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **230** (1964), 676.
- 17) R.O.Williams: *Acta Metall.*, **5** (1957), 385.
- 18) T.J.Marrow: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **19** (1996), 919.
- 19) L.Iturgoyen and M.Anglada: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **20** (1997), 645.