

低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の 高温特性に及ぼす Si, Mo, N の影響

中澤 崇徳*・伊達 新吾*²・天藤 雅之*³・山崎 政義*⁴

Effects of Silicon, Molybdenum, and Nitrogen on Elevated Temperature Properties of
Low Carbon Austenitic Stainless Steels

Takanori NAKAZAWA, Shingo DATE, Masayuki TENDO and Masayoshi YAMAZAKI

Synopsis : To improve the high temperature mechanical properties of low carbon medium nitrogen type 316 stainless steels (316FR) the effect of Si addition on high temperature properties was investigated in relation to Mo and N which are the strengthening elements of 316FR. Tensile and creep rupture tests at 550°C and aging tests at 550, 600, and 650°C were conducted. The microstructures of ruptured specimens and aged ones were examined with an electron microscope and extracted residues analysis. The addition of 3 mass% Si, 2% Mo, and 0.08% N increased both tensile strength and elongation. Creep rupture strength was slightly increased by the addition of Si with or without Mo and N, while the addition of Mo or N remarkably increased rupture strength. Although rupture elongation increased by the addition of Si to a base alloy and a Mo containing one, it did not change with Si in case of a Mo and N containing alloy. The addition of Si to base alloy caused precipitation of G phase on grain boundaries, while in case of a Mo containing alloys Si remarkably accelerated precipitation of G phase on grain boundaries and Laves phase in matrix.

Key words: austenitic stainless steel; silicon; molybdenum; nitrogen; creep rupture; microstructure.

1. 緒言

高速増殖炉は耐熱応力設計となるため構造材料には耐クリープ疲労性が要求される。クリープ疲労寿命はクリープ破断延性と相関することから¹⁾、クリープ破断延性のすぐれた鋼種として、固溶度の小さなCに替えて固溶度の大きなNを利用した低C・中N型316鋼(316FR)が開発されている²⁾。この鋼のクリープ疲労特性が従来鋼よりすぐれ^{3,4)}、その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、クリープ中に粒界析出するLaves相は粒界を脆化させないことが確認されている⁵⁾。この鋼はクリープ破断延性の低下因子を排除することにより開発されたものであり、さらに破断延性を向上させるためには新たな合金元素の添加などの手段が必要となる。

著者の一人は高N系オーステナイト鋼においてSiによるクリープ破断延性の向上作用を報告⁶⁾している。また、Siは積層欠陥エネルギーを低下させる作用がある⁷⁾ことから、積層欠陥エネルギーの低下によるクリープ抵抗の向上も期待できる。本研究はSiによるクリープ破断特性の向上の可能性について検討したものである。具体的には、Siの高温特性に及ぼす影響を316FR鋼の強化元素であるMoや

Nとの関係において調査した。

2. 供試材および実験方法

供試材はTable 1に示す化学成分の高純度Ni-Crオーステナイト鋼をベースにSi, Mo, Nを単独および複合添加したものである。試料は100 kg真空溶解の後、熱間圧延により板厚20 mmの鋼板とし、1050°C-30 min加熱・水冷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の引張およびクリープ破断試験片を採取し、550°Cで試験した。クリープ破断試験片については薄膜および抽出レプリカ試料を採取し透過電子顕微鏡により組織観察を行った。析出物は電

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
Base	0.001	0.03	0.03	0.024	0.001	16.1	18.0	-	0.002
Mo	0.001	0.03	0.03	0.023	0.001	15.9	18.0	2.12	0.002
Mo-N	0.003	0.5	0.1	0.025	0.004	11.9	16.8	2.23	0.080
Si	0.003	3.0	0.1	0.024	0.004	16.6	15.5	-	0.002
Si-Mo	0.003	3.0	0.1	0.022	0.004	16.6	15.4	2.15	0.002
Si-Mo-N	0.004	2.9	0.1	0.023	0.004	13.9	16.8	2.22	0.069

平成17年4月5日受付 平成17年5月16日受理 (Received on Apr., 2005; Accepted on May 16, 2005)

* 群馬大学工学部 (Department of Mechanical Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho Kiryu 376-8575)

*² 三菱重工業 (株) 高砂研究所 (Takasago Research Laboratories, Mitsubishi Heavy Industry Ltd.)

*³ 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (現: 新日鐵住金ステンレス (株)) (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., now Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.)

*⁴ 物質・材料研究機構 (National Institute for Material Science)

子回折およびEDS分析により同定した。また、高温保持による組織変化を調査するため、550, 600, 650°C-3000h時効材についても同様の組織観察を実施した。なお、クリープ破断試験材および時効試験材の一部については電解抽出残渣分析により析出元素量を求めた。

3. 試験結果および考察

3.1 高温における機械的性質

550°Cにおける引張強度と破断伸びに及ぼす添加元素の影響をFig. 1に示す。引張強度はSiやMoの単独添加あるいはNを含めた複合添加により上昇する。Siの強化作用は単独添加の場合が最も大きく、Mo添加そしてMo-N添加系と高強度化するにともない減少する。なお、このような傾向は耐力においても同様に認められた。破断伸びも単独添加および複合添加いずれにおいても増加するが、その程度は引張強度や耐力の場合に比べ小さい。

550°Cにおけるクリープ破断試験結果をFig. 2に示す。SiとMoはともに単独添加で破断強度を増加させるが、Moの強化作用の方が著しく大きい。Mo系へのSi添加による破断強度の増加量は小さく、Mo-N系へのSi添加においては強度変化は認められない。Mo系へのN添加により破断強度は顕著に増加する。破断伸びはSiの単独添加により向上し、最も高い値を示す。一方、Mo添加あるいはMo-N複合添加により破断伸びは低下するが、Mo単独添加の方が低下幅が大きい。Mo添加材の破断伸びはSi添加により向上するが、破断時間の増加とともに低下するため長時間側ではその差が小さくなる。Mo-N複合添加材の破断伸びはSi添加により変化しない。

3.2 高温における組織変化

600°C-3000h時効材の薄膜・電子顕微鏡組織をFig. 3に示す。ベース系においては粒内組織には変化は認められず、粒界に微細な析出物がわずかに観察されるのみである。Si系では粗大な析出物が一部の粒界上に認められるが、粒内への析出はない。Mo系においても析出は粒界のみであるが、粒状の析出物が多数観察される。Mo-Si系では粒界に加え粒内にも析出物が観察されるが、粒界析出物はほぼ全粒界に認められ、Mo系に比べ微細なものが多い。Mo-N系では微細な析出物がほぼ全粒界に、また、粒内にも少量観察される。この系にSiを添加したSi-Mo-N系では、粒界に1 μ を越える粗大な相が新たに析出し、粒内析出物も増加する。なお、粒界の粗大な相は α 相、塊状の析出物はG相とそれぞれ同定された。各試料の析出物について、抽出レプリカ試料を用い各試料の析出物を同定した。Fig. 4に一例としてMo-Si系の結果を示す。ほぼ全粒界に存在する微細な析出物はLaves相、粒界の一部に析出する塊状の粒子はG相、粒内の0.1 μ 程度の粒子はLaves相とそれぞれ同定された。各試料についての同定結果をTable 2に示す。

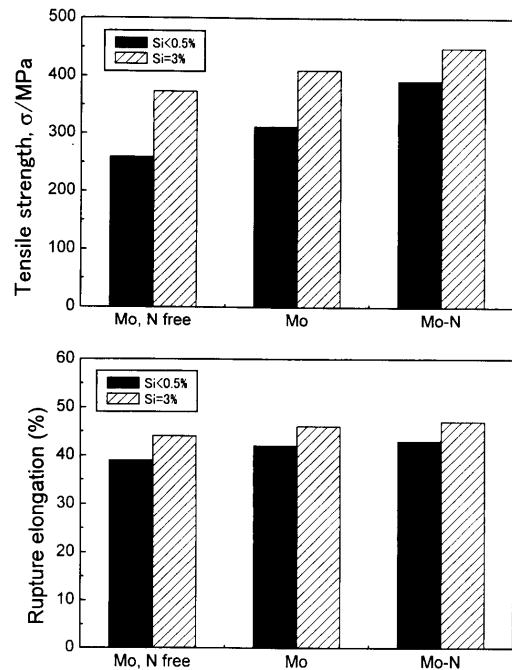


Fig. 1. Effects of Si, Mo, and N on tensile properties at 550°C.

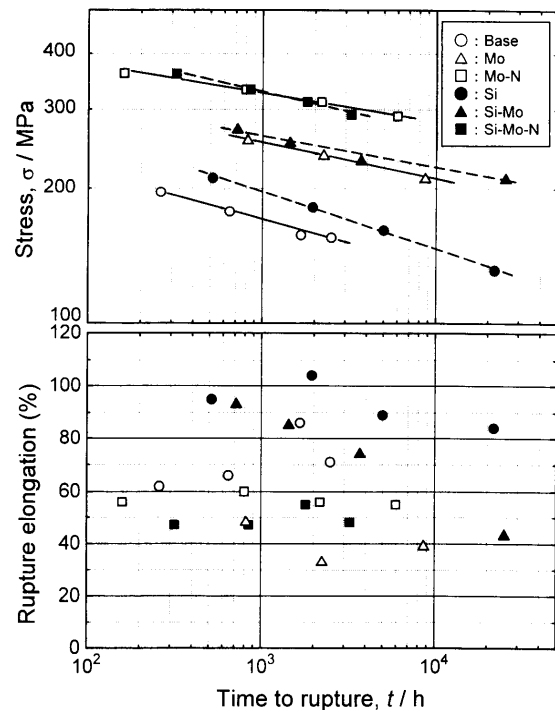


Fig. 2. Effects of Si, Mo, and N on creep rupture properties at 550°C.

ベース系の粒界析出物はCr₃Pであり、Si添加により新たにG相が粒界に析出する。Mo添加により微細なLaves相と粒状の σ 相が析出するが、前者の析出量が多い。Mo-Si系では粒界にLaves相とG相、粒内にLaves相が析出する。Mo-N系では粒界と粒内の析出物はいずれもLaves相であるが、Siを添加すると粒界に新たにG相と α 相が析出する。

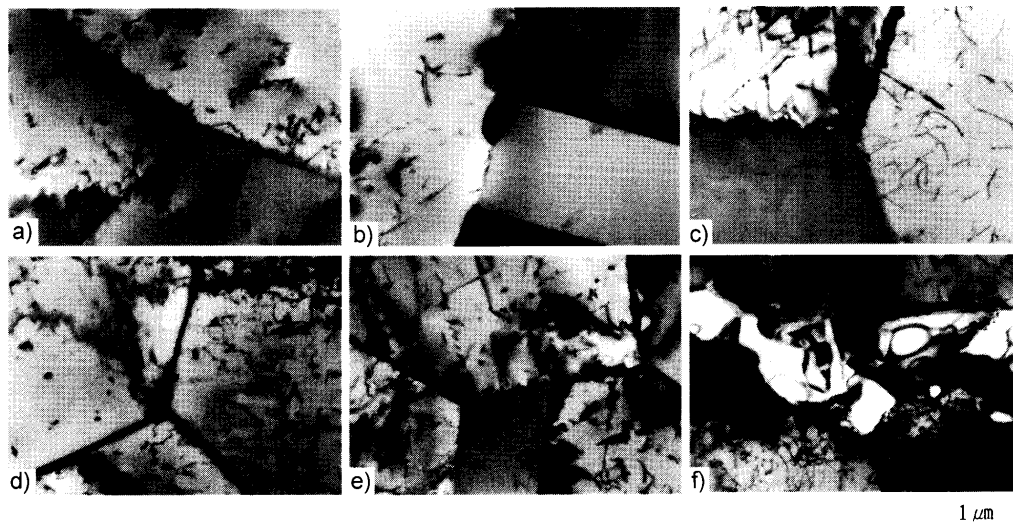


Fig. 3. TEM image of specimens aged at 600°C for 3000 h. (a) [Base], (b) [Si], (c) [Mo], (d) [Si-Mo], (e) [Mo-N], (f) [Si-Mo-N].

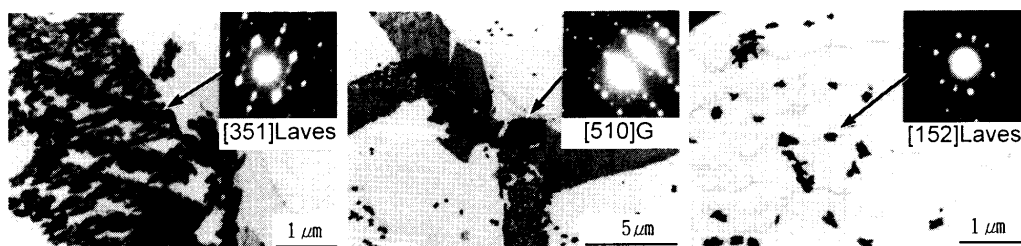


Fig. 4. Analysis of precipitates in [Si-Mo] specimen aged at 600°C for 3000 h.

Table 2. Precipitates in specimens aged at 600°C for 3000 h.

Steel	Grain boundary	Matrix
Base	Cr ₃ P	—
Mo	σ, Laves	—
Mo-N	Laves	Laves
Si	G, Cr ₃ P	—
Si-Mo	G, Laves	Laves
Si-Mo-N	G, Laves, α	Laves

550°C クリープ破断試験材の薄膜試料による電子顕微鏡観察結果を Fig. 5, 抽出レプリカ試料による析出物の観察および同定結果を Table 3 にそれぞれ示す。ベース系は部分的にサブグレイン化し、一部の粒界に粒状の Cr₂₃C₆ および Cr₃P が観察される。Si 系においては転位がほぼ一様に分布した転位密度の高い組織であり、一部の粒界に G 相および Cr₃P が析出する。Mo 系の一部の粒界に粒状の Cr₂₃C₆ および σ 相が観察される。また、サブグレインや転位の再配列は観察されず、ほぼ一様に転位が分布した組織である。Mo-Si 系ではフィルム状に観察される非常に微細な Laves 相がほぼ全ての粒界に、そして一部の粒界に粒状のやや粗大な G 相がそれぞれ析出する。粒内には粒状の Laves 相が高密度に析出し、粒界近傍には無析出帯が認められる。サ

ブグレインや転位の再配列組織は観察されない。Mo-N 系では粒界にフィルム状の Laves 相および粒状の σ 相や Cr₂N が析出し、粒内に粒状の Laves 相が観察されるが、Mo-Si 系に比べ小さく密度も低い。サブグレインや転位の再配列は認められない。Mo-Si-N 系では粒界にフィルム状の Laves 相、粒状の G 相、粗大な α 相が、粒内には粒状の Laves 相がそれぞれ析出する。粗大な α 相の近傍において転位の再配列が観察されるが、それ以外の場所ではサブグレインや転位の再配列は認められない。

Mo-N 系および Si-Mo-N 系について電解抽出残渣分析により析出元素を定量評価した。3000 h 時効材の析出元素量に及ぼす時効温度の影響を Fig. 6 に示す。Mo-N 系に比べ Si-Mo-N 系の析出元素量が多く、Si による著しい析出の促進作用がうかがえる。いずれの試料においても時効温度の上昇とともに析出元素量は増加するが、600°C から 650°C への変化率は Mo-N 系の方が顕著である。Fe の析出量が最も多く、次いで Cr と Mo となるが、Si 添加により 650°C では Mo よりも Cr の析出量が多くなる。Ni の析出量は少ないが、Si 添加により増加し、600°C では Mo の 2 倍以上の析出量となる。Si-Mo-N 系における Si の析出量は最も少なく、650°C においても Ni の約 1/2 にとどまる。550°C クリープ破断試験片の析出 Mo 量に及ぼす破断時間の影響を Fig. 7

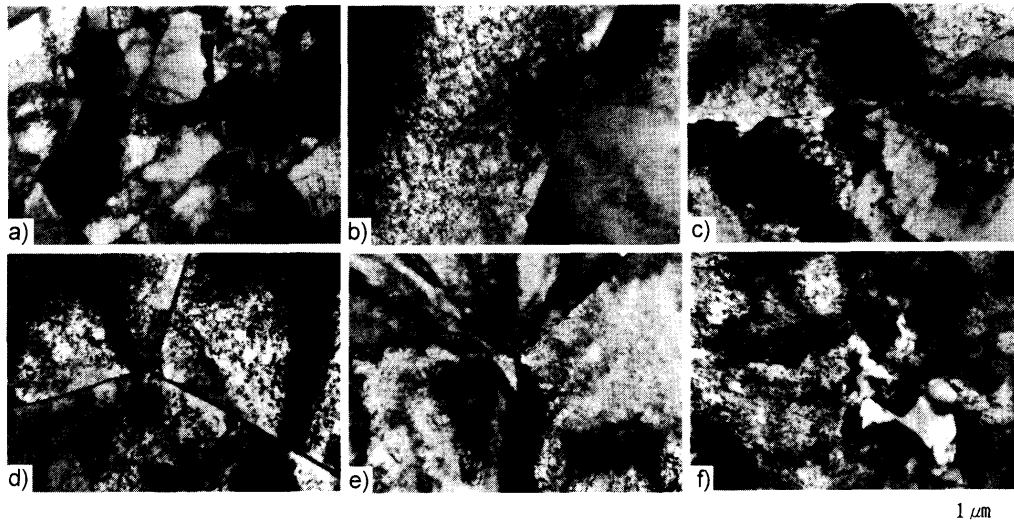


Fig. 5. TEM image of specimens creep ruptured at 550°C. (a) [Base], $t_r=1668$ h, (b) [Si], $t_r=1951$ h, (c) [Mo], $t_r=2246$ h, (d) [Si-Mo], $t_r=3703$ h, (e) [Mo-N], $t_r=2186$ h, (f) [Si-Mo-N], $t_r=1806$ h.

Table 3. Precipitates in specimens crept at 550°C.

Steel	() *	Grain boundary	Matrix
Base	(1668h)	Cr_{23}C_6 , Cr_7P	—
Mo	(2246h)	Cr_{23}C_6 , σ , Laves	—
Mo-N	(2186h)	Cr_7N , σ , Laves	Laves, Cr_7N
Si	(1951h)	G, Cr_7P	—
Si-Mo	(3703h)	Laves, G	Laves
Si-Mo-N	(1806h)	Laves, G, α	Laves

* : (Time to rupture)

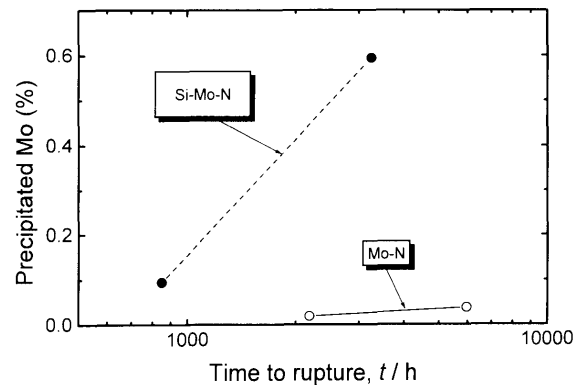


Fig. 7. Effect of time to rupture on precipitated Mo of [Mo-N] and [Si-Mo-N] specimens crept at 550°C.

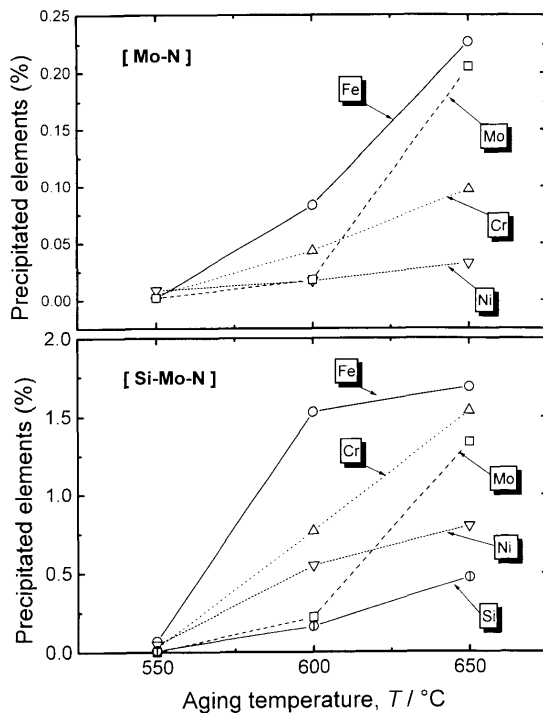


Fig. 6. Effect of aging temperature on precipitated elements of [Mo-N] and [Si-Mo-N] specimens.

に示す。いずれの系においても時効材よりも析出量が著しく増加している。Si-Mo-N系の方がMo-N系よりも析出量が多く、また、破断時間にもなる増加傾向も大きい。

3.3 考察

3.3.1 高温における組織変化と化学成分

(1) 時効処理材

単独添加においてはSiはG相、MoはLaves相と σ 相の析出を引き起こし、SiとMoの複合添加ではG相とLaves相が析出するが σ 相は析出しない。G相はSiそしてLaves相はMoをそれぞれの構成元素とする金属間化合物であることから、それぞれの添加効果として理解できる。一方、 σ 相に関してはSiとMoはともに促進作用があることが報告されている⁸⁾。しかし、本研究においてはSiはMoよりも添加量が多いにもかかわらず、Si系およびSi-Mo系においては σ 相は析出しない。その原因としてはSi系のCr量がMo系より約2%低めであることが考えられる。

Mo系にNを添加することにより σ 相の析出が抑制され、Laves相の粒内析出が生じる。Nは σ 相の抑制元素として

知られているが⁹⁾、本研究におけるN無添加材とN添加材のNi量とCr量は異なっている。すなわち、N添加材のNi量とCr量はN無添加材に比べ約4%と約1%それぞれ低めである。Niは σ 相の抑制元素、Crは促進元素であることを考慮すると、Nにより σ 相の析出が抑制されると考えられる。N添加により生じたLaves相の粒内析出については、NiがLaves相の析出抑制元素であることから¹⁰⁾、その影響と考えることもできるため、今回の結果からはNの作用と判断することはできない。Mo系にSiを添加すると新たにG相の粒界析出とLaves相の粒内析出が生じる。このLaves相の粒内析出量はMo-N系よりも顕著である。

Mo-N系にSiを添加すると新たにG相と α 相が粒界に析出し、粒界のLaves相は粗大化し粒内のLaves相の析出量が著しく増加する。Fig. 6の抽出残渣分析結果に示すように、Si添加により600°Cあるいは650°C時効材の析出は著しく促進される。Si添加により各元素の析出量は増加するが、中でもNiとSiの比率が高くG相が多量に析出することがうかがえる。また、Si添加によりFe, Mo, Crの析出量も大きく増加し、Laves相の析出が促進され粗大化と析出密度が増加していることが裏付けられる。SiはLaves相の安定化元素である¹¹⁾と同時にG相の析出を促進するため母相のNi濃度を低下させる結果、Laves相の析出が加速されると考えられる。600°C時効に比べ650°C時効の方が析出Moの比率が高く、Laves相の析出が増加することがうかがえる。なお、600°C時効材のFeの析出比率が650°Cより著しく高いことに関しては、本来溶解すべき α 相がG相と複合析出しているため残渣中に混入した可能性がある。Si添加による α 相の析出については、SUS304鋼のクリープ破断試験材で同様の現象を確認しており¹²⁾、CrとNiを主成分とするG相の析出により近傍のオーステナイトの安定度が低下するためと考えられる。

なお、Base系やSi系に認められた Cr_3P がMoを含む系において観察されなかったが、これは Cr_3P の析出量が極めてわずかであるためLaves相の析出が多い系では検出できなかったことによると考えられる。

(2) クリープ破断材

550°Cクリープ破断材では、600°C時効材で観察された析出物の他に、Base系とMo系では Cr_{23}C_6 、Mo-N系では Cr_2N と σ 相がそれぞれ観察された。また、クリープ破断材の粒内析出物は時効材に比べ微細で高密度である。このような析出挙動の相違はクリープの試験温度が時効試験よりも低いこと、およびひずみの影響によると考えられる。析出元素の抽出残渣分析結果からクリープ中のひずみによる析出の加速作用が極めて大きいことがうかがえる。とくにMoの析出量が多く、600°C時効材を上回る値となりクリープによりLaves相の析出が著しく加速される。このLaves相の増加は粒内析出の増加に対応しており、クリープにより導入された転位による析出促進作用の結果といえ

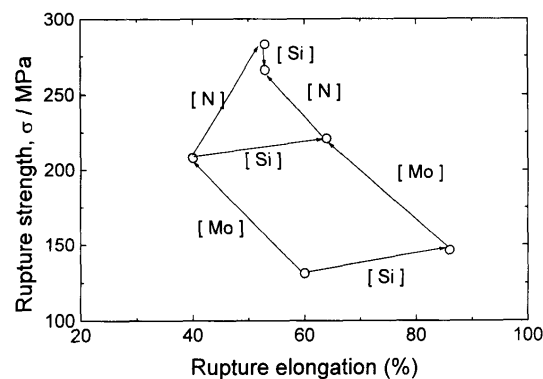


Fig. 8. Effects of Si, Mo, and N on 10000 h creep rupture properties at 550°C.

る。Base系はサブグレイン化が進行するが、Si系やMo系はほぼ一様な転位分布であり、SiやMoにより回復が抑制されることがわかる。Siは積層欠陥エネルギーを低下させる元素であるため転位の上昇運動が抑制される結果、回復が遅れると考えられる。一方、Moは積層欠陥エネルギーを高める元素であることから¹³⁾、Moの効果としてはSiに比べFeとの原子半径の差（ミスフィット）が大きいことが挙げられる。

3.3.2 高温における機械的性質と化学成分

(1) 高温引張特性

耐力および引張強さはSi, Mo, Nの添加により増加し、破断伸びもこれらの元素の添加により向上する。高温引張試験中の析出は極めてわずかであることから、これらの元素による強化は固溶強化と考えられる。破断伸びの向上については、合金元素添加により動的回復が抑制され一様伸びが増加したことが原因として考えられる。

(2) クリープ破断特性

クリープ破断特性に及ぼす合金元素の影響をFig. 8に示す。この図はFig. 2に示した550°Cクリープ破断試験結果から求めた各試料の10000 hにおける破断強度と破断伸びとの関係を示したもので、各試料間を結ぶベクトルにより各元素の影響を知ることができる。

単独添加については、Siは破断強度に影響しないが破断伸びを増加させ、Moは破断強度を増加させるが破断伸びを低下させる。クリープ破断試験のためクリープ抵抗に及ぼす元素の影響を直接比較することはできない。しかし、破断強度は主にクリープ抵抗に依存するが、破断伸びも寄与することから、Si添加材とMo添加材とのクリープ抵抗の差は破断強度の差よりも大きくなると考えることができる。クリープ抵抗は積層欠陥エネルギーが低い方が、また母相と合金元素のミスフィットが大きい方が高くなるとされている。積層欠陥エネルギーについてはSiは低下元素であるが、Moは増加元素である。一方、FeとのミスフィットはMoの方がSiより大きい。したがって本研究の合金系においてはクリープ抵抗は主にミスフィットに支配されると

考えることができる。Siの単独添加による破断伸びの増加原因については回復の抑制による3次クリープの開始が遅れることが挙げられる。Mo添加による破断伸びの低下は σ 相の粒界析出の影響と考えられる。

Mo系へのSi添加による破断強度の変化は小さいが、これはSi添加による微細Laves相の析出強化とMoの固溶強化作用の減少の結果と考えられる。Mo系へのSi添加による破断伸びの向上は粒界析出 σ 相の消滅によると考えられるが、これはNiやCr量の影響と推定されることからSiの直接的な作用とはいえない。

Mo系へのN添加による破断強度の上昇はNの固溶強化、破断伸びの向上は σ 相を初めとする粒界析出物の微細化によると考えられる。

Mo-N系にSiを添加するとFig. 2に示したように短時間側の破断強度は変化しないが、長時間側では低下する。これはSi添加によりLaves相の析出が加速されるためMoの固溶強化作用が減少すること、さらに新たに α 相が析出することによると考えられる。

(3) 高温強度特性に及ぼすSi, Mo, Nの影響

550°Cにおける引張試験とクリープ破断試験から得られた高温強度特性と合金元素との関係について、多重回帰分析を行った結果をTable 4に示す。短時間および長時間強度ともに各元素により向上し、その程度はNが最も大きく、次いでMoであり、Siの寄与が最も小さい。しかしながら、各元素の寄与率は短時間と長時間強度で異なり、長時間強度においてはSiの寄与は低下し、Moは増加する。とくにSiの寄与はクリープ破断時間の増加とともに減少する。先に述べたようにSiはMoに比べFe原子とのミスフィットが小さく、積層欠陥エネルギーを低下させる元素であることから、短時間強度には積層欠陥エネルギーも寄与するが、長時間強度には主にミスフィットが寄与すると考えることができる。長時間強度への積層欠陥エネルギーの寄与は小さくミスフィットの影響が大きいことが17Cr-14Ni鋼の700°Cクリープにおいて報告されており¹⁴⁾、本研究の550°Cクリープにおいても同様の傾向と考えることができる。なお、Si添加によりLaves相の粒内析出が促進されMoの固溶量が減少するが、本研究の結果では析出強化作用と固溶強化の減少が相殺していると考えられる。すなわち、Siはクリープ強度に対して間接的な影響を及ぼす元素といえる。

Table 4. Results of multiple regression analysis. (mol%)

Property (MPa)	a (Si%)	b (Mo%)	c (N%)	A
Proof stress	8.1	11.4	92.7	89.4
Tensile strength	17.5	36.2	185.3	262.9
10 ³ h Rupture strength	3.1	59.4	234.4	170.9
10 ⁴ h Rupture strength	1.6	61.9	202.8	131.4

4. 結言

Ni-Crオーステナイト鋼の高温における機械的性質や組織変化に及ぼすSi, Mo, Nの影響を調査し、下記の結果を得た。

(1) 高温引張強度は各元素とも増加作用を示し、mol%当たりの寄与はNが最も大きく、次いでMoとSiであるが、Siの寄与はMoの約1/2である。各元素とも破断伸びを向上させるが、その程度は強度に比べ小さい。

(2) クリープ破断強度の増加作用はNが最も大きく、次いでMoであり、Siが最も小さい。引張強度の場合に比べ、Moの寄与が大きく、Siの寄与は小さい。とくにSiの強化作用は長時間破断側で極めて小さくなる。Siの破断延性向上作用は単独添加およびMoとの複合添加で認められるが、Mo-Nとの複合添加では観察されない。したがって、316FR鋼のクリープ破断延性をSi添加によりさらに向上させることは困難と考えられる。

(3) クリープあるいは時効によりMoを含む系ではLaves相が析出し、SiはG相の粒界析出およびLaves相の粒内析出を促進する。NもLaves相の粒内析出を促進するが、その作用はSiよりも小さい。窒化物の析出はきわめてわずかであり、0.08% Nはほぼ固溶状態である。SiやMoはクリープ中の回復を抑制する作用がある。

本研究は電源特別会計研究「新高温材料による高温構造部材の実機適用に関する研究」の成果の一部であることを記して謝意を表す。

文 献

- 1) K.Yamaguchi, N.Suzuki, K.Ijima and K.Kanazawa: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 1526.
- 2) T.Nakazawa, H.Abo, M.Tanino, H.Komatsu, M.Tashimo and T.Nishida: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 1346.
- 3) T.Nishida, M.Ueta, M.Sukekawa, H.Hirayama and Y.Asada: *ASME PVP*, **262** (1993), 75.
- 4) M.Ueta, T.Nishida, H.Koto, M.Sukekawa and K.Taguchi: *ASME PVP*, Vol. B, Book No. H0976B, (1995), 423.
- 5) T.Nakazawa, N.Fujita, H.Kimura and H.Komatsu: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 317.
- 6) T.Nakazawa, T.Sunami and H.Abo: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 949.
- 7) D.Dulieu and J.Nutting: *Metallurgical Developments in High Alloy Steels*, Spec. Report 86, Iron and Steel Inst., London, (1964), 140.
- 8) M.E.Nicholson, C.H.Samans and F.J.Shortsleeve: *Trans. A.S.M.*, **44** (1952), 601.
- 9) G.F.Tisinai et al.: *J. Met.*, **6** (1954), 1259.
- 10) K.Bungardt, G.Lennartz and K.Wetzlar: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **30** (1959), 429.
- 11) S.Nenno: *Transformation and Precipitation in Steels*, Japan Inst. Metals, Seminar Text, (1968), 159.
- 12) T.Nakazawa, H.Abo, H.Komatsu and M.Tanino: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 2234.
- 13) R.E.Schramm and R.P.Reed: *Metall. Trans. A*, **6A** (1975), 1345.
- 14) T.Matsuo, T.Shinoda and R.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 980.