

度まで固溶する。

終りに、本実験遂行に協力をいただいた東北大学金属工学科助教授金子秀夫博士に感謝する。また炭化物の化学分析を担当された工学士小山恵二君の労を多とする。なお、本研究は昭和 33 年度文部省科学研究費による総合研究の一部であることを付記する。

(昭和34年9月寄稿)

#### 文 献

- 1) 佐藤, 西沢, 村井, 鉄と鋼, 45 (1959) 409
- 2) 佐藤, 西沢, 村井: 鉄と鋼, 45 (1959) 511
- 3) 小柴, 木村, 原田: 鉄と鋼, 45 (1959) 608
- 4) 佐藤, 西沢, 石原: 日本金属学会誌, 23 (1959) 403
- 5) 佐藤, 西沢, 玉置: 日本金属学会, 1959年4月発表, 同会誌に投稿予定
- 6) K. Kuo: J. Iron Steel Inst., 173 (1953) 363
- 7) K. Kuo: J. Iron Steel Inst., 184 (1956) 258
- 8) D. J. Blickwede, M. Cohen, G. A. Roberts: Trans. A.S.M., 42 (1950) 1161
- 9) F. Kayser, M. Cohen: Metal Progress, 61 (152) 79
- 10) 佐藤, 西沢: 日本金属学会, 1959年4月発表
- 11) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 1958

## 316 L 型鋼の耐熱性におよぼす熔製雰囲気の影響\*

(耐熱材料の合金元素としての窒素の作用について—V)

岡本 正三\*\*・田中 良平\*\*・佐藤 昭\*\*\*

### Influence of Melting Atmosphere on Heat-Resisting Property of 316 L Type Steels.

(On the function of nitrogen as an alloying element in heat-resisting materials—V)

Masazō Okamoto, Ryōhei Tanaka and Akira Satō

#### Synopsis:

Interest has existed among high-temperature alloy producers in utilizing leaner alloys than are currently used. Nitrogen-bearing austenitic alloys offer possibilities in this respect.

An investigation has been made of the hot-strength potentialities of 316L type alloys melted in vacuum, in air or in nitrogen of two atmospheric pressure using an induction furnace.

It was presumed that the relation between the partial pressure of nitrogen in the melting atmosphere and the nitrogen content of these ingots deviates markedly from Sieverts' law.

Comparing with air-melted and vacuum-melted steels, the nitrogen-melted steel showed higher hardness and strength at room temperature in any states such as solution-quenched, solution-quenched followed by cold-working, or solution-quenched followed by hot-cold working.

For the nitrogen-melted steel, significant resistance to recrystallization-softening and excellent properties in both the high-temperature bending creep and tensile creep-rupture tests were also found. On the other hand, vacuum-melted steel showed in a tensile creep-rupture test longer life and larger elongation than those melted in air, although it had less hardness and resistance to recrystallization-softening than air-melted one.

It was also investigated how the sort of raw chromium used in melting influenced on the steel properties, and the bending creep property was found to be improved in the case of the steel prepared from Thermit-process chromium than in the case of that from electrolytic chromium.

\* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表 \*\* 東京工業大学金属工学科, 工博 \*\*\* 城南鉄工所, 工

## I. 結 論

窒素がオーステナイト系耐熱鋼に対する有用な合金元素の一つであることはよく知られている<sup>1)~6)</sup>。しかし普通の熔解鑄造方法で安定に合金化し得る窒素が0.15%を超えることはまれであつて、この値以上の窒素を添加しても気泡を生じて健全な鋼塊は得られない。一方熔融状態の鉄中への窒素の溶解度はその雰囲気中の窒素ガスの分圧の平方根にほぼ比例することが知られている<sup>7)8)</sup>。したがつて熔製雰囲気中の窒素分圧を高めれば安定に合金化し得る窒素量が増加するものと期待される。

このような見地から著者らは高压窒素中熔解による高窒素耐熱鋼の研究を企画し、その予備実験として真空熔解炉を利用して約2気圧の窒素中で316L型オーステナイト鋼(17% Cr-12% Ni-2% Mo)を熔製し、とくに窒化クロムなどの母合金を使用しないでも約0.2%の窒素を含有する健全な鋼塊を得ることができた。以下この高窒素鋼について耐熱鋼としての諸性質をしらべ、同じ316L型の大気中熔解材、真空熔解材と比較した結果について報告する。

## II. 熔解原料と試料の熔製

熔解原料中 Fe と Ni は電解製、Mo は純 Mo 板材、また Cr は国産の電解 Cr と英国製のテルミット Cr の両者を別々に使用して原料 Cr の影響も検討した。原料 Cr の分析値を Table 1 に示した。これらの原料を

17% Cr-12% Ni-2% Mo 残部 Fe の組成に配合して1チャージ7.5kg または8kg とし、脱酸剤には0.5% Mn (電解 Mn 使用)、および0.2% Si (単体 Si) を添加した。熔解炉には高周波真空熔解炉を用いた。窒素中熔解を行なう場合はアルミナ坩堝中に原料の Fe, Ni および Cr を装入密閉し、真空にして約600°C に昇温してから窒素を導入して約2気圧とし、そのまま熔融に至らしめて約10分間保持し、Mo を添加、最後に Mn および Si で脱酸してこの窒素中で60×60×220 mm の鑄型に鑄造した。熔解および鑄造温度はいずれの試料も1550~1600°C であつた。

窒素中熔解は都合により電解 Cr 使用の場合のみ行つた。

各鋼塊は断面10×20mm のピレットに鍛伸(鍛錬比約15)、さらに厚さ5mm 程度まで熱間圧延を施して以下の実験に供した。

Table 2 は各試料の化学分析値を示す。この表から明らかのように大気中熔解試料 EA および TA では全窒素量は0.032 および0.037% であるが、真空熔解材 EV および TV ではそれぞれ0.013 および0.023% でかなり減少しており、また2気圧窒素中熔解では約0.2% といちじるしくその濃度を高めている。C はいずれも0.015~0.025%、また Si は0.13~0.20% の範囲にあつて熔製雰囲気の影響はあまりいちじるしくないが、Mn は脱酸剤として0.5% 添加したのに対し、真空熔解材 EV および TV ではかなりこれが蒸発して

Table 1. Chemical analysis of chromium used for preparation of 316L type steels (%).

	Cr	Si	C	P	S	Fe	Cu	Pb	Al	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Mn
Electrolytic chromium	99.342	0.010	0.015	tr	0.015	0.11	0.005	0.02	0.005	0.40	0.030	0.005	—
Thermit chromium	98.22	0.035	0.052	0.01	tr	0.36	—	—	0.03	—	—	—	0.27

Table 2. Chemical composition of melted materials.

Mark	Raw Cr used	Melting atmosphere	Chemical composition (%)											
			C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Sol. N <sub>2</sub>	Insol. N <sub>2</sub>	Total N <sub>2</sub>
EN	Electrolytic Cr	Nitrogen (2 atm.)	0.017	0.17	0.46	0.003	0.014	0.03	11.64	15.89	1.77	0.190	0.008	0.198
EV	"	Vacuum	0.017	0.13	0.26	0.004	0.014	0.09	11.95	16.18	1.99	0.008	0.005	0.013
EA	"	Air	0.025	0.19	0.42	0.002	0.016	0.07	12.20	15.92	2.12	0.027	0.005	0.032
TV	Thermit Cr	Vacuum	0.015	0.13	0.15	0.003	0.007	0.10	11.87	16.25	1.97	0.016	0.007	0.023
TA	"	Air	0.020	0.20	0.38	0.003	0.007	0.02	12.10	16.18	2.06	0.033	0.004	0.037

半分に減じている。その他の各元素の分析値は熔製雰囲気および原料 Cr の種類によつてあまり差が認められない。

### III. 実験結果とその考察

(1) 試料の窒素含有量と熔製雰囲気中の窒素分圧との関係

鉄中に単純に溶解している場合の窒素の溶解度については、雰囲気中の窒素分圧の平方根に比例するという Sieverts の法則が液体でも固体でも成立するものとされている。すなわち

$$N(\%) = K p_{N_2}^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 $p_{N_2}$  は窒素分圧、 $K$  は常数。いま EN, EV および EA の各試料の含有窒素量と熔製雰囲気中の窒素分圧とから、各試料それぞれについて常数  $K$  の値を算出すると Table 3 のようになる。

Table 3. Nitrogen content of the steels melted due to nitrogen partial pressure in melting atmosphere.

Mark	$p_{N_2}$ (atm.)	$p_{N_2}^{1/2}$	%N	K
EN	2	1.41	0.198	0.14
EA	0.78	0.88	0.032	0.036
EV	0.0013*	0.011	0.013	1.18

\* Vacuum melting was made under the pressure of about  $1 \times 10^{-1}$  mmHg.

$K$  の値は試料によつてかなり相違し、窒素含有量が Sieverts の法則からかなり偏移しているようであるが、熔湯の保持時間が約 10 分間で平衡状態に達していないことがその大きな原因と考えられ、またとくに大気中熔解 EA において  $K$  が小さいのは共存する酸素のために窒素の活量が増加し、熔鉄中への溶解度がいちじるしく減少することの一つの原因と考えられる。しかし最近純鉄でも窒素ガスの溶解がいわゆる Sieverts の法則から少しくずれることが報告されており<sup>10)</sup>、本研究におけるように 18% もの Cr を含む鋼では、熔鋼中に溶け込んだ窒素原子の周りに Cr 原子が平均濃度以上に偏析<sup>11)</sup>して、Sieverts の法則に本質的に当てはまらないことも考えられるので、この点については引続いて研究を行ないたい。

(2) 結晶粒度

Table 4 に各試料の 1150°C × 1h 水冷の溶体化処理状態におけるオーステナイト結晶粒度を学振粒度番号で示した。

窒素熔解材 EN は大気中熔解材 EA および TA

Table 4. Grain size of 316L type steels as solutions quenched from 1150°C × 1h.

Mark	EN	EV	EA	TV	TA
Grain size No.	4.5	4.5	3.5	4	3.5

より粒度番号で 1 程度細かい。しかして真空熔解材も大気中熔解材より常にやや細かく、原料 Cr による影響はとくに認められなかつた。

(3) 常温機械的性質

Fig. 1 は各試料の溶体化温度による硬度の変化を示したもので、いずれの試料も 1150°C でほぼ完全に熱間加工の影響は除かれて、1200°C に加熱してももはやあまり硬度は変化しない。しかして窒素中熔解材 EN は 1150°C × 1h 水冷で Hv 171 を示し、これは大気およ

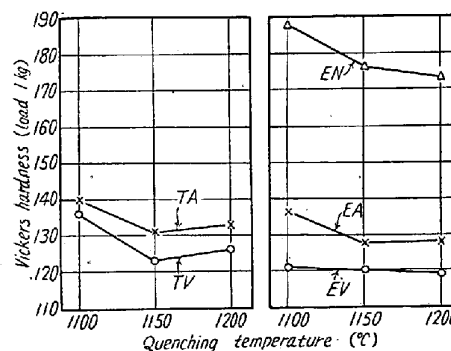


Fig. 1. Effect of quenching temperature on the hardness of 316L type steels. (1150°C × 1h, water)

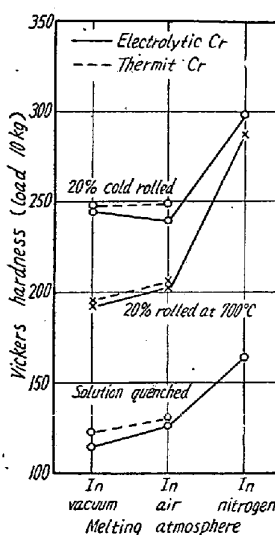


Fig. 2. Effect of melting atmosphere on the hardness of solution-quenched, cold worked or hot-cold worked specimens of 316L type steels.

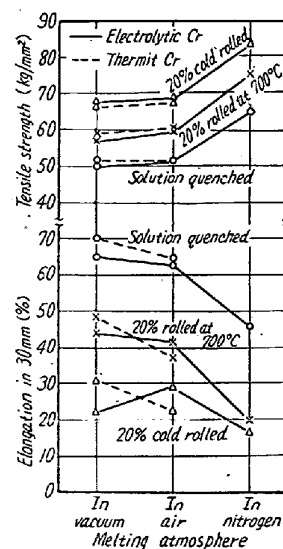


Fig. 3. Effect of melting atmosphere on the room-temperature tensile properties of 316L type steels.

び真空熔解材の Hv 120~130 にくらべてかなり高く、0.2% の窒素の固溶によつていちじるしくオーステナイト相が強化されることを示す。また真空熔解材 EV および TV は大気中熔解材 EA および TA に比して常に Hv 10 程度軟かく、一方原料 Cr の影響はわずかであるが電解 Cr 使用材の方が常にやや硬度は低い。

Fig. 2 は各試料の 1150°C × 1 h 溶体化焼入硬度および常温ならびに 700°C で 20% の圧延加工を行なつたときの硬度を熔製雰囲気に対して図示したもので、冷間圧延、700°C 圧延のいずれの場合も溶体化のままと同様に電解 Cr 使用の方が少しく低い硬度を示し、また窒素中熔解材は常に真空および大気熔解材よりいちじるしく高い硬度を示している。同様の傾向は Fig. 3 の常温引張試験結果にも認められ、EN の抗張力は 1150°C × 1 h 溶体化状態で 65.2 kg/mm<sup>2</sup>、常温および 700°C 20% 圧延でそれぞれ 84.1 および 75.8 kg/mm<sup>2</sup> を示し、他の 4 チャージに比していずれも 14~19 kg/mm<sup>2</sup> 大きく、反面伸びは他に比して若干少ない。

(4) 圧延による加工硬化

常温および 700°C での 50% までの圧延加工による硬度変化を Fig. 4 に示した。常温圧延による硬化はいずれの試料もかなりいちじるしいが、EV, EA, TV および TA の 4 チャージ間には全く差が認められず、EN のみこれらの 4 チャージより常に Hv 30~60 程度高い硬度を示す。700°C での熱冷圧延加工では真空熔解材は大気熔解材に比して、また電解 Cr を使用せる鋼種はテルミット Cr 使用材に比していずれも常に Hv 10~20 程度低い。しかし窒素中熔解材 EN は 700°C 圧

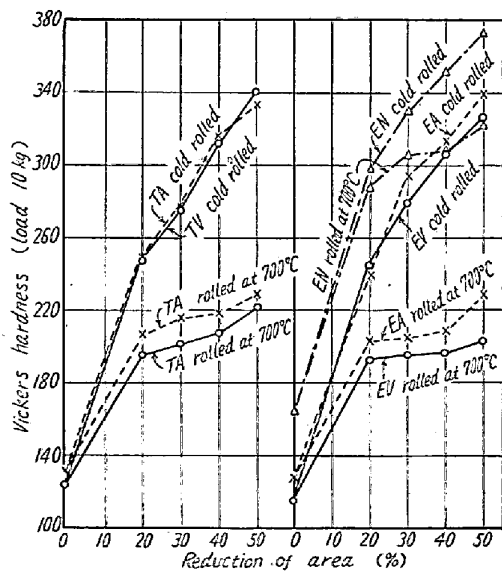


Fig. 4. Effect of cold working and hot-cold working by rolling on the hardness of 316L type steels.

延でもこれら 4 チャージに比してとくに加工硬化がいちじるしく、50% 圧延では他より Hv 100 以上も高い硬度を示すにいたる。このように窒素を含む鋼の熱冷加工による硬化が他に比していちじるしいことは熱冷加工中の窒化物の析出ないしは窒素による歪時効硬化を推測させる。

(5) 圧延試料の再結晶による軟化

常温および 700°C での 20% 圧延試片について、50°C おきに 950°C まで各温度 1 h ずつ加熱焼戻を行ない硬度変化を測定した。Fig. 5 および 6 にその結果を示し、再結晶によつて急速に軟化する温度は EN 以外の 4 チャージにはいずれも顕著な差が認められず、冷間圧延試片は 750°C 以上で急激に軟化し、また 700°C 圧延試片は 850°C 以上で同様に軟化して熔製雰囲気および原料 Cr の影響は明らかではない。このように EN 以外

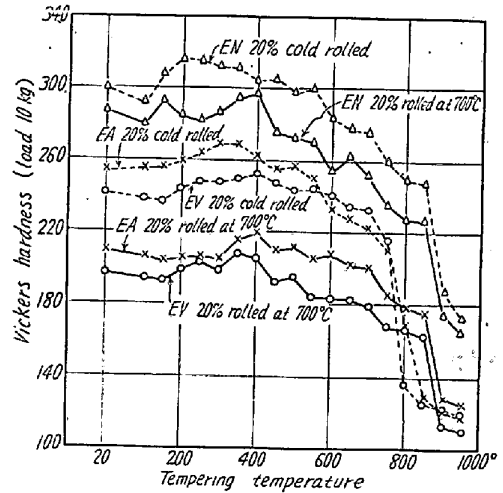


Fig. 5. Hardness change by tempering of cold worked or hot-cold worked 316L type steels EN, EV and EA.

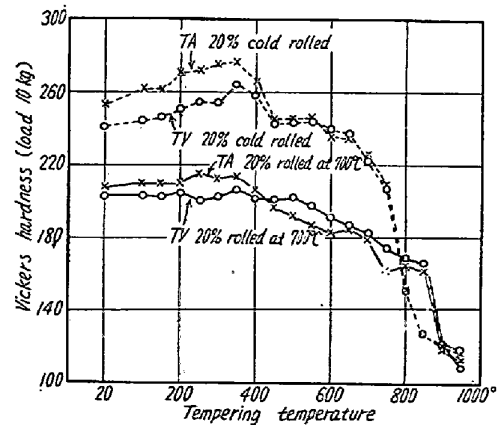


Fig. 6. Hardness change by tempering of cold worked or hot-cold worked 316L type steels TV and TA.

の4チャージは700°C 圧延試片が冷間圧延試片にくらべて約100°C ぐらい再結晶温度が高いのであるが、ENは常温および700°C 圧延の両者とも850°C 以上で再結晶を起し、かつ他チャージに比して常に硬度がいちじるしく高い。

(6) 700°C 時効による硬度変化

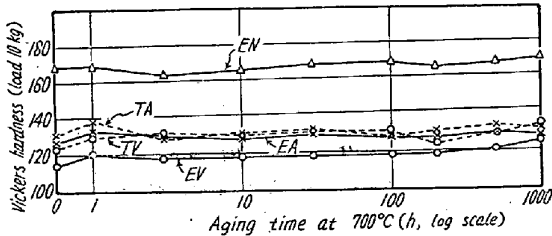


Fig. 7. Hardness change of solution-quenched 316L type steels during aging at 700°C.

Fig. 7 は 1150°C × 1h 溶体化試料の 700°C で 1,000 h までの時効硬度変化を示したもので、いずれもほとんど硬度が変化せず、とくに EN では窒化物の析出硬化を期待したが終始 Hv 170 前後を示すのみで、硬化は認められなかつた。しかし、1,000 h 後の試料は結晶粒界がかなり腐蝕されやすく、析出の起つてゐることは十分うかがわれた。常温圧延試片は Fig. 8, 9 にみるように 700°C 保持時間とともに軟化し、とくに真空熔解材 EV および TV の軟化は他に比していちじるしく早く、EV は 700°C × 200h で Hv 140 以下に低下する。これに対し 700°C 圧延試片は 1,000 h 時効後も軟化ははなはだ少ない。とくに EN の常温および 700°C 各 20% 圧延試片は 700°C × 1,000 h 後も Hv 約 250 を示している。これらの結果から窒素の合金化によつて鋼の再結晶温度は高められ、また長時間時効による硬度低下も少な

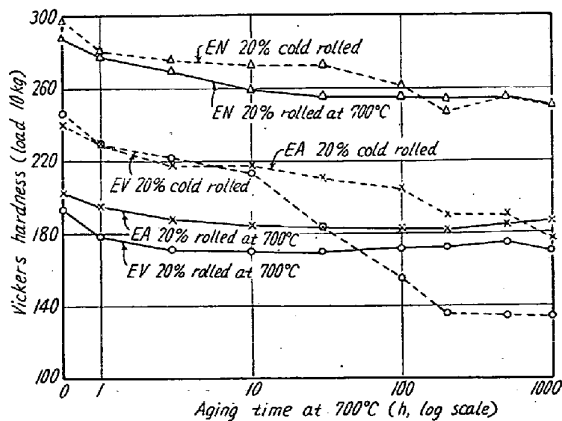


Fig. 8. Hardness change of cold worked or hot-cold worked 316L type steels EN, EV and EA during aging at 700°C.

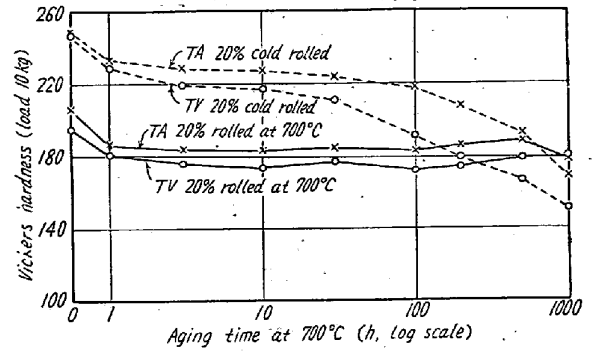


Fig. 9. Hardness change of cold worked or hot-cold worked 316L type steels TV and TA during aging at 700°C.

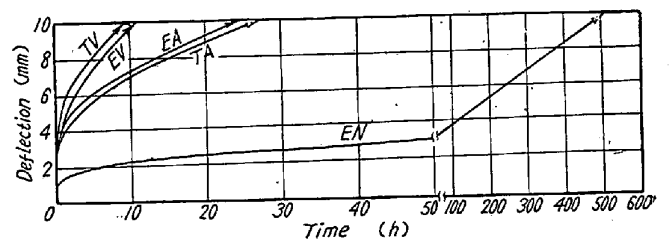


Fig. 10. Bending creep curves of solution-quenched 316L type steels. Testing temperature: 700°C, testing load: 11kg.

く、他よりいちじるしく耐熱性のよいことが知られる。

(7) 高温曲げクリープ特性

溶体化試片について 700°C, 荷重 11kg で曲げクリープ試験を行なつた結果を Fig. 10 に示した。試片の寸法は 3×5×100mm, 支点間距離 70mm の中央厚さ 3mm の方向に荷重をかけて撓み-時間曲線を求めたもので、図から明らかなように大気熔解材は真空熔解材よりも撓み速度が遅く、10mm まで撓む時間は約 2.5 倍であるが、原料 Cr による差は僅少である。一方窒素熔解材 EN は 10mm 撓むに約 500h を要し、他の 4 チャージにくらべていちじるしく高温強度がすぐれていることは明らかである。

常温および 700°C 各 20% 圧延試片について同様の測定結果を Fig. 11, 12 に示す。EN 700°C 熱冷加工

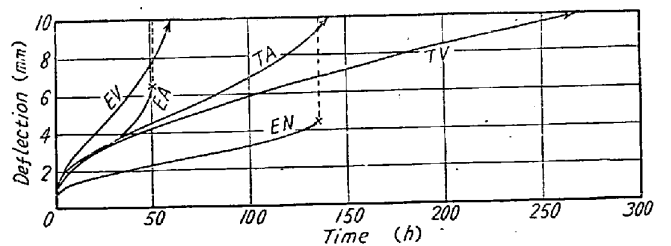


Fig. 11. Bending creep curves of 20% cold rolled 316L type steels. Testing temperature: 700°C, testing load: 11 kg.

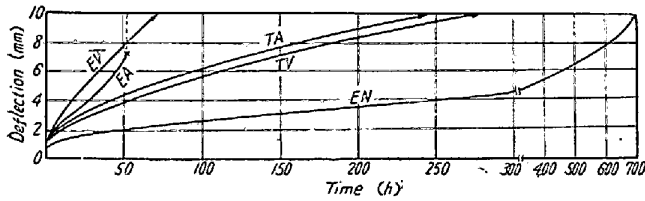


Fig. 12. Bending creep curves of 316L type steels 20% hot-cold rolled at 700°C. Testing temperature : 700°C, testing load : 11 kg

試片 (Fig. 11) は他に比していちじるしく強く、約700 h近い寿命を示しかつ撓み量 10mm 近くにいたつて漸く破断した。これに対し電解 Cr を使用した EA と EV は冷間圧延材も 700°C 圧延材もクリープ速度はなほだ大で、いずれも約 50~70 h で破断ないしは 10mm 以上の撓みを示して測定不能となつた。またテルミット Cr を原料として熔製したものは電解 Cr 使用材よりかなり強いが、全体を通じて熱冷加工材は冷間加工材に比して強く、また熔製雰囲気の影響としては大気中、真空中、窒素中の順に抗クリープ性は向上する。

Fig. 13 はこれらの結果を総合し、10mm 撓むに要する時間を図示したもので窒素熔解材の溶体化試料ならびに 700°C 20% 圧延試料がとくにすぐれていることがわかる。

(8) 引張りクリープ特性

Table 5 は電解 Cr 使用材 EN, EV および EA の 1150°C × 1 h 水冷の溶体化試料のみについて、700°C、応力 12 kg/mm<sup>2</sup> での引張りクリープ破断試験結

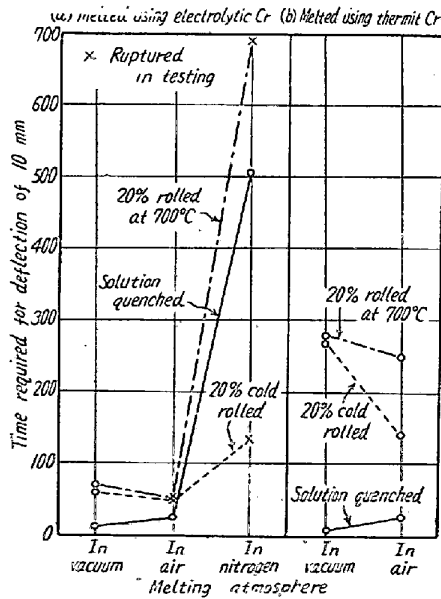


Fig. 13. Effect of melting atmosphere on bending creep characteristics of 316L type steels. Testing temperature:700°C, testing load:11kg

Table 5. Results of tension creep-rupture test of solution-quenched 316L type steels.

Testing temperature : 700°C, Tensile stress: 12 kg/mm<sup>2</sup>

Mark	Rupture life (h)	Rupture elongation in 30mm (%)
EN	297.0	2.4
EV	31.0	27.0
EA	18.7	4.8

果を示す。試験片は厚さ 3mm の板材で、平行部は巾 5mm、標点距離 30mm である。大気熔解材 EA は 20h 足らずで破断し伸びも小さいが、真空熔解材は 30h 強で伸びがいちじるしく大きい。これらに対し窒素中熔解材 EN はいちじるしく破断寿命が長く、0.2% の窒素の存在によつて耐熱強度が非常に改善されることは明らかである。

IV. 結 論

17% Cr-12% Ni-2% Mo の 316L 型オーステナイト鋼を約 2 気圧の窒素雰囲気中で熔解鑄造し、約 0.2% の窒素を含有せしめたものについて、同種鋼の大気中熔解材ならびに真空熔解材と一定の十分な鍛造比をとつた状態から出発したものについて種々の性質とくに耐熱特性を比較した。なお原料 Cr として国産電解 Cr および英国製テルミット Cr を別個に使用してその鋼の性質におよぼす影響についても併せて検討した。その結果は

(1) 熔製した各試料中の窒素分析値と雰囲気中の窒素分圧との関係は Sieverts の法則からかなり偏移している。

(2) 窒素中熔解試料の結晶粒度は真空熔解材と同程度で、いずれも大気中熔解材より若干微細である。

(3) 窒素中熔解材は溶体化状態でも、また冷間および 700°C 圧延のままでも他試料よりかなり硬度高く抗張力も大きい。一方真空熔解材は大気熔解材に比し、また電解 Cr 使用材はテルミット Cr 使用材に比してともにわずかながら常に低い硬度を示す。

(4) 50% までの常温圧延試料の硬度も他試料にくらべて窒素熔解材は常に Hv 30~60 程度高く、とくに 700°C での熱冷圧延加工ではその差がさらに大きい。その原因は窒素熔解材では熱冷加工中に窒化物の析出ないしは窒素による歪時効硬化が起るためと考えられる。

(5) 窒素中熔解材の圧延試片の再結晶軟化温度は冷間圧延でもまた 700°C 熱冷圧延試片でも約 850°C で、他チャージにくらべて 700°C 圧延試片ではほとんど同程度であるが、冷間圧延材では窒素の含有によつて約 100°C 位の再結晶温度の上昇が認められた。

(6) 700°C, 1,000 h までの時効で溶体化試料はいずれも全く硬度を変化せず, 700°C 圧延材の硬度低下も僅少であるが, 常温圧延試料ではとくに真空熔解材の軟化が早く, 逆に窒素熔解材は 1,000 h 後も Hv 約 250 という高い硬度を保つ。

(7) 窒素溶解材の溶体化試料および 700°C 20% 圧延試料の 700°C における曲げクリープ特性は他試料にくらべてとくにすぐれている。真空熔解でも大気中熔解でもテルミット Cr 使用材は電解 Cr 使用材に比していずれも若干強く, さらに熱冷加工材は冷間加工材に比して概して耐熱強度が大きい。

(8) 引張りクリープ破断特性の点では真空熔解材の方が大気中熔解材よりも破断までの時間が延長されると同時に破断伸びがいちじるしく大きくなる。また窒素熔解材は他試料にくらべていちじるしく破断寿命が延長される。

終りに本研究に関して種々御援助を賜りました蕨特殊製鋼株式会社, 徳田製作所, 城南鉄工所, 日本冶金工業株式会社研究部ならびに鉄興社の各位に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) W. Tofaute u. H. Schottky: Stahl u. Eisen, 14 (1940), 71
- 2) R. Scherer: Iron Age, 2 (1941), 35
- 3) H. Krainer u. O. Mirt: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1942), 468
- 4) 下川: 鉄と鋼, 29 (1943), 843
- 5) V. F. Zackay, J. F. Carlson and P. L. Jackson: T. A.S.M., 48 (1956), 509
- 6) E. R. Morgan and D. N. Frey: Vacuum Metallurgy, Electrochem. Soc., Inc. (1955), 61
- 7) A. Sieverts, G. Zapf: Z. Phys. Chem., A-172 (1935), 314
- 8) A. Sieverts, G. Zapf, H. Moritz: Z. Phys. Chem., A-183 (1939), 19
- 9) H. Schenck, M. G. Froberg u. H. Grof: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), 673
- 10) 笠松, 的場: 鉄と鋼, 45 (1959), 100
- 11) 斎藤: 日本金属学会誌, B-14 (1950), No.4, 1

## 321 型不銹鋼のクリープ・ラプチャー強度におよぼす 熱処理および含有フェライトの影響に関する研究\*

(過熱器管, 再熱器管などに使用される高温用321型不銹鋼に関する研究—I)

西原 守\*\*・平野 坦\*\*・山本俊二\*\*・吉田 清\*\*

### Study on Influence of Heat Treatment and Ferrite Involved upon Creep Rupture Strength of Type 321 Stainless Steel.

(Study on type 321 stainless steel intended for high temperature  
service such as for superheater and reheater tubes—I)

Mamoru Nishihara, Hiroshi Hirano,

Shunji Yamamoto and Kiyoshi Yoshida

Synopsis:

Heat treatment of type 321 stainless steel tubes for high-temperature service must be carried out based on the different standpoints from those for use in chemical industry.

The effects of heat treatment on its creep rupture strength of the 321 type stainless steel were studied for such a use as given in this report. The excellent creep-rupture strength

\* 昭和 34 年 4 月本会講演大会にて発表 \*\* 株式会社神戸製鋼所, 研究部