

(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

was ascertained to be obtained by the complete solution-treatment of titanium carbide into austenite at a high temperature, thereby the quenching-temperature of more than 1100°C was concluded duly recommendable for industrial heat treatment. Moreover, the specimens containing a lot of ferrite in austenite were confirmed to show the creep-rupture strength lower than those having only a single austenite phase.

I. 緒 言

321 型不銹鋼々管の用途は大別して、耐蝕性の要求される化学工業用と耐クリープ性ならびに耐酸化性を必要とする高温高压ボイラー用鋼管とに大別され、製作上用途に応じて相異つた観点から対処すべきであると考えられる。321 型不銹鋼の規格には $Ti > C\% \times 5$ と規定されているが化学工業用の場合は別としてボイラー用または高温耐熱材として使用される場合には、クリープ強度の観点から Ti 含有量と C 含有量との相互関係、熱処理による TiC の変化および結晶粒度などの変化がクリープ強度におよぼす影響について検討し、Ti あるいは C のクリープ強度に対して果している役割を明確化する必要がある。またオーステナイト系不銹鋼はオーステナイト生成元素とフェライト生成元素との相互関係により一部フェライトを析出するが本実験においてはオーステナイト生成元素とフェライト生成元素を調節することによりオーステナイト均一相のみからなる供試材と、フェライトを多く析出した供試材とを熔製しラプチャー強度の比較を行ない低炭素で析出フェライト量の多い場合の影響を調査した。またオーステナイト均一相よりなる供試材としては大気中熔解材と真空熔解材との両者につき熱処理による TiC または結晶粒度の変化によるクリープ強度変化を検討するとともに試験前後の組織変化を光学ならびに電子顕微鏡により観察し TiC を主とした炭化物の挙動について電子回折、X線回折および化学分析を実施検討した。

II. 供 試 材

オーステナイト系不銹鋼のオーステナイト生成元素の

中、C は最も有力なオーステナイト生成元素であり従つてオーステナイト生成元素とフェライト生成元素を規格内の上限値または下限値にとることにより、オーステナイト均一相のみからなる 321、またはフェライトを多量に含む 321 近似の化学成分を有する供試材を熔製した。

大気中熔解材は 500 kg 高周波電気炉を使用した、熔解中は蓋をして Ar gas を流通せしめた。また真空中熔解材は 5 kg 真空熔解炉を使用し、熔解、鑄込はともに真空中にて行なつた。なお鋼塊は前者は 250 kg および後者は 5 kg 鋼塊で供試材はいずれも 25 mm φ に鍛造して使用した。Table 1 に供試材の化学成分を示した。Table 1 中の AA (大気中熔解材) は $Ti/C < 4$ であるがクリープ強度のみを対象とする場合における Ti/C 比の影響を調査する意味から供試材とした。Fig. 1 に Schaeffler's diagram¹⁾ を示し Photo. 1 に供試材を 25 mm φ に鍛造後 1100°C × 1 h 水冷の処理を行なつた場合の顕微鏡組織を示した。なおフェライト析出量は Schaeffler's diagram により算出した値である。

顕微鏡組織において VF, AF 材には所期のごとく

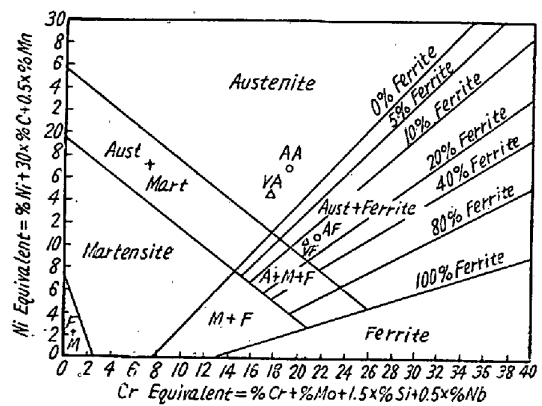


Fig. 1. Schaeffler's diagram.

Table 1. Chemical compositions of specimens.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	Ferrite %	Melting method
VA(γ)	0.069	0.65	1.98	0.009	0.009	0.02	12.73	16.72	0.58	0	Vacuum melt "
VF(γ+α)	0.004	0.68	1.97	0.015	0.006	0.03	9.16	19.71	0.53	12	
AA(γ)	0.10	1.00	1.75	0.009	0.011	0.03	12.89	17.61	0.32	0	Air melt "
AF(γ+α)	0.025	0.98	1.84	0.010	0.011	0.03	9.11	20.16	0.24	14	
ASTM A213-58T TP321H	0.04 ~0.10	0.75	2.00	0.030	0.030	—	9.0 ~13.0	17.0 ~20.0	<0.60	—	

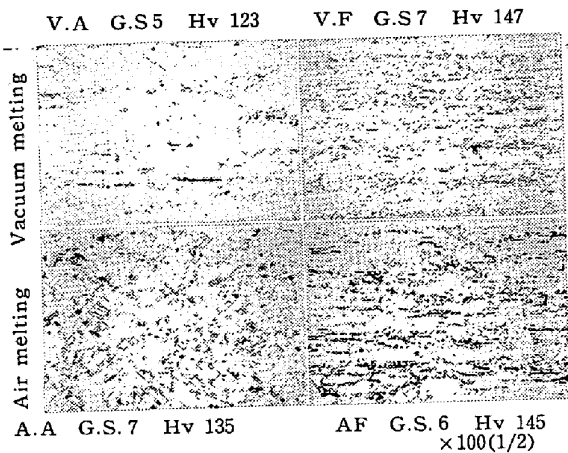


Photo. 1. Microscopic structures of specimens. 多量のフェライトの析出が認められる。真空熔解材，大気中熔解材ともにフェライト析出量の多い 321 の方が低炭素であるが硬度はやや高目であった。

III. 常温ならびに高温における短時間引張試験

大気中熔解材のオーステナイト均一相のみからなる AA およびフェライトを多量に含有する AF について 1100°C × 1 h W.Q. した材料を常温から 800°C にいたる各温度において短時間引張試験を行なった。試験片は平行部直径 8 mm，標点距離 50 mm の高温短時間引張試験片に機械加工し 30/17 t モール万能試験機を用い 1 mm/mn の引張速度で試験を行なった。伸び測定は標点間の伸びを差動鉄心の移動による変化を電氣的に取出し応力，歪曲線を自記させることにより行なった。Table 2 に試験結果を示した。

全試験温度域において抗張力は AA が AF に比してやや高目であり伸びは 650°C 以上になると AF の方が若干高い値を示し絞りにおいては各試験温度域において AF が若干高い数値を示した。両者ともに 600°C 付近以上から抗張力はかなり急激に低下し始めている。

Table 2. The results of short-time tensile tests from room temperature to 800°C.

Testing temperature °C	AA (γ)					AF (γ + α)				
	E. L (0.2) kg/mm ²	T. S kg/mm ²	E %	R %	E. M kg/mm ²	E. L (0.2) kg/mm ²	T. S kg/mm ²	E %	R %	E. M kg/mm ²
R. T	25.5	61.3	63.7A	74.0	20,000	26.6	60.3	66.9A	78.6	20,500
300	18.8	48.2	39.5A	64.0	18,700	18.1	44.2	34.3A	75.0	19,000
500	16.6	45.7	38.0B	62.5	16,300	18.5	43.0	31.4A	71.8	16,500
550	16.1	46.2	36.6B	63.3	16,000	17.5	40.3	34.4A	71.3	15,800
600	14.5	42.3	35.6A	69.4	15,300	—	37.4	30.4A	71.8	—
650	15.5	39.7	37.0A	55.6	14,100	14.0	29.1	46.4A	75.1	14,700
700	14.1	31.4	40.4A	61.1	13,500	12.9	24.7	56.4	47.1	14,000
750	12.5	21.6	47.0A	75.7	13,400	11.2	18.5	55.0A	75.5	—
800	11.4	17.2	52.0B	73.9	12,400	9.8	15.2	59.2A	93.1	11,100

IV. クリープ・ラプチャー試験

1) オーステナイト均一材 AA とフェライト含有材 AF のラプチャー試験

大気中熔解材によるオーステナイト均一相からなる 321 AA とフェライトを含む 321 AF についてのおの 1100°C × 1 h W.Q. 後，平行部直径 6 mm，標点距離 30 mm のラプチャー試験片に機械加工し試験温度 550°C および 650°C の両温度にていろいろの応力下でクリープ・ラプチャー試験を行なった。試験結果を Table 3 に示し応力ラプチャー時間曲線を Fig. 2 に示した。

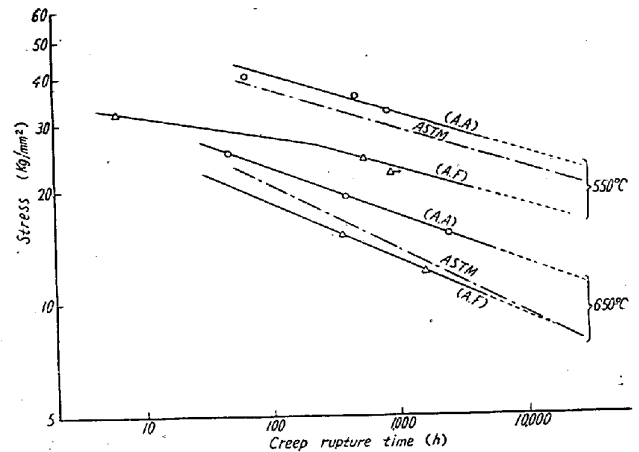


Fig. 2. Relations between stress and creep rupture time.

Fig. 2 より明らかなごとく 550°C，650°C の両試験温度において AF (γ + α) は AA (γ) に比較してラプチャー強度は常に低値を示している。AA (オーステナイト均一相) の場合は前述せるとごとく Ti/C < 4 であるがいずれの温度においても ASTM の平均値²⁾よりかなりすぐれた値を示している。フェライトを含む AF は 550°C の試験温度では ASTM 平均値よりかなり低い値を示しているが，650°C では 5000 h 以上の外挿値は ASTM の平均値以上の値を示している。フェライト含

Table 3. Results of creep-rupture tests.

Mark	No.	Temp. °C	Stress kg/mm ²	Minimum creep rate %/h	Rupture h h	El %	Red %
AA (γ)	E 4	550	40.0	0.023	63.2	17	23
	E 6	"	35.0	0.037	445.4	12	22
	E 2	"	32.0	0.00084	813.6	13	15
AF ($\gamma + \alpha$)	F 2	"	32.0	1.68	6.2	33	73
	F 8	"	24.0	0.0286	517.9	40	53
	F 4	"	22.0	0.0075	870 stop	—	—
AA (γ)	E 3	650	25.0	0.096	44.4	37	49
	E 5	"	19.0	0.0058	377.1	32	34
	E 1	"	15.0	0.00173	2334.7	32	52
AF ($\gamma + \alpha$)	F 1	"	15.0	0.030	348.2	43	57
	F 3	"	12.0	0.00570	1531.3	40	38

Table 4. Creep-rupture strength.

Phase	Mark	Creep rupture strength at 550°C kg/mm ²				Creep rupture strength at 650°C kg/mm ²			
		100 h	1000 h	10,000 h	100,000 h	100 h	1000 h	10,000 h	100,000 h
γ $\alpha + \gamma$	AA	40	31	24.5**)	19.5**)	22.5	17	11.5**)	7**)
	AF	27	23**)	19.5**)	15.5**)	18	13	9**)	5.5**)
AISI	321*)	36.5	28	22.5**)	—	20.5	13	8.5**)	5.5**)

*) A.S.T.M Data 平均値²⁾, **) 外挿値

有材は温度上昇にしたがつて耐クリープ性が低下すると考えられるが本実験ではフェライト析出量の多いAFが650°Cのごとき高温で予想に反した結果を示している。この理由はフェライト中における試験過程での微細な炭化物の析出の効果によるものと考えられる。Table 3の結果よりラプチャー強度の外挿値をTable 4に示した。

2) 熱処理によるクリープ・ラプチャー強度変化

供試材として大気中熔解材と真空熔解材のオーステナイト均一相のみからなるAA, VAについて熱処理によるラプチャー強度変化を調査した。321型不銹鋼には炭化物生成元素としてTi以外に大量のCrが含有されているが高温においてTiCのみが生成されることが考えられる。従つてTable 5のごとき熱処理を行なつた。

i) 1300°C/2h W.Q.なる熱処理はTiCをオーステナイト中にほとんど完全に固溶せしめると共に結晶粒を成長せしめ粒を粗大化することを目的とするものである

ii) 1300°C/2h W.Q.→1000°C/2h W.Q.材はTiC

をオーステナイト中に完全に固溶せしめ、かつ結晶粒を粗大化したのち1000°C/2h W.Q.の処理によりTiCの析出を1000°Cにおける平衡に到達せしめることを目的とするものである。

iii) 1300°C/2h W.Q.の予備処理を行なうことなく1000°C/2h W.Q.の処理を行なうことによりTiCの析出平衡に関してはii)項と同等の関係にあるが結晶粒は細粒である。

iv) 1050°C/2h W.Q.なる処理はi), ii)の熱処理より最高加熱温度が低い結晶粒度は小さいがiii)と50°Cの差の場合について検討することを目的とするものである。

v) 1300°C/2h W.Q.→800°C/8h W.Q.なる処理は結晶粒を粗大化せしめた後800°CにおけるTiCの析出反応を平衡に達せしめる事を目的としたものである。

すなわちTable 5のごとき熱処理を行なつた後650°Cにおいて19 kg/mm²の荷重下にてクリープ・ラプチャー

Table 5. Marks of heat-treated specimens for creep-rupture tests.

Heat treatment Mark	1300°C/2h W.Q.	1300°C/2h W.Q. → 1000°C/2h W.Q.	1000°C/2h W.Q.	1050°C/2h W.Q.	1300°C/2h W.Q. → 800°C/8h W.Q.
	321 (AA) 321 (VA)	E 1 A V 1 A	E 3 A V 2 A	E 3 C —	E 5 A V 3 A

Table 6. Results of creep-rupture tests at 650°C.

Kind of specimens	Mark	Heat treatment	Load kg/cm ²	Rup. time h	Min. creep rate %/h	After creep rupture test	
						E %	Red. %
321 (AA) Air melt	E 1 A	1300°C/2h W.Q	19	743.8	0.00088	3.3A	8.6
	E 3 A	1300°C/2h W.Q→1000°C/2h W.Q	〃	93.1	0.0206	14.0B	30.5
	E 3 C	1000°C/2h W.Q	〃	104.4	0.055	44.0B	64.0
	E 5 A	1050°C/2h W.Q	〃	377.3	0.0081	23.3B	33.0
	E 8 A	1300°C/2h W.Q→800°C/8h W.Q	〃	363.0	0.007	20.0B	36.0
321 (VA) Vacuum melt	V 1 A	1300°C/2h W.Q	19	714.0	0.00086	12.3B	17.5
	V 2 A	1300°C/2h W.Q→1000°C/2h W.Q	〃	41.2	0.048	15.0A	36.4
	V 3 A	1050°C/2h W.Q	〃	259.0	0.0125	43.3A	72.0
	V 4 A	1300°C/2h W.Q→800°C/8h W.Q	〃	177.0	0.0375	21.7A	48.6

試験を行った結果を Table 6 に示した。Table 6 に得た各供試材のクリープ・ラプチャー時間を Fig. 3 に示した。

Table 6 に示した 650°C の温度域におけるラプチャー試験結果を検討すれば E1A および V1A はともに 1300°C/2h W.Q. の処理よりラプチャー時間は著しく延長しており普通一般に行なわれている熱処理すなわち 1050°C/2h W.Q. 処

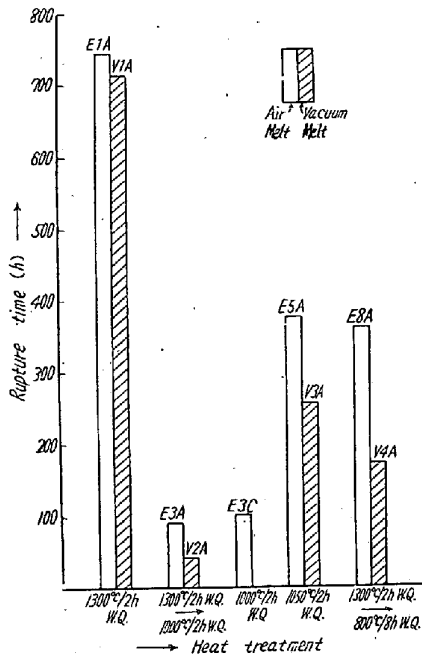


Fig. 3. Creep-rupture times of each specimen at 650°C.

理による E5A, V3A よりも約 2 倍またはそれ以上の好結果を示している事が明白に認められる。この原因として高温熱処理による TiC のオーステナイト中への溶解によりクリープ・ラプチャー試験時における微細な TiC の析出効果が期待しうる事および粒の粗大化の影響が考えられる。ii) の処理すなわち 1300°C/2h W.Q.→1000°C/2h W.Q. を行なつた E3A, V2A はともに E1A, V1A に比しきわめて短い 1/8~1/18 のラプチャー時間を示しているが、この値は (iii) の処理、すなわち 1050°C/2h W.Q. なる熱処理を行なつた場合よりもいじむるしく低い値であり、また E3A に関しては 1000°C/2h W.Q. なる処理を行なつた E3C と同等の値である。これは TiC の析出平衡に関しては E3A, E3C は同一の関係にあり、かつオーステナイト粒度に大差があるにもかかわらず

ラプチャー強度に関しては全く同等であることは結晶粒度よりも TiC のクリープ試験前における析出がラプチャー強度に対していちじむるしい影響をおよぼすことを示している。ただしクリープ伸び、絞りに関しては細粒の方が秀れた結果を示している。1300°C/2h W.Q.→800°C/8h W.Q. なる処理を行なつた E8A, V4A は E3A, V2A の 1300°C/2h W.Q.→1000°C/2h W.Q. 処理材に比しいちじむるしくラプチャー強度が回復しているが 800°C における TiC の析出が低温であるために 1000°C の場合とかなり異つてくることと、Cr 炭化物の析出の影響とに関係があると考えられる。

V. 鋼中における TiC の挙動について

熱処理の変化によるラプチャー強度のいちじむるしい変動については前述したがオーステナイト中におけるクリープ・ラプチャー試験前の TiC の挙動がラプチャー強度と密接な関係のあることが判明した。したがつて鋼中における TiC の変化について 2, 3 の検討を加えた。Fe-Ti-C 系における γ 鉄中の生成に関する関係式は熱力学的計算により次式で示される。

$$Ti \gamma (1\%) + C \gamma (0.1\%) = TiC(S)$$

$$\log K = \log [Ti\%][C\%] = 10,579/T + 5.464^3 \dots \dots \dots (1)$$

かかる関係が Fe-Ti-C 系において実際に成立しているか否か確認するために容量 5kg の真空熔解炉にて C = 0.08%, Ti = 0.22% の Fe-Ti-C 系試料を熔解し、900~1300°C の各温度に 2h 保持後水冷して (1+4) HCl にて可溶性 Ti と TiC としての不溶性 Ti とを分析して (1) 式の関係が近似的に成立することを確認した。分析結果を Table 7 に示す。321 型不銹鋼においても Cr の炭化物生成元素としての作用のおよばない 900~1300°C の高温においては同様な関係が成立すると考えられるので真空熔解を行ない N 含有量のきわめて少

ない Table 1 V A C=0.069, Ti=0.58 試料につき 7mm 厚 24φ の試験片を 900~1300°C の各温度に 4 h 保持後水冷したのち同様に (1+4)HCl にて分解して Ti sol. と Ti insol. を求めた分析結果を Table 7 に示した. 321 型不銹鋼においても TiC は 1300°C でほとんどオーステナイト中に固溶し低温になるほど析出してくることが認められる.

Table 7. Analytical results of TiC changes after heat treatments both Fe-Ti-C and 321 (VA)

Heat treatment	Fe-Ti-C system		321 (VA)	
	Ti sol.	Ti insol.	Ti sol.	Ti insol.
900°C /2h W.Q	0.01	0.21	0.31	0.27
1000°C /2h W.Q	0.03	0.19	0.33	0.26
1050°C /2h W.Q	0.05	0.17	—	—
1100°C /2h W.Q	0.07	0.15	0.39	0.21
1150°C /2h W.Q	0.09	0.12	—	—
1200°C /2h W.Q	0.12	0.09	0.49	0.10
1250°C /2h W.Q	0.16	0.05	—	—
1300°C /2h W.Q	0.18	0.04	0.53	0.05

Table 6 における真空熔解材のクリープ試験前後 (試験前の試料は 20φ×135 の Bar の Center より採取) における試験片についても同様に分析を行なったが V1 A には最も顕著な TiC の析出が認められた. 分析結果を Table 8 に示す.

VI. 結 論

以上の実験によりつぎの結論をえた.

1) 低炭素でフェライトを多量に含む 321 型不銹鋼およびオーステナイト均一相よりなる 321 型不銹鋼を 1100°C より水冷した状態で 550°C および 650°C におけるクリープラプチャー試験を実施した結果, 両温度において前者は後者よりラプチャー強度においてかなりの低値を示すことを認めた. また前者は 550°C においては ASTM 平均値よりも低値を示すが 650°C においては ASTM 平均値と同等またはそれ以上の値を示した. 以上の結果から 321 型不銹鋼のクリープ強度を増すために

は C 量は一定量以上含まれる必要があり極低炭素材からは良好な結果は期待できない.

2) 室温より 800°C の間における高温短時間引張試験においてはフェライトを多量に含む 321 はオーステナイト均一相の 321 よりも抗張力は劣っている.

3) Ti/C=3 の供試材 AA と Ti/C=8 の供試材 VA は各種の熱処理に対して全く同様な傾向を示したがさらに長時間試験により検討中である.

4) 321 型不銹鋼は熱処理により著しくクリープラプチャー強度が変化する事を明らかにした. すなわち TiC を高温においてオーステナイト中に多量に固溶せしめた場合にラプチャー強度は著しく大となるが 1000°C における TiC の析出はクリープ強度に対し余り有効に作用しない. 1300°C/2h W.Q.→800°C/8h W.Q. 材は 1300°C/2h W.Q.→1000°C/2h W.Q. 材よりも低温で TiC を析出せしめたにもかかわらず良好な結果を示したのは TiC の析出形態の差異によるものと考えられる.

5) 1300°C/2h W.Q.→1000°C/2h W.Q. 材と 1000°C/2h W.Q. 材とのクリープ試験結果を比較することにより, TiC のオーステナイト中における平衡関係が同一で粒度のみ異なる場合には結晶粒度はクリープ伸び, 絞りに影響するがラプチャー強度には影響しないことが認められた.

6) 321 型不銹鋼々中の TiC の挙動は 900~1300°C の間においては Fe-Ti-C 系における TiC と同様な傾向を示すことを明らかにした.

7) 321 型不銹鋼の工業的に適当な熱処理としては 1100°C 以上の温度よりの水冷が妥当と考えられる.

(昭和34年9月寄稿)

文 献

- 1) A. L. Schaeffler: Metal Progress, Nov (1949) p. 680
- 2) A.S.T.M.: Special Technical Publication, No.124
- 3) 沢村, 盛: 鉄と鋼 43 (1957) 1, p. 34

Table 8. Analytical results of TiC changes in specimens before and after creep-rupture tests.

Heat treatment	1300°C × 2h → W.Q		1300°C × 2h → W.Q 1000°C × 2h → W.Q		1050°C × 2h → W.Q		1300°C × 2h → W.Q 800°C × 8h → W.Q	
	Ti sol.	Ti insol.	Ti sol.	Ti insol.	Ti sol.	Ti insol.	Ti sol.	Ti insol.
Rupture time	714 h		41 h		259 h		177 h	
Analytical results	Ti sol.	Ti insol.	Ti sol.	Ti insol.	Ti sol.	Ti insol.	Ti sol.	Ti insol.
Before tests	0.53	0.06	0.33	0.26	0.36	0.23	0.30	0.28
After tests	0.36	0.23	0.32	0.27	0.32	0.27	0.30	0.28