

# 原子炉用低 Mn ステンレス鋼の高温脆化に対する Ti, Zr の効果\*

(原子炉炉心用ステンレス鋼に関する研究—I)

川 畑 正 夫\*\*

## Effect of Ti and Zr on Hot Shortness of Low-Mn Stainless Steels for Reactor Materials.

(Studies on the stainless steels for reactor materials—I)

Masao KAWAHATA

### Synopsis:

The present investigation was undertaken to develop the low-Mn AISI type 347 stainless steel for nuclear reactor materials. The hot shortness caused by lowering Mn content in steel, and favorable effect of Ti or Zr addition on low-Mn alloys.

The experimental results obtained were as follows;

- (1) Mn content in steel could be reduced to below 0.10% through careful selection of raw materials.
- (2) The hot shortness was apt to occur when Mn content in steel was decreased to 0.60%. Addition of Ti or Zr over 0.10% presumably was effective against the hot shortness.
- (3) It can be considered that the drop in hot ductility for low-Mn steels and the solving this problem by the addition of Ti or Zr might not only depend on the type of oxides and oxygen content, but also mainly on the morphology of sulphides.

### I. 結 言

ステンレス鋼を原子炉炉心用材料として使用する場合には、一般の構造用ステンレス鋼としての物理的、機械的性質および化学的性質の他に核的特性すなわち中性子吸収断面積、照射損傷特性、さらに誘導放射能の強さなどを考慮しなければならず、通常の工業用規格鋼種では核的特性において若干の問題を含んでいる。

オーステナイト・ステンレス鋼中に不純物として存在する Co および Ta は中性子吸収断面積が大きく、半減期の長い同位元素に変わるために、中性子経済、炉の保守補修の点で好ましくなく、また合金元素として存在する Mn も中性子吸収断面積が大きく、強い  $\gamma$  線を放射する短寿命核種を生成するために、Co および Ta と同様に低下する必要がある。しかし Mn の低下に関する研究は BEEGHLY<sup>1)</sup>、CHILD<sup>2)</sup> および長谷川<sup>3)</sup> によつてなされている程度である。従つて原子炉炉心用ステンレス鋼においては核的特性に有害な Co, Ta および Mn は極力低下しなければならないが、原子炉工学上の十分な制限条件の明らかでない今日、経済性をも考慮しながら工業的規模において可能な範囲に極力これら元素を低減

する場合の冶金学的可能性および製造上の問題点の解明にあつては、材料の性質を十分に研究しておく必要がある。

著者はこのような観点から耐食性、高温強度および価格の点で優れ、広く原子炉用として使用されている AISI 347 鋼をとりあげ Co, Ta および Mn を低減する場合の諸問題について一連の研究を行なつた。本研究はそのうち Mn の低下に伴う高温脆性をとりあげ、従来その要因として指摘されている硫化物、酸化物などと関連させて冶金学的考察を試み、さらに Ti, Zr などを添加して高温脆性の回復に関する知見を得たのでここに報告する。

### II. 実 験 方 法

試料は 48 kVA の塩基性高周波誘導炉を用いて溶解し 75mm 角×120mm 高さの角型鋼塊を溶製した。試料の化学組成を Table 1 に示す。いずれも AISI 347 鋼の組成を基本にして、B 系列の試料は Mn を 0.10%

\* 昭和35年4月本会講演大会にて発表

\*\* 日本冶金工業株式会社川崎製造所

Table 1. Chemical analysis of steels investigated.

Steels	Heat No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Ta	N	O (ppm)	Others
0.05~1.81 %Mn	B-1	0.055	0.24	0.05	0.003	0.016	11.88	16.56	0.69	0.06	0.019	272	—
	2	0.069	0.22	0.17	0.009	0.015	11.55	18.55	0.75	0.07	0.036	82	—
	3	0.060	0.54	0.33	0.007	0.015	11.85	18.40	0.77	0.08	0.028	91	—
	4	0.065	0.47	0.61	0.010	0.017	10.07	18.41	0.73	0.06	0.033	82	—
	5	0.073	0.57	1.08	0.010	0.013	11.25	18.07	0.74	0.06	0.035	84	—
	6	0.065	0.52	1.53	0.006	0.015	11.28	18.07	0.74	0.06	0.035	76	—
	7	0.068	0.42	1.81	0.006	0.013	11.37	17.75	0.67	0.04	0.035	71	—
0~0.43% Ti ~0.06% Mn	C-1	0.058	0.26	0.06	0.001	0.012	12.00	18.53	0.69	0.05	0.015	308	Ti tr
	2	0.056	0.31	0.07	0.001	0.014	12.15	18.30	0.69	0.11	0.019	224	0.04
	3	0.056	0.51	0.07	0.002	0.011	12.02	18.06	0.66	0.11	0.019	167	0.16
	4	0.053	0.61	0.07	0.002	0.012	11.83	18.68	0.77	0.12	0.016	78	0.23
	5	0.056	0.65	0.06	0.001	0.011	12.00	18.40	0.76	0.11	0.020	58	0.43
0.36~0.96%Si (Added as Ca-Si) ~0.15%Mn	D-1	0.038	0.35	0.11	0.010	0.015	12.70	18.33	0.63	0.06	0.036	—	—
	2	0.044	0.55	0.12	0.012	0.013	12.72	18.52	0.56	0.04	0.034	—	—
	3	0.038	0.69	0.12	0.013	0.013	12.70	18.12	0.65	0.05	0.026	—	—
	4	0.044	0.96	0.13	0.014	0.013	12.72	18.42	0.64	0.06	0.039	—	—
0.27~0.76%V ~0.15%Mn	E-1	0.038	0.29	0.14	0.012	0.017	12.70	17.00	0.73	—	0.040	289	V 0.27
	2	0.029	0.46	0.15	0.012	0.017	12.03	17.80	0.83	—	0.040	220	0.41
	3	0.033	0.39	0.11	0.010	0.017	12.60	18.20	0.79	—	0.034	166	0.76
0.04~0.12% Zr (Added as Si-Zr) ~0.15%Mn	F-1	0.049	0.56	0.14	0.008	0.017	12.70	18.11	0.74	—	—	—	Zr 0.04
	2	0.064	0.85	0.14	0.007	0.014	12.48	18.57	0.77	—	—	—	0.12
0.02~0.48 %Al ~0.06%Mn	G-1	0.059	0.43	0.06	0.010	0.008	11.74	17.60	0.61	—	—	301	Al 0.022
	2	0.057	0.64	0.02	0.009	0.007	11.81	17.33	0.65	—	—	99	0.071
	3	0.058	0.68	0.09	0.009	0.006	11.78	17.46	0.68	—	—	56	0.081
	4	0.068	0.66	0.02	0.009	0.007	11.72	17.56	0.65	—	—	49	0.26
	5	0.060	0.68	0.02	0.009	0.009	11.64	17.69	0.69	—	—	44	0.48
10~100 ppm O (Vacuum- melted)	kV-5	0.043	0.41	0.02	0.006	0.011	12.45	19.70	0.81	—	0.009	98	—
	6	0.029	0.38	0.03	0.006	0.010	12.75	20.14	0.70	—	0.010	82	—
	8	0.048	0.42	0.02	0.006	0.011	13.05	19.65	0.85	—	0.010	45	—
	9	0.022	0.45	0.02	0.008	0.010	12.85	19.65	0.84	—	0.008	63	—
	11	0.022	0.42	0.01	0.005	0.009	12.90	19.90	0.80	—	0.008	53	—
	12	0.028	0.53	0.01	0.008	0.009	12.81	20.63	0.89	—	0.006	32	—
	13	0.049	0.51	tr	0.006	0.009	13.23	19.68	0.82	—	0.008	15	—

の低レベルより通常の AISI 347 鋼の Mn 量まで変化させたもの、試料 C, D, E, F および G 系列はそれぞれ Mn 量は 0.15% 以下におさえて Ti, Ca, V, Zr および Al を添加したものである。試料 kV 系列は誘導式真空溶解炉により Mn 0.01% まで低下し、酸素含有量を 15~100 ppm に変化させたものである。これら鋼塊は 20mm φ 丸棒に鍛造後 1030°C 1h 急冷の溶態化処理を施して供試材とした。

試験はこれら試料について、熱間脆性におよぼす Mn, Ti, V, Ca, Zr および Al の影響について実施した。熱間脆性を検知する方法として熱間振り試験のほかに、高温衝撃試験\* すなわち JIS 3 号 衝撃試片を用いて 1050~1350°C における高温シャルピー試験を行ない、

試片の吸収エネルギーと試験後の試片の破断形態から熱間脆性を定性的に判別し、試片の破断した領域を脆化範囲とみなした。この結果は熱間振り試験の結果とも一致している。

Fig. 1 に AISI 347 鋼に関する両者の試験結果を比較して示すが、いずれも 1200°C 以上では変形能が低下し材料の脆化現象を察知することができる。

### III. 実験結果および考察

#### (1) Mn 含有量の熱間脆性におよぼす影響

Mn を 0.05%~1.81% に変化させた B 系列の試片について高温衝撃試験を行ない、各試験温度での Mn 量とシャルピー衝撃値の関係を Fig. 2 に示す。Mn 含有量が低下するにつれて高温衝撃値は低下し試験片は破断するようになる。これは試験温度における材料の変形能の減少を示唆し、この傾向は試験温度の上昇につれて著しく

\* また著者は従来継目無し管用オーステナイト・ステンレス鋼のマンネスマン穿孔機による熱間加工性の評価に本方法を採用し、その適応性の確認をみている。

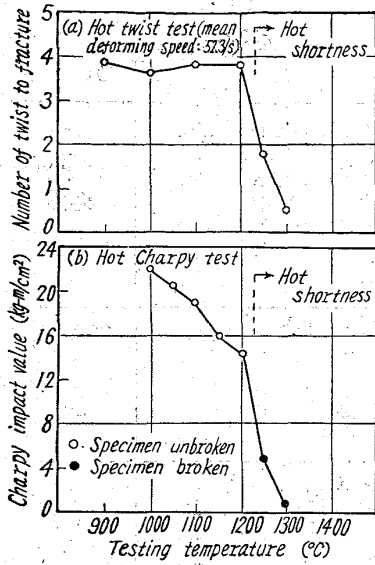


Fig. 1. High-temperature ductility of AISI 347 stainless steel observed by hot twist test (a) and high temperature impact test (b).

ける Ti 量と高温衝撃値の関係を Fig. 4 に、また試片の破断形態から判定した脆化範囲を Fig. 5 に示す。この結果 Ti 0.10% 以上添加すると低 Mn 合金にあらわ

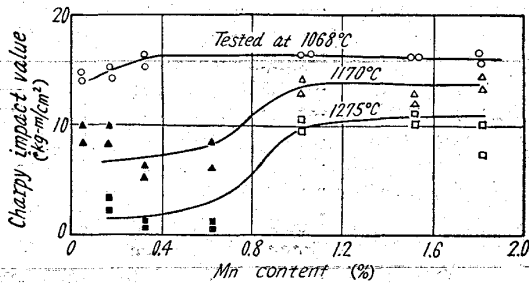


Fig. 2. Effect of Mn content on high-temperature ductility of 347 stainless steels. Solid points: Specimens were broken

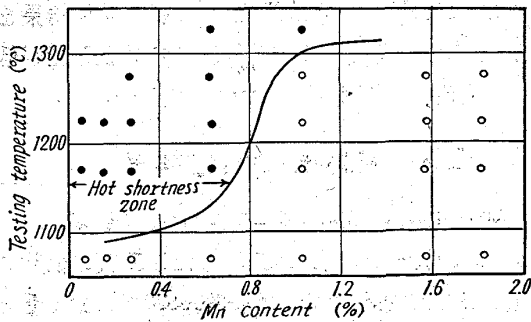


Fig. 3. Effect of Mn content on hot shortness range of 347 stainless steels. (Observed by high-temperature impact test.)

なる: Fig. 3 に衝撃試験後の試片が破断するか否かによって判別した高温脆性の範囲を示した。これより Mn 0.6% 以下において脆化範囲の存在することがうかがえる。

(2) 低 Mn 鋼の高温脆化におよぼす Ti の影響

Mn < 0.10% で Ti 含有量を変化した C 系列の試料について高温衝撃試験により Ti の影響を究明した。各試験温度にお

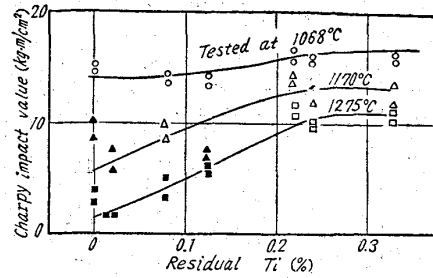


Fig. 4. Effect of Ti content on high-temperature ductility of low-Mn 347 stainless steels. Solid points: Specimens were broken

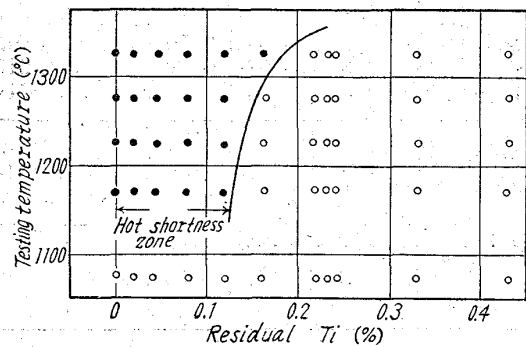


Fig. 5. Effect of Ti content on hot shortness range of low-Mn 347 stainless steels. (Observed by high-temperature impact test.)

れた脆化現象が改善され、通常の Mn 含有量の鋼種なみの靱性が得られる。

さらに Ti に依る熱間脆性の改善効果をも、熱間振り試験によって確認した結果 Fig. 6 に示すように Ti 入りの方が優れた高温変形能を有することが確認された。

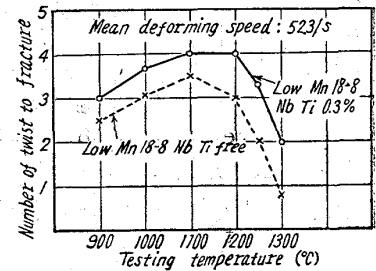


Fig. 6. Effect of Ti content on hot ductility of low-Mn AISI 347 stainless steels. Ti 入りの方が優れた高温変形能を有することが確認された。

(3) 低 Mn 合金の高温脆性におよぼす V, Ca, Zr, および Al の影響

Ti の場合と同様に Mn 0.10% 以下にした AISI 347 組成に V, Ca, Zr および Al 添加量を変化した D, E, F および G 系列試料についての結果を Fig. 7~Fig. 10 に示す。Fig. 7 は V, Fig. 8 は Ca, Fig. 9 は Zr をさらに Fig. 10 は Al を添加した場合の熱間脆化範囲におよぼすそれぞれの添加元素の効果を示したものである。なお Ca は Ca-Si 母合金で (Ca 35%; Si 60%)

添加したもので便宜的に合金中の Si% で表示した。

これらの結果から明らかなように Zr は Ti と同様に高温脆化現象の改善に著しい効果を示すことが判明し

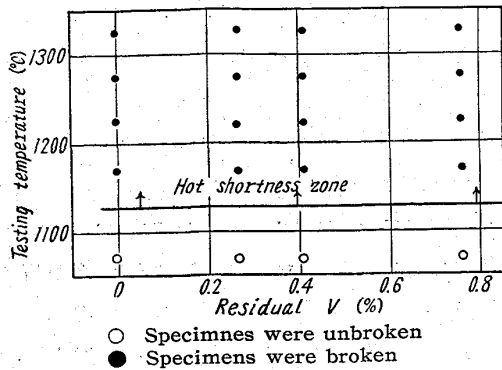
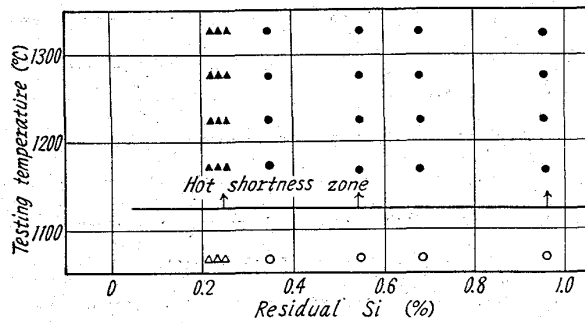


Fig. 7. Effect of V content on hot shortness range of low-Mn 347 stainless steels. (Observed by high-temperature impact test.)



Steels deoxidized with Ca-Si,  
 ○ Specimens were unbroken  
 ● Specimens were broken  
 Steels deoxidized with Fe-Si,  
 △ Specimens were unbroken  
 ▲ Specimens were broken

Fig. 8. Effect of residual Si on hot shortness range of low-Mn 347 stainless steels. (Observed by high-temperature impact test.)

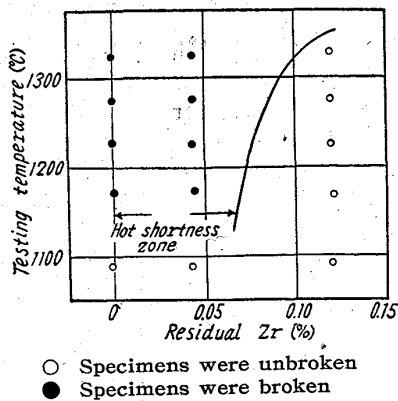


Fig. 9. Effect of residual Zr on hot shortness range of low-Mn 347 stainless steels. (Observed by high-temperature impact test.)

た。これに対して V, Ca および Al 処理では脆化現象の改善効果は期待できないことが明白となった。

(4) 真空溶解した低 Mn 合金の高温脆性

誘導式真空溶解法により, Mn 0.02% 以下に低下し酸素量を 15~100 ppm に変化した kV 系列の試料について高温衝撃試験により, 酸素含有量と脆化範囲の関係を追求し結果を Fig. 11 に示す。これより高温脆化におよぼす酸素の影響は若干認められるが, 前述までの Mn または低 Mn 合金における Ti, Zr の影響にくらべると余り顕著ではなく, 通常の製鋼作業条件でえられる酸素量の変化範囲では酸素の影響は特に著しいとはいえない。

(5) 非金属介在物の形態

a) 酸化物系介在物 R. A. PERKINS<sup>4)</sup>らはオーステナイト・ステンレス鋼の熱間加工性におよぼす各種脱酸成分の影響を調査して, 熱間加工性におよぼす溶解条件の因子として酸化物系介在物の形態変化を指摘している。筆者の主として光学顕微鏡によつて観察した結果では Mn を変化した B 系列試料では, Mn の低下につれてクローム硅酸塩およびその他の不透明硅酸塩がやや減少

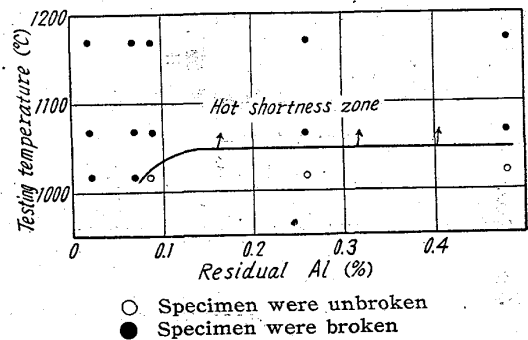


Fig. 10. Effect of Al content on hot shortness zone of low-Mn 347 stainless steels. (Observed by high temperature impact test.)

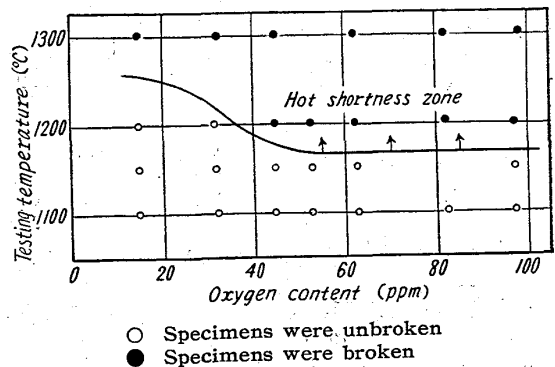


Fig. 11. Effect of oxygen content on hot shortness range of low-Mn 347 stainless steels. (Observed by high-temperature impact test.)

シガラス状硅酸が増加する傾向にあるが全般的に著しい形態変化は認められない。また Table 1 に示すように酸素量も変化しない。Ti 添加の C 系列試料では Ti の増加につれて硅酸塩が減少しイルミナイトと思われる特徴ある介在物が認められるようになり、酸素量も Ti とともに減少の傾向を示す。

以上のことから Mn を低下した場合にあらわれる高温脆化は、鋼中の不純物が通常レベルの場合では、単に酸化物のみの問題では説明されず、オーステナイト・ステンレス鋼においても、炭素鋼の場合と同じく硫化物の形態も重要な因子として考えなければならぬであろう。

b) 硫化物系介在物の形態 18-8 Nb 鋼の Mn を低下した場合およびこれにさらに Ti を添加した場合の硫化物の形態について定性的な見解を与えるために、光学顕微鏡による観察およびサルファープリント、化学分析を併用した。硫黄の分析に燃焼法と発生法を併用することにより、比較的酸に安定な硫化物として存在する場合には発生法による硫黄分析値は低く、一方酸に可溶性硫化物の場合には発生法によつても、燃焼法によつてえられる総硫黄%に近い値がえられる。これより前者に属する Ti, Nb, Cr の硫化物と後者に属する Fe, Mn の硫化物との判別が可能である。またこのような理由からサルファープリントによつても、鋼中の硫化物の酸に対する特性が察知される<sup>9)</sup>。試験結果は Table 2 に示すごとく低 Mn 組成ではサルファープリントに対して感受性はないが Mn の増加につれて感受性を増す。また硫黄の分析値でも Mn の増加とともに酸に可溶性硫黄%が増加し Mn 硫化物の増加を示唆するものと推察される。一方 Table 2 に示す Ti 添加の場合は Ti 硫化物が酸に不溶性であるために、このような現象は認められない。この点に関してはさらに電解抽出残渣の X 線回折により追求した。

鋼中の硫化物を電解抽出 (10%クエン酸ソーダ + 5%

Table 2. Results of sulphur print and determination of HCl-soluble and-insoluble sulphide.

Heat No.	Sulphur print sensitivity	HCl-soluble S (%)	HCl-insoluble S (%)
KV-13	Not sensitive	0.001	0.007
B-2	Not sensitive	0.004	0.010
B-4	Slightly sensitive	0.010	0.002
B-7	Moderately sensitive	0.014	0.002
C-1	Not sensitive	0.002	0.011
C-2	//	0.002	0.013
C-3	//	0.002	0.012
C-4	//	0.002	0.012

塩酸、電流密度 30 mA/cm<sup>2</sup>) によつて回収し、X 線回折に供し形態分析を行なつた結果、通常の Mn を含む AISI 347 鋼では f. c. c. MnS が、低 Mn 組成で Ti を含む場合には hexagonal TiS が検知された。

さらに著者ら<sup>10)</sup>は Ni-Cr, Ni-Cr-Nb オーステナイト鋼の Mn を低下した場合、および Ti, Zr を添加した場合の硫化物の形態変化を、高硫黄 (S : 0.5~1.0%) 実験組成合金について究明した結果、通常レベルの Mn を含有する場合には MnS であるが、Mn を低下すると Ni-Cr 鋼では CrS Ni-Cr-Nb 鋼では Nb-硫化物として存在し、低 Mn 組成で Ti, Zr を含む場合には Nb の有無にかかわらず TiS, Zr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Zr<sub>3</sub>S<sub>2</sub> として固定されることが判明している。Fig. 12 は以上の X 線回折図型で同図 (a) は S = 0.5% を含む 18-8 Cr-Ni 鋼の回折線で f. c. c. MnS を、(c) は S : 0.48% Ti 1.99% を含む 18-8 Nb 鋼のそれで NiAS 型 hexagonal TiS を示す。(b)(d) はそれぞれ Mn 1.81% の B-7 と低 Mn 組成で Ti 0.43% を含む C-5 試片の残渣の回折線であり、MnS と TiS の回折線に一致する線よりそれぞれの相の存在がうかがえる。

#### (6) 第三元素添加効果に対する考察

オーステナイト・ステンレス鋼の熱間加工性におよぼす因子としては、森島<sup>11)</sup>はオーステナイトの安定度すなわち成分バランスとともに酸素量の影響をあげ、また PERKINS, BINDER<sup>12)</sup>らも各種脱酸生成物の形態を明らかにしている。鋼中の硫化物の影響に関しては、炭素鋼ないし低合金鋼に関する研究<sup>13)</sup>は数多く認められるが、オーステナイト・ステンレス鋼についての報告はみあたらない。

本実験に適応した Mn の代替元素としての第 3 元素の脱酸に対する効果を考察すると、通常の製鋼手段で溶製したステンレス鋼は、平衡論的観点からみると溶鋼中で脱酸平衡は Si により成立しているものと考えられ、Ti, Zr, Al の添加による脱酸平衡は Si の場合より下

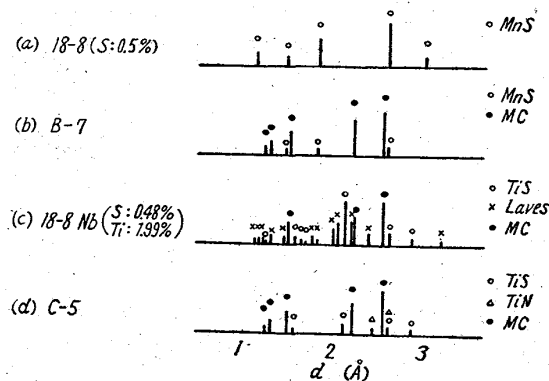


Fig. 12. X-ray diffraction pattern.

限に到達することが予想される。また V によつては Mn と同様に Si によつて脱酸平衡は成立し、Ca-Si については Ca は酸化物の生成熱は大きく強力な脱酸作用が期待されるが Ca の蒸気圧の大きいことや溶鋼中での溶解度のないことから、その効果は添加条件に左右されるものと考えられる。

一方硫化物に対する効果は通常組成のステンレス鋼は Mn との平衡関係で律せられるものとみなされる。低 Mn 組成に上記第 3 元素を添加した場合の効果を検討すると Ti, Zr の場合には、Zr 硫化物の熱力学的数値は測定されていないが、Ti 硫化物の生成熱の大きいことや、AUSTIN<sup>8)</sup>らの結果から硫黄の安定化効果が当然予想される。V については硫化物の熱力学的数値は不明であるが大きな効果は期待出来ない。また Ca-Si の場合は塩基性鋼滓下での  $S + Ca \rightarrow (CaS)$  の強力な脱硫効果が期待されるが、これも脱酸の場合と同様にその効果は添加条件に左右されるものと考えられる。Al に関しては  $Al_2S_3$  の生成が報ぜられているが、熱力学的数値も不明でありまた Al, S 濃度の相当高い場合の他はその存在が確認出来ないことからして、Al による S の固定化は期待出来ない。

本実験の結果を総括すると、酸素と熱間脆性の関係は真空溶解により Mn を痕跡まで低下し、酸素含有量を著しく低下した合金についても、また Al を添加して酸素量を異にする試料についても、Mn の低下に起因する熱間脆性の顕著な改善効果は得られなかつた。一方 Ti, Zr を添加したものは顕著な脱酸効果を示すと同時に著しい硫化物の形態変化が認められ、これらは低 Mn 組成で現出した熱間脆性を顕著に改善する。以上のことから低 Mn 組成で現出する熱間脆性は酸素ないし酸化物の影響も考えられるが、酸素量にあまり影響せず硫化物の固定に効果のある Mn で脆性が改善され、一方これとは逆な Al では脆性回復が顕著でないことから、このような低 Mn 組成においては硫化物の形態がより支配的であろうと考えられる。

すなわち低 Mn 組成で存在する CrS, Nb 硫化物が

Mn により MnS に、Ti, Zr の添加により TiS あるいは  $Zr_3S_2$ ,  $Zr_3S_4$  となり硫化物の形態は変化する。従つて低 Mn 組成で現出する熱間脆性および Ti, Zr による脆性の改善効果は、これら硫化物の形態変化に密接な関係にあるものと考えられる。

#### IV. 結 言

原子炉用低 Mn オーステナイト・ステンレス鋼の開発のために行なつた研究の一環として、Mn の低下に伴う熱間脆化現象に関して究明した結果次の結論を得た。

(1) 実験室的誘導炉溶解により製鋼原料を選択して Mn 0.10% 以下に低下することが出来る。さらに真空溶解法をもちいると Mn を痕跡程度まで除去することが出来る。

(2) 一般の工業的製品の純度では Mn 含有量を 0.60% 以下にすると熱間の脆化現象が現出する。

(3) Mn の低下によつて惹起する熱間加工性の低下は Ti または Zr の添加により解決される。その主因が酸化物であるか硫化物であるかの結論をえるまでには到達しなかつたが、非金属介在物の形態に起因するものと考え得る。

本研究は昭和 33 年度科学技術庁、原子力平和利用補助研究により実施したものの一部であることを附記し謝意を表する。  
(昭和 36 年 9 月寄稿)

#### 文 献

- 1) H. F. BEEGLY: J. Metals, Dec. (1956)
- 2) H. C. CHILD et al.: J. Iron and Steel Inst. (U.K.) Dec. (1958)
- 3) 長谷川: 学振第 122 委員会提出資料(昭 36 年 2 月)
- 4) R. A. PERKINS, W. O. BINDER: J. Metals, Feb. (1957)
- 5) 斎藤: 鉄と鋼, 39 (1953) No. 1
- 6) 横田, 他: 鉄鋼の炭化物研究会にて発表(昭 35 年 3 月)
- 7) 森島: 鉄と鋼, 44 (1958) No. 6
- 8) W. AUSTIN: Contribution to the Metallurgy of Steel No. 41
- 9) A.I.M.E.: Basic Open Hearth Steel Making (1951) 477~482