

## (156) オーステナイト・ステンレス鋼中の窒素の挙動に対するウラン添加の効果について

(オーステナイト・ステンレス鋼中のウランの挙動—Ⅱ)

日本冶金工業, 川崎製造所

工博 川畑 正夫・工博 横田 孝三

理博 森田 茂・○江波戸和男

### On the Effect of Uranium Additions upon Behaviors of Nitrogen in Austenitic Stainless Steels.

(Studies on behavior of uranium in austenitic stainless steel—Ⅱ)

Dr. Masao KAWAHATA, Dr. Kozo YOKOTA,  
Dr. Shigeru MORITA and Kazuo EBATO.

#### I. 緒 言

前報でオーステナイト・ステンレス鋼中のCおよびSに対するUの影響について報告した<sup>1)</sup>。その結果約0.5%までのUは通常のオーステナイト・ステンレス鋼の粒界腐食感受性を軽減するが、それ以上のウラン量では耐食性を悪くすることおよび低Mnオーステナイト・ステンレス鋼中のSはUにより固定される結果、高温脆性改良に効果的であることを知った。

Uは鋼中のC, Sに対すると同様にNに対しても親和力が大きいので, Al, Ce, Tiなどと同様の効果が期待される。また一般には18-8系ステンレス鋼の孔食に対する感受性を減ずるにはMoが用いられており, Nの添加も効果があるといわれている。これに対し, G. J. BIEFERによればUはオーステナイト・ステンレス鋼の孔食に対する感受性を減ずると報告もある<sup>2)</sup>。

本報告はUがオーステナイト・ステンレス鋼中のNにどのように作用するかを考えながら, 同時にU添加による組織, 機械的性質および耐食性の変化についても合せ検討した結果である。

#### II. 試 料

試料は大気溶解により溶製した4kg鋼塊を20mmφに鍛伸後使用した。原材料としては純金属, Fe-Si, Fe-Crを用いウラン添加にはFe-Uを用いた。溶解作業に当っては最後にFe-Uを溶湯中に投入したが, その前に8gのAl投入により予備脱酸を行なった。試料の化学成分は低C-18Cr-12Ni基にNを0.025~0.126%, Uを0~1%含有し, U/Nは0~28.5である。

#### III. 実験結果

##### (1) 焼鈍状態の組織と機械的性質

各試料を1050°Cで1時間焼鈍後その組織および機械的性質を調べた。Photo.1 (a)はUを含まずC, Nなどの低い18Cr-12Niステンレス鋼の組織であるが, これにNおよびUを添加すると酸化物あるいは窒化物が点在するようになる。NおよびU量が増すとこれら介在物は多くなり, 0.12%N, 0.98%Uを含む試料ではPhoto.1 (b)のようになる。特にUを多く含む試料では介在物の偏析が認められた。これらは次に述べる抽出残渣のX線回折の結果からUO<sub>2</sub>, UNおよびUN<sub>2</sub>であ

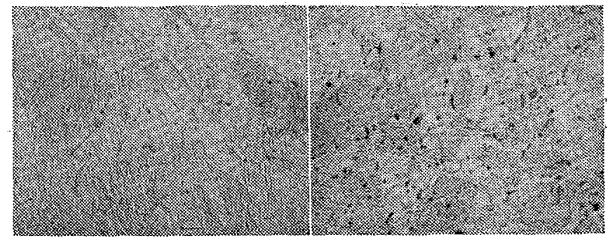


Photo. 1. Microstructure of annealed 18Cr-12Ni steel containing uranium.

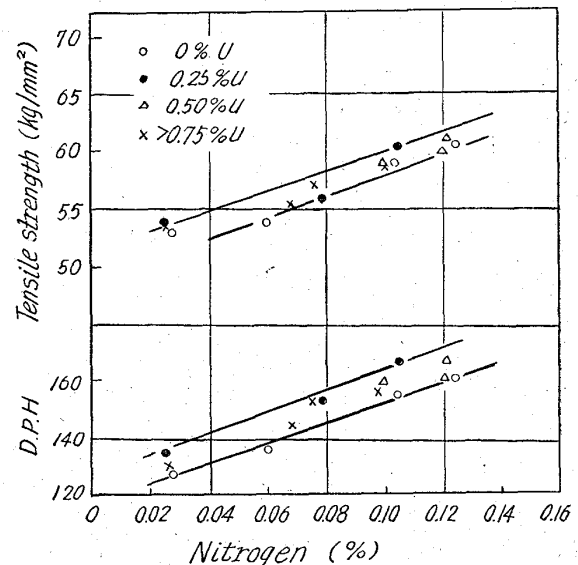


Fig. 1. Effect of nitrogen and uranium on the mechanical properties of 18Cr-12Ni stainless steels.

ることが知られた。前報で報告したように真空溶解により溶製した18Cr-12Ni基でCおよびUを添加した試料では, 介在物はほとんど認められず約0.5%以上のU量では粒界に共晶組織が認められた。本実験ではUは優先的にOまたはNと化合物を作っているためか, このような共晶組織は1%Uまで認められない。

機械的性質はU添加によつてほとんど影響を受けず, N量の増大とともに強度はやや増加し靱性がやや減少する。NおよびU量と抗張力, 硬度との関係はFig. 1に示す通りで抗張力, 硬度はN量の増大とともに増加し, これにUを添加すると1%Uまでで硬度で約10(Hv)だけ増加する。このことは前報で述べたCの効果と同様である。

##### (2) 抽出残渣のX線回折試験

1050°Cで1時間焼鈍した試料を5%塩酸, 1%ピクリン酸アルコール溶液中で電解し, その抽出残渣をX線回折試験に供した。その結果Table 1に示すように抽出残渣のほとんどはUO<sub>2</sub>, UNまたはUN<sub>2</sub>であり, U酸化物およびU窒化物であることが知られた。Uが約0.1%まではU窒化物は認められずUO<sub>2</sub>のみである。Nの低い試料ではUを添加するとUNを生じUO<sub>2</sub>+UNとなる。N量が多くなると窒化物としてUNのほかUN<sub>2</sub>を生ずる。これはU/Nで3~3.5の場合であつ

Table 1. Summary of X-ray analyses on extraction residues of annealed specimens.

No.	Composition of bulk			X-ray diffraction analyses	X-ray fluorescence analyses <sup>3)</sup>			
	U	N	U/N		Fe	Cr	Ni	U
N- 1	—	0.029	—	—	—	—	—	—
- 2	0.22	0.026	8.5	UN+UO <sub>2</sub> + (UF <sub>6</sub> ) <sup>2)</sup>	10	0	0	90
- 3	0.74	0.027	28.5	UN+UO <sub>2</sub>	4	0	0	96
- 5	—	0.061	—	—	—	—	—	—
- 6	0.12	0.078	1.55	UO <sub>2</sub>	0	0	0	100
- 8	0.74	0.068	11.0	UN+UO <sub>2</sub> +X <sup>1)</sup>	6	0	0	94
- 9	—	0.104	—	—	—	—	—	—
-10	0.33	0.105	3.15	UO <sub>2</sub> +UN <sub>2</sub>	8.5	0	0	91.5
-12	1.08	0.118	11.0	UN+UO <sub>2</sub> +UN <sub>2</sub> +X	6.5	0	0	93.5
-13	—	0.126	—	AIN	0	0	0	0
-14	0.41	0.121	3.4	UO <sub>2</sub> +UN <sub>2</sub> +X	8	0	0	92
-16	0.98	0.116	8.45	UN+UO <sub>2</sub> +UN <sub>2</sub> +X	4	1	1	94

1) Unknown phase

2) very small

3) intensity ratio

Table 2. Streicher test results.

No.	Chemical composition (%)					Visual <sup>1)</sup> observation	Microscopic <sup>2)</sup> observation	Remarks.
	C	N		U	U/N			
		sol.	insol.					
N- 1	0.010	0.025	0.004	—	—	C	B	
- 2	0.008	0.021	0.005	0.22	8.5	C	C	
- 3	0.009	0.007	0.019	0.74	28.5	C	C	
- 5	0.009	0.058	0.003	—	—	C	B	
- 6	0.016	0.075	0.003	0.12	1.55	C	C	
- 8	0.017	0.045	0.023	0.74	11.0	C	C	
- 9	0.014	0.103	0.001	—	—	B	B	
-10	0.016	0.102	0.003	0.33	3.15	B	C	many small pits
-11	0.025	0.079	0.022	0.57	5.7	B	C	
-12	0.029	0.062	0.036	1.08	11.0	A	B	2 pits with visual obs
-13	0.019	0.123	0.003	—	—	A	C	
-14	0.024	0.118	0.003	0.41	3.4	B	C	
-15	0.023	0.116	0.007	0.59	4.8	B	B	
-16	0.018	0.103	0.013	0.98	8.45	A	B	

Conditions: Solution: 3%NaCl aq Temperature: 32°C

Current density: 5 mA/cm<sup>2</sup> (Cross section; 254 cm<sup>2</sup>) Time: 15 min

1) Number of pit with visual observation, A: 0~10, B: 11~20, C: 21 up.

2) Microscopic observation. (×50)

て、さらにU量が増してU/Nが約8以上になるとUO<sub>2</sub>+UN<sub>2</sub>+UNとなる。なお、0.07%N以上でUを約0.5%以上含む試料ではさらに1相存在するが、この回折線はU酸化物、U窒化物、Fe<sub>2</sub>U、Ni<sub>2</sub>Uと一致しない。蛍光X線分析の結果では残渣の大部分はUであることが知られた。

## (3) 孔食に対するウラン添加の効果

Uはオーステナイト・ステンレス鋼中においてMoと同様の効果を示すことが期待されるので、孔食に対する影響を検討した。試験はNaCl溶液中で定電流密度で一定時間電解し、孔の大きさおよび数から優劣を判定し

た。Table 2は試験結果である。この表で肉眼判定は比較的大きな孔に、顕微鏡による判定は小さな孔に判定の基準を置いている。表にみるようにN量が増加すると孔の数は少なくなり、これにUを添加するとやや数が減ずる。なお、この判定基準にしたがうと18-8鋼はgrade Cであり、18-12-2.5Mo鋼はgrade Aであった。この結果比較的小さい孔の数が少ない試料N-12、N-15などでも、18-8鋼よりもやや改良されている程度であることが知られた。以上の結果を直接Moの効果と比較することは無理であるが、約1%Uまでは耐孔食性に対してはほとんど影響を与えず、むしろN添加による耐孔

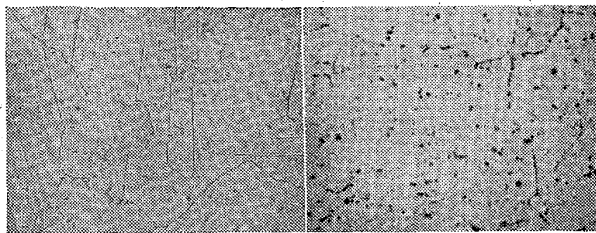


Photo. 2. Microstructure of aged 18Cr-12Ni steel containing uranium.

Table 3. Summary of X-ray analyses on extraction residues of aged specimens.

No.	X-ray diffraction analyses	X-ray fluorescence analyses <sup>2)</sup>			
		Fe	Cr	Ni	U
N-2	UN+UO <sub>2</sub>	7	2	1	90
-3	UN+UO <sub>2</sub>	15	4	1	80
-6	UO <sub>2</sub> +UN <sub>2</sub>	3	2	2	93
-8	UO <sub>2</sub> +UN+X	20	3	3	74
-10	UO <sub>2</sub> +UN <sub>2</sub>	5	3.5	0	91.5
-12	UO <sub>2</sub> +UN+UN <sub>2</sub> +X	9	0	0	91
-14	UO <sub>2</sub> +UN <sub>2</sub> +(UN) <sup>1)</sup> +X	11.5	0	0	88.5
-16	UO <sub>2</sub> +UN <sub>2</sub> +UN+X	13	1	5	81

Specimen aged at 850°C for 1000 hours

1) Very small 2) Intensity ratio

食性改善の効果の方が大きいといえよう。

(4) 長時間加熱後の組織変化

各試料を 850°C で 1000 時間加熱後硬度および顕微鏡組織、抽出残渣の X 線回折を行ない加熱による組織変化を検討した。長時間時効後の硬度は各試料とも焼鈍硬度に比べ約 10~20 (Hv) 増加している。顕微鏡組織は Photo. 2 に示すように C, N, U の低い試料では粒界に沿って連続的に炭化物または窒化物と考えられる析出物が少量存在する。N または U 量の多い試料では、焼鈍状態で存在した U 酸化物や U 窒化物のほかに、主に粒界に析出物が認められる。これらが硬度上昇に寄与しているであろう。一般に 18Cr-12Ni 基でも Nb, Mo などを添加し高温で長時間加熱すると  $\sigma$  相を生じ硬化、脆化することが知られておるが、1%U 程度までの添加では  $\sigma$  相は現われていない。抽出残渣の X 線回折結果は Table 3 に示す通りで残渣は UO<sub>2</sub>, UN および UN<sub>2</sub> であつて炭化物あるいは  $\sigma$  相は認められなかつた。Table 3 と Table 2 とを比較すると時効処理によつて UN あるいは UN<sub>2</sub> の析出があつたことが知られる。このことから U は焼鈍状態で極少量基質オーステナイトに固溶するが、これを不安定にするほどではないといえよう。

#### IV. 総 括

低 C-18Cr-12Ni 基オーステナイト・ステンレス鋼で N を 0.025~0.126%, U を 0~1% と変化させた試料を大気溶解により溶製し、鍛伸後各種試験を行なつた結果次のことが知られた。

1) 大気溶解によりステンレス鋼に U を添加した結果 Al による予備脱酸を行なつたにもかかわらず、かなり

の UO<sub>2</sub> が存在し U の脱酸能の大きいことが知られた。

2) 焼鈍状態で U は UO<sub>2</sub> のほかに U 窒化物として存在するが、U/N が 3~3.5 では UN<sub>2</sub> がさらに U 量が増して U/N が約 8 となると UN<sub>2</sub> のほかに UN も存在する。このことから U の窒素との親和力が非常に大きいことが知られる。極少量の U は基質のオーステナイトに固溶するであろう。

3) U を添加しても機械的性質はほとんど変わらない。

4) 約 1% までの U を添加しても耐孔食性はほとんど変わらず窒素添加による改良効果の方が大きい。

5) 含 U ステンレス鋼を高温で長時間加熱すると U 窒化物の析出があり硬度が増加するがあまり大きな変化ではない。

#### 文 献

- 1) 川畑, 横田, 渡辺, 江波戸: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1545
- 2) G. J. BIEFER: The influence of uranium additions to ferrous alloys. Department of mines and Technical Surveys, Ottawa, Canada, R. 95 (1962), p. 207

### (157) 316 型オーステナイト・ステンレス鋼の高温強度特性と組織変化について

(オーステナイト・ステンレス  
鋼の研究—I)

金属材料技術研究所 岩元兼敏

日本冶金工業, 川崎製造所

工博 深瀬幸重・加藤正一・○大久保延弘

### On the High-Temperature Strength and Structural Change of Type 316 Austenite Stainless Steel Castings.

(Study on austenite stainless steel castings—I)

Kanetoshi IWAMOTO, Dr. Yukishige FUKASE,

Shoichi KATO and Nobuhiro OKUBO.

#### I. 緒 言

オーステナイト・ステンレス鋼は高温強度特性が優れているために、高温動力工業および高温高圧下の化学工業用プラント材に汎用されており、鍛造材のみならず高温高圧用バルブなどのごとく鍛造材の用途も広い。すでにオーステナイト・ステンレス鋼鍛造材に関する長時間の強度特性については、数多くの詳細な研究報告が行なわれているが、鍛造材についての報告はほとんど見当たらない。

そこでわれわれはオーステナイト・ステンレス鋼の高温における長時間強度特性の調査を意図し、そのうち今回は  $\delta$  フェライトを含む二相組織の 316 および 316L ステンレス鋼を採上げ、これら鋼種の高温における強度特性の差異を組織変化の面から検討を行なつた結果について述べる。