

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 ²⁾			
		Fe	Cr	Ni	U
N- 2	UN+UO ₂	7	2	1	90
- 3	UN+UO ₂	15	4	1	80
- 6	UO ₂ +UN ₂	3	2	2	93
- 8	UO ₂ +UN+X	20	3	3	74
-10	UO ₂ +UN ₂	5	3.5	0	91.5
-12	UO ₂ +UN+UN ₂ +X	9	0	0	91
-14	UO ₂ +UN ₂ +(UN) ¹⁾ +X	11.5	0	0	88.5
-16	UO ₂ +UN ₂ +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、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 σ 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 σ 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 UO₂, UN および UN₂ であつて炭化物あるいは σ 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 UN₂ 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 UO₂ 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 UO₂ のほかに U 窒化物として存在するが、U/N が 3~3.5 では UN₂ がさらに U 量が増して U/N が約 8 となると UN₂ 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 δ 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。

Table 1. Chemical compositions of alloys studied.

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Casting temperature
316	0.050	1.06	0.73	12.04	18.53	2.45	1520°C
316L	0.018	1.10	0.65	14.72	18.68	2.48	1500°C

II. 実験方法

供試材は Table 1 の組成の鋼種をそれぞれ 100kg づつ誘導炉溶解し、約 8kg の舟型試料を十数本づつ採取、押湯部を切離して 25×20×300mm の角棒に粗仕上げして試験片粗材とした。粗材はすべて X 線透過試験を行ない、欠陥のないことを確かめた上 1100°C×1 hr W.Q. の熱処理を施し、それぞれ所定の試験片に切削して各試験に供した。

両鋼種とも、高温短時間引張試験、650°C における 10000 hr までのクリープ、クリープ・ラプチュア試験など各試験を行ない、あわせて応力下および無応力下時効の組織変化を追究した。組織変化については主に KOH 水溶液および NH₄OH 液によるσ相と carbide の選択電解エッチを用いた顕微鏡試験による検討を行なった。

III. 実験結果

1. 高温機械的性質

(1) 高温短時間引張試験結果

Fig. 1 に高温短時間引張試験結果を示す。

図に示すごとく 316 材は 316L 材より抗張力、耐力、伸びとも各温度にわたって高く、高温強度が良好である。常温における抗張力はその差が 4~5 kg/mm² であるが、温度が高くなると次第に差が広がり 500°C を越える当りで最も著しく 316 材が約 38 kg/mm² であるのに対し 316L 材では約 29 kg/mm² を示している。さらに高温になるとその差が再び少なくなり、750°C 付近ではほとんど差がなくなるような傾向を示している。

一方伸びは 550°C 付近までは両者とも一定の差で徐々に低下するが、550°C を越えるとやや上昇し 650°C ではほとんど差がなくなるが、それ以上の温度では、

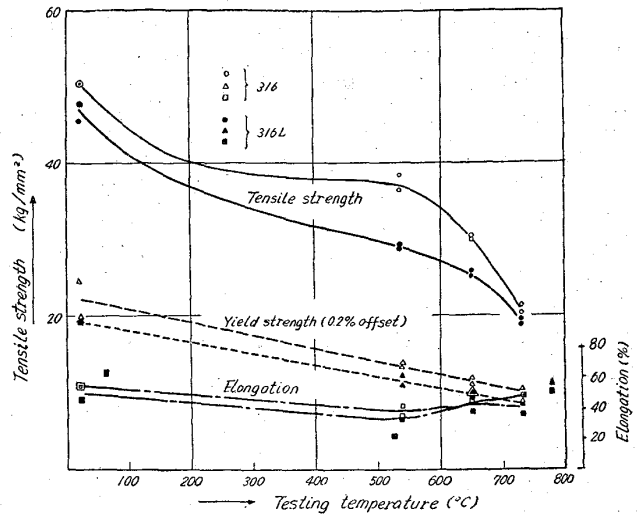


Fig. 1. Short time high temperature tensile properties of alloys studied.

316 材はさらに伸び、316L 材は上昇の傾向を示さない。

(2) クリープ、クリープ・ラプチュア試験結果

650°C でのクリープおよびクリープ・ラプチュア試験結果を総括して Table 2 に、また両鋼種のデザイン・カーブを Fig. 2 に示す。

650°C における最小クリープ速度は同一応力下で 316L 材に較べて 316 材は 1 桁小さく、かつ破断時間ならびに 1.0, 2.0 および 5.0% の全歪を生ずるまでの時間が長くて長時間強度も優れている。ただし 316 材と 316L 材とではクリープ曲線がかなり違っており、316 材が比較的短時間で第 2 期および第 3 期クリープに入るのに対し、316L 材では第 2 期クリープが長く続き、したがって transition point は 316L 材の方が長時間後にできる傾向を示している。いづれにしても 316, 316L 材とも 10000 hr まで安定な長時間強度を維持するといえよう。

2. 試験後の組織変化

試験後の組織変化についてはクリープおよびクリー

Table 2. Creep rupture properties of 316, 316L stainless steel castings at 650°C.

Alloy	Stress (kg/mm ²)	Creep and rupture time (hr)	Total strain % (hr)					Crup-rate (10 ⁻⁴ %/hr)	Transi-tion point (hr)	Co (%)	Elonga-tion or strain (%)
			0.2	0.5	1.0	2.0	5.0				
316	27	0.45*	—	—	—	—	—	—	—	—	
	19	49*	—	—	—	—	—	—	—	—	
	12	1,800*	—	—	—	40	400	58	496	2.7	38.4
	9	11,067*	10	130	890	2,570	4,570	3.9	1,020	0.68	44.0
	6.5	3,459	660	—	—	—	—	0.3	2,200	0.16	0.467
4	10,488	10,440	—	—	—	—	—	0.03	—	0.05	0.203
316L	18	36*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	14	339*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	12	524*	—	—	1	31	120	256	163	1.5	33.0
	9	14,141*	1	50	200	600	1,800	14.0	7,400	2.3	51.0
	6.5	5,424	400	4,420	—	—	—	3.35	4,900	0.36	0.544
4	9,145	—	—	—	—	—	0.05	—	0.06	0.124	

* broken

プ・ラプチュアー試験後、すなわち応力下時効と通常の時効試験、すなわち無応力下時効試験のすべてにわたって顕微鏡観察を行なった。この組織変化は、(1). δ 相の変化、(2). 一次晶の粒界からの析出、(3). 地質からの析出の3点に分けて観察を行ない、その結果を総括して破断曲線と重ねて析出相変化の組織変化図を作成し、Fig. 3に示した。

(1) δ 相の組織変化

鋳込み後 $1100^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h}$ W. Q. の熱処理を施した試料中に存在する δ 相は、316材では7.5~10%、316L材では5~6%でいずれも 650°C で数10hr~100hr 時効すると分解して $\gamma + \text{carbide} + \sigma$ となる。

まず316材では1hr までは δ 相はほとんど分解せず大部分そのまま残っているが、一部 δ 相中に微細な carbide および σ の相の析出が認められる。10hr 後になると δ 相の分解は相当に進み、残存する δ 相は約3%程度に減少するが、carbide は粗大化することなしに元 δ 相の存在した部分に微細に分布し、 δ 相は数は増えずに粗大化凝集する。しかしさらに時間が経過して100hr 後では σ 相の生長に伴って、 σ 相の析出していない部分で、かつ元 δ 相内の主に外周部に carbide が偏る傾向を示す。その後時効時間が経っても顕著な変化は示さないが、 δ 相から析出した carbide は σ 相の量とは反対に却つてやや減少している。

一方316L材の δ 相は1hr 後で3~4%程度になり、carbide および σ 相は δ 相内に微細な析出を示す。10hr 後では σ 相の粒が凝集するにつれて carbide は元 δ 相の部分でやや偏りを示すようになり、 δ 相の変化は316材に較べてやや早いようである。100hr 以後では316材と同様な傾向を示し、carbide は元 δ 相の内部で主に γ 相との境界付近に偏り、時効時間が経過するにつれて carbide のしめる面積が少しづつ減少し、大半が σ 相となる。316L材の σ 相は316材の σ 相より細かく widmanstätten 状を呈するのが特徴である。なお両者析出 carbide の量は316L材の方が当然のことではあるが、316L材よりも多い。

(2) 一次晶の粒界からの析出

一次晶の粒界からの析出は前述 δ 相内の析出に較べて幾分遅くその様相も若干異なるようである。すなわち316材、316L材とも carbide が先行し、C%が高い316材の方が316L材よりやや早く、無応力下の時効で1000hr 前後、316L材ではそれよりやや遅れて析出する。その後時効時間が長くなつてもごくわずかづつ析出する程度で、特に粗大化するようなことはない。

また σ 相は316材、316L材とも carbide より大分遅れて析出する。すなわち両者とも約400hr 後から出発し、その後時効時間の進むにつれてやや生長するが、 δ 相から析出する σ 相ほどの凝集傾向は見られない。

(3) 地質からの析出

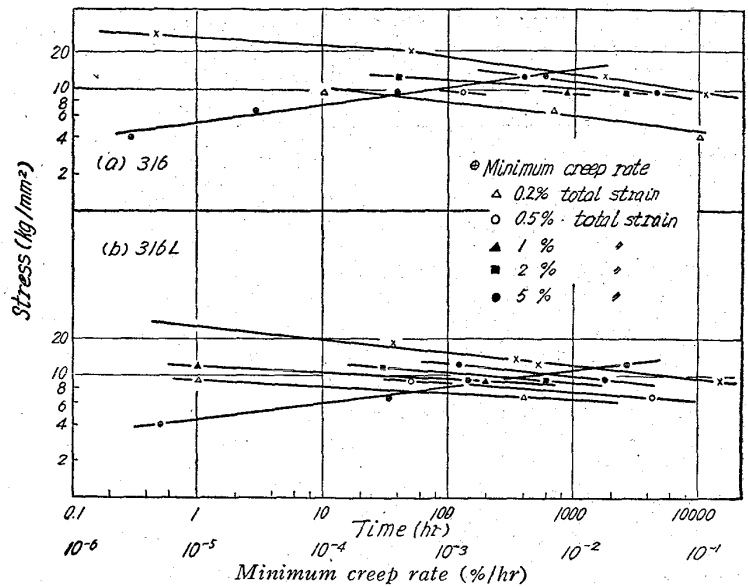


Fig. 2. Design curve of 316 and 316L stainless steel castings at 650°C .

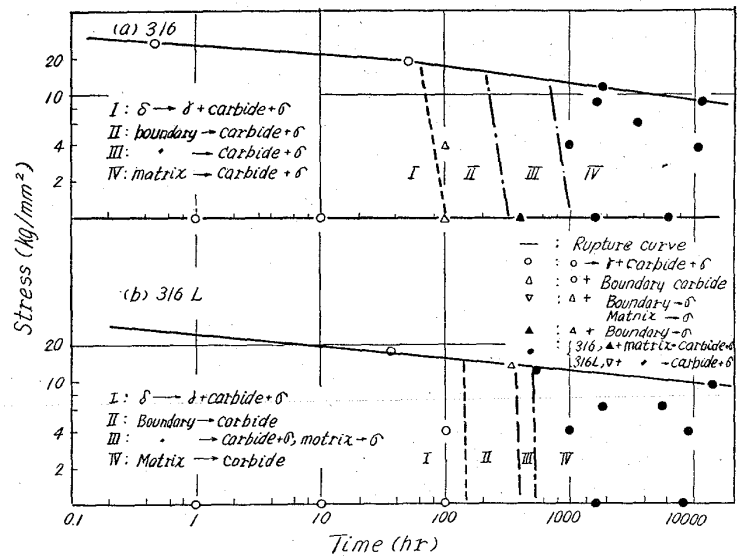


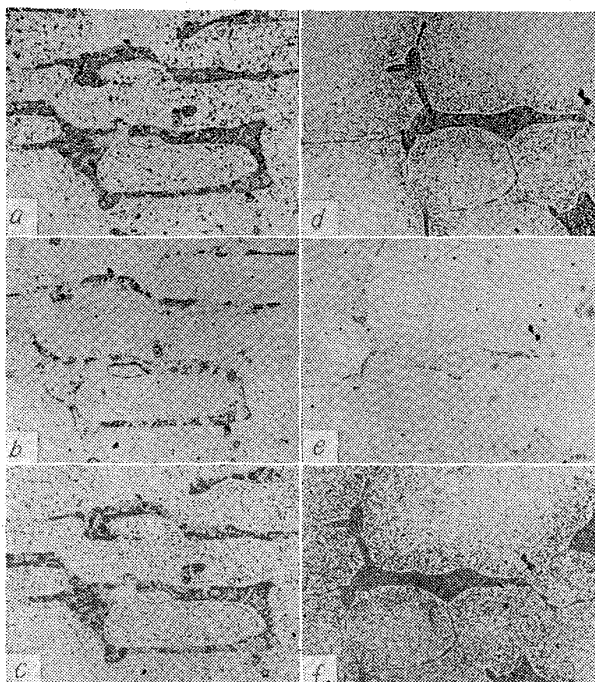
Fig. 3. Structure change in 316 and 316L stainless steel castings during creep-rupture test and long time stress free aging at 650°C .

地質からの析出は前述 δ 相内、一次晶粒界に続いて起るが、その様相は両鋼種で若干異なる。すなわち316材では 650°C 無応力下の時効で約1000hr 後に carbide および σ 相がともに析出し、これは元 δ 相の近傍に始まる。さらに長時間後になると地質からの析出は進むが、carbide 粒は生長せずその数を増し、 σ 相はやや生長とともに内部からも析出が起つて地質全体に均一化する傾向を示す。

一方316L材は316材とは異なり σ 相の析出が carbide より先行し、約400hr 後に析出する。316L材の地質から析出する σ 相は元 δ 相の近傍に限られ、内部から析出することはない。carbide もわずかではあるが

316 after 10488 hr

316L after 9145 hr



a) and d) 10 N KOH-1.5 V-3 sec, sigma-blue
 b) and e) Conc NH₄OH-1.5 V-30 sec, carbide-dark, sigma-white
 c) and f) Combined etching of 10 N KOH and Conc, NH₄OH

Photo. 1. Etching showing the sigma and carbide phase in 316 and 316L steel castings castings after long time creep test at 650°C and 4 kg/mm².
 ×400 (1/2)

地質からも析出しており、やはり元 δ 相の近傍の方が多い。316 材、316L 材とも地質から析出する σ 相は細かい針状を呈するのが特徴である。

以上 (1)~(3) の析出挙動におよぼす応力の影響については、概略の傾向を Fig. 3 に示したが、応力によって若干析出は促進されるようではあるが、本試験からは明確ではない。なお組織変化の 1 例として 650°C 長時間クリープ試験後の組織を Photo. 1 に示す。

IV. 考 察

650°C における組織変化は上記の通りまず初晶 δ 相が分解して γ +carbide+ σ となり、続いて一次晶粒界、さらに地質からの carbide および σ 相の析出が起る。 δ 相から析出した carbide および σ 相は両鋼種とも、短時間の時効で一度元 δ 相の内部に微細な析出を起すが、carbide は時効時間とともに主に元 δ 相内の外周部に偏り、さらに時間が経過するとやや減少する傾向を示している。

これらの点に関して K. Kou²⁾ は 0.05%C の 316 Type の鍛造材につき 1350°C から焼入れて得た δ 相の分解機構に触れており、H. W. KIRKBY と R. J. TRUMAN³⁾ はいろいろのオーステナイト鋼の長時間時効による組織変化を追究し、carbide が減少するのは σ 相におきかえられるためであろうと述べている。また A. E. BINDARI⁴⁾ らは σ 相の量が増加すると carbide の量が減少することを観察している。これに対して J. J.

GILMAN⁵⁾ と E. J. DULIS, G. V. SMITH などのごとく carbide の量は変化しないという報告も見受けられるので、定説はないようである。

今回のわれわれの実験でも carbide の定量的な調査を行なっていないのでこの点に関しては不明であるが、検鏡結果によると長時間時効後には σ 相の増加につれて carbide は逆に減少するように見受けられた。

次に高温強度を組織変化の面から考察すると、316 材が 316L 材より優れている理由は、316 材の方が C% が高いので carbon による固溶体強化の効果と高温長時間時効後、地質中に析出する carbide および σ 相が 316L 材より均一に無数分布するためであろう。また 316L 材の地質に析出する σ 相が元 δ 相の近傍に限られる理由は、316L 材では 316 材より Ni% が高いので、 δ 相から離れた地質内部では γ 相の安定度がやや高く、一方 δ 相の近傍は 316 材より C% が低い上に Cr, Mo など σ の相あるいは δ 相の生成元素の相対濃度が高いため、carbide の析出が起る前に σ 相が析出するためであろうと推定される。

V. 結 言

(1) いずれにしても両鋼種とも長時間後の高温強度は比較的安定であるといえる。

(2) 316 材、316L 材の短時間および長時間の高温強度は 316 材の方がやや高い。これは carbon による固溶体強化と地質に析出する carbide, σ 相の均一な析出分布のためであろう。

(3) 試験中の組織変化はまず初晶 δ 相が γ +carbide+ σ に分解し、次に一次晶の粒界、最後に地質からの carbide および σ 相析出の順で進行する。

文 献

- 1) J. J. GILMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 556~600
- 2) K. Kou: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 181 (1955), p. 213~217
- 3) H. W. KIRKBY and R. J. TLUMAN: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), Spec. Rep., 64 (1959), p. 242~258
- 4) A. E. BINDARI, P. K. KOH. and O. ZMESKAL: Trans. Amer. Soc. Metals, 43 (1951), p. 226~242
- 5) J. J. GILMAN: Discussion to Bindari. et al.⁴⁾
- 6) E. J. DULIS and G. V. SMITH A. S. T. M. Spec. Tech. Publ. 110 (1951), p. 3~37