

(159) 304 型ステンレス鋳鋼の高温強度と組織変化について

(オーステナイト・ステンレス鋳鋼の研究—II)

金属材料技術研究所 岩元兼敏
 日本冶金工業

工博 深瀬 幸重・工博 加藤 正一

○大久保延弘

On the High-Temperature Strength and Structural Change of Type 304 Stainless Steel Castings.

(Study on the austenite stainless steel castings—II)

Kanetoshi IWAMOTO, Dr. Yukishige FUKASE,
 Dr. Shoichi KATOH and Nobuhiro OKUBO.

1. 緒言

304 型オーステナイト・ステンレス鋼は耐食性と同時に高温強度特性が優れているために、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、鋳造材の用途もかなり広い。

さきに著者らは、オーステナイト・ステンレス鋼の高温度における長時間強度特性の調査を意図し、すでに 316 および 316L ステンレス鋳鋼について発表したが、今回はやはり δ フェライトを含む二相組織の 304, 304L および Nb を少量含む 304L-Nb ステンレス鋳鋼を採上げ、これら鋼種の高温度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ので、その結果について述べる。

2. 実験方法

供試材は Table 1 の組成の鋼種をそれぞれ 200kg づつ誘導炉溶解し、約 8kg の舟型試料を 20 数本づつ採取、押湯部を切離して 20×40×300mm の角棒に粗仕上げして試験片素材とした。素材はすべて X 線透過試験を行ない、欠陥のないことを確かめた上、それぞれ所定の試験片に切削して各試験に供した。おな 304 については 1070°C×1 hr W. Q. の熱処理を施したが、304L および 304L-Nb は鋳放しのままである。

各鋼種とも、高温短時間引張試験、650°C および 732°C における 10,000 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として KOH 水溶液および NH₄OH 液による電解エッチ²⁾を用い、顕微鏡試験による検討を行ない、同時に電解抽出残渣の X 線解析およびカーボン抽出レプリカによる電子線回折による析出物の同定を行なつた。

3. 実験結果

3.1 高温機械的性質

3.1.1 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。

304 材の常温における抗張力は約 55 kg/mm² であるのに対し、304L-Nb 材は約 51 kg/mm²、また 304L 材は約 48 kg/mm² で、304 材が最も優れているが、高温になるにしたがつて 304 材と 304L-Nb 材の差が小さくなり、750°C を超えると両者は同等かあるいは 304L-Nb 材の方が強度がやや高くなる傾向を示している。耐力もやはり 600°C 付近までは、304 材が他の二鋼種より優れているが、それ以上の温度では三鋼種ともほぼ同等となる。また伸びは常温では 304 L 材が幾分良好であるが、高温では三鋼種とも同様な傾向を示しており、650°C~750°C で 35~40% となつて最低となるが、それ以上の温度ではやや上昇するようである。

3.1.2 クリープ、クリープ・ラプチュア試験結果

650°C および 732°C でのクリープ、クリープ・ラプチュア試験結果を総括して Table 2 に、また各鋼種のデザイン・カーブを Fig. 2 に示す。650°C における 10,000 hr までのクリープ・ラプチュア強度は 304 材と 304L-Nb 材とはほぼ同等であるが、強いという 304 材の方がやや強く、10,000 hr の破断強度は 304 材が約 10 kg/mm² であるのに対し、304L-Nb 材では 9.4 kg/mm² である。しかし 732°C になるとこれが逆になり 304L-Nb 材の方が優れており、10,000 hr のクリープ・ラプチュア強度は 304 Nb 材が 4.9 kg/mm² を示しているのに対し、304 材は 4.3 kg/mm² となつている。

また 304 L 材は低 C 材であり添加元素を含んでいないために 10,000 hr までのクリープ・ラプチュア強度は 650°C、732°C とともに他の二鋼種に比べてかなり劣つて

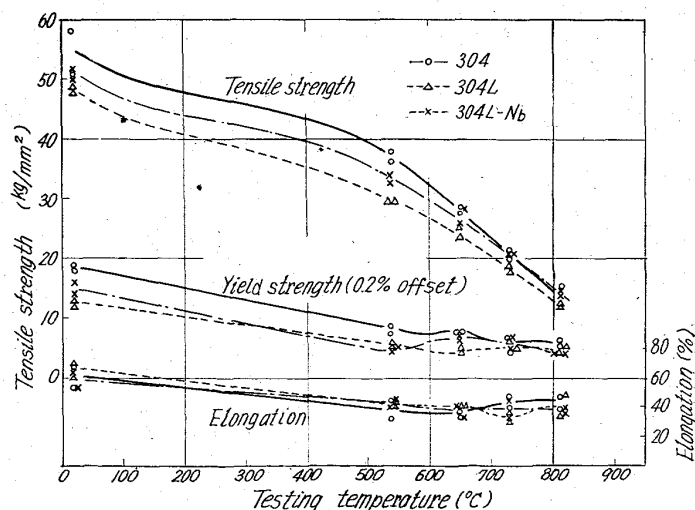


Fig. 1. Short time high temperature tensile properties of alloys studied.

Table 1. Chemical compositions of alloys studied.

Alloy	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	Casting temperature
304	0.064	0.95	0.76	9.62	19.59	—	1540
304L	0.025	1.06	1.59	11.17	19.68	—	1520
304L-Nb	0.024	1.14	0.96	11.22	19.47	0.18	1560

Table 2. Creep rupture properties of alloys studied at 650°C and 732°C.

Temperature	Alloy	Stress in kg/mm ² for rupture at			Stress kg/mm ² for creep rate of		
		100 hr	1000 hr	10000 hr	10 ⁻³ %/hr	10 ⁻⁴ %/hr	10 ⁻⁵ %/hr
650	304	15.3	13.6	*10.2	*12.8	9.3	*6.2
	304L	12.4	9.1	*6.2	*7.9	—	—
	304L-Nb	16.2	12.9	9.4	*12.5	9.9	7.8
732	304	8.6	6.1	*4.3	4.8	*3.7	*—
	304L	7.7	5.5	*3.9	4.1	*2.9	—
	304L-Nb	10.3	7.2	*4.9	*11.5	*3.2	—

* Extrapolated.

いる。

一方クリープ強度については、Table 2 および Fig. 1 に示したとおり、最小クリープ速度が三鋼種とも、大

体においてクリープ・ラプチュア強度と対応しており、その傾向もほぼ類似している。しかしながら三鋼種とも最小クリープ速度はごく短時間側で、しかもごく短期間のみ

に現われる傾向が強く、この傾向はさきにと扱った 316 型のステンレス鋼においても同様である。したがって 18-8 系のステンレス鋼に関する限り、最小クリープ速度をもつて長時間の高温強度を評価することは一考を要するものと思われる。

3.2 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プラプチュア試験後ならびに応力下および無応力下時効後のすべての試料にわたって、主として顕微鏡観察を行ない、合せて電解抽出残渣の X 線解析ならびにカーボン抽出レプリカ法による析出物の同定を行なった。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合せ、析出相変化の組織変化図を作成し Fig. 3 に示した。

3.2.1 δ 相の組織変化

三鋼種とも試験前の状態で約 7.5% の δ フェライトを含んでいる。この δ フェライトは加熱時間とともに δ → 炭化物 + γ、および δ → σ + γ の反応により徐々に分解するが、304 系では 316 系の材料とはややその挙動が異なり、かなり長時間まで δ フェライトが残存して

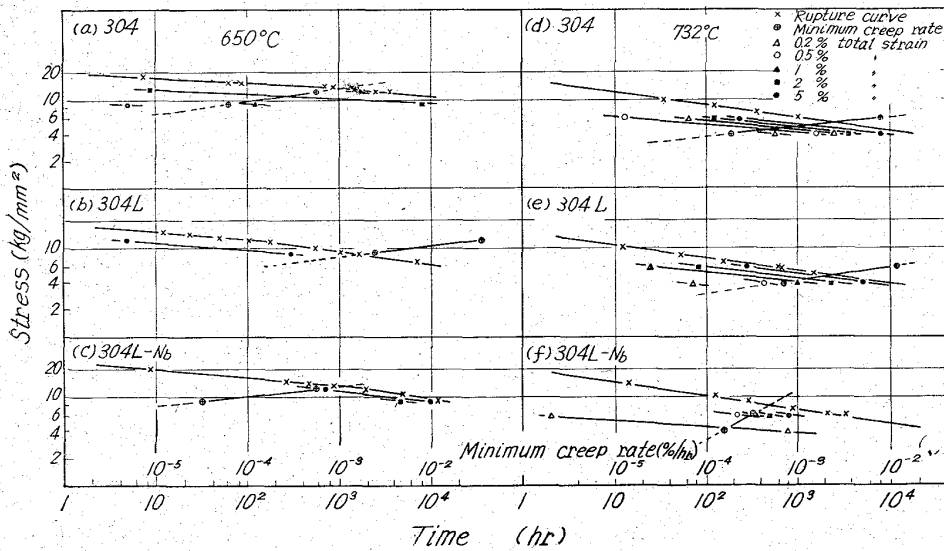


Fig. 2. Design curves of 304, 304L and 304-LNb stainless steel castings at 650°C and 732°C.

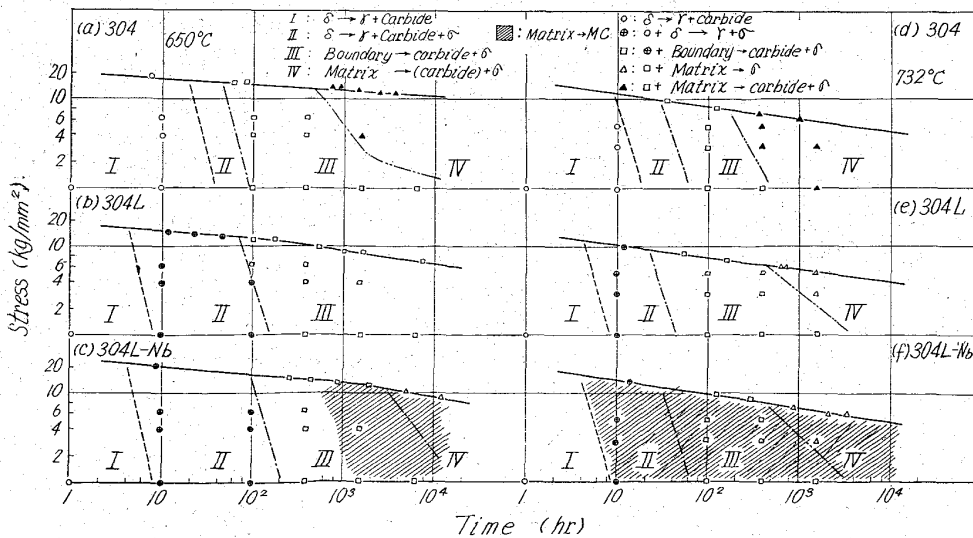


Fig. 3. Structural change in 304, 304L and 304L-Nb stainless steel castings during creep-rupture test and long time stress free aging at 650°C and 732°C.

いるのが特徴である。304 材では 650°C 無応力下の時効で約 40~50 hr まではもつぱら $\delta \rightarrow$ 炭化物+ γ の反応により炭化物が δ フェライトの外周部から内部に向つて析出するが、50~100 hr 経過すると σ 相が残りの δ フェライトから $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ の反応によりごくわずかに析出しはじめる。しかしこの反応は非常に遅く無応力下時効で 6400 hr 後もなおわずかながら δ フェライトが残存する。一方 304L 材と 304L-Nb 材では、304 材とややその様相を異にし、650°C の無応力下時効で δ フェライトの外周部から起る $\delta \rightarrow$ 炭化物+ γ の反応は 10 hr 以前に完了し、10 hr 後ではすでに σ 相の析出が認められる。この両鋼種では $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ の反応は 304 材と比較するとかなり速く、400 時間後で δ はほとんど分解してしまう。しかし 650°C 無応力下時効では、1600 hr 後でもごく少量 δ フェライトが残存しており、316 系の反応と比較するとかなり遅い。

試験温度が 732°C になると三鋼種とも δ フェライトの分解は幾分促進され、 $\delta \rightarrow$ 炭化物+ γ および $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ の反応が速められる。しかしその傾向は 650°C と同様である。

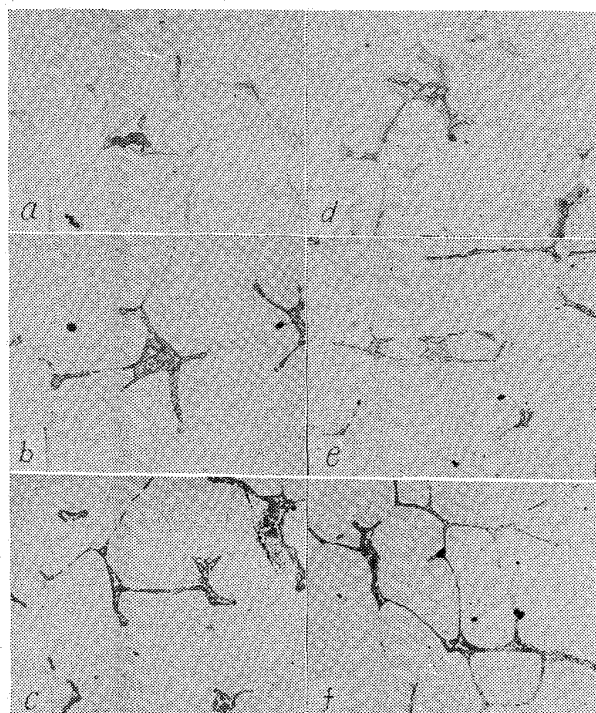
3.2.2 一次晶の粒界からの析出

一次晶の粒界からの析出は三鋼種ともその様相が類似しており、炭化物および σ 相は 650°C の時効で約 100 hr 前後から析出しはじめる。この析出は温度の上昇および応力が加わることにより早められるようである。一次晶の粒界から析出する微細な炭化物は長時間時効後できくに粗大化することはない。しかし σ 相は δ 相の分解により生成した σ 相に比べればごく小さいがやや生長する。

3.2.3 地質からの析出

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、その様相は三鋼種間で若干異なる。すなわち 304 材では 650°C, 14 kg/mm², 約 700 hr の破断試片で元 δ 相の近傍の地質に炭化物および σ 相が析出しており、また 4 kg/mm², 1600 hr の応力下時効の試料にも地質の析出が認められる。しかし無応力下時効の場合は 6400 hr 後でも地質の析出は認められない。したがって地質からの析出はかなり応力の影響を受けるものと思われる。これは他の二鋼種についても同様である。732°C になると地質の析出も、 δ 相内ならびに一次晶粒界と同様に促進され応力の高い場合は数百時間で、また無応力下時効で約 500 hr 程度で認められる。現在までのところ 650°C までは地質内部の析出は認められないが、732°C の場合は元 δ 相の近傍に加えて地質内部にも針状 σ 相が析出し、加熱時間とともに粗大化し、密集して複雑に交叉した形状を呈するようになる。

一方 304L 材の地質からの析出は 650°C では応力下、無応力下いずれも認められないが 732°C になると応力が高い場合は、500~600 hr より σ 相の針状の析出が地質内部にはじまる。また 304L-Nb 材の場合、650°C で無応力下では認められないが、応力が高いと約 4000 hr より地質内部に σ 相の析出が認められる。732°C になると地質内部の析出は促進され、高応力下では 500~600 hr よりはじまり、無応力下でも 4000 hr 前後から析出するものと推測される。また 304L-Nb 材の Nb の挙動についてはあまり詳細な調査は行なっていない。



a) 304, 650°C×6400 hr. b) 304L, 650°C×6400 hr.
c) 304L-Nb, 650°C×6400 hr. d) 304, 732°C×400 hr.
e) 304L, 732°C×400 hr. f) 304L-Nb, 732°C×400 hr.

Photo. 1. Microstructures of type 304, 304L and 304L-Nb aged for 6400 hr at 650°C and for 400 hr at 732°C.

いが、無応力下時効の試料について、カーボン抽出レプリカを取り、電子線回折を実施したところ 650°C では 1600 hr 以後の試料より MC が検出され、また 732°C では 10 hr 以後のものに認められた。Fig. 3 でハッチングを施した部分は MC の概略の析出領域を示す。

なお Photo. 1 に三鋼種についての 650°C, 6400 hr 無応力下時効後ならびに 732°C, 400 hr 無応力下時効後の顕微鏡組織を示す。

以上三鋼種についての高強度特性ならびに高温での組織変化について述べてきたが、高温強度を組織変化の面から考察すると、304 材の高温短時間引張強度および 650°C での長時間強度が 304L-Nb 材よりやや優れている理由は、304 材の方が C% が高いので C による効果が Nb の効果より優先するためと思われる。しかし 732°C で 304L-Nb が良好な長時間強度を示すのは比較的溫度が高くなると、地質中の MC の微細析出が十分促進され、それが C による効果よりも、鋼の強化に対して大きく影響するものと考えられる。このことは高温短時間引張試験結果で、高温になると 304L-Nb 材の強度が 304 材より上まわる傾向を示していることから窺える。

文 献

- 1) 岩元, 深瀬, 加藤, 大久保: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 724
- 2) J. J. GILMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 556