

304, 316 系オーステナイト鋼の高温特性におよぼすCの影響*

70545 (高速炉用ステンレス鋼の研究)

吉田平太郎**・依田 連平**・小池喜三郎***・松尾 国彦****

Effect of Carbon on the High Temperature Properties of Type 304 and 316 Austenitic Steels (Study of Stainless Steels for Fast Breeder Reactor)

Heitaro YOSHIDA, Renpei YODA, Kisaburo KOIKE, and Kunihiko MATUO

Synopsis:

As the pipe materials for nuclear fuel cover in fast reactor, type 304, 347 and 316 austenitic stainless steels are used. In future plutonium carbide for nuclear fuel and liquidus sodium for coolant would be used. As the result pipe materials for nuclear fuel cover are carburized, and it would become a problem whether high temperature properties are affected.

From this standpoint, in this paper we investigated the effect of carbon on high temperature properties of type 304 and 316 austenitic steels.

Results obtained are as follows:

When these alloys are solution treated at 1150°C, (1) solution hardness: (2) deformation resistance at 900°C, 1000°C and 1100°C: (3) tensile strength and yield strength at room temperature, 600°C, 700°C and 800°C tend to increase nearly in proportion to carbon content, but (a) recrystallization temperature: (b) 10 000 hr creep rupture strength at 600°C, 700°C and 800°C show maximum at about 0.2% carbon content.

It is believed that such behaviour of (a) and (b) are due to excellent solution hardening and precipitation hardening, because residual carbide particles in the alloy containing carbon more than 0.2% cause precipitates to form around it in heating at high temperature, and cause solution strengthening and precipitation strengthening to lower.

But, when solution temperature is 1200°C, the maximum of creep strength is obtained at a higher amount of carbon than 0.3%, and the effect for improvement of strength is a little, further the ductility lowers.

Therefore, the upper limits of carbon content and solution temperature are considered to be about 0.2% and 1150°C respectively.

(Received May 22, 1969)

1. 緒 言

原子力発電が将来の電力供給に占める割合は飛躍的に増加することが予想されているが、濃縮ウランを燃料とする従来の軽水型原子炉にとつてかわる Pu を核燃料とする高速増殖炉の実用化が注目されている。

ところで高速炉燃料被覆管は、すぐれた高温強さと加工性が要求されるため、304(19Cr-10Ni鋼)、347(18Cr-11Ni-Nb鋼)、316(17Cr-12Ni-2.5Mo鋼)などのオーステナイト系ステンレス鋼の使用が予定されているが、燃料に Pu 炭化物を使用する場合、被覆管材料との間に炭素移行の問題があり、また冷却剤の液体 Na との間に炭素の質量移行の現象も考えられ、これらオーステナイト鋼の高温強さと加工性におよぼすCの影響が重要視され

ている。Cは耐熱鋼、耐熱合金の高温強さを支配する重要な元素の一つであり、この元素の高温特性におよぼす影響については多くの研究がなされてきた¹⁾が、これらの事情を考慮し、304, 316 両系鋼の高温特性におよぼすCの影響を検討した結果について述べる。

2. 実験方法

Fe-C 母合金、金属シリコン、金属マンガン、電解ニッケル、電解クロム、金属モリブデン、電解鉄を溶解原料として、種々のC量を含む 304, 316 両系鋼を 30 kg

* 昭和44年5月22日受付

** 金属材料技術研究所 工博

*** 金属材料技術研究所

**** 栗本鉄工(株)

Table 1. Chemical compositions of alloys.

| Group | Alloy | C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo |
|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|
| 304 | S-1 | 0.006 | 0.58 | 1.55 | 11.19 | 18.37 | — |
| | S-2 | 0.06 | 0.57 | 1.48 | 11.15 | 18.49 | — |
| | S-3 | 0.11 | 0.77 | 1.53 | 11.26 | 18.66 | — |
| | S-4 | 0.21 | 0.63 | 1.46 | 11.15 | 18.44 | — |
| | S-5 | 0.32 | 0.63 | 1.49 | 11.19 | 18.70 | — |
| | S-6 | 0.42 | 0.64 | 1.46 | 11.12 | 18.59 | — |
| 316 | S-7 | 0.006 | 0.57 | 1.42 | 14.28 | 16.68 | 2.51 |
| | S-8 | 0.06 | 0.61 | 1.42 | 14.06 | 16.46 | 2.53 |
| | S-9 | 0.11 | 0.60 | 1.35 | 14.20 | 16.50 | 2.41 |
| | S-10 | 0.21 | 0.54 | 1.33 | 14.20 | 16.51 | 2.38 |
| | S-11 | 0.31 | 0.59 | 1.44 | 14.18 | 16.60 | 2.54 |
| | S-12 | 0.42 | 0.59 | 1.47 | 14.03 | 16.73 | 2.52 |

大気中高周波溶製した。鋳塊は 1150°C で鍛圧加工したが、両系鋼とも C 無添加でもオーステナイト単相組織が得られるように規格成分内の Ni, Cr 濃度を選んだ。この実験に用いた試料の化学分析結果を Table 1 に示す。

耐熱鋼の高温強さを支配する因子として固溶強化、析出強化、結晶粒度などが挙げられるが、これらは相互に関連し合うものであり、熱処理によっても影響される。304, 316 ステンレス鋼のクリープ破断強さは、Ti, Nb を含む 321, 347 ステンレス鋼に比べ、溶体化温度によりあまり影響を受けないとされているが²⁾、山崎³⁾は種々の C 量を含む 18Cr-12Ni 鋼のクリープ破断特性におよぼす熱処理の影響を、最小クリープ速度と破断伸びから考察している。

ところで、本研究では一定の溶体化温度を決定して実験を進める必要上、各鋼を 1100°C ~ 1270°C に 1 hr 加熱水冷後、硬度、結晶粒度を測定するとともに、顕微鏡組織、格子定数から C の固溶度を決定した。なお格子定数の測定は Co の K α を用い、 γ の (311), (220) から算出した。

つぎに、高温強さおよび滲炭性の点から現用のステンレス鋼より C 含量を高めた鋼の使用も考えられるので、両系鋼の熱間加工性におよぼす C の影響を調べるため、相対式鍛造試験機により変形抵抗値を求めた。さらに、クリープ破断特性におよぼす C 量の影響を考察するために耐軟化性および溶体化処理状態と時効後の格子定数の測定を行なった。

3. 実験結果とその考察

3.1 C の固溶限

Fig. 1 は各温度で 1 hr 加熱した場合の 304 系鋼の C 固溶量を示したもので、1100°C では約 0.15%, 1150°C では約 0.2%, 1200°C では約 0.4% 近くの C が

固溶する。なお 316 系鋼もこの 304 系鋼とほぼ同様の固溶量を示した。IRVINE ら⁴⁾は 18Cr-12Ni 鋼について 0.08%, 0.20%, 0.40% C を含む場合、完全な溶体化を得るためには、温度はそれぞれ 1050°C, 1150°C,

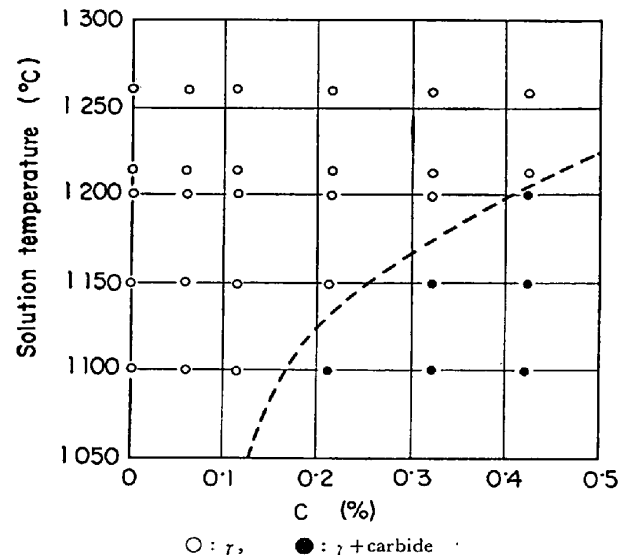


Fig. 1. Solid solubility line for Type 304 austenitic steels.

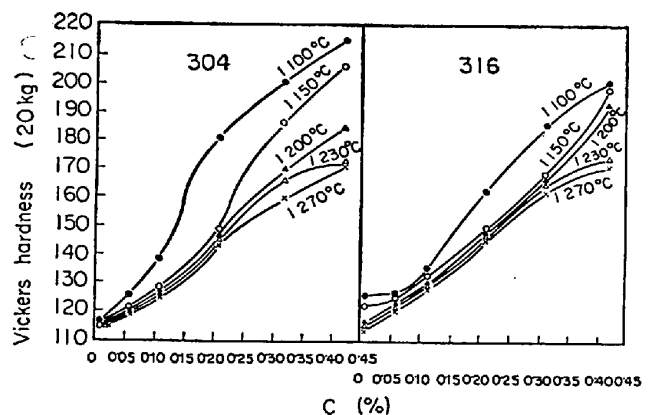


Fig. 2. Effect of carbon on hardness of Type 304 and 316 austenitic steels solution treated.

1200°C とすることが必要であるとしている。

Fig. 2 は溶体化硬度と C 量の関係を示したもので素地に C が完全に固溶する範囲では、両者がほぼ直線関係にあり、C 0.1% の増加につき Hv で約 15 の上昇が認められるが、残留炭化物が存在すると直線関係から得られる値より高硬度を示す。

この残留炭化物は $M_{23}C_6$ であり、WESTBROOK⁵⁾によれば $Cr_{23}C_6$ 自体の硬度は Hv で約 1000 である。素

地中に未固溶の C が 0.1% 存在すると素地中の Cr 量は約 1.67% 減少し $Cr_{23}C_6$ として素地中に面積率で約 2% 存在することになる。素地中の 3~4% 程度の Cr 濃度変化はオーステナイト地の硬度にあまり影響しないものとするれば、残留炭化物が存在する場合の硬度は、素地と $Cr_{23}C_6$ の硬度自体の和として計算した場合、実測値との誤差は Hv で約 10 程度であるから、このような考え方で大きな誤まりはないであろう。

Fig. 3 は 1 mm² 当たりの結晶粒数におよぼす C 量と溶体化温度の影響を示したもので、残留炭化物が存在しない場合、結晶粒数は C 量の増すにつれ、わずかに増加するが、残留炭化物が存在すると著しく増加する。

Fig. 4 は両系鋼の格子定数と C 量および溶体化温度の関係を示したもので、固溶限以下の C 量ならば、C 量にほぼ比例して格子定数は増大するが、固溶限以上の C 量の場合には、C 量が増すとかえって格子定数は減少する傾向があり、1050°C、1100°C および 1150°C 溶体化の場合、固溶限以上の C 量で直線の勾配はほぼ平行であろう。その格子定数の低下割合は 1% Cr の減少により約 0.0005Å である。また両系鋼の格子定数(L.P.)と C 量の関係は次式により示される。(単位, Å)

$$L.P. (304系) = 3.588_7 + 0.035_8 \times C (\%)$$

$$L.P. (316系) = 3.594_6 + 0.032_3 \times C (\%)$$

..... (1)

316 系鋼は 304 系鋼にくらべ C 0.1% 当たりの格子定数の増加量が少ないが、これは Mo 添加により格子定数がすでに増大しているため、さらに C を添加してもその増加に寄与する効果が減ずるからであろう。15Cr-25Ni 鋼の格子定数は Mo 1at% 当たり +0.003Å, 18Cr-10Ni 鋼の定数は C 1 at% 当り +0.006Å 増加するとされており、本実験に用いた両系鋼の Ni, Cr 量は異なるが Mo, C 両元素が格子定数の増大に寄与する値はほぼ一致する。

ところで上記した溶体化硬度および格子定数が直線関係からはずれる C 量、結晶粒度が著しく変化する C 量はいずれも顕微鏡組織から得られた C の固溶限とほぼ一致した。そこでこれらの試験結果を参照し、溶体化温度として、1150°C を選んで以下の実験を行なった。

3.2 変形抵抗

鋼管の穿孔性を表示するための変形能の測定には熱間ねじり試験が行なわれるが、両角⁶⁾は 2 次引張応力が最大になるときのねじり回数が熱間加工性の表示に好ましいとしている。一方変形抵抗の大小は変形能の良否を直接表示しうるものではなく、鋼種が異なる場合には両者

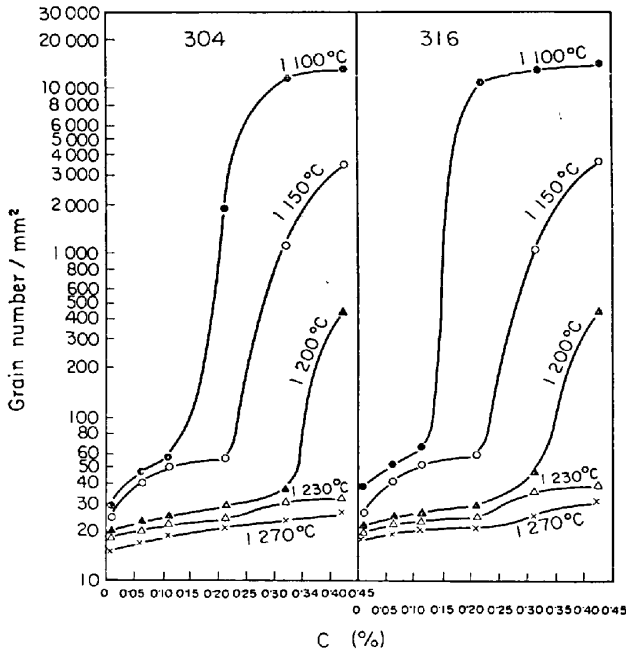


Fig. 3. Effect of carbon on grain numbers of Type 304 and 316 austenitic steels.

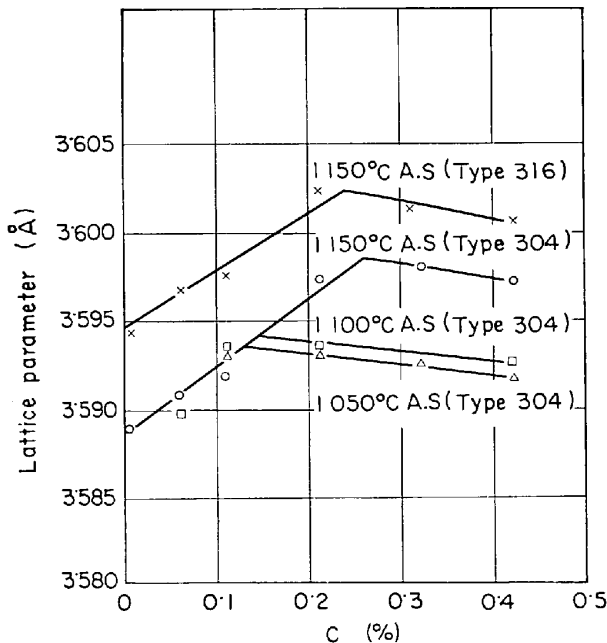


Fig. 4. Effect of carbon on lattice parameter of Type 304 and 316 austenitic steels.

の関係がいつそう不明りようになる場合が認められているが、C+N含量の異なる高Mn耐熱鋼²⁾、Al+Ti含量の異なるNi基合金³⁾、Mo、Fe含量の異なる60%Cr合金⁴⁾において変形能と変形抵抗にはある程度のある関係があること、すなわち同系合金であれば両者に相関関係のあることを著者らは認めている。

そこでCが両鋼の熱間加工性におよぼす影響を検討する目安として、鍛造性試験機により衝撃エネルギー7.5kgmで、9mmφ×9mmの試験片を用い、900°C、1000°C、1100°Cでの変形抵抗を求めた。なお変形抵抗

は次式により算出した。

$$K_f = \frac{E}{V \cdot \ln h_0/h_m} \text{ (kg/mm}^2\text{)} \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 K_f …変形抵抗 h_0 …試験前の試験片高さ
 E …エネルギー h_m …試験後の試験片高さ
 V …試験片の体積

Fig. 5はその結果を示したもので、変形抵抗は低温ほど高く、一定温度ではC量に比例してほとんど直線的に増加して行くが、その勾配は高温ほどゆるやかで、C量の相違の影響が少なくなることが知られる。316系鋼は304系鋼より常に2.5~3kg/mm²程度変形抵抗が高い。そして変形抵抗 K_f (kg/mm²)はC量(%)と試験温度 T (°C)とによつて次の実験式によつて表示できる。

$$K_f(316系) = 32 - 0.035(T - 900) + C \\
\{47 - 0.145(T - 900)\} \dots\dots\dots (3)$$

ただし304系鋼の変形抵抗は900°C、1000°Cでは上式から2.5kg/mm²、1100°Cでは3kg/mm²を引けばよい。Fig. 6は(2)式からの実測値と(3)式から

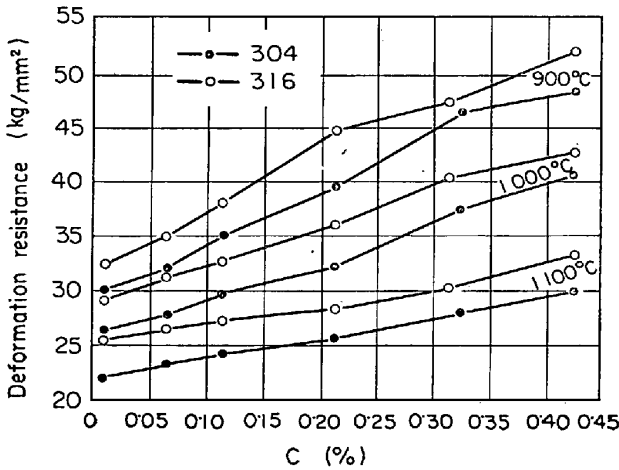


Fig. 5. Effect of carbon and testing temperature on deformation resistance of austenitic steels (Impact energy 7.5 kgm).

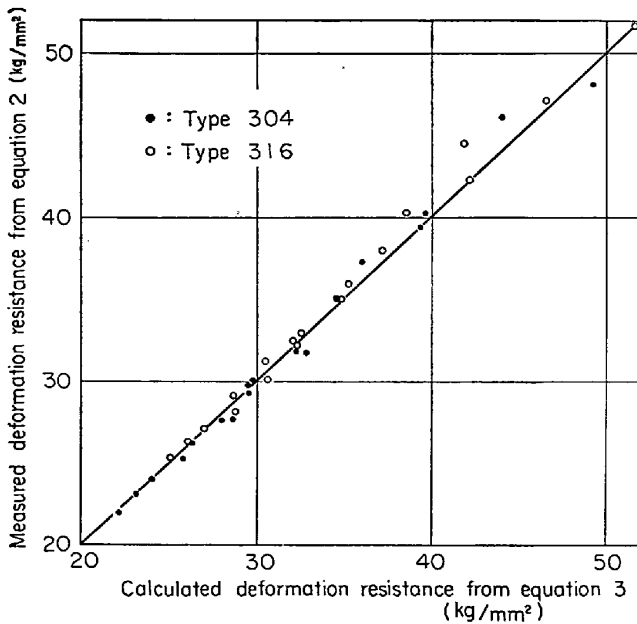


Fig. 6. Relation between measured and calculated values of deformation resistance at 900°C, 1000°C and 1100°C of Type 304 and 316 austenitic steels containing various amounts of carbon.

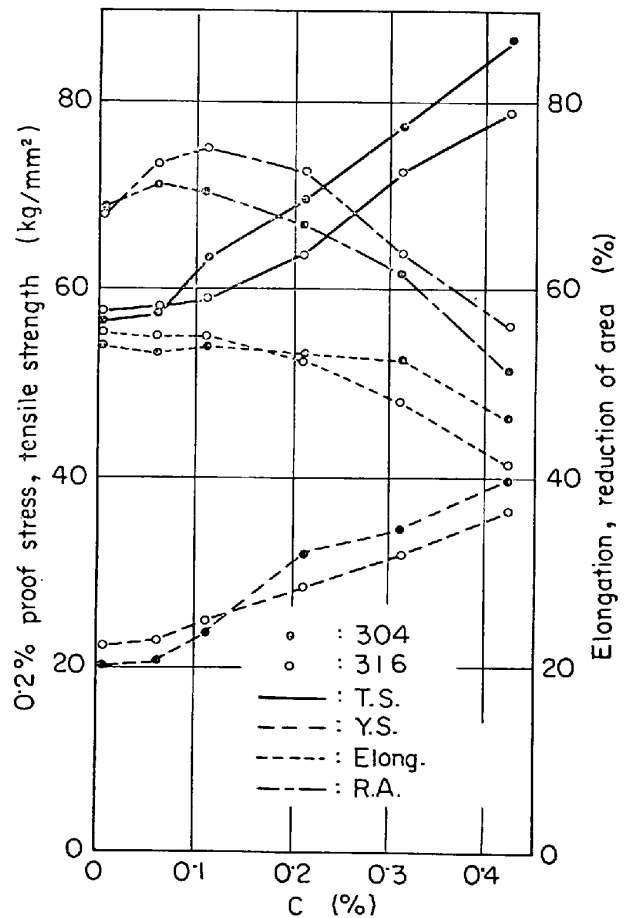


Fig. 7. Effect of carbon on tensile properties of Type 304 and 316 austenitic steels at room temperature.

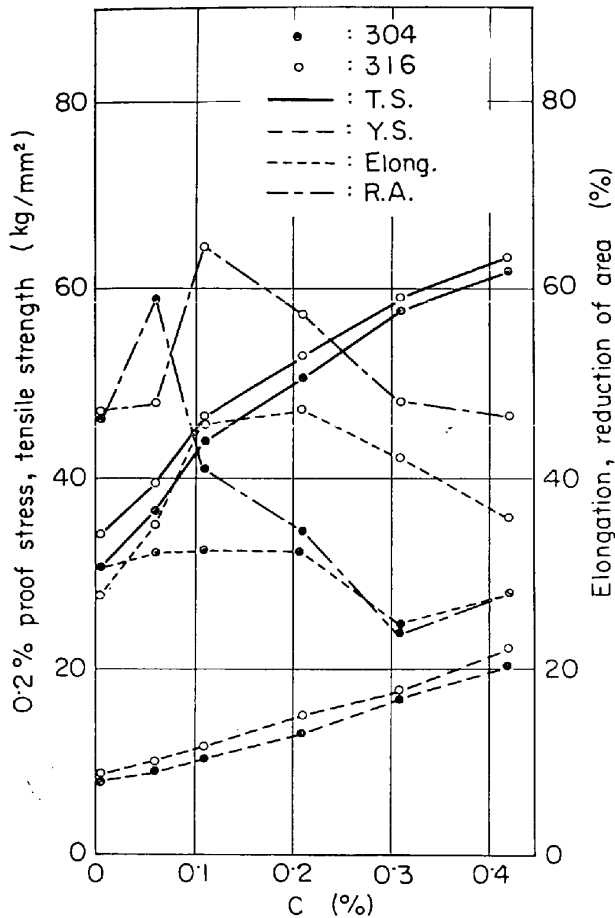


Fig. 8. Effect of carbon on tensile properties of Type 304 and 316 austenitic steels at 600°C.

の計算値との関係を示したもので、両者はよく対応している。

ところで硬度、結晶粒度においてみられた残留炭化物による異常性はみられず、変形抵抗に対してはCの固溶の影響と炭化物の分散の影響との相違がわずかであることが知られる。なお試験後の試験片はいずれも割れの発生が認められず、1150°Cの鍛圧により0.4%Cを含む両系鋼とも容易に加工できた。

3.3 短時間引張特性

Fig. 7~Fig. 10はそれぞれ常温、600°C、700°Cおよび800°Cにおいて、304、316両系鋼をJIS規格内の引張速度条件下で試験した短時間引張特性である。引張強さ、0.2%耐力はいずれの温度においてもC含量にほぼ比例して増大するが、残留炭化物の存在する試料ではこれら炭化物が分散強化の役割をしていると考えられる。ところで常温で試験したS-1試料の破断部近傍には磁性が認められたが、これは後述するごとく、マルテンサイトの生成によるものである。したがってS-1試料の引張強さは見掛上のものであり、真の強さはより低い。

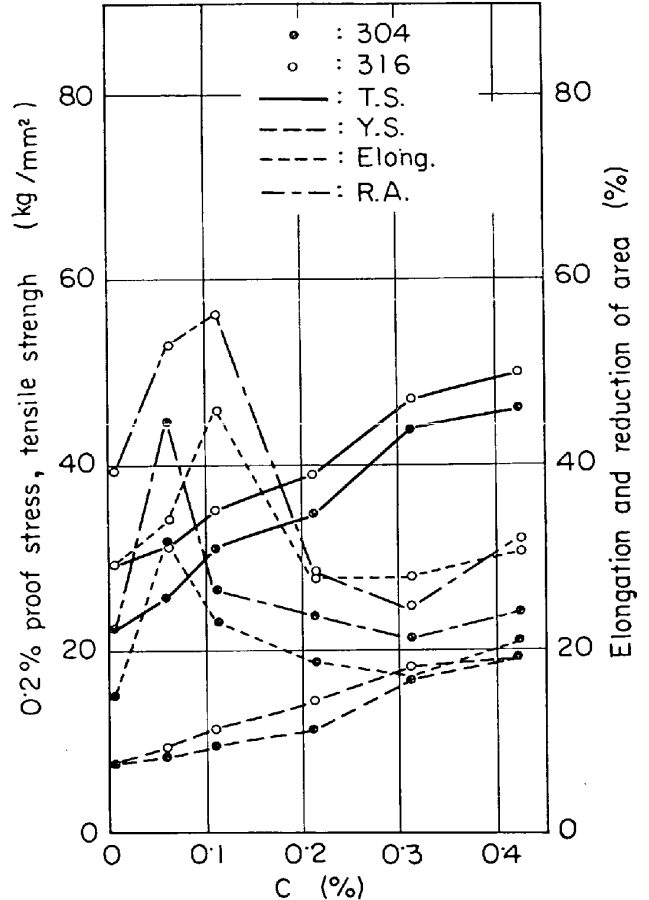


Fig. 9. Effect of carbon on tensile properties of Type 304 and 316 austenitic steels at 700°C.

ところで800°Cでは両系鋼ともC含量が約0.3%から0.4%へと増加しても引張強さ、0.2%耐力の増加は少なく、残留炭化物による分散強化の効果が劣化する傾向が認められる。そしてこれらの図の比較から引張強さは、常温では304系鋼が316系鋼より高い傾向が認められる。DULIEUとNUTTINGは18Cr-12Ni鋼の積層欠陥エネルギーにおよぼすCr、Moの影響はそれぞれ1at%当たり+0.5erg、+0.1erg、またNiは+1.1ergとしているが、SILCOCKら¹⁰⁾はこれらの結果を参照し、Ni-Cr、Ni-Cr-Co系オーステナイト鋼の積層欠陥エネルギーを実測し比較検討している。いずれにしても304系鋼と316系鋼とを比較すると、前者は後者にくらべCr含量が多くNi含量が少ない。したがってC含量が同じ場合、前者は積層欠陥エネルギーが低く、加工硬化しやすいと考えられる。事実破断付近の硬度は304系鋼が316系鋼に比較して高く、304系鋼のすぐれた引張強さ、耐力が説明づけられる。しかし高温では、316系鋼の引張強さ、0.2%耐力は304系鋼にくらべすぐれており、これらの図の比較からMoによる固溶強化は高温ほど顕著である。

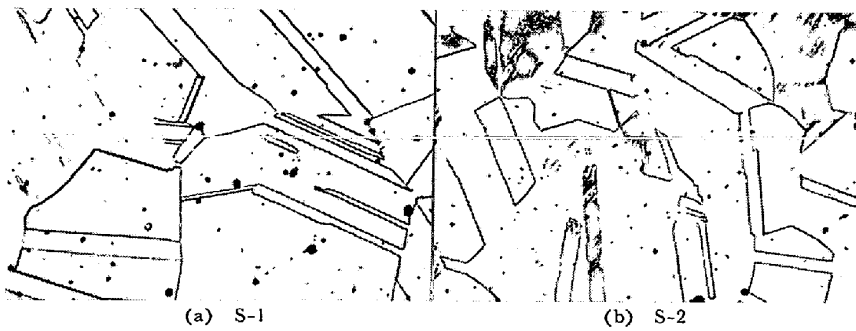


Photo. 1. Microstructures of alloys solution treated at 1150°C. ×400 (3/4)

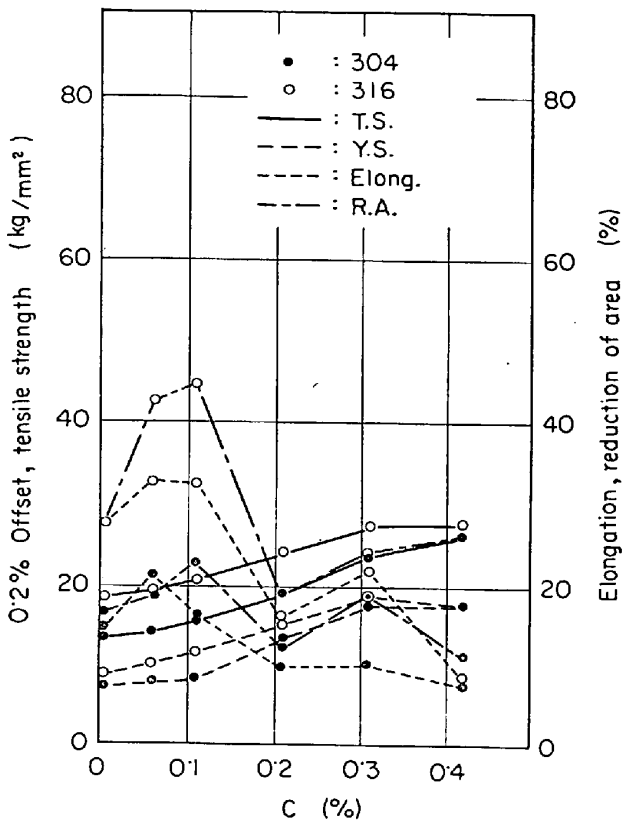


Fig. 10. Effect of carbon on tensile properties of Type 304 and 316 austenitic steels at 800°C.

つぎに破断靱性についてみると、一般に破断伸びのすぐれている試料は断面減少率も大きく両者にかなりの相関関係があるが、C含量約0.1%付近に靱性の山が認められる。これはPhoto. 1(a), (b)の比較から知られるようにCの添加が合金の清浄化と結晶の微細化をもたらすためであろう。さらに、多量のC添加が靱性の劣化を招くのは素地の強化と残留炭化物の存在に伴う変形能の低下によるものと思われる。また316系鋼の破断靱性は304系鋼に比べすぐれている。後述するが304系鋼では、時効により粒界反応型析出(以後G.B.R.と略記)が生成するが、同一C量の316系鋼では認

め難い。

著者らは高Mn高N耐熱10M6N合金のG.B.R.がMo, Bにより抑制され、靱性が改善されることを認めているが¹¹⁾、Moによる靱性の改善はG.B.R.抑制の効果と照し合わせて興味深い。さらに常温にくらべ高温では靱性が低下するが、これは常温では粒内破断であるのに対し高温では粒界強さが粒内にくらべ相対的にかなり劣化し粒界破断をもたらすためであろう。

3.4 時効硬化性と時効組織

Fig. 11は304系鋼の700°Cにおける時効硬化性におよぼすCの影響を示したもので、S-1試料は1000hrまでほとんど硬度変化が認められず、以後3000hrまでかなりの硬度増加が認められる。S-2, S-3, S-4試料は、10000hrまで硬度が徐々に増加する傾向があり、硬化量は上記の順に、すなわちC含量の多いものほど大となる。また残留炭化物の存在するS-5, S-6試料は30hr以降軟化の傾向がみられるがS-6試料では顕著である。

一方、316系鋼では、S-7試料は10000hrまでほとんど軟化しないが、S-8, S-9, S-10試料は10000hrまで徐々に硬化し、C含量の多いものほどその硬化量が大きく、また残留炭化物の存在するS-11, S-12試料は30hr以降軟化の傾向がみられ、S-12試料では顕著である。すなわち316系鋼の硬化挙動はS-7試料を除き、ほぼ304系鋼と同様の傾向を示すが、同一C量の304系鋼と316系鋼の10000hr加熱による硬化量は後者がHvで約10程度大きく、Moにより時効硬化性は高められる。

Photo. 2は700°C, 100hr加熱したS-6試料の組織で、残留炭化物の周辺での析出が著しく、S-6, S-12試料の30hr以後の過時効軟化は、残留炭化物により促進される顕著な析出によるものであろう。

ところで1150°Cで溶体化したS-1~S-12試料を、600°C, 650°C, 700°Cおよび800°Cで10000hrまで適宜加熱時間を選び加熱し、組織を検討した。Photo. 3(a)~(l)は700°Cで10000hr加熱後のS-1~S-12試料の組織で、Photo. 3(a)に示すようにS-1試料には大きな黒い塊状のσ相が認められる。このσ相は1000hr時効したS-1試料には認められず、3000hr時効後に認められ、Fig. 11に示すS-1試料の1000hr以後3000hrの硬化は主としてσ相の析出によるものと考えられる。600°C, 650°Cで10000hr加熱後のS-1

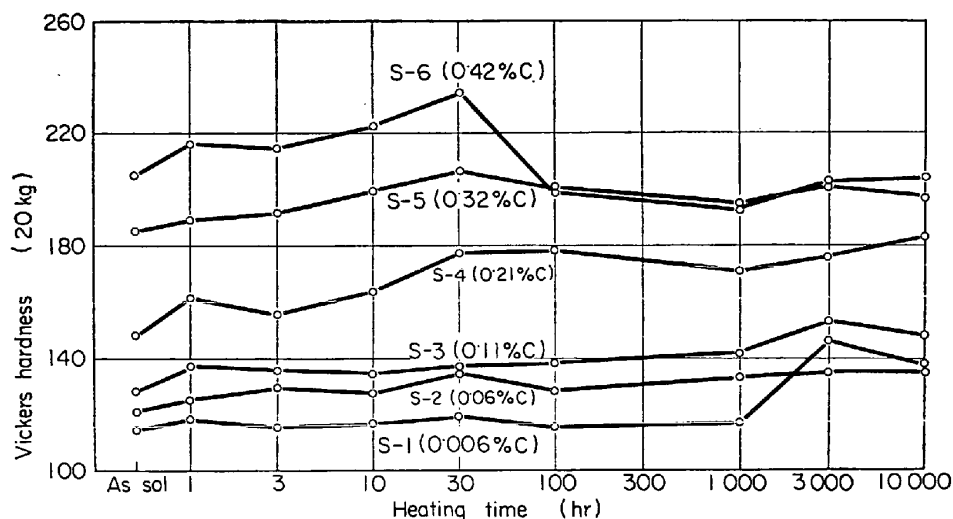
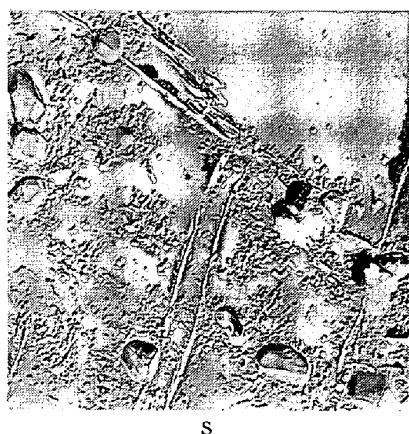


Fig. 11. Effect of carbon on change in hardness of Type 304 austenitic steels aged at 700°C.



S

Photo. 2. Microstructures of S-6 alloy heated for 100 hr at 700°C. $\times 3000$ (9/10)

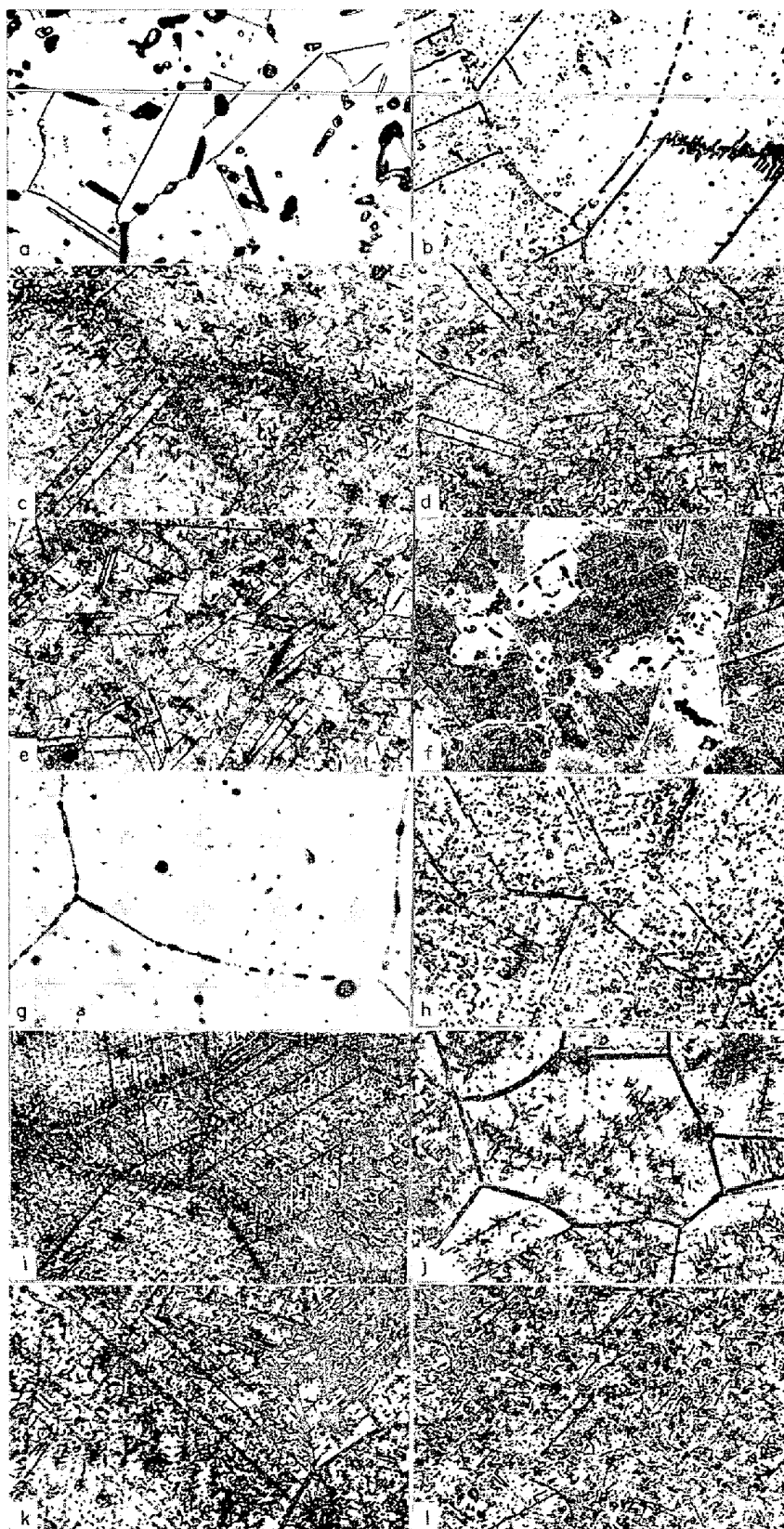
試料にも σ 相が生成するが、その量は Photo. 3 (a) に比べ少なく、また 800°C, 10 000hr ではほとんど生成しない。一方 Photo. 3 (g) から S-7 試料にはごく少量の σ 相がみられるが、3 000hr 加熱ではきわめて少ない。600°C, 650°C, 10 000hr 加熱の S-7 試料にも少量の σ 相が認められるが、800°C, 10 000hr 加熱ではきわめて多量に析出する。すなわち、10 000hr 加熱による σ 相の生成量は、S-1 試料では 700°C で最大となり S-7 試料では 800°C で最大となるが、これは FeCrMo の σ 相が FeCr の σ 相に比べより高温で安定なためであろう⁹⁾。Photo. 3 (b) から S-2 試料にも少量の σ 相が生成しているが、Photo. 3 (c) と Photo. 3 (d) および Photo. 3 (h)~(j) の比較から、C 含量が増すにつれ析出炭物は微細になる傾向があり、同様の傾向は 600°C, 650°C, 800°C にも認められ、S-2, S-3, S-4 試料の順に 700°C, 10 000hr の硬化量は C 含量の増すにつれ大となる Fig. 11 の硬化挙動と対応する。そし

て残留炭化物の存在する S-5, S-11 試料では、Photo. 3 (e), Photo. 3 (k) にみるように、その周辺での析出が顕著で、また S-6 試料には Photo. 3 (f) にみられるように G.B.R. の生成が認められるが、S-12 試料には認められない。(Photo. 3 (l)).

Photo. 4 (a)~(d) はそれぞれ 650°C で 3 000hr 時効した S-5, S-6, S-11, S-12 試料である。304 系鋼の S-5, S-6 試料には G.B.R. が認められるが、316 系鋼の S-11, S-12 試料には生じていない。そしてこの G.B.R. は 600°C, 3 000hr の S-5 試料に少量、S-6 試料にやや多く認められ、650°C, 3 000hr の S-5 試料では大きく成長し、S-6 試料ではさらに大きく量も多くなっている。1 150°C で溶体化処理した S-5, S-6 試料の素地中に固溶する C 量は等しく、後者は前者に比べ残留炭化物が多い。したがって残留炭化物は G.B.R. の生成を促進することがわかる。さらに 700°C 3 000hr の S-5, S-6 試料ではともに G.B.R. が認められない。また S-11, S-12 試料にはどの温度でも G.B.R. は認められず、700°C 加熱では 10 000hr 後の S-6 試料にのみ G.B.R. が生成する。そして 1 150°C で溶体化したこれらの試料を 800°C で加熱した場合には G.B.R. は生成しない。

すなわち溶体化温度 1 150°C の場合、G.B.R. をもつとも生成しやすい温度は 650°C であり、生成上限温度は 800°C 以下である。このように 650°C で G.B.R. がもつとも生成しやすいのは、G.B.R. の生成量が過飽和度と拡散に支配されるものであるから、それ以上の温度では C の過飽和度が減少するためであろう。

Photo. 5 (a)~(f) は 700°C, 1 000hr 加熱後の S-5, S-6, S-11 試料の組織で、溶体化温度を 1 150°C



(a) S-1, (b) S-2, (c) S-3, (d) S-4, (e) S-5, (f) S-6
(g) S-7, (h) S-8, (i) S-9, (j) S-10, (k) S-11, (l) S-12

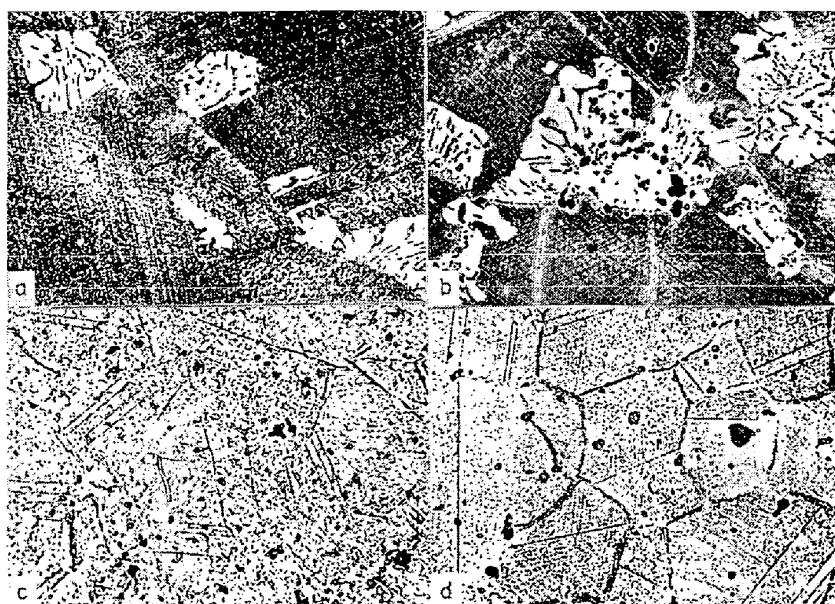
Photo. 3. Microstructures of S-1~S-12 alloys heated for 10 000 hr at 700°C. $\times 400$ (2/3)

から 1 200°C へと高め、残留炭化物を素地に固溶させ、その固溶 C 量を高めると、析出炭化物は微細に多数分布する。そして 1 200°C で溶体化処理した S-5, S-6 試料には G. B. R. が生成しその量は S-6 試料が多く、また Photo. 4 (a)~(d), Photo. 5 (a)~(f) から 316 系鋼では G. B. R. が生成しない。溶体化温度 1 200°C の場合、600°C, 700°C, 800°C で 1 000 hr 加熱後の S-5, S-6, S-11, S-12 試料を検討したが、加熱温度 700°C で S-5, S-6 試料の G. B. R. 生成量は最大となり、800°C ではごくわずかしかな生成しない。

すでに述べたように 1 150°C で溶体化処理した S-6 試料の G. B. R. は加熱温度 700°C の場合、3 000hr 以降 10 000hr の間に G. B. R. が生成する。また 1 200°C で溶体化処理した S-6 試料は 700°C, 30hr 以降 100hr の間に G. B. R. が生成する。すなわち固溶 C 量が多い場合には、容易に生成するが、いずれにしてもある程度粒内析出 (以後 G. P. と略記) が先行してから G. B. R. が生じる。したがって G. P. は G. B. R. の生成に対し重要な因子と考えられ、残留炭化物による促進効果は 2 次的なものである。また 304 系鋼の G. B. R. は Photo. 5 (a), (b) から知られるように粒界の三重点、粒界と双晶の交点などの領域で生成しやすいが、同様の現象は高 Mn 高 N 耐熱 10M6N 合金鋼にも認められる¹²⁾。

これらの事実から本系鋼の G. B. R. に関して得られた知見を列挙すればつぎのごとくである。

- 1) 素地中の固溶 C 量が増すほど G. B. R. が生成しやすく、生成上限温度は高温側に移行する。
- 2) 残留炭化物は G. B. R. の生成を促進する。
- 3) G. B. R. の生成は、素地中に固溶する C 量によつて主として支配され、残留炭化物による促進効果は 2 次的である。
- 4) Mo は G. B. R. を抑制する。
- 5) G. B. R. 量を最大ならしめる加熱温



(a) S-5, (b) S-6, (c) S-11, (d) S-12

Photo. 4. Microstructures of alloys heated for 3060 hr at 650°C. ×400 (3/4)

度が存在する.

6) この系の合金では G.B.R. の生成に対し, G.P. が先行する.

7) G.B.R. は粒界の三量点, 双晶と粒界の交点などの領域で生成しやすい.

3.5 耐軟化性

両系鋼のクリープ破断特性におよぼすCの影響を格子定数, 耐軟化性とあわせて考察するため, まず1150°Cで溶体化したS1~S-12試料を60%冷間加工後, 450°C~1150°Cに1hr加熱水冷し, その硬度と組織変化から耐軟化性について検討した.

SHTEYNBERG ら¹³⁾は Mo, W, V, Ti などの諸元素の添加量を変えた 15Cr-13Ni 鋼につきクリープ速度と耐軟化性を検討して両者の間に密接な関連があるとしており, また著者の一人は Ni-Cr 系合金の再晶晶挙動について詳細な検討を加え Nimonic 100 系合金の再結晶挙動とクリープ挙動との間に関連があることを認めている¹⁴⁾.

説明の順序として両系合金の加工度と硬度, 加工により生じるマンテンサイト, 加工試料を 450°C~550°C で加熱したときみられる硬化, すなわち低温焼鈍硬化現象最後に軟化挙動と組織について述べる.

Fig. 12 は両系鋼の加工度と硬度の関係を示したもので, 両者は放物線則にあることが予想されるが, 加工度の平方根と硬度は残留炭化物の存否にかかわらずほぼ直線関係となり, 次に示す式によつてその関係が表示される. すなわち

$$Hv(304) = 115 + 32 \cdot 28 \sqrt{W} + 180C\%$$

$$Hv(316) = 115 + 32 \cdot 28 \sqrt{W} + 165C\%$$

$$\dots\dots\dots (4)$$

ただし, Hv…ピッカース硬度, W…加工度, C…炭素含有量

残留炭化物が存在する S-5, S-6, S-11, S-12 試料では上式より得られた値に 10 を加えればよい. したがつて同一C量, 同一加工度では一般に 304 系鋼は 316 系鋼に比べ高硬度を示す.

Fig. 13 は実測値と (4) 式から得られた計算値との関係を示したもので両者はよ



(a) S-5, (b) S-6, (c) S-11, (d) S-5, (e) S-6, (f) S-11

Left: solution treated at 1200°C Right: solution treated at 1150°C

Photo. 5. Microstructures of alloys heated for 1000 hr at 700°C. ×400 (3/4)

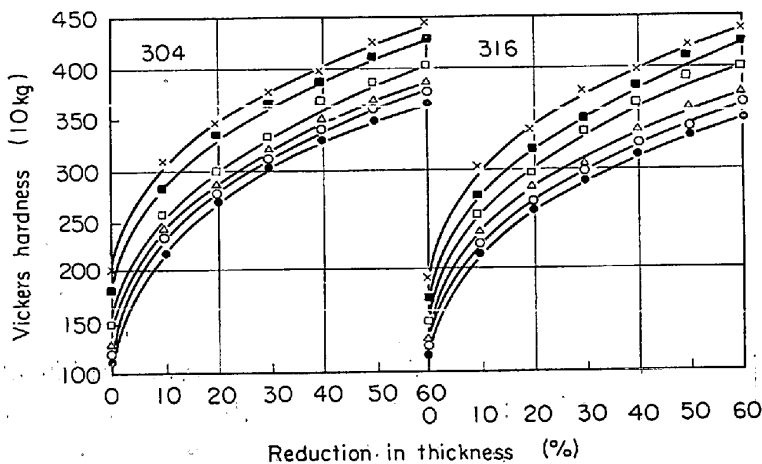


Fig. 12. Effect of cold rolling on hardness of Type 304 and 316 austenitic steels.

く対応している。

ところで冷間加工した S-1, S-2 試料の一部が磁化されていることを永久磁石により認めたので、磁気天秤を用い生成マルテンサイト量の測定を試みた。

ANGEL¹⁵⁾ によれば、18-8 系ステンレス鋼の加工による生成マルテンサイト量 M は次式によつて示される。すなわち、

$$M = \sigma_s / \sigma_0 \cdot 100 \dots\dots\dots (5)$$

ここで σ_s は 12000 エルステッドの磁場で測定した試料の飽和磁化強さ (dyne/g), σ_0 は 100% マルテンサイトを生成している同一試料の飽和磁化強さである。

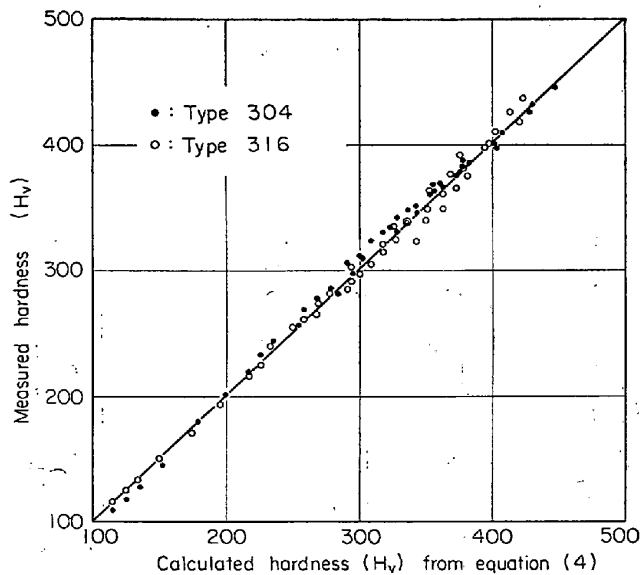


Fig. 13. Relation between measured and calculated hardness (H_v) of Type 304 and 316 austenitic steels containing various amounts of carbon which are cold rolled 10% by 10% in the range from 10% to 60%.

ところで著者らの用いた磁気天秤は可能な最強磁場強さが 11000 エルステッドである。そこで 60% 加工した S-1 試料の σ と磁場の強さの関係を求めた。その結果、Fig. 14 に示すように 11000 エルステッドでほぼ飽和磁化強さに達する。次に試料の σ_0 は次式により求めた。すなわち

$$\sigma_0 = 160 \cdot 4 + \sum \Delta Ni \cdot \Delta \sigma_{oi} \dots\dots\dots (6)$$

ここで 160.4 とは 0.09% C-0.053% N-0.42% Si-0.42% Mn-18.2% Cr-8.6% Ni-0.29% Mo 鋼の σ_0 であり、 ΔNi は上述の試料と測定試料の合金元素量の相違であり、 $\Delta \sigma_{oi}$ は測定試料の各構成元素が Fe 中に 1% 含有されるとき

の磁化強さの変化である。 $\Delta \sigma_{oi}$ を求め S-1, S-2 試料の σ_0 を計算すると、それぞれ 161.6 dyne/g, 162.2 dyne/g となる。

Fig. 15 は各試料の σ_s と加工度の関係を示したもので、加工度 20% 以上の S-1 試料、加工度 30% 以上の S-2, S-3 試料は加工度にはほぼ比例して σ_s が増加する。加工度 20% 以下の S-2 試料、加工度 30% 以下の S-3 試料の σ は約 0.3 dyne/g でほぼ一定となる。この程度の σ を有する試料の磁性は全くないといつてよからう。

マルテンサイト量が 1% 以下の試料の生成マルテンサイト量を σ_s から算出することは精度上問題があり、加工度 10% 以上の S-1 試料、50% 以上の S-2 試料について、その生成マルテンサイト量を推定した。その結果たとえば 60% 冷間加工した S-1 試料には約 12% のマルテンサイトが生成していると考えられる。

また真の歪量が 30% のときの M_d 点、すなわち M_{d30} ($^{\circ}\text{C}$) は次式によつて示される。

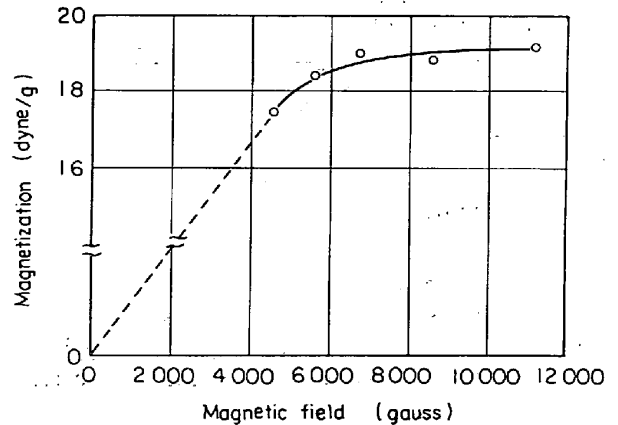


Fig. 14. Relation between magnetic field (gauss) and magnetization of S-1 alloy rolled to 60% at room temperature.

$$Md_{30}(\text{°C}) = 413 - 462[C + N] - 9 \cdot 2[\text{Si}] - 8 \cdot 1[\text{Mn}] - 13 \cdot 7[\text{Cr}] - 9 \cdot 5[\text{Ni}] - 18 \cdot 5[\text{Mo}] \dots (7)$$

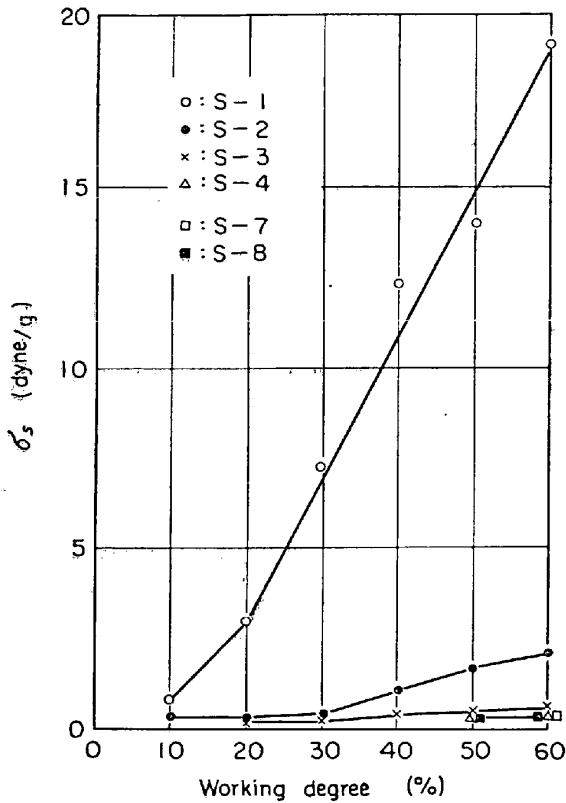


Fig. 15. Effect of cold working degree on saturation magnetization of Type 304 and 316 austenitic steels containing various amounts of carbon.

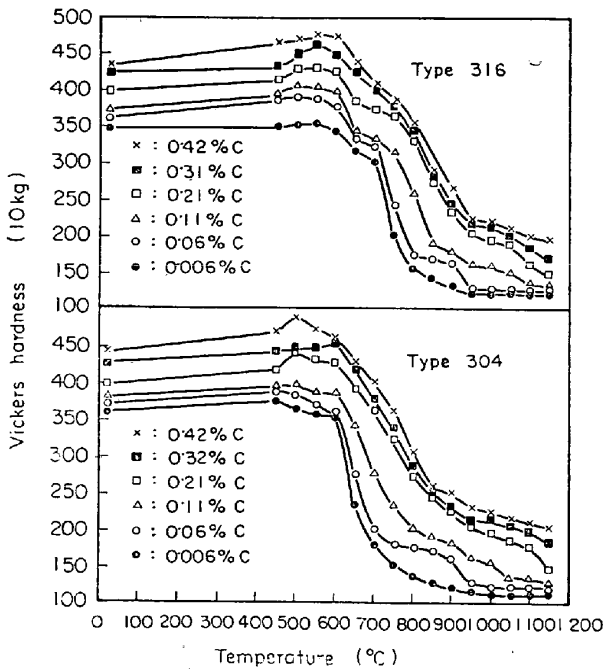


Fig. 16. Change in hardness of austenitic steels heated for 1 hr at various temperatures after cold rolling to 60%.

この式¹⁵⁾を用いて S-1, S-2, S-3, S-7 試料の $Md_{30}(\text{°C})$ を求めると、それぞれ 26°C , 0°C , -27°C , -26°C となり S-3, S-7 試料には加工により、マルテンサイトが生成しない理由が知られる。

Fig. 16 は 60% 冷間加工した両系鋼の加熱による硬度変化で、軟化前に硬化する傾向が認められる。

このように冷間加工材を加熱する場合、軟化以前にいつたん硬化することは、70/30 黄銅について最初注目されたもので低温焼鈍硬化現象と呼ばれる。細井¹⁶⁾は -60°C で加工した 304L 鋼にこの焼鈍硬化と回復現象が生じると述べているが、その原因として橋口¹⁷⁾が黄銅において指摘したように G.P. 層の形成が考えられるが、加工により作られた拡散転位とそれに伴い生じる積層欠陥を媒介として溶質原子の再配列がおこるためと考察している。

ところで著者らが用いた試料には回復現象が明りようには認められなかつたが、これは常温加工のため加工歪

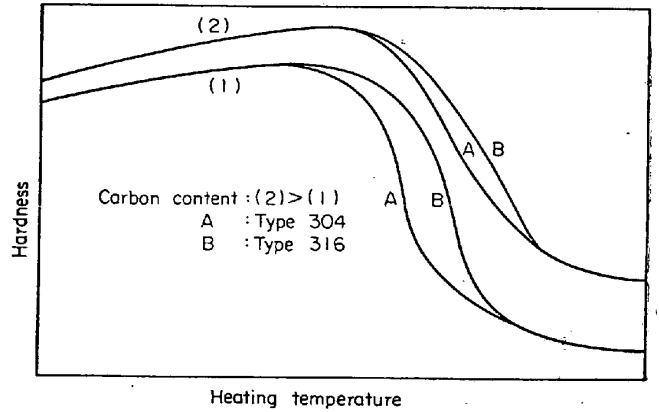


Fig. 17. Effect of molybdenum and carbon on change in hardness of austenitic steels heated at various temperatures after cold rolling (schematic diagram).

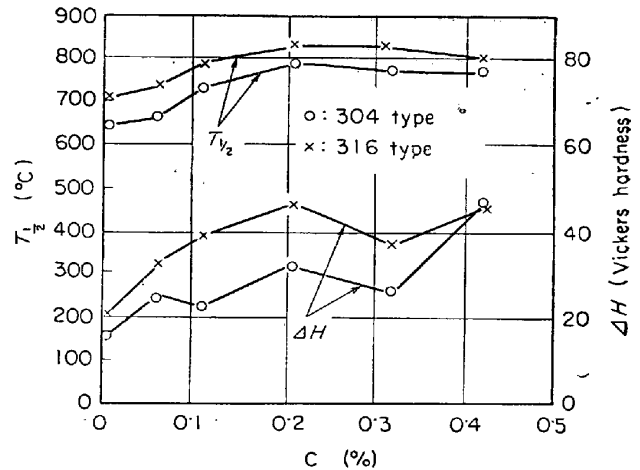


Fig. 18. Effect of carbon on $T_{1/2}$ and ΔH of Type 304 and 316 austenitic steels.



(a) S-1, (b) S-2, (c) S-3, (d) S-4, (e) S-5
 (f) S-6, (g) S-7, (h) S-8, (i) S-9, (j) S-10
 (k) S-11, (l) S-12

Photo. 6. Microstructures of alloys heated for 1 hr at 750°C after cold rolling to 60%.

×400 (2/3)

が少ないことが一因であろう。さらに Fig. 16 から 0.06% C を含む S-2 (AISI 304 に相当) は 600°C ~ 700°C で著しい硬度の低下が認められるが、0.06% C を含む S-8 (AISI 316 に相当) は 600°C ~ 700°C で硬度の低下がかなり少ない。行俊¹⁸⁾は 30% 冷間加工した 304 (18-8), 321 (18-8-Ti), 347 (18-8-Nb) は、溶体化処理したそれぞれの鋼に比べ、650°C では 1000hr 以降のクリープ破断強さが著しく低下するのに対し、30% 冷間加工した 316 (16-13-Mo) は逆に 10000hr のクリープ破断強さが、溶体化処理鋼に比べ約 4 kg/mm² 高いとしており、この事実と照し合わせ興味深い。

Fig. 17 は加熱による硬度変化を図式的に書いたものであり、曲線 (1) は低 C、曲線 (2) は高 C、A、B はそれぞれ 304、316 系鋼である。C 量が増すと低温焼鈍硬化量 ΔH が増し最高硬度を生じる温度 T_{max} は高温側にずれる傾向のあることを示す。また 316 系鋼の軟化曲線は 304 系鋼の曲線を高温側にほぼ平行移動した形となり、両系鋼とも C 量の増加により硬度変化曲線全体が高硬度側に移動し、軟化過程でその傾斜がゆるやかになる傾向がある。すなわちこれら曲線は固溶強化、析出強化をともに含んだ挙動を表示しているといえよう。またこの硬度変化曲線で最高硬度と再結晶を完了した 1150°C の硬度の平均値を示す温度を $T_{1/2}$ とし、50% 再結晶の一応の目安としての温度とすれば、両系鋼の $T_{1/2}$ および ΔH と C 量の関係は Fig. 18 に示すように、C 量の増加とともに ΔH は増大する傾向があり、また $T_{1/2}$ は 0.2% C 付近で山を示す。そして Mo による $T_{1/2}$ の増大は約 30°C ~ 70°C で C 含量が増加すると Mo による $T_{1/2}$ の増大は減少する傾向がある。これは Mo の一部が炭化物中に固溶するので素地中の固溶 Mo 量が C 量の増加につれて減少することが一因であろう。

Photo. 6 (a) ~ (f) はそれぞれ 60% 冷間加工した S-1 ~ S-6 試料の 750°C、1hr 加熱後の組織で、S-1 試料には少量の析出が認められるが、素地は再結晶を完了しており、S-2 試料ではすべり線上に析出の認められる結晶粒と析出のあまり生じていない結晶粒があるが、後者のかなりの部分は再結晶している。同様の現象が S-3 試料にも認められるが、すべり線上に認められる析出量は S-2 試料に比べて多く、また析出のあまり



Photo. 7. Microstructures of S-5 alloy heated for 1 hr at 750°C of after cold rolling to 60%. $\times 1000$

認められない結晶粒が全領域に占める割合は S-2 試料に比べてやや多く、またそのような結晶粒内の再結晶は S-2 試料に比べるときわめて少ない。S-4 試料ではこの傾向がいつそう顕著であり、析出をともなわない結晶粒内に再結晶は認められない。また S-5, S-6 試料は S-4 試料に比べると、前述の析出をともなわない結晶粒の全領域に占める割合は S-4 試料に比べC量が増すにつれて逆に減少しており、析出物は増加しているが S-6 試料ではその傾向が顕著である。Photo. 7 は S-5 試料の析出をともなう迂り線周辺を 1000 倍で示したもので、このように C, Cr 濃度が低下した領域付近は再結晶をしていると判定される。

すなわち C 含量が 0.21% までは C 量とともに再結晶の進行が抑制されるが、それ以上の C 含量では逆に促進される。著者の一人は、Al, Ti を添加した 80Ni-20Cr 合金の再結晶挙動は、両元素の固溶度と析出挙動に支配されること、および析出をともなう再結晶においては、析出粒子の大きさとその粒子間隔の両者が 1μ 以下ならば再結晶を抑制し、そのいずれか一方が上記の条件を満たさぬ場合には、逆に促進するとしている¹⁹⁾。この考え方を本鋼に適用すれば、C 含量 0.21% までは、C 含量の増大とともに再結晶が抑制されるのは、C 含量の増大とともに微細な析出を多数生ずるためであろう。また別の見方をするならば、一般に析出を伴う再結晶にあつては、再結晶領域の溶質元素濃度は、素地の溶質元素濃度に比べ低く、したがって溶質元素濃度が高くなるにつれ再結晶が進行し難くなると考えられよう。

ところで C 含量が 0.21% 以上になると、素地の C 濃度もいくらか増大するが、残留炭化物が著しく多量に存在するようになり、これが析出を促進し、また残留炭化物(粒子の大きさ: およそ $1\mu \sim 10\mu$)の近傍の歪エネルギーは当然高くなっているため、これらのことから再

結晶が進行しやすくなると考えられる。

Photo. 6 (g)~(i) はそれぞれ S-7, S-8, S-10 試料の 750°C, 1 hr 加熱後の組織であるが、Photo. 6 (a), (g) の比較から再結晶領域は Mo を含有することにより減少しているが、これは Mo により諸元素の拡散が抑制されるためと考えられる。また Photo. 6 (b), (h) の比較から Mo を含有することによりすべり線上に析出をともなう結晶粒が少なく、また析出のあまり生じていない結晶粒内に再結晶がほとんど認められない。Photo. 6 (j) は S-10 試料の組織であるが、Photo. 6 (d) の S-4 試料との比較からすべり線上に析出をともなう結晶粒領域がほぼ同じ程度となることがわかる。

このように C 固溶量の過飽和度が大きくなると、析出が生成しやすくなり、Mo の効果が少なくなることは Fig. 17, Fig. 18 の結果を組織上から裏づけている。

S-1 と S-7, S-2 と S-8 の比較から Mo を含有することにより、見掛上析出が抑制されるかのような現象がみられる。

ところで Mo は C の固溶度を減じ析出を促進する効果があるとされており²⁰⁾、上記の現象と一見矛盾するかのようにはみられるが、析出をともなう再結晶にあつては析出と再結晶のいずれが先に起こるかはこれらの組織からは明らかではなく、もし析出が素地中の溶質の過飽和度のみに依存するとすれば、溶質元素濃度が増大するほど析出が起こりやすくなり、したがって再結晶が生じやすくなるはずである。以上述べたことから、析出と再結晶は別々に生じるものではなく、相互に密接な関連を有し析出をともなう場合の再結晶の活性化エネルギーは、溶質元素を含有した素地から、溶質元素濃度の低い再結晶核を生成する再結晶の活性化エネルギーというものを想定すれば、このエネルギーと、析出の活性化エネルギーの和と考えることができよう。

ところで、C 含量が増すにつれ、また Mo を含有することにより再結晶し難くなるが、一方 C 含量が増すにつれ析出が容易に生じ、両因子の兼ね合いとして、0.21% C 濃度付近で再結晶が一番進行し難く、 $T_{1/2}$ はもつとも高くなると考えられる。これら組織上からも耐軟化曲線が C の固溶強化、析出強化、Mo による固溶強化などを包含したものを表示していることが理解される。

3.6 加熱による格子定数の変化

種々の C 量を含む 316 系ステンレス鋼の短時間引張強さは、C の固溶強化により C 量とともに増大するが、長時間加熱により素地中の C 量が平衡濃度まで減少するとほぼ同じ強さを示すようになることが報告されている²¹⁾。そこでクリープ破断特性を検討する一助として

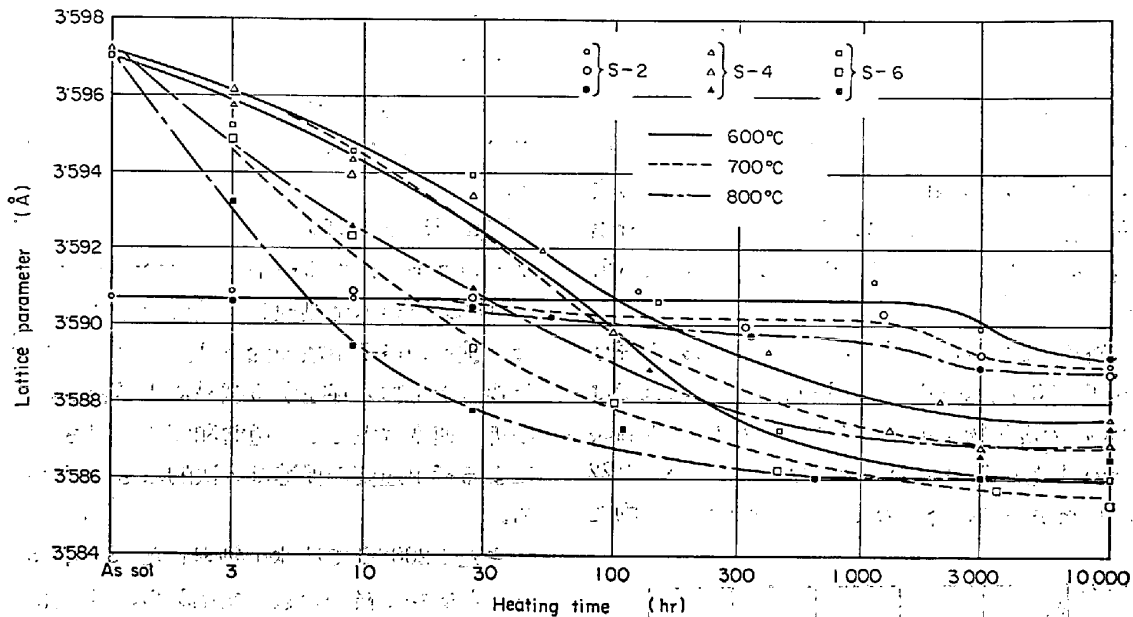


Fig. 19. Change in lattice parameter of Type 304 austenitic steels heated at various temperatures and times.

304系鋼の析出過程がC含量,加熱温度によつていかに影響されるかを格子定数の変化から判定しようと試みた。

Fig. 19 は 1150°C で溶体化した S-2, S-4, S-6 試料の 600°C, 700°C, 800°C 加熱による格子定数の変化を示したもので, 得られた知見につき列挙すればつきのごとくである。

1) C含量の多いものほど, また高温ほど格子定数の低下が著しい。

2) 1150°C の溶体化処理により素地中に固溶しているC量がほぼ等しいと考えられる S-4, S-6 試料を比べると, 残留炭化物の存在する S-6 試料は, この炭化物により析出が促進され, 格子定数の低下が著しい。

3) 10000hr 加熱後の S-4, S-6 試料の格子定数は既述した(1)式から得られるC濃度のオーステナイト素地の格子定数より低下する。

ところで 304 系鋼とほぼ同じ Ni, Cr 量, すなわち 20%Cr, 10%Ni の組成付近では, Ni 量一定で Cr 含量の減少は格子定数の低下を来す傾向のあることが知られており²²⁾, したがつて上述の 3) の結果は $M_{23}C_6$ の析出により素地中のC濃度がほぼ平衡に達し, 素地中の Cr 濃度が減少するためであろう。すでに述べたように Cr 1%, C 0.1% がオーステナイト素地の格子定数におよぼす影響はそれぞれ約 0.0005Å , 0.0036Å であり, したがつて $M_{23}C_6$ がオーステナイト素地から析出する場合, 格子定数の低下に寄与するCの割合は約 80% である。それ故, Fig. 19 に示す格子定数の変化は, 素地中に固溶するC量の時間, 温度依存性, すなわちCの析

出速度におよぼす温度と時間の影響をある程度表示するといえよう。

前述のように残留炭化物の存在は, 素地のC濃度を低下させるように働くが, これは Photo. 2 に示したように残留炭化物の周辺の析出が顕著なためである。ところで残留炭化物の周辺には, 加熱水冷に際し, 素地との熱膨張の差を生じ, またその周辺の Cr, C 濃度も溶体化処理時には高いことが考えられ, これらが析出を促進し炭化物の凝集成長を容易ならしめ, 析出強化の効果を減少させ, 素地中の固溶C量の低下とCによる固溶強化の割合を低減させるものと考えられる。

ところで, 格子定数の変化から素地のC濃度が推定できる。すなわち加熱による格子定数の低下量 (Å) の約 80% ($M_{23}C_6$ の析出による格子定数の低下に対しCが寄与する割合) を 0.036Å (C 1% の増加による格子定数の増大量, (1)参照) で割れば析出C量が求まりこれから素地中に固溶残存しているC量が推定できることになる。したがつて S-2 試料と S-4 試料の曲線を比較し, 上記の方法により両試料の時効過程中的固溶C量を推定すると, S-4 試料の素地中のC濃度は同一温度, 同一加熱時間では S-2 試料に比べ低くなることはないと考えられる。

Fig. 20 は 600°C, 700°C で 10000hr 加熱した S-1 ~ S-12 試料の格子定数と鋼のC量との関係を示したもので, 304 系, 316 系鋼ともC含量にほぼ比例して格子定数は低下し, この低下割合は Fig. 4 で示した残留炭化物の存在する領域での直線の勾配とほぼ等しく, 316

系鋼の勾配は 304 系鋼に比べて大きい。これらの事実から 10 000hr 加熱後の両系鋼の素地中の固溶C量はいずれも平衡C濃度に達しほぼ等しいと推定した。そしてこれら両系鋼の格子定数がC含量が多いものほどその低下が大きいのは、304 系鋼では $Cr_{23}C_6$ の析出による素地 Cr 濃度の低下、316 系鋼では $Cr_{23-x}Mo_xC_6$ の析出による素地 Cr, Mo 濃度の低下が大きいことによるものであろう。

ところで格子定数におよぼす Cr, Mo 各 1% の寄与がそれぞれ 0.0005\AA , 0.002\AA とすれば、316 系鋼では $Cr_{21.3}Mo_{1.7}C_6$ の炭化物を析出することになり、 $M_{23}C_6$ が析出しそのC量が 0.1% のときには Mo は約 0.22% 含まれ、したがってC含量の多いものほど析出物に

よる素地の Mo 濃度の低下が大きく、10 000hr 加熱により素地中のCがすべて炭化物として析出するとすれば S-6 試料では約 0.9% の Mo 濃度の低下を来し素地中の Mo 濃度は約 1.5% 程度にまで減少することになる。

Fig. 21 は 1150°C , 1200°C で溶体化処理した S-6 試料の加熱による格子定数の変化を示したもので、 1200°C で溶体化処理し、残留炭化物のほとんど残存しない試料の格子定数の低下は、 1150°C で溶体化処理した残留炭化物の存在する試料に比べ著しい。すなわちCの析出速度は主として過飽和度に支配され、残留炭化物による析出速度の促進は2次的なものであることがわかる。

また 1200°C で溶体化処理した S-5, S-6, S-11, S-12 試料の格子定数の変化から、C含量が同じ 304 系 316 系鋼の格子定数は、ほぼ平行に減少すること、すなわち Mo は $M_{23}C_6$ の析出速度に対しては、あまり影響を与えないことを認めた。

3.7 クリープ破断特性

まず 1150°C で溶体化処理した両系鋼のクリープ破断特性について検討した。

Fig. 22 は 304 系鋼の 600°C , 15 kg/mm^2 , 700°C , 7 kg/mm^2 および 800°C , 4 kg/mm^2 の条件下でのクリープ破断時間と破断伸びにおよぼすCの影響を示したもので、 600°C ではC約 0.3%, 700°C と 800°C では

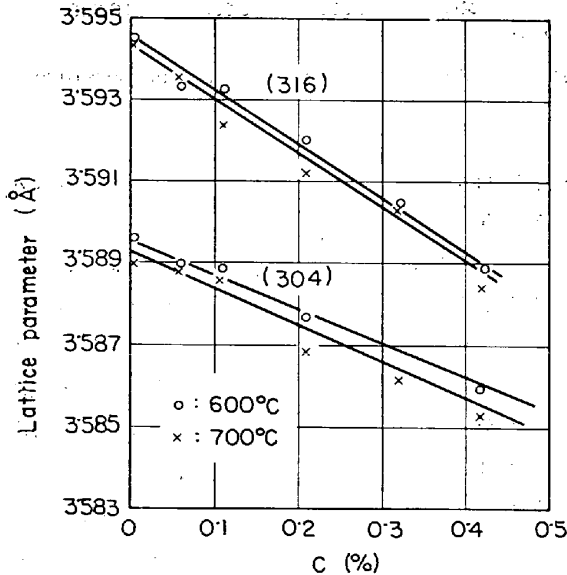


Fig. 20. Effect of carbon on lattice parameter of Type 304 and 316 austenitic steels heated for 10 000 hr at 600°C and 700°C .

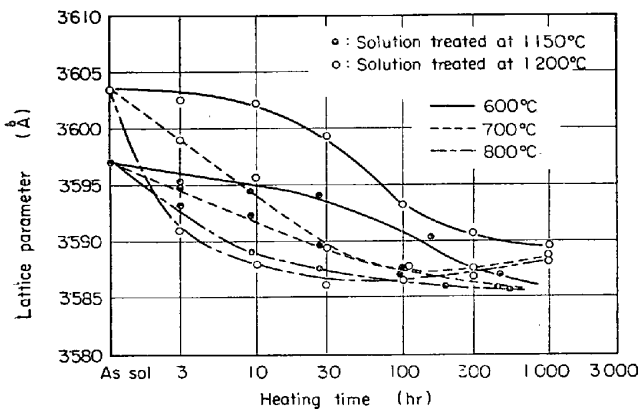


Fig. 21. Change in lattice parameter of S-6 steel heated at various temperatures and times after solution treating at 1150°C (●) and 1200°C (○).

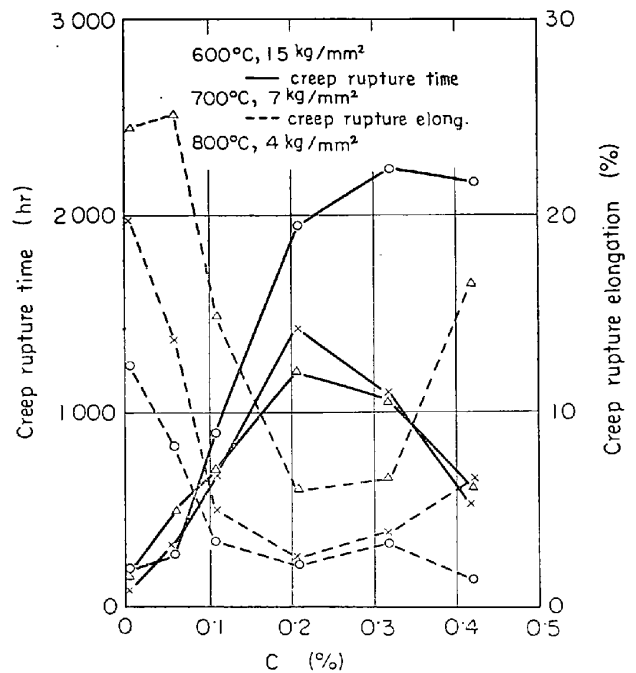


Fig. 22. Effect of carbon content on creep rupture properties of Type 304 austenitic steels solution treated at 1150°C .

C 約 0.2% 付近にクリープ破断時間の山が認められる。一方クリープ破断伸びの最低値は 0.2% C 付近で見られ、600°C, 700°C および 800°C いずれの温度においてもこの C 量付近で最小クリープ速度 ($\dot{\epsilon}_{min}$) は最低値

を示す。これは溶体化温度 1150°C の場合、C の固溶度は約 0.2% であり、600°C, 700°C および 800°C いずれの温度においても、それ以下の C 含量のものに比べ析出強化、固溶強化ともすぐれているからである。

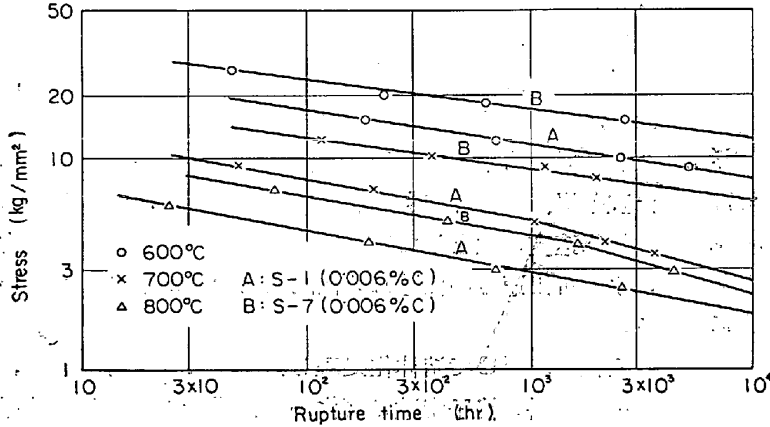


Fig. 23. Stress versus rupture time curves of S-1 and S-7 alloys solution treated at 1150°C.

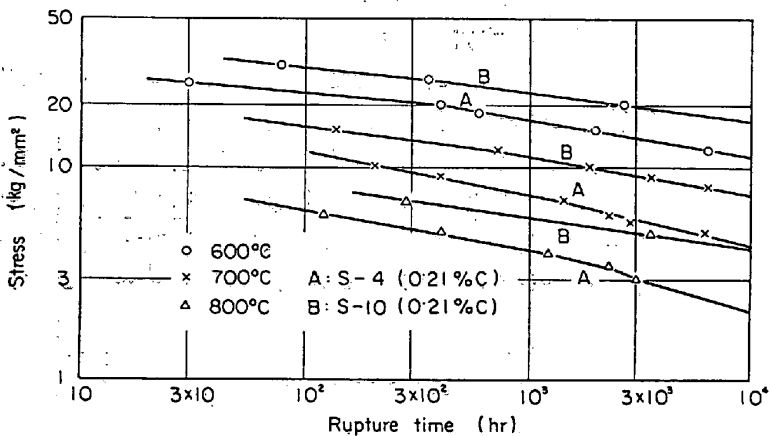


Fig. 24. Stress versus rupture time curves of S-4 and S-10 alloys tested at 700°C after solution treatment at 1150°C.

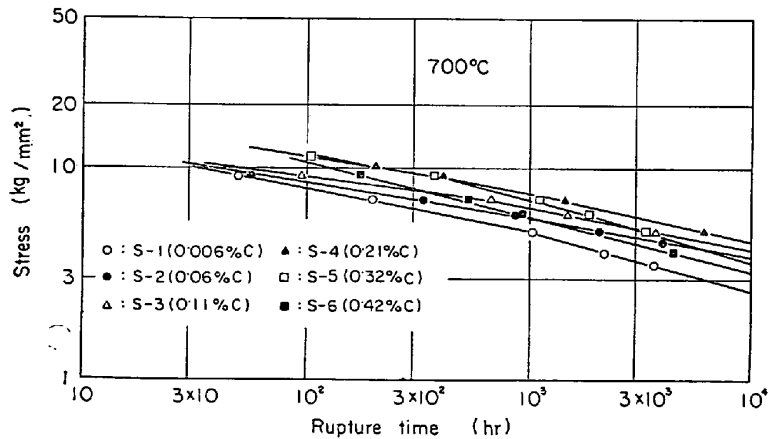


Fig. 25. Effect of carbon on stress versus rupture time curves of Type 304 austenitic steels tested at 700°C after solution treatment at 1150°C.

試験温度 600°C の場合、クリープ破断時間の山が 0.3% C 付近にみられるのは、0.21% C を含む S-4 試料に比べ、S-5 試料では $\dot{\epsilon}_{min}$ が大きくなるが、一方破断靱性がそれ以上に増大するからである。

ところで残留炭化物の存在する試料の通常の粒内析出炭化物の大きさは 0.21% C を含む S-4 試料に比べあまり相違がないにもかかわらず、破断靱性が増加するのは、残留炭化物の周辺での析出が顕著で過時効となりやすく、また Fig. 19 から知られるように急速な固溶強化の劣化を来たすためであろう。

短時間引張試験の結果では、高温ほど残留炭化物による引張強さ、0.2% 耐力改善の効果が失われることを認めたが、クリープ破断強さに対しては、残留炭化物の存在は劣化に作用しそれは Fig. 22 に示すように 600°C の低温でも明らかに認められる。

316 系鋼の 600°C, 26 kg/mm²; 700°C, 12 kg/mm² および 800°C, 7 kg/mm² のクリープ破断特性は、Fig. 22 に示す 304 系鋼の挙動とほぼ同様の傾向を示し、これらの挙動をもたらす理由は 304 系鋼と同じである。ただし 316 系鋼は一般に 304 系鋼に比べ破断靱性がすぐれている。

Fig. 23 は S-1 鋼と S-7 鋼の 600°C, 700°C および 800°C におけるクリープ破断時間と応力との関係を示したもので、C 量 0.006% の 304, 316 両系鋼とも 10 000hr まで概してその直線性がそこなわれず安定である。

関野ら²³⁾は 0.1% C を含む 2 $\frac{1}{2}$ Cr-1Mo 鋼のクリープ破断時間-応力線図は熱処理によりあらかじめ組織を安定にしておけば、すなわちあらかじめ析出を十分行なわせ、試験中の組織変化を少なくすれば、ほぼ直線となることを報告しているが、Fig. 23 に示す結果は、これらの鋼が炭化物を析出せず組織的に安定なためである。しかし 700°C の S-1 鋼, 800°C の S-7 鋼は 2 000hr 以降のクリープ破断強さが劣化する。これはすでに述べたようにこれらの加熱温度、加熱時間で σ 相の析出、成長が顕著になる

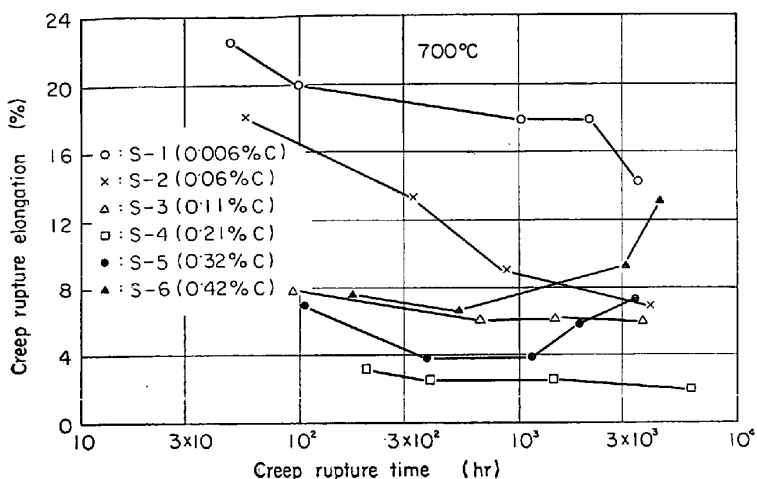


Fig. 26. Effect of carbon and creep rupture time on creep rupture elongation of Type 304 austenitic steels tested at 700°C after solution treatment at 1150°C.

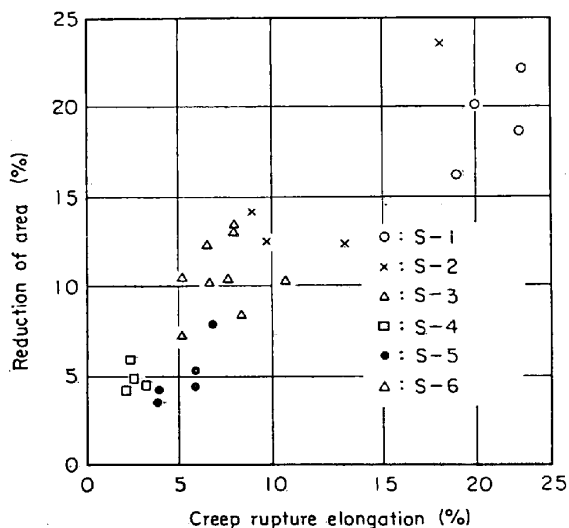


Fig. 27. Relation between rupture elongation and reduction of area of Type 304 austenitic steels creep ruptured at 700°C after solution treatment at 1150°C.

ためと考えられる。18-8系オーステナイト鋼にあつてはσ相の析出はクリープ破断強さに対し、あまり影響がないとされているがこの点に関してはσ相の量と分布を考慮する必要がある。

Fig. 24 は S-4 鋼と S-10 鋼のクリープ破断時間一応力線図で、高温ほど 1000hr 以降の破断強さが劣化する傾向があり、304 系鋼では顕著である。これらの事実から Mo による固溶強化は長時間まで安定であり、C の析出による析出強化は長時間強度に対してあまり有効でないといえよう。

Fig. 25 は 304 系鋼の 700°C におけるクリープ破断

時間一応力線図で S-2, S-3 鋼と C 量が増加するにつれ、S-1 鋼に比べ勾配がゆるやかになるが、さらに C 量が増加した S-4 鋼では再び勾配が急になって S-1 鋼とほぼ同じになり、また S-5, S-6 鋼ではかえつて S-1 鋼より勾配が急で、長時間の破断応力の劣化が顕著である。このような傾向は 304 系鋼が 316 系鋼に比べより著しく、また試験温度の高いほど顕著である。

Fig. 26 は 700°C における 304 系鋼のクリープ破断伸びと破断時間との関係を示したもので C 含量が 0.21% までは C 含量が増すにつれ、また破断時間が長くなるにつれ破断伸びの減少がみられるが、それ以上の C 量ではかえつて破断伸びが増大し、これらの鋼においては、破断時間が 1000hr 以降では破断時間が長くなるにつれ、破断伸びが増大する。同様の傾向は試験温度 600°C, 800°C の場合にもみられるが、これらの傾向は高温ほど顕著である。

一方 316 系鋼においてもほぼ同様の傾向がみられるが

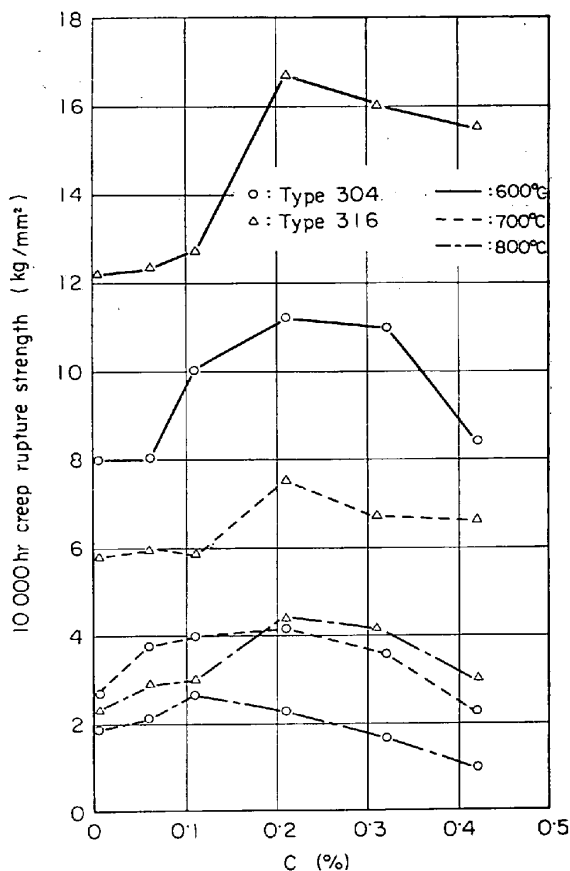


Fig. 28. Effect of carbon on 10 000 hr creep rupture strength of Type 304 and 316 austenitic steels.

同一C量で破断時間がほぼ同じならば、304系鋼に比べクリープ破断伸びが大きい。そして残留炭化物の存在する316系のS-11, S-12鋼においては、304系のS-5 S-6鋼と異なり、約1000hr以降の長時間側におけるクリープ破断伸びの増加はあまりみられず、むしろ減少の傾向がある。

すでに述べたように、同一鋼種の短時間引張破断伸びでは高温ほど減少するが、クリープ破断伸びでは全く逆の傾向を示す。これらの現象は、粒界および粒内強さにおよぼす温度、歪速度依存性、CおよびMoによる析出強化、固溶強化の時間依存性、さらに残留炭化物の存在による過時効軟化促進などの因子が関連するものと考えられる。

Fig. 27は304系鋼の試験温度700°Cにおけるクリープ破断伸びと断面減少率との関係を示したもので両者はかなり対応している。

Fig. 28は304, 316両系鋼の600°C, 700°Cおよび

800°Cの試験温度での10000hrクリープ破断応力を示したもので、304系鋼の試験温度800°Cの場合を除き、いずれもC約0.2%付近にクリープ破断強さの山が認められる。これは顕微鏡組織、硬度および格子定数の変化から、固溶限以下のC量の場合Cの固溶強化、析出強化はC量が増加するに従い大きくなり、一方固溶限以上のC量を含有する試料では析出は多くなるが、残留炭化物があるため炭化物の凝集成長が速く、そのため析出強化としての寄与が減少し固溶強化の劣化をきたすためであろう。このような理由から固溶限内でもつと多くのC量(0.21%)を含有する試料が最高のクリープ強さを示すものと考えられる。

Table 2は1200°Cで溶体化処理したS-3~S6鋼を600°C, 18kg/mm²; 700°C 7kg/mm² および800°C, 4kg/mm² でクリープ破断試験をした結果で、()内の数値は1150°C溶体化の場合の諸特性である。溶体化温度1150°Cの場合、すでに述べたように600°C

Table 2. Creep rupture properties of S-3~S-6 alloys solution treated at 1200°C.

| Alloy | Testing condition | Rupture time (hr) | Rupture elong. (%) | Reduction of area (%) | Minimum creep rate (%/hr, $\times 10^{-3}$) |
|--------------------------|-------------------------------|--|--|---|--|
| S-3 S-4 S-5 S-6 | 600°C 18Kg/mm ² | 418.6(237.2) 604.0(583.3) 689.3(926.0) 1193.3(446.1) | 4.6(6.4) 1.8(2.8) 0.8(4.4) 0.8(6.5) | 7.4(9.0) 3.9(3.1) 2.8(2.3) 2.8(4.5) | 1.61(3.85) 0.49(1.26) 0.39(1.60) 0.57(8.09) |
| S-3 S-4 S-5 S-6 | 700°C 7Kg/mm ² | 803.1(662.4) 1112.7(1427.0) 936.9(1107.6) 1191.7(525.9) | 4.3(5.1) 1.8(2.6) n.d.(3.9) 4.0(6.6) | 4.4(7.2) 4.5(4.9) 0.3(4.1) 4.9(17.4) | 1.31(3.15) 0.16(0.23) 0.31(1.09) 1.36(5.43) |
| S-3 S-4 S-5 S-6 | 800°C 4Kg/mm ² | 542.7(705.8) 603.9(1206.6) 893.3(1070.8) 584.5(622.6) | n.d.(14.9) n.d.(6.1) 1.8(6.8) 4.2(16.7) | 13.5(11.6) 2.6(3.9) 1.2(8.0) 2.0(16.0) | 0.24(6.29) 0.23(0.68) 0.25(2.03) 2.28(9.72) |

Note: numbers in parenthesis mean the properties of the alloys solution treated at 1150°C
n. d.: not determined

Table 3. Creep rupture properties of S-9~S-12 alloys solution treated at 1200°C.

| Alloy | Rupture time (hr) | Rupture elong. (%) | Reduction of area (%) | Minimum creep rate (%/hr, $\times 10^{-3}$) |
|-------|-------------------|--------------------|-----------------------|--|
| S-9 | 162.9(191.0) | 10.8(10.6) | 16.5(14.8) | 26.6(34.3) |
| S-10 | 358.5(714.1) | 2.1(2.1) | 3.6(3.2) | 0.71(0.67) |
| S-11 | 473.6(642.1) | 2.3(2.3) | 4.5(3.2) | 0.66(1.1) |
| S-12 | 851.9(411.4) | 2.0(4.7) | 2.8(6.0) | 0.57(4.3) |

Note: numbers in parenthesis mean the properties of the alloys solution treated at 1150°C.
Testing condition: 700C, 12Kg/mm²

では C 0.32%, 700°C, 800°C では C 0.21% 付近で破断時間の山が認められるが, $\dot{\epsilon}_{\min}$ の最低値はいずれも C 0.21% 付近で得られる。しかし溶体化温度を 1200°C に高めれば, 破断時間は 600°C では C 量とともに長くなり, 700°C では C 0.21% 以上ではあまり差違は認められず, 800°C では C 0.31% 付近で山がみられ, 1150°C に比べクリープ破断時間の山が高C側にずれ, 破断伸び, 断面減少率は 1150°C に比べ減少する傾向が認められる。破断靱性の最小値は C 0.31% 付近にあるが, $\dot{\epsilon}_{\min}$ は C 0.21% と 0.32% ではきわめて小さく, またほとんど変わらない。そして少量の残留炭化物の存在する 0.42% C 鋼ではかえって増大する。

Table 3 は 1200°C で溶体化処理した 316 系鋼のクリープ破断特性におよぼす C の影響を示したもので, () 内の数値は 1150°C の諸特性である。溶体化温度の上昇は破断靱性と $\dot{\epsilon}_{\min}$ の低下をもたらす, 破断時間を最大にする C 量を高側にずらすことは両系鋼とも同様であるが, これは素地中に固溶する C 量が増大し, 炭化物が多数微細に析出し, 固溶強化と析出強化の増大をもたらすからである。しかし溶体化温度が低く残留炭化物の存在する場合には, その量が多いほど試験温度の高いほど, その周辺での顕著な析出による過時効軟化のためクリープ破断時間の劣化が著しい。

したがってすぐれた破断時間を得る熱処理方法としては, 未固溶相が存在しない下限の温度がよいと考えられるが, C 含量を増し, 溶体化温度を高めることは, 破断靱性の著しい劣化をもたらすため, 本系合金を耐熱鋼として用いる場合には, C 含量は 0.2% 程度, 溶体化温度は最高 1150°C までが適当であろう。

4. 結 言

304, 316 両系鋼の高温特性におよぼす C の影響を検討して次の結果を得た。

1) 種々の温度に 1 hr 加熱水冷した試料の顕微鏡組織, 硬度, 結晶粒度および格子定数から両系鋼の C の固溶度は, 1100°C, 1150°C および 1200°C でそれぞれ約 0.15%, 0.2%, 0.4% である。

2) 熱間加工性の目安としての変形抵抗値は, 304, 316 両系鋼とも C 量の増加とともにほぼ直線的に増大し Mo を含む 316 系鋼は同一 C 量, 同一試験温度では 304 系鋼より大きい。

3) 常温の引張強さ, 0.2% 耐力はともに C 量の増すにつれ増大し, 304 系鋼が 316 系鋼に比べすぐれているが, 高温では Mo の固溶強化により 316 系鋼がすぐれて

いる。一方, 伸びおよび絞りは C 量 0.1% 付近に山が認められ, Mo により改善される。

4) 304, 316 両系鋼とも 600°C ~ 800°C 加熱により固溶 C 量の増すにつれ, 析出炭化物は微細に多数分布するようになる。一方 700°C 加熱により両系鋼とも, 固溶 C 量の増大とともに硬化が顕著になる傾向があり, 組織とほぼ対応するといえよう。しかし溶体化処理状態で残留炭化物が存在するものは, 30hr 付近で過時効軟化の傾向がみられ, 残留炭化物の増大は, この傾向を促進するようである。

5) 304 系鋼の粒界反応型析出は C の固溶量の増すほど生成しやすく, また残留炭化物の存在により促進されるが, この種の析出に対しては前者が主として作用し, 後者は副次的に働くものと考えられる。また Mo 添加によりその生成が抑制される。

6) 種々の C 量を含む 304 系鋼の炭化物析出による格子定数の低下は, 高温ほどまた固溶 C 量の多いものほど大きく, また残留炭化物の存在により促進される。

7) 再結晶温度は約 0.2% C で最高となる。これは C の固溶量の増加とともに再結晶は起り難くなるが, 残留炭化物が存在すると析出が起りやすくなるためである。

8) 1150°C で溶体化処理した場合, クリープ破断強さの山は約 0.2% C 付近にあらわれ, 再結晶温度の山とも一致するが, これは C の固溶強化, 析出強化, 過時効による劣化などの総和の結果として約 0.2% C 付近で最大強さを示すものと考えられる。

しかし溶体化温度を 1200°C に高めると, 最小クリープ速度は低下し, クリープ破断強さの山は高C側にずれるが破断靱性は劣化する。304, 316 系ステンレス鋼を耐熱鋼として用いる場合, 強さと靱性の点から C は約 0.2% 程度, 溶体化温度は最高 1150°C までが適当と考えられる。

文 献

- 1) たとえば土屋, 松本, 井上: 鉄と鋼, 52 (1966) 8, p. 1202
耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 465
- 2) 三好, 行俊: 耐熱金属材料研究委員会報告, 7 (1966) 1, p. 246
- 3) 山崎: 材料, 15 (1966) 1, p. 24
- 4) K. J. IRVINE et al.: J. Iron Steel Inst., 199 (1961) 10, p. 153
- 5) J. H. WESTBROOK: J. Metals, 9 (1957) 7, p. 898
- 6) 両角: 鋼の高温特性, 第11回技術講座, p. 77
- 7) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 50 (1964) 13,

- p. 2198
- 8) 依田, 吉田, 高橋: 日本金属学会誌, 24 (1960) 2, p. 74
 - 9) 依田, 吉田: 日本金属学会誌, 31 (1967) 4, p. 501
 - 10) *J. M. SILCOCK et al.*: *J. Iron Steel Inst.*, 204 (1966) 6, p. 623
 - 11) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 704
 - 12) 吉田, 小池, 依田: 鉄と鋼, 52 (1966) 10, p. 1569
 - 13) *M. M. SHTEYNBERG et al.*: *Physics of Metals and Metallography*, 19 (1965) 3, p. 87
 - 14) 依田, 佐藤, 渡辺: 金材技研研究報告, 11 (1968) 3, p. 319
 - 15) *T. ANGEL*: *J. Iron Steel Inst.*, 177 (1954) 5, p. 165
 - 16) 細井: 鉄と鋼, 47 (1961) 5, p. 721
 - 17) 橋口: 日本金属学会誌, 19 (1955) 2, p. 103
 - 18) 行俊: 耐熱金属材料研究委員会報告, 9 (1968) 3, p. 139
 - 19) 渡辺, 佐藤, 依田: 日本金属学会誌, 32 (1968) 11, p. 1177
 - 20) *H. WIEGAND and M. DORUK*: *Arch. Eisenhüttenw.*, 33 (1962) 8, p. 559
 - 21) *P. G. STONE*: *High Temperature Properties of Steels*, (1966), p. 505 (Eyre and Spottiswoode Limited)
 - 22) *W. B. PEARSON*: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (1958), p. 536, 547 [Pergamon Press]
 - 23) 関野, 鈴木; 豊福, 牟田, 西, 広田: 耐熱金属材料委員会研究報告, 8 (1967) 3, p. 321