

共晶組織を伴うボロン含有18Cr-8Niステンレス鋼の凝固過程における高温変形挙動

水上 英夫*・平城 正*・川本 正幸*・渡部 忠男*

Deformation Behavior of Borated 18Cr-8Ni Stainless Steel Accompanied by Eutectic Structure during Solidification

Hideo MIZUKAMI, Sei HIRAKI, Masayuki KAWAMOTO and Tadao WATANABE

Synopsis : Tensile strength and ductility behavior of borated 18Cr-8Ni stainless steel samples during solidification has been studied by the technique for high temperature tensile test. Density of samples has been measured by a sessile drop method during solidification.

Borated 18Cr-8Ni stainless steel has formed eutectic morphologies in addition to dendritic structure during solidification. The ratio of eutectic structure increased with increasing boron concentration. Eutectic composition was 2.2 mass% boron from the result of differential thermal analysis. The behavior of tensile strength and ductility has depended on the morphologies of solidification microstructure. When the ratio of eutectic structure was more than 70%, tensile strength and ductility has not appeared until fraction of solid became unity. Density of samples was unaffected by eutectic structure.

Key words: eutectic; solidification; boron; stainless steel; tensile strength; ductility; density.

1. 緒言

近年、原子力発電所から排出される使用済み核燃料の保管容器用素材として中性子遮蔽効果の高いボロン含有18Cr-8Niステンレス鋼の需要が増大している。このため本鋼種の製造に当たり凝固挙動の特徴を把握することは極めて重要である。

品質の向上のためには表面割れ、内部割れといった凝固に伴う欠陥を抑制することが重要であり、これらの欠陥は凝固過程における引張強度、延性の発現挙動および凝固時の密度変化の挙動と深く関連するものと考えられる。そこで従来から18Cr-8Niステンレス鋼に及ぼすボロンの影響に関する研究¹⁻⁹⁾が行われ機械的高温物性が明らかにされてきたが、凝固過程を対象とした研究は見当たらない。また、本鋼種は共晶組織を伴うことが明らかにされており、18Cr-8Niステンレス鋼に見られる様なデンドライト状組織を呈する場合と凝固挙動¹⁰⁾が大きく異なるため凝固過程における高温物性も異なることが予想される。

そこで本研究では、凝固過程における引張強度および延性の発現挙動を明確にするため、申ら¹¹⁾の開発したのと同様な微小荷重の測定が可能な高温引張試験装置を用いて実験を行った。また、凝固時の密度変化の挙動を明らかにするため静滴法を応用^{12,13)}して密度を測定した。これらより18Cr-8Niステンレス鋼の高温物性に及ぼすボロンの影響を検討するとともに、これらの結果と凝固組織形態との対応を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究で使用した試験片の化学組成をTable1に示す。18Cr-8Niステンレス鋼の組成をベースにボロン濃度を変えた。いずれの試験片も高純度電解鉄および合金鉄を用いて真空溶解炉内で100 kg鋼塊を作製した。これをArガス雰囲気中で1273K、2時間の熱処理を行った後、φ25 mmの丸棒に熱間鍛造し、この丸棒から所定の形状に削り出した。

2.2 引張強度および延性の測定

Fig. 1に本研究で用いた高温引張試験装置の模式図を示す。なお、測定方法は前報¹⁴⁾と同様であるため詳細は省略する。

試験片は直径10 mm、長さ100 mmである。試験片の中央部で幅5 mmの領域を高周波誘導加熱により熔融後、冷却速度0.17K s⁻¹で凝固させた。所定の引張開始温度に達した時点で試験片を引張速度0.05 mm s⁻¹で最大2.5 mm下方向に引張り荷重を測定した。なお、熔融部の温度は、熔融部中央から5 mm離れた位置で試験片表面に取り付けた

Table 1. Chemical composition of samples (mass%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	B
304L	0.020	0.61	1.18	0.033	0.0018	17.96	10.00	<0.0001
01B	0.010	0.46	1.65	0.040	0.0019	19.75	9.98	0.1
06B	0.010	0.46	1.70	0.036	0.0011	19.90	10.06	0.6
12B	0.012	0.45	1.64	0.029	0.0010	19.72	9.97	1.2
21B	0.010	0.47	1.72	0.034	0.0006	19.75	10.05	2.1

平成10年9月4日受付 平成10年11月13日受理 (Received on Sep. 4, 1998; Accepted on Nov. 13, 1998)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16-1 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun Ibaraki-ken 314-0255)

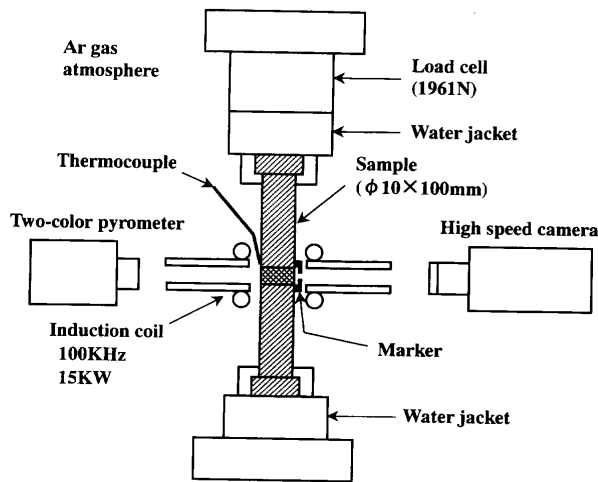


Fig. 1. Measurement system of tensile strength during solidification.

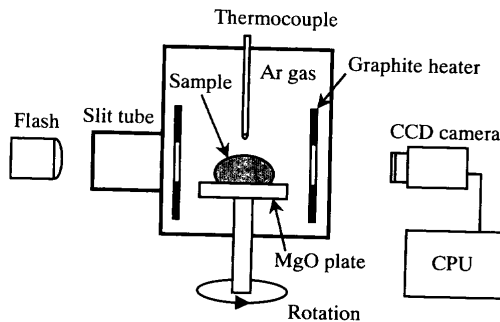


Fig. 2. Experimental apparatus of sessile drop method.

熱電対による测温結果と、予め作製した試験片溶融部の温度との校正直線を基に決めた。

本研究で使用した高周波誘導加熱コイルは、2枚の銅製円環を上下方向に5mm隔てて組み合わせた構造をしている。円環の間隙から試験片の溶融部を直接観察することが可能なため、溶融部の温度の測定には2色光温度計も併用した。また、試験片の溶融部の直上および直下の表面に外径1mmの円筒形状のアルミナ製マーカーをアルミナ系接着剤で固定し、このマーカーの位置の変化を時間分解能 2.2×10^{-4} s、空間分解能 $2.0 \mu\text{m}$ の高速ビデオで記録した。この記録結果を基に凝固過程における試験片の歪み量を算出した。

荷重の測定には最小検出荷重0.8Nのロード・セルを使用し、この出力信号を時間分解能 $1 \mu\text{s}$ のデータ・ロガーに記録した。なお、データ・ロガーと高速ビデオのトリガーを同期させ、記録開始時間を一致させた。

2.3 密度測定

凝固過程における密度の変化を静滴法を応用して測定した。実験装置の模式図をFig. 2に示す。

真空容器内のマグネシア板上に $\phi 6 \times 6^{\text{H}}$ mmのこま形状¹²⁾の試料を設置し、ロータリー・ポンプで真空排気後アルゴン・ガス置換し大気圧とした。アルゴン・ガスは脱水、脱酸素用カートリッジを通して精製した。試料の昇温速度およ

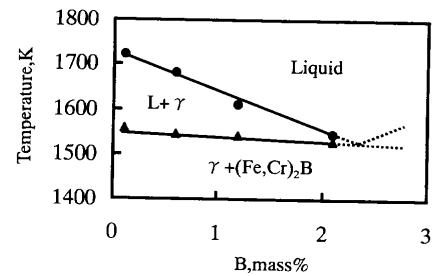


Fig. 3. Phase diagram of borated 18Cr-8Ni stainless steel.

び降温速度は温度範囲によって変え、室温から1400Kまでは 0.21K s^{-1} 、1400Kから1873Kまでは 0.083K s^{-1} とし、所定の温度で120s間保持後測定を行った。

本方法では、試料の形状が軸対象であると仮定して試料の外形から区分求積法により体積を求め、予め測定しておいた試料重量から密度を算出した。試料形状の測定は、真空容器の一端からスリット・パイプを介して平行化したフラッシュ光を試料に照射し、他端に設置したCCDカメラで試料のシルエットを受光してこれをパソコンに取り込み、画像解析により行った。体積の測定は各温度で試料を45度ずつ回転させて4方向から行い、体積はこれらの平均値とした。CCDカメラには望遠レンズを取り付け、パソコンのディスプレイ上のシルエットを拡大し測定精度を向上させた。この時の画像解析時の空間分解能は 0.03mm であり、測定精度は $\pm 1.5\%$ となる。

3. 結果

3.1 液相線温度および固相線温度

ボロン濃度を変えた18Cr-8Niステンレス鋼の液相線温度および固相線温度の測定は示差熱分析装置を用いて行った。加熱および冷却速度は 0.17K s^{-1} とし、加熱時の測定結果から固相線温度を、冷却時の結果から液相線温度を決めた。これらの測定結果を基にしてFig. 3に示す状態図を求めた。なお、同図中に示す相は従来の報告²⁾を基にして決めた。ボロン濃度が増大するにつれて固液共存領域は狭くなり、 0.1mass\% B で固液共存領域が165Kと広いが 2.1mass\% B では15Kとなる。

液相線温度および固相線温度に及ぼすボロン濃度の影響を予測するため、ボロン濃度に対して回帰分析を行い次式を得た。

$$T_L = 1730.3 - 90.3C_B, \quad R = 0.995$$

$$T_S = 1557.3 - 12.8C_B, \quad R = 0.985$$

T_L : 液相線温度 [K], T_S : 固相線温度 [K], C_B : ボロン濃度 [mass%], R : 相関係数である。

ボロン含有18Cr-8Niステンレス鋼は共晶型の状態図を示し、上式から共晶点を求めると、ボロン濃度 2.2mass\% ,

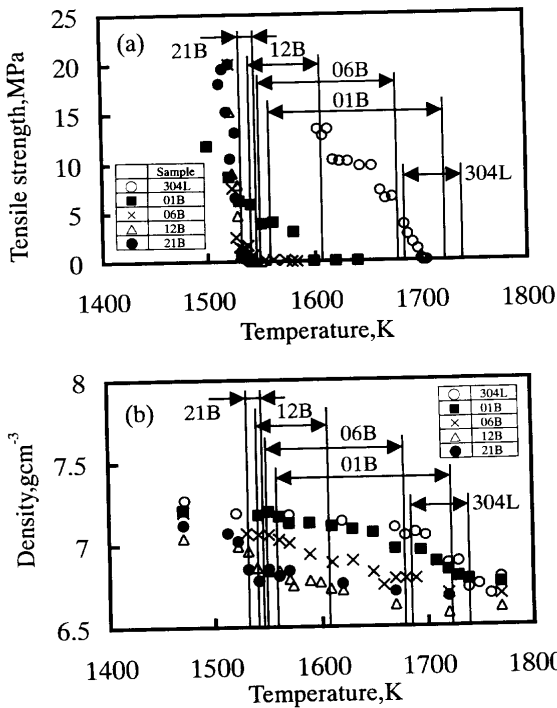


Fig. 4. (a) Tensile strength, (b) density vs. temperature.

共晶温度 1529K となる。

3.2 引張強度の発現挙動

Fig. 4(a) に凝固過程における引張強度と温度の関係を示す。なお、同図中には、示差熱分析から求めた液相線温度および固相線温度も合わせて示す。

試料 304L の引張強度は、固相線温度以上の温度 1701K で発現し温度の低下につれて引張強度は増大する。試料 304L の凝固モードは、初晶が δ 相であり包晶反応を経て γ 相単相となり、通常のデンドライト状組織形態を呈する。

試料 01B の引張強度も試料 304L と同様に固相線温度よりも高い温度で発現し、温度の低下とともに引張強度は増大する。また、引張強度の増加の傾向も試料 304L に類似している。

試料 06B の引張強度の発現挙動は試料 304L および 01B と大きく異なり、液相線温度と固相線温度の間の未凝固状態での引張強度は認められず、固相線温度直下になって始めて発現する。いったん引張強度が発現すると急激に増大し、試料 304L、01B の様に温度の低下とともに増大はしない。

試料 12B および 21B の場合も試料 06B と同様の挙動を示し、固相線温度以上で引張強度は認められず、固相線温度において急激に発現する。

3.3 凝固時の密度変化

Fig. 4(b) に温度 1450K 以上の密度の測定結果を示す。同図中には示差熱分析により求めた液相線温度および固相線温度も合わせて示す。いずれの試料の場合も、固液共存領域で密度が大きく変化しているが、その変化は温度に対して直線的であり、変化の挙動に相違は認められない。

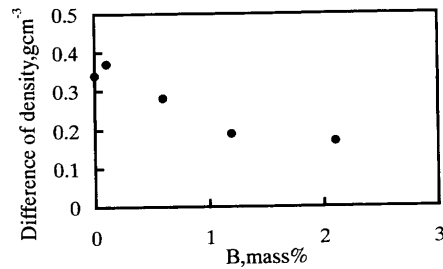


Fig. 5. Difference of density between liquidus and solidus vs. boron contents.

Fig. 5 には液相線温度と固相線温度における密度差とボロン濃度の関係を示す。試料 304L と 01B の密度差はほぼ同じであるが、ボロン濃度が 0.6, 1.2 mass% と増えるにつれて密度差は小さくなる。ただ、ボロン濃度 2.1 mass% は 1.2 mass% とほぼ同じ値を示しており、密度差はボロン濃度に対して単調に変化はしない。

3.4 凝固組織形態

Fig. 6 に引張試験片の破断面の SEM イメージを示す。凝固組織を観察するため、凝固組織に破断力の加わらない引張強度 0 MPa である試験片を選択した。Fig. 6(a) の試料 304L の組織はデンドライト形状をしている。デンドライトの主軸と垂直な方向に二次アームが成長しており、これは通常観察される組織形態である。これに対し、18Cr-8Ni ステンレス鋼にボロンが含有されると凝固組織形態が変化する。Fig. 6(b) の試料 01B の組織にはデンドライトの樹間に共晶がわずかに観察される。また、デンドライト形状が変化し Fig. 6(a) に示すような明確な二次アームが存在しない。Fig. 6(c), (d) に示すように、ボロン濃度が増えるにつれてデンドライト樹間に存在する共晶の割合が増大する。また、初晶であるデンドライトの形状が変化し二次アームが観察されない。二次アームが明確でなくなる傾向はボロン濃度の高い試料 06B、12B の方が試料 01B よりも顕著である。Fig. 6(e) の試料 21B はほぼ全体が共晶で占められている。

ボロン含有 18Cr-8Ni ステンレス鋼の凝固組織の特徴として、共晶組織を伴うことが挙げられ、通常の 18Cr-8Ni ステンレス鋼で見られるデンドライト状組織と大きく異なる。

Fig. 7 に引張試験片の破断面における共晶の割合とボロン濃度の関係を示す。共晶の割合は画像解析装置を用いて測定した。ボロン濃度が増すにつれて共晶の割合が増加し、共晶組成に近い 2.1 mass% ではほぼ全体が共晶組織となっている。

4. 考察

前項までに 18Cr-8Ni ステンレス鋼にボロンが含有されると引張強度、延性の発現挙動、密度変化および凝固組織形態が変化することを示した。以下では、これらの関連性

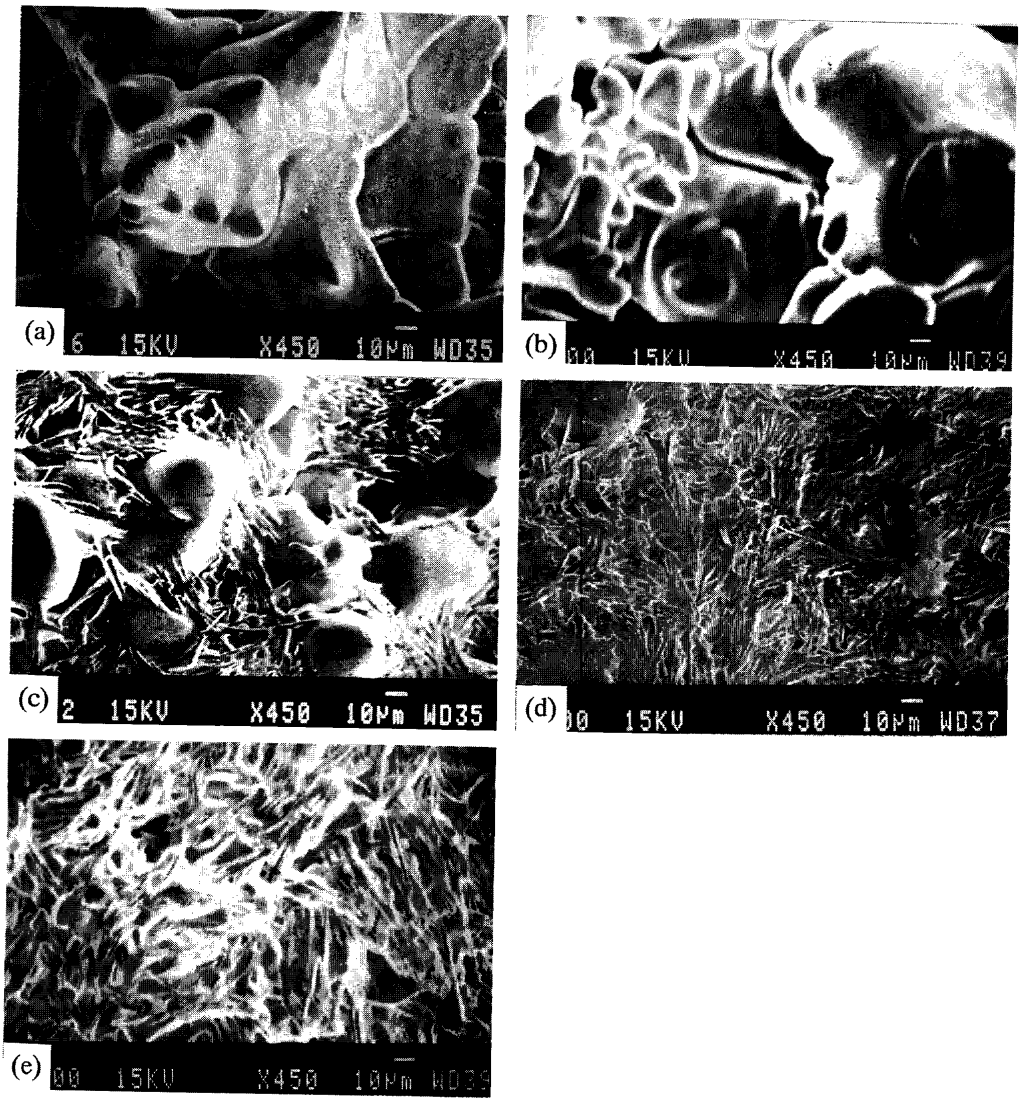


Fig. 6. SEM images of solidification microstructure of samples. (a) Sample 304L, (b) 01B, (c) 06B, (d) 12B, (e) 21B.

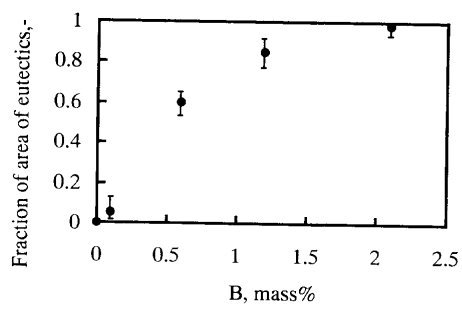


Fig. 7. Fraction of area of eutectic microstructure vs. boron contents.

について検討を行った。

4.1 引張強度および延性の共晶組織依存性

引張強度および延性の凝固過程における挙動を見るため、これらを固相率で整理しその結果を Fig. 8(a), (b) にそれぞれ示す。固相率は、凝固過程における溶質再分配を考慮して算出すべきであるが、高ボロン濃度の場合は拡散係数、平衡分配係数、熱力学的データが見当たらず現状では困難であるため次式のように線形近似して求めた。

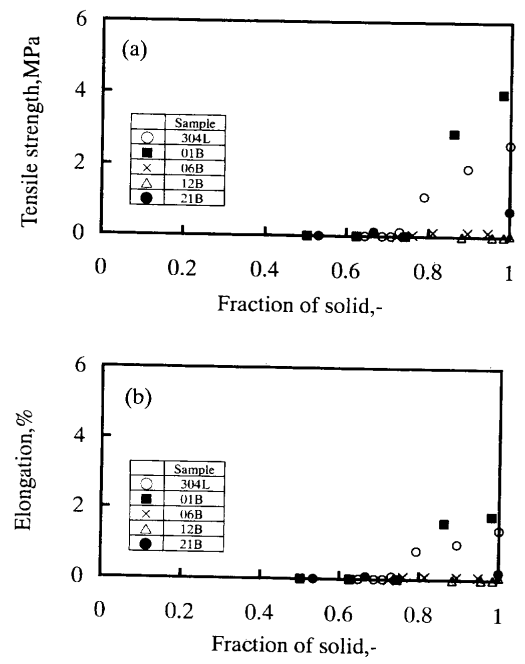


Fig. 8. (a) Tensile strength, (b) strain vs. solid fraction.

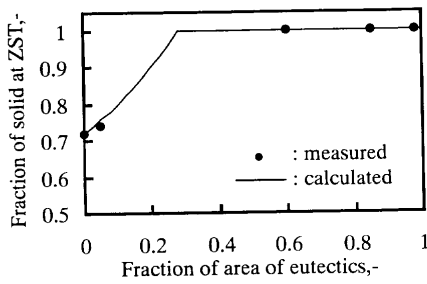


Fig. 9. Fraction of solid at ZST vs. fraction of area of eutectics.

$$f_s = (T - T_S) / (T_L - T_S)$$

ただし、 f_s ：固相率 [-]、 T ：温度 [K]、 T_L ：液相線温度 [K]、 T_S ：固相線温度 [K]である。

Fig. 8(a)の引張強度と固相率の関係を見ると、試料304Lと01Bの場合は固相率0.7近傍で引張強度が発現するのに対し、試料06B、12B、21Bの場合は固相率1となるまで引張強度は発現しない。なお、引張強度の発現挙動については従来から炭素鋼に関して研究^{11,15)}が行われており、これらの結果によれば固相率0.6~0.8で引張強度が発現する。本研究における試料06B、12B、21Bの引張強度の発現挙動は、試料304Lの18Cr-8Niステンレス鋼の場合のみならず炭素鋼の場合と比較しても特徴的である。

Fig. 8(b)には延性と固相率の関係を示す。試料304Lと01Bの延性は固相率0.7近傍で認められ、引張強度の発現する固相率とほぼ一致している。これに対し、試料06B、12B、21Bの延性は引張強度の発現挙動と同様に固相率1となるまでは発現せず、試料304L、01Bの場合と大きく異なっている。

この様にボロン含有18Cr-8Niステンレス鋼の引張強度、延性の発現挙動は、単に固相率のみで整理できず本鋼種の特徴である共晶組織が関連しているものと考えられる。

そこで、引張強度に及ぼす共晶組織の影響を把握するため、Fig. 9に示すように引張強度の発現する固相率を共晶率で整理した。 dendritic組織のみである共晶率0の場合は固相率0.72であり、従来炭素鋼において報告されている固相率の範囲にある。共晶率0.05の場合の固相率は0.74であり、共晶が晶出すると固相率が增大する。共晶率が0.6以上の範囲ではいずれの場合も固相率が1であり、共晶率に比例して変化はしない。このことから引張強度の発現挙動が単に固相率で整理できず、共晶組織が関連していることを示唆しているものと考えられる。

また、Fig. 9には引張強度が発現する固相率と共晶率の関係の予測結果も合わせて示す。 dendritic組織を呈する試料304Lの引張強度の発現する固相率が0.72であることに基づき、共晶率 f_e である試料の引張強度の発現する固相率 $f_{s,ZST}$ が次式の関係を示すと仮定した。すなわち、凝固過程では dendritic組織のみが引張強度の発現に寄与

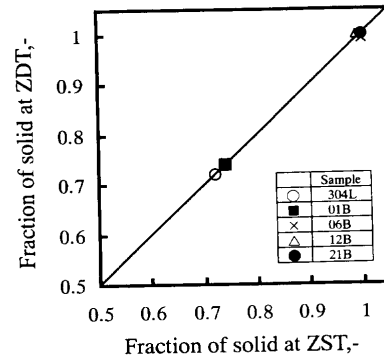


Fig. 10. Fraction of solid at ZDT vs. fraction of solid at ZST.

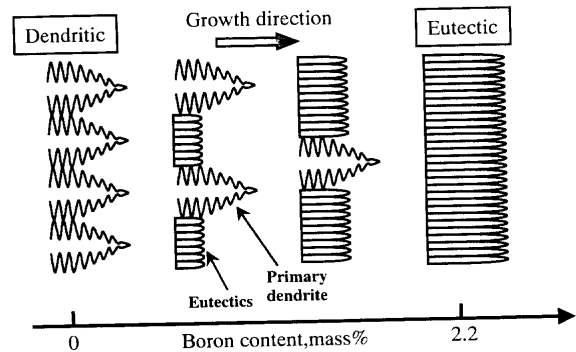


Fig. 11. Schematic diagram of relation between morphologies of microstructure and boron contents.

するとし、面積率 $(1-f_e)$ を占める dendritic組織の固相率 $f_{s,ZST}$ が面積率1の時の固相率0.72と等価となった場合に引張強度が発現すると仮定した。

$$0.72 = (1 - f_e) \cdot F_{s,ZST}$$

この結果から、共晶率の増加につれて引張強度の発現する固相率が增大するが、共晶率0.28以上では固相率1となることが予想される。

次に、延性と引張強度の発現する固相率の関係を図10に示す。延性の発現する固相率は引張強度の発現する固相率と一致しており、Fig. 9の結果と考え合わせると、延性の発現挙動も共晶組織に依存するものと考えられる。なお、通常の dendritic組織を呈する試料304Lの結果も引張強度と延性の発現する固相率が一致しており、申ら¹¹⁾の報告と異なるがこの原因は今のところ不明である。ただ、鈴木ら¹⁶⁾は引張強度と延性の発現する固相率は一致することを報告している。

以上、Fig. 8~10の結果を基に、ボロン添加による凝固組織形態の変化を図11に模式的に示す。ボロンを含まない場合は通常観察される dendritic形態を呈するが、ボロンが含有されると初晶 dendriticの間隙に共晶が晶出し、ボロン濃度の増加につれて共晶の割合が増す。共晶組成においては全体が共晶組織形態となる。 dendritic組織で形成される固液界面形状はマクロ的には凹凸であるが、共晶組織の場合はマクロ的には平滑である。

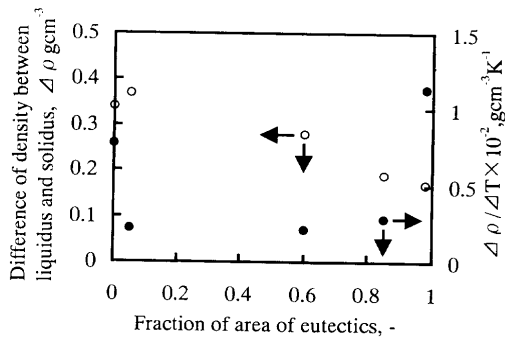


Fig. 12. Change of density during solidification vs. fraction of area of eutectics.

本研究で行った引張試験では、試験片の溶融部領域において上下方向から中心に向かって組織が成長する。試料304Lの様に dendrite 組織の場合には固相率約0.8までに dendrite 同士がネットワークを形成する¹⁷⁾ことから、この時点までに引張強度および延性が発現する。これに対して、試料21Bの様に共晶組織の場合には固液界面がマクロ的に平滑であるため、試験片の上下方向から成長してきた界面が固相率1となるまで結合しない。界面同士が結合するまで引張強度および延性が発現しないため、Fig. 8の結果の様に固相率1以下では引張強度および延性が認められない。試料06Bおよび12Bも試料21Bと同様に固相率1となるまで引張強度および延性が発現しないこと、またFig. 9で示した共晶率と引張強度の発現する固相率の関係を考え合わせると、本研究の範囲では共晶の比率が約0.3で引張強度および延性の発現挙動が大きく変化すると考えられる。

以上の結果から、引張強度および延性の発現挙動は凝固組織が dendrite である場合と共晶である場合で大きく異なり、 dendrite と共晶の晶出割合に依存すると考えられる。

4.2 凝固時の密度変化

凝固過程における引張強度および延性の発現挙動が共晶組織に依存することをこれまでに示した。以下では凝固現象を特徴付ける因子の1つである凝固時の密度変化に及ぼす共晶組織の影響について検討した。引張強度が固相率1より小さい領域で発現する場合には、凝固が進行し固相率1となるまでの間の密度変化により歪みが発生する。この歪みも鋼の高温変形挙動を支配すると考えられるので、凝固時の密度変化を把握することも重要である。

Fig. 12には凝固時の密度変化量および密度変化率と共晶率の関係を示す。凝固時の密度変化量と共晶率の関係を○印で示すが、共晶率が増大すると密度変化量は減少する。これはFig. 4(b)に示した様に、液相線温度における密度が試料によらず約 6.8 g cm^{-3} であるのに対し、固相線温度における密度がボロン濃度の高いほど、すなわち共晶率の大きいほど小さいためである。

凝固挙動を評価する上で固液共存範囲も重要な変数であ

ることから単に密度変化量のみでなく、両者を合わせて考慮する必要がある。そこで、液相線温度と固相線温度における密度の差を固液共存温度範囲で割った値を凝固時の密度変化率とし、共晶率との関係を●印で示す。密度変化率は共晶率に依存して変わり、共晶率が増大すると変化率も大きく、凝固時のわずかな温度降下で大きな密度変化が発生することを意味していると考えられる。

5. 結言

本研究では、高温引張試験装置を用いて凝固過程におけるボロン含有18Cr-8Niステンレス鋼の引張強度、延性の測定を行った。また、静滴法を応用して密度変化の測定を行った。これらの測定結果と凝固組織の関係を検討し以下の結論を得た。

(1) 18Cr-8Niステンレス鋼にボロンが含有されると共晶組織が晶出される。ボロン濃度の増加とともに共晶の晶出する割合が増える。示差熱分析で求めた共晶組成は2.2 mass% Bである。

(2) 凝固過程における引張強度および延性の発現挙動は凝固組織形態に依存して変化する。共晶の比率が約0.3以上の場合には固相率1となるまで引張強度および延性は発現しない。

(3) ボロン濃度が高く共晶の割合が増大すると凝固時の密度変化量は小さくなる。ただし、共晶の割合が増えると固液共存温度範囲が狭くなるため、密度変化率は増大する。

文 献

- 1) T.Nishima: *Tetsu-to-Hagané*, **48** (1962), 1495.
- 2) H.Kaneko, T.Nishizawa and A.Chiba: *J. Jpn. Inst. Met.*, **30** (1966), 157.
- 3) K.Osaki and Y.Kawai: *Nissin Steel Tech. Rep.*, **57** (1987), 64.
- 4) S.Yamamoto, M.Honda, Y.Kobayashi, T.Sakiyama, Y.Ehira and T.Nagamine: *Karyoku Genshiryoku Hatsuden*, **41** (1990), 1149.
- 5) R.Nemoto: Innovation Stainless Steel, 1st European Stainless Steel Conference, Associazione Italiana di Metallurgia, Florence, (1993), 195.
- 6) T.Wada, S.Yamamoto, H.Kutsumi and Y.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 418.
- 7) J.A.Jimenez, G.Gonzalez, P.Acosta and O.A.Ruano: *Metall. Trans. A*, **25A** (1994), 1241.
- 8) C.V.Robino and M.J.Cieslak: *Metall. Trans. A*, **26A** (1995), 1673.
- 9) T.Takemoto, K.Yamasaki and Y.Kawai: *Materia Jpn.*, **35** (1996), 412.
- 10) D.J.Fisher and W.Kurz: *Acta Metall.*, **28** (1980), 777.
- 11) G.Shin, T.Kajitani, T.Suzuki and T.Umeda: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 587.
- 12) M.Kato and H.Kakimi: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 148.
- 13) T.Yokoyama, Y.Ueshima, Y.Mizukami, H.Kakimi and M.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 557.
- 14) H.Mizukami, S.Hiraki, M.Kawamoto and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 763.
- 15) T.Nakagawa, T.Umeda, J.Murata, Y.Kamimura and N.Niwa: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 723.
- 16) 鈴木洋夫, 中村泰, 西村哲: 連続鍛造における力学的挙動, 鉄鋼基礎共同研究会編, 日本鉄鋼協会, 東京, (1985), 87.
- 17) T.Umeda, J.Matsuyama, H.Murayama and M.Sugiyama: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 441.