

クリープ・ラプチャー試験前後の試験片に認められる 組織ならびに炭化物変化に関する研究*

(過熱器管, 再熱器管などに使用される高温用 321 型不銹鋼に関する研究—II)

西原 守**・平野 坦**・山本 俊二**・吉田 清**

Study on Structures and Carbides Changes Observed in Each Specimen Before and After Creep-Rupture Test

(Study on type 321 stainless steel intended for high-temperature
service such as for superheater and reheater tubes—II)

Mamoru Nishihara, Hiroshi Hirano, Shunji Yamamoto and Kiyoshi Yoshida

Synopsis:

As evident on the data given in our first report, the heat treatment before creep-rupture test of type 321 stainless steel presented some remarkable results on the creep rupture strength.

In this study carbide changes observed in specimens before and after creep-rupture test were studied by various kinds of testing methods such as high-resolution electron-diffraction and select electron-diffraction, etc. Carbides extracted from each specimen by chemical procedures were tested by X-ray diffraction.

Carbides precipitated in all the specimens quenched from the temperature range of 1300~800°C before creep-rupture test were identified as titanium carbide and carbides of other kinds. The lattice constants of titanium carbide extracted had different values depending upon each different quenching temperature.

I. 緒 言

第1報において321型不銹鋼は試験前の熱処理によるTiCのオーステナイトに対する溶解または析出がクリープ・ラプチャー強度に対していちじるしい影響を与えることについて述べた。かかる現象は321型不銹鋼についてのみ認められる独自のものではなく316型, 347型不銹鋼などにおいても各鋼種固有の炭化物生成元素の特性に応じて321型とは異つた特徴ある変化を示すことについても著者らは確認している。例えば347型不銹鋼は1300°C×2h W.Q. 800°C×8h W.Q. の処理によりラプチャー強度がいちじるしく向上する。本報においては各供試材のクリープ試験前後における炭化物および組織の変化を電子顕微鏡, X線分析, 光学顕微鏡などにより調査し, 第1報に述べたCr炭化物, TiCの析出状況などを実際に確認して2, 3の検討を加えた。

II. 供 試 材

第1報におけるクリープ試験前後の各試料を供試材とした。

III. 実 験 方 法

第1報において900~1300°Cの間におけるTiCの挙動について化学分析により検討したが高温よりの水冷材すなわちクリープ試験前, およびクリープ試験後におけるTiCの析出状況その他について確認しておく必要がある。したがって研究方法としては全視野高分解能電子回折制限視野電子回折, X線回折などを併用した。電子回折は電圧により波長が変動しやすく, かつ写真撮影を行なつて解析するために特性X線を使用しGoniometerを使用するX-ray diffractometerによるX線解析に比し精度はかなり低下するけれども, C extraction replicaにより微細な炭化物を抽出し組織中における析出状況, 制限視野電子回折による析出物の確定, 全視野高分解能電子回折による主たる析出物の解析が可能であるなどの利点を有する。したがって本研究においてはかかる見地から電子顕微鏡を使用した。C extraction rep-

* 昭和34年4月および11月本会講演大会にて発表

** 神戸製鋼所研究部

lica 法による試料作製時の腐蝕には電解法により 10% 塩酸アルコール溶液を使用した。標準物質には金箔を使用した。析出炭化物をさらに高精度の測定により確認するためにクリープ試験前後の供試材より炭化物を (1+4) HCl を使用し水素気流中で電解して抽出した残渣と、試料 30 g を (1+1) HCl にて煮沸溶解してえた残渣との両者につき X-ray diffractometer により解析したが TiC はきわめて安定な炭化物であるためか両者の場合とも測定結果は良好な一致を示した。

IV. クリープ破断試験前後の代表的電子顕微鏡組織

Photo. 1 に大気中溶解材および真空中溶解材の代表的なクリープ試験前後の組織変化を示した。

個々の析出物については後述する制限視野電子回折結果を参照されたい。

V. 高分解能電子回折, 制限視野電子回折結果

オーステナイト均一相のみからなる E A, V A 材のクリープ・ラプチャー試験前後の試料につき行なった高分解能および制限視野電子回折結果を Table 1 に示した。E1A は 1300°C W.Q. の高温からの熱処理を行なったためと Ti/C=3 で小であつたために TiC がほとんど固溶し不鮮明な回折環しかえられなかつた、が一応解析可能であつた。Table 1 に示した析出物を示す回折環以外に所属不明の回折環も各試料につき認められた。高分解能電子回折により E1A~E8A, V1A~V4A に至るクリープ試験前の全試料に TiC の析出が

認められた。クリープ破断後の試験片には TiC 以外に Cr_{23}C_6 その他の Cr 炭化物の析出が認められた。1300°C×2h W.Q, 800°C×8h W.Q の処理を行なった試験材にはクリープ試験前に Cr_{23}C_6 の析出が認められた。Photo. 2, 3, 4 におのおの代表的な全視野高分解能電子回折および制限視野電子回折写真を示した。

VI. X線回折結果

Ⅲ項に述べたとき方法により X ray diffractometer を使用して析出せる TiC を主とする炭化物の X 線分析を行なった。分析結果を Table 2 に示した。

Table 2 に示したごとく E1A~E8A, V1A~V4A 各試料とも TiC 以外の回折環が認められたが解析不能であつた。各温度にて析出せる TiC の回折環に対し TiC

は食塩型の立方晶であるから $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$ なる関係

を利用して (100) 面間の格子常数を求めた。Table 2 に示した値は測定時の X 線の入射角 θ における測定誤差を $|\Delta\theta| = 0.02^\circ$ とし $\Delta a/a = -\cot \theta \Delta\theta$ なる関係より補正を行なった後、算出した値である。321 型不銹鋼中に析出する TiC の C/Ti 比は Ehrlich の data と比較すれば atomic ratio で約 0.5~1 の範囲におよんでいる。Table 2 において V1A~V4A は真空溶解材であり含有窒素量がきわめて低いので 321 型不銹鋼中に各温度で析出する TiC の標準的な格子常数と考える。大気中溶解材は窒素含有量が高いにもかかわらず各熱処理に対応する試料中に析出した TiC の格子常数は真空中および大気中溶解材ともよく一致する点は興味

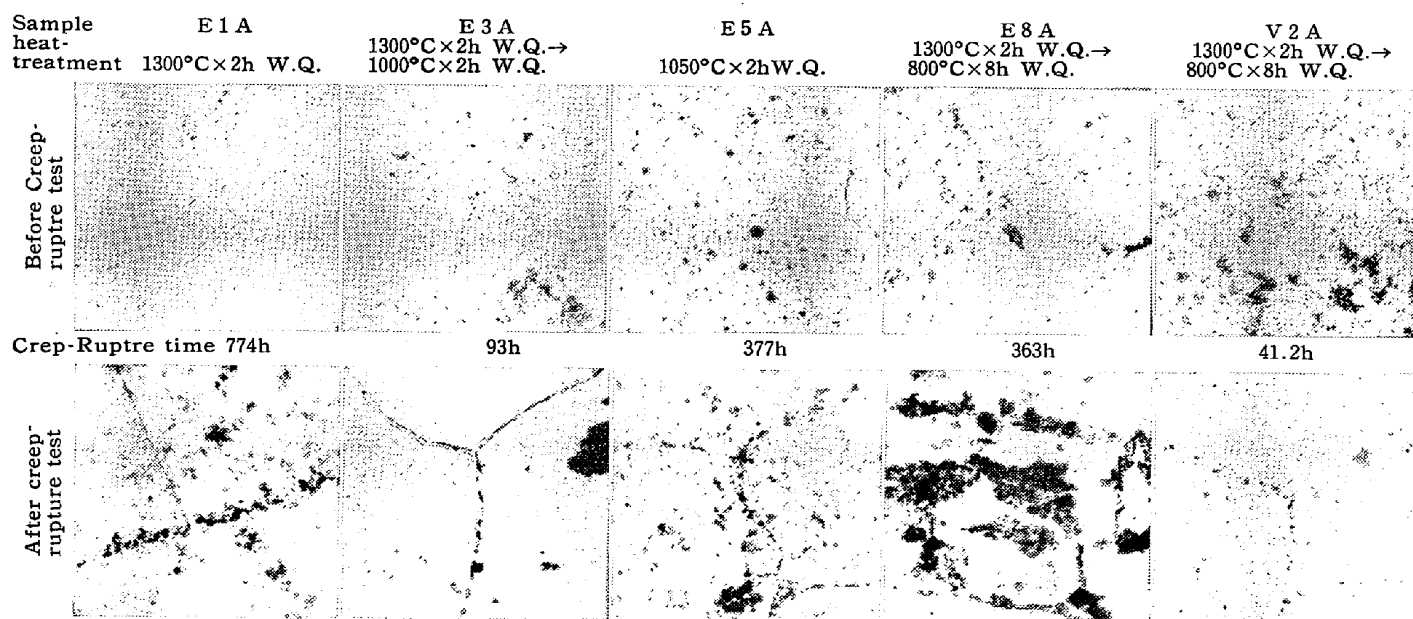


Photo. 1. The changes of the electron-microscopic structures observed before and after creep-rupture tests.

×2000 (3/5)

Sample heat-treatment results of analysis

E 3 A (Before creep test)
1300°C×2h W.Q→
1000°C×2h W.Q
TiC

V 2 A (After creep test)
1300°C×2h W.Q→
1000°C×2h W.Q
TiC

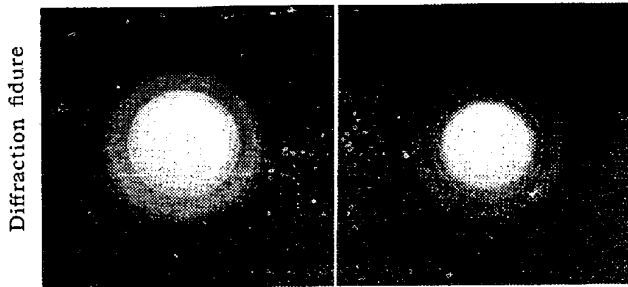
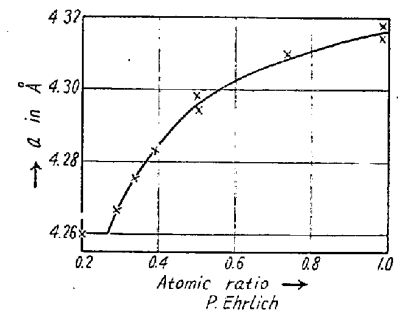


Photo. 2. High-resolution electron-diffraction.

が認められる。Fig. 1 に Ehrlich²⁾により求められた C/Ti atomic ratio の変化による格子常数の変化を示した。



VII. 実験結果

以上の実験の結果
つぎの結論をえた。

Fig. 1. Change of lattice constant of TiC phase due to C content.

1) 全視野高分解能電子回折および制限視野電子回折

Sample heat-treatment

E 1 A (After creep test)
1300°C×2h W.Q

E 8 A (After creep test)
1300°C×2h W.Q→800°C×8h W.Q

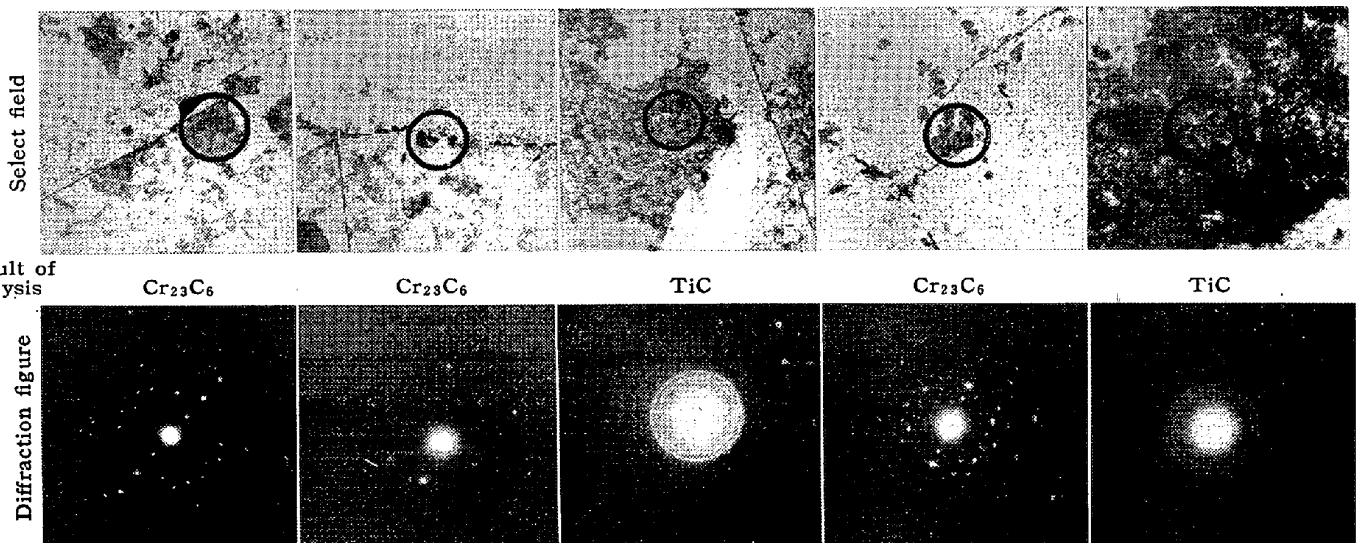
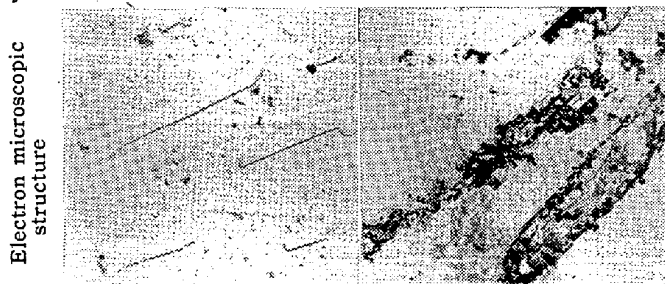


Photo. 3 Select electron-diffraction.

Heat treatment testing condition
creep rupture time hysteresis

1100°C×1h W.Q
550°C 22kg/mm²
1221h



Before creep rupture test ×2000 (2/3) After creep rupture test ×2300 (2/3)

observed in specimens containing a lot of ferrite before and after creep rupture test.

Photo. 4. The changes of electron-microscopic structures.

深い。すなわち1000°C～1050°Cにおいて析出するTiCの格子常数は最も大でありC/Ti比で1に近く1300°Cよりの水冷材および800°Cで析出したTiCの格子常数は小さくC/Ti比は1よりかなり小であること

によりTiC, Cr₂₃C₆などの析出を確認した。その結果クリープ試験前における析出物はTiCが主体となっておりクリープ試験後においてはTiC, Cr₂₃C₆などがTi/C=3 Ti/C=8の両供試材に析出していることが認められた。

2) 真空熔解材 (Ti/C=8) のクリープ試験前後の供試材より炭化物を抽出しX ray diffractometerによりTiCの格子常数を測定した結果、321中に析出するTiCはEhrlichのdataと比較すればC/Ti=0.5～1の範囲にわたっており、1050°C～1000°Cの温度範囲にて析出するTiCの格子常数が最も大であり1300°Cおよび800°C以下の低温で析出したTiCの格子常数は小でC/Ti比の低いことが認められた。

3) フェライトを多量に含む場合にはクリープ試験過程においてフェライト中に多数のCr₂₃C₆がTiC=10であるにもかかわらず析出することが認められた。

4) 1300°C×2h W.Q 1000°C×2h W.Qの処理を行なったE3Aのクリープ試験前の電子顕微鏡組織に

Table 1. Results of electron-diffraction for specimens before and after creep-rupture tests.

Sample No.	Heat treatment	Time of sampling	High resolution electron diffraction	Select electron-diffraction
E 1 A	1300°C×2h W.Q	Before creep test	TiC	—
E 3 A	1300°C×2h W.Q→1000°C×2h W.Q	After "	TiC	TiC, Cr ₂₃ C ₆
E 5 A	1050°C×2h W.Q	Before "	TiC	—
E 8 A	1300°C×2h W.Q→800°C×8h W.Q	After "	TiC	TiC, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₃ C ₂
	"	Before "	TiC	TiC, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₃ C ₂
	"	After "	TiC	Cr ₇ C ₃
V 1 A	1300°C×2h W.Q	Before "	TiC	—
V 2 A	1300°C×2h W.Q→1000°C×2h W.Q	After "	TiC	—
V 3 A	1050°C×2h W.Q	Before "	TiC	TiC, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₃ C ₂
V 4 A	1300°C×2h W.Q→800°C×8h W.Q	After "	TiC, Cr ₃ C ₂	—
	"	Before "	TiC, Cr ₃ C ₂	—
	"	After "	TiC, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₃ C ₂	—

Table 2. Lattice constants of TiC precipitated in specimens measured by X ray diffraction.

Sample No.	Heat treatment	Time of sampling	Precipitated carbide	Lattice constant(Å)
E 1 A	1300°C×2h W.Q	Before testing	TiC	4.307
E 3 A	1300°C×2h W.Q→1000°C×2h W.Q	After "	"	4.299
E 5 A	1050°C×2h W.Q	Before "	"	4.325
E 8 A	1300°C×2h W.Q→800°C×8h W.Q	After "	"	4.323
	"	Before "	"	4.327
	"	After "	"	4.325
	"	Before "	"	4.296
	"	After "	"	4.287
V 1 A	1300°C×2h W.Q	Before "	"	4.311
V 2 A	1300°C×2h W.Q→1000°C×2h W.Q	After "	"	4.286
V 3 A	1050°C×2h W.Q	Before "	"	4.320
V 4 A	1300°C×2h W.Q→800°C×8h W.Q	After "	"	4.320
	"	Before "	"	4.329
	"	After "	"	4.331
	"	Before "	"	4.292
	"	After "	"	4.291

は TiC と思われる析出物が粒内のみならず粒界に析出していることが認められた。(昭和 34 年 9 月寄稿)

文 献

1) Klug, Alexander X-ray Diffraction Proce-

dure (1954) p. 441

2) P. Ehrlich: Z. anorg. Chemie. 259 (1949)

1 p. 41