

(4) 耐 蝕 試 験

F. R.=2 の各供試材 (1100°C 水靱済) より腐蝕試験片を作製し, 40% HNO_3 および 1% H_2SO_4 沸騰 8 時間試験を行つた. その結果を Table 2 に示すが, 酸化性溶液の 40% HNO_3 に対しては, SUS-7 の規格値をいづれも満足するが, Se+Zr 入り, base 材がもつとも優れ Se, Se+Mo 入りが, これにつき S 入りはもつとも劣る. また還元性溶液の 1% H_2SO_4 に対しては Se+Mo 入りがもつとも優れ Se+Zr 入り, Se 入り, base 材, S 入りの順である. したがって耐蝕性は Se group の供試材は S 入りより相当優り, とくに Se+Mo, Se+Zr 入りは良好な耐蝕性を示している.

IV. 総 括

以上の試験結果を要約すると,

Se 入りの切削性は S 入りより劣るが, 種々な切削条件下の切削効率, 切屑の状況などより総合判断すると, Se を単独添加したものと, Mo あるいは Zr を同時に添加したものの切削性は殆んど同等である.

一方機械的性質は, 強度の点は S 入り, Se 入り (Mo あるいは Zr 共存の場合を含む) と, 18-8 ステンレス鋼 base 材と殆んど変りはないが, 横目の伸び, 絞り, 衝撃値は Se 入り group は S 入りより相当優れ, S 入りの靱性の劣化をかなり恢復する.

耐蝕性の点は Se 入り group は S 入りより良好で, とくに Mo あるいは Zr を共存せしめた場合は base 材の 18-8 ステンレス鋼より良好である.

したがって快削 18-8 ステンレス鋼として切削性に重点をおく場合は, S 入りがよく, 横目の靱性のある程度必要とするような場合には, S 入りよりも Se 入りが望ましく, 耐蝕性を重視する場合には Se に Mo あるいは Zr を共存せしめるのが望ましい.

(79) 原子炉用低 Mn ステンレス鋼の高温脆化に対する Ti, Zr の効果

日本冶金工業, 川崎製造所

川畑正夫・横田孝三・佐藤洋太・○渡辺哲弥
Effect of Ti and Zr on Hot-Shortness of Low-Mn Stainless Steels for Nuclear Reactors.

Masao Kawabata, Kōzō Yokota,
Yōta, Sato and Tetsuya Watanabe.

I. 試 験 目 的

米国においては AISI 348 および 349 ステンレス鋼が原子炉炉芯用に, 一般用の AISI 347 ステンレス鋼の改良鋼として開発された. 市場性を考えると, Co や Ta と同時に Mn を工業的に可能な程度まで低下させることの方が, 単に Co と Ta のみを技術的可能限まで極低下することよりも有効であるし, かつ实际的である.

ステンレス鋼中の Mn は脱酸成分元素であり, ステンレス鋼の熱間鍛造性を改善する元素と見なされているから Mn を低下させて他の元素を通常の範囲に留めておくことにより, ステンレス鋼の熱間加工性がある程度害われるであろうことを予期しなければならない. 原子炉炉心用の改良型 347 鋼を開発するためにわれわれはつぎのような研究を目標にだ. すなわち Mn および Co を工業的な限度まで低下させた場合に, Mn 含有量の変化に伴なつて生ずる高温延性の低下と, このことに深い関係があると思なされる氧化物および硫化物の含有量やその形態の変化との関係, またもし低 Mn 鋼の脆性が Ti, Zr そのほかの活性元素により回復するとすれば, その効果は何によるものであるかを調査した.

II. 試料および試験方法

電解鉄, 電解クローム, 電解ニッケル, フェロクローム, フェロニオブウムなどを電解金属およびフェロアロイに適宜配合し, 48 kVA 高周波試験溶解炉 (マグネシアライニング) を用いて 75mm 角×120mm 高さの角型鋼塊を溶製した. 液解試料の化学組成はその代表例を Table 1 に示したような AISI 347 を基本とする. これらの鋼塊を 20mm ϕ の丸棒に鍛造後 1030°C 1 h 加熱急冷の溶体化処理を施し供試材とした.

熱間延性を評価する手段として熱間捩り試験や高温衝撃引張試験などが用いられているが, われわれはシャルピー試験機による高温衝撃試験によつて材料の高温脆性に対する感受性を定性的に表示するをえた. すなわち各種オーステナイト・ステンレス鋼について 1050°C~1350°C の温度域で高温衝撃試験を行い, 各温度に対する衝撃吸収エネルギーおよび試片の破断状況から脆化温度域を見出すことができ, この方法により決定した脆化温度域は, 高温衝撃引張試験法によりえられた値とよく一致した.

Fig. 1 に代表的各種 オーステナイト・ステンレス鋼の高温衝撃試験結果と, これによりえられた脆化温度域

Table 1. Analysis of steels tested.

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cd	Ti	N	O (ppm)
VA-1*	0.049	0.51	tr	0.006	0.009	13.23	19.68	0.82	tr	0.008	15
VA-2*	0.048	0.42	0.02	0.006	0.011	13.05	19.65	0.85	—	0.010	45
VA-3*	0.043	0.41	0.02	0.007	0.011	12.45	19.72	0.81	—	0.009	98
A-4	0.055	0.24	0.05	0.003	0.016	11.88	18.56	0.69	tr	0.015	272
A-5	0.069	0.22	0.17	0.009	0.015	11.55	18.55	0.73	tr	0.036	82
A-6	0.065	0.47	0.61	0.007	0.017	10.07	18.41	0.73	tr	0.033	82
A-7	0.073	0.57	1.08	0.010	0.013	11.25	18.07	0.74	tr	0.035	84
A-8	0.068	0.42	1.81	0.006	0.013	11.37	17.75	0.67	tr	0.035	71
B-1	0.058	0.26	0.06	0.001	0.012	12.00	18.58	0.69	tr	0.015	308
B-2	0.056	0.31	0.06	0.001	0.014	12.15	18.30	0.69	0.04	0.019	224
B-3	0.056	0.51	0.07	0.002	0.011	12.02	18.06	0.66	0.16	0.019	167
B-4	0.053	0.61	0.07	0.002	0.012	11.83	18.68	0.77	0.23	0.016	78

* Vacuum-melted steel.

の一例を示す。本実験では上記の方法で合金の高温延性を評価し、同時にこれら合金のガス含有量の測定を行い介在物の形態変化を追求した。

III. 実験結果

1) Co および Mn 含有量の制御

合金中に含有されてくる Co は製鋼原料に含有されている Co がそのまま導入されたものである。工業的に普通行われる原料配合条件では Co 含有量は 0.20% 前後

料を選択して誘導炉溶解を行うことにより、Mn 含有量を 0.1% 以下まで低下させることが可能である。また真空溶解によれば Mn は痕跡まで除かれる。

2) Mn 含有量の高温脆性におよぼす影響

A シリーズの試料は普通のステンレス鋼中に存在する S 含有量を保ち Mn 含有量を変化させたものである。これらについて高温衝撃試験を行い、試験片の破断の有無より高温脆化域を示したものが Fig. 2 である。すなわち Mn 約 0.6% 以下になると高温脆化が現われやすい。

3) 低 Mn 合金に対する Ti などの添加が高温脆化におよぼす影響

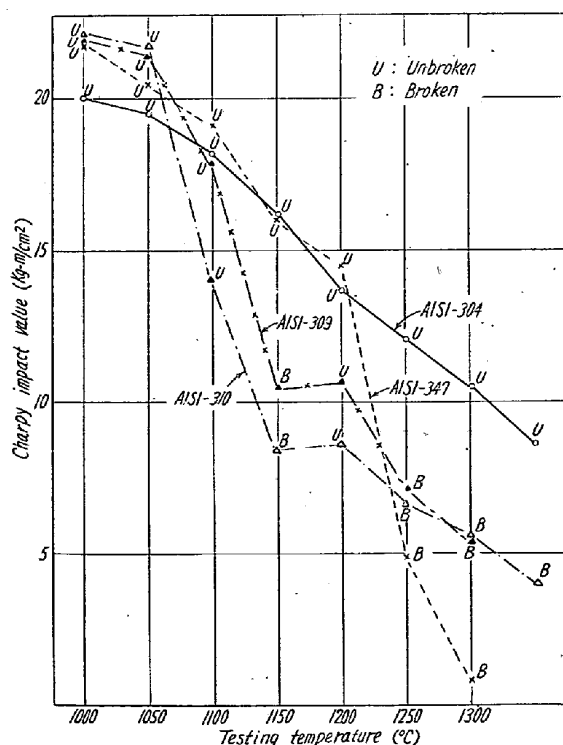


Fig. 1. Elevatet temperature impact test of austenitic stainless steels.

となる。原料を厳選すれば、実験的には $\text{Co} < 0.01\%$ のステンレス鋼を溶製することは容易である。塩基性操業の場合、Mn の除去は比較的困難であるがこれも製鋼原

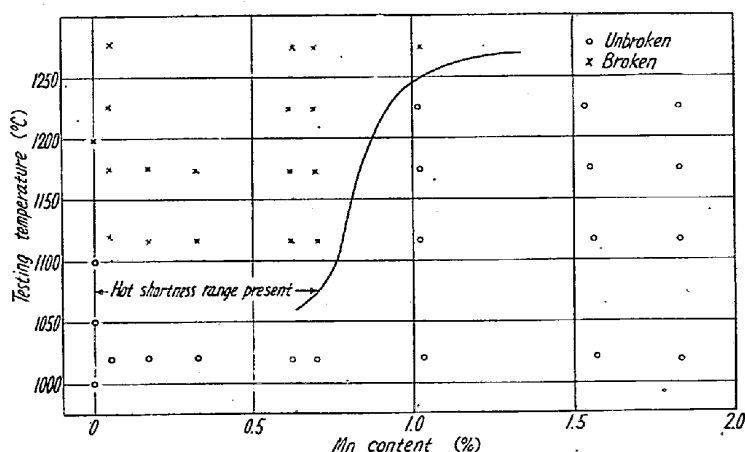


Fig. 2. Effect of Mn content on hot shortness range of 18-8 Cb stainless steel detected by high-temperature impact test.

B シリーズの試料は $\text{Mn} < 0.10\%$ の組成の合金に Ti 含有量を変化させたものである。これらについて同様に高温脆化域を示したものが Fig. 3 である。この結果、Ti 0.5% 以上が添加されると、低 Mn 合金に現われた脆化が明らかに改善され、通常の Mn 含有量の合金な

みの延性がえられる。V, Zr, Caなどを添加したものについて同様の試験も行つたが、Zrの場合にはTiと同様に改善効果がいちじるしいことが示された。

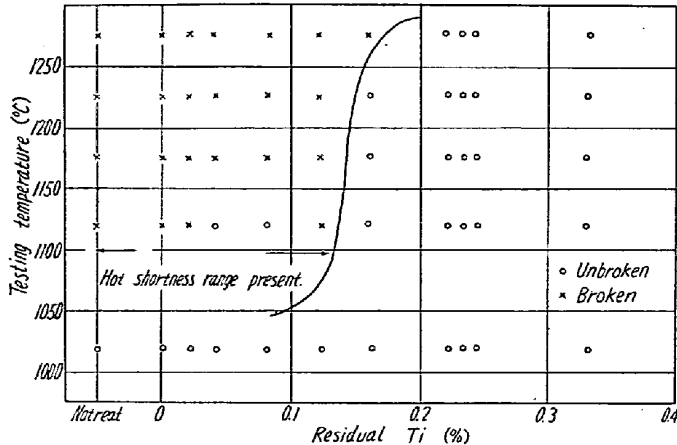


Fig. 3. Effect of Ti treatment on hot shortness range of low Mn 18-8 Cb stainless steel detected by high-temperature impact test.

4) 真空溶解した低 Mn 合金の高温脆性

真空溶解法により $Mn < 0.01\%$ まで低下させ、酸素量を 15~100 ppm に変化させた試料について行つた高温衝撃試験結果を Fig. 4 に示す。この結果から高温脆化におよぼす酸素の影響が若干認められるが、前述の Mn 含有量あるいは低 Mn 合金における Ti, Zr 含有量と脆化現象との顕著な関連性と比較すると、通常の製鋼作業条件でえられる酸素含有量の変化域では酸素の影響がとくにいちじるしいとはいえない。

5) 非金属介在物の形態識別

R. A. Perkins らはオーステナイト・ステンレス鋼の熱間加工性におよぼす各種脱酸成分の影響を調査して熱間加工性におよぼす溶解条件の因子として酸化物系介在物の形態の変化を指摘している¹⁾。われわれの実験結

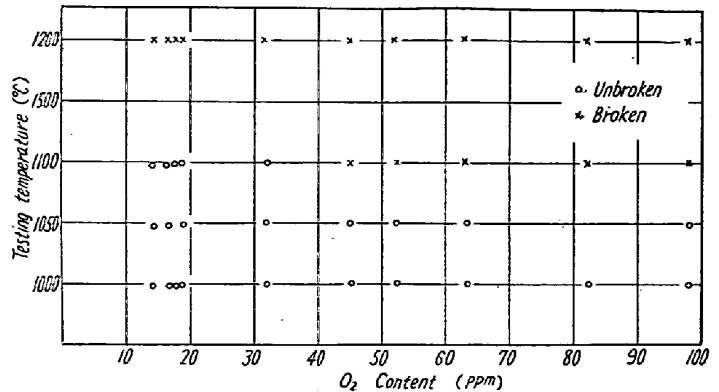


Fig. 4. Effect of oxygen content on hot shortness of vacuum-melted low Mn stainless steel detected by high-temperature impact test.

果では Mn 含有量を変化させた A シリーズの試料では Mn 含有量の低下に応じて、クロム珪酸塩およびそのほかの不透明珪酸塩が減少しガラス状珪酸塩が増加する。Ti を添加した B シリーズ試料では、Ti 含有量の増加とともに珪酸塩が減少しイルミナイトが現われる。他方硫化物の形態もまた重要な要因であると予期されるので、各試料についてサルファープリントによるマクロ試験、硫化物の形態分析および抽出残渣の X 線回折試験などを行つた。試験結果の代表例を Table 2 に示す。

サルファープリントでは低 Mn 組成のものは感受性がなく、Mn 量の増加とともに感受性が増す。また Ti が合金されたものは Mn 量に関係なく、まったく感受性を有しない。また、燃焼法および発生法による S 分析値の相異から比較的酸に安定な TiS , CrS および可溶性の MnS との態別関係が得られた。また、塩酸抽出残渣の X 線回折結果によると、Ti 含有合金では TiS と見做れる回折線が、低 Mn で Ti を含まない合金では NbS の外に CrS 型六方晶の回折線がえられた。

以上の結果を総合すると高温脆化を示した低 Mn 合金

Table 2. Results of sulphur print and determination of HCl soluble and insoluble sulphide.

Sample No.	Sulphur print sensitivity	HCl soluble S (%)	HCl insoluble S (%)
V A-1	Not sensitive	0.001	0.007
A-5	Not sensitive	0.004	0.010
A-6	Slightly sensitive	0.010	0.002
A-8	Moderately sensitive	0.014	0.002
B-1	Not sensitive	0.002	0.011
B-2	Not sensitive	0.002	0.013
B-3	Not sensitive	0.002	0.012
B-4	Not sensitive	0.002	0.012

の硫化物は Cr を主成分とする (Cr Ni Fe) S の形態をとり, Mn 合金量の増加にしたがい漸次 MnS の形態に変わり高温の延性が改善されるものと考えられる. 低 Mn 合金で Ti を含む場合の硫化物は TiS の形態をとり有効な作用を与えるものと見做される.

IV. 結 言

原子炉用低 Mn, Co オーステナイト・ステンレス鋼の開発のために Co, Mn の制御と熱間脆性に関し実験し, つぎの結論をえた.

(1) 実験室的誘導炉溶解により製鋼原料を選択して $\text{Co} < 0.01\%$, $\text{Mn} < 0.10\%$ に制御することができる. さらに真空溶解法を用いれば Mn を痕跡まで除去することができる.

(2) 一般の工業的製品の純度では, Mn 含有量を 0.60% 以下にすると熱間の脆化現象が現われやすい. このような脆化を防止するためには Ti または Zr の添加が有効である.

(3) 低 Mn 鋼に現われる熱間延性の低下と, これに対する Ti, Zr の効果は酸化物形態または酸素含有量の影響のみならず, 実質的には硫化物の形態変化の作用によると見做される.

文 献

- 1) R. A. Perkins, et al.: J. Met. Feb., 1957, p. 239.

(80) ステンレス・クラッド鋼に関する研究

(特に原子炉用超厚クラッド鋼の製造研究)

日本製鋼所, 室蘭製作所

工博 下田 秀夫・宮野樺太男

○井上 欣一・遠藤 良幸

Study of Stainless-Clad Steel Plates
(Study of heavy stainless-clad steel plates
for a nuclear reactor)

Hideo Shimoda, Katao Miyano,
Kinichi Inouye and Yoshiyuki Fndō.

I. 結 言

P. W. R. 型ならびに B. W. R. 型原子炉には原子炉炉芯圧力容器として, 超厚のステンレス・クラッド鋼が用いられており, 現在では最大 200mm 前後のステンレス・クラッド鋼まで使用されている. 本報告では全厚 200mm (内ステンレス鋼厚み 12mm) のステンレス・クラッド鋼の製造法の概要および二, 三の試験例, すなわち一般常温機械的性質, 熱間曲げ加工の試験例, ならびに炭素拡散の試験結果について報告する.

II. 製 造 法

本超厚ステンレス・クラッド鋼は熱加圧法 (熱間圧延接着法¹⁾²⁾) によつて製造したものである.

製造にあつて, まず, 49mm 厚みのステンレス鋼板と 725mm の炭素鋼板を作製した. これらステンレス鋼板および炭素鋼板の化学成分は Table 1 に示した.

一般に, 薄板, 中板および厚板のステンレス・クラッド鋼を製造する方法として, ステンレス鋼と炭素鋼を完全に接着させるために, ステンレス板の接着面に在る有害な酸化被膜を除去し, さらにこの面を保護し, かつ炭素拡散を防止するためにニッケル鍍金が行われる. さらに比較的わずかな圧延比で接着を完了するためには, 炭

Table 1. Chemical composition of materials tested.

Kind	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Cb	Ti	Co
Backing metal A	0.19	0.15	1.42	0.019	0.022	0.42	0.05	0.09	0.48	0.04	—	—	—
Backing metal B	0.25	0.30	1.48	0.019	0.024	0.13	0.07	0.13	0.47	0.08	—	—	—
Backing metal C	0.20	0.30	1.48	0.016	0.009	0.39	0.09	0.10	0.46	0.04	—	—	—
Cladding metal A.I.S.I. type 347	0.05	0.74	1.51	0.013	0.007	10.6	18.8	—	—	—	0.58	0.05	0.12
Cladding metal A.I.S.I. type 304 L	0.02	0.70	1.07	0.014	0.013	10.9	19.3	—	—	—	—	—	0.09
Cladding metal A.I.S.I. type 304	0.06	0.62	1.08	0.017	0.007	8.6	19.1	—	—	—	—	—	0.05