

669.14.018.8:669'15'24.26-194.56:621.78.78:620.172.25.2
 321および347型鋼の長時間時効後の組織

および機械的性質の変化*

篠田隆之**・耳野 亨***・木下和久***・峯岸 功***

Changes of Microstructures and Mechanical Properties of Type 321 and 347 Austenitic Steels after Long Aging

Takayuki SINODA, Tohru MIMINO, Kazuhisa KINOSHITA and Isao MINEGISHI

Synopsis:

18-8 series stainless steels, which being used widely for big boiler plants recently, reveal some changes of mechanical properties during their use at high temperature, resulting from the changes of structures, i. e., precipitation of carbide particles and their coalescence.

Type 321 and 347 stainless steels were aged for up to 10000 hr at approximate service temperature in use of 650°C. The changes of structure, especially, the changes of observed shapes of precipitated carbides, were examined by optical and electron microscopies and those of mechanical properties were also investigated.

As results, precipitated carbides had many shapes, i. e., massive, fibroid, dendritic, net-like and rod-like $M_{23}C_6$ and spheroidal TiC on the grain boundaries and fine spheroidal TiC, needle-like TiC and fine spheroidal $M_{23}C_6$ within the grains in type 321 steel, and also massive and spheroidal carbides (NbC) on the grain boundaries and spheroidal and massive carbides ($M_{23}C_6 + NbC$), rosettes of NbC and needle-like carbide within the grains in type 347 steel. The Charpy impact value at room temperature and the creep-rupture strength at 650°C of both steels became lower owing to long time aging.

(Received June 18, 1968)

1. 緒 言

近年、ボイラプラントの大型化、高温高压化とともに超臨界圧ボイラが出現し、その蒸気条件は、538°C、246 kg/cm²にまで高められてきた。したがって、それに使用される材料も高温で強度のすぐれた鋼が要求され、とくに過熱器管などには現在 18-8 系オーステナイトステンレス鋼がかなり大量に使用されている。この種の鋼は使用前は均一なオーステナイト相を呈することが多く高温で使用するにしたがって組織変化を生じ、とくに炭化物の析出が起こる。そして、その析出炭化物によって高温での機械的性質が高められることもあるが、またそれが凝集し塊状になって鋼の高温での強度が弱められることもある。

18-8系オーステナイトステンレス鋼の高温時効による組織変化はすでに多くの研究者によつて報告^{1)~10)}されているが、組織変化とくに炭化物の析出と高温特性との関係について触れた論文はまだ非常に少ない。そこで、析出炭化物が時効によつて素地中でどのような変化を示すかを明らかにし、さらにその変化を機械的性質と関連づけて考察することにより、鋼の高温強度を改善する際の基礎的で重要な情報が得られることにつながると推察

される。このような目的で、筆者らは実用の18-8系ステンレス鋼について時効中の組織変化に関する一連の研究を進めており、そのなかで、304H および 316H 鋼についてはすでに報告した¹⁰⁾が、本報告では 321 および 347 鋼について、650°C、10000hr まで時効した試料における炭化物の形態分類と変化過程をしらべ、機械的性質と関連づけて考察し、あわせて Ti および Nb の機能についても検討した。

2. 供試鋼および実験方法

本実験に用いた供試鋼の化学組成を Table 1 に示した。各供試鋼はいずれも 2 チャージずつ用いた。各鋼は 15 t 電弧炉で溶製し、分塊圧延後 14 mm 厚さの板材に熱間圧延した。熱間圧延後の素材は各種の試験用に適当な寸法に切断後、321 鋼については 1050°C で 1.5hr、347 鋼については 1100°C で 1.5hr 保持後水靱の溶体化処理を施した。321 鋼の溶体化温度は、使用した鋼の Ti/C の値が低いので、通常よりわずかに低い温度を選

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

昭和43年6月18日受付

** 東京工業大学工学部 前日本鋼管(株)技術研究所

*** 日本鋼管(株)技術研究所

Table 1. Chemical composition of the steels investigated (wt%).

Steel		C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Nb	Ti/C or Nb/C
321	A	0.05	0.58	0.78	11.34	17.59	0.31	—	6.2
	B	0.04	0.56	0.73	11.48	17.95	0.26	—	6.5
347	C	0.06	0.60	0.74	12.50	18.12	—	0.84	16.0
	D	0.06	0.58	0.76	12.50	18.12	—	0.76	12.6

P: 0.012~0.020%, S: 0.009~0.012%.

んだ。

高温時効処理は実際の使用温度よりわずかに高い 650°C を選び、10000hr まで行なった。高温時効処理を施した鋼について組織観察 (321 鋼は A 鋼, 347 鋼は D 鋼を用いた) を行なうとともに、硬さ測定、衝撃試験、常温および高温での引張試験を行なった。高温引張試験は、600°C および 650°C で行ない、歪速度は耐力まで 0.2~0.3%/min, それ以後は 0.5~0.7%/min である。衝撃試験はシャルピー試験機を用い、V ノッチの 10 mm 角試験片を用いた。光学顕微鏡組織はピレラ液で腐食後観察した。また電子顕微鏡観察はカーボン抽出レプリカ法

によつて行なった。レプリカ膜は第 1 段をピレラ液、第 2 段を 10% ブロムのアルコール溶液で腐食して作成した。析出炭化物の同定は電子回折により行なった。

3. 実験結果および考察

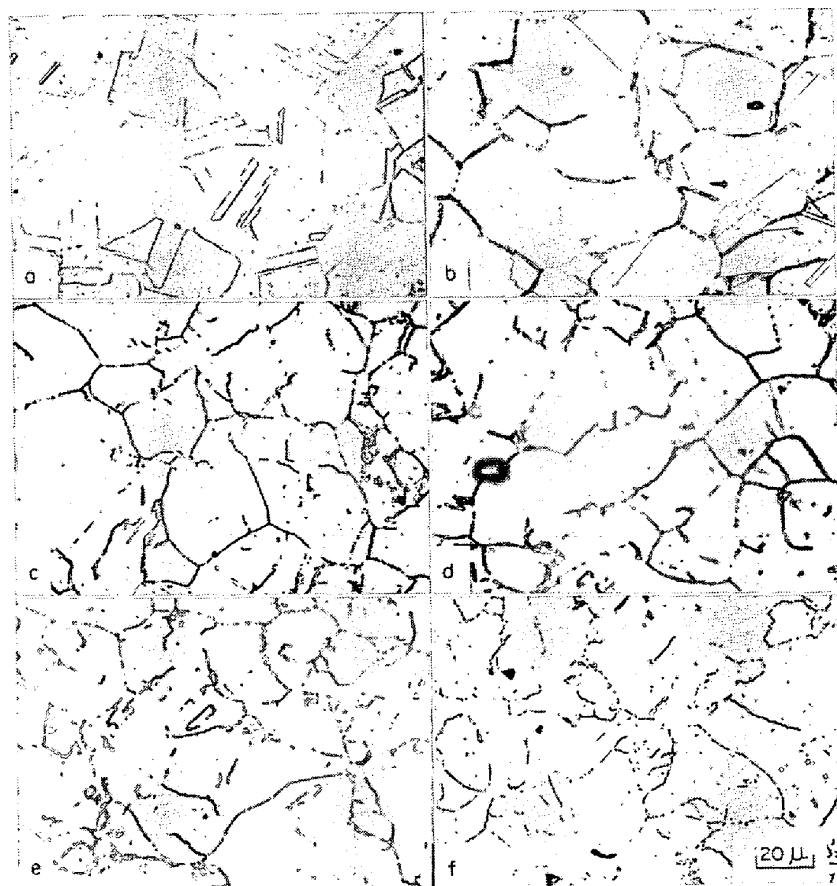
3.1 321 鋼

3.1.1 溶体化組織および 650°C 時効後の組織

1050°C での溶体化処理後の組織例を Photo. 1 (a) に示した。光顕の結果からは未固溶の炭化物は明白には認められないが、抽出レプリカ法によつて電顕で観察すると Photo. 2 (a) のような粒状の比較的大きい TiC が粒内に認められた。

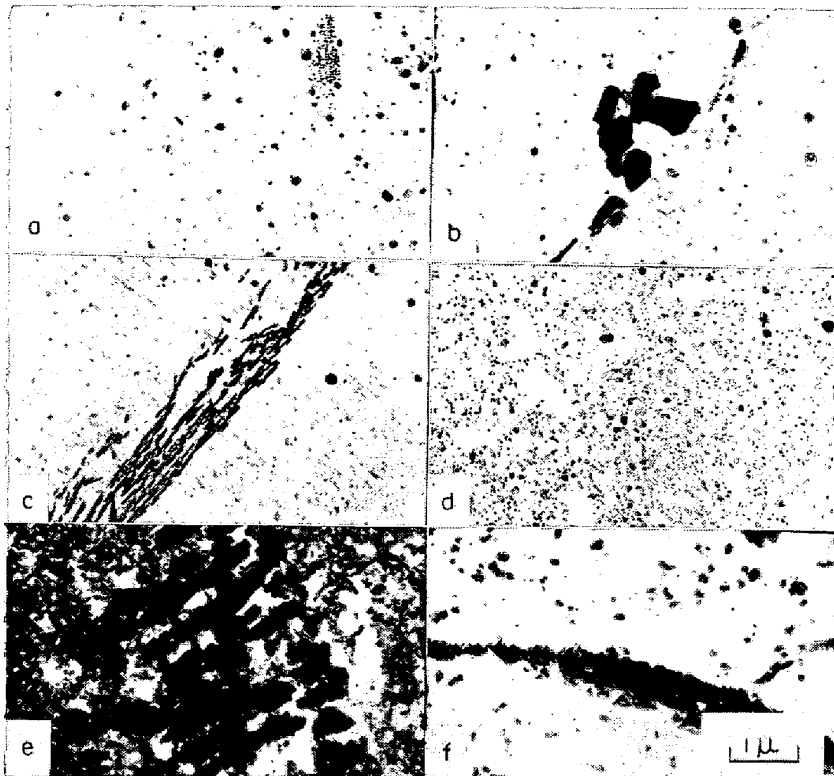
つぎに 650°C で 10000hr まで時効した場合について組織観察の結果を述べる。2 hr 時効材 (Photo. 1 (b)) すでに粒界への炭化物の析出が認められ 100hr 時効材 (Photo. 1 (c)) ではさらにその析出量が多くなっていると推定される。Photo. 1 (d) に示したように 1000hr 時効材では、双晶粒界に析出が認められるが、これは短時間時効材では認められなかったものである。また、1000hr 時効材ではほとんどすべての粒界に炭化物が析出しているが、さらに時効時間が長くなると、Photo. 1 (e) および (f) にみられるように、粒界の炭化物の析出状態に変化が起こり粒界は不連続となる。粒内にも炭化物の析出が認められ、また 10000hr 時効材には σ 相の析出が認められる。このような析出組織、主として炭化物の変化を明確にするため、電顕によつて観察した。その結果の数例を Photo. 2 ~ Photo. 4 に示した。

時効時間が長くなるにつれて種々の形状の炭化物が析出し、発達するが、以下に述べる塊状、繊維状、棒状など



(a) As solution treated
(b) Aged for 2 hr
(c) Aged for 100 hr
(d) Aged for 1000 hr
(e) Aged for 5000 hr
(f) Aged for 10000 hr

Photo. 1. Microstructures of type 321 stainless steel after solution treatment and aging at 650°C.



(a) Aged for 2 hr (b) Aged for 100 hr
(c) Aged for 100 hr (d) Aged for 1000 hr
(e) Aged for 1000 hr (f) Aged for 1000 hr

Photo. 2. Electron microstructures of type 321 stainless steel after aging at 650°C.

の炭化物の形状分類は先に 304 および 316 型鋼について報告¹⁹⁾した分類方法によつた。

2 hr 時効材は光顕観察で粒界にのみかなりの炭化物を認めたが、電顕では Photo. 2 (a) に示すように粒内にも微細な TiC が認められ、その大きさから判断するとその一部は溶体化の際未固溶のまま残存したものが含まれていると考えられる。100hr 時効材では粒界に $M_{23}C_6$ が特異な形状を示して析出する。たとえば、Photo. 2 (b) のように塊状に発達し、あるいは Photo. 2 (c) のように粒界にそつて繊維状に発達した $M_{23}C_6$ が認められる。さらに時効を行なうと、1000 hr 時効材では粒内の析出炭化物は Photo. 2 (d) に示したように、非常に微細な TiC および $M_{23}C_6$ となるが、粒界は Photo. 2 (e) のデンドライト状、Photo. 2 (f) の棒状のほか、Photo. 2 (c) に示したと同様の繊維状の $M_{23}C_6$ もみられる。

5000hr 時効材では、Photo. 3 (a) のネット状および Photo. 3 (b) の繊維状 $M_{23}C_6$ が粒界で特徴的に認められ、粒内は Photo. 3 (c) に示すように、粒状で連なつた炭化物がみられる。この炭化物について Photo. 3 (d) にその電子回折像を示したが、解析結果から TiC と同定された。析出炭化物には以上のほかに Photo. 3 (e) に

みられるような針状のものも認められ Photo. 3 (f) の電子回折像の解析結果 TiC と同定された。

10000hr 時効材では上に述べたと同じ繊維状の粒界炭化物がみられるが、Photo. 4 (a) のように 100hr 時効材の場合と比較すると非常に大きく発達している。ほかの形状の炭化物についても、Photo. 4 (b) のネット状、Photo. 4 (c) のデンドライト状など時効初期のものに比較すると著しく成長している。粒内の炭化物としては Photo. 4 (d) に示したように粒状の微細な TiC と針状 TiC が認められる。また未固溶の粒状 TiC は時効時間が長くなるにしたがつて細粒化され、析出した TiC との区別がつけがたくなる。

以上の実験結果から 321 鋼 (Ti/C = 6.2) の 650°C 10000hr 時効による炭化物の形態変化はつぎのようにまとめることができる。

粒界炭化物について

(固溶) $\rightarrow$ 塊状 $M_{23}C_6$ + 繊維状 $M_{23}C_6 \rightarrow$ 塊状 $M_{23}C_6$ + 繊維状 $M_{23}C_6$ + デンドライト状 $M_{23}C_6$ + ネット状 $M_{23}C_6$ + 棒状 $M_{23}C_6$ + 粒状 TiC

粒内炭化物について

(固溶) $\rightarrow$ 粒状 TiC + 微細粒状 $M_{23}C_6 \rightarrow$ 粒状 TiC + 微細粒状 $M_{23}C_6$ + 針状 TiC + 微細粒状 TiC

(未固溶) 粒状 TiC $\rightarrow$ 粒状 TiC + 微細粒状 TiC

3.1.2 時効材の機械的性質の変化

650°C 時効による硬さと衝撃値の変化を Fig. 1 に示した。硬さは 10000 hr の時効によりとくに顕著な変化を示していない。一方、衝撃値については、まず 2 hr 時効材の値を先に報告¹⁹⁾した 304L および 316L 鋼などと比較すると本実験の 321 鋼はかなり低い値を示している。また 5000hr 時効材は 2 hr 時効材よりさらに著しい脆化を示すが、10000hr 時効材は 5000hr 時効材にくらべて脆化はわずかである。

時効材の常温、600°C および 650°C での引張試験結果を Fig. 2 に示した。各温度における 0.2% 耐力および常温の引張強さは長時間時効によつてほとんど変化は認められないが、高温の引張強さは長時間時効によつ

て減少する。伸びも長時間時効により減少し、とくに600°Cおよび650°Cでの試験では時効時間の長いほど低下する。

Fig. 3 に時効材の650°Cでのクリープ破断試験の結果を示した。5000hrおよび10000hr時効材は一定応力(14 kg/mm²)でクリープ破断試験を行ない、破断時間

と比較した。2hr時効材のクリープ破断強度は筆者の一人が報告²⁰⁾した321鋼の溶体化材の強度とほとんど同じであるが、Fig. 3 から明らかなように5000hr時効材は2hr時効材とくらべクリープ破断強度が低下し、10000hr時効材はさらにその低下が著しい。図中に示したU.S. Steelのデータ²¹⁾は321鋼について844°C×2hrの時効処理を施したものと、649°C, 100000hrの時効を行なったものの649°Cでのクリープ破断試験結果で、同じ温度で5000hrあるいは10000hrの時効材については報告されていないが、長時間時効により破断強度がかなり減少するという傾向は本実験の結果と一致している。

3.1.3 321鋼についての考察

本来321鋼は粒間腐食を軽減するため、TiでCを安定化して粒界に $M_{23}C_6$ の析出を抑えることを目的としたもので、Ti% = 5×C% ~ 0.60%のTi量を添加している。このような321鋼を耐熱鋼として使用する場合は、TiCをオーステナイト中に固溶させるために、ステンレス鋼として用いる場合よりもかなり高い溶体化温度を採用するのが普通である。本実験の場合もTi/C = 6.2のA鋼について1050°Cで溶体化を行なっている。このような場合は、すでに述べたように650°Cでの長時間時効によつてまず $M_{23}C_6$ が粒界に多く析出し、次いでTiCが粒内に粒状および針状に現われ、さらに σ 相の析出も認められた。321鋼の時効による炭化物の形態変化についてはすでに2.3の報告がある。三好ら¹¹⁾は650°Cから1200°Cで最高576hrまで時効した試料の抽出レプリカ法による電顕観察を行ない、炭化物の形態的分類を発表しているが、筆者らが観察したネット状およびデンドライト状の炭化物については言及していない。一方織田ら⁹⁾はクリープ破断材および650°Cで3000hrまで時効した試料に σ 相、 $M_{23}C_6$ のほか微細粒状および針状のTiCを認め、これらのTiCがともに転位の移動を妨げクリープ抵抗を高める²²⁾として

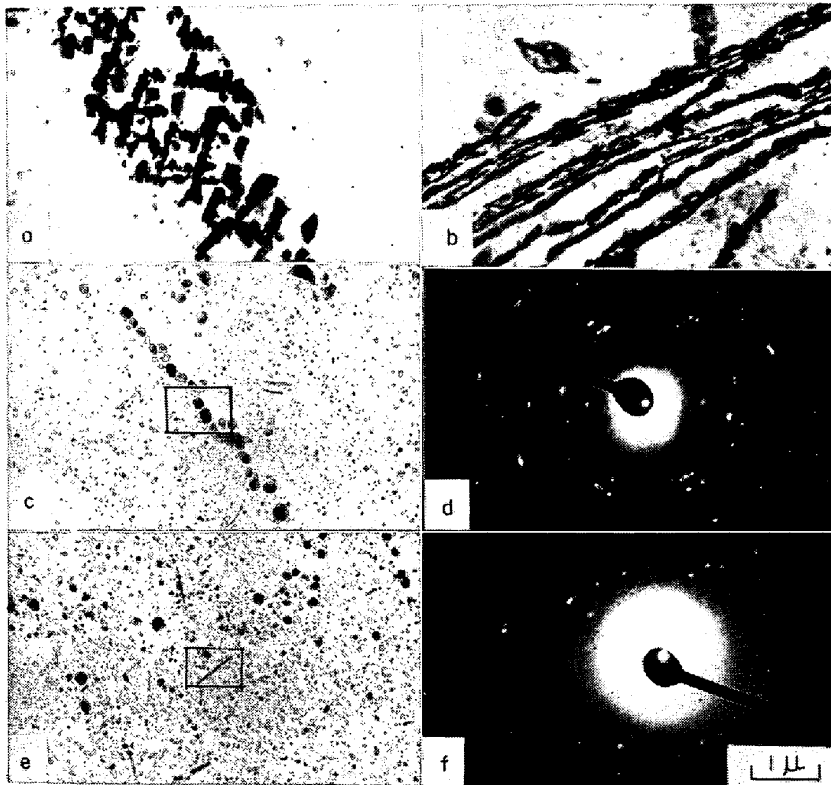


Photo. 3. Electron microstructures and electron diffraction patterns of extraction replica of type 321 stainless steel after aging for 5000 hr at 650°C.

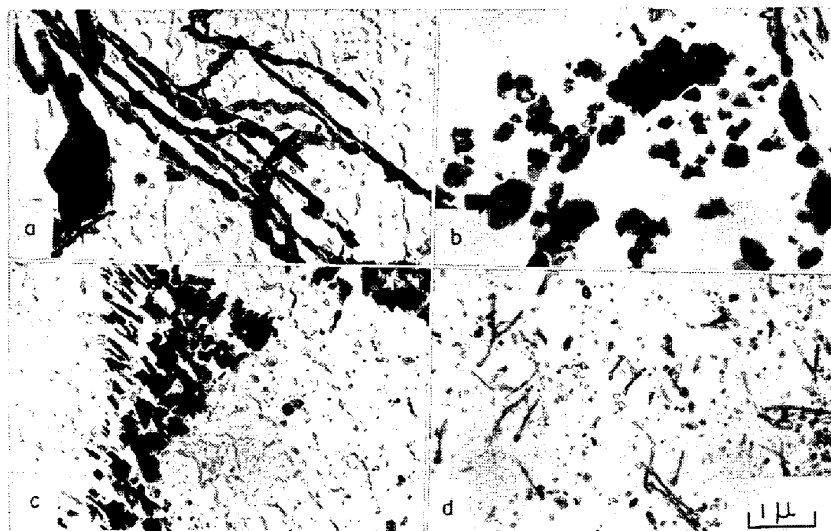


Photo. 4. Electron microstructures of type 321 stainless steel after aging for 10000 hr at 650°C.

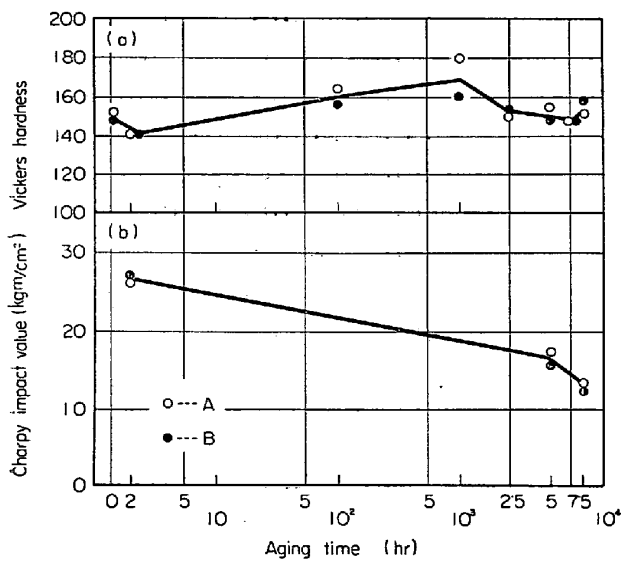


Fig. 1. Changes of hardness and Charpy impact values of type 321 stainless steel due to aging at 650°C.

いる。これらの研究および本実験の結果から明らかなように、321 鋼において析出する炭化物は $M_{23}C_6$ と TiC の 2 種類があり、しかもこれらの炭化物が種々の形状をとって析出し、高温強度に複雑な影響を与えるもののようである。

321 鋼は本実験の結果からも、長時間時効材の高温引張強さおよびクリープ破断強度の低下が著しい。また溶体化材においてもクリープ破断強度の長時間側での低下が著しい⁹⁾¹²⁾²⁰⁾。このような事実から 321 鋼の強度低下の原因を時効による組織変化と関連させて考えることは重要な問題である。

321 鋼における析出相は σ 相、 $M_{23}C_6$ および TiC であるが、このうち σ 相は強度低下への寄与は少ない²⁵⁾こと、および $M_{23}C_6$ が粒界に析出して 304 H 鋼では長時間強度の低下がとくにみられなかったこと³⁰⁾から、これらの析出物は強度低下の直接の要因であるとは考えがたい。したがって、321 鋼の長時間強度の低下をもたらすおもな原因は TiC であろう。しかし TiC は粒状および針状の 2 つの形態をとって現われており、そのいずれが強度低下の主原因であるかが問題である。三好ら¹²⁾は、 $Ti/C=11$ の 18-8 Ti 鋼を用いて、1050°C および 1200°C 溶体化材のクリープ破断試験を行ない、組織と強度との関連性について触れ、650°C 300hr 破断材に糸状 TiC (筆者らおよび織田ら⁹⁾は針状と呼ん

でいる。)の析出を認め、さらに約 10000hr 破断材で Cr_3C_2 と思われる針状炭化物が析出すると述べ、これが強度低下に関係することを示唆しているが、針状 TiC と強度との関係については触れていない。行俊¹³⁾は Cr_3C_2 についてさらに詳しく検討し、クリープ破断強度の劣化に針状析出物 Cr_3C_2 が重要な関係を有するものと結論している。筆者らも 321 鋼 ($Ti/C=6.0\sim 6.3$) のクリープ破断材の組織観察を行なった²³⁾が針状 TiC (三好ら¹²⁾のいう糸状)は 650°C で約 1000hr 付近から析出しはじめ、約 20000hr 破断材では数珠状 TiC (三好ら¹¹⁾の G_3) が認められ、 Cr_3C_2 は認められなかった。また本実験の

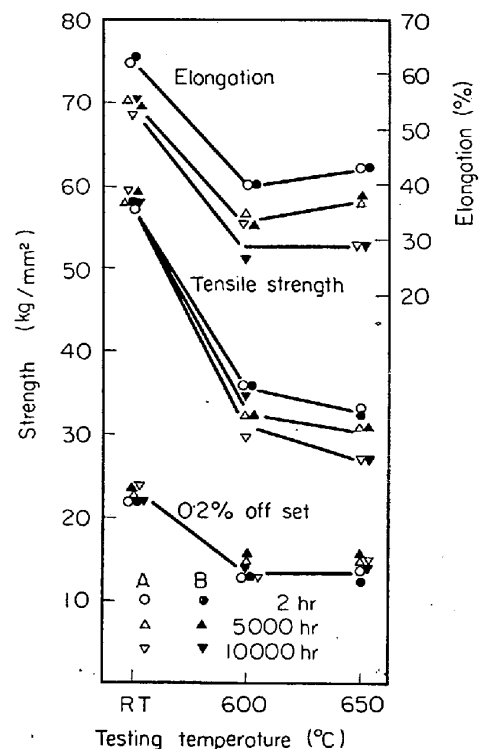


Fig. 2. Tensile properties of 321 stainless steel after aging at 650°C.

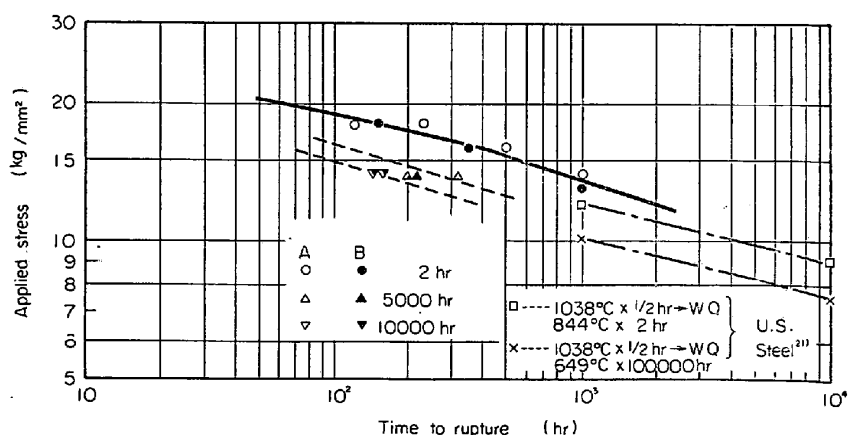


Fig. 3. Creep-rupture curves of type 321 stainless steels after long time aging at 650°C.

長時間時効材でも Cr_3C_2 の存在はまったく認められない。その反面、針状 TiC が析出しはじめる 650°C 1000 hr 付近から 321 鋼のクリープ破断強度が低下しはじめる

ことを確認している。以上の事実から、321 鋼の長時間側での強度低下が主として針状 TiC の析出と密接な関係をもつものと考ええる。

この針状 TiC の析出開始時間は溶体化温度によっても異なるが、同時に Ti/C の値によっても影響されるものと考えられるので、この析出開始時間と Ti/C の関係についてさらに検討してみよう。

まず単純時効材についてみるに、本実験では $\text{Ti/C} = 6.2$ の鋼を 1050°C で溶体化し、 650°C 2500hr 付近で針状 TiC を認め、織田ら⁹⁾は $\text{Ti/C} = 7.0$ の鋼を 1075°C で溶体化し、 650°C 約 1000hr 時効材で同じく針状 TiC を認めている。クリープ破断材についての三好ら¹²⁾ 織田ら⁹⁾ および筆者ら²³⁾の結果も含めて、 Ti/C の値と針状 TiC の析出開始時間との関係を Fig. 4 に図示した。この図で実線は時効材、点線はクリープ破断材のいずれも同程度の溶体化温度の結果を結んだものである。

研究者が異なり、試料の履歴なども異なるため厳密な比較はできないが、この図から Ti/C を 5 以下に減らせば

針状 TiC の析出はさらに遅らせることができ、それによつて前述の強度低下を防ぐことができると考えられる。

以上の考察により、もし、従来の安定化鋼の考え方から離れて、 Ti 添加量を少量とし、針状 TiC の析出を抑えそれによつて M_{23}C_6 の微細均一な分散状態を長く維持することができれば長時間強度は効果的に改善されるものと考えられる。すなわち、 $\text{Ti} = 5 \times \text{C} \% \sim 0.60\%$ の Ti 量は耐熱鋼用としては必ずしも必要ではなく、この値以外に強度が高くなる Ti/C 比の存在することが推察される。河部ら²⁴⁾は B を含む $18\text{Cr}-12\text{Ni}-3\text{Mo}$ 鋼において、 $\text{Ti/C} = 2 \sim 3$ のときに 1000hr 破断強度が最大になることを明らかにしているが、本実験のように Mo , B を含まない場合についても Ti/C の値を 5 以下に減ずることによつて鋼の高温強度が改善されることは十分期待できるものと考えられ今後の問題である。

3.2 347 鋼

3.2.1 溶体化組織および 650°C 時効後の組織

1100°C で液体化処理後の組織例を Photo. 5 (a) に示した。溶体化状態で

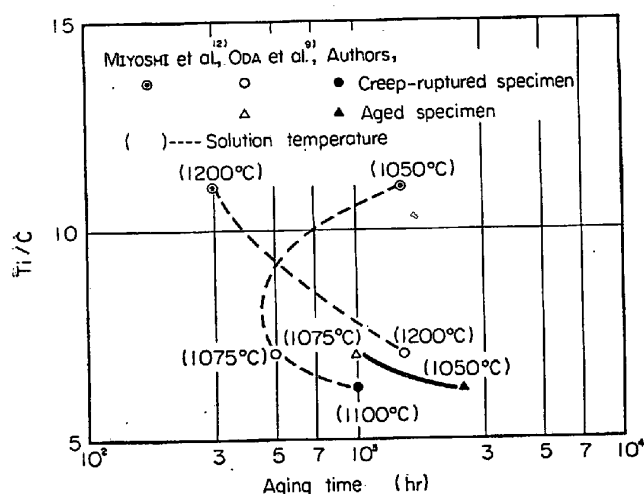
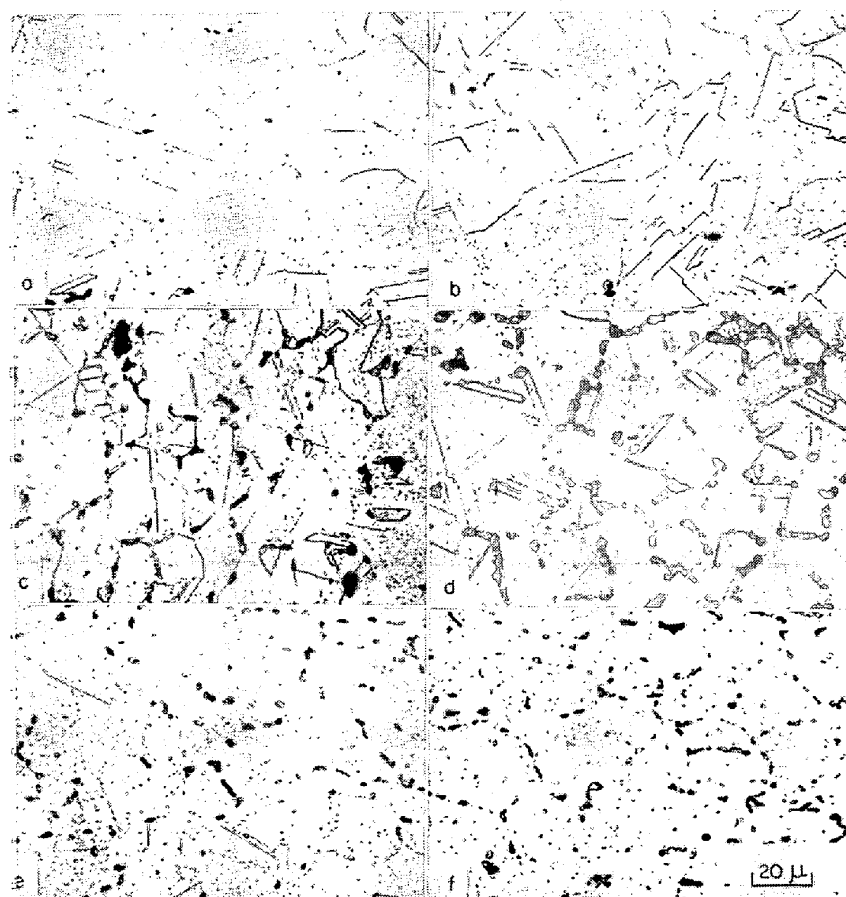


Fig. 4. Relation between Ti/C ratio and precipitation time of needle-like TiC at 650°C .



(a) As solution treated (b) Aged for 2 hr
(c) Aged for 100 hr (d) Aged for 1000 hr
(e) Aged for 5000 hr (f) Aged for 10000 hr

Photo. 5. Microstructures of type 347 stainless steel after solution treatment and aging at 650°C .

は未固溶と思われる炭化物がわずかに認められる。

時効材の組織についての光顕による観察結果の数例を Photo. 5 (b) 以下に示した。2 hr 時効材は Photo. 5 (b) に示したように炭化物の析出はほとんどみられないが、100hr 時効材は Photo. 5 (c) のように粒界に炭化物の析出が認められる。Photo. 5 (d) に示した 1000hr 時効材の粒界での炭化物は 100 hr 時効材にくらべその量が多くなっている。2500 hr 時効以後では粒界炭化物の成長はみられず、Photo. 5 (e) に示した 5000hr 時効材では粒界炭化物はその量が少なくなり、粒内に析出炭化物が認められる。10000hr 時効材は、Photo. 5 (f) に示すように粒内の全面に炭化物が析出し、粒界は塊状という

より粒状の炭化物が析出している。この粒状の炭化物は粒界にそって飛び石状に並んでいる。

σ 相は 100 hr 付近から析出し、10000 hr 時効材ではかなりの σ 相が認められる。

粒界および粒内の炭化物の形状をみるため、電顕によって観察しその数例を Photo. 6 ~ 8 に示した。100hr 時効材 (Photo. 6 (a)) では粒内に微細な炭化物 NbC および $M_{23}C_6$ が析出している。球状の炭化物は NbC、四角形状および三角形状に観察できる炭化物は $M_{23}C_6$ である。光顕で粒界が太く観察される場合の粒界炭化物は Photo. 6 (b) の 1000hr 時効材にみるような形状をした炭化物であり、これは NbC がほとんどで一部 $M_{23}C_6$

も存在することが電子回折像の解析結果から確かめられた。粒内には微細粒状の NbC のほか、三角形状の $M_{23}C_6$ も析出し、100hr で観察できたものが Photo. 6 (c) の 1000hr 時効材でさらに成長したものと考えられる。さらに時効が進むと、Photo. 7 (a) に 5000hr 時効材の場合について示したが、双晶粒界にも微細で粒状の炭化物 NbC が析出し、粒内にも Photo. 7 (b) のように、微細粒状の炭化物が認められる。さらに時効の初期に塊状に析出凝集した炭化物は Photo. 7 (c) にみるように、分解が起こって微細な炭化物 NbC に変化していくものと考えられる。Photo. 7 (c) に示した炭化物の電子回折像を Photo. 7 (d) に示し、この解析結果から、NbC であることが確かめられた、BARFORD ら¹⁶⁾は 18Cr-12Ni-Nb 鋼の 1.02% Nb を含む鋼において、850°C で $4.4 \times 10^{-5}/\text{min}$ の至速度で破断した試料に Photo. 7 (c) と類似の形状をもつ炭化物を認め、この炭化物をバラ状 NbC とよんでいるが、筆者らの観察した炭化物の形態とよく一致している。時効時間の比較的短かいときに認められる塊状の NbC は分解してバラ状となり、さらに微細な NbC へと変化するものと考えられる。

7500hr 時効材の粒界における炭化物は Photo. 8 (a) に示すように塊状のものがみられるが、一部の粒界炭化物

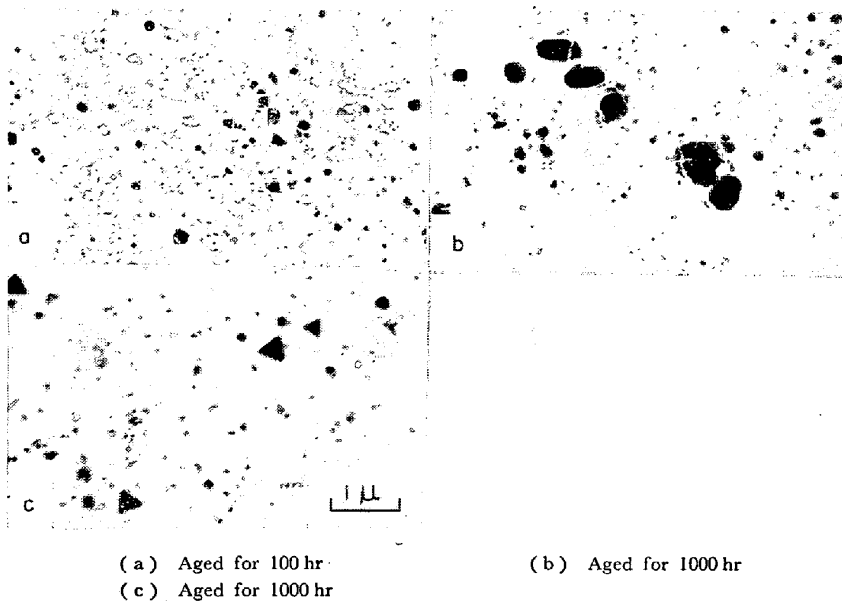


Photo. 6. Electron microstructures of type 347 stainless steel after aging at 650°C.

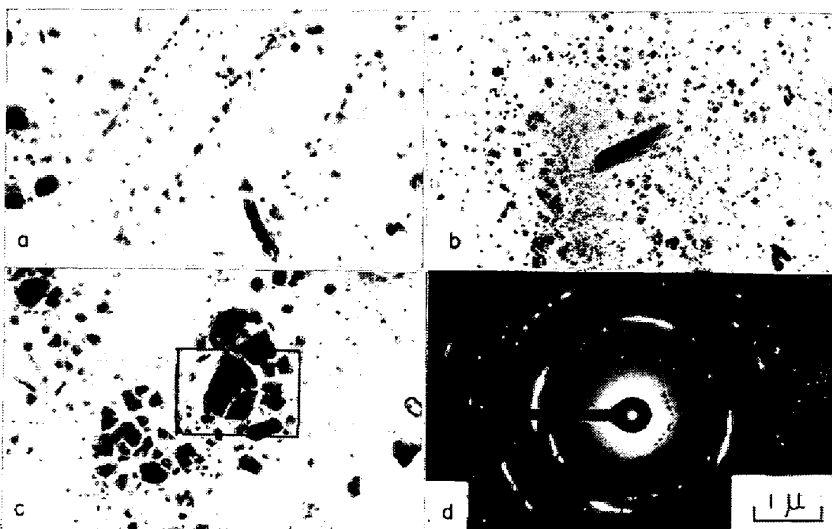
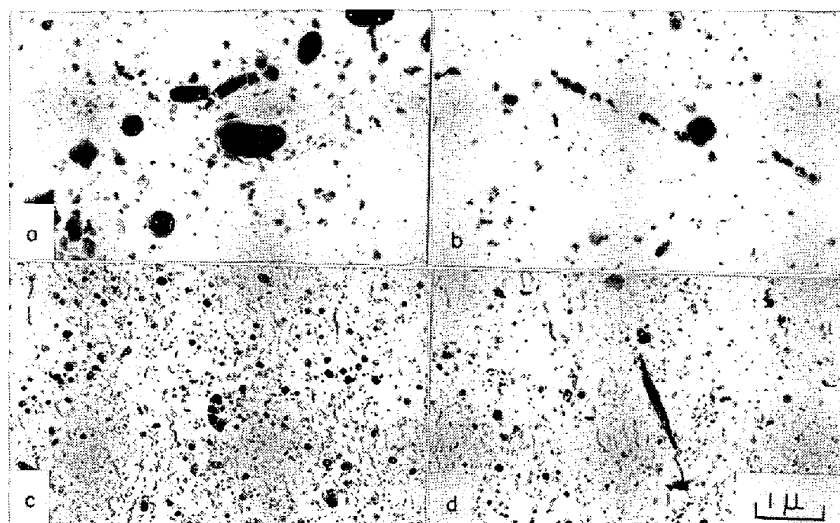


Photo. 7. Electron microstructures and an electron diffraction pattern of extraction replica of type 347 stainless steel after aging 5000 hr at 650°C.



(a) Aged for 7500 hr
(b)~(d) Aged for 10000 hr

Photo. 8. Electron microstructures of type 347 stainless steel after aging at 650°C.

は 10000hr 時効材の粒界 (Photo. 8 (b)) のように徐々に微細な粒状炭化物へと変化する。このような粒界は 10000hr 時効材では多くなり、Photo. 5 (f) に示した光顕組織からもこの変化の様子が推察できる。粒内は Photo. 8 (c) のように微細な炭化物が均一に析出し、5000hr 時効材よりもその析出量が多くなる。10000hr 時効材では Photo. 7 (c) に示したような塊状の炭化物は非常に少なくなることから、この炭化物の分解によって微細化することがわかる。また 10000hr 時効材で Photo. 8 (d) に示すような針状の炭化物がごくわずかであるが認められ、電子回折像の解析結果では NbC あるいは $M_{23}C_6$ のいずれとも同定できなかった。そのほか微細な針状炭化物が粒内に認められるが、三好ら¹²⁾、行俊¹³⁾、および BARFORD ら¹⁶⁾ の認めた Cr_3C_2 と考えられるが、織田ら¹⁰⁾ は針状の NbC をクリープ破断材で認めたと報告しており、本実験の範囲では炭化物の種類を決定するにはいたらなかった。

未固溶炭化物 NbC は塊状の NbC となり (たとえば Photo. 7 (c))、それがバラ状になって時効時間が長くなると Photo. 8 (c) のように微細な粒状 NbC となり、析出 NbC とほとんど区別が付きにくくなる。

以上の実験結果から 347 鋼の 650°C 10000hr まで時効した際の炭化物の形態変化はつぎのように示される。

粒界炭化物について

(固溶) → 塊状 NbC → 塊状 NbC + 粒状 NbC → 粒状

NbC 粒内炭化物について

(固溶) → 粒状 (NbC + $M_{23}C_6$) → 粒状 (NbC + $M_{23}C_6$)

+ 塊状 NbC → 粒状 NbC + 塊状 NbC + バラ状

NbC + 針状炭化物 → 粒状

NbC + 針状炭化物

(未固溶) 粒状 NbC → 粒状 NbC +

塊状 NbC → 粒状 NbC +

塊状 NbC + バラ状 NbC

→ 粒状 NbC + バラ状

NbC → 粒状 NbC

ただし…→は推定を意味する。

3.2.2 時効材の機械的性質の変化

Fig. 5 (a) に時効による硬さの変化を示した。溶体化時の硬さは 304 L, 316 L¹⁹⁾ などと異なり、かなり高い値を示している。1000hr まで時効しても硬さはほとんど変化しない。7500hr 時効材はわずかに低下しているが誤差範囲と考えられ、10000hr まで時効処理を施しても組織変化は認められるが

それに対応するような硬さの変化はみられない。

Fig. 5 (b) に時効材の衝撃試験結果を示した。347 鋼は先に報告した 304 L, 316 L¹⁹⁾ および前述の 321 鋼に比較し、2 hr 時効材が一番低い値で、約 24 kgm/cm² である。長時間時効による脆化は 316 L 鋼ほど著しくなく、10000hr 時効材の衝撃値は約 12 kgm/cm² である。

Fig. 6 に時効材の常温、600°C および 650°C での引張試験結果を示した。0.2% 耐力は時効による差はほとんど認められない。引張強さは各時効材とも常温では 60 ~ 64 kg/mm² で時効による影響はほとんどなく、600°C および 650°C での試験では時効時間が長くなると引

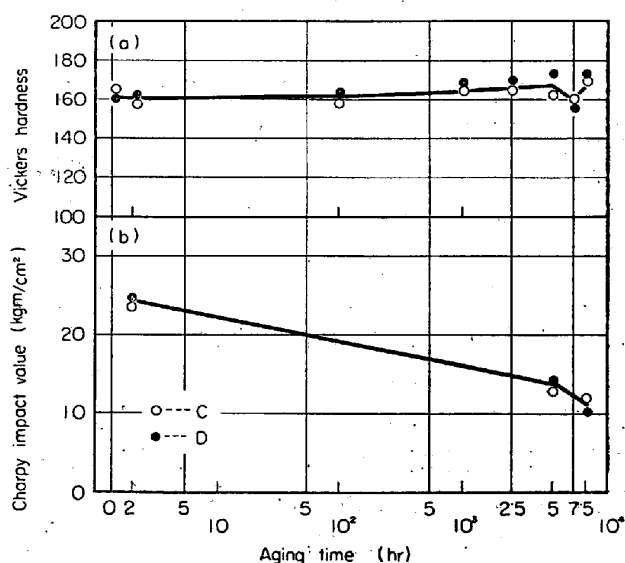


Fig. 5. Changes of hardness and Charpy impact values of type 347 stainless steel after aging at 650°C.

張強さは低下する傾向にある。伸びは各温度とも時効時間による差が認められ、時効時間の長いものは伸びが低下する。

時効材の 650°C におけるクリープ破断試験の結果を Fig. 7 に示した。2 hr 時効材と長時間時効材とを比較すると、長時間時効材は強度低下がみられるが、5000hr と 10000hr 時効材間の差はほとんど認められない。これは長時間時効材でも、先に報告した 304 H 鋼²⁰⁾の強度の高いほうの鋼と同程度のクリープ破断強度を示しているところから、炭化物の分散による強化もかなり寄与していると推察され、しかもその強化は 650°C での長時間時効によつてあまり影響されないものと考えられる。また 2 hr 時効材が比較的短時間側で高い強度を示すのは、炭化物がクリープ中に析出することによつて強度が高められていることを示すものと思われる。

参考のために、U.S. Steel 社のデータ²¹⁾を図中に示した。溶体化後安定化处理を施した 347 鋼 ($\text{Nb/C} \approx 13$) は本実験に用いた 2 hr 時効材よりもわずかに低い強度を示し、 649°C 100000hr 時効材のクリープ破断強度は安定化处理材にくらべ著しい低下を示している。

3.2.3 347 鋼についての考察

347 鋼のクリープ破断材の組織変化については KOCH ら⁹⁾、織田ら¹⁰⁾、三好ら¹²⁾の研究結果が報告されている。また応力をかけない単純時効材については KOCH ら⁹⁾が、析出物の種類を時間的変化でとらえ、 σ 相が炭化物から変化する過程を明らかにしている。しかし、時効過程での炭化物の形態変化については詳しい報告をみない。

347 鋼は同じ安定型の 321 鋼に比較すると、析出炭化物の形態に著しい差がみられ、321 鋼で認められた繊維状、ネット状、デンドライト状および棒状の M_{23}C_6 は認められなかつた。また NbC のほとんどが粒状となつて粒内に析出することも 321 鋼に析出する TiC と異なる点であり、さらに、粒界に析出する炭化物の種類も 321 鋼の M_{23}C_6 に対し 347 鋼は NbC が大部分である点が相違する。347 鋼では σ 相も 321 鋼にくらべかなり早い時間に析出する。10000hr 時効材では σ 相は Photo. 5 (f) で観察されるようになりかなり多量に粒界に沿つて析出する。このように、321 鋼と 347 鋼を比較すると、Nb は比較的安定な炭化物を析出させ、しかも長時間時効処理を施しても炭化物の形状はあまり変化しない。さらに粒界への炭化物 M_{23}C_6 の析出を抑え、いわ

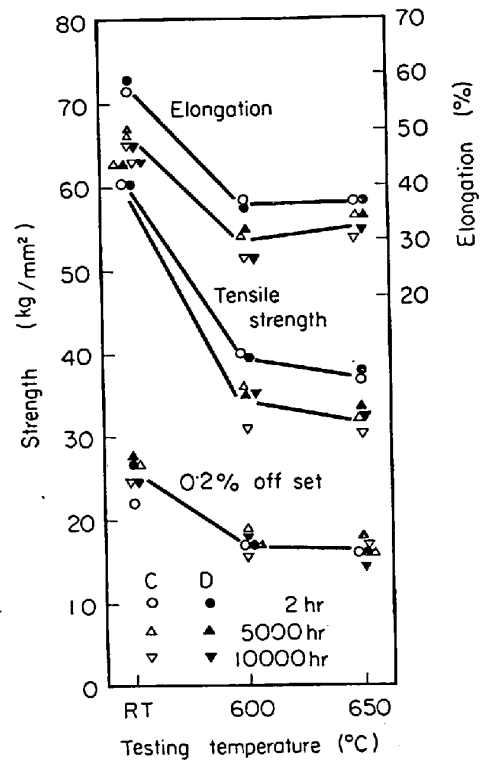


Fig. 6. Tensile properties of type 347 stainless steel after aging at 650°C .

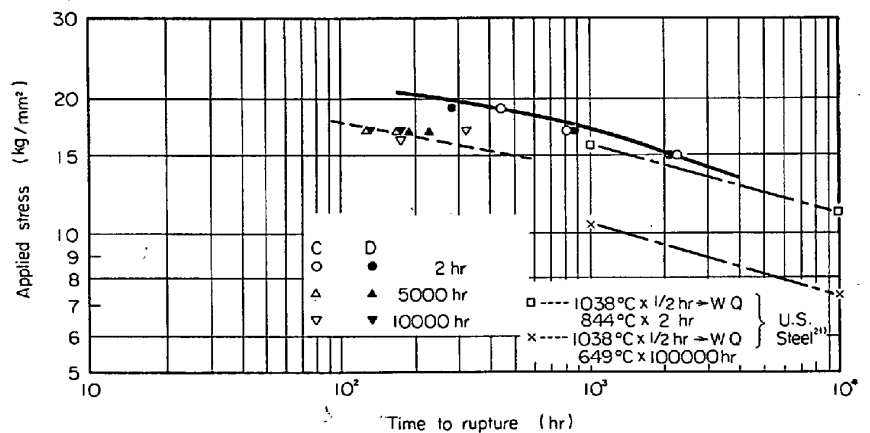


Fig. 7. Creep-rupture curves of type 347 stainless steels after long time aging at 650°C .

ゆる粒界反応型析出を抑制する²⁶⁾。

347 鋼の長時間側でのクリープ破断強度の低下および長時間時効材のクリープ破断強度低下の原因については、三好ら¹²⁾は σ 相でなく 321 鋼と同様 Cr_3C_2 であるとしている。一方織田ら¹⁰⁾は、冷間加工材のクリープ破断強度の低下は試験中に再結晶が起こり、再結晶域では NbC の粗大化が進むためであると述べている。D. W. McDOWELL²⁵⁾は A. A. WILDER²⁷⁾、G. J. GUARNIERI²⁸⁾、および G. V. SMITH²⁹⁾の結果を引用して σ 相によるクリープ破断強度の低下は耐用年数の 5% 以下であると述べている。筆者らは前述のように 321 鋼の長時

間強度の低下は針状 TiC の析出に関係があると推定した。347 鋼についても針状炭化物が強度低下の原因であると推察されるが、そのほかにも重要な要因として炭化物の成長を考えなければならないであろう。すなわち、347 鋼は前節でも述べたように、かなり微細な炭化物を析出するため、比較的短時間では炭化物による析出強化および Nb による固溶強化によつて 321 鋼とくらべ高い強度を保つが、長時間時効により析出が十分進行すると同時に析出炭化物は凝集成長し分散強化にあずかるには粒子間距離が大きくなりすぎて、クリープ中の転位の運動を阻止することができなくなることが考えられる。また固溶強化も析出初期にくらべ長時間時効後は少なくなるものと推察されよう。

4. 結 言

321 鋼および 347 鋼について 650°C で 10000hr まで時効し、組織変化とくに炭化物の形態の分類とその変化の過程、および機械的性質の変化をしらべ、それらの関連性について検討し、つぎのような結果を得た。

(1) 321 鋼の炭化物の 650°C 10000hr 時効による形態変化はつぎのようである。

粒界炭化物について

(固溶) $\rightarrow$ 塊状 M_{23}C_6 + 繊維状 $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow$ 塊状 M_{23}C_6 + 繊維状 M_{23}C_6 + デンドライト状 M_{23}C_6 + ネット状 M_{23}C_6 + 棒状 M_{23}C_6
 $\rightarrow$ 粒状 TiC

粒内炭化物について

(固溶) $\rightarrow$ 粒状 TiC + 微細粒状 $\text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow$ 粒状 TiC + 微細粒状 M_{23}C_6 + 針状 TiC

(未固溶) 粒状 $\text{TiC} \rightarrow$ 粒状 TiC + 微細粒状 TiC

(2) 321 鋼の時効による硬さの変化は 10000hr までの範囲では認められない。 600°C および 650°C での引張強さ、伸び、衝撃値およびクリープ破断強度は長時間時効材で低下する。

(3) 321 鋼の長時間時効材の高温強度の低下は針状の TiC の析出に関連すると考えられる。針状の析出炭化物 TiC は Ti/C の値によつてその析出開始時間が変化するようである。

(4) 347 鋼に析出する炭化物の 650°C 10000hr までの時効による形態変化はつぎのようである。

粒界炭化物について

(固溶) $\rightarrow$ 塊状 $\text{NbC} \rightarrow$ 塊状 NbC + 粒状 $\text{NbC} \cdots \rightarrow$ 粒状 NbC

粒内炭化物について

(固溶) $\rightarrow$ 粒状 $(\text{NbC} + \text{M}_{23}\text{C}_6) \rightarrow$ 粒状 $(\text{NbC} + \text{M}_{23}\text{C}_6)$

+ 塊状 $\text{NbC} \rightarrow$ 粒状 NbC + 塊状 NbC + バラ状 NbC + 針状炭化物

(未固溶) 粒状 $\text{NbC} \rightarrow$ 粒状 NbC + 塊状 $\text{NbC} \rightarrow$ 粒状 NbC + 塊状 NbC + バラ状 $\text{NbC} \rightarrow$ 粒状 NbC

ただし $\cdots \rightarrow$ は推定を意味する。

(5) 347 鋼も長時間時効によつて硬さはほとんど変化しない。 600°C および 650°C での引張強さと伸び、衝撃値およびクリープ破断強度は長時間時効によつて低下する。しかしクリープ破断強度は 5000hr と 10000hr 時効材の間に差は認められなかつた。

(6) 347 鋼に含まれる Nb は炭化物 M_{23}C_6 の析出凝集をおさえ、比較的微細で安定な分散状態にする作用をもつもののようである。長時間時効によつて高温強度が低下する原因の一つは析出する針状炭化物にあると考えるが、そのほかに時効初期の析出強化および固溶強化が長時間時効によつて失なわれることも強度低下をもたらす原因と推察される。

終わりに、本研究において有益な助言を賜りました東京工業大学工学部田中良平教授に謝意を表しますとともに、発表を許可された日本鋼管株式会社技術研究所長酒井重雅氏はじめ関係者各位に深く感謝いたします。

文 献

- 1) E. M. MAHLA and NIELSON: Trans. Amer. Soc. Metals, 43 (1951), p. 290
- 2) A. B. KINZEL: Trans. AIME, 194 (1952), p. 462
- 3) R. A. STICKLER and A. VINCKIER: Trans. Amer. Soc. Metals, 54 (1961), p. 362
- 4) H. J. HARDING and R. W. K. HONEYCOMBE: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 259
- 5) J. A. MAZZA and G. WILLOUGHBY: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 718
- 6) J. A. MAZZA: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 718
- 7) 山本, 太田, 大砂: 学振123委員会研究報告, 7 (1966), p. 32
- 8) W. KOCH, A. SCHRADER, A. KIRSCH and H. ROHDE: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1251
- 9) 織田, 片山, 上原, 小川: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 664
- 10) 織田, 片山, 上原, 小川: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 669
- 11) 三好, 数井: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 581
- 12) 三好, 行俊: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 570
住友金属, 19 (1967), p. 503
- 13) 行俊: 学振123委員会研究報告, 8 (1967), p. 17
鉄と鋼, 54 (1968), p. 584
- 14) 山本, 太田: 鉄と鋼, 51 (1961), p. 2123
- 15) K. BUNGARDT and G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 127

- 16) J. BARFORD and J. MYERS: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 1025
- 17) J. M. SILCOCK: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 409
- 18) F. E. ASBURY and G. WILLOUGHBY: J. Iron Steel Inst., 204 (1966), p. 32
- 19) 耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 208
- 20) 耳野, 長尾: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 710
- 21) United States Steel: Steels for Elevated Temperature Service, 5th Edition (1965), p. 69, p. 71
- 22) K. J. IRVINE, J. D. MURRAY and F. B. PICKERING: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), p. 166
- 23) 耳野, 木下, 篠田, 峯岸: 未発表
- 24) 河部, 中川, 向山: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 48
- 25) D. W. McDOWELL (河部訳): 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2233
- 26) 吉田, 依田, 小池: 金材技研創立十周年記念研究発表会予稿集, (1966), III-8
- 27) A. A. WILDER, E. F. KETTERER, D. B. COLLYER and D. T. BOUGHNER: ASME Paper No 60 Pet-22, Sept. (1960)
- 28) G. J. GUARNIERI, J. MILLER and F. J. VAWTER: Trans. Amer. Soc. Metals, 42 (1950), p. 981
- 29) G. V. SMITH and E. J. DULIS: Amer. Soc. Test. Mat., Spec. Tech. Pub., 128 (1952)
- 30) 耳野, 木下, 峯岸, 篠田: 鉄と鋼, 54 (1968), p. S631

669.146.9-415: 669.686.5-176: 548.738.6: 620.193.01
 メッキ錫の結晶方位と耐食性*

朝 野 秀次郎**・大八木 八 七**

Effect of Tin Crystal Orientation on the Corrosion of Tin Plate

Hidejiro ASANO and Yashichi OYAGI

Synopsis:

For the purpose of improving the corrosion resistance of tin plate, the effect of tin crystal orientation on the corrosion was investigated by electrochemical methods.

The results obtained are as follows:

1. In a 6g/l citric acid solution, the corrosion rate of tin depended on the exposed crystal plane, that is, the rate decreased with orientation of the single crystal plane according to the order; (001) > (011) > (110), (010).
2. When two single crystals of tin with different orientations were made a galvanic cell, the more closely packed plane became a cathode and was protected by the other of more loosely packed crystal.
3. In order to improve the corrosion resistance, it is necessary that the orientations of plated tin crystals should be all alike and they should be those of more closely packed planes.

(Received Aug. 15, 1968)

1. 緒 言

鋼板に Sn をメッキした、いわゆるブリキは、缶詰用の表面処理鋼板として広く使用されている。このブリキが缶詰の内容物として果実など酸性食品用に用いられる場合は、十分な耐食性を有することが要望されている。

ブリキの構造を大別すると、地鉄、Sn-Fe 合金層、Sn 層、酸化物層より構成され、従来おのおのについて耐食性の面から研究されてきた。すなわち、地鉄成分の研究の結果¹⁾²⁾、耐食性を要するさいには、不純物の少ない鋼種や、特定元素の添加鋼などが用いられている。Sn-Fe 合金層が耐食性に与える効果も近年大いに研究され³⁾

A.T.C. 試験法⁴⁾(alloy tin couple test) の開発により、緻密で被覆性のよい合金層が形成されるようになった。また、Sn 層については均一被覆性や、ピンホールの研究⁵⁾が主体になり鉄溶出量試験⁶⁾(iron solution value test) などによつて、良いブリキが製造されるようになった。

しかし、メッキ金属である Sn がどのような構造であるべきか不明な点が多い⁷⁾⁸⁾。今後よりいつそうブリキの耐食性を改善するためには、メッキ Sn 自身の特性を向上する必要がある。

* 昭和43年 8 月15日 受付

** 八幡製鉄(株)技術研究所