大物 19 Cr-9 Ni ステンレス鋳鋼の熱処理

Heat Treatment of the Large 19 Cr 9 Ni Stainless Steel Casting

星

日*

Akira Hoshi

内 容 梗 概

オーステナイト系ステンレス鋼の熱処理は一般に 1,000℃ 以上の高温から水冷する。 しかし複雑な形状をした大物鋳鋼品, たとえばフランシスランナのようなものでは実際上このような熱処理はできない。

19 Cr-9 Ni ステンレス鋼の耐食性をそこなう原因は Cr の炭化物が析出し、地の有効 Cr 濃度を低下させることにある。この点を改善するため Nb あるいは Ti など Cr よりも C との親和力の強い元素を添加する、いわゆる安定化形のステンレス鋼が製造されている。

ここでは Ti を添加した 19 Cr-9 Ni ステンレス鋳鋼の熱処理について種々実験を行なった。その結果次のことが明らかになった。

- (1) 950℃ に加熱保持後850℃ まで徐冷し、以下空冷の処理を行なえば十分な耐食性を与えることができる。
- (2) 溶接後の応力除去焼ナマシを 650℃ で行なう場合はその加熱保持時間を 5 時間以下とすべきである。これ以上時間を延ばせば粒間腐食を起こす。
- (3) 耐食性の点からだけ考えれば応力除去焼ナマシは850℃で行なったほうがよい。

1. 緒 言

Cr-Ni 系オーステナイトステンレス鋼の熱処理は一般に 1,000℃以上の高温から水冷される。しかし大形で複雑な形をした鋳鋼品では、変形あるいはき裂などの点で実際上水冷することは不可能である。ASTM に規定されている CF-8 19Cr-9Ni 鋳鋼は、その熱処理について十分な耐食性が得られるよう、製造者と注文者との協議のうえ適当な熱処理を施すこととされているが、具体的な方法は全く示されていない。

耐食性をそこなう原因としてはCrがCと結合し、そのため地の有効Cr濃度が局部的に減少することにあるとされている。これを防止するためCとの親和力がCrより大きなNbあるいはTiなどの元素を添加し、Cを固定することが行なわれており、溶接される鋼板にはきわめて有効に使われている。

ここでは 19Cr-9Ni ステンレス鋼にTi を添加し、Cの固定を試みた。Ti を鋳鋼品に添加すると結晶粒を微細化し、0.1% 以下のC含有量の場合Ti の含有量を 0.5%以下にすれば機械的性質においても耐食性においても最もよい組み合わせであり、また、Ti の添加は切削性を向上させる $^{(1)}$ 。Ti 入りステンレス鋼は従来 1,050% から水焼入れしていたが、最近ではこれが $925\sim980\%$ に変わってきた。これは高温において地に固溶した TiC がこの温度範囲で優先的に析出するため粒間腐食に対する抵抗を高めるからである $^{(2)}$ 。

含 Ti 19Cr-9Ni 鋼の熱処理において,最も多く用いられている温度は 925~980° $\mathbb{C}^{(3)^{-(5)}}$ といわれている。耐食性を増す TiC は 850~900° $\mathbb{C}^{(6)}$ あるいは 890~950° \mathbb{C} で最も多く析出し,Cr の炭化物は 900° \mathbb{C} に 1~2時間保持すれば大部分地に固溶する。

著者はこれらの研究結果を参考にし、大物含 Ti 19Cr-9Ni ステンレス鋳鋼の熱処理方法を見いだすため実験を行なった。以下その結果を報告する。

2. 供 試 材

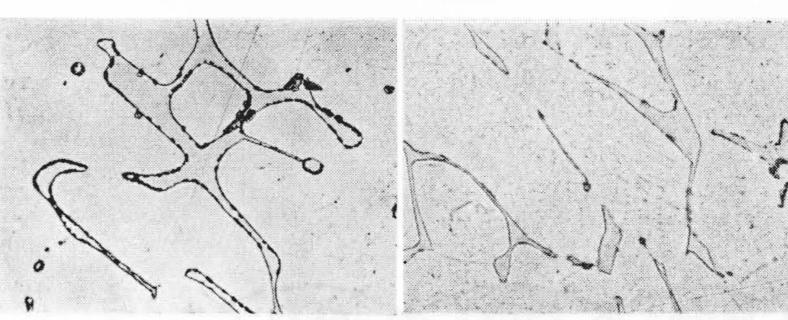
供試材は塩基性エルー式電弧炉で溶解し、乾燥砂型に鋳込んだ。 第1表に供試材の化学成分を示す。鋳造された供試材に第2表に示す熱処理を施し実験に供した。各熱処理後の供試材の顕微鏡組織を 第1図に示す。

第1表 供試材の化学成分(%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti
0.07	0.83	1.00	0.002	0.008	9.73	18.90	0.35

第2表 供試材の熱処理

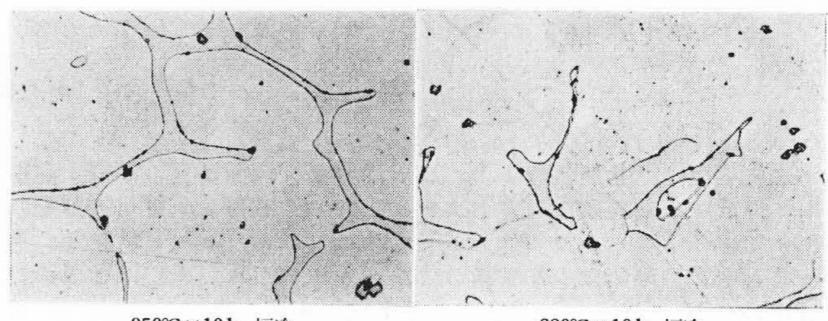
武 #	熱	処	理
1	950℃×10 h 2	2冷	
2	950℃×10 h ½	戸冷 850℃まで	,以下空冷
3	950°C×10 h ₺	戸冷	
4	880℃×10 h ≴	戸冷	



950℃×10h 空冷

第1図

850℃×10 h 保持後 850℃まで炉冷 以下空冷



950℃×10h 炉冷 (10%しゅう酸で1 A/cm² 30秒電解腐食)

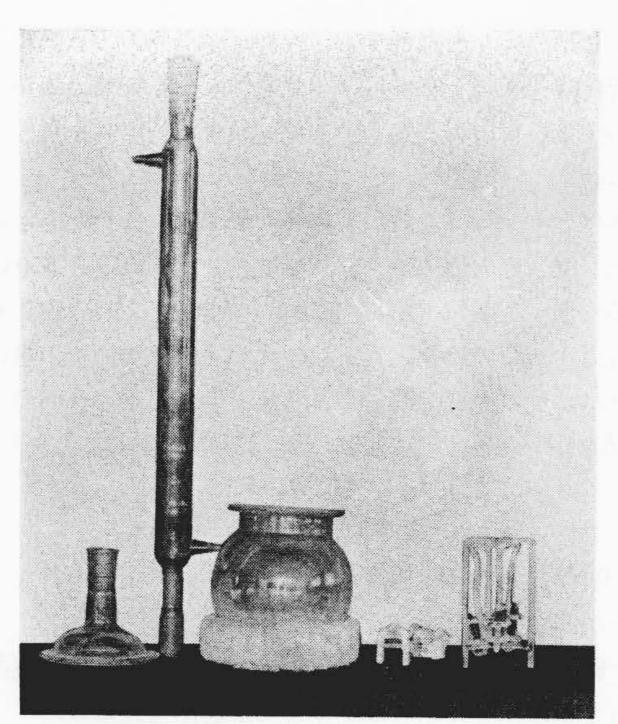
3. 沸騰硝酸腐食試験

供試材の顕微鏡組織 (×400)

耐食性を調べる方法には種々あるが、ここでは ASTM A262-55T に準拠し、65%の沸騰硝酸による腐食減量を調べた。

各熱処理済みの材料より 5 mm×12 mm×40 mm の試料を機械加工で削り出した。その表面を #1 エメリペーパーで仕上げた後, アセトンで脱脂し試験に供した。実験は 1,000 ml のフラスコに 65% の

^{*} 日立製作所勝田工場



第2図 実験に用いた装置

第3表 沸騰 硝酸 試験 結果 (in/Month)

試#	1	2	3	4	5	5回の総平均
1	0.000464	0.000403	0.000727	0.000768	0.000947	0.000672
2	0.000492	0.000448	0.000273	0.000510	0.000662	0.000476
3	0.000484	0.000426	0.000717	0.000842	0.000967	0.000690
4	0.00.530	0.000737	0.00155	0.00181	0.00215	0.00136

硝酸を 1,000 ml 入れ,各 3 個の試料をガラス製フックでつるして浸漬し、冷却器をつけヒータで 48 時間 5 回の沸騰腐食試験を行なった。

各回ごとに腐食液を新しいものと取り替え, 試料の減量を化学てんびんで計量し次の計算式に従って腐食速度を求めた。

$$R = \frac{K \times W}{A \times S \times T}$$

ここで R: 腐食速度 (in/Month)

K: 283 (常数, 試料の表面積を cm² で表わしたとき はこの値とする)

W: 減量 (g)

A: 試料の表面積 (cm²)

S: 試料の密度, ここでは7.9をとる。(g/cm³)

T: 試験時間(h)

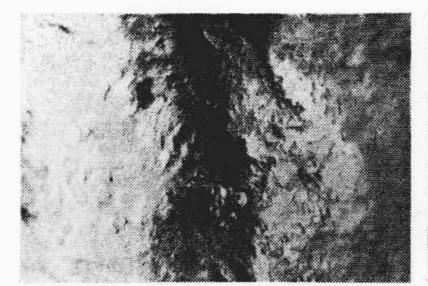
実験に用いた装置を第2図に、実験結果を第3表に示す。

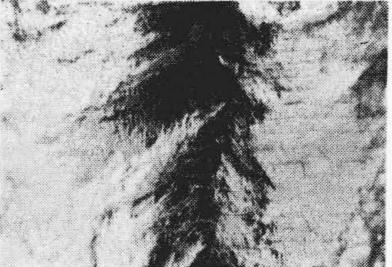
4. 沸騰硫酸-硫酸銅粒間腐食試験

粒間腐食試験は ASTM A 393-55 T に準拠して行なった。各熱処理済みの材料から機械加工により $5 \, \text{mm} \times 12 \, \text{mm} \times 80 \, \text{mm}$ の試料を削り出し、その表面を $\$1 \, \text{エメリペーパで仕上げた後アセトンで脱脂し試験に供した。}$

実験は 1,000 ml のフラスコに硫酸-硫酸銅試験液を 1,000 ml 入れ,各 3 個の試料をガラス製フックにつるして浸漬し,冷却器をつけヒータで 72 時間連続沸騰後試験片を取り出し,3R で 90 度曲げ腐食試験を行ない 10 倍の拡大鏡を用い,腐食を行なわない試験片の曲げ面と比較した。腐食液は 100 g の $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ に 700 ml の H_2O と 100 ml の H_2SO_4 を加え,さらに蒸留水を加えて 1,000 ml としたものである。実験装置は第 2 図に示すものを使用した。

第3図にアズ・キャスト(As Cast)の試料についての曲げ面を示す。腐食処理をした試験片の曲げ面には粒間腐食によりき裂が多数認められる。





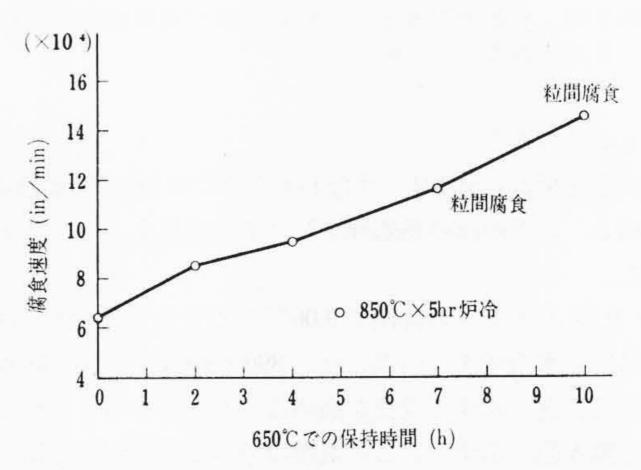
腐食処理をしたもの

腐食処理せず

第3図 アズ・キャスト(As Cast) 試料の粒間腐食試験結果

第4表 試料の熱処理条件

計 #	熱	処	理
A	650℃×	2 h 炉	冷
В	650°C ×	4 h 炉	冷
C	650℃×	(7 h 炉	冷
D	650℃×	(10h 炉	冷
E	850°C ×	5h 炉	冷



第4図 650℃の焼ナマシ時間と5周期の腐食速度

5. 後熱条件と耐食性

溶接後応力除去焼ナマシを必要とする場合,その焼ナマシ条件が耐食性に及ぼす影響について調べた。供試材は950℃に10時間保持後850℃まで徐冷し以下炉冷の熱処理をした後,それぞれ第4表に示す熱処理を施した。

各熱処理後,前の実験と全く同一要領で沸騰硝酸試験および粒間 腐食試験を行なった。その結果を第4図に示す。

6. 結果の検討

沸騰硝酸試験には試験の要領のみが記載されており、腐食速度が 規定されていないのが特徴である。評価試験として容認される腐食 速度の限界は多くの実験結果から割り出されたもので、その一例を 第5表⁽⁷⁾に示す。

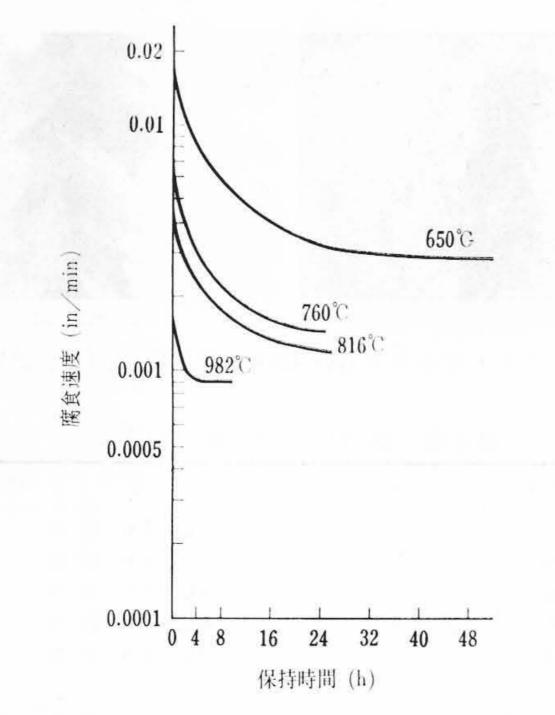
この表からわかるように普通約 0.002 in/Month を境とし、これ以下ならば満足なものと考えられている。沸騰硝酸腐食試験ではいずれの熱処理を施したものでも満足すべき耐食性を示している。各回の腐食速度の変化は比較的小さい。これは熱処理が適切であること

第5表 沸騰硝酸試験において満足と考えられる腐食限界

報 告 者	容認される腐食速度*(in/Month		
Brown, Delong and Myeres	0.0025		
Buck, Heger, Phillips and Queneau	0.0020		
Kiefer and Sheriden	0.0020 (316形,317形,318形) 0.0015 (302形,304形,347形)		
Binder and Brown	0.0020		
Du Pont 社	0.0015 (304形,316形,317形) 0.0020 (347形鋭敏化処理材) 0.0025 (鋳鋼)		

* 5周期の平均値

H



第5図 熱処理温度とその保持時間が沸騰硝酸試験に 及ぼす影響 (5周期の平均値)

を示すものである(8)。

この実験結果から試 # 2, すなわち 950℃ に 10 時間加熱後 850℃ まで徐冷し, 以下炉冷の熱処理をしたものが最もよいことが明らかとなった。

19 Cr-9 Ni ステンレス鋳鋼で 0.06% の C を含むものを 1,000℃ 以上の高温から水冷できない場合は、890~980℃ に 24~48 時間加熱すれば粒間腐食に対する抵抗を高めることができるとされている。その例を第 5 図に示す (9)。この処理の意味は粒界に析出している Cr の炭化物が 850℃ 以上の高温で長時間加熱されれば時間とともにその形状が薄片状から次第に分離凝集して球状化し、耐食性をそこなわないような形になるとともに、Cr が再拡散してその分布が均一になることによるものである (10)(11)。

鋳鋼品はその製造過程において塑性加工を全く受けない。そのため結晶粒がきわめて粗大となる。特にオーステナイト系鋳鋼では熱

処理により結晶粒を微細化をすることができない。結晶粒が粗大化すると溶接時にき裂を発生しやすくなり、また粒界の面積が小さくなるため少量の析出物によっても粒間腐食に対する抵抗性を著しく阻害する。

オーステナイト鋼は一般に溶接後の焼ナマシは行なわないが、これを行なう場合応力除去焼ナマシ温度として650℃と850℃とどちらを取るべきかが問題である。650℃に加熱するとCr炭化物が結晶粒界に析出するため粒間腐食を起こす。Cr炭化物の析出量は加熱温度が決まればその保持時間によって決まってくる。今回の実験では650℃に加熱する場合は5時間以下とすべきであることがわかった。

7. 結 言

19 Cr-9 Ni ステンレス鋳鋼の熱処理について実験を行なった結果 次のことが明らかとなった。

- (1) 950℃に10時間加熱後850℃まで徐冷し、以下空冷の熱処理を行なえば十分な耐食性を与えることができる。
- (2) 溶接後, 応力徐去焼ナマシを 650℃ で行なう場合はその保持時間を 5 時間以下にすべきである。これ以上時間をかけると母材に粒間腐食を生ずる。
- (3) 耐食性の点だけから考えれば応力除去温度は850℃がよい。

参考文献

- (1) Comstock, Urban and Cohen: Titanium in Steel, Pitman Publish Co. N. Y., p. 112 (1949)
- (2) 日刊工業新聞社: ステンレス鋼便覧 p. 340 (1959)
- (3) F. J. Phillips: Trans. A. S. M., Vol. 139, p. 891 (1947)
- (4) S. J. Rosenberg: Trans. A. S. M., Vol. 141, p. 1261 (1949)
- (5) T. U. Simpkinson: Trans. A. S. M., Vol. 149, p. 721 (1957)
- (6) ステンレス鋼便覧 p.639
- (7) ステンレス鋼便覧 p.896
- (8) H. A. Pray: The Corrosion Handbook, p. 1016~1022
- (9) E. A. Schoefer: Metals Handbook, p. 549 (1948)
- (10) ステンレス鋼便覧: p. 108
- (11) 日本溶接協会: 化学プラント用金属材料の腐食と強度に関する研究 p. 74~89 (昭 35)



特 許 の 紹 介



特許 第406148号

下 里 与

水分解ガス再結合装置を備えた沸騰水型原子炉圧力容器

沸騰水型原子炉のごとく,炉心で蒸気発生の行なわれる炉においては,冷却および減速材として炉心を循環する水が,炉心で中性子照射を受けて水素ガスと酸素ガスに分解される。

この分解ガスは、お互いに非常に化合しやすい性質を有すると共に、機器の腐蝕に関係する。すなわちこの分解ガスは、ある状態では爆鳴気となって強烈な化合を行なうものであり、これが激しいと関係機器を破損するようなことも考えられ、また、機器の腐蝕を著しくするものであり、その安全を確実ならしめておかねばならない核反応に関係する機器においては、この分解ガスの処理は一つの重要な問題となる。

本発明は、分解ガスを最短経路で再結合することによって、機器におよぼす分解ガスの影響を最小限におさえ、かつ、再結合反応時に発生する熱を蒸気を作るために利用できるものを提案するもので、圧力容器1中において、気水を分離して系統に送る蒸気の乾き度を上げるスクラバー4あるいはそれに近い蒸気経路に、白金、バナジウムなどの分解ガス再結合触媒5を流通蒸気に接触するよう設けたものである。

本発明によれば、簡単な構成によって容易に前記目的を達成する ことができる。 (郷古)

