

技術報告

UDC 669.141.25 : 669.15'24'26-194 : 539.434

25Cr-20Ni 鋳鋼のクリープ破断強度に及ぼす 添加元素の影響*

福 井 寛**・佐々木 良 一***

幡 谷 文 男***・高 橋 慎太郎**

Effect of Alloying Elements on Creep Rupture Strength of 25Cr-20Ni Casting Steel

Yutaka FUKUI, Ryoichi SASAKI, Fumio HATAYA, and Shintaro TAKAHASHI

Synopsis:

Centrifugally casting steel HK40 (0.4C-25Cr-20Ni) is used for reformer tube in the steam reforming process or cracking tube in the equipment which produces ethylene. A study has been made of the effects of constituent elements such as C, Cr, Ni and adding elements such as Ti, Nb, Mo on the creep rupture strength of HK40.

The results obtained are summarized as follows:

1. C, Cr and Ni are effective to improve the creep rupture strength, where Si is slightly effective and Mn is ineffective. With increasing Ni content, the slope of the rupture time-stress curve becomes gently and long time creep rupture strength increases.
2. By adding Ti, Mo, V and Nb, known as carbide former, the creep rupture strength is still improved at high temperature of 982°C. Mischmetal is effective and N is ineffective.

1. 緒 言

エチレン製造およびアンモニア製造などの化学プラント用高温材料として HK40 (0.4C-25Cr-20Ni) 遠心鋳造管が多量に使用されている。収率向上を目的とし、装置の使用が過酷化するにともない使用材料も 900°C 以上の高温強度が要求されるようになってきた。本系統の高 Cr 高 Ni 合金の強度改善研究が各方面で行なわれている。HK40 のクリープ破断強度に及ぼす合金元素の影響については基本構成元素の C の影響について井上¹⁾、吉田²⁾、AVERY³⁾、らの研究があるがその他の元素の影響については公表されたデータは少ない。また、添加元素の影響については Nb, Mo, W に関する研究⁴⁾⁵⁾が 2, 3 あるがいずれも約 1.0% 以上と比較的多量添加である。そこで本報ではまず HK40 の構成元素である C, Si, Mn, Ni, Cr, N の影響について調べた。また Ti, ミッシュメタル, Mo, V, N, B などの微量添加がクリ

ープ破断強度に及ぼす影響を及ぼすかについても検討することとした。

2. 試料および実験方法

試料として HK40 をベースに高周波炉を用い C, Si, Mn, Cr の基本構成元素を調べたもの 14 チャージ、さらにミッシュメタル, Mo, W, Co, Nb, V, B の添加元素の影響を調べたもの 20 チャージ、合計 34 チャージを溶製した。それらの化学成分を Table 1 に示す。鋳込み温度は 1525°C を目標とした。金型は肉厚 60 mm で塗型厚さ約 1.0 mm、金型予熱温度は 250~320°C とした。金型の周囲をレンガでかこみその中に注湯し、厚さ方向に一方向凝固を行わせるため鋳込後発熱剤をふりかけた。試料は肉厚 20~25 mm、幅、100 mm、長さ 185~225 mm の板状で鋳込後 2~3 min で金型より取り出し空冷後試験片を採取し、クリープ破断試験および顕微鏡組織観察を行なった。Photo. 1 に試験片横断面のマ

* 昭和 47 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 4 月 7 日受付 (Received Apr. 7, 1977)

** (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)

*** (株)日立製作所日立研究所 工博 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.)

クロ組織を示し、この中心部より横方向に試験片を採取した。クリープ破断試験は直径 6 mm、標点間距離の

30 mm 試験片を用い、982°C にて試験した。組織観察の腐食液にはグリセリンを加えた王水を用いた。

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

steel No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Others
1	0.31	1.11	2.35	19.85	24.40	
2	0.38	1.14	2.55	19.25	24.40	
3	0.40	1.03	0.93	19.10	23.25	
4	0.51	1.18	2.59	19.80	24.05	
5	0.61	1.08	0.81	18.75	21.35	
6	0.38	0.47	0.42	19.15	24.00	
7	0.35	0.61	1.59	19.29	22.80	
8	0.36	2.22	0.52	19.50	23.00	
9	0.36	2.23	1.71	18.55	25.50	
10	0.36	1.03	0.87	33.20	17.10	
11	0.40	1.04	1.11	37.50	15.20	
12	0.40	0.94	0.92	13.60	23.00	
13	0.37	1.04	1.03	33.40	25.28	
14	0.36	1.04	1.02	43.20	22.30	
15	0.40	1.18	2.57	19.45	24.20	M.*, (0.15)
16	0.40	1.16	2.22	19.85	24.05	" , (0.35)
17	0.38	1.04	1.00	18.72	22.80	Ti, 0.21
18	0.38	1.05	1.03	19.08	22.80	" , 0.24
19	0.40	0.98	1.00	18.40	22.80	Ti, 0.07, M.*(0.1)
20	0.40	1.17	2.34	19.80	23.60	Mo, 0.37
21	0.40	1.20	2.29	19.70	23.40	" 0.61
22	0.40	1.22	2.40	19.88	24.30	V, 0.29
23	0.41	1.22	1.86	19.70	24.30	" 0.10
24	0.38	1.11	2.32	19.88	23.10	Nb, 0.22
25	0.40	1.23	2.27	19.50	23.40	" 0.45
26	0.38	0.95	0.70	18.05	22.65	N, 0.157
27	0.39	0.84	1.00	23.85	21.48	W, 1.02
28	0.34	0.46	0.44	36.00	21.65	Mo, 2.8, Co, 18.2
29	0.39	1.06	0.92	45.22	21.80	W, 4.68
30	0.37	1.65	0.64	33.40	20.70	Co, 15.8, W, 5.5
31	0.41	1.23	2.30	19.70	23.80	B, 0.0022
32	0.41	1.23	2.60	20.40	24.10	" 0.0032
33	0.39	1.04	0.76	19.05	21.15	" 0.0046
34	0.38	1.09	0.79	18.95	21.15	" 0.0072

* : Mischmetal

() : Added percent

3. 実験結果

3.1 クリープ破断強度

Fig. 1 に C 量とクリープ破断強度との関係を示す。100 h 強度では 0.4% で最低値を示すが 1000 h 強度では C 量の増加とともにクリープ破断強度が向上し 0.6% 以上でもまだ向上の傾向を示す。1000 h 強度は H. S. AVERY³⁾ の実験結果と同じ傾向を示す。代表的な C 量を選びその応力-破断時間線図 (以下 σ - t 線と称す) も同時に示す。C が低い場合は σ - t 線の傾きが大きく、

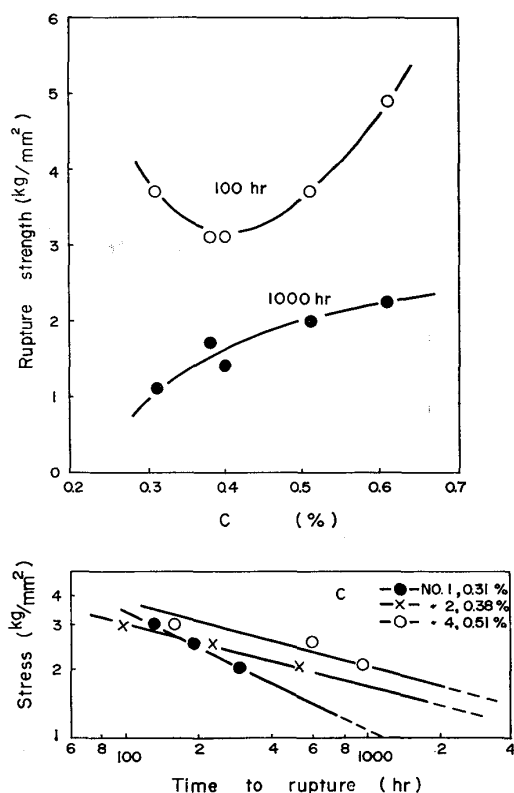


Fig. 1. Effect of C on creep rupture strength at 982°C.

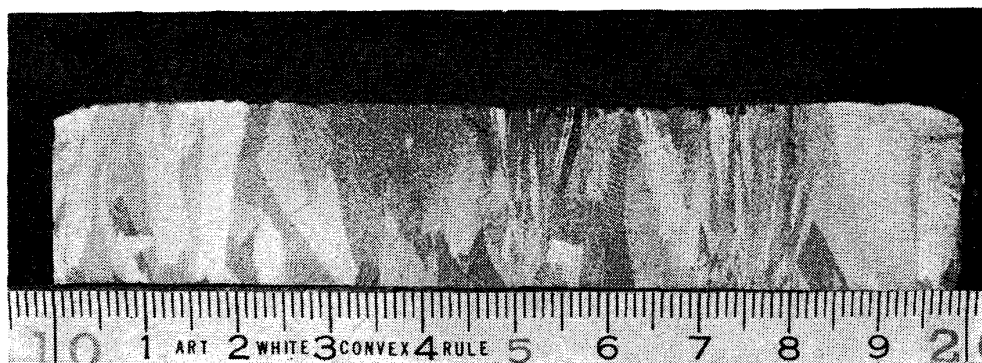


Photo. 1. Macrostructure at cross-section of cast specimen (No. 2).

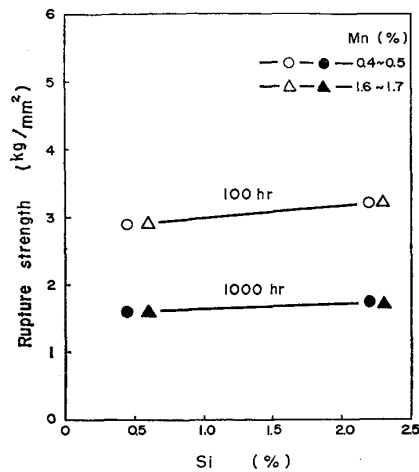


Fig. 2. Effect of Si, Mn on creep rupture strength at 982°C.

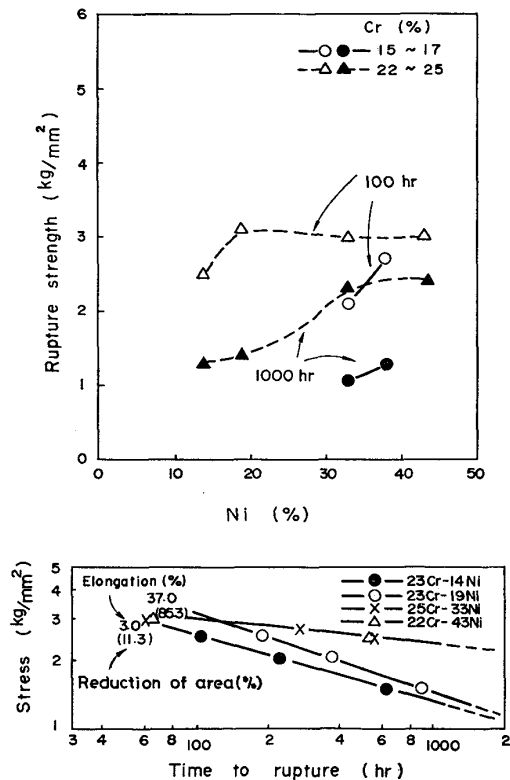


Fig. 3. Effect of Ni, Cr on creep rupture strength at 982°C.

100 h のような短時間側では高い Cr 量より強度が大きくなるが長時間側では低下する。従つて 100 h 強度において 0.4% が最低値を示したのは、このためであろう。

Fig. 2 に Si および Mn の影響について示す。Mn は 0.4~1.7% の範囲ではクリープ破断強度には影響を及ぼさず、Si はわずかに強度を向上させる。

Fig. 3 は Ni および Cr 量とクリープ破断強度との関係を示す。Cr 量が 15~17% と低い場合は Ni 量が 30~40% の範囲で Ni 量の高い方が強度は高いが Cr 量

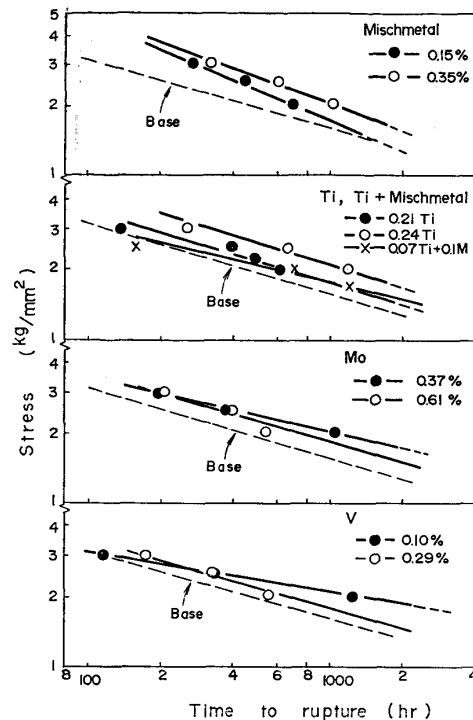


Fig. 4. Effect of Mischmetal, Ti, Ti + Mischmetal, Mo, V on creep rupture strength at 982°C.

が 22~25% と多くなると 100 h 強度は 20%Ni で飽和に達し、1000 h 強度は Ni が約 35% で飽和に達する。Cr を 22~25% と一定にした場合の Ni 量とクリープ破断強度すなわち σ - t 線の関係を同時に示す。Ni 量が 33% 以上になると σ - t 線の傾きが著しくゆるやかになり長時間側の強度が向上する。しかも 22Cr-43Ni では破断伸び絞りが著しく大きく応力 3 kg/mm², 65 h 破断では伸び 37%, 絞り 85.3% を示す。また、25Cr-33Ni は伸びは小さいが、絞りが 11.3% と大きい。ほかのすべてが伸び、絞りとも 6~7% 以下であるのにくらべ、著しく高温延性が大きい。なお、伸び絞りは特に記入ない場合はすべて 6~7% 以下である。Cr 量が 15~17% では Ni を 33~38% と多くしても伸び、絞りの向上はみられなかった。また Cr 量が低いとクリープ破断強度も低い。

Fig. 4 に 25Cr-20Ni をベースにミッシュメタル、Ti、Ti+ミッシュメタル、Mo および V 添加材のクリープ破断強度を示す。点線で示したベース合金 25Cr-20Ni の σ - t 線図は Fig. 1 の 0.4C の σ - t 線図である。ミッシュメタルを添加したものは 100 h 強度が著しく大きい、1000 h 強度は 0.15% 添加ではほとんど改善されず 0.35% 以上で効果を示す。Ti は 0.24% 添加でその効果が大きい。Ti とミッシュメタルを複合添合したものは Ti およびミッシュメタルが微量にもかかわらず

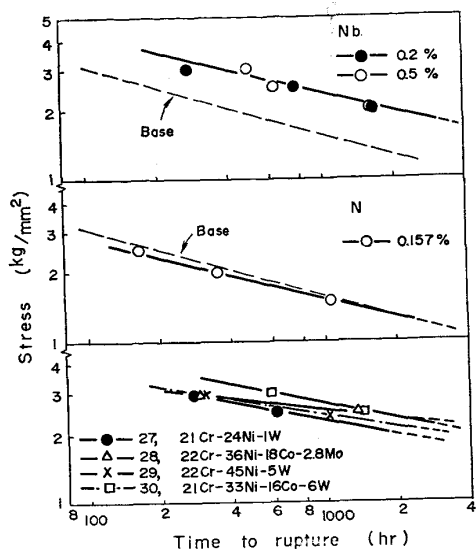


Fig. 5. Effect of Nb, N, W, Co+W on creep rupture strength at 982°C.

Ti(0.21%) あるいはミッシュメタル(0.15%) を単独添加したものと同程度の 1000 h 強度を示す。Mo もクリープ破断強度を向上させるが、多くすると強度低下の傾向がみられるので 0.3~0.4% が適当と思われる。また V も 0.1% 程度の添加でクリープ破断強度向上に効果があるが、0.29% になると σ - t 線の傾きが大きくなる。Fig. 5 には Nb, N を単独添加し、あるいは W, Co, Mo を多く含んだ合金のクリープ破断強度を示す。Nb の効果は大きく 0.2% 程度で著しいクリープ破断強度の向上をみる。しかし、多くしても効果はない。N はクリープ破断強度向上には効果はない。一方、Fig. 5 (最下段) において Ni を多くし、W, Co, Mo を 1% 以上と多量に含んだ合金は Fig. 4 および Fig. 5 に示した Ti, Mo, Nb などの微量添加材よりも強度は大きい。Fig. 6 には B の添加の影響を示す。B は 0.002% とわずかでクリープ破断強度を向上させるが 0.007% まで多くしても効果はそれほど変わらない。

3.2 顕微鏡組織

Photo. 2 に C 量および Ni 量を変化させたものの鑄造のままの顕微鏡組織を示す。また Photo. 3 にはミッシュメタル, Ti, Mo, N 添加材の鑄造のままの顕微鏡組織を示す。まず Photo. 2 の C の影響についてみると、C, 0.31% のものは共晶炭化物が球状化しており、400 倍の写真から判るように、その周囲には綿くず状の炭化物 (cotton-like carbide) が析出している。また同じ写真から粒界炭化物は太く連続していることが観察される。C が 0.38%, 0.51% と多くなると共晶炭化物周囲に綿くず状の炭化物の析出がみられずまた粒界

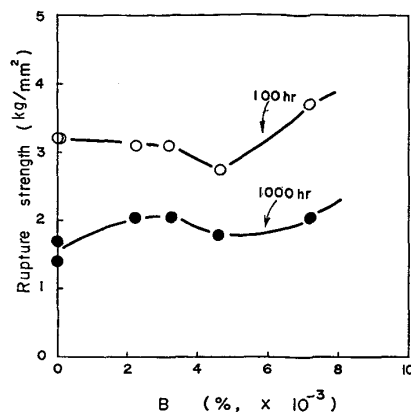


Fig. 6. Effect of B on creep rupture strength at 982°C.

炭化物が細くなる。一方、Ni 量の影響についてみると、Ni 量が多くなるにつれて共晶炭化物が大きく多量に晶出するとともに、Ni 量が少ないものは結晶粒界が明確に認められるが Ni が多くなると粒界は認めにくくなる。つぎに Photo. 3 をみると、ミッシュメタルあるいは Ti 添加材では共晶炭化物が少なくまた結晶粒界が非常に細くなる。また Mo 0.37% 添加材は共晶炭化物が多い。窒素を 0.157% 添加したものは粒界、粒内に層状の析出物がみられる。

Photo. 4 にクリープ破断試験後の顕微鏡組織を示す。C が 0.31% と低い場合は共晶炭化物の周辺あるいはセル境界に二次炭化物が密集している。また結晶粒界炭化物は連続している。一方、C が 0.51% と多くなると共晶炭化物が大きく、二次炭化物の共晶炭化物周辺への密集度合いが少なくなり、粒内に分散された様子を呈する。Ni 量の影響についてみると、Ni 量が 14% と低い場合は C の低い No. 1 の組織と似ており共晶炭化物の周辺に二次炭化物が密集して析出する。Ni が 43% と多くなると C 0.51% の No. 4 組織と似ており、共晶炭化物が大きくまた多くなるとともに二次炭化物の粒内分散が顕著になる。No. 1 あるいは No. 12 の様な組織を示す場合はクリープ破断強度が低く、 σ - t 線の傾きが急であり、また破断時の伸び、絞り小さいのに対し、No. 4 あるいは No. 14 の様な組織を示す場合はクリープ破断強度も大きく、伸び、絞りも改善される。

4. 結果の検討

4.1 基本構成元素, C, Si, Mn, Cr および Ni の影響

Fig. 1 で示したように C は多い方がクリープ破断強度を向上し、0.61% でもなお強度向上の傾向がある。

H. S. AVERY の結果³⁾でも 0.5% まではクリープ破断

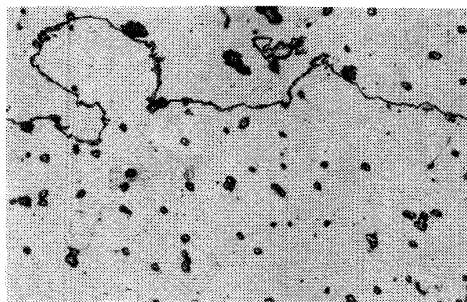
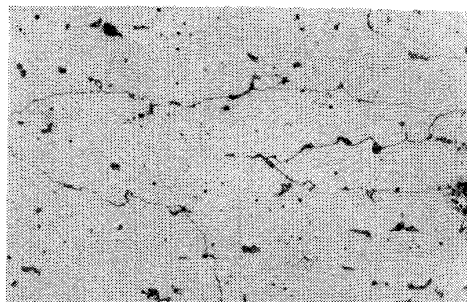
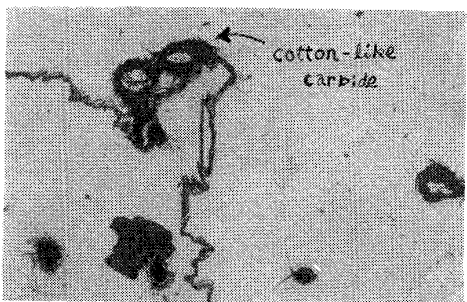
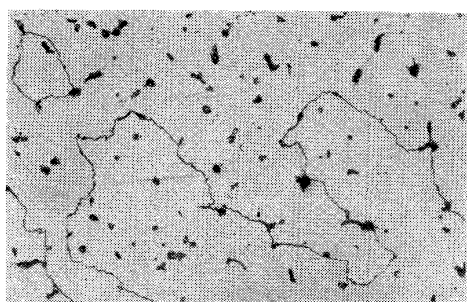
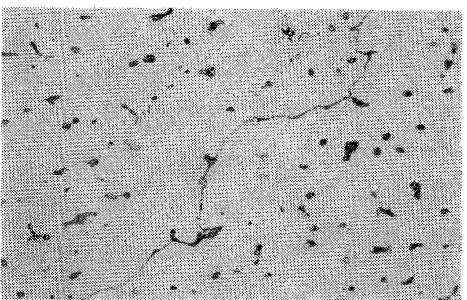
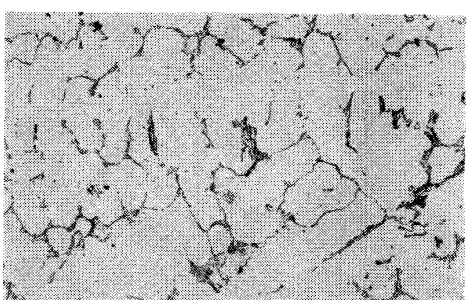
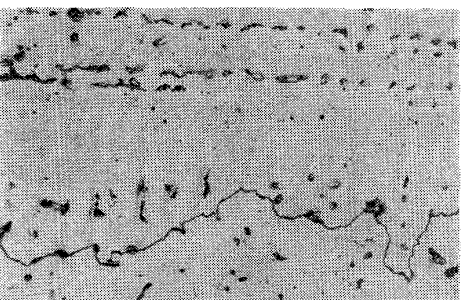
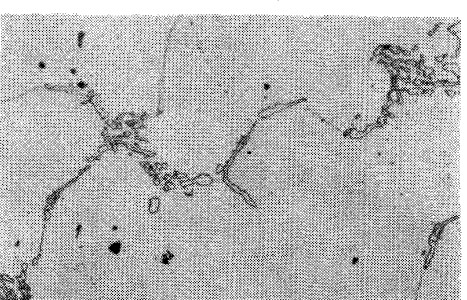
No. 1, C, 0.31% ($\times 100$)No. 12, 23Cr-14Ni ($\times 100$)No. 1, C, 0.31% ($\times 400$)No. 3, 23Cr-19Ni ($\times 100$)No. 2, C, 0.38% ($\times 100$)No. 14, 22Cr-43Ni ($\times 100$)No. 4, C, 0.51% ($\times 100$)No. 14, 22Cr-43Ni ($\times 100$) ($\times 5/6$)

Photo. 2. Microstructure before creep rupture test.

向上の傾向にある。井上, 土屋¹⁾の実験では 0.47% までは有効であるが, C が 0.75% になると 982°C, 1000 h 以上でクリープ破断強度が低下する。Mn は, 本実験の範囲内ではクリープ破断強度に影響しないようである。Si はわずかに効果がある。Cr は本来は耐酸化, 耐高温腐食性向上のために添加されるものであるが, Fig. 3 で示すように, クリープ破断強度を向上させる。しかし Cr が多くなると σ 相および炭化物の析出による脆化が起こるので実用上は 25% が適当であろう。

Ni は Cr と同様クリープ破断強度を向上させる。Photo. 4 で述べたように, Ni が多くなると共晶炭化物の凝集状態や形状が変化し, また共晶炭化物が大きくなり, しかも多くなることから基地の C が少なくなる。そのため二次炭化物の析出が遅れ長時間側のクリープ破断強度が改善されるものと思われる。なお, このほかに Ni の固溶による基地の強化も要因として考えられる。

4.2 その他の添加元素の影響

Ti, Mo, V および Nb などの炭化物形成元素は微量

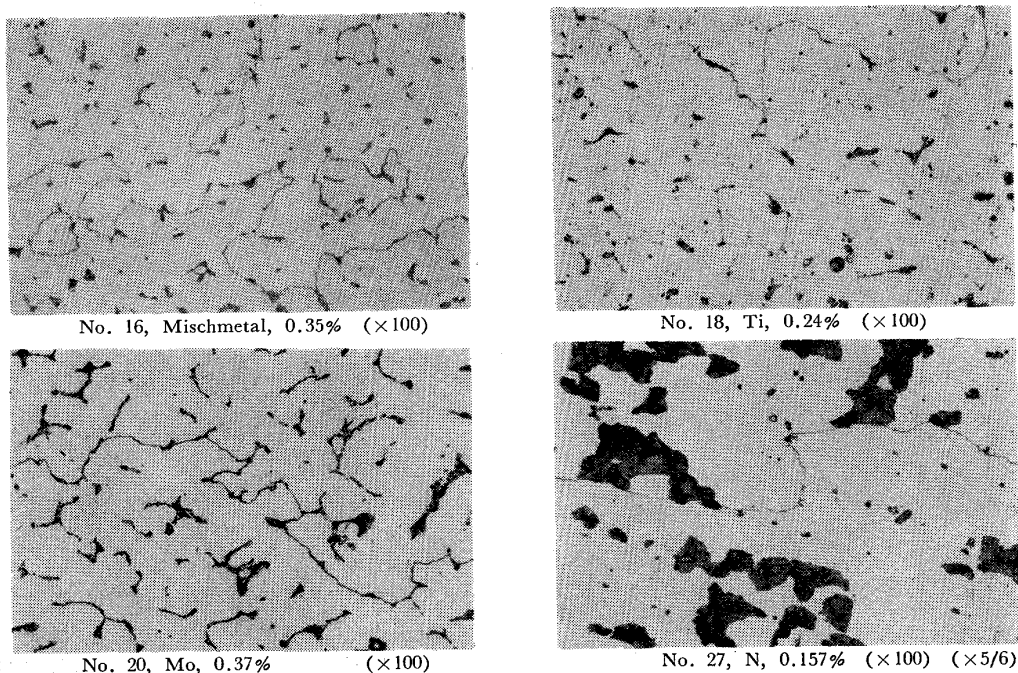


Photo. 3. Microstructure before creep rupture test.

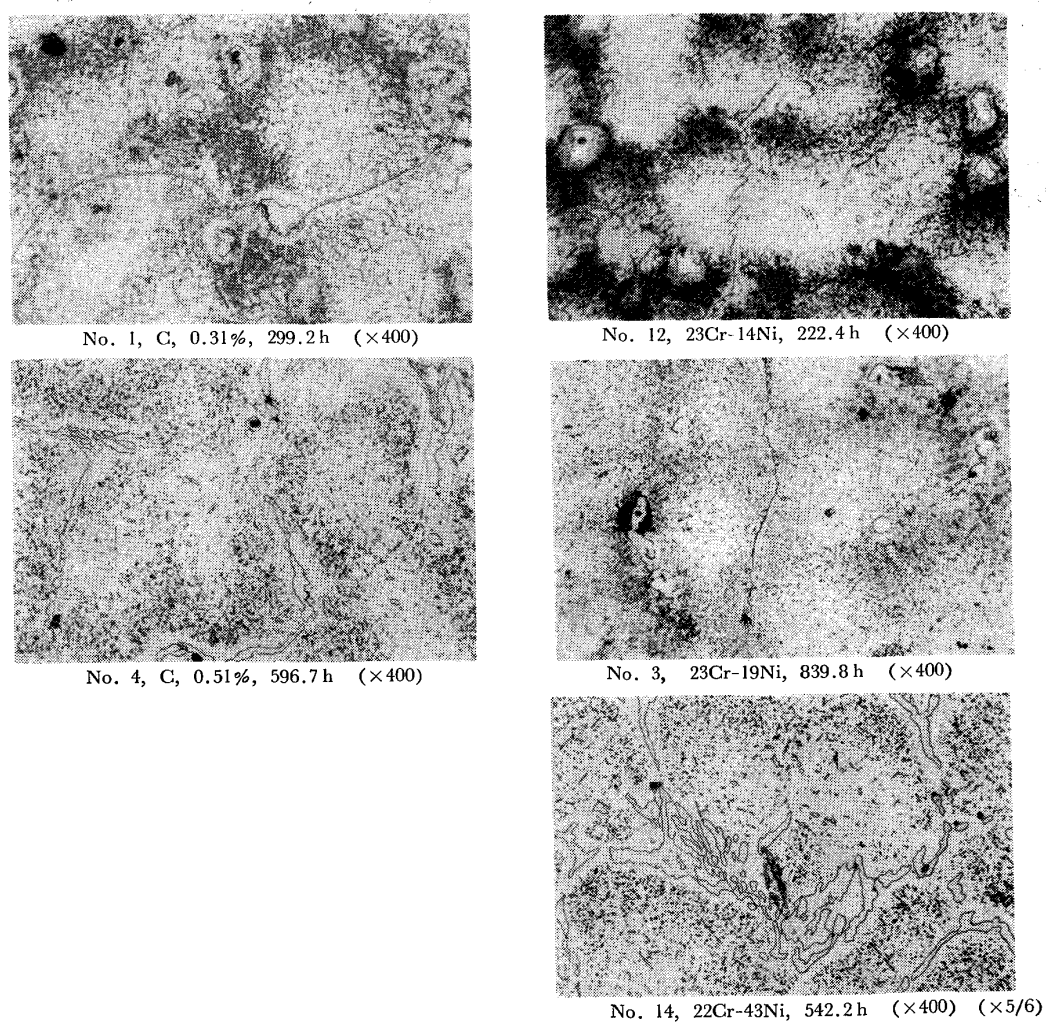


Photo. 4. Microstructures after creep rupture test at 982°C.

でも 982°C の高温においてもなおクリープ破断強度向上に効果があることが明らかになった。しかしこれは、750°C 付近のように炭化物の析出による強化とは違い、共晶炭化物の形を変えたり、粒界炭化物の形態を変えたりまた二次炭化物の析出を遅らせることによる効果と考えられる。ミッシュメタルも 0.35% と多く添加するとクリープ破断強度に効果がある。これはミッシュメタル中の La, Ce, Nd の合金元素としての作用と脱酸脱硫作用との重畳効果と思われる。B もクリープ破断強度向上に効果がある。982°C の高温では侵入型元素による固溶強化は期待できないので、B は粒界の改善作用により効果があったものと考えられる。N はクリープ破断強度向上には効果がない。なお、Photo. 3 における No. 27 (N, 0.157%) にみられる層状の異状析出物は窒化物ではなく Cr 炭化物である⁷⁾⁸⁾。

5. 結 言

HK40(0.4C-25Cr-20Ni) 耐熱鋳鋼のクリープ破断強度に及ぼす構成元素, C, Si, Mn, Cr, Ni および添加元素, Ti, Nb, Mo, V, B, N, ミッシュメタル, W, Co の影響について検討した。結果は次のとおりである。

(1) C はクリープ破断強度を著しく向上させ、Si はわずかに効果があり、Mn はほとんど影響しない。Cr,

Ni もクリープ破断強度を向上させる。特に Ni を多くすると (30%以上) σ - t 線の傾斜がゆるやかになり長時間側の強度が改善される。

(2) Ti, Mo, V および Nb などの炭化物形成元素は 982°C の高温でもなおクリープ破断強度向上に効果がある。またミッシュメタル, B も効果がある。N は影響がない。

文 献

- 1) 井上繁弘, 土屋 隆, 松本洋祐: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1995
- 2) 吉田平太郎, 藤塚正和: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 12 (1971), p. 195
- 3) H. S. AVERY: Material Tech. in Steam Reform Process, C, Edeleanu, (1966), p. 61 [Pergamon]
- 4) 安達秀男, 木内宏一, 古川民雄: 鋳物, 35 (1963), p. 45
- 5) 木原重光, 大友 暁, 雑賀喜規, 田島 耕, 斎藤弥太郎, 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 14 (1973), p. 231
- 6) G. J. COX, D. E. JORDAN: Material Tech. in Steam Reform. Process, C, Edeleanu (1966), p. 121 [Pergamon]
- 7) 堀 二郎, 斎藤弥太郎, 西山平八郎: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 8 (1967), p. 529
- 8) 佐々木良一, 幡谷文男, 福井 寛: 学振耐熱金属材料委員会研究報告, 11 (1970), p. 421