

Fig. 3. Effect of chromium and nickel on nitriding in hot Ammonia atmosphere.

含有量の大きい鋼種は耐食性がよくない。

(4) ニッケル基合金の窒化合金はステンレスの場合と異なり耐食性がよい。Hastelloy C は γ -CrN の緻密層を生成した耐食性がよい。Hastelloy B は d-MoN の緻密層を生成し、耐食性はさらによくする。長時間試験すると構造不明の窒化物が現われるが、緻密層のためステンレスのごとく耐食性は劣化しない。

(5) 鉄基ニッケル高合金の窒化機構はステンレスの窒化機構と似ているが、Cr 量のはるかに低いいため表面に緻密な保護性のある窒化物を生成し、耐食性は良好である。Hastelloy C や Inconel に匹敵するほどの耐食性を示す。

(6) 銅の効果もある程度認められた。1.5% 程度の銅が入ると耐食性は向上する。

V. 考 察

ステンレスおよびニッケル基合金の高温高压アンモニアガス腐食が、Cr と Ni 量の変化によつてどのように変化するか Fig. 3 に示す。これによると Cr が多くなると侵食度は大きくなる。一方鉄基ニッケル高合金(試作鋼)は Cr をある量添加しないと侵食を抑制することができない。すなわち、生成窒化物が保護性を有するためには、Cr または Mo を必要とすることが認められた。しかし、あまり Cr 量が增大すると、生成窒化物の母材との密着性が劣化するため侵食が増加するものと思われる。次に窒化機構であるが、アンモニアガスによる腐食は、アンモニアガスの分解によつて生じる活性窒素(または原子状窒素)の活性吸着および拡散によつて生じる。ステンレス鋼および鉄基ニッケル鋼のアンモニアガス腐食生成物は、Fe-Ni 系状態図によつて基礎的に知ることができる。この状態図によると、窒化温度が 400°C 程度で窒素が 30% (原子%) 以上固溶すると、相当複雑な相が現われるようである。窒素固溶量の増加にともない Fe-窒化物は γ' -Fe₄N → ϵ -Fe₃N → ξ -Fe₂N へと変化する。構造は cubic structure (γ') から hexagonal structure (ϵ) へ、さらに orthorhombic structure (ξ) と変化する。このときの窒素固溶量は

11.1% (Weight %) に達する。今回のプラント試験でえられた窒化物は、窒素を 11%~13% 含有するにもかかわらず、X 線回折でこの ξ -相は認められず、全く構造不明の窒化物がえられた。おそらくこの ξ -相に近い窒化物と考えられる。一方ニッケル基合金の短時間試験では、 γ -CrN や d-MoN などの緻密な窒化層を生成するが、長時間試験するとステンレス鋼とは異なつた構造不明な窒化物が現われる。少量含まれる鉄が Cr や Mo の窒化物を通して、次第に外方へ拡散して表面に Fe の窒化物を形成する結果だと思われる。

最後に本研究は日産化学工業株式会社富山研究所との共同実験により成つたもので、本実験に関し、終始熱意ある御協力を賜つた日産化学工業株式会社富山研究所長をはじめ、村田研究室長ならびに小久保研究員に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) International Nickel Company Inco, Materials Protection, 19 (1962) July.
- 2) J. J. MORAN, J. R. MIHALISIN and E. N. SKINNER: Corrosion. 17 (1961), 191 t.

669/10:620,172,251,225:669,786

(145) 低炭素鋼の高温強度におよぼす窒素の影響について

住友金属工業, 中央技術研究所 No.64307
工博 三好 栄次・行俊 照夫
○岡田 隆保

Some Effects of Nitrogen on High Temperature Strength of Low Carbon Steels. PP1965~1968

Dr. Eiji MIYOSHI, Teruo YUKITOSHI and Takayasu OKADA

I. 結 言

低炭素鋼の高温強度のバラツキの主因が脱酸法にあることが明らかにされて以来、鋼中の N と Al の高温強度におよぼす影響について多数の研究が行なわれ^{1)~7)}、もつとも一般的に支持されている結論として、1) 低炭素鋼の高温強度は固溶窒素の影響を大きく受ける。2) Al 添加の作用は、Al が地鉄中に固溶する N と結合して、AlN 化合物を形成し、固溶窒素量を減少することによる。3) したがつて、Al と N が共存する場合の高温強度は

$$\text{'active N'} = \text{Total N} - (\text{N as AlN})$$

で求められる 'active N' によつて決定されること、が得られている。

しかし、従来の実験の多くは N 量が通常の溶解に含まれる範囲、(すなわち約 0.01% 以下) に限定されており、N を多量に添加した場合の影響についての報告は少ない。このため、0.01% 以上の N の影響とくに N と Al が共存する場合の強度への影響は十分に明らかであるとはいえない。そこで N と Al のさらに広い領域で種

々の組合せをもつ低炭素鋼の高温強度を検討することとした。本報では主として、クリープ強度、クリープ破断強度におよぼす窒素の影響について述べる。

II. 供試鋼と実験方法

供試材はC 0.13%, Si 0.2%, Mn 0.45% を基本成分とし、これにNとAlをFig. 1に示すような割合で含有する低炭素鋼である。これらは主として高周波炉を用い大気中で溶製され、0.01%以上のNは窒化マンガンを用いて鋼に添加した。これらを18mmφ棒に鍛伸し、1200°C×1hr→空冷の前処理後、次の三種の熱処理をおこなった。

- A. 900°C×1hr→空冷
- B. 900°C×1hr→炉冷(冷却速度100°C/hr)
- C. 900°C×1hr→炉冷, 700°C×50hr→空冷

これらより径10mm, 標点間距離50mmのクリープ試験片を作製し、クリープ強度、クリープ破断強度について調べた。

III. 実験結果

Fig. 1にNとAlの各種組合せ材の試験温度450°C, 応力12.6kg/mm², 試験時間250hrにおける伸びを示した。またFig. 2はAlを添加しない場合のNの影響の詳細をクリープ曲線によって示したものである。これらより次のことがわかる。

1) Alを添加せずNを0.003~0.024%に変じた場合、クリープ強度はN含有量の増加とともに大になる。Fig. 2からわかるように、N量が0.01%以下の範囲における強化作用がとくに大きい。0.01%以上においても強度の上昇はみられるが、N量の増加による強度の上昇割合はしだいに小さくなる。つぎに空冷材と炉冷材の差は0.01%N材には若干認められるが、約0.024%材にはほとんど認められない。炉冷後、さらに長時間の焼もどしを加えた場合にはN量0.01~0.024%のいずれもそのクリープ強度は著しく低下する。これらはすでにGlenら⁷⁾が指摘しているように、Siの窒化物の析出によるものと考えられる。

2) AlとNの両者を含み、NがAINを形成するよりも過剰に含まれるグループのクリープ強度は、空冷ときには高いが、炉冷を行なうと弱化する。すなわち、徐冷の場合には過剰のNの効果は認められなくなる。

3) AlとNの両者を含み、AlがAINを形成するよりも多く含まれるグループのクリープ強度は従来からよく知られているように、空冷、炉冷のいずれの場合にも低い。

Fig. 3は上記と同一の炉冷材について、試験温度450°C, 応力20kg/mm²におけるクリープ破断時間と成分の関係を示したものである。クリープ強度の場合と全く同じ傾向を示し、Alを含まない場合には、N量とともに著しく破断強度は上昇するが、Alを含む場合には、N含有量の多少にかかわらず、比較的短時間で破断している。

Table 1には他の試験条件におけるクリープ破断時間と伸びを、また、Fig. 4にそのクリープ曲線を示した。試験温度450°Cならば

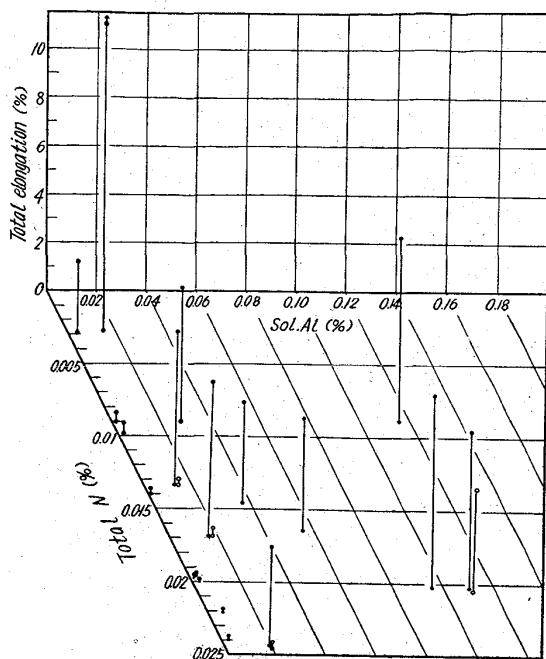


Fig. 1. Relation among total N, soluble Al and total elongation for duration time 250 hr. Test condition; 12.6 kg/mm² at 450°C.

Heat treatment;

- 900°C×1hr, 100°C/hr
- " " air-cooled.

に500°Cにおいてはクリープ曲線ならびに破断時間の上にかわめて明確なNの効果認められる。550°Cにおいては、破断時間への影響に低温の場合ほど明確ではなく、0.01~0.02%Nの間ではその差は認められない。しかし、Fig. 4に示されているように破断にいたるクリープ過程には差異がある。すなわち、N含有量の多いほど、短時間側における伸びは小さく明かにの強化作用がみられるが長時間になると伸びが急増し、ほとんど同時期に破断している。Al添加材と非添加材の破断時間における差は450°C, 500°Cにおいてはいちじるしいが、550°Cでは比較的小さくなっている。

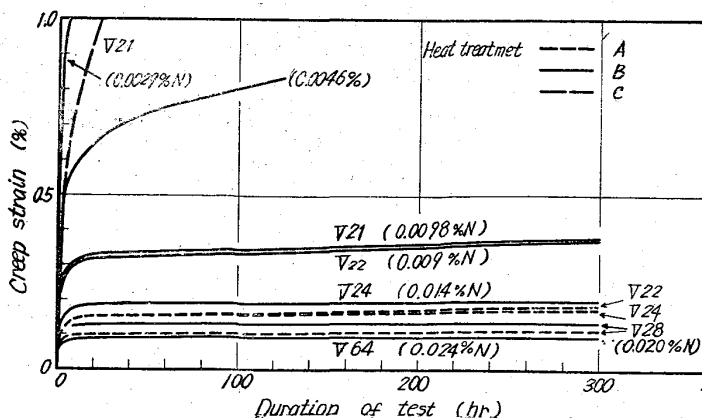


Fig. 2. Effect of nitrogen on creep curves in low carbon steels test condition; 12.6 kg/mm² at 450°C.

Table 1. Creep-rupture strength of low carbon steels at various testing condition. Heat treatment ; 900°C×1hr→Furnace cooling (100° c/hr)

Marks	temperature		450°C		500°C		550°C	
	Total N (%)	Sol. Al (%)	Rupture time(hr)	Elongation (%)	Rupture time(hr)	Elongation (%)	Rupture time(hr)	Elongation (%)
V 21	0.0098	0.002	20.5	30	—	—	508.7	50
V 22	0.0090	0.002	201.3	18	38.6	30	494.7	38
V 24	0.014	0.001	310.2	15	263.7	32	478.0	46
V 28	0.020	0.002	—	—	512.6	26	481.7	60
V 64	0.024	0.003	5107	16	930.7	22	—	—
V 76	0.009	0.028	—	—	2.6	61	101.3	64
V 23	0.0088	0.115	—	—	0.97	62	224.5	84
V 29	0.020	0.096	—	—	0.90	63	155.5	64

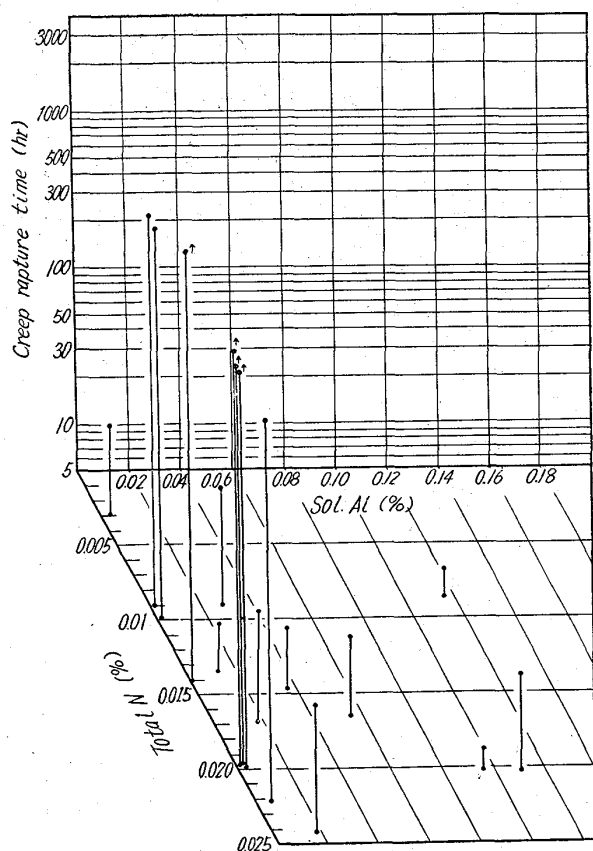
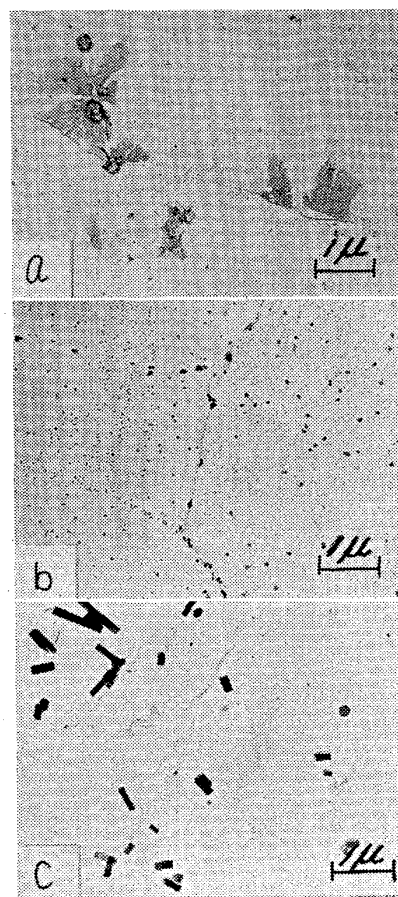


Fig. 3. Relation among total N, soluble Al and creep rupture time.
Test condition ; 20 kg/mm² at 450°C
Heat treatment ; B (900°C×1hr, 100°C/hr)

フェライト中に固溶するNの高温強度の強化機構については、試験中における鉄窒化物の析出説、Nのいわゆる“atmosphere effect”説などがあり、なお明確とはいえないが、そのような作用のいずれであっても、Nの効果は温度依存性を持つことが考えられる。この温度依存性は試験をおこなう応力レベルによつてこととなると考えられるので、種々の条件について検討されねばならないが、Table 1, Fig. 4 に示した結果も、この点に関する二、三の示唆を与えるものと考えられる。



a : Total N 0.024, Sol. Al 0.003
b : Total N 0.025, Sol. Al 0.017
c : Total N 0.020, Sol. Al 0.096

Photo. 1. Typical microstructure of the furnace-cooled specimens containing various amounts of N and Al. (Extraction replica)

Photo. 1 に以上の実験に供試した材料の炉冷後の代表的な組織を示す。NとAlの含有割合に応じて、それぞれ特徴のある形態を持つ析出相が認められる。

IV. 総括

低炭素鋼にNとAlを種々の割合で添加した場合のクリープおよびクリープ破断強度におよぼす主として0.01%以上のN効果について検討した。Alを添加せず、N

669,152628-194:626,172,251,226

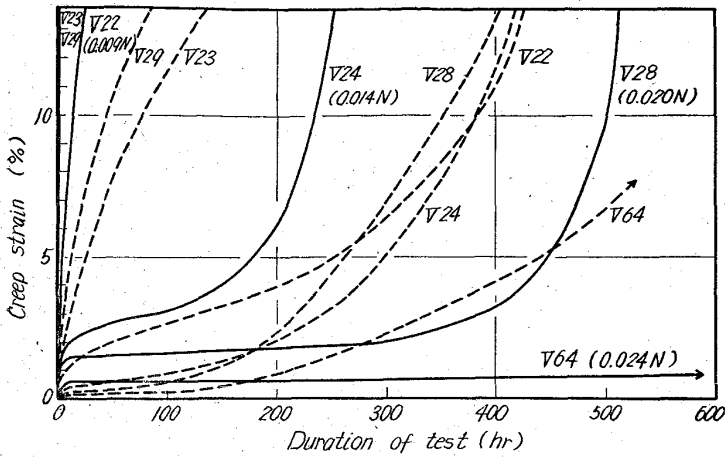


Fig. 4. Creep curves of the ruptured specimens for various nitrogen content.
Test condition ;

— 500°C, 17.5 kg/mm²
..... 550°C, 8.0 kg/mm²

を 0.003~0.024% に変えた場合、その高温強度はN量の増加とともに大になる。この強化作用は 450, 500°C ではクリープ、クリープ破断の両者に、550°C ではクリープに明確に認められる。Al とNの両者を含み、NがAINを形成するよりも過剰に含まれる低炭素鋼のクリープ強度は空冷時には高いが、炉冷をおこなうと弱化し、過剰のNの効果は認められなくなる。Al とNの両者を含み、Al がAINを形成するよりも多く含まれる低炭素鋼のクリープ強度は従来からよく知られているように、空冷、炉冷のいずれの場合にも低い。

文 献

- 1) J. GLEN ; J. I. S. 155 (1947), p. 501
- 2) C. H. M. JENKINSON ; J. I. S. I. 171 (1952), p. 359
- 3) W. E. BADGETT, 他 ; J. I. S. I. 179 (1955), p. 211
- 4) J. W. FREEMAN ; Symposium on creep and fracture of metals at high temperature (1954)
- 5) 寺井 ; ボイラ鋼管用炭素鋼・Cr・Mo鋼のクリープ特性に対する脱酸条件の影響についての研究 (昭和 36 年)
- 6) J. GLEN et al. ; I. S. I. spec. Rep. No. 69 (1961), p. 40
- 7) J. GLEN et al. ; I. S. I. Spec. Rep. No. 70 (1961), p. 222
- 8) J. M. Arrwosmith ; J. I. S. I. 201 (1963), p. 699

(146) 2¹/₄ Cr-1Mo 鋼のクリープ破断強度

小松製作所, 栗津工場 No.64308

○小島 渡・古川 民雄

東亜バルブ 林 幸 生

The Creep Rupture Strength of 2¹/₄ Cr-1Mo Steel.

pp1968-1970
Wataru KOJIMA, Tamio FURUKAWA and Yukio HAYASHI

I. 緒 言

当工場においては、Cr-Mo系の材質によりバルブ用 鋼素材を製作しているが、最近高温高圧用バルブ素材の需要が多くなってきた。

このように、使用条件が高温高圧になつてくると、品質保証が特に重要な問題となつてくる。このような使用条件では、クリープ・ラプチャー強度が品質を左右すると考えられる。

そこで 2¹/₄ Cr-1Mo 鋼のクリープ・ラプチャー強度について、約 30000hr までの試験を行ない

- (1) 溶解によるバラツキの確認
- (2) 焼準・焼戻と焼鈍との比較
- (3) 鑄造材と鍛造材との比較、特にASME規格で 593°C 以上での鑄造材の許容応力を、鍛造材より小さく規定しているが、この点の確認

を行ない、100,000hr までの品質保証の基礎資料とすることを計画し、現在のところ、約 10,000hr までのデータが求まつたので、その結果を報告する。

Table 1. Chemical composition of cost steel.(%)

T.B. No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Furnace
1	0.15	0.50	0.62	0.016	0.006	2.29	0.96	arc
2	0.14	0.37	0.55	0.014	0.024	2.46	1.04	Induction
3	0.18	0.56	0.92	0.018	0.016	2.97	1.00	Induction
4	0.18	0.56	0.69	0.012	0.010	2.33	0.94	arc
5	0.18	0.50	0.69	0.013	0.012	2.69	1.04	Induction
6	0.17	0.50	0.57	0.018	0.010	2.49	0.92	arc
7	0.20	0.48	0.54	0.014	0.018	2.88	0.96	Induction
8	0.15	0.50	0.69	0.020	0.014	2.24	0.96	Induction
9	0.15	0.52	0.52	0.016	0.015	2.57	0.98	Induction
10	0.15	0.61	0.54	0.016	0.020	2.72	1.10	Induction
11	0.17	0.42	0.42	0.017	0.019	2.50	1.10	Induction
12	0.15	0.50	0.63	0.022	0.016	2.69	0.94	Induction
13	0.13	0.48	0.61	0.019	0.014	2.62	1.00	Induction
14	0.15	0.35	0.48	0.022	0.016	1.93	1.06	Induction
15	0.15	0.41	0.44	0.021	0.014	2.54	1.04	Induction
16	0.15	0.49	0.59	0.018	0.016	2.46	1.06	Induction
17	0.15	0.48	0.63	0.017	0.011	2.52	0.92	Induction
18	0.15	0.45	0.42	0.015	0.018	2.09	0.96	Induction
19	0.14	0.45	0.66	0.013	0.015	2.66	1.07	Induction
20	0.15	0.45	0.50	0.012	0.017	2.47	1.10	Induction

アーク炉は 10 t, 3 t, 1.5 t 高周波炉は 500 kg, 150 kg を使用した

Table 2. Chemical composition of forged steel. (%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
0.10	0.36	0.48	0.022	0.008	2.18	1.04