

耐熱合金 NA22H の 1200°C クリープ破断強さに

およぼす合金元素の影響*

井上繁弘**・土屋 隆***・松本洋祐***

Effect of Alloying Elements on Creep Rupture
Strength of NA22H at 1200°C.

Shigehiro INOUE, Takashi TSUCHIYA and Yosuke MATSUMOTO

Synopsis:

To investigate the effect of alloying elements on the creep rupture strength of NA22H, stress-rupture tests were carried out at stresses of 1 and 0.6 kg/mm² and a temperature of 1200°C on the specimens of varying C, W, Si, Cr and Ni contents respectively. And also the microstructural changes associated with varying the contents of alloying elements were investigated by optical microscopy and X-ray phase identification.

The following results were obtained:

(1) i) Addition of 0.4 to 0.65% C improved effectively creep rupture strength. ii) The strength increased with an increased W content up to c.a. 3%, above which the strength remained nearly constant. iii) The maximum creep rupture strength was obtained by the addition of c.a. 1% Si. It is deduced that excellent creep properties are obtained in the practical working range of 0.8 to 1.5% Si. iv) The specimen containing 27% Cr and 48% Ni showed a higher creep rupture strength than the others of varying Cr and Ni contents.

(2) Considerable amounts of massive- and dot-carbides which were identified as M₂₃C₆ were observed in the microstructures of all specimens. The amounts of these carbides increased with increasing C, W and Ni contents. Massive carbides showed marked agglomeration during the testing at 1200°C, on the other hand dot carbides disappeared. It seems that an excess amount of massive carbides lowers creep rupture strength.

(3) The elongation after rupture, especially at less stress, decreased with a rise in the amount of massive carbides. It is considered that the elongation depends to a considerable degree on the amount of massive carbides.

(Received 10 Dec. 1963)

I. 緒 言

NA22H は 1000°C 以上において ACI 規格 HK, HT, HX あるいはインコネルなどよりも優れた高温強度をもち、すでに耐熱鋳鋼としてレトルト、ラディアントチューブ、ロールその他に実用されて非常に良好な成績をおさめている¹⁾²⁾。

NA22H の代表成分は 0.5% C, 48% Ni, 27% Cr, 6% W であるが、これらの合金元素が高温強度にどのような影響を与えるものであるかということ把握しておくことは、この鋼種の特性的確認およびその改良に役立つものと思われる。

このような見地から本実験では、NA22H の各合金元素を単独に変化させた場合に、NA22H の実用限界温度とされている 1200°C において¹⁾²⁾ クリープ破断強さにいかなる影響があらわれるかを調査し、併せてその際の顕微鏡組織を検討した。

II. 試 料

試料は 600kW-500kg 高周波誘導炉で、電解 Ni, 低炭素 Fe-Cr, Fe-W を主原料として、脱酸剤に電解 Mn, 単体 Si を用いて溶製し、鑄込温度約 1450°C で ASTM, B-190 の引張り試験片採取用砂型鑄塊とした。

試料の化学成分を示すと Table 1 のとおりである。Table 1 中、試料 N は NA22H の基準試料としたもので、この試料の組成を基準として C, W, Si, Cr, Ni の 5 成分の含有量をおのおの単独に変化させ、その際の成分上のバランスは Fe によつて調整した。すなわち、試料 N C 系は C 量を、NW 系は W 量を、NS, NCr, NN 系はそれぞれ Si, Cr, Ni 量を変化させた試料で、

* 昭和38年4月本会講演大会にて発表
昭和38年12月10日受付

** 太平金属工業株式会社, 工博

*** 太平金属工業株式会社

Table 1. Chemical compositions of specimens tested. (%)

Specimen notation	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	P	S
N	0.39	1.80	1.80	26.7	47.9	5.64	0.016	0.010
NC-1	0.22	1.72	1.82	26.9	47.9	5.58	0.023	0.007
NC-2	0.65	1.73	1.82	26.9	47.2	5.69	0.019	0.008
NC-3	0.87	1.46	1.58	26.3	47.1	5.81	0.019	0.007
NW-0	0.38	1.58	1.61	27.0	47.2	Nil	0.017	0.006
NW-1	0.44	1.57	1.80	26.5	47.6	1.85	0.019	0.009
NW-2	0.40	1.55	1.68	26.7	46.4	3.30	0.022	0.009
NW-3	0.40	1.46	1.68	26.3	47.4	7.99	0.019	0.010
NS-1	0.55	0.49	1.69	27.6	48.1	5.59	0.015	0.006
NS-2	0.56	1.07	1.67	27.6	48.0	5.74	0.025	0.005
NS-3	0.51	2.78	1.64	26.7	48.1	5.70	0.016	0.005
NCr-1	0.44	1.71	1.72	21.6	47.8	5.88	0.014	0.008
NCr-2	0.38	1.49	1.64	31.3	47.5	5.85	0.012	0.009
NN-1	0.41	1.62	1.82	27.0	43.1	5.47	0.015	0.008
NN-2	0.56	1.47	1.62	27.5	51.4	5.51	0.010	0.004
I	0.04	0.65	1.47	14.6	74.4	—	0.010	0.004

各変化成分の含有量が増加する順序に数字を付した。試料Iは 1200°C でしばしば実用されるインコネル合金で NA22H の強度的な位置をより明確にするために試料として加えたものである。

以上 16 種の試料に対して、鑄造歪みを除き、組織上の条件を整える意味で 1100°C × 1hr → W.Q. の熱処理を施し、その後鑄塊本体から各試験片を切削した。

III. 実験方法

1. クリープ破断試験

クリープ破断試験は 1200°C で行ない、応力は 1, 0.6 kg/mm² の 2 段階とした。試験片の 1200°C までの昇温は 2~4hr で行ない、荷重前の 1200°C 保持時間は約 20 hr とした。

Fig. 1 にクリープ破断試験機本体の断面図とチャックおよび試験片の形状、寸法を示す。

試験機の適用温度は 1000~1350°C で、荷重方式は直接式、荷重能力は 2~60 kg、クリープ伸びは炉の下方に取付けた 2 コのダイヤルゲージの平均読みで測定するようになっている。炉は縦筒型で炭化珪素質の発熱体（発熱部 8φ × 300 l）が 6 本並列に炉芯管のまわりに接続されている。温度調節はプロッサー方式、温度検出は Pt 抵抗体によつている。

試験片は 6φ × 30 G.L. を採用、チャックは差し込み式のもので材質はインコネルを用いた。

この試験機の 1200°C における温度特性についての測定結果によれば、炉内中央部の位置的な温度差が 3, 5, 8°C の場合に許容される距離は、それぞれ 43, 55, 72

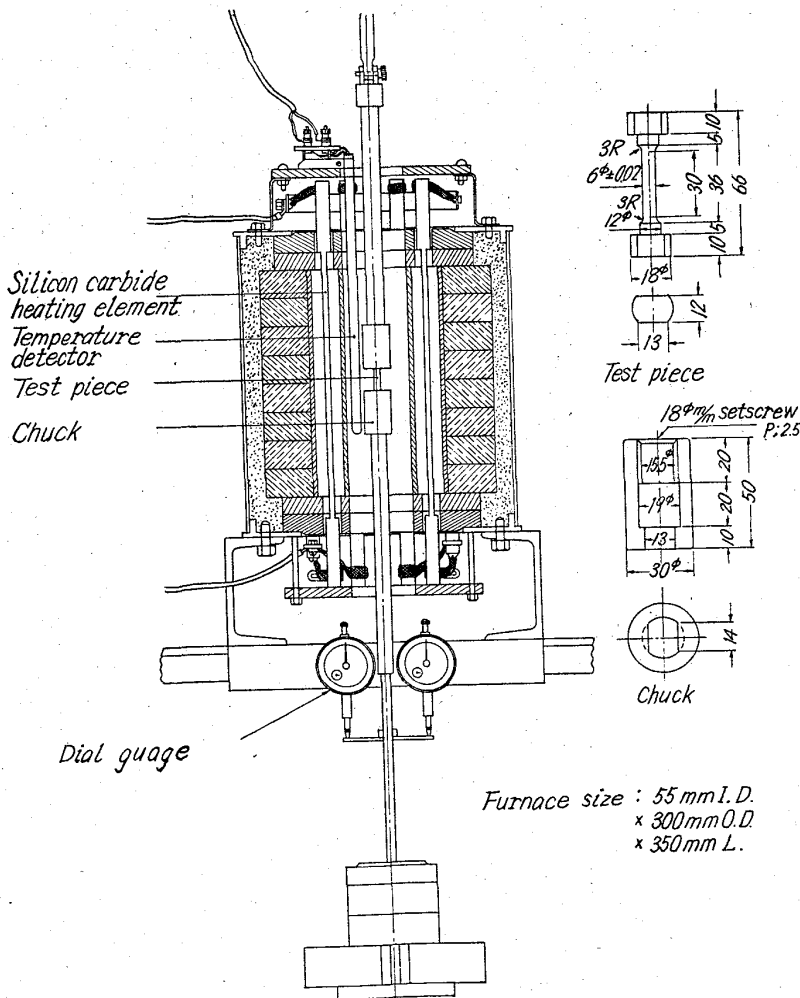


Fig. 1. Schematic creep-rupture tester.

mmであり、平均温度からの時間的な温度偏差は ± 2.4 °C であつた。したがつてこの試験機はクリープ破断試験の温度変動に関する JIS 規格を十分満足するものといえる。

2. 顕微鏡検査

クリープ破断試験前後の各試料の顕微鏡組織を観察した。なお試験後の試料の組織の観察は荷重方向に平行な面について行なつた。

腐食は 10% クロム酸電解 (極間25mm, 6V, 3sec) によつた。

3. 晶出相の組成の決定および量の測定

NA22H の顕微鏡組織に相当量見られる晶出相がどの

ような組成であるかを決定するために、数種の試料から電解分離によつて残渣を採取し X線回折を行ない、試料 Nからの残渣については化学分析をも行なつた。

電解分離は 18 ϕ \times 75 l の試料を用い、電解液 10% アルコール塩酸液、電流 0.05A で 48hr 行なつた。X線回折では Target に Cu を、Filter に Ni を用いた。

また各試料顕微鏡組織を 430 倍に拡大した写真に 100 mm の直線を 4.5mm 間隔に 17 本ひき、線分法によつて晶出相の量を容積率として質出した。なおこの測定は各試料とも 3 視野について行なつた。

IV. 結果および考察

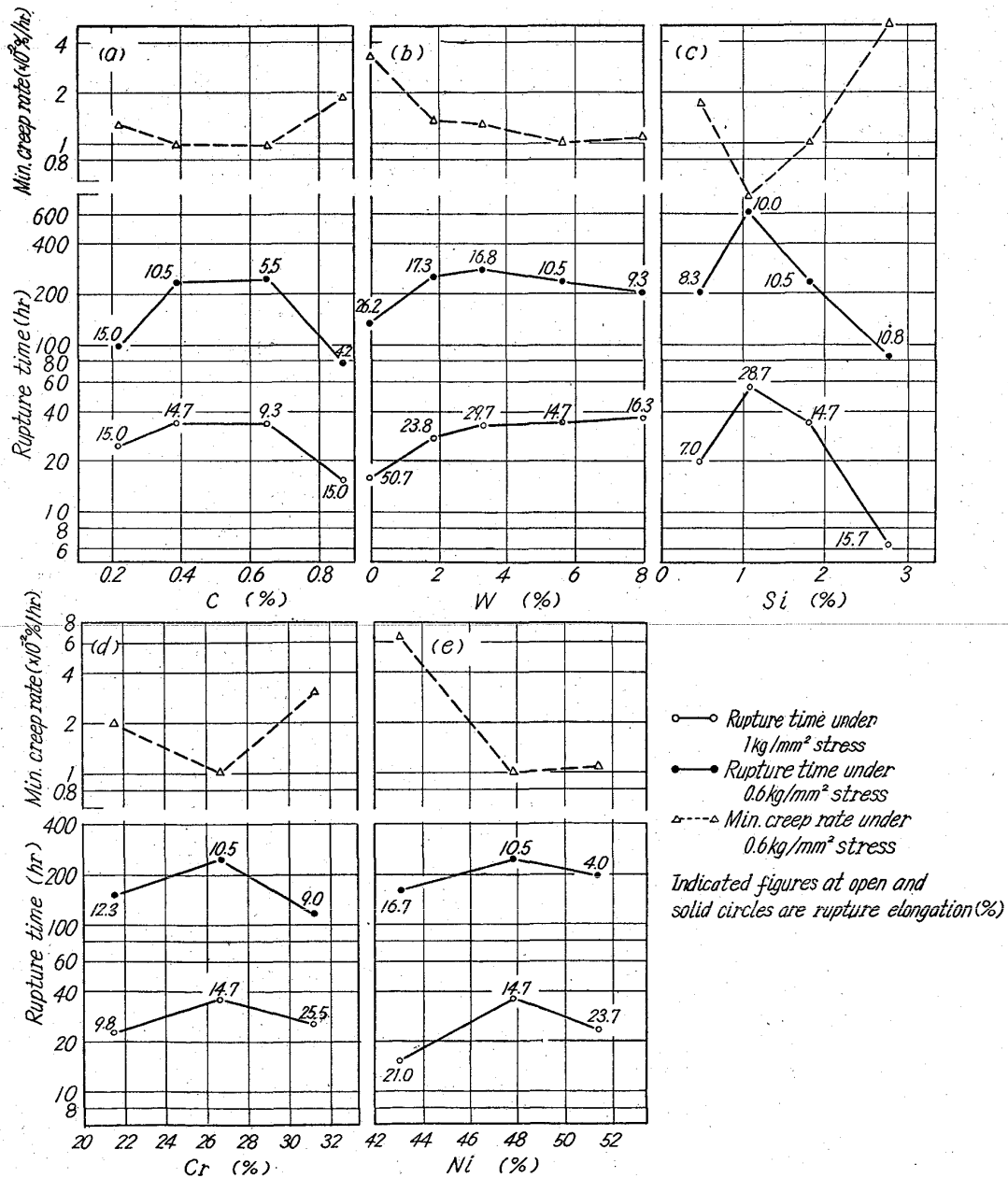
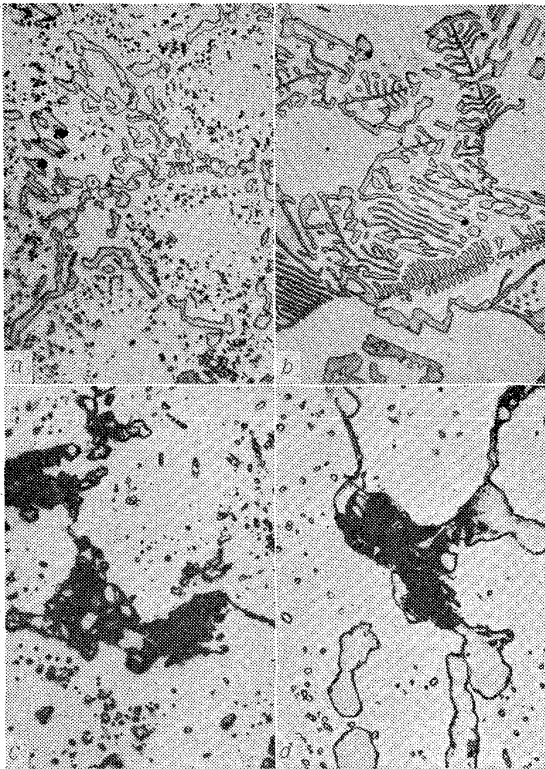


Fig. 2. Effect of alloying elements on creep rupture time and minimum creep rate of NA22H at 1200°C.



- (a) Specimen N (standard) before test, water-quenched from 1100°C
 (b) Specimen NS-3 (2.78%Si) before test, water-quenched from 1100°C
 (c) Specimen N after test under 1kg/mm² stress, 34.1hr for rupture
 (d) Specimen N after test under 0.6kg/mm² stress 238.0hr for rupture

Photo. 1. Microstructures of representative specimens before and after stress-rupture tests at 1200°C. ×550 (1/2)

晶出相と固溶体素地との境界に沿って進行し破断に到ることがわかる。試験前に認められた細かい相は、応力 1 kg/mm² の試験後には極めて少なく (Photo. 1(c)), 応力 0.6 kg/mm² の試験後には殆んど消失しており, (Photo. 1(d)), 塊状の晶出相は試験時間の経過とともに凝集して大きくなっていく。

したがって, NA22H の 1200°C という高温での強さにおいては, より低温で多くの耐熱鋼にみられる析出硬化や析出粒子の分散硬化などは問題とはならず。固溶体素地の強さ, 晶出相と素地との境界の強さや晶出相の量

形状および安定性が問題になると考えられる。

3. 晶出相の組成

顕微鏡組織で観察される晶出相がいかなる組成のものであるかをみるために, N, NW-0, NC-1, 2, NCr-1, 2 の 6 種の試料について電解分離を行ない, 得られた残渣に対し X 線回折を行なった。回折線を検討した結果, $M_{23}C_6$ と想定した場合に各試料ともよく一致した格子定数常数が得られた。試料による格子定数の差違はみられずその値は約 10.7 Å であつた。なお 1200°C × 400hr 時効後の試料 N の残渣についても X 線回折を行なったが, 時効しないものと同じ回折図がえられた。

一方, 試料 N の分離残渣について化学分析を行なったが, その結果は Table 2 に示すとおりである。残渣試料には比較的多量の Si がゲル状 SiO_2 として混入していると考えられた所から, これを除くために, 電解分離後, 水洗前に 1N-NaOH 溶液で洗条した。Table 2 の結果から (Cr, W, Ni, Fe) と C の原子比をとれば 23 : 5.1 となる。

したがって, 各試料の晶出相は格子定数 10.7 Å 程度の Cr, W を主成分としたカーバイド $M_{23}C_6$ とみられる。

4. 晶出相の量

前述のように, クラックは晶出相と素地との境界に沿って進行するから, 境界の強さが各試料とも同程度と仮定すれば晶出相の量がクリーブ破断強さに影響するであろうことは当然考えられる。

Ⅲ-3. の方法により各試料の塊状の晶出相の量を測定して各合金元素量との関係を図示すると Fig. 4 のようになる。図中矢印で示した測定誤差を基準にして晶出相量の変化を判断すれば, まず C 量変化の場合, 晶出相は C 量の増加につれてかなり増量していくのが明らかで, これは晶出相がカーバイド $M_{23}C_6$ であることから当然であるといえる。W 量の増加によつても, C 量増加の場合程著しくはないが, 漸次晶出相は増していく。晶出相量への Si, Cr の影響はあるとはいえない。Ni 増量の場合, 晶出相は比較的増加するようである。ORNITZ らは¹⁾, ACI 規格 HH~HX 耐熱鋼において, 1200°C で

Table 2. Chemical composition of residue extracted from sample N.
(Residue was washed by 1N-NaOH sol. before water washing.)

Element	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Fe
Analytic value (%)	3.70	1.08	0.52	57.87	8.79	17.03	4.22
Ana. value/Atomic wt. × 10	3.08	—	—	11.11	1.05	0.925	0.756

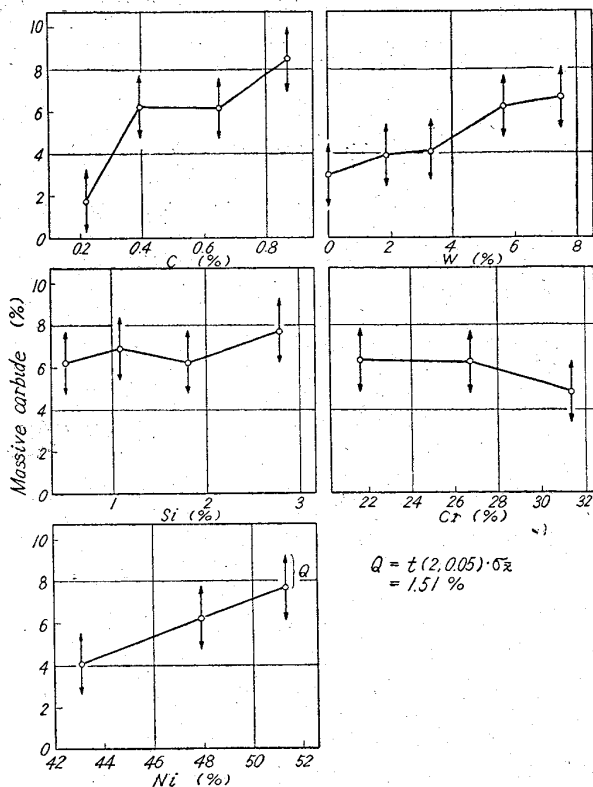


Fig. 4. Effect of alloying elements on amount of massive carbide.

は Ni 含有量の多いもの程カーバイドの溶解度は減ると述べているが、この結果は彼らの述べていることに一致する。

5. クリープ破断強さと晶出相の量

晶出相の量に変化がみられる NC, NW, NN 系について、クリープ破断時間を晶出相量に対して図示すれば Fig. 5 のとおりで、点線で示すような 5% 晶出相付近で破断時間が最大となる曲線が想定できるようである。

この曲線は晶出相量のみの影響を示すものではなく、最大点より左側の晶出相の増加に準じて上昇する曲線と右側の下降曲線とは、それぞれ異なった意味をもつものとして解釈されるようである。

すなわち、顕微鏡組織の観察によつて推察されるように、破断強さの主体は固溶体素地の強化にあり、クラックの進行個所から推して晶出相が増せば破断強さには負の作用がおよぼされるものと考えられるから、約 5% 晶出相以下ではまだ晶出相の影響があらわれるまでに到らず、上昇曲線は晶出相の増加と併行して固溶体素地が強化されていく過程を示すものと考えられ、晶出相が 5% 付近を越えてはじめて晶出相の影響があらわれてくる結果、クリープ破断強さは次第に下降していくものと考えられる。

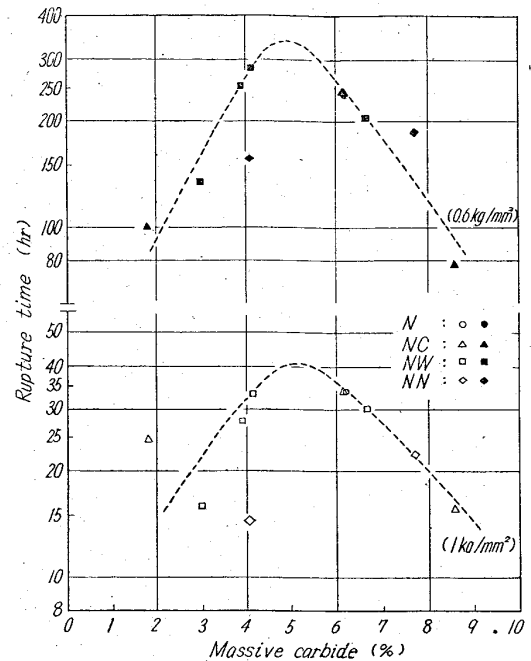


Fig. 5. Relation between amount of massive carbide and rupture time at 1200°C.

つまり C, W, Ni のクリープ破断強さに対する影響は、固溶体素地の強化という正の作用と晶出相の増加による負の作用が加成されてあらわれていると考えられる。したがって W 量変化の場合、Fig. 2 (b) にみられるような W の増量にともないクリープ破断強さが増大して一定値におちつくという傾向は、さらに W が添加されれば、晶出相の増加によりクリープ破断強さが低下するという逆の傾向に移行するものと予想される。

以上のように考えれば、Fig. 5 中の各試料の破断時間が 5% 晶出相以下で想定曲線からかなりはずれているのは、各合金元素の素地強化度の差違に基づくものであり、5% 晶出相以上で想定曲線とよく一致しているのは、晶出相という共通の影響因子によるためであるとして説明される。

一方晶出相の量を変化させるとは考えられない Si, Cr のクリープ破断強さに対する影響の機構は、多少異なることになる。

Si は最終脱酸剤として添加されるもので、ある量までの添加は素地の強靱さを向上する上に有効と考えられる。しかし Si 量が多すぎると、Photo. 1 (b) に、みられるような晶出相の形状からくる原因の外に、融点の低い Cr その他の珪酸塩が粒界あるいは晶出相と素地の境界に生成して、高温における強度低下の原因となることが考えられる²⁾。

Cr の場合、規準値の 27% までの破断強さの向上は、やはり固溶体素地の強化に起因するものと考えられる。

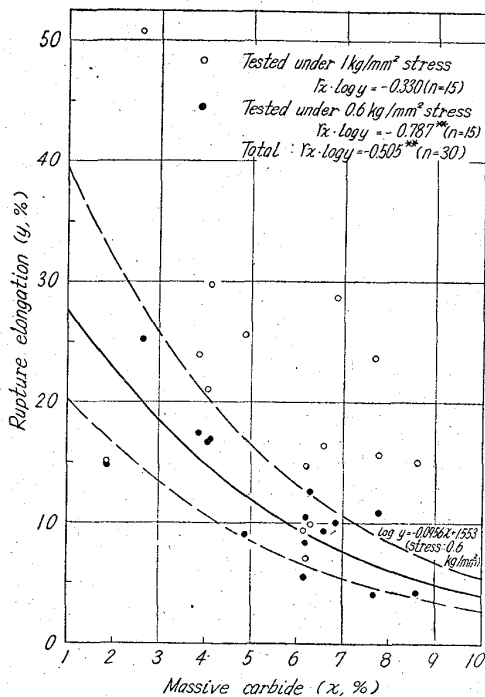


Fig. 6. Relation between amount of massive carbide and rupture elongation.

27% Cr 以上での強度低下の理由ははっきりしないが、一つ考えられることは、高 Cr 試料の溶製に際して脱酸上に問題があるのではないかということである。

6. 破断伸びと晶出相の量

クリープ破断試験後の顕微鏡組織を観察すると、全試料ともクラックは晶出相と固溶体素地との境界に沿って進行する傾向がみられる所から、晶出相の量は破断伸びに対してもかなりの影響をおよぼすものと考えられる。

全試料について破断伸びと晶出相量との関係を図示すれば Fig. 6 のようになる。図より明らかなように、応力 1 kg/mm^2 と 0.6 kg/mm^2 の場合を合わせた全体の破断伸びは晶出相量と関係があり、晶出相が増すにつれて、破断伸びは漸次低下していく。応力 1 kg/mm^2 の場合のみをとれば、破断伸びと晶出相量との関係があるとは判断し難いが、上述の傾向があることはうかがわれるようである。一方応力 0.6 kg/mm^2 の場合には、破断伸びと晶出相量との関係度は著しく高く、破断伸びは晶出相の増加にともない図中に示した曲線に沿って、指数函数的に減少していく傾向が明確に認められる。このことは、応力がより低いということと、それだけ試験が長時間にわたるため晶出相の凝集度が大きくなることによつて (Photo. 1 (c)(d)), 晶出相の影響が強くあらわれていることを示しているものと考えられる。また応

力 0.6 kg/mm^2 の場合の破断伸びが、総体的に 1 kg/mm^2 の場合の破断伸びより低いのも上記の理由によるものと思われる。

V. 結 言

以上、NA22H の各合金元素の含有量を単独に変化させた場合に、 1200°C におけるクリープ破断強さにどのような影響があらわれるかを検討し、併せて顕微鏡組織上の変化を観察した結果を総括すれば、下記のとおりである。

i) C 量変化の場合 $0.4 \sim 0.65\% \text{ C}$ でクリープ破断強さは最も大きい。

ii) W 量が増すにしたがつてクリープ破断強さは向上し、 $3\% \text{ W}$ 以上ではほぼ一定値におちつく。ただ応力 0.6 kg/mm^2 では、 $5\% \text{ W}$ 以上になると破断強さが若干低下する傾向がみられるが、最小クリープ速度はやはり W の増量とともに小さくなる。

iii) Si 量変化の場合は影響が非常に大きく、 $1\% \text{ Si}$ 付近に破断強さの鋭い最大点がみられる。 $1\% \text{ Si}$ の試料は全試料中破断強さ、クリープ強さともに最大であった。Si 添加量は $0.8 \sim 1.5\%$ が適量と考えられる。

iv) Cr, Ni の場合はともにのおおの 27, 48% の基準値においてクリープ破断強さは最大となる。

2. NA22H の顕微鏡組織に相当量みられる晶出相は Cr, W などを主体としたカーバイド M_{23}C_6 で、これは 1200°C におけるクリープ破断試験中に凝集して粗大化する。

3. 1200°C での NA22H のクリープ破断強さの主体は固溶体素地の強さにあると考えられるが、晶出相が多くなりすぎると破断強さは低下する傾向を示す。

4. 破断伸びは総体的に晶出相が増すにつれて低下するが、低応力の場合程この傾向が強くなり、破断伸びは一義的に晶出相の量によつて決まると考えられる。

本実験に用いた高温用クリープ破断試験機は、その作製にあつて、終始、東京大学助教授工学博士藤田利夫先生の御指導を賜つたもので、ここに深く感謝の意を表する次第であります。

文 献

- 1) M. N. ORNITZ & R. H. ENGLISH: Iron & Steel Eng., (Feb. 1953), p. 102~117
- 2) Metals Handbook, A. S. M. (1961), p. 611~620
- 3) K. ROESCH u. K.-H. SCHMITZ: Giesserei, 13 (1961) 1, p. 43~55