

論文

UDC 669.15'24'26-194 : 669.141.25 : 539.434 : 669.14.018.44

25Cr-20Ni 鋳鋼のクリープ破断強度に及ぼす
Ti, Nb, ミッシュメタルの影響*

福井 寛**・佐々木良一***

幡谷文男***・蜂須幹雄****

Effects of Ti, Nb and Mischmetal on Creep Rupture Strength
of 25Cr-20Ni Casting Steel

Yutaka FUKUI, Ryoichi SASAKI, Fumio HATAYA, and Mikio HACHISU

Synopsis:

Centrifugally casting steel HK40 (0.4C-25Cr-20Ni) is widely used for reformer tube in the steam reforming process or cracking tube in the equipment which produces ethylen. A study has been made on the effects of complex addition of a small amount of the Ti, Nb and Mischmetal on the creep ruptures trength of HK40.

By addition of Ti and Nb, (Ti, Nb)C is formed, and as a result of forming (Ti, Nb)C, precipitation of Cr carbides and their coarsening are retarded. Therefore, the strength and ductility of creep rupture are improved.

Mischmetal is effective to improve the creep rupture strength, if it is added by alone. However the effect of Mischmetal can not be found in complex addition with Ti and Nb, because the strong effect of Ti and Nb hides the effect of Mischmetal.

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の高温材料として 0.4C-25Cr-20Ni (HK 40) 遠心鋳造管 (以下遠鋳管と呼ぶ) が多く使用されている。収率向上を目的とし、装置の使用が苛酷化するにともない使用材料も 900°C 以上で高温強度が要求されるようになってきた。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先報で Ti, ミッシュメタル, Mo, V, N, B などを検討したり、Mo, W, Nb などの単独添加の効果については 2, 3 の報告²⁾³⁾ があるので本報告は微量でかつ実用上有効な Ti, Nb, ミッシュメタルの複合添加を試みた。

2. 試料および実験方法

実験は高周波炉を用い全て 127φ×15t×2700l の遠鋳管に吹製した。化学成分を Table 1 に示す。HK40

を 1 チャージ, ミッシュメタル添加 1 チャージ Ti+ミッシュメタルを 15 チャージ, Ti+Nb+ミッシュメタルを 5 チャージ合計 22 チャージ溶解した。ミッシュメタルは La30%, Ce45%, Nd 15% を主成分とするものを用いた。遠鋳管は鋳造のまま組織観察およびクリープ破断試験に供した。

遠鋳管の中心部より長手方向にクリープ破断試験片を採取した。試験片は直径 6 mm, 標点間距離 30 mm で 982°C にて試験した。組織観察において腐食液としてマクロ組織には王水, 顕微鏡組織には王水+水を用いた。ガス分析は 1800°C 定容測圧真空溶融法で行ない, La, Ce は一部の試料のみ放射化分析を行なった。また炭化物の同定は抽出レプリカ法を用い電子線回折像の解析より行なった。マイクロオージェ分析は Ar スパッタリング後 5keV 加速電圧にて行なった。

* 昭和 47 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 10 月 16 日受付 (Received Oct. 16, 1978)

** (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.)

**** (株)日立製作所勝田工場 (Katsuta Works, Hitachi Ltd.)

Table 1. Chemical composition (wt.%) and gas contents (ppm).

| Alloy No. | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Ti | Nb | Mm* | O | N | H | Addition method |
|-----------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|----|-----|------|-----------------|
| 1 | 0.43 | 1.08 | 1.00 | 0.020 | 0.020 | 20.0 | 26.0 | | | | 92 | 474 | 3.8 | |
| 2 | 0.42 | 1.22 | 1.12 | 0.018 | 0.004 | 19.1 | 24.0 | | | 0.35 | 74 | 461 | 5.2 | F |
| 3 | 0.42 | 0.87 | 0.85 | 0.020 | 0.016 | 21.2 | 25.4 | 0.06 | | 0.1 | 92 | 643 | 5.3 | L |
| 4 | 0.42 | 0.87 | 0.85 | 0.020 | 0.016 | 21.2 | 25.4 | 0.08 | | 0.1 | 76 | 583 | 6.5 | L |
| 5 | 0.42 | 0.87 | 0.91 | 0.015 | 0.018 | 20.0 | 24.9 | 0.01 | | 0.3 | 91 | 531 | 9.1 | F |
| 6 | 0.42 | 0.87 | 0.91 | 0.015 | 0.018 | 20.0 | 24.9 | 0.03 | | 0.3 | 29 | 377 | 9.4 | F |
| 7 | 0.40 | 0.82 | 0.86 | 0.021 | 0.016 | 20.6 | 24.8 | 0.08 | | 0.3 | 53 | 532 | 10.6 | L |
| 8 | 0.41 | 0.83 | 0.82 | 0.021 | 0.016 | 20.6 | 25.0 | 0.12 | | 0.3 | 22 | 257 | 7.0 | L |
| 9 | 0.42 | 0.71 | 0.93 | 0.015 | 0.014 | 20.0 | 24.9 | 0.25 | | 0.3 | 8 | 90 | 7.9 | F |
| 10 | 0.41 | 0.75 | 0.90 | 0.013 | 0.017 | 20.6 | 24.8 | 0.26 | | 0.3 | 15 | 66 | 9.7 | L |
| 11 | 0.39 | 0.80 | 0.87 | 0.013 | 0.013 | 19.5 | 24.6 | 0.31 | | 0.3 | 11 | 107 | 7.8 | F |
| 12 | 0.38 | 0.98 | 0.86 | 0.013 | 0.010 | 19.5 | 24.4 | 0.43 | | 0.3 | 12 | 66 | 9.1 | F |
| 13 | 0.38 | 0.99 | 0.92 | 0.012 | 0.006 | 19.9 | 24.6 | 0.52 | | 0.3 | 7 | 45 | 8.9 | F |
| 14 | 0.40 | 0.73 | 0.78 | 0.019 | 0.015 | 20.7 | 25.0 | 0.86 | | 0.3 | | | | L |
| 15 | 0.39 | 0.85 | 0.94 | 0.018 | 0.016 | 20.8 | 24.8 | 1.22 | | 0.3 | 22 | 35 | 11.0 | L |
| 16 | 0.41 | 0.83 | 0.85 | 0.014 | 0.014 | 20.7 | 24.7 | 0.13 | | 0.35 | 22 | 230 | 8.1 | F |
| 17 | 0.38 | 0.75 | 0.98 | 0.019 | 0.018 | 19.6 | 25.3 | 0.17 | | 0.35 | 11 | 233 | 6.7 | F |
| 18 | 0.40 | 0.91 | 0.89 | 0.014 | 0.018 | 19.4 | 25.2 | 0.03 | 0.31 | 0.3 | 76 | 505 | 10.8 | L |
| 19 | 0.40 | 0.91 | 0.89 | 0.014 | 0.018 | 19.4 | 25.2 | 0.41 | 0.31 | 0.3 | 23 | 83 | 9.1 | L |
| 20 | 0.40 | 0.82 | 1.05 | 0.020 | 0.013 | 19.5 | 25.5 | 0.16 | 0.29 | 0.35 | 12 | 172 | 7.2 | F |
| 21 | 0.40 | 0.82 | 1.05 | 0.020 | 0.013 | 19.5 | 25.5 | 0.20 | 0.29 | 0.35 | 37 | 408 | 9.5 | F |
| 22 | 0.41 | 0.87 | 0.82 | 0.014 | 0.015 | 20.7 | 24.7 | 0.33 | 0.28 | 0.35 | 14 | 169 | 9.9 | F |

* : Mischmetal, added percent. L : addition in Ladle, F : addition in Furnace

Table 2. Relation between added mischmetal (%) and Ce, La contents (ppm).

| No. | Misch. | Addition method | Ce | La |
|-----|--------|-----------------|-----|------|
| 2 | 0.35 | F | 52 | 13 |
| 3 | 0.1 | L | 28 | 15 |
| 4 | 0.1 | L | 26 | 12 |
| 10 | 0.30 | L | 460 | 20 |
| 11 | 0.30 | F | 58 | 1.8 |
| 17 | 0.35 | F | 23 | 0.31 |
| 19 | 0.30 | L | 580 | 40 |
| 20 | 0.35 | F | 89 | 2.8 |
| 23 | 0.15 | F | 37 | 1.0 |
| 24 | 0.30 | L | 205 | 19.2 |
| 25 | 0.20 | L | 40 | 0.33 |
| 26 | 0.10 | L | 30 | 1.7 |
| 27 | 0.30 | L | 290 | 8.4 |
| 28 | 0.30 | F | 52 | 13 |

L : addition in Ladle, F : addition in Furnace

3. 実験結果

3.1 ガス分析および La, Ce 分析

Table 1 にガス分析の結果を、Table 2 に Ce, La 分析の結果を示す。またガス量と Ti 量との関係を Fig.1 に示す。Ti 量の増加とともに窒素量および酸素量が急激に低下する。これは Ti が 0.2% まで強力な脱酸、脱窒作用を示すことによるもので Ti がさらに多くなると効果は飽和に達するが窒素量が約 600 ppm から 50 ppm に、酸素量が 90 ppm から 10 ppm に低下することは Ti の強力な脱酸、脱窒作用とさらに遠心分離作用による脱酸生成物の除去との重畳によつて生じた効果である。

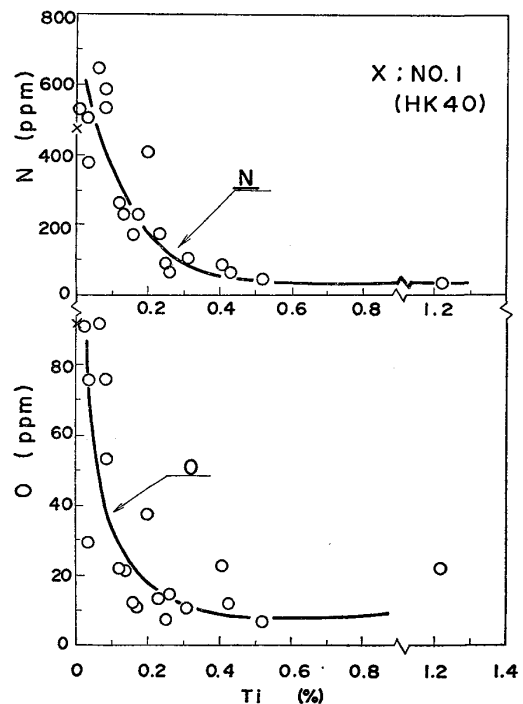


Fig. 1. Relation between gas content and Ti content.

Fig. 2 にミッシュメタルの添加量と合金の残留 Ce 量との関係をまた同じ範囲の Ti 量におけるミッシュメタルとガス量との関係を Fig. 3 に示す。Ladle 内添加の方が炉中添加より合金中に Ce が多く残留する。ミッシュメタルも脱酸、脱窒作用があるといわれているが⁴⁾ Fig. 3 においてミッシュメタルの添加によつて酸素量は低下す

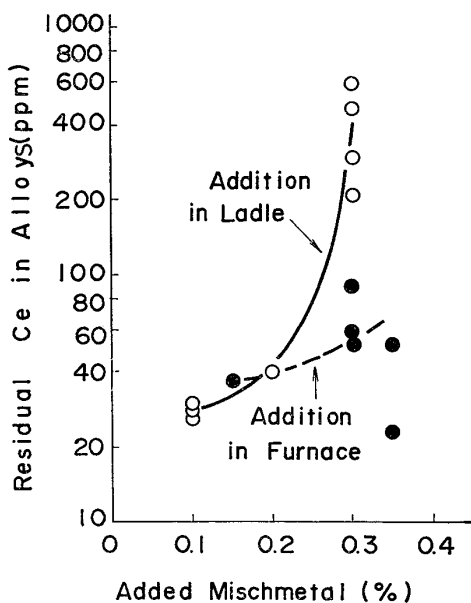


Fig. 2. Residual Ce in alloys with amount of added Mischmetal.

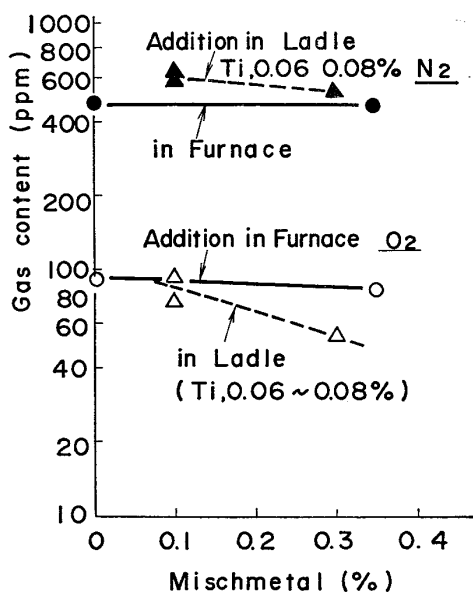


Fig. 3. Relation between gas content and added amount of Mischmetal.

るが窒素量の低下はほとんど認められなかつた。

3.2 クリープ破断試験

Fig. 4~6 に 982°C におけるクリープ破断試験の結果を応力-破断時間線図 (以下 $\alpha-t$ 線と呼ぶ) に示し, Fig. 7, 8 に Ti 量, Nb 量とクリープ破断強度の関係を示す。

Fig. 4 においてミッシュメタル単独添加の No. 2 は明らかに No. 1(HK 40)より強度が高く, ミッシュメタルの効果が見える。さらに Ti を複合添加すると強

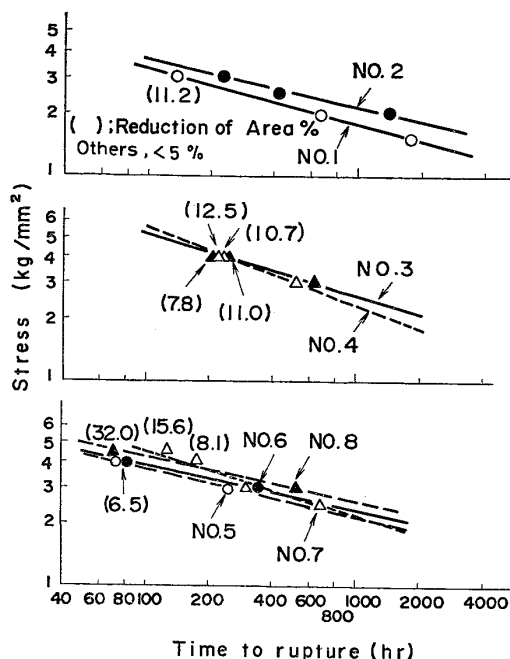


Fig. 4. Stress-rupture time data for No. 1~8 at 982°C.

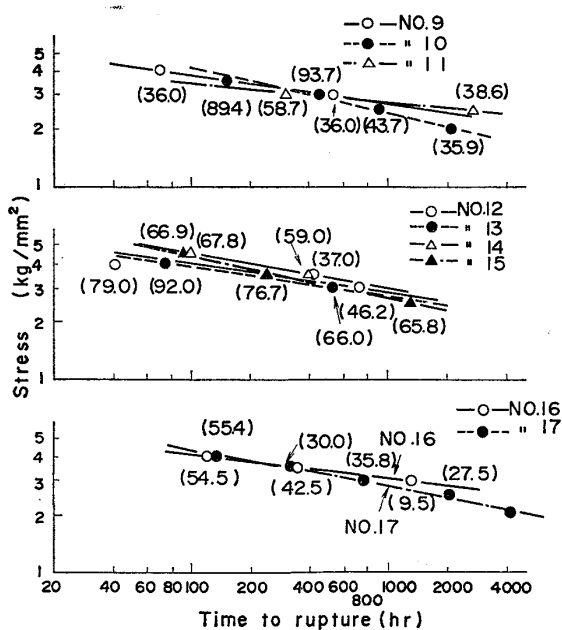


Fig. 5. Stress-rupture time data for No. 9~17 at 982°C.

度が向上するとともに図中数字で示した絞りが増加する。なお数字の記入ないものは全て絞りが5%以下である。Fig. 5においてさらに Ti 量が多くなると破断絞りが著しく大きくなり, また $\alpha-t$ 線の傾きが非常にゆるやかになり, クリープ破断強度の向上も著しい。1000h 強度で比較すると No. 1 では 1.8kg/mm² であつたものが例えば No.16 では 3.1kg/mm² を示す。Fig. 6 で

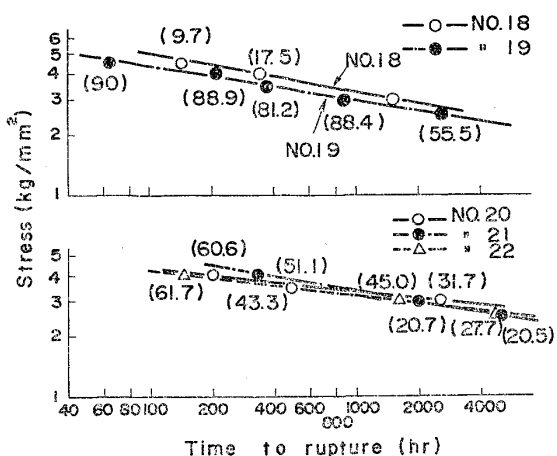


Fig. 6. Stress-rupture time data for No. 18~22 at 982°C.

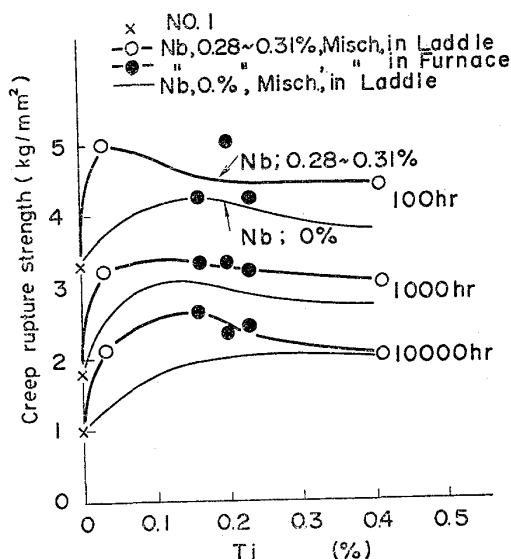


Fig. 8. Relation between creep rupture strength and Ti, Nb content.

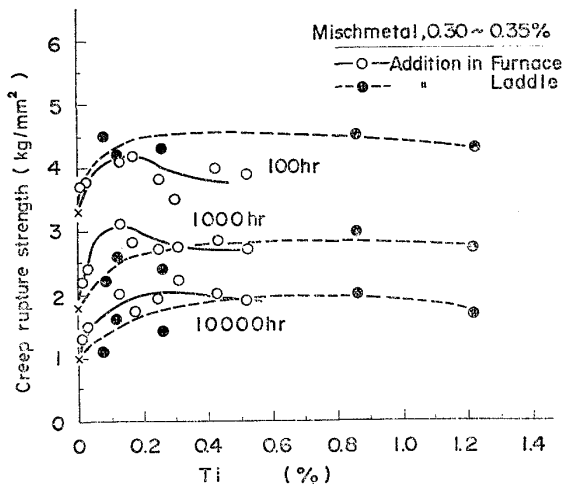


Fig. 7. Relation between creep rupture strength and Ti content.

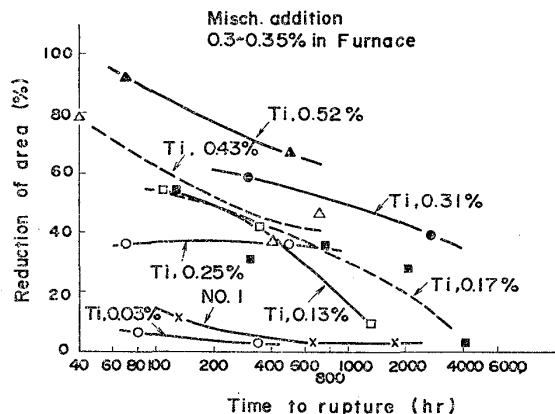


Fig. 9. Reduction of area in creep rupture.

示すように Nb を添加すると 1000 h 強度が 3.4kg/mm² となる。また 5000 h 後でも破断絞りが 20% を維持する。化学プラントにおいて熱応力のくり返しにより割れにいたる例が多いので高温強度のみならず高温延性の大きい合金が望まれる。

Fig. 7 の Ti とクリープ破断強度の関係について検討する。1000 h 強度では Ti が 0.15% 付近に強度のピークがみられる。10000 h では 0.3% までは徐々に強度が向上し、以後飽和する。一方、ミッシュメタルは長時間強度から考えると炉中添加の方が強度は大きい。

Fig. 8 において Ti+Nb+ミッシュメタル複合添加材における Ti 量とクリープ破断強度との関係について検討する。Fig. 7 での Ti+ミッシュメタルと比較し、1000 h 強度は Ti が 0.1% 以下でピークを示し、10000 h 強度は約 0.15% でピークを示す。また Nb 添加の効

果は大きく、Nb 0% 材と比較し、著しい強度の改善が得られる。

Ti 添加の大きな特徴はクリープ破断強度と破断延性の向上である。Fig. 9 および 10 にミッシュメタルを Furnace 添加と Ladle 添加と区別し、Ti 量とクリープ破断時の絞りについて示す。Fig. 9 において Ti の 0.13% 添加により、絞りの向上が得られ、Ti の量とともに絞りが大きくなる。一方、Fig. 10 において Ti、0.12% では短時間で絞りが向上するが長時間側になると次第に低下し、5000 h では HK40 と同じ値になる。十分高い絞りを得るには 0.26% が必要となる。また Ti が 1.22% と多くなつてもそれほど大きな絞りは期待できない。

Fig. 11 に Ti+Nb+ミッシュメタル材のクリープ破断絞りを示す。Nb を含む場合、Ti、0.03% では十分な

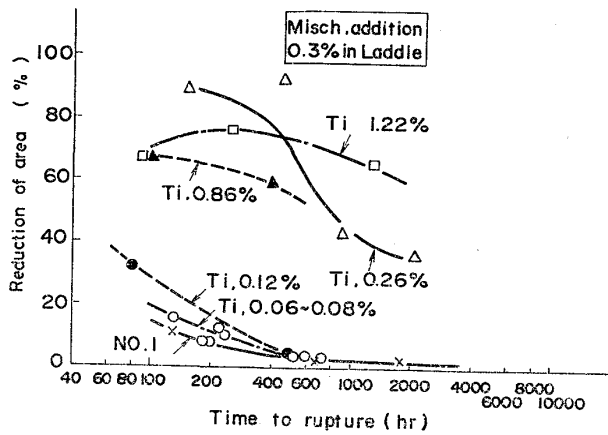


Fig. 10. Reduction of area in creep rupture.

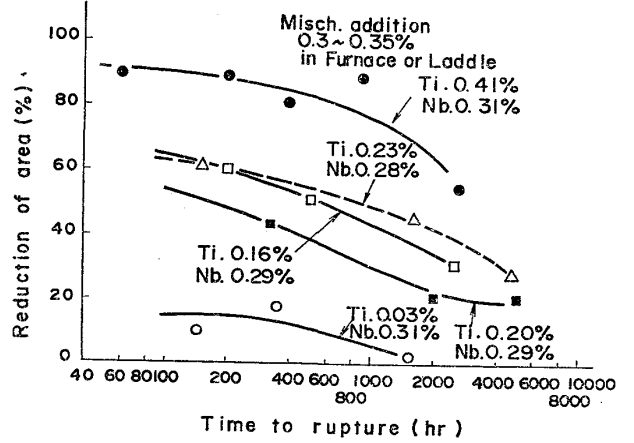


Fig. 11. Reduction of area in creep rupture.

絞りは得られないが Nb, 0.29%, Ti, 0.16% を含むものは Ti+ミッシュメタルの (Fig. 9) Ti, 0.17% と比較し、長時間側での絞りの低下が少ない。

3.3 組織

3.3.1 試験前の組織

Photo. 1 に代表的な試料の組織を示す。As cast で

の顕微鏡組織についてみると No. 1 は共晶炭化物が層状にみられるのに対し、No. 13 (Ti+ミッシュメタル), No. 19 (Ti+Nb+ミッシュメタル) は層状の共晶炭化物がみられず、Ti, Nb の炭化物と思われる析出物が多くみられる。No. 19 についてマイクロジェ分析を行

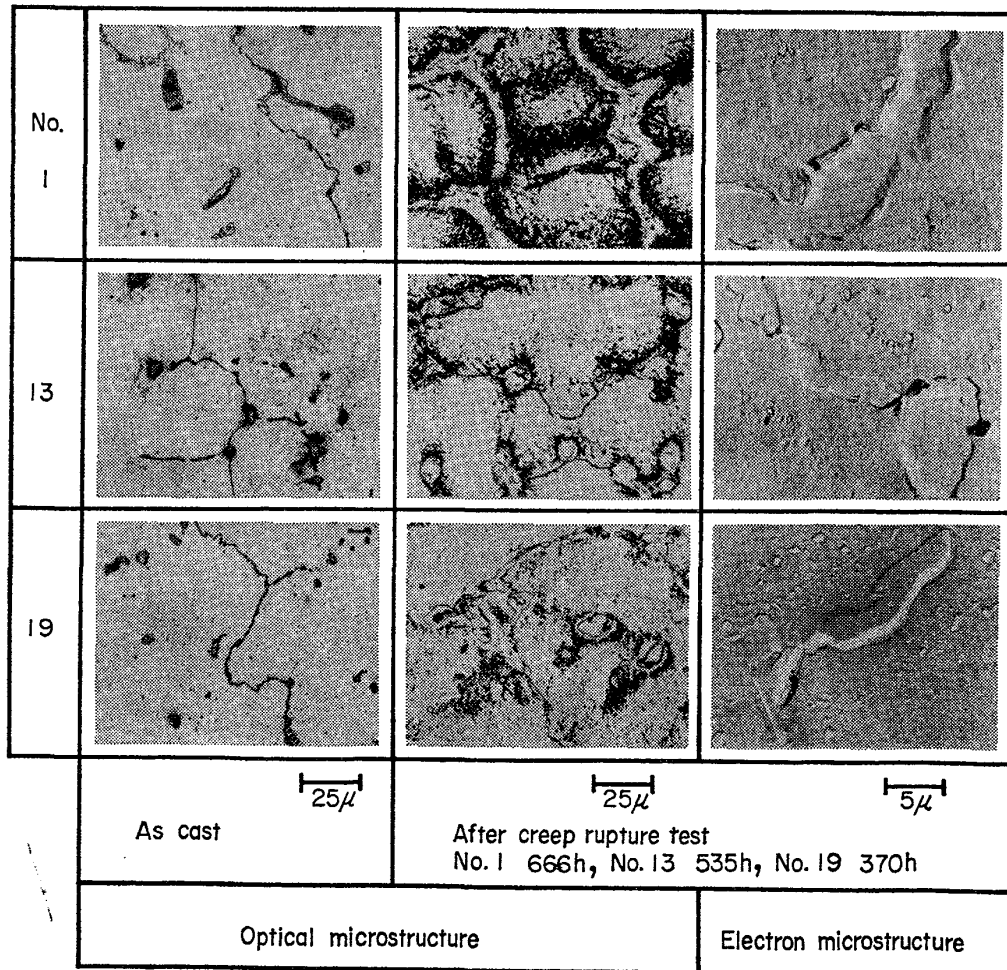


Photo. 1. Microstructure of as cast and after creep rupture test at 982°C.

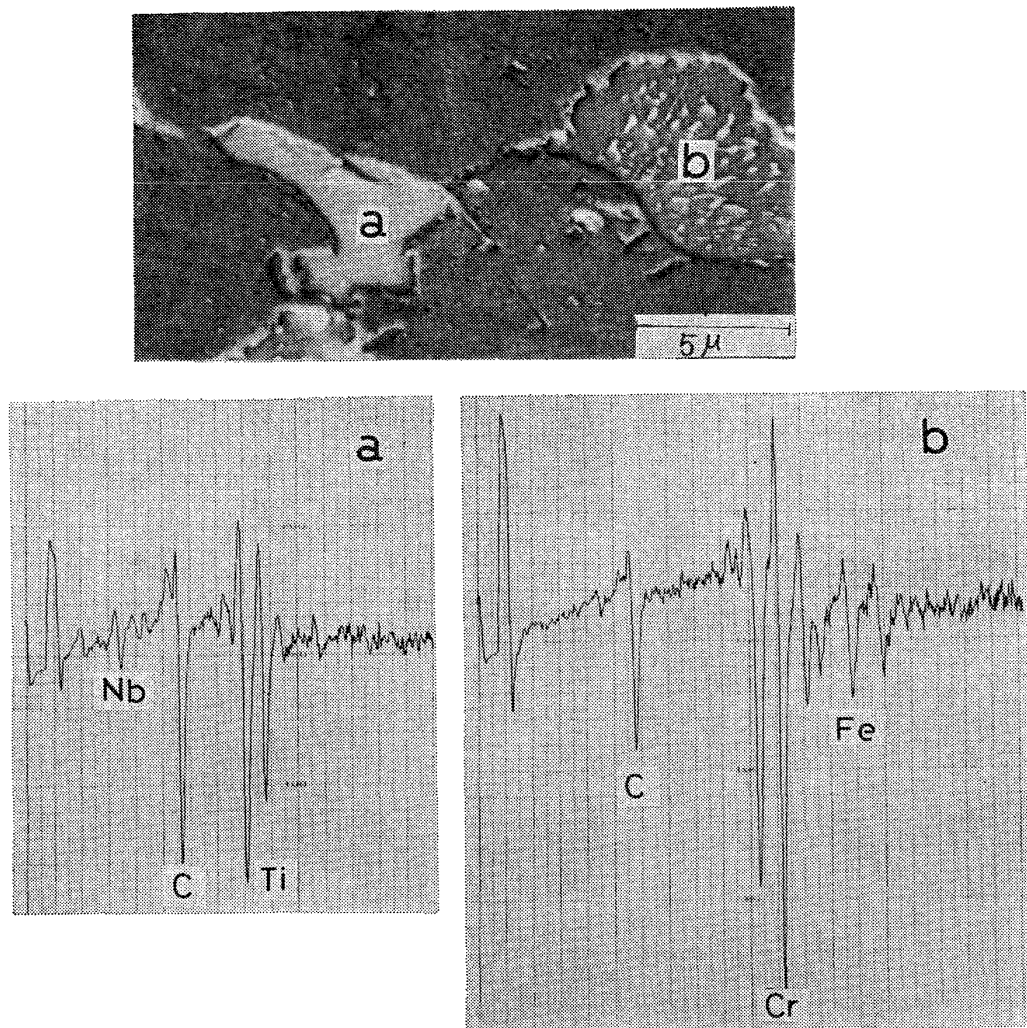


Photo. 2. Auger electron spectral on No. 19 (As cast).

なつた結果を Photo. 2 に示す。左側の塊状の相、(a) では Ti, Nb さらに C が検出された。しかし、Nb は Ti に比べ弱く Ti を主体とした炭化物であることが推察される。右側の層状の相、(b) では Cr と C が強く検出された。また Fe も検出されており、Fe と Cr の複合炭化物である。HK40 に Nb を添加した木原らの報告⁹⁾によると NbC が多くみられる。Ti も MC 型炭化物を形成し、また Co 基超合金の例では (Ti, Ta, Zr) C⁶⁾ を形成することから HK40 に Ti, Nb を添加したものは (Ti, Nb)C 型炭化物と推定される。

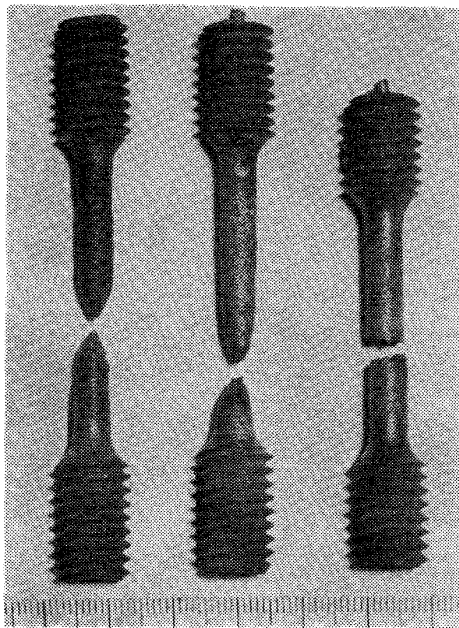
3.3.2 試験後の組織

Photo. 3 に 982°C におけるクリープ破断試験後の試験片の外観を示す。No. 1 (HK 40) はほとんど延性なく破断しているのに対し、Ti+ミッシュメタルおよび Ti+Nb+ミッシュメタルを添加した No. 10, No. 19 は 90% もの大きい絞りを示す。

一方、Photo. 1 においてクリープ破断試験後の組織をみると、No. 1 はセル粒界に多くの炭化物がみられる。

これらの炭化物は $M_{23}C_6$ 型⁷⁾ と思われ粒内炭化物であり結晶粒の変形抵抗を大きくしている。一方、Ti+ミッシュメタル添加の No. 13 および Ti, Nb およびミッシュメタル添加の No. 19 では炭化物の析出が非常に少なく No. 1 に比べ結晶粒は変形しやすい状態になっている。電子顕微鏡の組織によると No. 1 では粒界が太く連続しており、No. 13, 19 では塊状となつて所々分割されている。このような状態でクラックが発生すると No. 1 は粒界に沿つてクラックが伝播し、また粒界では多くの析出炭化物のため変形困難となつているので比較的短時間で延性なく破断にいたる。

No. 19 のクリープ破断後にみられる炭化物について抽出レプリカ法による電子顕微鏡観察を行なつた。同時に電子線回折により炭化物の同定も合わせて行なつた。Photo. 4 に抽出された炭化物の写真およびその電子回折像を示す。982°C, 370 h 後では大きな塊状の炭化物(左側)と微細な炭化物(右側)とに区別される。回折像の解析結果、大きな炭化物は TiC と同定されまた微細な



| | No. 10 | No. 19 | No. 1 |
|------------------------------|--------|--------|-------|
| Alloy No. | 1 | 10 | 19 |
| Stress (kg/mm ²) | 3.0 | 3.0 | 4.5 |
| Rup. time (hr) | 140 | 448 | 62 |
| R. A (%) | 11.2 | 93.7 | 90.0 |

Photo. 3. Creep ruptured testing specimens at 982°C.

炭化物も主に TiC でわずかに $M_{23}C_6$ が同定された。Photo. 2 で示したように塊状の炭化物は Ti とともに Nb が少し含まれており、TiC と同定された炭化物は塊状の方は (Ti, Nb)C と考えられまたクリープ試験中に析出する微細な方も (Ti, Nb)C と考えられる。

以上のべた如く、Ti, Nb の添加により As cast で (Ti, Nb)C が形成されクリープ破断試験中に炭化物を形成する固溶 C が少なくなりまた試験中にも (Ti, Nb)C が多く析出する。HK40 ではクリープ破断試験中に $M_{23}C_6$ が過剰析出し、脆化の原因となるが Ti, Nb 添加材は As cast で (Ti, Nb)C がまた試験中も安定な微細 (Ti, Nb)C が析出し、 $M_{23}C_6$ の析出はわずかである。従って粒界の変形は容易となりこのため粒界への応力集中は少なくまた粒界にクラックが発生しても粒界炭化物が分割されているので (Photo. 1) 進展が阻止され試験片全体は Photo. 3 で示したように大きな延性を示す。

4. 結果の検討

Ti および Nb の添加により鑄造状態では大きな MC 型炭化物がそしてクリープ破断試験後では微細な MC 型炭化物が多くみられる。このため HK40 の延性、強度低下の原因となる $M_{23}C_6$ 型炭化物の過剰析出と凝集粗大化が阻止される。したがって Ti, Nb, C がクリー

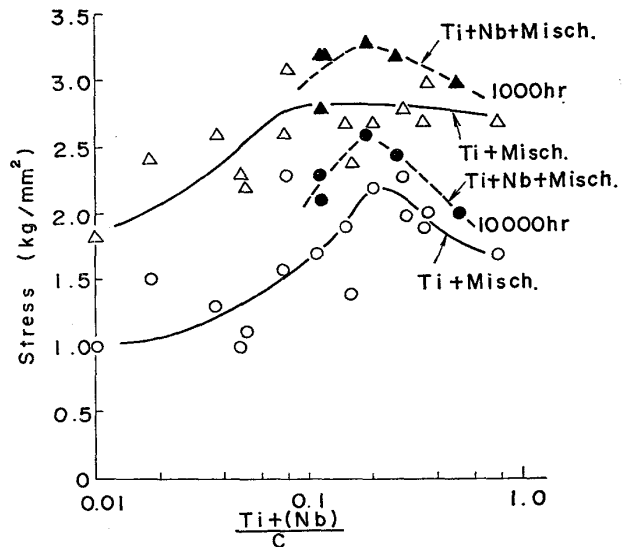
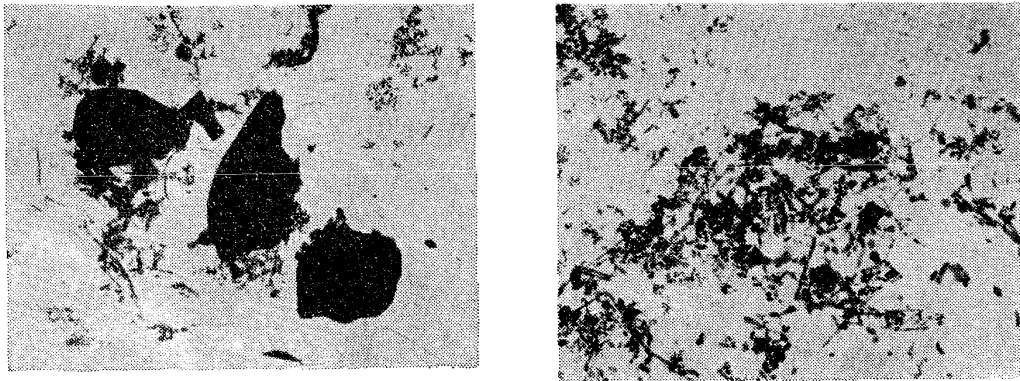


Fig. 12. Relation between creep rupture strength and $\frac{Ti+Nb}{C}$ (atomic ratio).

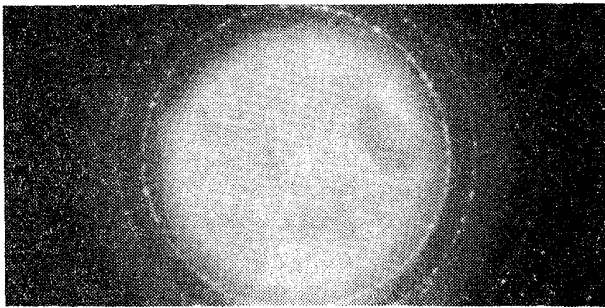
プ破断強度、延性に影響することが推察される。Fig. 12 では $(Ti+Nb)/C$ (atomic ratio) とクリープ破断強度との関係を示したものである。 $(Ti+Nb)/C$ の増加とともにクリープ破断強度が上昇し、約 0.2 で最高値を示す。篠田ら⁸⁾ は 304 型ステンレス鋼に Ti+Nb を添加し $(Ti+Nb)/C$ が 0.25 で最高値を示すといっており、BAHHA⁹⁾ は HK40 に Ti+Nb を添加し、 $(Ti+Nb)/C$ が 0.3 で最高値を示すことを見出している。Ti, Nb を多くするとクリープ破断試験中に微細な析出物がみられず、As cast でみられた大きな塊状の MC のみとなる。この時クリープ破断強度は低下する。クリープ破断試験中に炭化物は過剰に析出してはまた析出しなくても強度は低下し $(Ti+Nb)/C$ が 0.1~0.5 で適正量となるものと考えられる。

一方、Fig. 9~11 において説明したように Ti, Nb の添加によりクリープ破断時の絞りも著しく向上する。強度と同様、炭化物の挙動に影響されると考えられる。Fig. 13 に強度と同様、 $(Ti+Nb)/C$ で整理し破断絞りとの関係を示す。 $(Ti+Nb)/C$ が 0.07 までは絞りが得られないがそれ以上では絞りが向上する。クリープ破断強度の場合は炭化物の適正量、 $(Ti+Nb)/C$ が 0.2 で最高値を示したが、絞りの場合は炭化物の析出あるいは凝集化が阻止される程、大きくなるものと思われる。 $(Ti+Nb)/C$ を 0.2~0.3 に選ぶことによりクリープ破断強度と破断絞りの両方を有する耐熱鑄鋼が得られる。

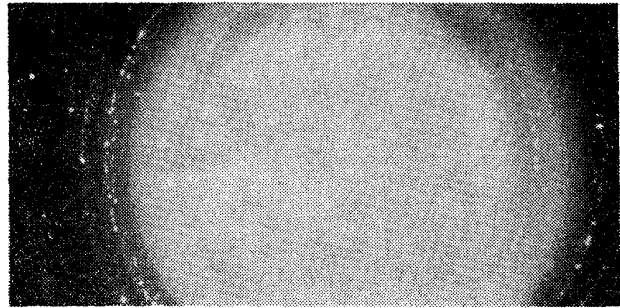
一方、ミッシュメタルの効果については Ti, Nb の効果が著しいためその効果は認められなくなる。BAHHA



5 μ



TiC



TiC+M₂₃C₆

Photo. 4. Electron microstructures and its diagram of electron diffraction analysis on No. 19 after creep rupture test at 982°C.

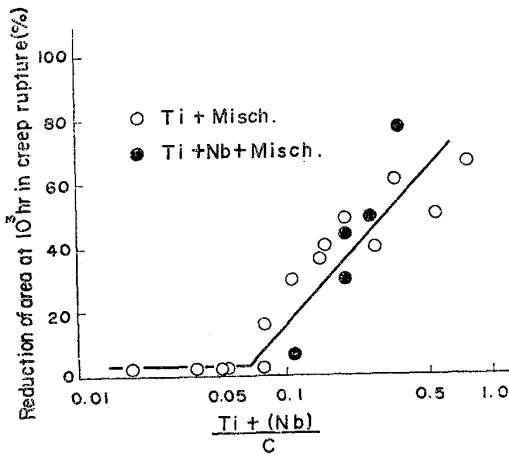


Fig. 13. Relation between reduction of area and $\frac{\text{Ti}+(\text{Nb})}{\text{C}}$ (atomic ratio).

の研究によると Ti あるいは Ti+Nb 添加でもクリープ破断強度の向上を示しており、また木原らは Nb 単独でもクリープ破断強度と延性が得られることを報告しており、Ti, Nb あるいはその複合添加の場合は ミッシュメタルがなくても同様効果が得られるものと考えられる。

5. 結 言

0.4C-25Cr-20Ni (HK 40) 遠心铸造管に Ti+ミッシュメタルおよび Ti+Nb+ミッシュメタルの添加を試みた。得られた結果は次のとおりである。

(1) Ti および Nb は As cast あるいはクリープ試験中に (Ti, Nb)C を形成し、そのため微細な炭化物の過剰析出が阻止されクリープ破断強度のみならず破断延性が向上する。

(2) クリープ破断強度は (Ti+Nb)/C (atomic ratio) 0.2 で最高値を示し、クリープ破断伸びは (Ti+Nb)/C が 0.07 以上で得られ大きくなる程向上する。

(3) ミッシュメタルは Ti および Nb と複合添加した場合は Ti, Nb の効果が著しいためその効果はほとんど認められない。

終わりに本研究においてマイクロ組織の解析に御協力いただいた日立製作所日立研究所岡島義昭氏、石塚紘明氏および楳原広美氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 福井 寛, 佐々木良一, 幡谷文男, 高橋慎太郎: 鉄と鋼, 64 (1978) 8, p. 47

- 2) 安達秀男, 木内宏一, 古川民雄: 鑄物, 35 (1963) 3, p. 45
- 3) 井上震一, 赤松克太郎, 森近俊明, 杉谷純一, 葭本輝夫: 学振耐熱金属材料委員会, 研究報告, 16 (1975) 1, p. 73
- 4) 長谷川正義, 佐久間和雄: 鉄と鋼, 42 (1956) 6, p. 507
- 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) 3, p. 231
- 6) C. T. SIMS: J. Metals 21 (1969) 12, p. 27
- 7) G. J. Cox: Material Tech. in Steam Refonm. Process. (1966) p. 101 [Pengamon]
- 8) 篠田隆之, 耳野 享, 木下和久, 峯岸 功: 鉄と鋼, 54 (1968) 14, p. 1472
- 9) M. B. E-D. ZAGHLOUL: 学位論文 (東工大) (1976)