

30% Cr-15% Ni オーステナイト鋼の開発

Development of 30% Cr-15% Ni Austenite-steel

九重常男* 九鬼秀勝*
Tsuneo Kunou Hidekatsu Kuki

要 旨

炉用耐熱材料として経済的な材料を開発するため、30% Cr-15% Ni 鋼の機械的性質および耐食耐酸化性に及ぼすC, Nの影響を究明し、次いで現用耐熱耐鋼(SCH 13とSCH 14)との比較試験を行ない、含N 30% Cr-15% Ni 鋼が炉用耐熱材料としてすぐれた性能のものであることを立証し得た。本稿では実験結果とその応用例について述べた。

1. 緒 言

近年、重油を燃料とする炉が急増し、それに使用する炉用耐熱鋼としてSCH 13(25 Cr-12 Ni)およびSCH 14(25 Cr-20 Ni)が主として使われているが、重油中に含まれているV, Sなどによる腐食、耐酸化性および高温強度の点で必ずしも満足されていない。これらの点を改良したしかも経済的な鋼の開発を目指した一連の実験を進め、当初の目標を満足した30 Cr-15 Ni 鋼を見いだした。その使用実績も従来のSCH 13およびSCH 14をしのぐ好成績を示したのでその実験結果と応用例について述べる。

2. 試料および実験方法

試料は図1に示したシェルモールド鑄型を組み合わせたスタックモールドに鑄造して作った。鑄込み温度は1,550~1,600°Cである。その化学成分を表1に示す。S-1はNを0.3%添加したもの、S-2~S-5はCを0.3~0.6%まで4段階に変えたものである。

常温引張試験はJIS 4号試験片で、熱間は平行部7φ、標点距離25 mmの試験片で行ない、衝撃値は2 mm u ノッチ試験片によりシャルピー試験機で行なった結果である。耐酸化試験およびバナジウムアタック試験は10φ×20 lの試験片を用いて試験した。鑄物にはすべて熱処理を行わずに以下の実験を行なった。

3. 実 験 結 果

3.1 機械的性質

表2は常温の機械的性質を示したものである。成分についてみるとNは引張強さとともに靱性(じんせい)および延性を著しく増し、常温強度の改善にきわめて有効である。他方、Cは引張強さを増すがシャルピー衝撃値を低下させるので0.5%以上は望ましくない。

次に固溶化処理と機械的性質の関係についてみると、いずれも引張強さ、伸びおよび絞りはほとんど固溶化処理の影響を受けないが、固溶化処理により降伏点が上がり、シャルピー衝撃値は低下する。

図2, 3に高温引張強さとNおよびCの関係を示す。常温の場合と同様にNおよびCは引張強さを増す。特にNによる効果は顕著で伸び、絞りの低下もなくきわめて効果的である。

以上の結果から、30 Cr-15 Ni 鋼の常温、高温強度の改善にはN 0.3%の添加が非常に有効である。一方、Cは強さは増すが靱性を低くするので0.5%以下におさえるべきと考えられる。

3.2 時効硬度

上記結果からNおよびCは引張強さの向上に有効であることが判明したが、高温使用中でのσ相による脆化(ぜいか)が心配されるの

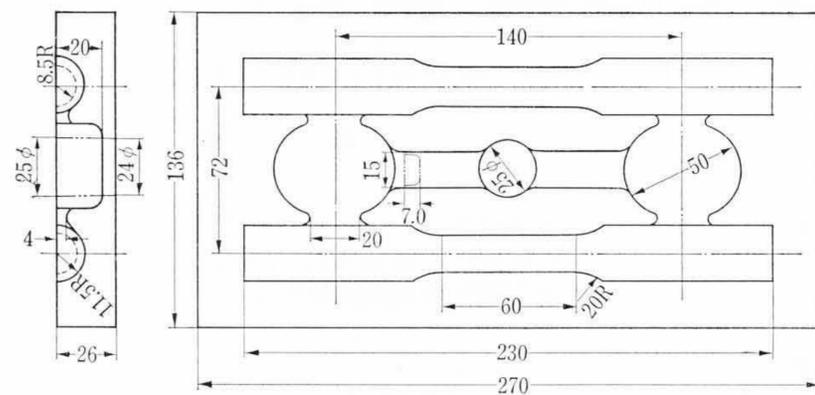


図1 試験棒用シェル鑄型

表1 試料の化学成分

試番	化 学 成 分 (%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	N
S-1	0.28	1.03	0.65	0.006	0.015	15.42	29.24	0.01	0.300
S-2	0.29	1.04	0.68	0.006	0.017	15.42	29.95	0.01	0.022
S-3	0.33	0.94	0.68	0.012	0.015	15.19	30.29	0.01	0.027
S-4	0.54	0.97	0.66	0.009	0.013	15.11	30.47	0.01	0.026
S-5	0.62	0.93	0.67	0.009	0.011	15.11	30.38	0.01	0.023

表2 30 Cr-15 Ni 鋼の常温機械的性質

試 番	引張強さ (kg/mm ²)	降伏点 (kg/mm ²)	伸 び (%)	絞 り (%)	シャルピー 衝撃値 (kg-m/cm ²)	試 験 状 態
S-1	65.9	40.6	11.8	15.9	3.45	鍛 造 ま ま
S-2	49.1	33.8	3.7	4.2	1.53	
S-3	50.2	32.5	4.4	4.9	1.72	
S-4	53.9	32.5	6.3	9.7	0.91	
S-5	55.2	35.7	6.6	9.7	0.60	
S-1	66.5	47.5	10.1	12.5	2.10	1100°C× 1h →水冷
S-2	47.5	38.3	3.3	7.7	1.12	
S-3	49.7	35.7	4.0	4.2	1.41	
S-4	51.8	37.1	3.3	4.9	0.73	
S-5	58.7	42.2	6.2	5.6	0.65	

で800°Cの時効硬度を測定した。結果を図4に示す。鑄放し硬度はC量が多くなるほど増大する。またNの硬度に及ぼす影響をみると、N0.3%添加したS-1が最もかたく、Cに比べNのほうが硬度を上げるのにより効果的である。800°Cで100時間まで時効してもきわだった硬化は認められなく、σ相による脆化はあまり心配ないものと考えられ、顕微鏡組織の観察によっても800°C×100h時効でσ相は認められない。

3.3 耐酸化性およびVアタック

1,000°Cと1,150°Cの耐酸化試験結果を図5に示す。耐酸化性は大部分Cr量によって決まるので、CおよびNの影響はほとんどない。

Vアタック試験は20gの五酸化バナジウム(V₂O₅)およびそれと

* 日立金属株式会社安来工場冶金研究所

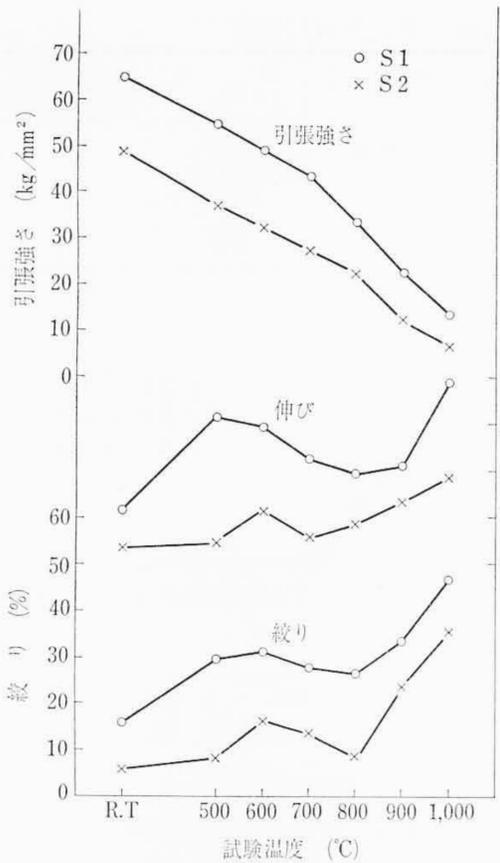


図2 30% Cr-15% Ni 鋼のNと高温強度との関係

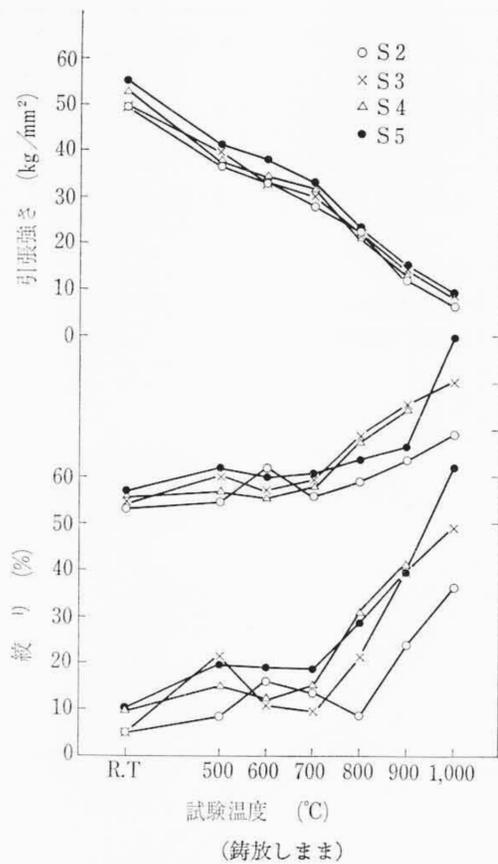


図3 30% Cr-15% Ni 鋼のCと高温強度との関係

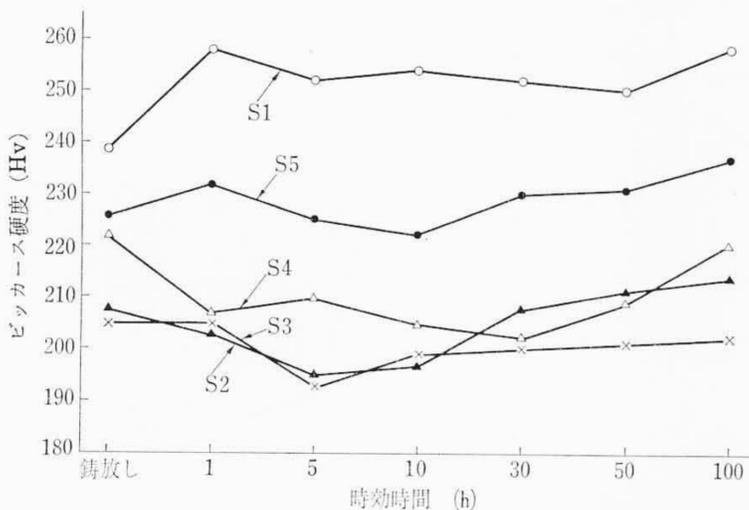


図4 30% Cr-15% Ni 鋼の時効硬度

硫酸ソーダとの混合塩中に $10\phi \times 20 l$ の試験片を入れ、 $850^\circ\text{C} \times 25 \text{h}$ 加熱して行なった。その結果は図6に示すとおりである。耐酸化試験と同じようにVアタックもCr量に強く依存しているため、CおよびNによってほとんど影響を受けない。純 V_2O_5 とこれに Na_2SO_4 を加えた塩について比較すると、純 V_2O_5 の場合が最も少なく次いで20% Na_2SO_4 を含んだときで、10% Na_2SO_4 を含む場合の腐食量がいちばん多くなる。混合塩の場合も純 V_2O_5 と同じようにCおよびNの影響は特に認められない。

CrとVアタックの関係を図7に、30% Cr鋼の場合のNiとVアタックとの関係を図8に示す。図から明らかなようにCrはVアタックの改善にきわめて有効である。しかし、Crが30%以上になるとVアタックに対して良い結果を示すが材質上もろくなるので、Cr 30%くらいが適当であろう。また、NiもVアタックに良い抵抗を示すが経済的な面でNiを多くするのは困難である。

以上の結果から、地が完全オーステナイトで耐酸化性および耐Vアタック性がよく、しかも強度の高いものとして30% Cr-15% NiにNを0.2~0.3%含む鋼を見いだした。

3.4 30% Cr-15% Ni 鋼と現用耐熱鋼との比較

現在、耐熱鋼および耐熱鋳鋼の中で耐食耐酸化性がよく、高温強度も強いものとして最も多く使われている25% Cr-12% Ni鋼(SCH13)および25% Cr-20% Ni鋼(SCH14)と30% Cr-15% Ni鋼

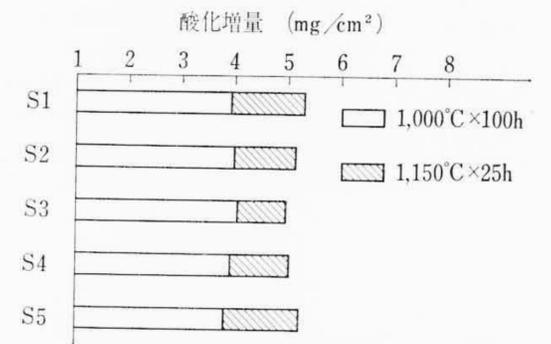


図5 30% Cr-15% Ni 鋼の耐酸化試験

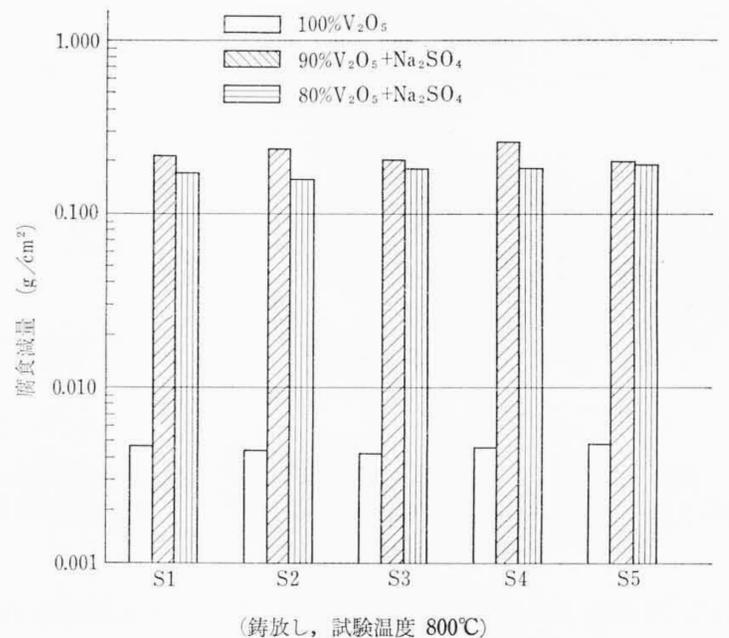


図6 30% Cr-15% Ni 鋼のVアタックとCおよびNとの関係

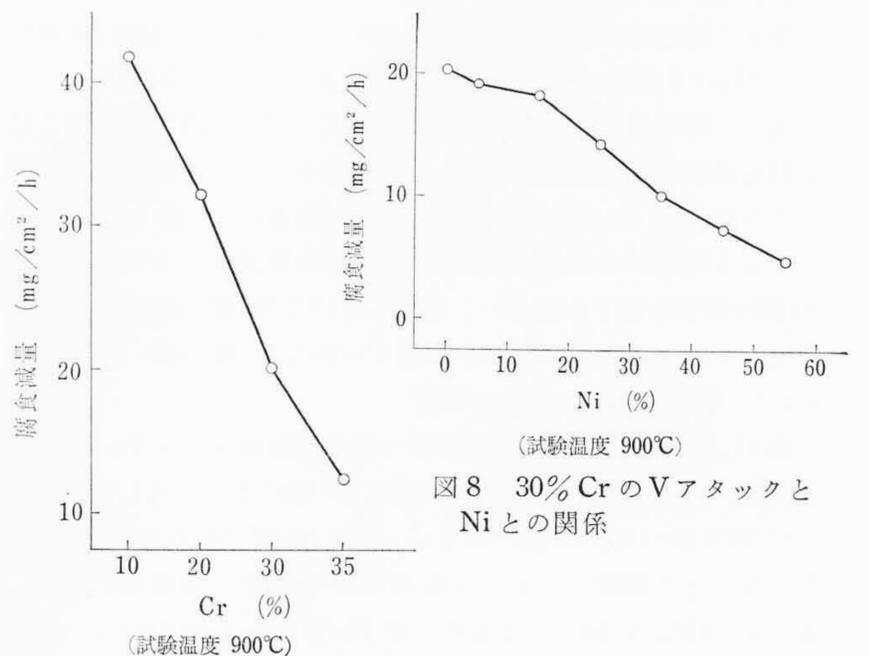


図7 CrとVアタックとの関係

との比較試験を行なった。試料の化学成分は表3に示すとおりである。鋳物試験片は前と同じように図1の鋳型に鋳込んで作り、25%

表3 試料の化学成分

試番	化学成分 (%)									備考
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	N	
S-1 (安来開発材)	0.28	1.03	0.65	0.006	0.015	15.42	29.24	0.01	0.300	鋳物材
S-6 (SCH13)	0.38	1.28	1.76	0.013	0.014	12.65	25.33	0.02	0.062	
S-7 (SCH14)	0.41	1.37	1.00	0.010	0.016	19.81	24.38	0.02	0.039	
S-8 (SCH13)	0.30	1.01	1.10	0.009	0.013	12.60	26.14	0.01	0.031	鍛造材
S-9 (安来開発材)	0.20	0.82	0.72	0.011	0.014	15.06	29.26	0.02	0.280	

表4 鋳造材の常温機械的性質

試番	引張強さ (kg/mm ²)	降伏点 (kg/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)	シャルピー衝撃値 (kg-m/cm ²)
S-1	65.9	40.6	11.8	15.9	3.5
S-6	57.4	28.6	12.8	16.5	3.6
S-7	51.7	28.0	9.5	14.6	2.5

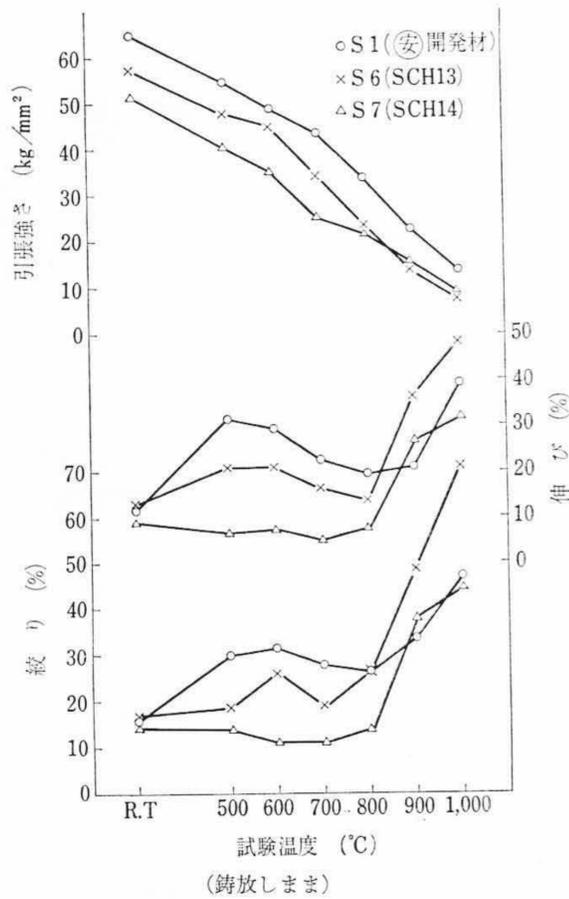


図9 30%Cr-15%Ni鋼, 25%Cr-12%Ni鋼および25%Cr-20%Ni鋼の高温強度

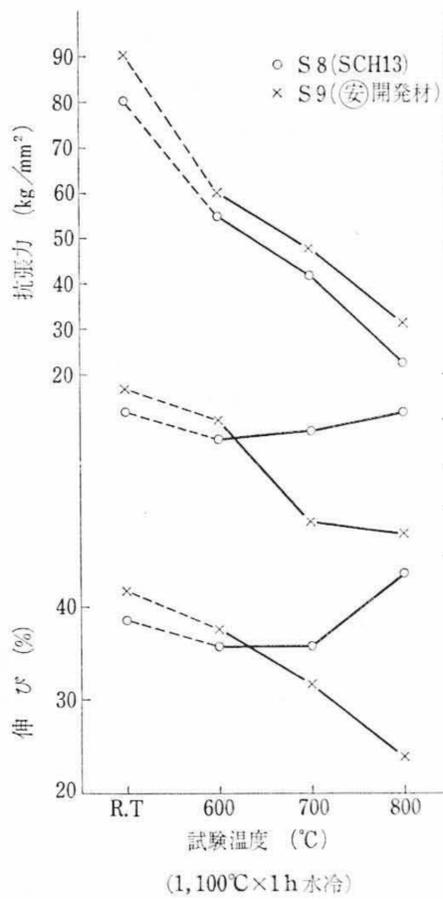


図10 30%Cr-15%Ni鋼および25%Cr-12%Ni鋼の鍛造材の高温強度

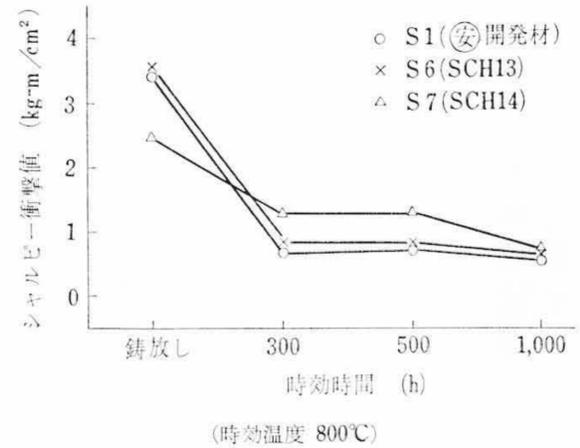
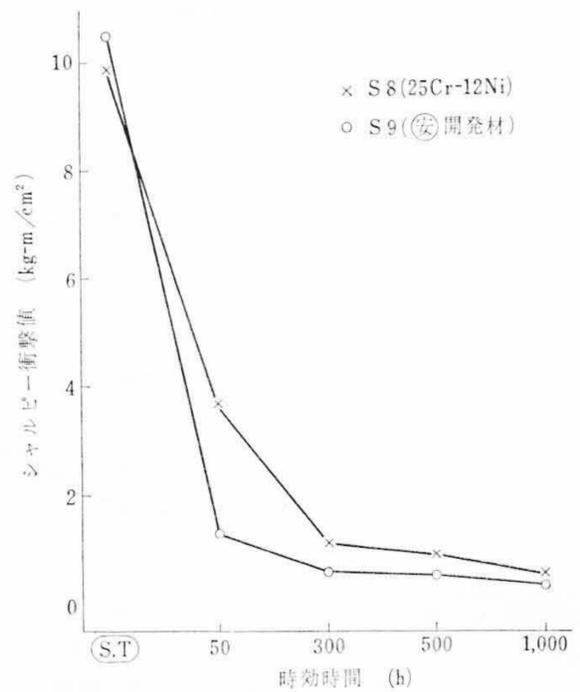


図11 鋳造材の脆化試験



(固溶処理, 1,100°C×1h, WC, 時効温度 800°C)

図12 鍛造材の脆化試験

Cr-12%Ni鋼と30%Cr-15%Ni鋼については20kg鋼塊を20mm角棒に鍛伸したものを加えて試験した。

3.4.1 機械的性質

表4に鋳造材の常温機械的性質を示す。30%Cr-15%Ni鋼のS-1は現用2鋼種に比べ引張強さ, 降伏点とも約10kg/mm²ほど強く, 靱性および延性は同程度である。図9, 10は鋳造材と鍛造材の高温引張試験結果を示したものであるが, 常温の場合と同じように30%Cr-15%Ni鋼が鋳造材, 鍛造材とも最も強い。伸びなども鋳造材の場合は同程度, 鍛造材は高温側で30%Cr-15%Ni鋼の伸びの低下が大きい。25%Cr-12%Ni鋼は低温側(800°Cまで)で強く, 高温になると25%Cr-20%Ni鋼が強くなる。

3.4.2 脆化試験および時効硬度

図11, 12に鋳造材および鍛造材の脆化試験結果を示す。鋳造材の場合, 短時間時効で30%Cr-15%Ni鋼が最も脆化しやすく次いで25%Cr-12%Ni鋼, 25%Cr-20%Ni鋼であるが, 1,000時間になると3鋼種ともほぼ同程度のシャルピー衝撃値になり, 30%Cr-15%Ni鋼が特に脆化しやすいということはない。鍛造材についても同様である。

図13は鋳造材の時効硬度を示したものである。鋳放し硬度は常温強度の強い30%Cr-15%Ni鋼が最もたかく, 25%Cr-20%Ni鋼が低い。時効硬度は1h時効でいずれの鋼種もHvで約20くら

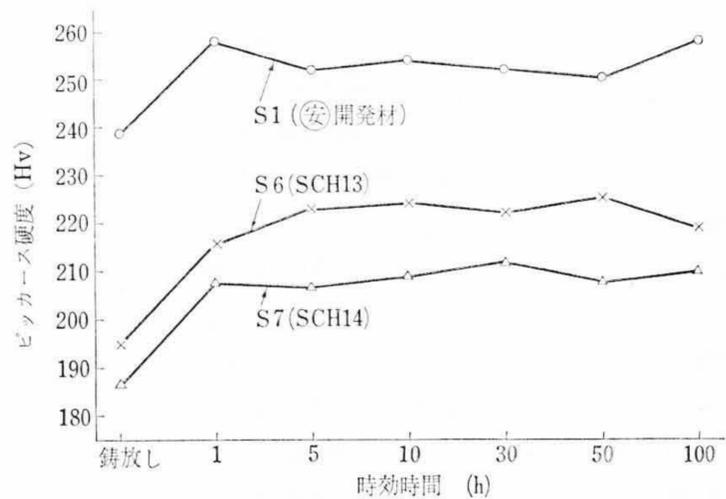


図13 鋳造材の時効硬度

い高くなり, その後100時間まではほぼ一定である。

図14に鋳放しと800°C, 1,000h時効後の顕微鏡写真を示す。鋳放したままで30%Cr-15%Ni鋼と25%Cr-20%Ni鋼は完全オーステナイトであるが, 25%Cr-12%Ni鋼は一部フェライトである。800°Cの時効により25%Cr-12%Ni鋼と25%Cr-20%

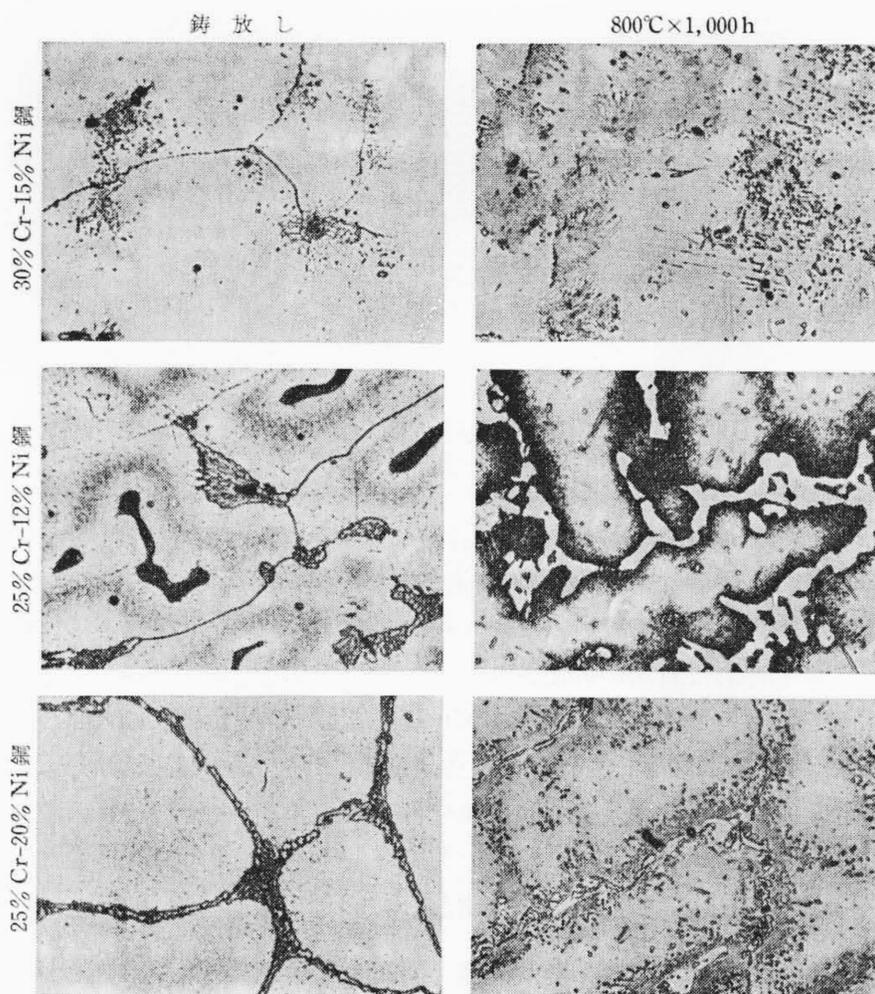


図14 各鋼種の顕微鏡組織 (倍率 ×400)

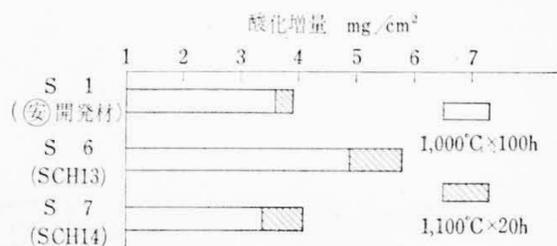


図15 耐酸化性試験

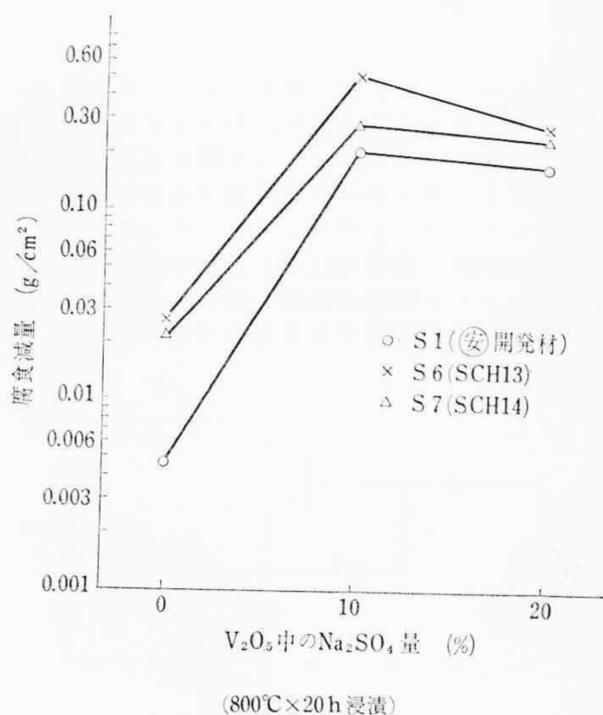


図16 Vアタック試験

Ni鋼にはσ相が析出し、30% Cr-15% Ni鋼にはσ相は認められない。

3.4.3 耐酸化性および耐Vアタック

耐酸化試験の結果を図15に、Vアタック試験結果を図16に示す。30% Cr-15% Ni鋼の耐酸化性は25% Cr-20% Ni鋼と同等以上であり、25% Cr-12% Ni鋼が最も劣る。

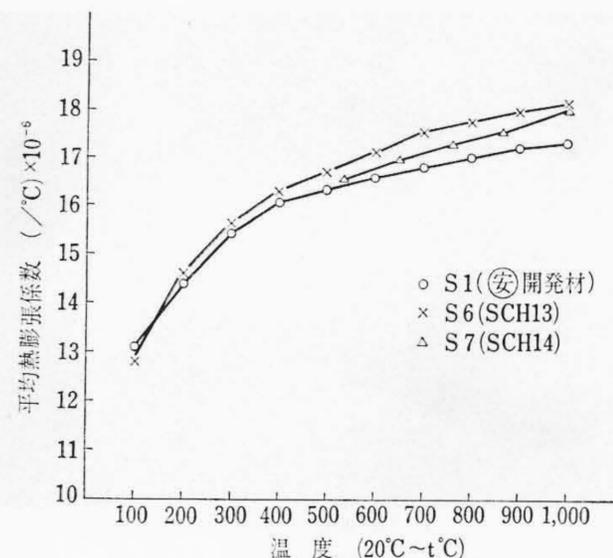


図17 30% Cr-15% Ni鋼, 25% Cr-12% Ni鋼および25% Cr-20% Ni鋼の熱膨張係数

Vアタックは、純V₂O₅に対して30% Cr-15% Ni鋼はほかの鋼種の約4倍ほど良い結果を示すが、Na₂SO₄との混合塩になるとその差は縮まり20% Na₂SO₄の場合約2倍になる。耐酸化性と同じく25% Cr-12% Niが最も劣る。純V₂O₅に対するよりNa₂SO₄を含む場合の腐食減量が多く、特に10% Na₂SO₄のとき最もはげしく腐食される。

3.4.4 熱膨張係数

図17は熱膨張係数を示したものである。熱膨張係数は30% Cr-15% Ni鋼が最も小さく、次いで25% Cr-20% Ni鋼である。

4. 結果の検討

新しく開発した30% Cr-15% Ni鋼の特長を現用鋼の25% Cr-12% Ni鋼および25% Cr-20% Ni鋼と比較すると次のとおりである。

- (1) 常温、高温強度が強い。
- (2) 脆化の割合は同程度である。
- (3) 耐酸化性は25% Cr-20% Ni鋼と同等以上である。
- (4) Vアタックは純V₂O₅、V₂O₅とNa₂SO₄混合塩に対して非常にすぐれている。

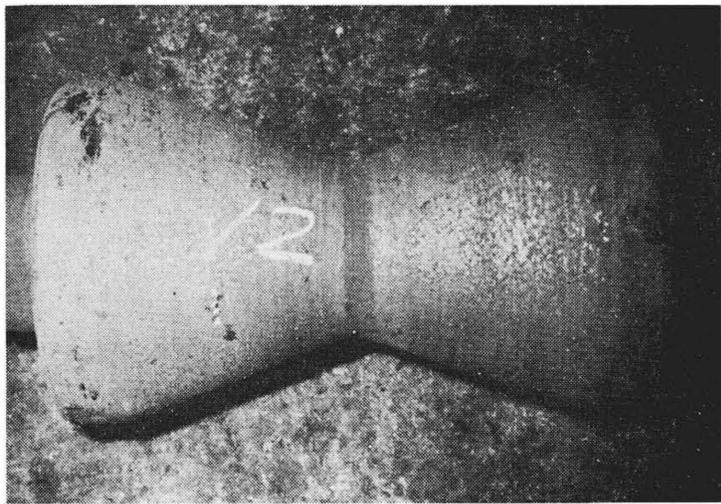
30% Cr-15% Ni鋼の高い強度は、高CrとNによると考えられ、特に降伏点が非常に高くなるのはNの固溶強化とCr₂Nの分散強化によるものと思われる⁽¹⁾。脆化は短時間側で30% Cr-15% Ni鋼が大きい長時間になると同程度になるのは、高CrであることとN添加によるCr₂Nの析出が関係していると思われる、長時間になると25% Cr-12% Ni鋼と25% Cr-20% Ni鋼はσ相を析出するために脆化し、30% Cr-15% Ni鋼は高Nのためσ相の析出は他鋼種に比べ抑制されるが、前述の理由により脆化し同程度になると考えられる。

耐酸化性および耐VアタックについてはCr、Niが顕著にきくために⁽²⁾高Cr、高Niのものが良い抵抗をもち、25% Cr-12% Niが最も劣るのは当然であろう。

Cr 26%以上のオーステナイト鋼は鍛造性などの問題で市販されていないが本開発鋼であるN入り30% Cr-15% Ni鋼は鍛造、圧延も容易で、広い範囲の使用が考えられる。

5. 応用 例

炉用材料として使われる鋼種は、直接高温にさらされ非常に過酷な条件下で使われており、経済的でしかも耐酸化耐食性、高温強度の良いものが要求されている。一例として、1,100°Cで50日間使った後のハースローラを図18に示す。従来、ハースローラとして15% Cr-35% Ni鋼などが使われていたが、30% Cr-15% Ni鋼になり寿命は約2倍以上長くもち非常に良い結果を得ている。図19は



(1,100°Cで50日)

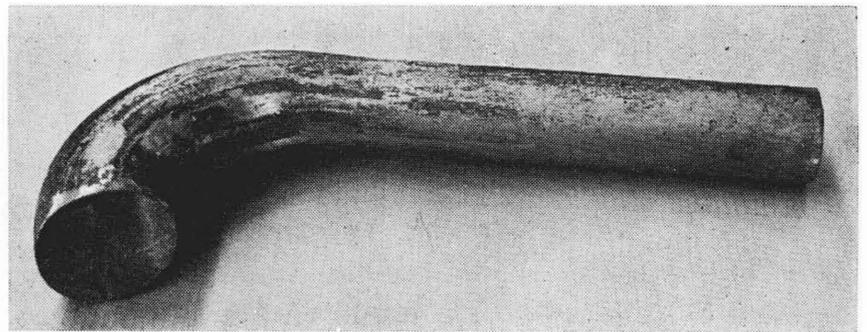
図18 使用後のハースローラ

マンドレルとして納めた製品の外観写真である。製品重量60kg~5tまでのもの数十本納めたが、いずれも従来のSCH 13, SUH 31および21-4Nなどに比べ2~3倍ほど寿命が長くなっており、高温用炉材としてすぐれた特性をもつことが立証された。またこれら以外にボイラ用スペーサ、ガラスロールなどにも一部利用されている。

6. 結 言

以上含N30%Cr-15%Ni鋼の開発過程について述べたが、結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 高温炉材として使用されている現用鋼に比べ、高温強度、耐食耐酸化性などにすぐれ、しかも経済的な含N30%Cr-



(鑄 放 し)

図19 マンドレル製品

15%Ni鋼を開発した。

- (2) 熱間加工も可能で、鑄造品および鍛造品両方に使用できる。
- (3) Nを含んでいるためσ相は25%Cr-12%Ni鋼などに比較して析出が抑制される。

終わりにのぞみ、含N30%Cr-15%Ni鋼の開発研究に対し、終始ご指導、ご討論を賜わった日立金属株式会社生産技術部松垣部長、冶金研究所新持所長、耐熱金属材料委員会第二(ボイラ)分科会委員各位、さらにご指導、ご協力いただいたパブコック日立株式会社呉研究所の関係者各位に深甚な謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) J. K. Y. Hum and N. T. Crant: Trans. A. S. M. 45, 103 (1953)
- (2) C. J. Slunder: 防食技術 9, 409 (昭35-5)



新 案 の 紹 介



登録実用新案 第816466号

黒 瀬 忠

波 形 整 形 回 路

この考案は任意の極性の波高値を制御整形するトランジスタ波形整流回路に関するもので、Aは入力信号源、1および2は入力端子TはPNP形トランジスタ、Rはエミッタ抵抗、BはトランジスタTを駆動する直流電源で端子3,5間に接続される。トランジスタTのベース、エミッタ間には抵抗R₁とダイオードDの直列回路が設けられる。4は出力端子である。

すなわち上記トランジスタTはコレクタ接地の増幅器として動作し、ベース側の入力回路よりエミッタ側の出力回路へ、抵抗RおよびダイオードDによってバイパスする回路が付加される。

いまベースの入力電圧が正極性では+E₁、負極性では-E₁であるとすれば負極性の入力の場合トランジスタTは動作し、端子2-抵抗R-エミッタ-ベース-端子1方向にベース電流が流れ、抵抗Rの一端4に負の電圧が発生する。この電圧を-E₂とすればコレクタ接地回路であるから-E₂≒-E₁なる関係が得られる。一方ベースへの入力電圧が正極性の場合端子1-抵抗R₁-ダイオードD-抵抗R-端子2方向に電流が流れ抵抗Rの一端4に正電圧が発生する。この電圧を+E₂とすれば

$$+E_2 \doteq \frac{R}{R+R_1} (+E_1)$$

なる関係を得る。したがってこの電圧+E₂の波高値はRおよびR₁

を適当に選ぶことによって任意に制御することができる。

この考案は以上のように入力電圧に対する出力波高値を制御するので、トランジスタのベース、エミッタ間に逆耐最大許容電圧以上の電圧がかかってもトランジスタを破壊するおそれなく、さらにトランジスタテレメータ、トランジスタスイッチング回路あるいはトランジスタ搬送装置の波形受け渡しをする送出端に使用すればこれを受けるスイッチング回路の動作を確実なものにすることができるなどのすぐれた効果が期待できるものである。(西宮)

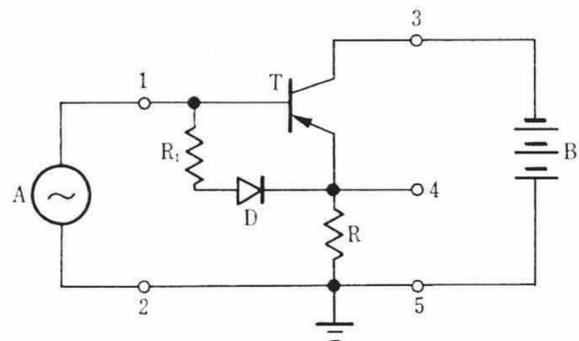


図 1