

## 25Cr-20Ni 耐熱鋼の諸性質におよぼす C の影響\*

土屋 隆\*\*・松本洋祐\*\*・井上繁弘\*\*\*

## The Effect of Carbon on the Properties of 25Cr-20Ni Heat Resisting Steel.

Takashi TSUCHIYA, Yosuke MATSUMOTO and Shigehiro INOUE

## Synopsis:

The effect of carbon on the mechanical properties at room and high-temperature of 25Cr-20Ni steels was investigated for sand mould ordinarily cast, metal mould centrifugally cast and forged specimens. For the ordinarily cast specimens heating-cooling repeat tests and oxidation tests were also carried out to investigate the influence of carbon on thermal fatigue strength and oxidation resistance.

The results obtained were as follows:

1) Ferrite and sigma phases were appreciated in the as-cast microstructure of the ordinarily cast specimen with 0.05% of carbon. The carbides observed in another as-cast specimens were identified as  $M_{23}C_6$  and  $M_7C_3$  by X-ray diffractions of electrolytically extracted residues, of which  $M_7C_3$  increased with increasing carbon content and none of  $M_7C_3$  was identified above 0.75% of carbon. It was reduced that  $M_{23}C_6$  was stable in 25Cr-20Ni cast steel, because of the transformation of  $M_7C_3$  to  $M_{23}C_6$  at high-temperature.

2) At room-temperature, as the carbon content of both cast and forged specimens increased, hardness and yield strength increased and ductility adversely decreased. In ordinarily cast specimens tensile strength was maximum at 0.27% of carbon and above 0.47% of carbon the strength remained nearly constant as well as that in centrifugally cast specimens. The tensile strength of forged specimens increasing with increasing carbon content. Generally forged specimens showed the most excellent properties at room temperature.

3) At 871° and 982°C tensile strength increased with increasing carbon content in all. On the whole the tensile properties of centrifugally cast specimens were better than those of ordinarily cast at high temperature, but such excellence of forged specimens in the properties as appreciated at room temperature had not been already observed at 871°C.

4) The stress rupture strength of ordinarily cast specimens was effectively improved with increasing carbon content from 0.05 to 0.95% up to about 3000hr at 871°C and about 1000hr at 982°C, over which the strength decreased more or less above 0.75% of carbon because of the coarsening of secondary carbides and the agglomeration of primary carbides. In the forged specimens such carbon effect on the strength was not appreciated. The strength of centrifugally cast specimens was more excellent than that of ordinarily cast, and forged specimens showed the extremely inferior strength compared with cast specimens.

5) It was deduced that the thermal fatigue strength of 25Cr-20Ni cast steel was improved by addition of carbon to about 0.5%.

6) The increasing of carbon to a proper content in order to improve high-temperature strength would not bring about the decrease of oxidation resistance in 25Cr-20Ni cast steel.

(Received 25 March 1966)

## 1. 緒 言

25Cr-20Ni 耐熱鋼は、比較的安定なオーステナイト組織を有し、一連の耐熱鋼の中でも 850~1100°C における機械的性質がすぐれているため<sup>1)2)3)</sup>、各種加熱炉部品、熱処理炉用ラジアンチューブ、コンベヤロール、トレイ、スキッド、レールおよび石油化学工業用リフォーマーチューブそのほかの高温反応装置などとして、近年もつとも広く使用される耐熱鋼の一つとなつ

ている。

ところで、この鋼種の機械的性質殊に高温強度は、化学成分および製造条件によつていちぢるしい影響をうけるようであり、このうち化学成分に関しては、Cが高温強度をもつとも大きく左右する合金元素の一つであると

\* 昭和39年10月本会講演大会にて発表  
昭和41年3月25日受付

\*\* 太平金属工業(株)

\*\*\* (株)荏原製作所 工博

Table 1. Chemical composition of specimens (%)

No. of specimens*)	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N
KC-1	0.05	1.12	1.11	25.31	20.47	0.05	0.010	0.002	0.022
KC-2, KF-12 KF-22	0.27	1.04	1.11	25.33	20.37	0.06	0.011	0.003	0.034
KC-3, KF-13 KP-3, KF-23	0.47	0.95	1.07	25.17	20.60	0.06	0.013	0.004	0.058
KC-4, KF-14 KP-4, KF-24	0.75	0.84	0.99	25.29	20.58	0.05	0.014	0.004	0.058
KC-5 KP-5	0.95	0.89	0.98	25.19	20.17	0.05	0.012	0.005	0.058

\*) KC; Sand mould ordinarily cast specimens, KP; Metal mould centrifugally cast specimens, KF; Forged specimens with forging ratio of 2.5 for KF-12~14 and 7 for KF-22~24.

Table 2. Results of X-ray identification for residues electrolytically extracted from 25Cr-20Ni ordinarily cast specimens in as-cast and stress-ruptured condition.

No. of specimens from that residues were extracted	For residues from as-cast specimens		For residues from stress-ruptured specimens at 982°C under 1.8kg/mm <sup>2</sup> of stress*)	
	Phases identified	Intensity	Phases identified	Intensity
KC-1 (0.05% C)	$\sigma$	100	$\sigma$ $M_{23}C_6$ $M_7C_3$	40 50 Trace
KC-2 (0.27% C)	$M_{23}C_6$ $M_7C_3$	60 50	—	—
KC-3 (0.47% C)	$M_{23}C_6$ $M_7C_3$	60 60	—	—
KC-4 (0.75% C)	$M_7C_3$	90	$M_{23}C_6$	100
KC-5 (0.95% C)	$M_7C_3$	100	—	—

\*) Ruptured after 749 and 1764 hr. respectively for KC-1 and KC-4.

報告されているが、この鋼種の特性を定量的に把握するにはなお不明な点が多く、一方、製造条件の影響に関する報告はほとんど見当たらない。

本実験では、C量を変えた 25Cr-20Ni 砂型普通鑄造材、金型遠心鑄造材および鍛造材について、常温と高温の機械的性質ならびに高温クリープ破断特性に対するCの影響を顕微鏡組織の検討を加えて明らかにし、あわせて上記三種の製造法にもとづく諸性質の相違について検討を行なった。さらに熱疲労および高温酸化とC量との関係についても検討を試みた。

## 2. 供試材料

塩基性高周波誘導炉で 500kg の 25Cr-20Ni 鋼を熔

製し、これに炭粉を添加して、C量を 0.05~0.95% の範囲で 5 水準に変化させ、各水準について約 1500°C で ASTM-B 190 引張り試験片採取用砂型鑄塊を鑄造する一方、高C側 3 水準に対して金型遠心鑄造管 (186φ × 126φ × 715 l) を約 1480°C の鑄込温度で作製し、また高C低の 2 種を除いた 3 水準について、約 1550°C で 70□ の金型鑄塊を鑄造した。このうち金型鑄塊は、3 種の C 水準の各々について 1080~960°C で 50φ と 30φ に鍛伸して、鍛造比 2.5 と 7 の鍛造材とした。

各試料の化学成分を Table 1 に示す。表中、試料記号のうち KC, KP および KF は、それぞれ砂型普通鑄造材、金型遠心鑄造材および鍛造材を表わす。KC, KP に付した数字は C 水準を示すもので、数字の大きいものほど C 量が多い。KF に付した最初の数字は鍛錬比の水準を表わし、鍛錬比が 2.5 と 7 の材料はそれぞれ 1 と 2 の数字で示されている。2 番目の数字は KC, KP の場合と同じく C 水準を表わす。

普通鑄造材と遠心鑄造材は鑄放し状態で、鍛造材は加工歪みの除去と結晶粒度の調整を目的として 25~30φ の状態で 1100°C × 1 hr → A. C. の処理を行なった後、各試験片を採取した。なお、遠心鑄造材の引張り試験片は、引張り方向を管の長さ方向に統一した。

## 3. 実験方法

常温における引張り、硬さおよび衝撃試験、高温における引張り、衝撃およびクリープ破断試験、加熱-水冷繰り返しによる熱疲労試験ならびに高温酸化試験を行ない、光学顕微鏡によるマイクロ組織の観察と異相の X 線回折を加えて、25Cr-20Ni 鋼の上記諸性質におよぼす C の影響を検討するとともに、砂型普通鑄造材、金型遠心鑄造材、鍛造材 (以下それぞれ KC, KP, KF 材と略称) 間の常温、高温における機械的性質の相違をあわせて検討した。

上記試験の条件のうち、主要なものについてすると、下記のとおりである。

### 3.1 顕微鏡組織

供試材および高温引張りならびにクリープ破断試験後の試験片の光学顕微鏡組織を観察した。破断後の試験片の検鏡面は、破断部を含む引張り方向に平行な面とした。

### 3.2 X線回折

鑄放しおよびクリープ破断後の KC 材から採取し、水洗した電解分離残渣に対して X線回折を行ない、晶出相ならびに析出相の同定を行なった。

電解条件は、電解液；10vol% HCl-エチルアルコール溶液；電解温度；室温，陽極；15  $\phi$   $\times$  75 l (鑄放し材) および 5 ~ 6  $\phi$   $\times$  15 ~ 20 l (破断試料)，陰極；らせん状 3  $\phi$  NCH-1 線，極間距離；40 mm，極間電圧；10V，電解時間；48 hr (鑄放し材) および 72 hr (破断試料) で，X線回折では target に Co を，filter に Fe を用いた。

### 3.3 常温および高温における機械試験

常温引張り試験には JIS 4号 試験片を用いた。

高温引張りは 8  $\phi$   $\times$  25G. L. の試験片を用い，温度 871°C (1600°F) および 982°C (1800°F)，保持時間 20 min，引張り速度 3 mm/min で試験した。温度変動は  $\pm 3^\circ\text{C}$  である。

衝撃試験には JIS 3号 シャルピー試験片を用いた。高温試験では，試験片を電熱炉中 985°C で 20min 保持後 出 炉 し，ただちに試験を行なう方法を採用し，得られた結果を 980°C における試験結果とした。

### 3.4 クリープ破断試験

871°C および 982°C で 6  $\phi$   $\times$  30G. L. 試験片を用いて行なった。試験機は筒型 10 : 1 槓桿式シングル試験機を用いたが，1.5kg/mm<sup>2</sup> 以下の低応力試験では高温用直錘式試験機<sup>5)</sup>を使用した。温度調節はプロッサー方式で，試験片の位置的ならびに時間的溫度変動は，それぞれ  $\pm 2^\circ\text{C}$  と  $\pm 4^\circ\text{C}$  である。

### 3.5 加熱-水冷繰り返し試験

25  $\phi$   $\times$  14  $\phi$   $\times$  7 t の Fig. 8 に示すような偏芯リング

を試験片として，980°C 加熱-水冷を繰り返し，試験片の歪み度とクラック発生までの繰り返し数を測定した。

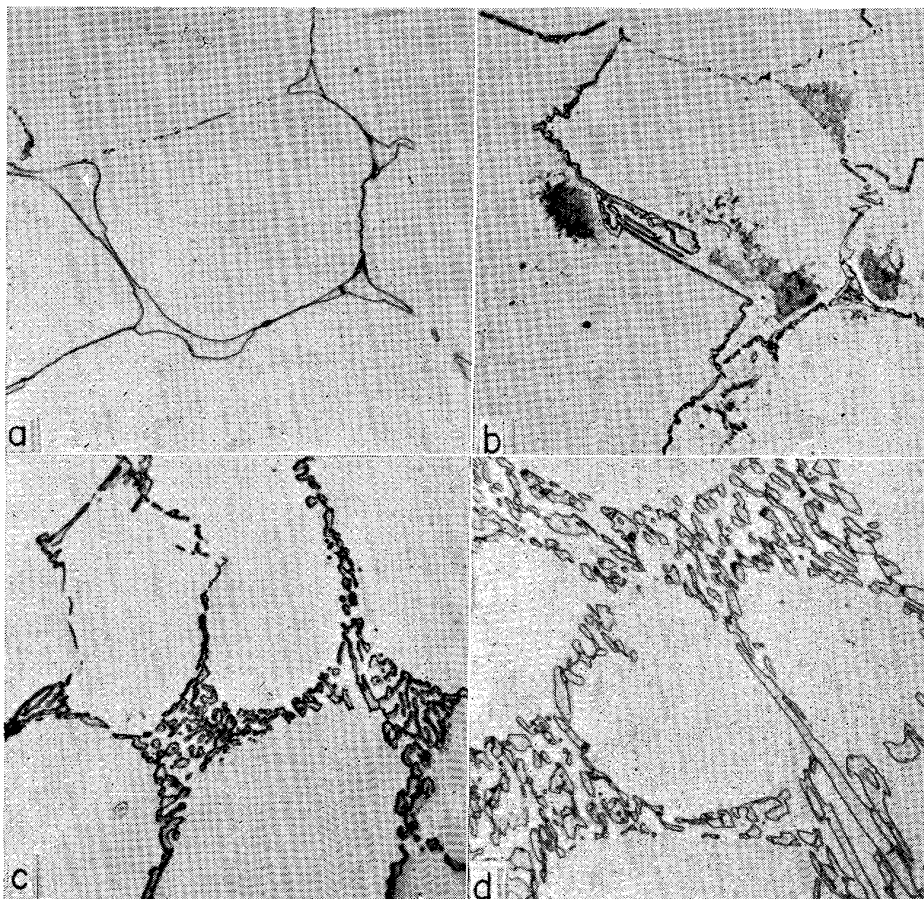
### 3.6 高温酸化試験

500# エメリー紙仕上げの 20  $\phi$   $\times$  6t の試験片を坩堝に入れて 982°C 大気雰囲気電熱炉中に静置し，100hr 毎に 3 回 出 炉 し て 酸 化 増 量 と 脱 落 ス ケ ー ル 量 を 測 定 し た。

## 4. 結果と考察

### 4.1 供試材の顕微鏡組織

供試材の顕微鏡組織のうち代表的なものを KC, KF 材についてそれぞれ Photo. 1, 2 に示す。また鑄放しの KC 材から電解抽出により得られた分離残渣について X線回折を行なった結果を Table 2 の左欄に示す。なお Table 2 には，残渣の形状，粒度などがほぼ同じであるため，単一相が認められる場合の各相の強度を 100 とし，各相ごとに回折図から算出した大まかな相対強度をあわせて示



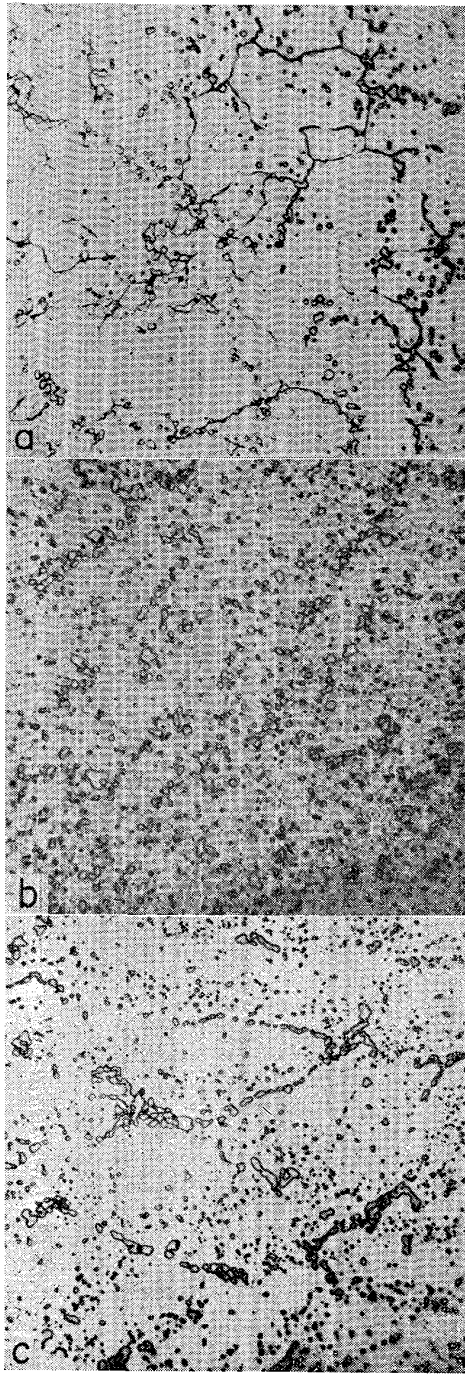
(a) KC-1 (0.05%C)

(b) KC-2 (0.27%C)

(c) KC-3 (0.47%C)

(d) KC-5 (0.95%C)

Photo. 1. Microstructures of representative 25Cr-20Ni ordinarily cast specimens in as-cast condition. (Electrolytically etched by 10% CrO<sub>3</sub> solution,  $\times 550$ ) (9/10)



(a) KF-22 (0.27% C, forging ratio 7)  
 (b) KF-23 (0.47% C, forging ratio 7)  
 (c) KF-13 (0.47% C, forging ratio 2.5)

Photo. 2. Microstructures of representative 25 Cr 20 Ni forged specimens as cooled in air from 1100°C. (Electrolytically etched by 10% CrO<sub>3</sub> solution. \* ×550) (9/10)

した。

Table 2 (左欄)によると, KC 材の晶出相は KC-1 に  $\sigma$  相が認められる以外はすべて炭化物で, KC-2, KC-3 においては  $M_{23}C_6$  と  $M_7C_3$  の 2 種の炭化物が存在し, C 量が増すにつれて  $M_7C_3$  が増加して, KC-4,

KC-5 においては  $M_7C_3$  のみが存在することがわかる。

鑄放しの KC 材の顕微鏡組織は Photo 1 に示すように, KC-1 を除いて, 共晶炭化物がオーステナイト地に interdendritic な網目状をなして存在するのが特徴的で, 共晶炭化物の量は C 量が増すほど多く, 形状はより massive なものとなる。ただ, KC-2 では, 局部的に細かい共晶炭化物が集合した状態を示し, またパーライト状の炭化物が共晶炭化物の周辺に集中的に偏在していて, これらの点が高 C 試料の組織と異なっている。KC-1 にもオーステナイト素地に massive な相が認められるが, ミクロ硬さの測定によると晶出相の約 60% が  $H_V=230$ , 残り約 40% が  $H_V=680$  の値を示し, 2 種の晶出相の存在が確かめられる。一方, Table 2 (左欄) では  $\sigma$  相のみの存在が示されているが, これは 10% HCl-アルコール電解液が  $\sigma$  相, 炭化物などの抽出に非常に適している反面, フェライトの抽出には不適であるため<sup>6)</sup>, フェライトは電解液中溶解したものと考えられる。したがって, KC-1 の晶出相はフェライトと  $\sigma$  相からなるものと判断される。鑄放し状態では, 粒内析出の二次炭化物は, C 量が増すほどいくらか多くなる傾向はあるが, 全体に少ない。

KP 材の鑄放し組織は同 C 水準の KC 材とほぼ同様の組織を示す。

KF 材の組織は Photo 2 に示すように炭化物が細かく砕かれていて, その量は高 C 量のものほど多い。ただ, 鍛錬比 2.5 の試料は 7 の試料と違って, 共晶炭化物が完全に砕かれないでいくらか残存する傾向が認められる。KF 材を 650°C × 30 min 加熱して, 顕微鏡倍率 120, 視野数 10 で粒度を測定した結果は, KF-12~14 が粒度番号 6~7, KF-22~24 が粒度番号 6.5~7.5 で, C 量が多く鍛錬比が大きいほど結晶粒度は小さくなるがその差は僅少である。

#### 4.2 常温における機械的性質

常温における引張りおよび硬さ試験結果を Fig. 1 に示す。

KC 材では (Fig. 1-a), 引張り強さは 0.27% C で最大となり, 0.47% 以上の C 量ではほとんど変わらない。降伏点 (0.2% offset) は C 量が多いほど大となる傾向があるが, 弾性限 (0.02% offset) は 0.27% C 以上でほとんど同じ値となる。伸び, 絞りは C 量の増加につれて著しく低下し, 硬さは逆に増大する。

伸び, 絞りおよび硬さの変化に対しては, 共晶炭化物の量が大きく影響していると考えられる。引張り強さが降伏点と違って 0.27% C で最大となるのは, これ以上の高 C 量では塑性変形をあまり伴わずに破断に到るため

で、歪み硬化量が少ないことによるものと考えられる。すなわち高C量において多量の共晶炭化物が存在することに原因があると思われる。MANGONE らも 0.18% C と 0.41% C の 25Cr-20Ni 鋳鋼についての試験で同様な結果を報告している。

0.47~0.95% C の KP 材では (Fig. 1-b), 引張り

強さ、弾性限はほとんど変わらず、降伏点がC量の増加につれていくらか大きくなる。伸び、絞りもC量の増加に伴って低下し、硬さは上昇する。HUPPERTZ<sup>7)</sup>によれば、25Cr-20Ni 遠心鋳造材は 0.05~0.5% C で C 量が増すにつれて引張り強さ、降伏点は上昇し、伸びが低下する。彼の結果でも、引張り強さが KC 材のように

0.3% C 近くで大きい傾向を示しているようにも思えるが、なおこの点ははつきりしない。総じて、KP 材のC量に対する常温の機械的性質は、KC 材と同じ傾向を示すと見て差し支えないようである。

KF 材では (Fig. 1-C), 0.27~0.75% C で引張り強さ、降伏点はC量が多いほど大きく、弾性限はC量に関係なくほぼ一定である。伸び、絞りはC量の増加によつて低下し、硬さは逆に高くなる。

同C水準の材種間で比較すると、常温では明らかに結晶粒の小さいKF材がもつともすぐれた機械的性質を示す。ただ弾性限は KP 材と同程度である。KP 材は KC 材より引張り強さ、降伏点、弾性限硬さにおいてまさり、伸び、絞りは KC 材とほとんど変わらない。

Fig. 3 (a) に常温の衝撃試験結果を示した。衝撃値は伸び、絞りと同じ傾向を示し、いずれの材種もC量の増加にしたがつて低下する。材種間では、KF 材の衝撃値がもつとも大きく、しかも鍛錬比が大きいほど耐衝撃性はまさる傾向にある。KC 材と KP 材にはほとんど差がない。

4.3 高温における機械的性質  
871°C (1600°F) および 982°C (1800°F) における引張り試験結果を Fig. 2 に示す。

引張り強さはいずれの材種もC量が多いほど大きくなる傾向を示す。材種間では、871°C の引張り強さは KF, KP, KC 材の順で大きい、982°C でこの順

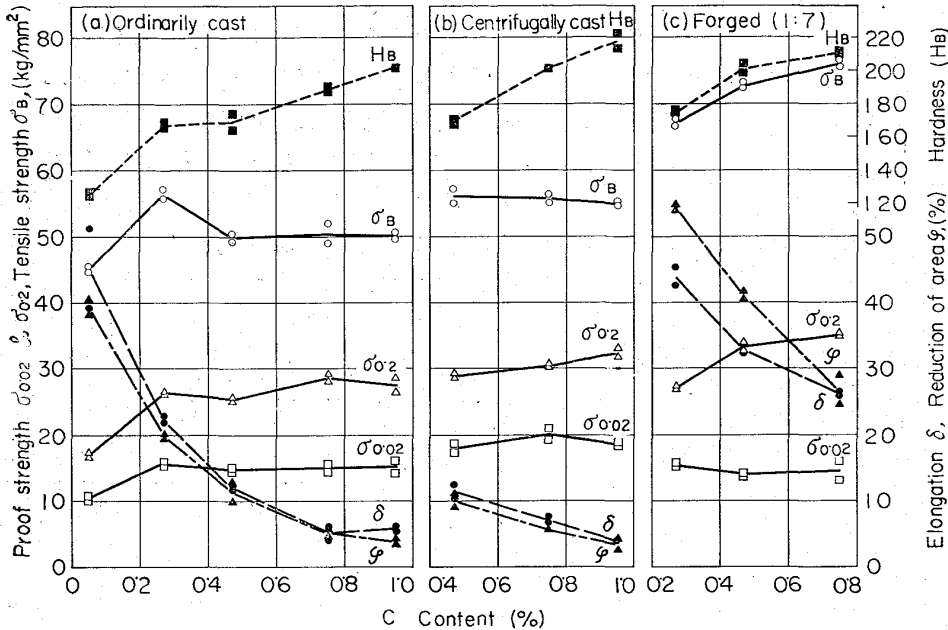


Fig. 1. Relation between mechanical properties and C content of 25 Cr-20 Ni steels at room temperature.

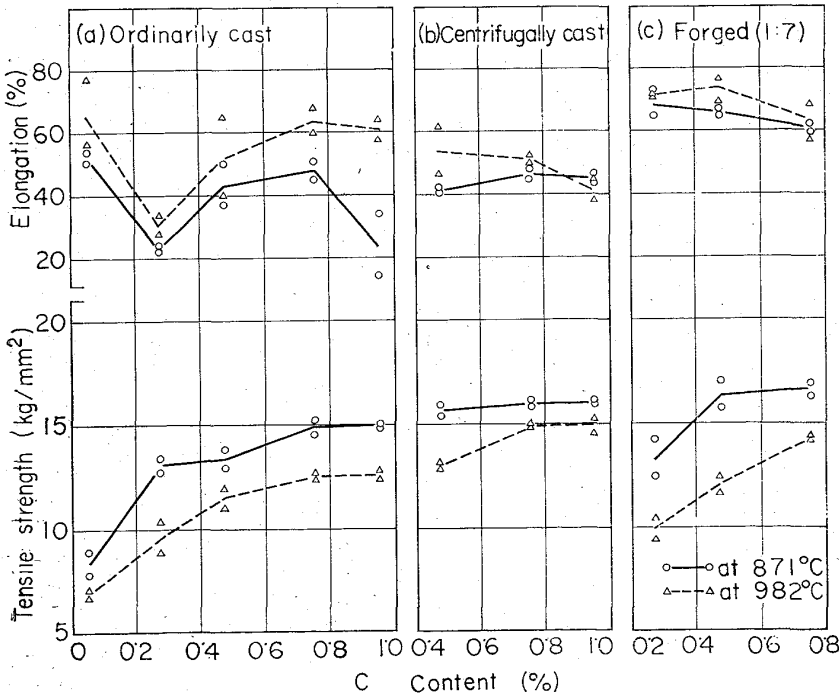


Fig. 2. Effect of C on the tensile strength of 25 Cr-20 Ni steels at 871°C and 982°C.

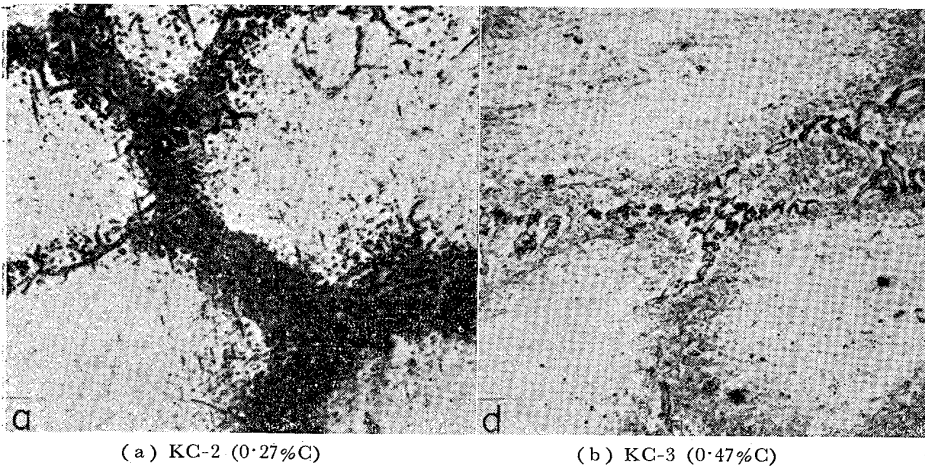


Photo. 3. Microstructures of representative ordinarily cast specimens after tensile test at 871°C. (Etched by 10% CrO<sub>3</sub>, ×550) (9/10)

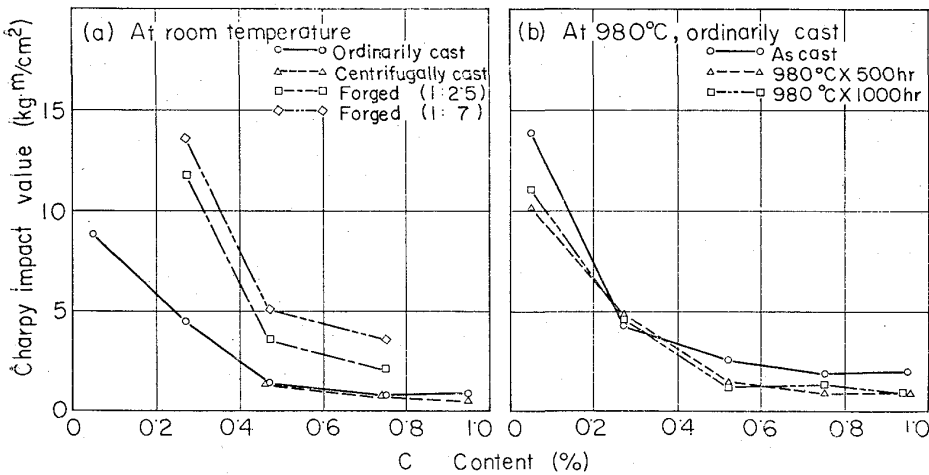


Fig. 3. Relation between U-notch Charpy impact value and C content of 25Cr-20Ni steels at room temperature and at 980°C.

序は KP, KF, KC 材となり, KF 材の温度上昇による強度低下が他に比べて著しい。伸びは全体に大きい, KC 材において (Fig. 2-a), 0.27% C (KC-2) でいずれの温度においても極小となる点が特異に思われる。KC-2 の破断後の顕微鏡組織を見ると, 他の試料とちがって, 共晶炭化物の周辺に微細な二次炭化物が cellula<sub>r</sub> 状をなして析出しており, 4.1 項で前述した細かい共晶炭化物の集合部にはクラックの発生が認められる。KC-2 の伸びが低いのは, 短時間の高温引張りに対して応力集中を起こしやすい組織上の原因によるものであろう。Photo. 3 (a), (b) にそれぞれ KC-2, KC-3 の 871°C 引張り試験後の顕微鏡組織を示す。

総じて, KC 材と KP 材の常温引張り特性の相対的關係は高温においても変わらないが, KF 材の常温引張り

における優位性は 871°C においてすでに失われているとみなされる。

Fig. 3 (b) は KC 材の 980°C における衝撃試験結果である。

まず鑄放しの状態では, 常温の場合 (Fig. 3-a) と同様に C 量の増加につれて衝撃値は低下していくが, 0.27% C (KC-2) を除いて全体に常温よりは値が大きい。KC-2 の衝撃値は常温と同等かやや低い。980°C × 500hr および 1000hr の時効を行なうと傾向としては鑄放しの場合と同じであるが, KC-2 を除いて衝撃値が低下し, 常温の値と同等かやや高目となる。

500hr と 1000hr の時効時間による衝撃値の差はほとんどない。0.47~0.95% C での時効による衝撃値の低下は, 二次炭化物の粒内析出に起因すると考えられる。KC-2 (0.27% C) の衝撃値が時効前後でほとんど変わらないのは, 一点試験のため再現性の点で疑問は残るが, 前述のような特異な組織のため, 鑄放し状態ですでに衝撃値が低目に出ている可能性のあることによるのではないと思われる。0.05% C (KC-1) の

時効による衝撃値低下は,  $\sigma$  相の析出および比較的少量ではあるが粒内全体に認められる二次炭化物の析出によるのではないかと考えられる。ただ,  $\sigma$  脆化に関しては, 760°C 以上の高温域ではほとんど問題にならないという報告<sup>9)</sup>もあるので断定出来ない。

#### 4.4 クリープ破断特性

##### 4.4.1 砂型普通鑄造材のクリープ破断強さ

0.05~0.95% C の KC 材の 871°C および 982°C における応力-破断時間曲線を Fig. 4 に示す。871°C において (Fig. 4-a), 約 3000hr までは, KC 材のクリープ破断強さは C 量の増加に伴って上昇するのが明らかで, ことに低 C 側での上昇度合が著しい。ところが 3000hr 以上になると C 量が 0.75% 以上では, 強度が若干低下してくる傾向が認められる。982°C になると (Fig.



4-b), 約 1000hr までは 871°C の約 3000hr までと同様に C 量の多いものほどクリープ破断強さは大きい。が, 約 1000hr 前後から 0.75 %C 以上での強度低下が明らかとなり, しかもその度合は 871°C に比べて大き

くなる。また 0.47% C においても, すでに若干の強度低下の傾向が認められる。

KC 材の 871°C および 982°C におけるクリープ破断後の顕微鏡組織のうち代表的なものをそれぞれ Photo

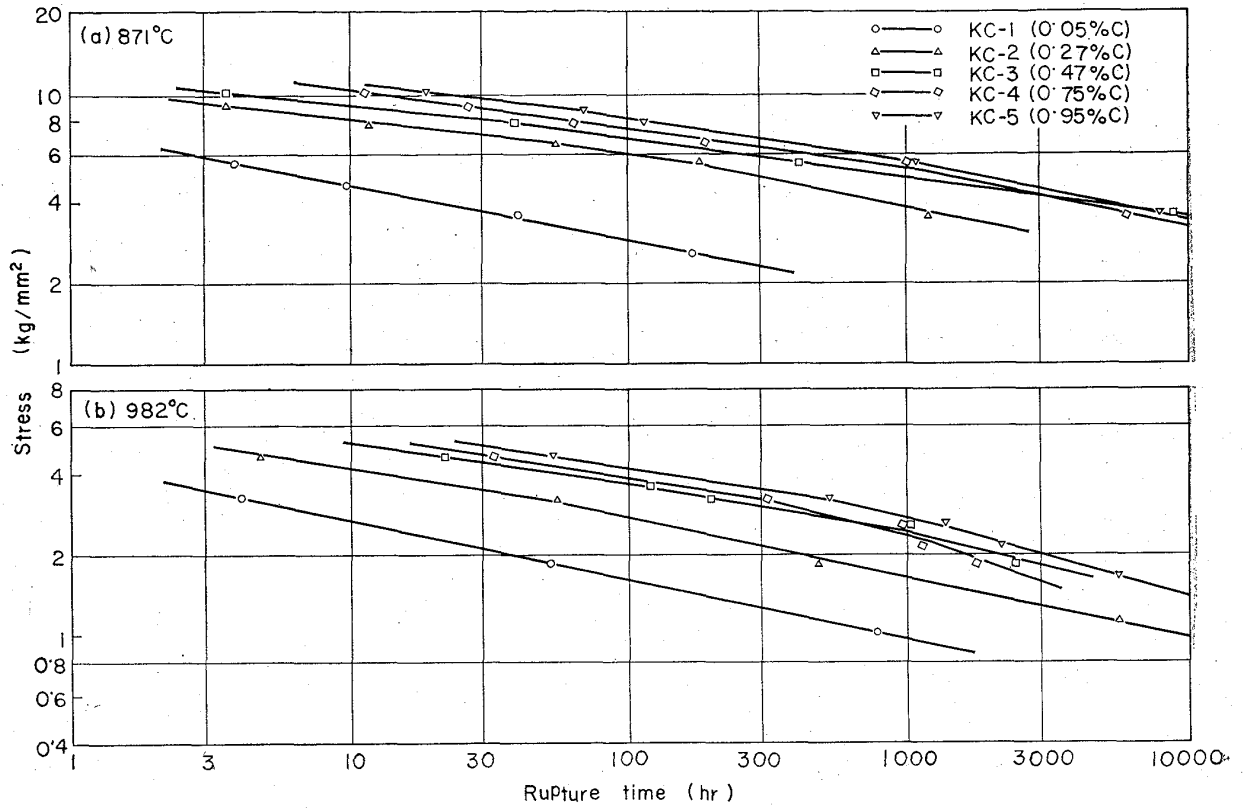


Fig. 4. Stress-rupture time curves for 25 Cr-20 Ni ordinarily cast specimens of varying C content.

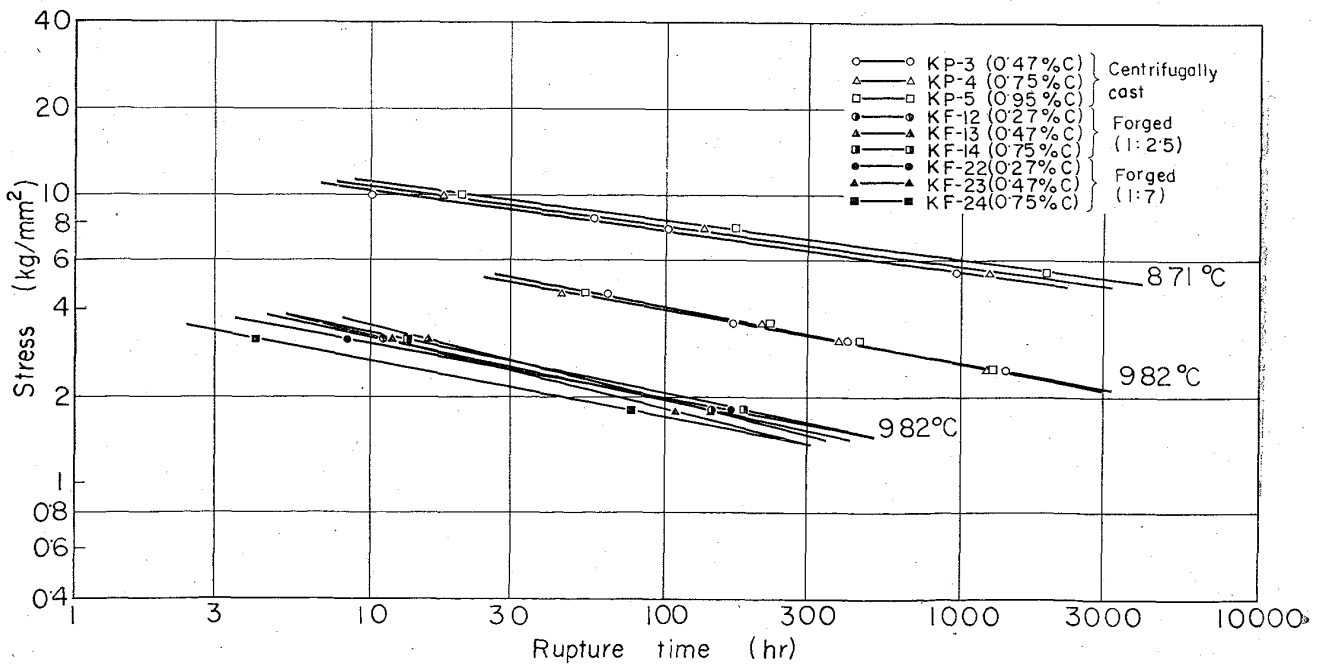
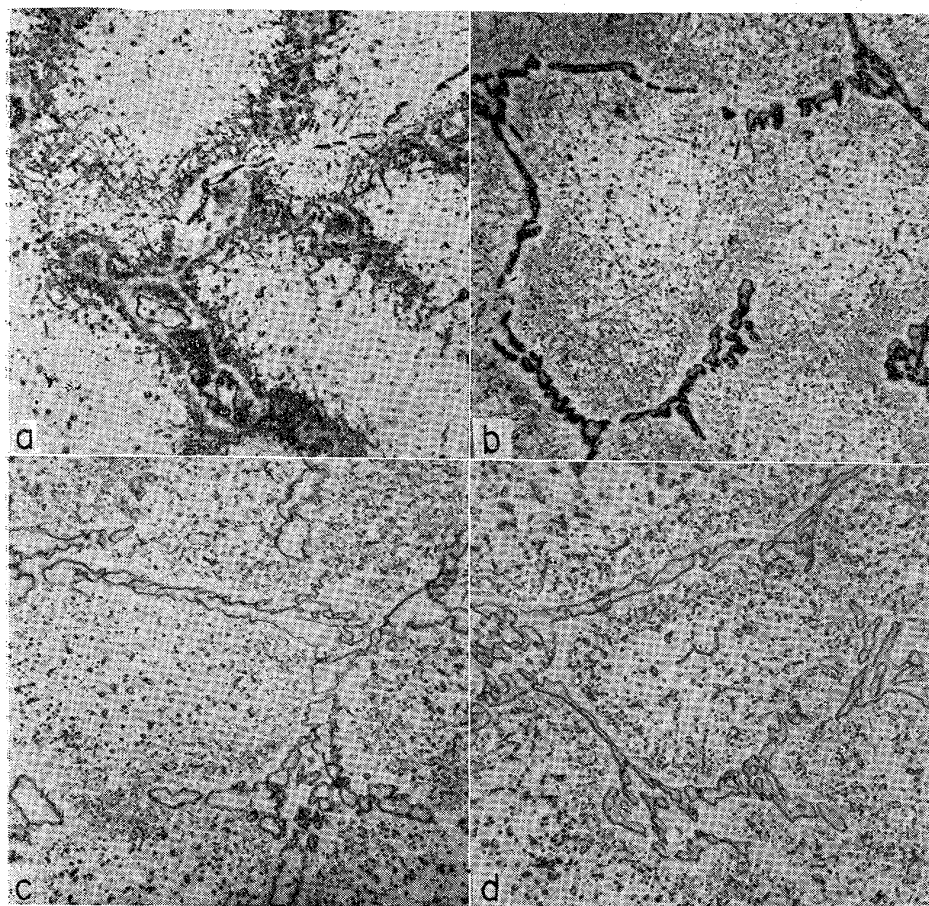


Fig. 5. Stress-rupture time curves for 25 Cr-20 Ni centrifugally cast and forged specimens of varying C content.



(a) KC-2 ruptured after 1,178hr under 3.5 kg/mm<sup>2</sup> of stress.  
 (b) KC-3 ruptured after 38.2hr under 7.7 kg/mm<sup>2</sup> of stress.  
 (c) KC-3 ruptured after 8,785hr under 3.5 kg/mm<sup>2</sup> of stress.  
 (d) KC-4 ruptured after 6,118hr under 3.5 kg/mm<sup>2</sup> of stress.

Photo. 4. Microstructures of representative ordinarily cast specimens stress-ruptured at 871°C.

(Etched by 10% CrO<sub>3</sub> ×550) (9/10)

4, 5 に示した. クリープ破断試験前後の組織を観察すると, 試験中に二次炭化物の粒内析出がおり, その量は C 量の多いものほど多いことが確かめられる (Photo. 1, 4, 5). 871°C および 982°C の短時間側で C 量の増加につれてクリープ破断強度が上昇するのは, 二次炭化物の析出により高 C 量のものほど強化されるためと考えられる. ところが, この二次炭化物は時間の経過につれて凝集が進行し, その度合は高温であるほど著しく (Photo. 4-b, c, Photo. 5-c), しかも二次炭化物の多い高 C 量のものほど早く進行する傾向が認められる (Photo. 4-c, d, Photo. 5-c, d). 一方, 共晶炭化物の凝集, 粗大化も進み, 高温, 長時間になるほどそれが顕著となる (Photo. 1, 4, 5). 871°C の約 3000hr 以上, 982°C の約 1000hr 以上で, C 量が多いとかえつてクリープ破断強さの低下をきたすのは, 上記のような二次炭化物の凝集のため強化作用がう

ずれるとともに, 共晶炭化物の強度に対する負の影響が強くなり現われてくることによるのではないかと考えられる.

982°C クリープ破断後の KC-1, KC-4 の電解抽出残渣に対して X線回折を行なうと Table 2 (右欄) のような結果が得られる. すなわち, KC-1 には  $\sigma$  相のほか,  $M_{23}C_6$  の析出が確認され,  $M_7C_3$  が痕跡程度に認められる. KC-4 には  $M_{23}C_6$  のみが存在し, 鑄放し状態で存在した  $M_7C_3$  は認められない. Table 2 の結果から, 25Cr-20Ni 鑄鋼においては  $M_7C_3$  は準安定で, 安定な炭化物は  $M_{23}C_6$  と考えられ, 高温時効によつて C 量が多いほど  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  の過程をとりやすくなるものと考えられる. クリープ破断後の組織に見られる炭化物は, ほとんどが  $M_{23}C_6$  であろう.

Photo. 5-(a) と (b) (KC-1 と KC-2) には, Widmanstätten 状の析出相が多量認められるが, X線回折および顕微鏡試験により  $\sigma$  相であることが確認される.

KC-1 には 4.1 項で述べたよう

に鑄放し状態でフェライトと  $\sigma$  が共存しているとみなされるから, このような  $\sigma$  析出は当然予想される. 一方 KC-2 では, 鑄放しにおいて  $\sigma$  はもちろんフェライトの存在も確認されず, SCHAEFFLER<sup>9)</sup> や Gow ら<sup>10)</sup> のフェライト生成条件式から検討しても安定オーステナイト組織であると判断されるが, PRICE<sup>11)</sup> らの  $\sigma$  生成条件式によれば KC-2 の組成でも当試験温度近くに長時間保持されれば,  $\sigma$  析出の可能性のあることになる. KC-2 のように 0.27% C と C 量が比較的低い場合には, 炭化物として固定される Cr 量が少ないため, 適当な温度に長時間さらされると, ことに応力の存在下では, オーステナイト素地から直接  $\sigma$  が析出するものと考えられる. Widmanstätten 状の  $\sigma$  析出が認められるのは上記の二例だけで, そのほかには KC-1 に粒界析出の  $\sigma$  が存在する以外,  $\sigma$  相の確認されるものはない. たとえば 871°C, 1178hr 破断後の KC-2 の組織は Photo. 4-(a) に示す



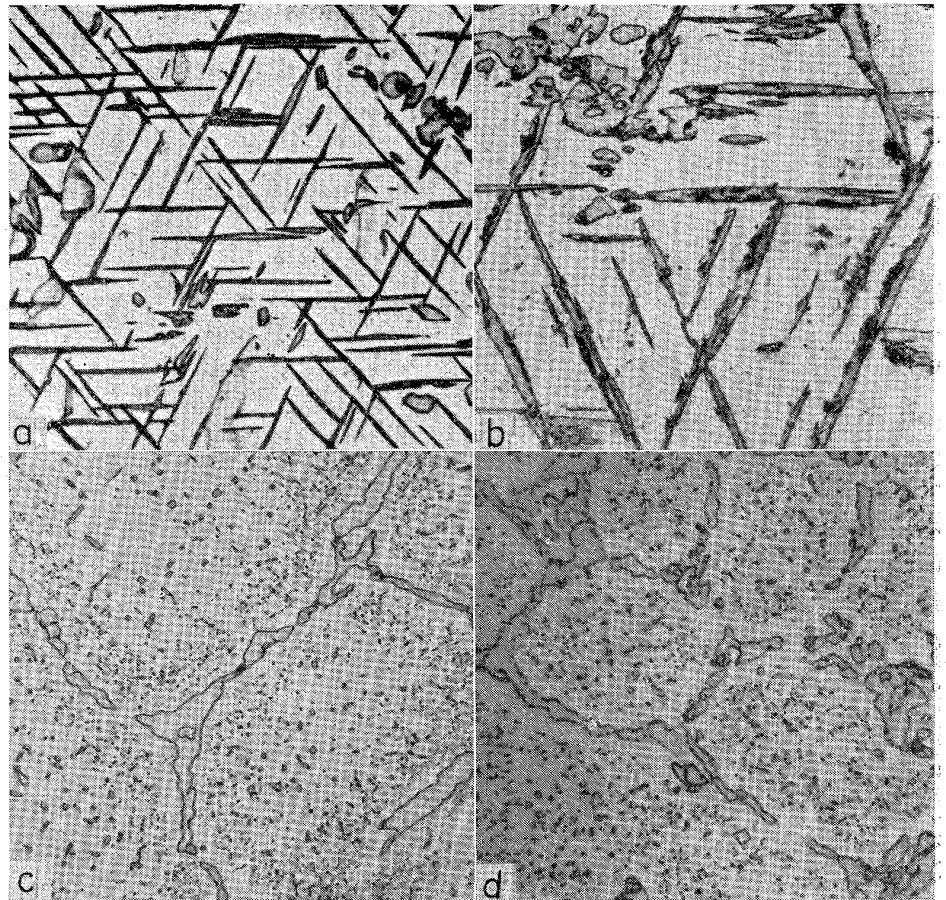
とおりで、4.3 項で述べた KC-2 の特異な組織が、炭化物の凝集によつて失なわれていく状態にあるが、顕微鏡組織の上から  $\sigma$  相の存在は確認出来ない。

一般に  $\sigma$  のクリープおよびクリープ破断強度に対する影響ははつきりしないが、 $\sigma$  が析出するとこれらの強度が低下するともいわれる<sup>12)~15)</sup>。しかし、Fig. 4 の結果からはこのような傾向を見出すのは非常に困難で、25Cr-20Ni 鋼の 871°C および 982°C でのクリープ破断強度に関する限り、 $\sigma$  の影響はほとんどないか、あつてもきわめて少ないと判断してもよいように思える。 $\sigma$  相は一般に認められているように比較的低温における脆化作用が著しく、ことに Photo. 5 (a) (b) に示されるような析出形態をとるときは、その弊害が著しいといわれる<sup>12)16)</sup>。したがつて、800~1150°C で使用される 25Cr-20Ni 鋼において、 $\sigma$  の析出を避けねばならない実用上の理由は、高温強度の劣化にあるのではなく、使用温度以下での脆化作用にあると考えられる。

#### 4.4.2 金型遠心鑄造材のクリープ破断強さ

0.47~0.95% C の KP 材に対する 871°C と 982°C の応力-破断時間曲線を Fig. 5 に示す。871°C では明らかに C 量が多いほど破断強さは大きい、982°C になると C 量による強度の差はほとんど認められなくなる。

KP 材のクリープ破断後の顕微鏡組織の数例を示すと Photo. 6 のとおりで、C 量が多いほど二次炭化物は多く、871°C においてはこれが非常に微細であるが、982°C では二次炭化物の凝集が進行しており、進行の度合は高 C 量の方が著しい。982°C において C 量により強度にほとんど差がなくなるのは、C 量による二次炭化物の凝集の速さの違いによるものであろう。982°C では (Photo. 6-b, d), KP-3 においても二次炭化物の凝集は進んでいるが、KP-4, 5 に比べてまだかなり細かいし、高 C 材の多量の粗大化した共晶炭化物の影響を考えると、長時間側では高 C 量の KP-4, 5 の強度が



(a) KC-1 ruptured after 749.0hr under 1.0 kg/mm<sup>2</sup> of stress.  
 (b) KC-2 ruptured after 5,746hr under 1.1 kg/mm<sup>2</sup> of stress.  
 (c) KC-3 ruptured after 2,432hr under 1.8 kg/mm<sup>2</sup> of stress.  
 (d) KC-5 ruptured after 5,624hr under 1.5 kg/mm<sup>2</sup> of stress.

Photo. 5. Microstructures of representative ordinarily cast specimens stress-ruptured at 982°C.

(Etched by 10% CrO<sub>3</sub> ×550) (9/10)

KP-3 より低くなることが予想される。982°C における C 量増加のための強度上昇は約 0.5% C までであろう。

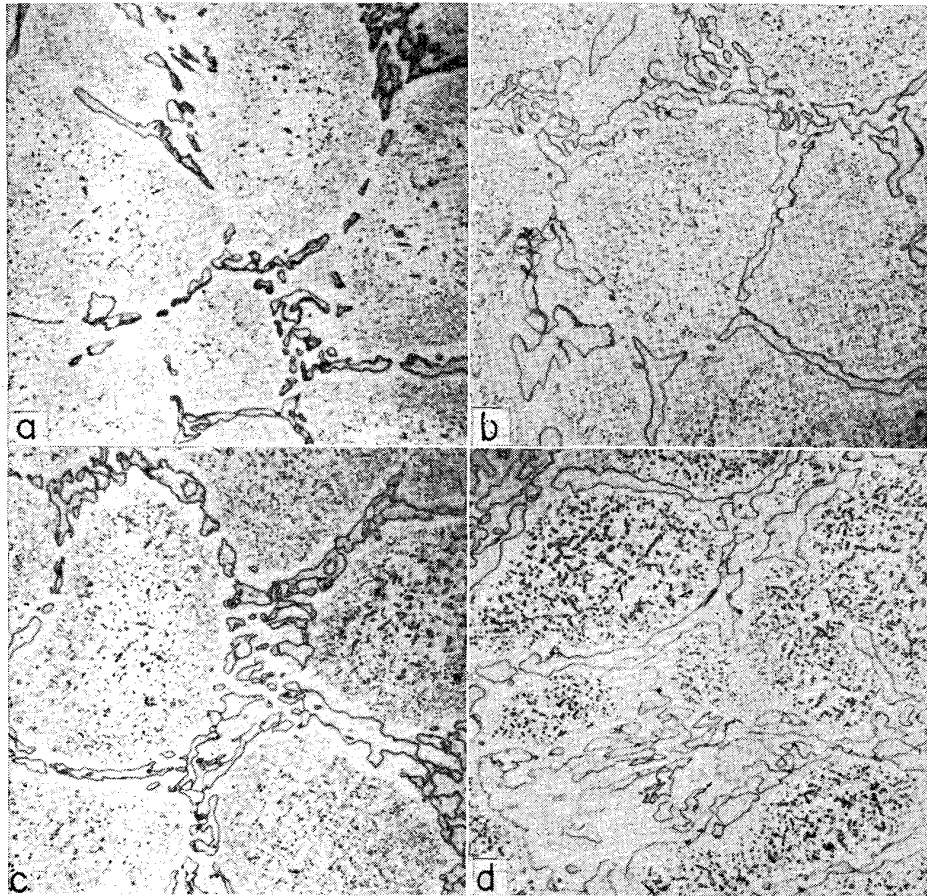
#### 4.4.3 鍛造材のクリープ破断強さ

0.27~0.75% C の KF 材の 982°C における応力-破断時間曲線は Fig. 5 に示す。鍛錬比 2.5 の場合は、C 量の違いによるクリープ破断強さの差はほとんど認められず、鍛錬比 7 の場合には、C 量が増すとかえつて強度が低下する傾向を示す。また、鍛錬比が増すと強度低下の傾向がうかがわれる。

KF 材のクリープ破断後の顕微鏡組織はいずれも大略同様である。KF-13, 23 の組織を代表例として示すと Photo. 7 のとおりで、炭化物はすべて粗粒化している。KF 材において、KC, KP 材におけるような強度に対する C の影響が認められないのは、微細な炭化物の強化作用がなく、結晶粒度減少の影響が支配的であることによると考えられる。

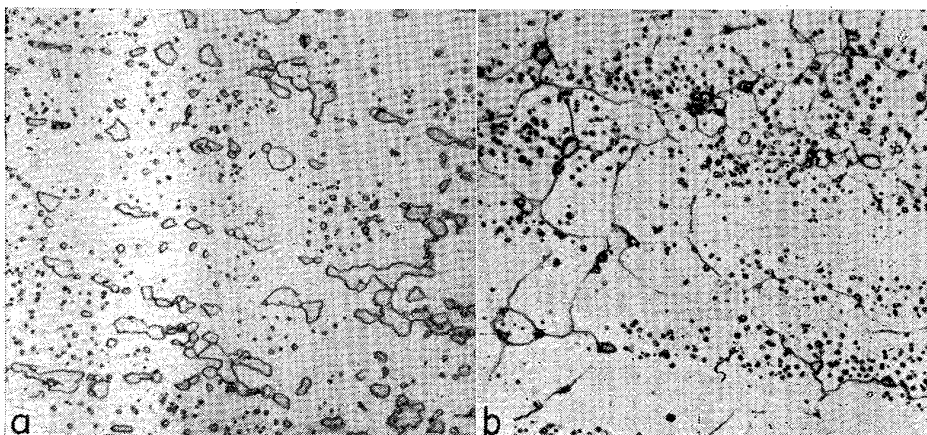
#### 4.4.4 材種間のクリープ破断強度の比較

Fig. 4, 5 から明らかなように, KP 材のクリープ破断強さは KC 材より大きく, KF 材の強度は著しく劣る.



- (a) KP-3 ruptured after 959.6hr under 5.46 kg/mm<sup>2</sup> of stress at 871°C.  
 (b) KP-3 ruptured after 1,442hr under 2.5 kg/mm<sup>2</sup> of stress at 982°C.  
 (c) KP-5 ruptured after 1,932hr under 5.46 kg/mm<sup>2</sup> of stress at 871°C.  
 (d) KP-5 ruptured after 1,286hr under 2.5 kg/mm<sup>2</sup> of stress at 982°C.

Photo. 6. Microstructures of representative centrifugally cast specimens stress-ruptured at 871° and 982°C. (Etched by 10% CrO<sub>3</sub> ×550) (9/10)



- (a) KF-13 ruptured after 145.0hr.  
 (b) KF-23 ruptured after 108.7hr.

Photo. 7. Microstructures of representative forged specimens stress-ruptured under 1.8 kg/mm<sup>2</sup> of stress at 982°C. (Etched by 10% CrO<sub>3</sub> ×550) (9/10)

0.47% C 水準で Larson-Miller 法によるクリープ破断強度のマスター曲線を用いて, これら材種間のクリープ破断強度を比較すると Fig. 6 のとおりで, KP 材の

クリープ破断強度は KC 材の1.1~1.2 倍, KF 材に対しては高温, 長時間になるほど強度差が大きくなるが, パラメーター20~22 で 1.8~2.4 倍である. これらは破断時間にして, それぞれ約 2.2 倍および約 45 倍に相当する.

KP 材のクリープ破断強度が KC 材にまさるのは, KP 材が金型鑄造であるので冷却速度が早く, 強化作用の原因をなす過飽和固溶のCの量がより多くなる可能性のあること, および凝固時の温度勾配がかなり大きく, 凝固が管外面から内面に向かって進む傾向がある上に, 鑄造時に重力の加速度の100 倍近くに相当する遠心力が作用するため, 粒内, 粒界がより緻密になる可能性のあることなどに起因しているのではないかと推察される. Photo. 4, 5 と Photo. 6 を比較してもうかがえるように, KP 材の二次炭化物は, KC 材に比べてより多く, 微細であり, しかも二次炭化物の凝集もおそい傾向がある. 高温, 長時間側でのクリープ破断強度低下に対する抵抗も KP 材の方が大きいといえそうである.

KF 材の強度が KC, KP 材に比較してはるかに劣るのは, 結晶粒度が小さいことによると考えられるが, 粒内に微細な炭化物が存在しないことも強度低下を助長している原因の一つであろう.

Fig. 6 における KF 材と KC, KP 材との曲線勾配の違いは明らかであるが, 他の試料を含めた Fig. 5 においてはそれほど明らかなでない. しかし, KF 材に関しては二点の試験結果で, しかも短時

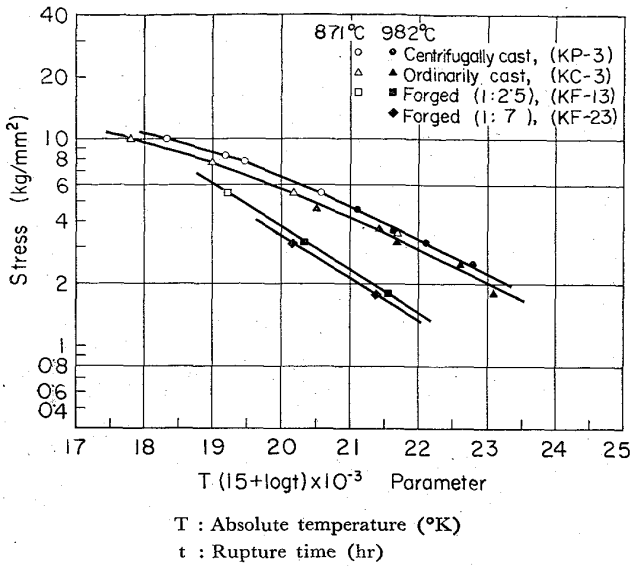


Fig. 6. Master rupture curves for 25 Cr-20 Ni centrifugally cast, ordinarily cast and forged specimens with 0.47% of C.

間側であるから、Fig. 5 に示した KF 材の曲線勾配が正当なものであるか疑問であるし、KF-13 について 871°C、5.46kg/mm<sup>2</sup> で 54.6hr のクリープ破断試験結果を Fig. 6 に入れるとほぼ直線上にのるところから、Fig. 6 の KF 材に対する強度曲線は大略妥当なものと考えられる。Fig. 6 によると、0.47% C の KC, KP 材と KF 材のいわゆる等価点は、パラメータ  $T(15+\log t) \times 10^{-3} = 17.5$  付近に存在することが予想される。

4.4.5 クリープ破断伸び

KC 材のクリープ破断伸びを両対数目盛りで破断時間に対して図示すると Fig. 7 のとおりである。

Photo. 5 (a) (b) に示した Widmanstätten 状  $\sigma$  析出の認められる二試料を除くと、明らかに破断時間が長くなるにつれて破断伸びは減少し、約 1000hr 以上ではほぼ一定となる。類似の傾向は NA-22H 合金の高温クリープ破断試験結果にも認められた<sup>7)</sup>が、Fig. 7 の結果によれば、約 700hr 以内では 871°C の場合が 982°C におけるより破断伸びが大きく、長時間になると温度による違いはなくなってくる。高温、長時間になるほど粒内辻りが起こりにくくなることを示すものであろう。C 量に対しては、0.05% C の場合破断伸びが他より大きい、それ以上では C 量による破断伸びの差を認めることは困難である。

これら一連の関係からはずれた  $\sigma$  の粒内析出の認められる二試料には、無数のクラックが存在しており、この二試料の異常な伸びは見掛けの伸びが大巾に加算された結果にすぎないとみなされる。

4.5 加熱-水冷繰り返し試験

Fig. 8 は図中に示すような KC-材の偏芯リングに 980°C 加熱-水冷の処理を繰り返して、試料の変形度とクラック発生の難易を測定した結果である。加熱、水冷が繰り返されると試料は Photo 8 に示すように変形が進行し、薄肉部を中心にクラックが発生する。この試験法は一般に用いられているものではなく、著者らが熱変化の激しい条件で使用される耐熱鋳鋼品に対して、材質

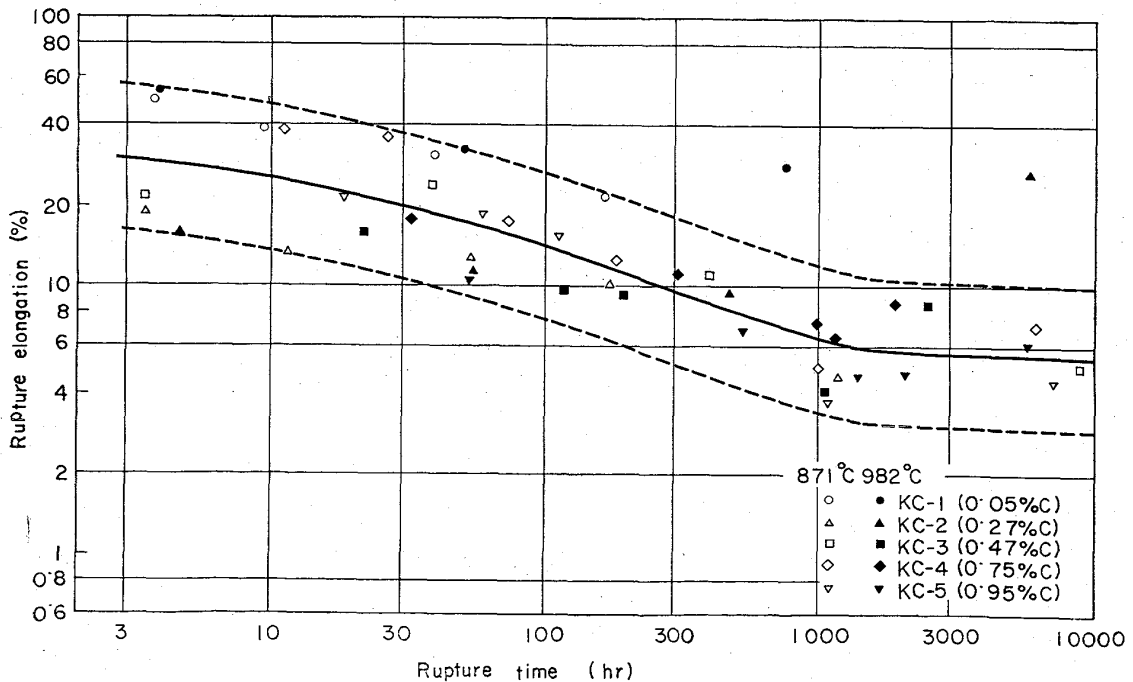
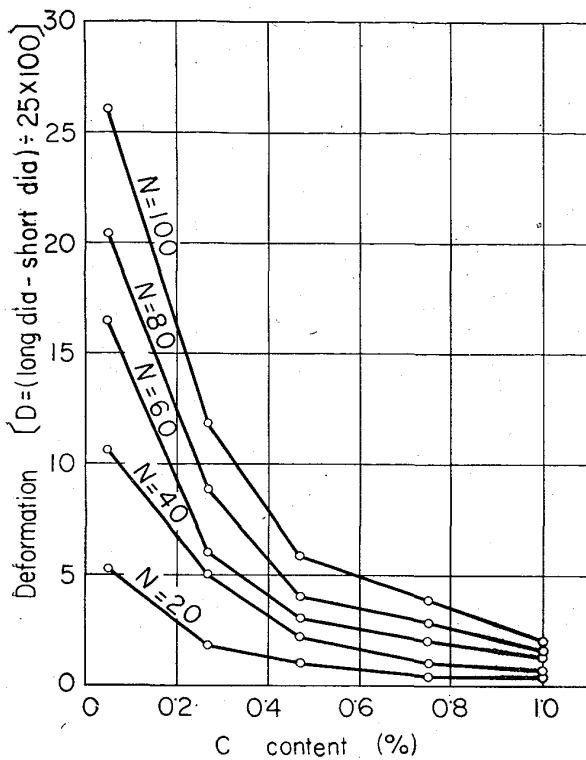
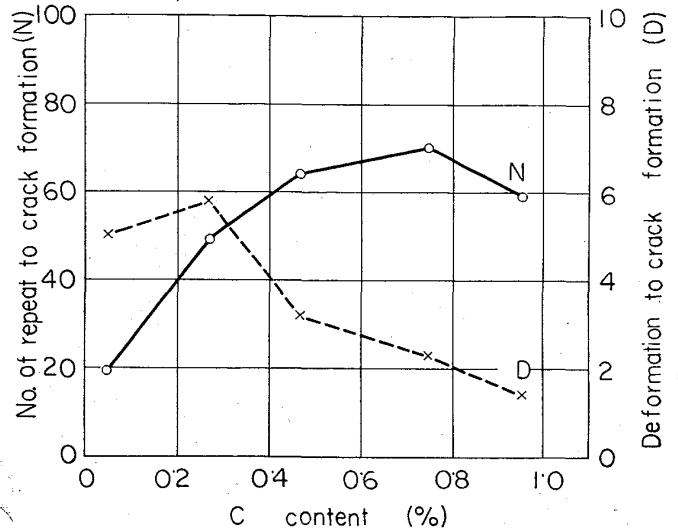
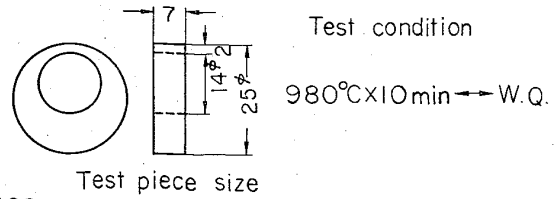


Fig. 7. Relation between rupture elongation and rupture time of 25 Cr-20 Ni ordinarily cast specimens.



(a) Deformation-C content relation



(b) No. of repeat and deformation to crack formation-C content relations

Fig. 8. Results of heating-water quenching repeat test for ordinarily cast specimens.

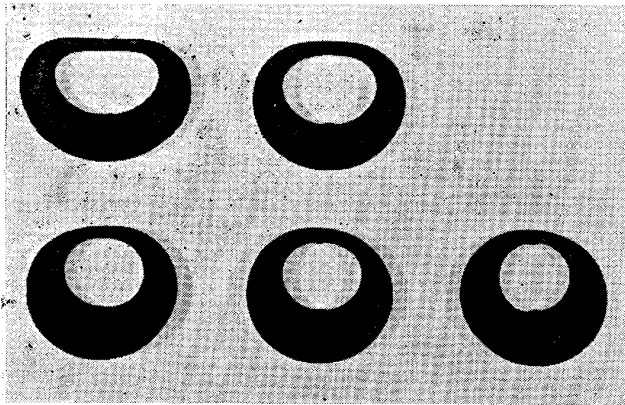


Photo. 8. Test pieces of ordinarily cast specimens after 980°C-water quenching repeat tests of 100 cycles. (KC-1, KC-2, KC-3, KC-4, KC-5)

動的な耐用性を検討する場合に用いている現場的な方法であるが、体験上実用結果と比較的よく一致すると考えているものである。

加熱、水冷の繰り返しによる試料の変形度は Fig. 8 (a) から明らかなように、繰り返し数が増すにつれて大きくなるが、C 量が多いほど変形度は少ない。クラック発生までの繰り返し数は Fig. 8 (b) の実線で示されるように、C 量の上昇につれて増し、0.75% C でもつ

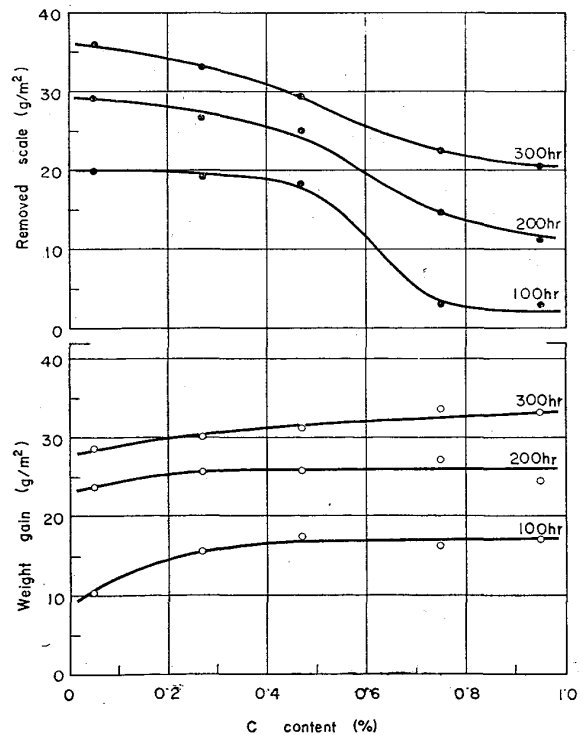


Fig. 9. Oxidation of 25Cr-20Ni ordinarily cast specimens with varying C content in air at 982°C.

とも多く、0.75% C 以上ではクラックの出方がいくらか速くなる。破線はクラック発生時の変形度で、C 量が多いほど少ない変形でクラックが発生する傾向にある。クラック発生後も繰り返しを続けてクラックの成長を観察すると、0.75% C 以上では成長速度が比較的大きい。

したがって、実用上、C 量の増加によつて急激な熱変化に対する耐性を改善し得るのは、約 0.5% C までであると推察される。また C 量増加によるこのような効果は、形状的に拘束された状態の製品において大きいのではないかと考えられる。

#### 4.6 高温酸化

982°C で行なつた KC 材に対する酸化試験結果を Fig. 9 に示す。各データは 3 回繰り返し試験の平均である。

Fig. 9 下図に示した酸化増量は C 量によつてほとんど変わらず、わずかに 0.05% C で少なく、0.75% C 以上で長時間においていくらか多くなる傾向を示す程度である。上図に示した脱落スケール量は、むしろ C 量の増加につれて減少し、長時間になるとこの傾向が若干緩和される傾向を示す。

総体的に、高温強度の向上を目的として、C 量を適度に増しても、耐酸化性の劣化をまねくことはないといえる。

### 5. 結 言

以上、25Cr-20Ni 耐熱鋼の常温および高温の諸性質におよぼす C の影響を主体に、あわせて製造法の違いによる影響を、0.05~0.95% C の砂型普通鑄造材、0.47~0.95% C の金型遠心鑄造材および 0.27~0.75% C の鍛造材を用いて検討したが、その結果を総括すれば下記のとおりである。

(1) 鑄放し状態の普通鑄造材において、0.05% C のものにはオーステナイト地にフェライトと  $\sigma$  相が存在し、その他の 0.27% C 以上のものには網目状の共晶炭化物が C が多いほど多量に、より massive な状態で存在する。ただ 0.27% C ではこのほかにパーライト状の炭化物が偏在する。金型遠心鑄造材の鑄放しの顕微鏡組織は普通鑄造材と大略同じである。鍛造材では炭化物が細かく砕かれて粒内全体に存在する。

(2) 鑄放しの鑄造材における炭化物は  $M_{23}C_6$  と  $M_7C_3$  で、C 量が増すにつれて  $M_7C_3$  が増し、0.75% C 以上では  $M_7C_3$  だけとなるが、 $M_7C_3$  は高温で  $M_{23}C_6$  に変態する。25Cr-20Ni 耐熱鑄鋼においては  $M_{23}C_6$  が安定で、 $M_7C_3$  は準安定とみなされる。

鑄造材の高温における二次炭化物の析出は C 量が多いほど多量で、高温、長時間になると凝集が進み、共

晶炭化物も粗大化する。二次炭化物の凝集は高 C 量側では速くなる。遠心鑄造材の二次炭化物は普通鑄造材よりも多く、より微細で、凝集速度もおそい傾向を示す。

(3) 常温の機械的性質では、総体的に C 量が増せば硬くなり、降伏点は上昇し、靱性がかなり低下する。引張り強さは普通鑄造材において 0.27% C で最大となり、0.47% C 以上では遠心鑄造材と同じく変わらない。鍛造材では C 量が多いほど引張り強さは大きい。引張り強さ、降伏点および硬さは鍛造材がもつとも大きく、ついで遠心鑄造材、普通鑄造材の順となる。靱性は鍛造材だけが大きく、しかも鍛錬比の大なるほど大きい。

(4) 871°C、982°C の引張り強さは、全体に C 量が増すにつれて大となる。伸びは全般に大きい。普通鑄造材では 0.27% C で極小となる。総じて、普通鑄造材と遠心鑄造材の常温引張り特性の相対的關係は高温においても変わらないが、鍛造材の常温引張りにおける優位性は、871°C においてすでに失なわれているとみなされる。

980°C における普通鑄造材の耐衝撃性は C 量が増すにつれて低下し、980°C で時効すると 0.27% C を除いて若干低下する。

(5) クリープ破断強さは普通鑄造材の場合、871°C の約 3000hr、982°C の約 1000hr までは C 量が多いほど大きく、長時間では高 C 量のは強度低下の傾向を示す。遠心鑄造材のクリープ破断強さは、871°C において C 量が多いほど大きく、982°C では C 量の影響は明らかでなくなるが、長時間になると高 C 量のは強度低下の可能性がある。ただ強度低下の時期は普通鑄造材よりおそいと予想される。鍛造材では C 量の影響は明らかでなく、鍛錬比が大きいと強度が低下する傾向にある。

金型遠心鑄造材の 871°C、982°C のクリープ破断強度は砂型普通鑄造材より大きく、鍛造材の強度は鑄造材よりはるかに劣る。

(6) 25Cr-20Ni 鑄鋼の 871°C、982°C クリープ破断強さに関する限り、 $\sigma$  析出による高温強度の低下は認め難いが、 $\sigma$  脆化の観点から実用上 0.3% C 以下の C 量は避けるべきである。

(7) 普通鑄造材の破断伸びは、総体的に高温、長時間になるにつれて低下し、871°C と 982°C の温度間の伸びの差異は約 700hr 以上で、破断時間に件なう伸びの低下は約 1000hr 以上で認められなくなる。C 量による影響は 0.05% C の伸びが他より大きいほかに認められない。

(8) 急激な温度変化に対する普通鑄造材の耐性は約

0.5% までの C 量増加により改善されるとみなされる。

(9) 25Cr-20Ni 鋳鋼において、高温強度を改善する  
目的で C 量を適度に増しても耐酸化性は劣化しない。

#### 文 献

- 1) ASM: Metals Handbook, Vol I, 8 th Ed. (1961)
- 2) ASM; Metals Handbook, (1948)
- 3) ACI: Data sheet on Heat Resisting Cast Steels, (1957)
- 4) R. J. MANGONE and A. M. HALL: Alloy Casting Bull., No 17, Oct. (1961)
- 5) 井上, 土屋, 松本: 鉄と鋼, 50 (1964), 8, p. 1210~1216
- 6) J. F. BROWN, W. D. CLARK and A. PARKER: Metallurgia, Nov. (1957), p. 215~223
- 7) P. H. HUPPERTZ: Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochemie, 14 (1961), 5, S. 371~374
- 8) J. HOKE, F. EBERLE and R. D. WYLIE: Proc. Amer. Soc. Test. Materials, 57 (1957), p. 821
- 9) A. L. SCHAEFFER: Meatal Progr., 56 (1949), p. 680
- 10) J. T. Gow and O. E. HARDER: Trans. Amer. Soc. Metals, 30 (1942), p. 855
- 11) L. PRYCE and K. W. ANDREWS: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 195 (1960), p. 415
- 12) G. J. GUARNIERI, J. MILLER and F. J. Vawter: Trans. Amer. Soc. Metals, 42 (1950), p. 981~1007
- 13) E. J. DULIS, G. V. SMITH and E. G. HOUSTON: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953), p. 42~76
- 14) F. C. MONKMAN, P. E. PRICE and N. J. GRANT: Trans. Amer. Soc. Metals, 48 (1956), p. 418~445
- 15) 今井, 藤村: 日本金属学会誌, 29 (1965), 1, p. 22~33
- 16) P. H. HUPPERTZ: Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochemie, 14 (1961) 6, S. 469~473