Fe-45%Cr 合金の σ 変態におよぼす Ni の影響*

熊 田 健 三 郎**

Kenzaburô Kumada : Effect of Nickel on the Sigma Transformation in Fe-45% Cr Alloys. The effect of nickel on the sigma transformation in Fe-45% Cr alloys, was studied by dilatometric, magnetic measurements and microscopic observations. Specimens were transformed into the sigma phase in the temperature range from 650°~800°C for various periods of time. It was established that the rate of the sigma transformation in Fe-Cr alloys and the expansion coefficient of sigma increase with the increase of the nickel content up to 4%. Some effects of nickel on physical and mechanical properties of ferrite of Fe-Cr alloys were also studied.

(Received January 7, 1966)

I. 緒 言

さきに 25Cr-20Ni オーステナイト鋼の σ 相生成への Al の影響について報告した⁽¹⁾。それによると Al 量が増加すると溶体化温度より、冷却後オーステナイトと共存するフェライト量が増加する。オーステナイトと共存するフェライト中には一般にフェライト生成元素がオーステナイト中より濃化することが知られている⁽²⁾⁽³⁾。それ故、フェライト中に Al がかなりの量含まれることが期待されるのにこのフェライトが容易に σ 相に変化する。一方 Fe-Cr 合金の σ 変態への Al の影響について報告された⁽⁴⁾⁽⁵⁾結果によ

ると、Al は Fe-Cr 合金の σ 変態を抑制する。それ故、オーステナイトと共存する Al をかなり含有しているフェライトが、容易に σ 化する原因として、共存するオーステナイトの影響、フェライト中になんか含有されている Ni の影響が考えられる。鉄-クロム合金の σ 変態への Ni の影響については明らかでない。それ故本研究では σ 変態速度が早い 45%Cr-Fe 合金に Ni を 4% まで添加したときの、 σ 変態への Ni の影響を調べた。

II. 試 料 の 調 製

素材として電解鉄、低炭素フェロクロムを用い、Ni の添加には電解 Ni を用いた。溶解は高周波誘導炉で大気中溶解を行ない約 25 mm² の角型銅塊 2 kg を溶製し ϕ 7 mm の丸棒に鍛造し、これより ϕ 5 mm、長さ 70 mm の丸棒試料

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku, University, Sendai)

* 1962 年 4 月本会東京大会に発表

(1) K. Kumada: 1957 年 4 月本会講演大会で発表

(2) T. P. Hoar and K. W. Bowen: Trans. ASM, **45** (1953), 443.

(3) H. T. Shirley: J. Iron Steel Inst., **174** (1953), 242.

(4) K. Kumada: 1956 年 10 月本会講演大会で発表

(5) M. Tagaya and S. Nenno: Tech. Repts. Osaka Univ., **5** (1955), 149.

を旋削仕上げし、1000°C 2hr 焼鈍後、900°C より水冷して実験に用いた。用いた試料の化学成分を Table 1 に示している。

Table 1 Chemical analyses of specimens.

Mark of specimen	Composition (%)						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	N
CN 45-0	0.074	0.69	0.24	43.50	0.20	0.041	0.071
CN 45-0.5	0.071	0.63	0.36	43.54	0.73	0.033	0.093
CN 45-1	0.078	0.57	0.38	43.70	1.27	0.037	0.057
CN 45-2	0.076	0.45	0.23	43.54	2.21	0.036	0.091
CN 45-4	0.083	0.55	0.43	43.74	4.17	0.022	0.082
CN 50-4	0.052	0.49	0.37	47.65	4.34	0.030	0.11
CN 40-4	0.069	0.39	0.35	38.63	3.95	0.021	0.072

III. 実験方法

熱膨張計に装置した試料を真空中で急速加熱し、所定焼鈍温度に達した後の σ 相への変態を試料の長さ変化によって測定した。焼鈍温度は650°, 700°, 750° と800°Cとした。試料の長さ変化がなくなるまで所定温度に保持した後炉冷した。この完全に σ 相になった試料の加熱膨張曲線を求め、 σ 相の熱膨張係数と $\sigma \rightarrow \alpha$ 変態温度へのNiの影響を調べた。加熱速度は $\sim 10^\circ\text{C}/3\text{ min}$ である。その他 Fe-Cr 合金の硬度、磁化の大きさおよび顕微鏡組織へのNiの影響をも調べた。

IV. 実験結果と考察

1. 変態曲線

650°, 700°, 750°, 800°C の各温度で σ 変態に伴う収縮と保持時間との関係を求めた一例として、700°C と800°Cの結果を Fig. 1 に示してある。参考のために Ni 4% を含んだ Cr 40%, 50% の結果をも併示してある。図に見るように、Ni 量の増加とともに σ 変態が早くなっている。各々の焼鈍温度での変態曲線より変態開始、終了に要する時間を求めて、焼鈍温度と、また Ni 量との関係を示したものが Fig. 2 (a), (b) である。潜伏、終了時間は曲線とそれに接する水平線との交点をとった。Fig. 2 (a) は Fe-Cr 合金の σ 相の恒温変態曲線で C 型曲線を示すことはすでに報告されている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。図より Ni 量が増すと σ 変態の潜伏、終了時間の両方ともに減少していることが判る。しかし、C 曲線を単に時間の短い左方に平行に移すのではなく、Ni 量が1%以上になると800°Cでの変態終了、潜伏両時間が750°Cにおけるよりも小さくなっている。単味の Fe-Cr 合金の σ 変態の最も早い温度は750°C付近にあるので、Ni 1%以上の添加は σ 変態の最も早い温度を上昇することを示している。Fig. 2 (b) より σ 変態終了、潜伏時間の両方とも Ni 2% までは急速に減少するが Ni 2% 以上では減少の

Fig. 1 Effect of nickel on the rate of sigma transformation in Fe-Cr alloys.

Fig. 2 (a) Relations between annealing temperatures and completing and incubation times of the sigma transformation in Fe-45% Cr alloys.

Fig. 2 (b) Effects of nickel on the completing and incubation times of sigma transformation in Fe-45% Cr alloys.

(6) E. Baerlecken und H. Fabritius: Arch. Eisenhütt., 26 (1955), 679.

(7) G.F. Tisinali, J.K. Stanley and C.H. Samans: J. Metals, 8 (1956), 600.

程度はそれほど著しくないことが判る。 σ 変態に伴う収縮量を、そのときの試料長さの百分率で表わしNi量との

たフェライトの平均熱膨張係数をも示してある。図に見るように両者ともにNi量の増加とともに増加の傾向が見ら

Fig. 3(a) Effect of nickel on the contraction through the sigma transformation at indicated temperatures.

Fig. 3(b) Effect of nickel on the contraction through the sigma transformation at room temperature.

関係を Fig. 3(a) に示している。Ni 量の増加は収縮量を減少する傾向が見られる。常温での収縮量と Ni 量との関係を Fig. 3(b) に示している。Ni 量による収縮量の変化はほとんど見られない。

2. 熱 膨 張

上記の実験でえられた σ 1相試料について約10°C/3 minの加熱速度で、1000°Cまで熱膨張を測定した。1000°Cまで加熱すると $\sigma \rightarrow \alpha$ 復元変態が完了する。これら曲線より常温から各温度間の平均熱膨張係数を算出し Fig. 4(a)に示してある。参考のため1000°C加熱後900°Cより水冷し

Fig. 4 Effect of nickel on the thermal expansion coefficient of sigma and alpha phase (a) and on the temperature of sigma to alpha transformation in Fe-Cr alloys (b)

れる。 $\sigma \rightarrow \alpha$ 復元変態に伴う膨張が急に「はじまる温度と終了した温度とをNi量によつて示したのが Fig. 4(b)である。Ni量の増加とともに高温に移動しているのが判る。

3. フェライトへのNiの影響

Fe-Cr合金のフェライトの性質へのNiの影響を磁気的性質と、硬度について調べた結果を Fig. 5 に示してあ

Fig. 5 Effect of nickel on the hardness, magnetic transformation temperature and intensity of magnetization in Fe-Cr alloys, water quenched from 900°C after annealing at 1000°C for one hour.

る。1000 Oeの有効磁場での磁化の大きさ I と磁気変態点 Mc はNi量の増加とともに減少しているのが見られる。硬度はNi量の増加とともに増大していることが判る。

4. 顕微鏡組織

1000°C焼鈍900°Cより水冷した試料の組織を Photo. 1

に示してある。腐食剤は1容の王水 + 1/2 容グリセリンを用いた。主として炭化物と見られる粒状相が見られフェラ

認めうるほどの σ 相は存在しない。焼鈍時間が長くなるにつれてNi量とともに σ 相の生成量が多くなっている。700

Photo.1 Microstructures of CN 45 series specimens water quenched from 900°C after holding at 1000°C for one hour. ($\times 400$)

イトの結晶粒界は焼鈍した試料に比して少しく表われ難い。700°C 1 hr 焼鈍したときの組織を **Photo.2** に示している。4% Ni 試料は完全に σ 相に変態し非磁性となつていことを確めた。2% Ni 試料にもかなりの量の σ 相が生成しているのが見られる。Ni 1% 以下の試料では明瞭に

°C で 5 hr まで焼鈍したときの各焼鈍時間ごとに測定した硬度と焼鈍時間の関係を各々の試料について **Fig.6** に示している。 σ 相の硬度が大きいため σ 相が生成すると硬度が増加する。 σ 相とフェライトが共存すると硬度は均一でないので硬度として最低値と最高値の2つを示してある。 σ

変態の早い Ni の多い試料では硬度の増加が短時間で著しいが Ni を添加しない試料では 700°C, 5 hr 焼鈍後も硬

変態を促進する Ni の影響が Ni 何%まで存在するかはいまのところ確実にいいうるデータがないが, とにかく Ni

Photo.2 Microstructures of the same specimens as those shown in Photo.1, annealed at 700°C for one hour. ($\times 400$)

度の増加は余り見られない。

Figs.1, 2 より 明らかなように, Ni 量が増加するにつれて σ 変態が早くなっている。このように Fe-Cr 合金の σ

は σ 変態の潜伏, 終了時間の両者を減少する効果が見られる。そしてこの効果は Ni 量の少量添加の場合 また 焼鈍温度の低いとき著しい。本研究で見られる Ni の σ 変態促進

効果には各試料に含まれている約0.6%程度のSi効果もまた含まれていることはいうまでもないが、その効果は相

Fig.6 Effect of annealing times on the hardness of Fe-Cr alloys, annealed at 700°C.

互に抵消になる故 Ni の影響を見るにはさしつかえないと思われるが、Si の影響は Fig.2(a) の 45-0 曲線の鼻の温度より明らかである。単味の 本試料 程度の Cr を有する Fe-Cr 合金の恒温変態の C 曲線の鼻は大体 750°C 付近にある故若干の温度上昇がみられる⁽⁸⁾。Fig.2(a)より σ 相の生成温度範囲が Ni 量の増加とともに高温に移ることが判る。Ni 量の増加とともに σ 変態に伴う収縮量が高温で減少の傾向を示し、常温ではほとんど変化がないのは (Fig.3 (a) (b)) Ni の σ とフェライトへの熱膨張係数の影響を示す

(8) K.Kumada: 1962 年 4 月本会講演大会で発表

Fig.4(a)より了解しうる。 $\sigma \rightarrow \alpha$ 復元変態温度を示す Fig.4 (b)の結果は上記のように σ 相の生成温度範囲が Ni 量の増加により高温に移動した結果によるものであるが、これは $\sim 10^\circ\text{C}/3 \text{ min}$ の加熱速度で得られた結果であるので、平衡状態の温度はかなり低温度にあり、また Si のないときはさらに低温度にあるであろう。Fig.5 の Fe-Cr 合金のフェライトの硬度への Ni の効果はオーステナイトの硬度への Ni の影響に比べるとかなり大きい^{(9) (10)}

V. 総 括

約 45% Cr-Fe 合金に Ni を 4% まで添加したときの σ 変態への Ni の影響と、これらの合金のフェライトの性質への Ni の影響を熱膨張、磁気、組織について調べた結果つぎのことが明らかになった。

- (1) Ni 量の増加とともに Fe-Cr 合金の σ 相変態の潜伏時間、終了時間の両方を短縮して σ 変態を促進する。
- (2) Ni 量の増加とともに σ 変態に伴う収縮量は高温で減少し常温ではほとんど変化がない。
- (3) Fe-Cr 合金の σ とフェライトの熱膨張係数は Ni 量の増加とともに増加の傾向を示す。
- (4) Fe-Cr 合金フェライトの硬度は Ni 量とともに増加し磁気変態点は Ni 量とともに減少する。

本研究を行なうに当り指導をいただいた今井教授ならびにいろいろのご配慮をいただいた東北大学金属材料研究所の職員の方々に深く感謝の意を表わしたい。

(9) K.J.Irvine, D.T.Llewellyn and F.B.Pickering: J.Iron Steel Inst., 199(1961), 153.

(10) K.Kumada: 1961 年 4 月本会講演大会で発表