25 Cr-20 Ni 耐熱鋼の相変化について*

熊田 健三郎** 辰本 宏昭***

Kenzaburo Kumada and Hiroaki Tatsumoto : On the Phase Change in 25 Cr-20 Ni Heat Resisting Steels. High purity 25 Cr-20 Ni steels were melted in vacuum and air respectively, and the phase change due to annealing at 750°, 800°, and 850°C for 2~1500 hr after casting or forging was studied by means of micro-Vicker's hardness testing, magnetic analysis, X-ray diffraction and microstructure examination.

The results obtained are as follows :

(1) The δ -ferrite which remains in the as-cast and as-forged specimens is sigmanized in less than 100 hrs annealing at 750°~850°C.

(2) In the high purity 25 Cr-20 Ni steels, annealed at 750°~850°C for a long time, the higher the temperature, the more rapid the ferrite precipitation, and the ferrite precipitation is more rapid in the forged materials than in the cast ones.

(3) The precipitated ferrite is sigmanized gradually with the annealing time and most rapidly in the temperature range between 800° and 850°C.

(4) The ferrite precipitated in annealing disappears more slowly than that of δ -ferrite which remains in the as-cast and as-forged specimens.

(Received March 12, 1970)

I. 緒 言

実用耐熱鋼の中で、25 Cr-20 Ni 鋼は耐熱性に優れ、クリープ強度が高いので、高温化学工業用材として多く使用されている。しかし、この鋼は 650°~900°C の温度で長時間使用した場合、脆化する。この脆化は、主として σ 相の生成によるもので、C, Si および Mn などを適度を含む 25 Cr-20 Ni 鋼 (AISI 310) については多くの報告があるが、C, Si および Mn などの非常に低い高純度 25 Cr-20 Ni 鋼については少ない。

本研究は高純度 25 Cr-20 Ni 鋼を真空溶解と大気中溶解により各々 2 本の鋼塊に溶製し、1 本を鑄造材とし、他の 1 本を 10 mm ϕ の丸棒に鍛造し、前者より鑄造試料を、後より鍛造試料を製作し、これらの試料を 750°, 800°C および 850°C の各温度で 1500 hr まで種々の時間焼鈍し、これらの材料中に生ずる相変化を、マイクロビッカース硬度、フェライト量、X線回折および顕微鏡組織によって調べた。

II. 試料の調製

素材として電解鉄、電解ニッケルおよび金属クロムを用

い、高周波真空溶解炉 (約 10⁻³ mmHg) と高周波溶解炉により、アルミナ坩堝中 1620°C で溶解し、25 mm ϕ の金型に各々 2 本鑄造した。1 本を鑄造材とし、他の 1 本を約 1000°C で鍛造し、10 mm ϕ の丸棒に仕上げ、前者より鑄造試料を、後より鍛造試料を製作した。試料の化学組成を Table 1 に示す。

III. 実験方法

これらの試料を 750°, 800° および 850°C の各温度で 2, 10, 100, 300, 500, 1000 および 1500 hr 真空 (約 10⁻³ mmHg) 中で焼鈍し、炉冷後、エメリー紙とバフで研摩し、マイクロビッカース硬度を測定した。顕微鏡組織用の腐食剤は 10% CrO₃ 電解液を、2 重腐食には 10% CrO₃ 電解液と 10 N-NaOH 電解液を使用した。試料中のフェライト量の測定には、Ferrite Indicator を用いた。試料中の σ 相、フェライトなどの同定には、X線回折装置を用い、試料を 45% FeCl₃ 電解液で電解抽出し⁽¹⁾、残渣を回折試料とした。X線は CrK α 線、フィルターには V を用いた。

Table 1 Chemical composition of specimens

Note of specimen*	Composition (wt%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
1 C	0.009	0.012	<0.001	0.001	0.010	25.81	19.48	0.007
1 F	0.004	0.015	<0.001	0.001	0.010	25.77	19.44	0.007
2 C	0.012	0.044	<0.001	0.001	0.010	26.43	19.96	0.013
2 F	0.022	0.026	<0.001	0.003	0.014	25.65	19.81	0.021

* 1 : vacuum melting, 2 : normal melting, C : as-cast, F : as-forged

** 愛媛大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama)

*** 愛媛大学大学院、現在：東洋工業株式会社 (Graduate School, Ehime University, Matsuyama. Present address : Toyo Kogyo Co., Ltd., Hiroshima)

* 1970 年 2 月金属学会中国四国支部講演会で発表
(1) 音谷、形浦、佐藤：鉄と鋼、54 (1968), 33.

IV. 実験結果

1. フェライト量と硬度

真空溶解鍛造材, 大気中溶解鍛造材, 真空溶解鍛造材および大気中溶解鍛造材(以下 1C, 2C, 1F および 2F と記す)の焼鈍時間によるフェライト量およびマイクロビッカース硬度の変化を Fig.1~4 に示す。

(1) 1C 試料

鍛造のままで存在した約4%のフェライトは各温度を通じて2hrではほとんど消失している。しかし、800°Cと850°Cでは、300hrで再び約1~2%のフェライトが出現し、両方とも500hrで最高値を示した後に、次第に減少するが、800°Cの方が急速に減少している。

一方、硬度は各温度とも長時間焼鈍で上昇している。特

Fig.1 Effect of holding times on the hardness and the ferrite contents of 1C, held at 750°, 800° and 850°C for various times, followed by furnace cooling

Fig.2 Effect of holding times on the hardness and the ferrite contents of 2C, held at 750°, 800° and 850°C for various times, followed by furnace cooling

に 800°C と 850°C の場合は、フェライト量の増加と対応している。

(2) 2C 試料

フェライト量は1Cの場合とは異なって、2hrでは消失せず、800°Cと850°Cでは10hrで、750°Cでは100hrで初めて消失する。800°Cと850°Cの場合、焼鈍時間とともにフェライト量は、再び増加し、500hr以後で減少するが、800°Cの方が急速に減少し、1500hrではほぼ消失している。

硬度は1Cの場合と同様に一定時間後に急激に上昇している。

(3) 1F 試料

フェライト量は10hrで消失し、時間とともに再び増加する。850°Cの場合が最も速く最高値に達し、鍛造材と異なり減少も最も速い。

Fig.3 Effect of holding times on the hardness and the ferrite contents of 1F, held at 750°, 800° and 850°C for various times, followed by furnace cooling

Fig.4 Effect of holding times on the hardness and the ferrite contents of 2F, held at 750°, 800° and 850°C for various times, followed by furnace cooling

硬度は鋳造材の場合とは全く異なり、特に 850°C ではほとんど変化しない。一方、750°C と 800°C では時間とともに上昇するが、750°C の場合は上昇が急で、特に 300 hr 以後は急上昇している。

(4) 2F 試料

フェライト量は 800°C と 850°C の場合、他の試料の場合に見られる 2~100 hr で生ずる消失が認められない。一方、750°C では 100 hr で消失している。各温度を通じて、長時間焼鈍でフェライト量は再び増加し、850°C の場合が最も速く、減少も最も速い。

硬度は鋳造材と異なった変化を示し、850°C ではほとんど変化しない。一方、750°C の場合は、800°C の場合よりも硬度は常に高く、フェライトの再出現する 500 hr から急激に上昇している。

2. X 線回折

1C と 2C の X 線回折図を Fig. 5, Fig. 6 に示す。鋳造のままで存在する δ フェライトの (110) 面のピーク⁽²⁾ は、焼鈍時間とともに、また焼鈍温度の上昇によって弱まる (Fig. 6(a)~(d))。対応して σ 相の多くのピークが現われ、次第に強まっている。鋳造時の δ フェライトが消失した後に、フェライト量の変化曲線 (Fig. 1, 2) にも見られるフェライトの出現が認められる。このフェライトは焼鈍時間とともに再び減少している。特に 2C の場合、800°C 1500 hr ではフェライトの (110) 面のピークは認められない。また鋳造材 750°C 1500 hr の場合、Ferrite Indicator ではフェライトの

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of 1C, (Cr: K α); (a) as-cast, (b) held at 760°C for 2 hr, (c) held at 850°C for 500 hr, (d) held at 750°C for 1500 hr

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of 2C, (Cr: K α); (a) as-cast, (b) held at 750°C for 2 hr, (c) held at 750°C for 100 hr, (d) held at 850°C for 2 hr, (e) held at 800°C for 500 hr, (f) held at 800°C for 1000 hr, (g) held at 800°C for 1500 hr

存在を感知する事ができなかったが、Fig. 5 (d) に示すようにフェライトの (110) 面のピークが認められる。

3. 顕微鏡組織

2C の鋳造のままと 800°C 2 hr および 100 hr の組織を Photo. 1 に示す。Photo. 2 に 2C の 850°C 2 hr と 750°C 100 hr の 2 重腐食組織を示す。10% CrO₃ 電解液では、フェライトと σ 相の区別はできない (Photo. 2(a-1), (b-1)) が、同一の場所を 10 N-NaOH 電解液で 2 重腐食した組織では、区別できる。黒く腐食された部分は σ 相、白く腐食されずに残った部分はフェライトである (Photo. 2(a-2), (b-2))。したがって 2C の場合、鋳造時に存在した δ フェライトは 850°C では 2 hr で、750°C では 100 hr で大部分 σ 化している。焼鈍を続けると、Photo. 3(a), (b) に示すように鋳造材の場合は、長時間焼鈍でオーステナイト結晶粒内に針状

(2) H.J. Goldschmidt: Metallurgia, June, (1949), 103.

Photo.1 Microstructures of 2C; (a) as cast, (b) held at 800°C for 2 hr, (c) held at 800°C for 100 hr

Etched by 10% CrO₃
electrolytic etchant

Etched by 10N-NaOH electrolytic etchant
Dark-etching regions are the σ phase

Photo.2 Microstructures of 2C: (a) held at 850°C for 2 hr, (b) held at 750°C for 100 hr

Photo.3 Microstructures of specimens; (a) 1C, held at 800°C for 500 hr, (b) 2C, held at 800°C for 500 hr, (c) 2C, held at 750°C for 1500 hr, (d) 2C, held at 850°C for 1000 hr

析出物があらわれる。焼鈍温度が低い(750°C)場合は、Photo.3(c)に示すように、さらに長い焼鈍の後、初めてあらわれる。この針状析出物は焼鈍時間とともに凝集し、Photo.3(d)に示すように球状化する。

鍛造材の顕微鏡組織を **Photo.4** に示す。鍛造材では、鍛造材の場合にオーステナイト結晶粒内に現われる針状析出

物は、同一条件の焼鈍では現われず、さらに長い焼鈍の後、初めて現われる (Photo.4(c), (d))。また δ フェライトから σ 化したと推定される相が焼鈍時間とともに成長している。

V. 実験結果の考察

25 Cr-20 Ni 鋼は加工に対して安定なオーステナイト鋼であるが、鋳造のままでは δ フェライトが多少含まれる事がある。本実験試料は鋳造および鍛造のままの状態では約 2~4% の δ フェライトを含んでいる。これは、主として鋳造時の偏析によるものと考えられる。

フェライト量、X線回折および顕微鏡組織で得られた結果によれば、鋳造および鍛造のままの組織に存在した δ フェライトは 2~100 hr の焼鈍で、ほとんど σ 化している。しかし、存在した δ フェライトは全て σ 相に変化するのではなく、 $\sigma + \gamma'$ に変化する⁽³⁾ のであるが、 γ' は顕微鏡組織では確認できなかった。2F 800°C と 850°C の場合、フェライト量が消失せずに増加している (Fig.4) のは、実験開始時に存在していたフェライトが 2~100 hr 焼鈍で一応消失したと考えられる。以上のことから、鋳造時と鍛造時に存在する δ フェライトは、大部分 10 hr 以内に、遅くとも 100 hr 以内には消失し、大部分 σ 化する。この消失時間は、真空溶解材の方が大気中溶解材よりも速い。この主原因は C、N₂ および O₂ などの含有量が影響するものと考えられる。

鋳造材の硬度は、 δ フェライトが σ 化しても鋳造のままの状態とあまり変わらない。これは、 δ フェライトから変態した σ 相が微細均一分布状態でなく、比較的粗粒で不均一に存在するの

で、やわらかいオーステナイト母地の硬度が、主として現われたためと考えられる。硬度は σ 相およびフェライトの量よりもこれらの分布状態に大いに依存する。

鋳造材の場合、焼鈍温度による違いはあるが、オーステナイト結晶粒内に針状析出物が現われる。この析出物は初

(3) T.U.Simpkinson: Trans.ASM, **49** (1957), 721.

Photo.4 Microstructures of specimens; (a) 1F, held at 800°C for 2 hr, (b) 1F, held at 800°C for 300 hr, (c) 1F, held at 800°C for 1000 hr, (d) 2F, held at 800°C for 1000 hr

期段階においては磁性があり, Fig.5 (c), 6 (e) に示すようにX線回折においてフェライトの (110) 面の回折ピーク ($2\theta \approx 68.60^\circ$) を示すことから, 析出初期段階においてはフェライトと断定できる. このフェライトの (110) 面のピークが, 実験開始時に存在した δ フェライトのピークよりも 2θ で約 $1/10^\circ$ 低角度よりであることなどから, その組成が実験開始時の δ フェライトの組成と異なることは考えられるが, 定量的な組成の差は判定しがたい.

鍛造材の場合, 鍛造のままで存在した δ フェライトが σ 化した後に, フェライト量が再び増加しているにもかかわらず, 鍛造材と同一の焼鈍条件では, 針状析出物は現われず, δ フェライトから σ 化したと推定される相が焼鈍時間とともに成長している (Photo.4 (a), (b)) のは, 鍛造材のようにフェライトはオーステナイト結晶粒内には析出せず, 結晶粒界に析出したためと考えられる. フェライトが析出すると, 鍛造材 850°C を除いて, 硬度が急上昇するのは, 主として母地よりも硬いフェライトの析出によるものと考えられる. 一方, 鍛造材の 850°C 焼鈍の場合は, フェライト量の変化に関係なくほぼ一定の硬度を示している. これは, 高温であるために焼鈍初期段階で微細分布していた σ 相が時間とともに凝集し, 球状化したために生じた微細分散硬化効果の低下, 焼鈍による軟化, σ 相およびフェライトの増加による硬度上昇などが均り合っではほぼ一定の値を示したのと考えられる.

鍛造材の場合の針状析出フェライトは焼鈍時間とともに凝集し, 球状化する. これに対応して, X線回折図におけるフェライトの (110) 面のピークは低下している (Fig.6 (e), (f), (g)). これは, 析出フェライトが焼鈍時間とともに σ 化したことを意味している. フェライト量とX線回折の結果から, 高純度 25 Cr-20 Ni 鋼では, 750°C~850°C の間の長時間焼鈍によってフェライトが高温ほど速く析出し, 焼鈍時間とともに σ 化し, σ 化速度は温度上昇に比例せず,

800°C~850°C の間で最も速いことがわかる.

本実験の場合のように, Fig.7 に示す平衡状態図⁽⁴⁾においては考えられない ($\gamma + \sigma$) 領域でのフェライトの析出に関する報告はわずかである⁽⁵⁾. これに対する主な原因としては, C, Si, Mn などが, 本実験では極端に低いために生じた現象か, あるいは現在 σ 相が γ 相から直接析出すると考えられているが, 実際は $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \sigma$ と変態し, フェライトとして存在する期間が非常に短いために, 観測されず, 本実験のように高純度であるためにフェライトとして存在する期間が長くなり観測されたのか, または本来, 針状析出物はフェライトであったにもかかわらず, 非常に微細であるために, 顕微鏡組織ではフェライトと判定しがたく, またX線回折でも抽出時のフェライトの電解液への溶解のため

Fig.7 Isothermal sections of the Fe-Cr-Ni ternary system at 800°C

に, 残渣中にこの相が存在しないのでフェライトは検出できず, 同定可能な大きさになった時点では, すでに大部分 σ 化していることや硬度の上昇などから, この析出フェライトを σ 相とみなしていたのではないかと, などが考えられる. この問題は平衡状態図などの点から, なお研究の余地がある. またフェライト量の結果から明らかのように, 鍛造時と鍛造時に存在している δ フェライトの消失と焼鈍中に析出したフェライトの消失を比較すると, 析出フェライトの方が非常に遅い. この原因は明らかでなく, 研究の余地が大いにある.

VI. 総 括

異なった溶解法によって製作した高純度 25 Cr-20 Ni 鋼を 750°C, 800°C および 850°C の温度で焼鈍し, これらの材料中に生じる相変化をマイクロビッカース硬度, フェライト量, X線回折および顕微鏡組織によって調べた結果を総括すると次のようになる.

- (4) A.J.Cook and B.R.Brown : J.Iron Steel Inst., **171** (1952), 345.
- (5) L.K.Singhal and J.W.Martin : Acta Met., **16** (1968), 1441.

(1) 鑄造時と鍛造時に存在していた δ フェライトは $750^{\circ}\sim 850^{\circ}\text{C}$ での焼鈍により 100 hr 以内で σ 化し、 σ 化は真空溶解材の方が速い。

(2) 高純度 25 Cr-20 Ni 鋼においては、 $750^{\circ}\sim 850^{\circ}\text{C}$ の間で長時間焼鈍すると、フェライトは高温ほど速く析出し、鍛造材の方が鑄造材よりも速い。

(3) この析出フェライトは時間とともに σ 化し、 $800^{\circ}\sim 850^{\circ}\text{C}$ の間で最も速く σ 化する。

(4) 焼鈍中に析出したフェライトの消失は鑄造時と鍛造時に存在している δ フェライトの場合よりも遅い。

終りに臨み、本実験遂行に御尽力くださいました、金属材料技術研究所 渡辺 治氏に心から謝意を表します。