等温焼鈍における転位の消滅過程および冷却後の転位性状を考察した結果をまとめれば次のようになる。

(1) 573~673 K での等温焼鈍過程において、焼鈍時間と転位密度の逆数との間にはほぼ直線関係があることが認められた。

(2) 等温焼鈍における転位の消滅過程を転位網の膨張過程であるとして解析した結果、活性化エネルギーとして約 1.8 eV を得た。

(3) 高温長時間焼鈍後、室温に冷却した結晶中には、刃状成分に富む転位が統計的に多い。また、転位線は厳密に一枚の {111} 面内に存在することはまれであり、多くの場合 {111} と数度以上の角度をなす。

本研究の遂行にあたり、御助言を戴いた九州大学 北島貞吉教授に深く感謝します。また実験に協力していただいた尾畑龍一氏に感謝します。なお、本研究は軽金属奨学会の援助によって行なわれたものである。

文 献

- (1) A.R.Lang and G.Meyrick: *Phil. Mag.*, **4** (1959), 878.
- (2) E.Nes and B.Nøst: *Phil. Mag.*, **13-II** (1966), 855.
- (3) C.G'sell, B.Baudelet and G. Champier: *J. Crystal Growth*, **13/14** (1972), 252.
- (4) Y.Deguchi, N.Kamigaki, K.Kashiwaya and T.Kino: *Jap. J. Appl. Phys.*, **17** (1978), 611.
- (5) B.Nøst, G.Sørensen and E.Nes: *J. Crystal Growth*, **1** (1967), 149.
- (6) B.Baudelet and G.Champier: *Crystal Lattice Defects*, **4** (1973), 95.
- (7) 美浦康宏, 古川 稔, 藤山謙司, 海江田弘也: *軽金属*, **29** (1979), 451.
- (8) 北島貞吉, 太田道雄, 海江田弘也: *日本金属学会誌*, **32** (1968), 164.
- (9) P.B.Hirsch *et al.*: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butter Worths, London, (1965), 422.
- (10) T.Suzuki and H.Suzuki: *Proc. Int. Conf. Theoretical Phys., Kyoto and Tokyo*, (1953), 570.
- (11) H.Kawamura, H.Ohkura and T.Kikuchi: *J. Phys. Soc. Japan*, **9** (1954), 541.
- (12) F.C.Frank: *Rep. Conf. on Defects in Crystalline Solids, Univ. of Bristol*, The Phys. Soc., London, (1955), 159.
- (13) T.Suzuki and T.Imura: *Rep. Conf. on Defects in Crystalline Solids, Univ. of Bristol*, The Phys. Soc., London, (1955), 347.
- (14) F.R.N.Nabarro: *Theory of Crystal Dislocations*, Oxford Univ. Press, (1967), 243.
- (15) T.Suzuki and H.Suzuki: *Sci. Rep. RITU*, **A6** (1954), 573.
- (16) J.Friedel: *Dislocations*, Pergamon Press, (1964), 234.
- (17) L.Johnson and M.Ashby: *Acta Met.*, **16** (1968), 219.
- (18) T.S.Lundy and J.F.Murdock: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 1671.
- (19) J.Friedel: *Dislocations*, Pergamon Press, (1964), 61.
- (20) A.Merlini and F.W.Young, Jr.: *J. Physique*, **27** (1966), C3-219.

25Cr-20Ni 鋼中のフェライト析出について

熊田健三郎* 猶原 隆* 藤原恒夫**

Kenzaburo Kumada, Takashi Naohara and Tsuneo Fujiwara: On the Ferrite Precipitation in 25Cr-20Ni Steels. In order to study the phase transformation of austenite, 25Cr-20Ni steels cold-rolled with 0~60% reductions were aged at 1073 K for various times up to 3000 h. Subsequently, the ferrite precipitation was investigated by means of optical and electron microscopy, magnetic powder pattern, magnetic analysis and electron diffraction.

The results obtained are as follows:

(1) In 25Cr-20Ni steels, ferrite precipitates from austenite and possesses the following orientation relationship with the matrix.

$$(011)_\gamma // (111)_\alpha, [\bar{1}\bar{1}1]_\gamma // [0\bar{1}1]_\alpha.$$

(2) Cold working before aging accelerates the precipitation of needle-shaped ferrite which occurs only in the recrystallized regions.

(3) By using a magnetic powder pattern method and a usual etching technique at the same time, optical microscope observation enables to discriminate ferrite from austenite and the sigma phase.

(Received April 17, 1979)

* 愛媛大学工学部 (Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama)

** 愛媛大学工学部, 現在: 大王製紙株式会社 (Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama. Present address: Taio Paper Co., Ltd., Iyo-mishima)

I. 緒 言

オーステナイト系 25Cr-20Ni 鋼は、耐熱材料として多用されている。しかし、使用上問題となるのが高温での σ 相の生成である。 σ 相は非常に硬くて脆い金属間化合物であり、母地への析出が鋼の機械的性質を劣化させることはよく知られている。それゆえ、オーステナイトからの σ 相析出について多数の研究が行われている。その結果、 σ 相生成におよぼす添加元素の影響⁽¹⁾⁽²⁾、炭化物、フェライトの σ 相生成への影響⁽³⁾⁽⁴⁾などが報告されている。また、結晶学的な方面^{(5)~(8)}からも、母地オーステナイトと σ 相の方位関係が報告されている。しかし、オーステナイト系耐熱鋼中の σ 相生成機構について、いまだに明確な結論は得られていないといつてよい。ところで、著者の一人は⁽⁹⁾ 25Cr-20Ni 鋼を 1023~1123 K で長時間時効すると、わずか 2% 程度に過ぎないがフェライトの生成が認められることを磁気測定と X 線回折により見出した。本研究では、この事実に着目しその析出挙動を通じて σ 相の生成機構を明らかにしようとした。そのため、炭化物の影響を無視できる低炭素 25Cr-20Ni 鋼を用いて、フェライトと σ 相の光学顕微鏡による識別、フェライトの形状や析出挙動への冷間加工と時効時間の影響、フェライトと母地オーステナイトとの、さらにフェライトと σ 相との方位関係などを検討した。

II. 実験 方 法

実験に使用した鋼の化学成分を Table 1 に示す。組織の均一化と、残留していた δ -フェライトの影響⁽⁹⁾を除くため、1373 K で 30 h 溶体化処理を行った。その時の δ -フェライトの減少結果を Fig. 1 に示す。なお、定量化のために用いたのは点算法⁽¹⁰⁾であり、視野数は 100 である。

板厚 2 mm の溶体化処理試料を、10% おきに最大 60% までの加工度で冷間圧延し、光学顕微鏡用試料とした。用いた腐食方法は 10% 三酸化クロム水溶液による電解腐食

Table 1 Chemical compositions of steel used.

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
wt%	0.006	0.015	0.001	0.002	0.009	25.8	19.0	bal.

Fig. 1 Effect of solution treatment time at 1373 K on the amount of δ -ferrite.

である。一方、電子顕微鏡用としては、溶体化処理のままと 30% 加工した試料を用い、その最終厚さは 0.16 mm とした。

溶体化処理のままと 10~60% 加工したバルク材試料を、1073 K で 2~3000 h 真空炉中で時効した。これらの試料を種々の時効時間 (2, 10, 100, 300, 500, 1000, 1500, 2000 および 3000 h) で取り出し、水冷した後光学顕微鏡観察とフェライト・インディケーター (Severn Engineering 社製) によるフェライト量測定を行った。

光学顕微鏡観察によるフェライトと他相の識別には、粉末図形法を用いた。この方法は、強磁性体の磁区構造の観察法を応用したものである。強磁性コロイドの製法には種々あるが、その中の権藤の方法⁽¹¹⁾を採用した。塩化第一鉄と塩化第二鉄の水溶液に水酸化ナトリウムを滴下させてマグネタイトの沈殿を得る場合の液温は 313~323 K とした。さらに、得られたマグネタイトをせっけん水に懸濁させる時に超音波洗浄器を利用した。このコロイド溶液をバフ研磨にて鏡面仕上げた試料表面に滴下し、アルコールで洗浄後乾燥し光学顕微鏡で観察した。そして、その試料の同一場所を腐食した場合と対比させた。

電子顕微鏡用試料としては、溶体化処理後 1500 h 時効したものと、30% 加工後 10 h 時効したものを用いた。薄膜の製作に使用した電解液は酢酸 90%、過塩素酸 5%、メチルアルコール 5% の混合液である。電子顕微鏡は全方位傾斜装置を備えたもので、加速電圧を 100 kV とした。

III. 実験 結 果

1. 光学顕微鏡観察

顕微鏡組織への加工度と時効時間の影響を示す写真の数列を Photo. 1~3 に示す。

溶体化処理のままの試料は、2 h の時効で結晶粒界や双晶境界に σ 相を析出する。この σ 相は 500 h の時効では、大きな塊状組織に成長している。1000~1500 h 経過すると、粒内に方向性を持つ針状の組織が析出してきた。続いで時効で針状組織はやや増加している。

40% 加工した試料の場合、2 h で多量の針状析出物が認められる。そして、その量は 300~1500 h でもっとも多く、それ以後減少するのが認められる。

60% 加工の試料は、2 h で再結晶を完了し小さな結晶粒となり、その粒界に微細な σ 相を多量に析出している。粒内の方向性を持つ針状組織は、300 h の時効で初めて認められる。その組織の長さは、加工度の低い場合と比べて非常に短い。1500 h までは、針状組織の量はやや増加の傾向を見せるが、それ以後減少し始める。3000 h においては、ほとんど認められなくなり局部的にのみ存在した。

2. フェライト量測定

各種加工度の試料の、フェライト・インディケーターによるフェライト量測定結果を Fig. 2 に示す。加工されて

Photo.1 Microstructures of specimens aged at 1073 K for various times after solution treatment.

Photo.2 Microstructures of specimens aged at 1073 K for various times after 40% cold-rolling.

いない試料の場合、3000 h の時効を通じてフェライト量の変化は現われていない。10% 加工のものは、それ以上加工したものと違い、2000 h 以上でややフェライト量の増加が認められる。20% 以上加工した試料はいずれも、フェライト量が時効時間とともに増加してその後減少するという同じ傾向を示す。その中で30%と40% 加工のものは、それぞれ100~2000 h, 100~1000 h の範囲で他の加工度の場合と比較して、もっとも多いフェライト量を示す。50, 60% 加工の場合、どの時間においても50% 加工のほうがフェライト量が多い。そして、50% 加工の場合、フェライト量は一時的に20% 加工のものと同じ値を示すが、60% 加工と同様に早くフェライト量の減少が起こる。

3. 粉末図形法によるフェライトと σ 相の識別

Photo.4 に30%加工後1000 h 時効した試料における、粉末図形法による組織(a)と従来の腐食法による組織(b)を示している。2枚の写真に共通した組織形状は針状である。これより、腐食写真における針状組織は磁性を持つものであることがわかる。磁性を持つ組織は、この成分系ではフェライト以外考えられないので、針状組織がフェライトとみなされる。また同時に、腐食写真における塊状組織は、粉末図形と比較すると非磁性であることがわかる。 σ 相は非磁性なので、塊状組織が σ 相であることも確認される。

この方法によると、従来の腐食法では困難であったフェライトと σ 相の識別が可能である。しかし、現段階では腐食によるような明瞭な形状が得られていない。粉末の粒度を調整し、さらに微細にすると良い結果が得られると考えられる。

4. 電子顕微鏡観察

(1) 溶体化処理後1500 h 時効した試料

オーステナイト粒内に認められる析出物は全般的に量が少なく、形状

Photo.3 Microstructures of specimens aged at 1073 K for various times after 60% cold-rolling.

Fig.2 Effect of aging period on the amount of ferrite in specimens aged at 1073 K for various times after cold-rolling.

についても針状よりむしろ、鋭角な形をした板状と表現する方が適当であった。その代表例を **Photo.5** に示す。(a)が明視野像、(b)が(a)の丸で囲んだ領域から得られた電子回折像である。さらに、(c)は(b)の矢印で示した回折斑点を用いて撮影した暗視野像、(d)は(b)の解析結果であ

る。Photo.5(b), (c), (d)より、Photo.5(a)に示した析出物がフェライトであることが明らかである。そして、このフェライトは母地オーステナイトとの間に次の結晶学的方位関係を満足している。

$$(011)_\gamma // (111)_\alpha, [1\bar{1}1]_\gamma // [0\bar{1}1]_\alpha$$

これは Kurdjumov-Sachs の方位関係である (以下、K-S 関係とする)。

(2) 30% 加工後 10 h 時効した試料

この場合には多量の針状析出物が認められた。しかし、これらはいずれも加工組織中には存在せず、再結晶領域にのみ析出していた。代表例として **Photo.6, 7** を示す。

Photo.6(a) に示す析出物は加工組織と再結晶領域の境界から、粒内に向けて平行に析出しており、典型的な粒界反応型析出と考えられる。この析出物もフェライトであり、K-S 関係を満足していることが Photo.6(b), (c) より確かめられる。

Photo.7(a) も針状析出物の再結晶粒内への析出を示したものである。(b)は(a)において、加工組織との境界から粒内に向けて析出している析出物の丸で囲んだ領域から得られた電子回折像である。(c)は(b)の矢印で付けた回折斑点を用いて撮影した暗視野像、(d)は(b)の解析結果を示す。ここで注目すべきことは、電子回折像(b)にフェライトおよびオーステナイトによるものとは考えられない回折斑点が現われていることである ((d)において黒丸で示す)。

Photo.4 Optical micrographs showing the comparison of magnetic powder pattern method with etching in 25Cr-20Ni steel aged at 1073 K for 1000 h after 30% cold-rolling.

(a) magnetic powder pattern method, (b) etching

Photo.5 Transmission electron micrographs showing the ferrite precipitation in 25Cr-20Ni steel aged at 1073 K for 1500 h after solution treatment.

(a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern taken from the circular region, (c) dark field image taken from the spot marked with an arrow in (b), (d) illustrative diagram of (b)

もし、これが σ 相による回折斑点であれば、Photo.7(a)が粒内に向けて析出したフェライトの一部((b)において白く光っている部分)の σ 相への in situ 変態を示していることになる。この点については次の節で検討する。

IV. 考 察

これまでに、25Cr-20Ni 鋼におけるオーステナイトからのフェライト析出を確認した報告はない。状態図においても⁽¹²⁾、平衡相はオーステナイトと σ 相のみであり、フェライトの析出は考えにくい。しかしながら、Photo.1~3に示す光学顕微鏡組織と Fig.2 のフェライト量測定結果を対比させると、オーステナイト粒内の針状析出物がフェライトと密接な関係を持つと推定せざるを得ない。すなわち、溶体化処理試料の場合、針状析出物は非常に少なく、2000 h においてわずかに認められるのみである(Photo.1)。加工度 40% については、2 h の時効で多量の針状析出物が存在している(Photo.2)。ところが、加工度がさらに 60% となると、針状析出物は短かく量も少なくなっている(Photo.3)。一方、フェライト量変化(Fig.2)に注目すると、溶体化処理試料には時効時間を通じてフェライト量の増大が認められない。そして、加工度 40% の方が 60% の場合よりフェライト析出量が多くなっている。

フェライトが粒内に針状組織として存在していると考えられるもう一つの根拠は Photo.4 に示す粉末図形写真である。

粉末写真(a)と腐食写真(b)はよく対応しており、方向性を持って針状に析出しているのがフェライトとみなすことができる。Photo.1~4 と Fig.2 より推定される、25Cr-20Ni 鋼におけるフェライト析出が事実であることは、Photo.5~7 の電子顕微鏡写真の解析結果より明らかである。

現在、25Cr-20Ni 鋼において σ 相は母地オーステナイトから直接析出するのが定説⁽⁴⁾⁽⁶⁾とされている。しかし、本研究によると σ 相が実際にはフェライトを経由している可能性もある。つまり、オーステナイトからの σ 相析出機構として $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \sigma$ の経路を考えることができる。Fig.2はこの機構を説明する場合の有力な根拠である。すなわち、20%以上加工した試料を長時間時効すると、いずれの場合もフェライト量が減少して

いる。これはオーステナイトから析出したフェライトが非磁性の σ 相に変態するためと解釈することができる。溶体化処理のままと、10% 加工した場合に析出しているフェライトについても同様に、最終的には安定相である σ 相に変態するはずである。しかしながら、本研究により得られた結果のみで σ 相がすべてフェライトを経て析出すると考えることには無理がある。現段階では、母地から直接析出する σ 相のほかにフェライトを経由する σ 相も存在していると考えるのが妥当であろう。

Baerlecken と Hirsch⁽¹³⁾は C, N, Mn, Si, Mo など種々の添加元素を含んだオーステナイト鋼(Cr 量: 15.4~20.8%, Ni 量: 7.7~15.8%)の高温での組織変化を詳細に調査している。そして、Cr 炭化物や Cr 窒化物の析出に伴って、2次的なフェライト析出が認められることを報告している。さらに、そのフェライトの安定性は Mn, Si, Mo などの合金元素の影響により変化することも明らかにしている。2次フェライト生成の原因は明確でない。しかし、炭化物や窒化物の析出のためにオーステナイト安定化元素である C や N が消費され、母地中のそれらの濃度が減少したことが何らかの影響をおよぼしていると考えられる。本研究で見出したフェライトもこの中間相である準安定フェライトとみなされる。彼らの用いた鋼において、炭化物、窒化物の析出により達成される母地中の C, N の減少が、本研究の場合、すでに試料が非常に高純度(Table 1)

Photo.6 Transmission electron micrographs showing the ferrite precipitation in 25Cr-20Ni steel aged at 1073 K for 10 h after 30% cold-rolling.

(a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern taken from the circular region, (c) illustrative diagram of (b).

であったために達成されていたものであろう。これまで、25Cr-20Ni 鋼中の σ 相生成について多くの研究が行われている。しかし、いずれも C, N などの不純物の影響には着目しておらず、微量のフェライト析出の事実を見逃している。

オーステナイトから σ 相が析出する場合の結晶学的方位関係については、すでにいくつかの報告がなされている⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。ただし、いずれの場合も σ 相が母地より直接析出するとして方位関係を決定しており、フェライトの存在を考慮していない。フェライトを経て生成する σ 相が存在するならば、これらを再検討する必要がある。Nenno らは 25Cr-20Ni 鋼における、次のようなオーステナイトと σ 相の間方位関係を報告している⁽⁵⁾。

$$(111)_\gamma // (001)_\sigma, [\bar{1}10]_\gamma // [\bar{1}10]_\sigma$$

$$(111)_\gamma // (001)_\sigma, [01\bar{1}]_\gamma // [140]_\sigma$$

これらの方位関係は X 線回折により求めたもの⁽⁵⁾であり、電子顕微鏡による解析結果⁽⁶⁾によっても確かめられるとしている。しかし、その電子回折像において σ 相の $\{141\}$, $\{140\}$, $\{330\}$, $\{331\}$ による回折斑点とみなしているものを、フェライトの $\{110\}$ の回折斑点と解釈することもできる。そして、フェライトによるものと仮定すれば K-S 関係を満足する回折図形が得られる。

本研究より考えられる 25Cr-20Ni 鋼における σ 相生成機構 ($\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \sigma$) を、先にフェライト量の磁気的变化 (Fig. 2) より説明した。最後に、オーステナイトから生成したこの中間相フェライトの σ 相への変態に関連して、Photo. 7 より得られた結果について考察する。Photo. 7 (a) に示す析出物は、母地より K-S 関係を満足して析出したフェライトがさらに σ 相に変化しているものである可能性がある。Photo. 5 (b) には存在していない、(d) で黒丸で示す斑点に注目すると、中心近くの斑点から計算した面間隔は σ 相の $\{100\}$ のそれ ($d=0.8799$ nm) と一致する。もしこの斑点が σ 相によるものであれば、フェライトの (111) と σ 相の (001) が平行関係にあることになる。また、(b) と (c) についても合理的に説明することができる。(c) は (b) において矢印で示した回折斑点を用いて撮影したものであり、黒丸の斑点が σ 相によるものとすれば、矢印の斑点はオーステナイトの $(\bar{1}\bar{1}1)$ と σ 相の (140) による回折斑点がちょうど重なっている⁽¹⁴⁾ことになる。そのために、針状組織のうち σ 相に変態している部分のみでなく、母地にも白いコントラストが付いていると解釈することができる。こうしたことから、再結晶領域に向けて平行に析出したフェライトのうち、右斜め下のフェライトはすでに σ 相に変態しており、加工組織と接しているフェライトについては、(c) で白く光っている部分のみが σ 相に変態していると考えられることもできる。

しかしながら、(b) に示す回折像には σ 相の $\{020\}$ など、その他の回折斑点が現われていない。したがって、黒丸で示した斑点がオーステナイトとフェライトとの二重回折により生じた可能性を否定することができない。

このように、中間相フェライトの σ 相への in situ 変態を断定するには、Photo. 7 に示す実験結果のみでは不十分である。今後さらに詳細な検討を行う必要があると考えられる。

V. 総 括

25Cr-20Ni 鋼を 1073 K で長時間時効し、オーステナイトの相変化を調査した結果、次のことが明らかとなった。

(1) 25Cr-20Ni 鋼において、フェライトが母地オーステナイトより次の結晶学的方位関係を満足して析出する。

$$(011)_\gamma // (111)_\sigma, [\bar{1}\bar{1}1]_\gamma // [01\bar{1}]_\sigma$$

Photo.7 Transmission electron micrographs showing the ferrite precipitation in 25Cr-20Ni steel aged at 1073 K for 10 h after 30% cold-rolling.

(a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern taken from the circular region, (c) dark field image taken from the spot marked with an arrow in (b), (d) illustrative diagram of (b).

(2) 前加工はフェライトの生成を促進する。ただし、フェライト析出が認められるのは再結晶領域のみである。

(3) 粉末図形法と従来の腐食法を併用すれば、光学顕微鏡によりオーステナイト、フェライトおよび σ 相の三相を識別することができる。

電子回折像の解析について、東北大学金属材料研究所井上明久博士の御助言を得ました。記して謝意を表します。

文 献

- (1) J.I.Morley and H.W.Kirkby: J.Iron Steel Inst., **172**(1952), 129.
- (2) R.E.Lismer, L.Pryce and K.W.Andrews: J.Iron Steel Inst., **171**(1952), 49.
- (3) H.J.Goldschmidt: J.Iron Steel Inst., **162**(1949), 294.
- (4) L.K.Singhal and J.W.Martin: Acta Met., **16**(1968), 1441.
- (5) S.Nenno, M.Tagaya and Z.Nishiyama: Trans. Japan Inst. Metals, **3**(1962), 82.
- (6) S.Nenno, M.Tagaya, K.Hosomi and Z.Nishiyama: Trans. Japan Inst. Metals, **4**(1963), 222.
- (7) M.H.Lewis: Acta Met., **14**(1966), 1421.
- (8) P.Duhaj, J.Ivan and E.Makovický: J.Iron Steel Inst., **206**(1968), 1245.
- (9) 熊田健三郎, 辰本宏昭: 日本金属学会誌, **34**(1970), 706.
- (10) 日本金属学会編集: 材料検査法, 新制金属講座 測定検査篇第6部, (1959), 23.
- (11) 長島富夫, 榎藤靖夫: 磁気, 実験物理学講座第17巻, 近角聡信編集, 共立出版, (1968), 349.
- (12) A.J.Cook and B.R.Brown: J.Iron Steel Inst., **171**(1952), 345.
- (13) E.Baerlecken and W.Hirsch: Stahl Eisen, **75**(1955), 570.
- (14) 瀬尾俊弘, 篠原和充, 熊田健三郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), 296.