

25Cr-20Ni 耐熱鑄鋼の機械的性質におよぼす析出相の影響*

70570

横山忠正**・形浦安治***・音谷登平***

Effect of Precipitation Phases on the Mechanical Properties of
25Cr-20Ni Heat-Resistant Cast Steel

Tadamasa YOKOYAMA, Yasuzi KATAURA, and Tohei OTOTANI

Synopsis:

Effects of precipitation phases on the mechanical properties at room temperature and on the creep rupture strength at 800°C of 25Cr-20Ni heat-resistant cast steel containing carbon ranging from 0.06 to 0.4% were investigated. The results obtained were summarized as follows:

(1) With increasing the aging time at 800°C, massive σ -phase of angular type which existed in the as-cast specimen with 0.06% of carbon changed to the shape of globular type, and the widmanstätten type appeared in the grain. Changes of the amount and the shape of the σ -phase had an important influence upon the creep rupture strength and the ductility.

(2) Both eutectic carbides of M_7C_3 and $M_{23}C_6$ which existed on the grain boundaries of the as-cast specimen with 0.2% of carbon began the in situ transformation to σ -phase after the aging for 300 hr and substituted completely the σ -phase for the carbides after the aging for 5000 hr. The structural instability due to the in situ transformation of carbides to σ -phase deteriorated remarkably the creep rupture strength and the elongation.

(3) The eutectic carbides in as-cast specimen with 0.4% of carbon were identified mainly to $M_{23}C_6$, the shape and the amount of which were not changeable even after long period of aging. After the aging for 1000 hr, secondary carbides were observed in the grain and the coalescence of these carbides decreased the creep rupture strength.

(Received Sept. 24, 1969)

1. 結 言

25Cr-20Ni 鑄鋼はすぐれた耐熱性、耐食性を有することからとくに石油化学工業用の高温材料として多用されている。しかしながら 900°C 前後で長時間使用するにしたがつて脆性のあらわれることが知られており、これは使用中に析出する σ 相が問題であろうという考えから σ 相生成の抑制元素である C を 0.35~0.45% 含有せしめたものが実用に供されている。しかしこの場合、 σ 相の析出がある程度防止しえたとしても炭化物の析出による材質への影響を看過するわけにはいかない。したがってこの鋼種の脆化を検討する場合には高温時効の組織変化にもとづく σ 相と炭化物の両析出相の挙動を調べてみる必要がある。25Cr-20Ni 耐熱鋼についてはとくに鍛造材^{1)~4)}や遠心鑄造材^{5)~7)}に関する報告が多いようであるが、普通砂型鑄鋼の σ 相や炭化物析出相を中心とした材質に関する報告はきわめて少ない。

そこで本実験では C 量だけを 0.06, 0.2 および 0.4% の 3 種に変化して CO₂ 砂型に鑄造した 25Cr-20Ni 耐熱鑄鋼を作成し、C 量の異なる鋼種が鑄造状態でどのような析出相を生じ、これが時効熱処理により組織的にどの

ような変化を示すかを明らかにし、さらにこのような析出相の変化が常温での機械的性質や高温クリープ破断強度に与える影響を検討してみた。

2. 実験試料および方法

電解鉄、電解ニッケル、金属クロムを溶解原料とし、C 含有量の調整には加炭銑を用いた。溶解の際、マグネシヤライニングをほどこした高周波炉により 1 チャージ 50 kg を溶製し、Mn や Si が最終値として 0.8% 程度に歩留るよう脱酸添加量を調整した。このほか脱酸剤としては Al を 0.03%、最終脱酸剤として Fe-Al-Ca 合金を 0.06% 取鍋中で添加した。このような 50 kg 溶湯を 5 コの CO₂ 砂型キールブロック (1 コの鑄込重量約 10 kg) に鑄込んだ。押湯切断後本体 1 コより (本体の寸法は 60×44×230 mm) クリープ試験片を 6 本ずつ採取し、残部から引張試験片ならびに JIS 3 号 U ノッチ衝撃試験片を各 6 本ずつ切削した。なお鑄造組織の偏析に基因する機械的性質の偏差をできるだけ少なくするた

* 昭和44年9月24日受付

** (株)神戸製鋼所

*** 東北大学金属材料研究所 工博

Table 1. Chemical composition of steels (%).

| Steel | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | N |
|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A | 0.06 | 0.85 | 0.97 | 0.005 | 0.008 | 25.40 | 19.40 | 0.014 |
| B | 0.20 | 0.83 | 0.99 | 0.005 | 0.006 | 25.86 | 19.40 | 0.015 |
| C | 0.40 | 0.83 | 0.98 | 0.005 | 0.005 | 26.04 | 19.56 | 0.018 |

Table 2. Etching reagents and etching condition.

Murakami's reagent

| | $K_3Fe(CN)_6$ | KOH | H ₂ O | Soln. temperature | Etching time | Constituent detected |
|------|---------------|------|------------------|-------------------|--------------|----------------------|
| No 1 | 7 g | 7 g | 100cc | 20°C | 70 sec | carbide |
| No 2 | 15 g | 15 g | 50cc | 50°C | 3~5 sec | σ + carbide |

Vilella's reagent

| HNO ₃ | HCl | Glycerin | Etching time | Constituent detected |
|------------------|------|----------|--------------|----------------------|
| 5 g | 15 g | 10 g | 1~2 min | σ + carbide |

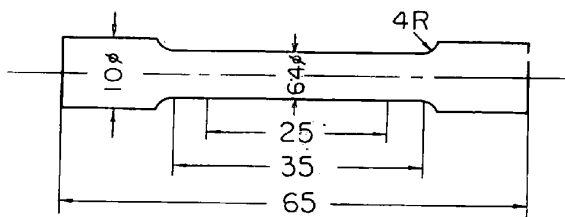


Fig. 1. Size of the tensile test specimen.

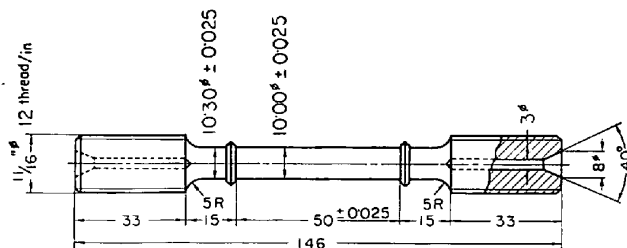


Fig. 2. Size of the creep test specimen.

め、試料の採取にあたってはその採取位置を明確にし、同一部分より採取した試験片を同一条件下で比較するように計画した。引張試験片およびクリープ試験片の形状は Fig. 1 および Fig. 2 に示すとおりであり、供試料の鑄造状態における化学組成は Table 1 にみられるとおりである。常温の機械的性質を調べるために、機械加工した試験片を 800°C で 25, 70, 150, 300, 600 および 1000hr アルゴン雰囲気中で時効後空冷し、引張または衝撃試験に供した。またクリープ破断試験片用の場合には常温の機械的性質の結果から最適と考えられた 300, 1000 および 5000hr の時効時間を採用し、800°C の大気中でキールブロックのまま時効処理後空冷した。時効温度として 800°C を選んだ理由は、この鋼種では σ 相

が最も析出しやすい温度付近であると考えられているからである⁹⁾。なお比較のため実際操業炉中で熱処理した試料は、ナフサガス還元性雰囲気において 870~900°C × 5700hr の熱処理条件であつた。高温クリープ破断試験は 800°C の大気中に行ない、鑄造状態試料の破断時間がおおよそ 40, 100 および 300hr となるように応力を選定した。用いた試験機は堅型単式槓杆型の定荷重引張試験機で、JIS で規格化されている試験片標点距離の位置的变化にとまなう温度の許容範囲、試験片温度の時間的変化の許容範囲また伸びや破断時間の測定精度などに関しては十分に満足できるものであつた。光学顕微鏡組織では村上試薬 NO 1 により炭化物のみを腐食し、ついで村上試薬 NO 2 またはピレラ液を用いて炭化物と σ 相の両析出相を腐食する方法で同一視野下で炭化物や σ 相を識別することができた。用いた腐食液、腐食条件の詳細を Table 2 に示した。また析出相については 45% 塩化第 2 鉄水溶液を電解液⁹⁾ とし、10 mA/cm² × 20 hr の電解条件で電解抽出して粉末 X 線回折試料に供した。X 線回折ではターゲットに CrK α を用いた。

3. 実験結果

3.1 常温の機械的性質

0.06% C の A 鋼について 800°C で 25 から 1000hr まで時効後空冷処理した場合の常温における引張強さ、伸び、絞りならびに衝撃値の変化を Fig. 3 に示した。引張強さは 70hr 時効で 40 kg/mm² の最も高い値を示したが、それ以上の長時間時効では著しい変化はみられず 1000hr 時効にいたつてやや低下の傾向がみられる。

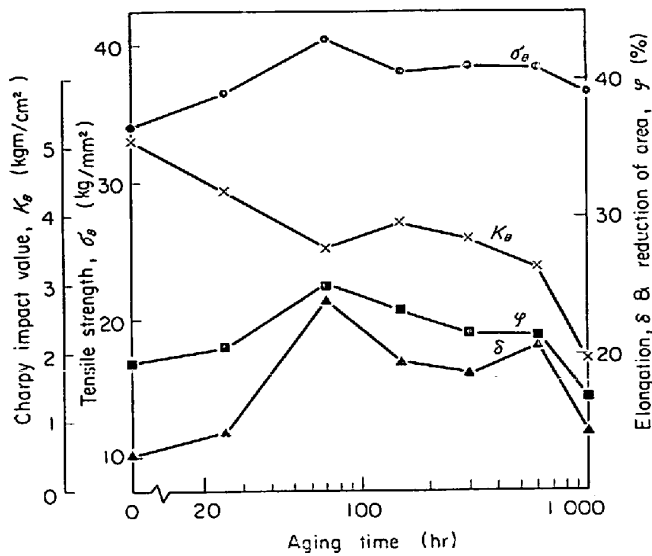


Fig. 3. Mechanical properties of steel A depending upon aging time at 800°C.

伸び、絞り は 70hr までは鑄造状態の残留応力の緩和によるものとみられるが約 20% 程度まで増加し、それ以上になると減少を示し、1000hr 時効ではその減少がとくに顕著である。1000hr 時効にみられる強度や靱性の劣化は、組織観察から樹枝状晶間のマッシュな σ 相以外に針状およびウィッドマンステッテン状のものがあらわれ始めたことによるものと考えた。このようなウィッドマンステッテン状の析出物が機械的性質を劣化させる事実はすでに知られているとおりである¹³⁾。衝撃値についてみると鑄造状態で最も高い値が得られ、時効時間とともに減少傾向を示した。とくに時効初期において低下の傾向がみられたが、これは鑄造状態でマッシュな σ 相以外に存在していたフェライトが時効初期に σ 相に変態することと、時効時間 70hr の試料ではマッシュな σ 相の界面に皮膜状の炭化物が観察されたことなどからこれら析出相の形態的变化が原因のように考えられた。Fig. 4 は 0.2% C の B 鋼についての結果である。引張強さについてみると、時効初期には粒内の微細 2 次炭化物の析出硬化によるごとく 150hr 時効で 56 kg/mm² と最大値を示し、それ以上時効時間の増加で減少傾向を示した。伸び、絞り、衝撃値などについては時効時間によりほぼ同様の变化傾向がみられ、時効時間が 150hr 以上で靱性の劣化をきたした。このような脆化現象があらわれたのは、組織や X 線回折の結果から判断して鑄造状態で存在した共晶炭化物が時効とともに減少してゆき、代わりに σ 相が *in situ* 変態で析出するようになったことに基因するものと考えた。Fig. 5 は 0.4% C を含む C 鋼についての結果である。時効時間の増加につれて粒内の微細 2 次炭化物の析出硬化により引張強さは次第に上昇

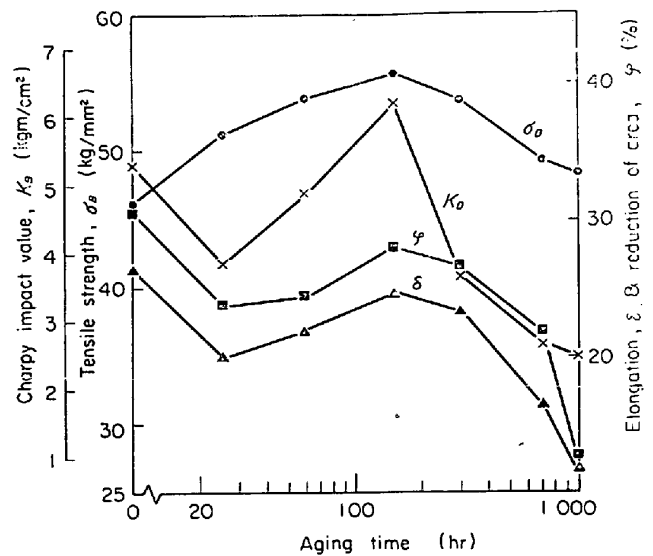


Fig. 4. Mechanical properties of steel B depending upon aging time at 800°C.

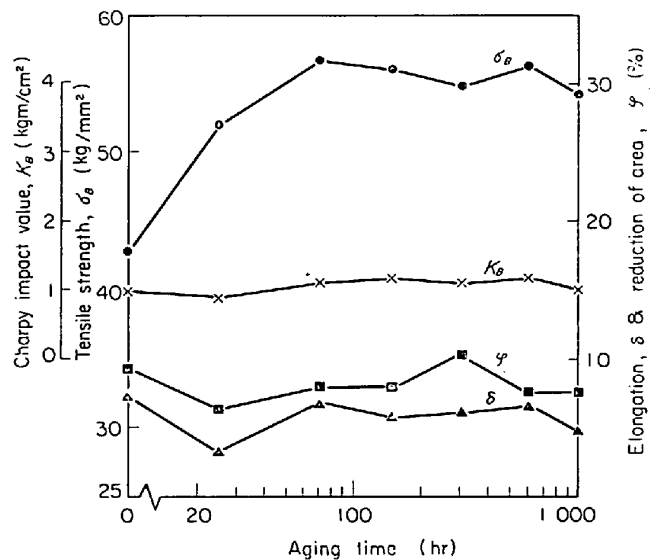


Fig. 5. Mechanical properties of steel C depending upon aging time at 800°C.

し、57 kg/mm² が最高でその後の長時間時効ではほとんど変化を示さなくなつた。靱性については鑄造試料と長時間時効試料とは大きな変化が認められず 3 鋼種中最も低い 5~10% の値が得られた。これはおそらく鑄造状態から時効によつてもさほど変化しないで多量に存在していた樹枝状晶間の共晶炭化物の影響によるものと推察された。

3.2 顕微鏡組織と析出相の同定

Photo. 1 は A 鋼の鑄造試料、800°C × 300hr ならびに 800°C × 5000hr 時効後の顕微鏡組織を示したものである。鑄造状態で σ 相が樹枝状晶間に多量析出していることが認められ、その多くはやり状の角ばつた形状を示し

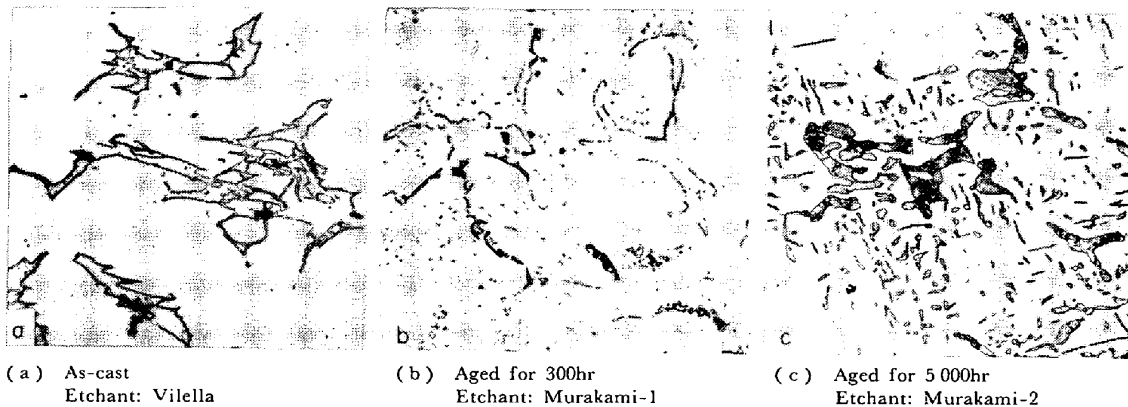
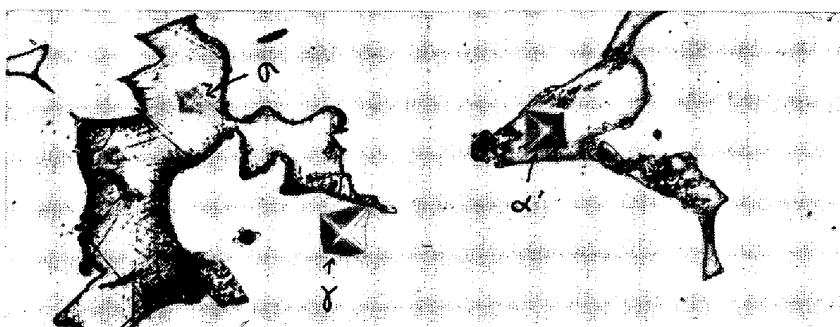


Photo. 1. Microstructures of steel A as-cast or aged at 800°C. $\times 160$ (4/5)



γ phase: about 200, α' (δ phase): about 300, σ phase: about 900

Photo. 2. Indentation with vickers microhardness testing on precipitated phases in cast steel A. load: 25 g Etchant: Vilella $\times 400$ (2/3)

た(Photo. 1(a)). 鋳造試料ではわずかしか観察されなかつた炭化物が 70hr 時効から 300hr 時効後にかけてマッシュな σ 相の周辺に皮膜状または数珠状に析出する様相を呈し、粒界にも認められるようになった(Photo. 1(b)). しかし長時間時効になると次第に σ 相の周辺に微細析出してくるのが観察された. 5000hr 時効試料についてはマッシュな σ 相は丸味をおびて形も小さくなり、その周辺には微細な σ 相が針状やウイッドマンステッテン状に析出するようになった(Photo. 1(c)). 次に鋳造状態における析出相の硬度を微小硬度計で測定してみたところ、Photo. 2 に示したように σ 相は Hv 900、基地オーステナイト (γ) はおおよそ Hv 200 の値を示したが、ほかにあたかも σ 相のように見えながら Hv 300 前後の硬度を示した第 3 相の存在が認められた. この A 鋼は C 量が低いこと、鋳造試料であること、また磁石にかなりの感応を示したことなどから第 3 相として δ フェライト (α') が偏析して存在していたものと考えられた. Photo. 3 は B 鋼の鋳造状態および 5000hr 時効後の組織であり、炭化物のみ、または炭化物と σ 相を同時腐食し同一視野で観察したものである. 鋳造試料では共晶炭化物が樹枝状晶間に存在し析出量としては 3 鋼種中最も少

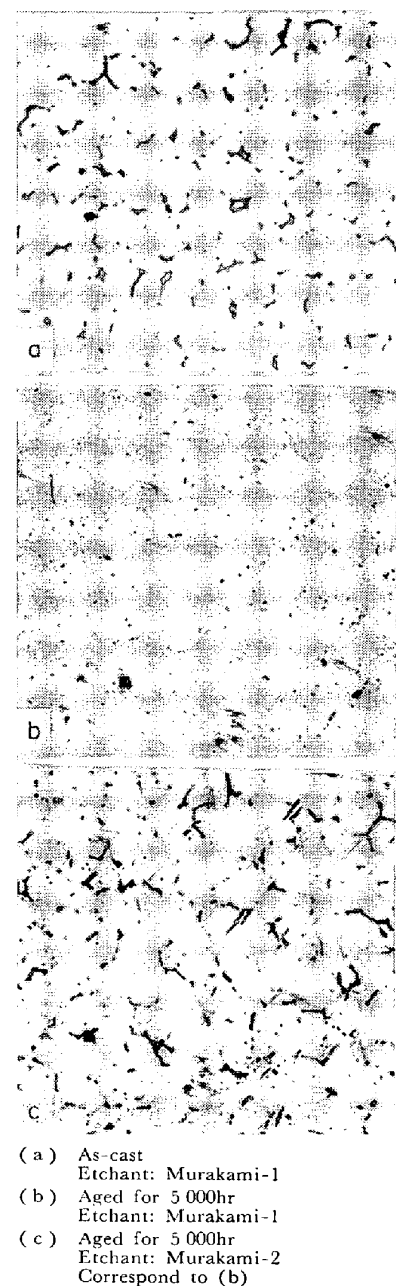


Photo. 3. Microstructures of steel B as-cast or aged at 800°C. $\times 25$ (4/5)

Table 3. Results of X-ray identification for residues electrolytically extracted from steels as-cast or aged at 800°C.

| | As cast | 800°C × 300hr | 800°C × 1 000hr | 800°C × 5 000hr |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Steel A | σ , (M_7C_3 , $M_{23}C_6$) | σ , (M_7C_3 , $M_{23}C_6$) | σ , (M_7C_3 , $M_{23}C_6$) | σ , (M_7C_3 , $M_{23}C_6$) |
| Steel B | M_7C_3 , $M_{23}C_6$ | $M_{23}C_6$, (M_7C_3 , σ) | $M_{23}C_6$, σ | σ , $M_{23}C_6$, (M_7C_3) |
| Steel C | $M_{23}C_6$, (M_7C_3) | $M_{23}C_6$ | $M_{23}C_6$ | $M_{23}C_6$, (σ) |

(): weak intensity

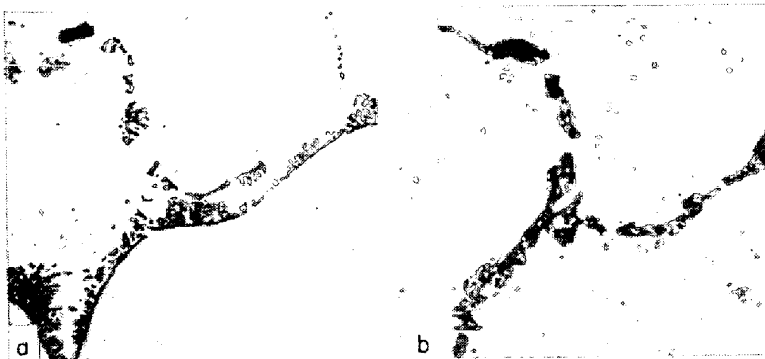
(a) Carbide phase
Etchant: Murakami-1
Etched for 70 sec at 20°C(b) Sigma phase
Etchant: Vilella
Etched for 60 sec at 32°C
Correspond to (a)

Photo. 4. In situ transformation from carbide to sigma in steel B aged at 800°C for 300hr. ×400 (4/5)

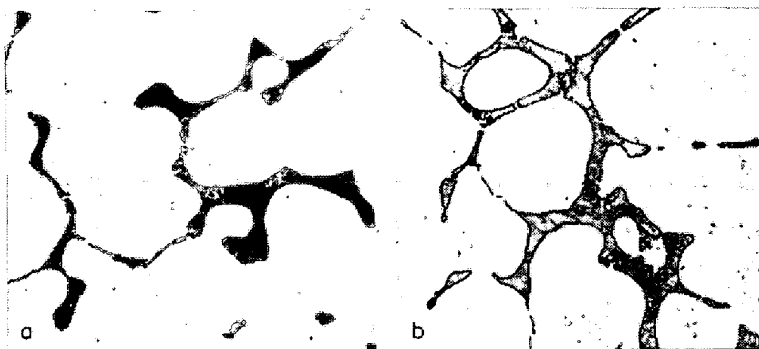
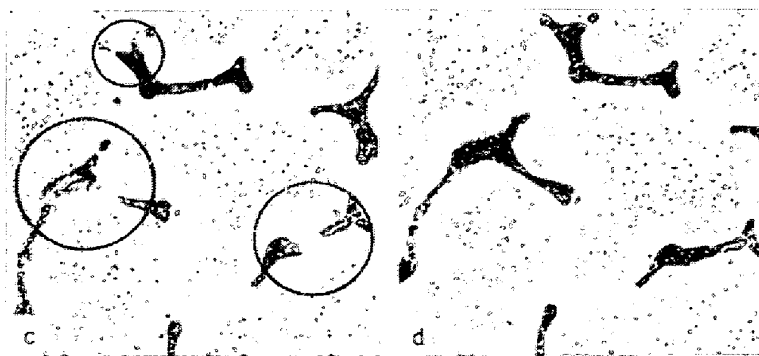
(a) As-cast
Etchant: Vilella(b) Aged for 1000hr
Etchant: Murakami-1(c) Aged for 5 000hr
Etched for carbide
with Murakami-1(d) Aged for 5 000hr
Etched for carbide and sigma
with Murakami-2, Correspond to (c)

Photo. 5. Microstructures of steel C as-cast or aged at 800°C. ×160(4/5)

なかつた (Photo. 3(a)). 鑄造時にみられたこのような共晶炭化物は 5 000hr 時効後には完全に消失する一方、樹枝状粒界の周辺部に微細 2 次炭化物が多数分散するようになり (Photo. 3(b)), 共晶炭化物の存在した部分はマッシュな σ 相に置換してしかも針状のものも認められるようになった (Photo. 3(c)). このように鑄造状態で存在していた共晶炭化物は 5 000hr までの時効過程で完全に σ 相に置換することが認められたが、その中間過程に存在した時効試料の一例として 300hr 時効後のもので同一視野で調べた組織を Photo. 4 に示してみた. 鑄造状態から存在していた共晶炭化物の一部分が消失し、存在している 2 次炭化物は時効処理で粒状化しつつあり (Photo. 4(a)), 消失した炭化物に代わつて σ 相が析出しているのを確認できた (Photo. 4(b)). 後述するごとく X 線回折結果からも 300hr 時効後に初めて σ 相の存在が確認できたことなどから、前述した常温の機械的性質で 300hr 時効後より脆化現象が認められた事実は、共晶炭化物が逐次 in situ 変態して σ 相を生じてくることによるいわゆる σ 脆性によるものであろう. 著しい脆化が観察された 1 000 の時効試料では共晶炭化物の in situ 変態が一層進行して σ 相の析出量が増加し、その代わり 2 次炭化物と考えられる微細析出物が粒界付近に多く認められるようになった. Photo. 5 は C 鋼の鑄造状態, 1 000hr ならびに 5 000hr 時効後の組織である. 鑄造状態でマッシュな共晶炭化物が認められ (Photo. 5(a)), 1 000hr 時効後にはわずかに凝集しているようであるが、むしろこのような共晶炭化物の周辺に微細 2 次炭化物の析出が認められるようになった (Photo. 5(b)). 5 000hr 時効試料においては 2 次炭化物が増加しやや成長しているのがみられると同時に、丸印をした共晶炭化物の一部分が σ 相に変化しているのが認められた (Photo. 5(c),

(d)). 以上顕微鏡で観察した析出相を確認するため、電解抽出した残渣を粉末X線回折法で同定しその結果をTable 3に総括してみた。

A鋼では鋳造試料および時効試料における析出相の主体は σ 相であったが、時効時間とともに σ 相の回折線は強度が増し、 σ 相の析出量は定性的ではあるが増加していることが認められた。また鋳造試料や時効試料を通じて M_7C_3 および $M_{23}C_6$ の回折線が弱く認められ、両炭化物が少量存在していたことも判明し顕微鏡観察の結果とよい対応を示した。Photo. 2から推定されたフェライトの存在についてはX線回折からは確認することができなかった。これは電解抽出に用いた45%塩化第2鉄の電解液がフェライトの抽出に不適であったためなのか、またはフェライトの存在量が少なかったことによるものか明らかにすることができなかった。B鋼では鋳造状態で存在する析出相は M_7C_3 および $M_{23}C_6$ の両炭化物で、強度もほぼ同程度であったことから、共晶炭化物の一部は M_7C_3 、一部は安定相と考えられている $M_{23}C_6$ からなっていたものと考えられる。時効時間300hr以後の時効試料からは組織観察でもみられたごとく σ 相の存在が確認されたし、また5000hr時効試料では σ 相の回折線が強くあらわれて析出量の増加していることが予測できた。鋳造状態で存在していた炭化物のうち $M_{23}C_6$ は時効処理により強度的にはほとんど変化しなかったが、 M_7C_3 は300hr時効試料から減少を示し、5000hr時効では微量の存在が認められたにすぎなかった。このように M_7C_3 存在の回折線強度の弱化がそのまま σ 相へ変化していったことを意味するものか、またより安定な $M_{23}C_6$ に変化していったことによるものなのかさらに検討を要すべき点であるが、いずれにせよ0.2% Cを含む鋼

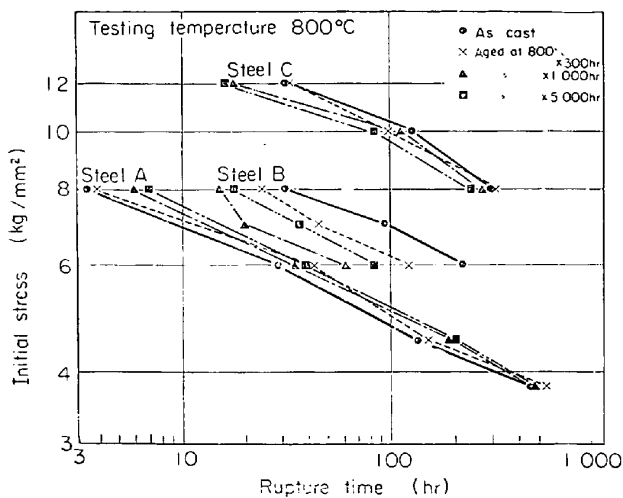


Fig. 6. Stress-rupture time curves of steels A, B and C depending upon aging time at 800°C.

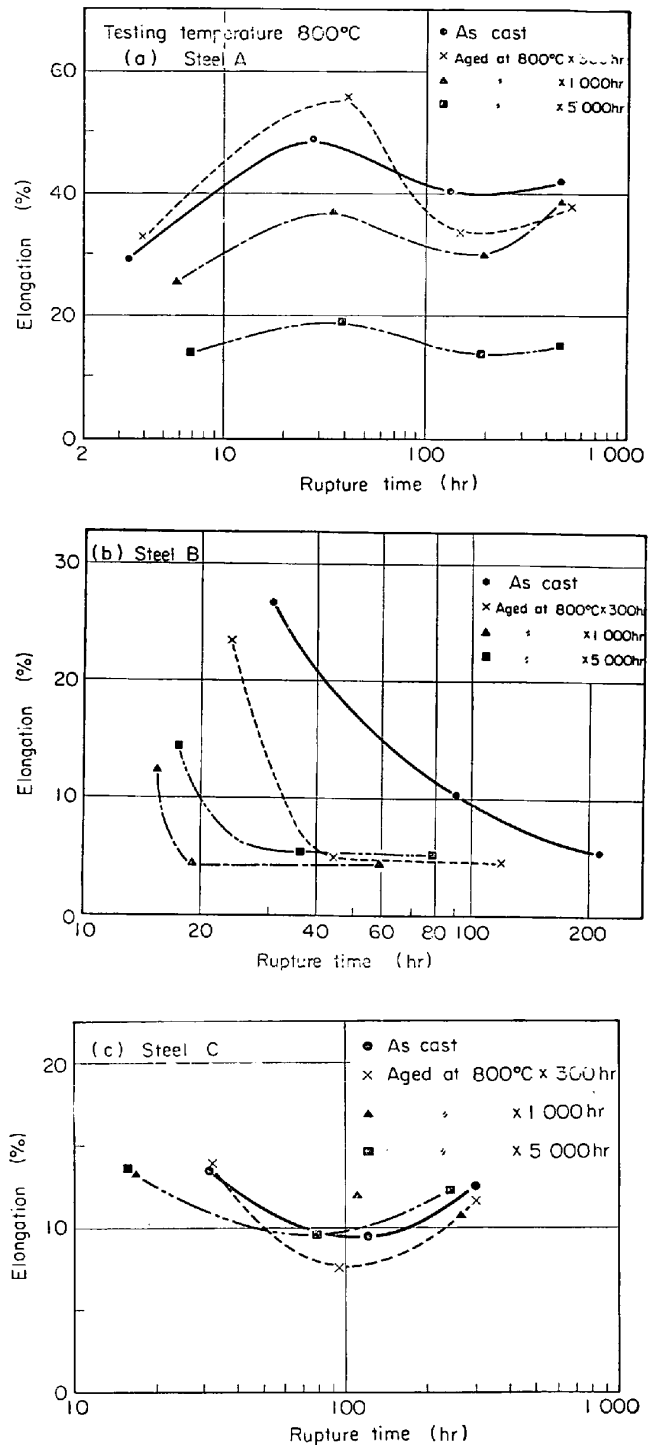


Fig. 7. Elongation-rupture time curves of steels A, B and C depending upon aging time at 800°C.

種においては共存する M_7C_3 や $M_{23}C_6$ の共晶炭化物相互間の変態、またこれら炭化物から σ 相への変態におよぼす時効処理の影響は大であり、変態機構の複雑なことを示唆しているものであろう。C鋼では鋳造状態で存在する炭化物の主体は安定な $M_{23}C_6$ であり、 M_7C_3 がわずかに認められたが、これも300hr時効以後では認められなくなり、共晶炭化物のすべては $M_{23}C_6$ に変化していた

ものと判定された。M₇C₃の存在が少なかった理由として本実験の場合には砂型铸造のため金型遠心铸造材などに比較して冷却速度の遅かったことなどが考えられる。なお 5 000hr 時効では σ 相の存在がわずかに認められた。

3.3 高温クリープ破断特性

800°C でクリープ破断試験を行ない応力-破断時間曲線を 3 鋼種について総括した結果が Fig. 6 である。鋼種により破断強度に差異が認められたのは炭素含有量の差、つまり共晶炭化物とか時効過程で生じた 2 次炭化物の析出量の違いによつて起こつたものであろう。A 鋼についてみると、初応力 3.8 kg/mm² で破断時間が 500hr 前後の試験では铸造試料と時効試料とは差が認められない。しかし 8 kg/mm² の破断試験で短時間で破断した試料群については長時間の時効処理試料ほど破断時間の増す傾向を示した。これは短時間側で破断した試料ではクリープ変形による動的な影響をうける時間が少なく、クリープ試験前の組織が強く影響した結果によるものと思われる。B 鋼では铸造試料に比較して全般に時効試料の破断時間の低下が認められ、とくに 1 000hr 時効試料のものが著しかった。しかし 5 000hr 時効試料では破断時間がやや回復する傾向が認められた。C 鋼では B 鋼ほど大きい変化はみられないが、やはり長時間の時効試料ほど破断時間の低下する傾向が認められ、とくに 5 000hr 時効試料ではその傾向が著しい。次に破断伸び-破断時間曲線を 3 鋼種について列挙したのが Fig. 7 である。A 鋼の場合が Fig. 7 (a) である。铸造状態に比

較して長時間時効試料ほど伸びの劣化が認められ、とくに 5 000hr の時効試料では破断時間の長短にかかわらず、つまり初応力の大小に関係なく伸びは最も低い値を示した。このことは Photo. 1 の組織にも示したように、5 000hr 時効試料ではマッシュパな σ 相の周辺に微細な σ 相が針状あるいはウィッドマンステッテン状に多量に析出するようになったためと考えられる。このような σ 相の析出形態は最小クリープ速度にも影響をおよぼすようであり、A 鋼では長時間時効試料ほど最小クリープ速度の応力依存性が減少する傾向を示し、高応力域ではクリープ速度の低下が顕著にあらわれた (Fig. 8)。なおこの場合の応力は最小クリープ速度を求めた時点における試料断面積の減少を考慮し、伸びにより補正した値である。Fig. 7 (b) は B 鋼の破断伸び-破断時間曲線である。高応力の短時間破断側では時効時間の長い試料ほど伸びの低下が著しい。これは短時間破断試験ほど試験前の組織の影響が強くあらわれていることを示唆していると同時に時効時間の長い試料ほど共晶炭化物が減少し、 σ 相の析出量が漸増してゆくという in situ 変態による組織的に不安定な状態が、とくに 1 000hr 時効試料などでみられるごとく伸びの劣化をもたらしたものであると解釈される。铸造状態で存在していた共晶炭化物が完全に σ 相によつて置換された 5 000hr 時効試料の方が共晶炭化物、2 次炭化物や σ 相などの共存組織であつた 1 000 hr 時効試料よりもわずかながら高い伸びを示していたことは、前述 Fig. 6 の破断強度で回復がみられたことと関連性のあることに注目しなければならない。低応力

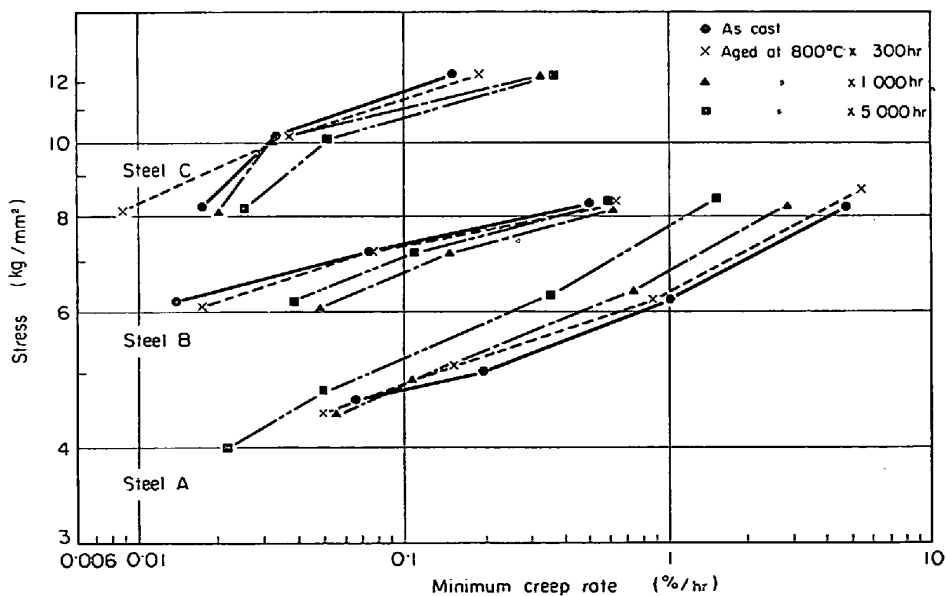
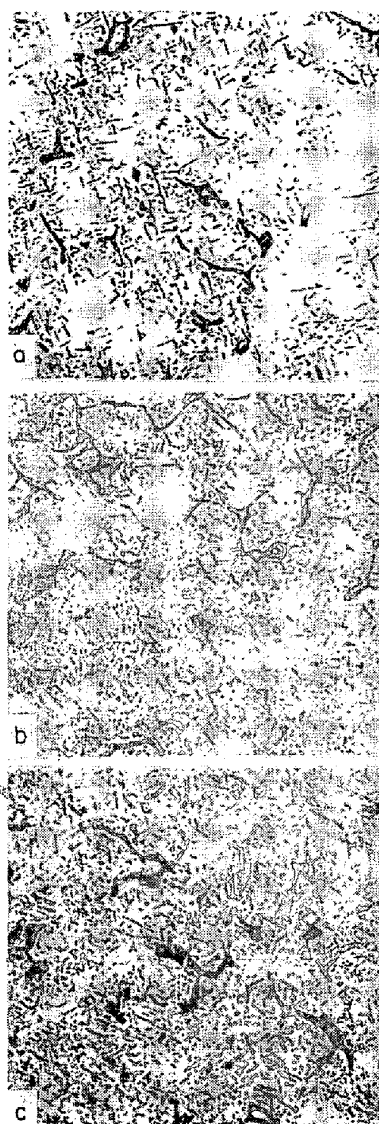


Fig. 8. Stress-minimum creep rate curves of steels A, B and C depending upon aging time at 800°C.

の長時間破断では鋳造試料と時効試料との破断伸びの差異はほとんどみられなくなった。Fig. 7 (c) はC鋼の場合である。破断時間によつて伸びには大きな変化がみられずおおよそ 10% 前後の値を示した。おそらく鋳造状態から時効処理後もほとんど変化せず多量に存在していた共晶炭化物の影響が強くあらわれたことによるものであろう。

3.4 高温クリープ破断試験後の組織

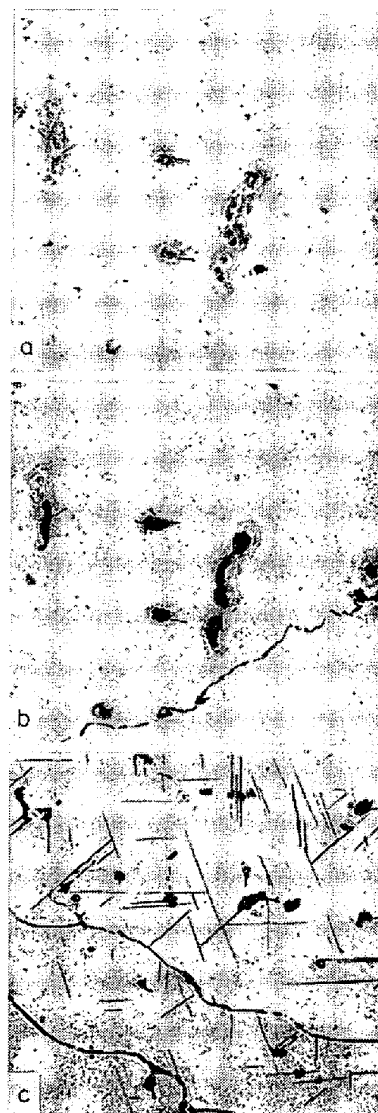
Photo. 6 には 5 000hr 時効処理した A 鋼の初応力 6 kg/mm²



- (a) Before testing
- (b) After testing
Load: 6 kg/mm²,
Rupture time: 38.5hr
- (c) After testing
Load: 3.8 kg/mm²,
Rupture time: 460.5hr

Photo. 6. Microstructures before and after creep rupture test at 800°C of steel A aged at 800°C for 5 000hr.
Etchant: Murakami-2 × 60 (4/5)

mm² および 3.8 kg/mm² 下におけるクリープ破断試験前後の組織を示してみた。試験前の組織 Photo. 6 (a) に比較して破断後には基地全体にわたつてウイドマンステッテン状に多量の σ 相が分散析出し (Photo. 6 (b), (c)), いずれもクリープ試験中に析出の促進されたことがわかる。このような σ 相の形態や量的変化がクリープ変形抵抗を高めかつクリープ破断伸びを著しく劣化させるに至つた原因のように考えられた。Photo. 7 に B 鋼



- (a) After testing of as-cast specimen
Load: 6 kg/mm²
Rupture time: 213.5hr
Etched for carbide with Murakami-1 × 160 (4/5)
- (b) Same as (a)
Etched for carbide and sigma
with Murakami-2 × 160 (4/5)
- (c) After testing of specimen aged at 800°C
for 5 000hr, Load: 6 kg/mm²
Rupture time: 81hr
Etchant: Murakami-2 × 60 (4/5)

Photo. 7. Microstructures after creep rupture test at 800°C of steel B as-cast or aged at 800°C for 5 000hr.

の鑄造試料ならびに 5 000hr 時効試料について 6 kg/mm² の応力下におけるクリープ破断試験前後の組織を示した。B 鋼の鑄造試料はすでに Photo. 3 に示したとおり共晶炭化物のみより観察されなかつたが、クリープ試験応力 8 kg/mm²、31hr 後にはすでに炭化物近傍から σ 相への変化が部分的に認められたし、Photo. 7(a), (b) のように 6 kg/mm² の応力下で破断時間 213.5hr 後では炭化物から σ 相への *in situ* 変態がかなり進行し、粒界にも σ 相の析出が観察されるようになった。800°C の時効処理試料では、炭化物から σ 相への変化が認められ始めたのはおおよそ 300hr 以降であつたことを考えると、組織変化におよぼすクリープ変形をともなつた動的な影響の著しいことが推察される。また 5 000hr 時効試料では、試験前の組織はやはり Photo. 3 にみられたごとく主として樹枝状晶間の σ 相が認められたにすぎなかつたが、6 kg/mm² の応力下で破断時間 81hr 後では Photo. 7(c) に示したとおり発達した針状の σ 相がウィッドマンステッテン状に多量析出しているのが認められ、やはり動的な影響のあらわれであることがわかる。5 000hr 時効試料では 1 000hr のものより最小クリープ速度がむしろ低下する傾向にあつたのは、時効後および破断後の組織観察から推察されるように粒界の炭化物が消失し、針状に発達した σ 相がウィッドマンステッテン状に析出してきたためと考えられる。このような傾向は析出相の主体が σ 相であつた A 鋼においてすでに認められたことである。さて C 鋼の試験前における 1 000hr 時効試料には σ 相は認められなかつたが、8 kg/mm² の応力下で破断後においては共晶炭化物の一部が σ 相に変化し、また粒内の微細な炭化物は粗大化の進行していることが観察された。また 5 000hr 時効試料については、クリープ試験中に粒内の微細炭化物の粗大化がより進行し一種の過時効の様相を呈していたが、このような事実がクリープ変形抵抗を減少させ、破断強度の低下とか、Fig. 8 にみられるような最小クリープ速度の増加をもたらした原因ではないかと考えた。

3.5 現場熱処理試料との比較

870~900°C で 5 700hr ナフサガス還元性雰囲気炉中で時効処理した現場試料と 800°C で時効処理した実験室試料とのクリープ破断試験における初応力と破断時間の関係を比較した結果が Fig. 9 である。現場熱処理した B 鋼、C 鋼では実験室試料に比較して破断強度の劣化が認められ、とくに C 鋼が顕著であつた。これは現場熱処理の場合には時効温度が 870~930°C で実験室の場合より約 70~100°C 高く、5 700hr 後の組織観察からも認められたことであるが炭化物の凝集がかなり進行してい

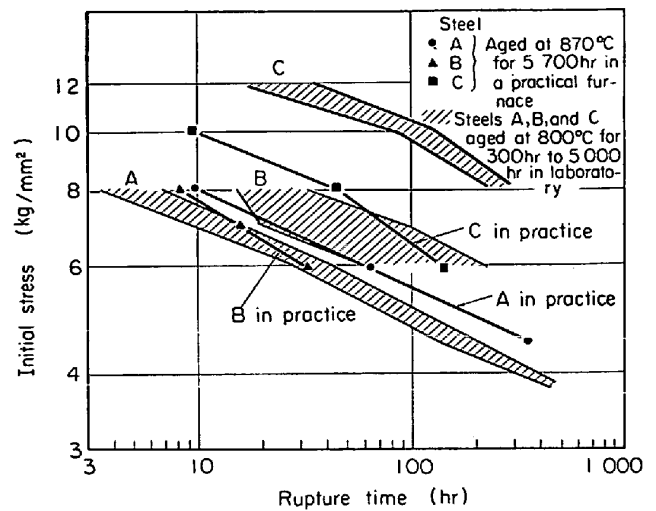


Fig. 9. Comparison of stress-rupture time curves at 800°C of specimens heat-treated in a practical furnace and ones in laboratory.

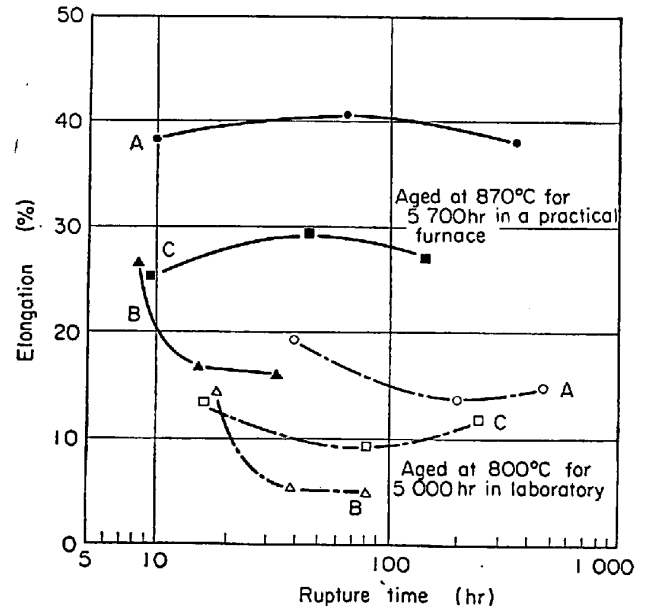


Fig. 10. Comparison of elongation-rupture time curves at 800°C of specimens heat-treated in a practical furnace and ones in laboratory.

たため一種の過時効状態が変形抵抗を減少させ、Fig. 10 に示した破断伸び-破断時間曲線からも明らかなように逆に伸びの増加をもたらすようになったものではないかと推察された。これに対し A 鋼では実験室試料に比較して破断強度の増加する傾向がみられ、また破断伸びについても実験室試料よりはるかに高く、鑄造状態と同程度の 40% 前後の値を示していることが認められた。このように現場熱処理した A 鋼の破断特性が向上した原因を組織的に調べてみると、Photo. 8 から明らかなように Photo. 1 の 800°C × 5 000hr 試料でみられたような鑄造状態から存在したマッシブな σ 相は量的に減少し、形態

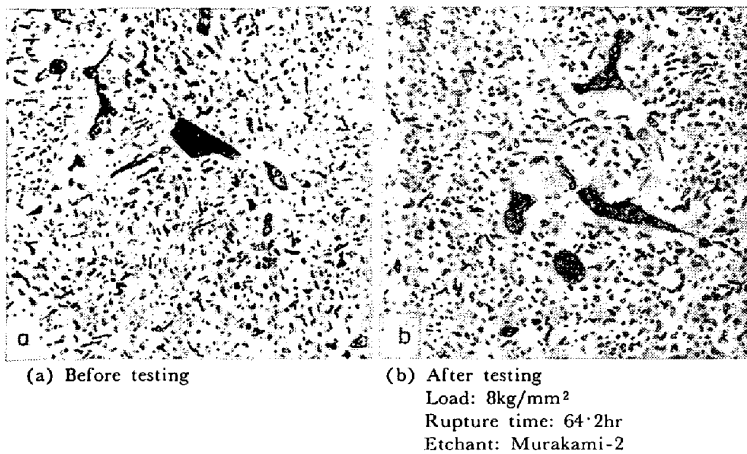


Photo. 8. Microstructures before and after creep rupture test at 800°C of steel A aged at 870°C for 5700hr. $\times 160$ (4/5)

は丸味をおびてむしろ小さくなり、伸びを阻害すると考えられるウィッドマンステッテン状の析出物は認められず、その代わり比較的球状化した微細な析出物が基地全体に分散析出し、その様相は破断後においてもほとんど変化していなかった。このような組織の由来についてはなお不明な点はあるが、おそらく現場熱処理炉のため 870~900°C の時効処理中に温度の上下が何回か繰り返された熱サイクルの影響のため、 σ 相析出物の部分的な溶解と再析出が起こったことによつてもたらされた現象ではないだろうか。したがつてこのような σ 相の微細析出物は一種の分散強化的な役割を果たし、破断伸びを劣化することなくクリープ変形抵抗の増加に寄与したものと考えた。

4. 考 察

砂型鑄造材のクリープ破断特性に関する報告は少ないが、たとえば土屋ら⁵⁾が 871 および 912°C でもとめている応力-破断時間曲線を参考にして著者らの試験温度 800°C でもとめたクリープ破断強さを比較してみると総体的に高応力側にずれており、また C 量の増加にともなつて上昇する同様の傾向が認められた。本実験の C 鋼において試験温度が 800°C でも長時間側でクリープ破断強度が低下する傾向を示したのは、2次炭化物が動的な変形下にあつて時間の経過につれて凝集粗大化が早く進行し、強化作用が減退したことによるものと考えた。

次に Fe-Cr-Ni 系オーステナイト鋼からの σ 相析出に関しては多くの報告があるが、それぞれ実験試料の Cr や Ni 含有量が異なつていて、またこれら両元素以外に微量添加元素が存在していたりすることで σ 相の析出に種々影響をおよぼすようであり、そのほか σ 相の

析出核とその析出過程や析出速度におよぼす加工の影響についても検討を要すべき点が多いようである。まずオーステナイトから σ 相が析出する際の析出核については諸説があり、その中で (1) $M_{23}C_6$ 型の炭化物を析出核にするという説があるが、GOLDSCHMIDT¹⁰⁾は 13/3 Cr-Ni 鋼 (0.44% C, 2.4% W) においては $M_{23}C_6$ が次のような脱炭作用により σ 相が析出するものと述べている。 $(Cr, Fe, W)_{23}C_6 + nO_2 \rightarrow Fe, Cr (\sigma) + Cr, Fe, W$ (フェライト) + $(CO_2 + CO)$ 、また LISMER ら¹¹⁾も 0.06~0.2% C を含む 25/15 Cr-Ni 鋼による実験の結果、時効初期に生じた粒内の $M_{23}C_6$ がその後の時効により粒界

あるいは結晶面上に移動して成長し、ある臨界の状態になつたときにこれが分解して σ 相が析出するとしている。次に (2) NUTTING ら¹²⁾はオーステナイト基地から直接 σ 相が析出するとしており、17/13 Cr-Ni 鋼 (0.03% C) について時効初期に析出してくる $M_{23}C_6$ は σ 相の析出核とはならずむしろ σ 相の析出や成長を阻害するものであるとし、 σ 相はオーステナイト結晶粒に沿つて直接核発生するとした。また (3) REES¹³⁾, SINGHAL ら¹⁴⁾はフェライト中間説を提唱しており、 σ 相の析出に対する不安定な bcc フェライト相 (α') の役割について (Ni+Cr) 量が低いときにはオーステナイト基地から σ 相が直接析出し、(Ni+Cr) 量が高い場合には α' の中間相を経て σ 相が析出するとしている。以上の諸説はいずれも加工材を用いて溶体化処理後においてオーステナイト基地からの析出挙動を検討しているものであり、本実験のごとき鑄造状態で存在する共晶炭化物から σ 相が in situ 変態して生じてくる現象を考察するには多少条件が異なつている。

25Cr-20Ni 鋳鋼における共晶炭化物から σ 相の in situ 変態は堀ら⁷⁾も認めているが、果たしていかなる機構で共晶炭化物から σ 相が生ずるのが問題である。本実験で炭化物から σ 相への変態が最も顕著に観察された B 鋼 (0.2% C) については、鑄造状態で存在した炭化物は X 線回折結果から M_7C_3 と $M_{23}C_6$ の両炭化物がほぼ同量程度存在しており、800°C での時効処理で σ 相が増加するにつれて M_7C_3 の回折線強度が弱化し、1000hr 時効後にはほとんど認められなくなり、5000hr 時効後には共晶炭化物のほとんどが σ 相に置換してその代わり 2次炭化物が粒内にあらわれるようになった。一方 M_7C_3 より安定であるとされている $M_{23}C_6$ は鑄造試料から 5000hr 時効試料にかけて X 線回折強度の変化はほとんど認めら

れなかつたので炭化物の存在形態が変化を示したことになる。したがって B 鋼においては時効過程で M_7C_3 が減少し消失したことが直接 M_7C_3 から σ 相への変態を意味するものか、あるいは M_7C_3 から $M_{23}C_6$ の過程を経て σ 相に変化したことによる間接的作用によるものかを判定するのは困難であつた。しかし C 鋼 (0.4% C) の 5 000 hr 時効試料については炭化物として $M_{23}C_6$ のみが存在していたが、共晶炭化物の一部が σ 相に変化していたこと、これが X 線回折結果においても σ 相の存在が確認できたとはいへ、共晶炭化物において層状で存在する炭化物以外の相が δ -フェライトであるかオーステナイト (γ) であるかを明確にした上でなければその推移を断定することはできない。5 000hr 時効後ではおそらく不安定な δ -フェライトは消失していたものと考えれば、この σ 相は $M_{23}C_6$ と γ 相の界面より優先析出してきたものではないかと推定される。析出相である σ 相、 M_7C_3 および $M_{23}C_6$ 自体の化学組成は基地の組成とか時効温度や時効時間によつて変化することが予測され¹⁵⁾、おのおのについてきまつた組成は得られていないようである。25Cr-20Ni 鋼における σ 相や炭化物の Cr 量についてもあまり報告がみられないが、 σ 相の Cr 量は 45~50%¹⁶⁾、 M_7C_3 や $M_{23}C_6$ の Cr 量はそれぞれ 70~73%、78~80%⁷⁾ との報告があり、炭化物の方が σ 相の Cr 量より多くなつてゐる。また σ 相は C をほとんど固溶しないことから、もし炭化物から σ 相に変化するならそれにともない C や Cr が余ることになる。したがって共晶炭化物から σ 相への変化にともなつて解放された C や Cr がなんらかの形で、とくに樹枝状粒界近傍に存在していなければならない。本実験の B 鋼において X 線回折結果では 1 000hr 時効後に消失した M_7C_3 の回折線が 5 000hr 時効後に再び明瞭に認められるようになったのは、炭化物から解放された C がまた同時に σ 相の形成に過剰となつた Cr と再び結合して C 濃度の高い M_7C_3 型の炭化物が再析出してきたものと考えられないでもない。いずれにせよ共晶炭化物から σ 相に変化してくる機構を知るには、 σ 相の発生位置を確認し、炭化物や σ 相の化学組成をより明確にするとともに in situ 変態にともなつてミクロ偏析を起こすようになると考えられる Cr や C の挙動を十分に検討してみる必要があらう。

5. 結 言

C 量の異なる 25Cr-20Ni 耐熱鑄造材を 800°C で 5 000 hr まで時効した際にあらわれる $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 および σ 相などからなる析出相の組織的变化が常温での機械的性質ならびに高温クリープ破断特性におよぼす影響を検

討したところ次のように総括された。

(1) 0.06% C 試料における析出相の主体は σ 相であつたが、ほかに少量の M_7C_3 や $M_{23}C_6$ の両炭化物も存在し、これら炭化物は 70 から 300hr 時効で σ 相周辺におび状にあらわれ、それ以上の時効できれて粒状となつた。鑄造状態でみられたやり状の角ばつたマッシブな σ 相は 1 000hr、5 000hr 時効で丸く変形し始め、さらに樹枝状粒内に微細なウィッドマンステッテン状の σ 相が多く析出するようになった。 σ 相がこのような組織形態になると常温の機械的性質における靱性を低下させ、またクリープ破断伸びをも低下させ、クリープ変形抵抗が大となつて最小クリープ速度を減少した。しかしながら σ 相が多量に析出していても比較的球状化して一様に分散しているとむしろ分散強化的役割を果たし、クリープ破断強度を高め伸びの著しい劣化は認められなくなつた。

(2) 0.2% C 試料の鑄造状態で存在していた M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ の共晶炭化物は、300hr 時効以後、部分的に σ 相に in situ 変態し始め 5 000hr 後には完全に σ 相に置換した。このような in situ 変態はクリープ試験中の応力変形下でより早く進行することが認められた。炭化物から σ 相に変化する際、解放された C は 1 000hr、5 000hr 時効後樹枝状粒内に 2 次炭化物を形成するものと推察された。このように炭化物から σ 相への変態にもとづく組織的不安定さは常温の機械的性質における靱性を低下させ、クリープ破断特性にも大きな影響をおよぼし、他の鋼種に比較して破断強度や伸びの最も著しい劣化をきたした。

(3) 0.4% C 試料の鑄造状態で多量に存在した共晶炭化物の主体は $M_{23}C_6$ であり M_7C_3 はわずかに認められた。時効後 M_7C_3 は消失したが、共晶炭化物は時効中ほとんど変化なく 5 000hr 時効後に σ 相が微量認められた。しかし粒内の 2 次炭化物は 1 000hr 時効後より多く認められ、800°C × 5 000hr および 870°C × 5 700hr 時効では凝集が進行してこれがクリープ破断強度の劣化を著しく促進させるにいたつた原因であると考えた。

終わりに本研究を遂行するにあつて有益なる助言をいただいた東北大学金属材料研究所教授今井勇之進博士に厚く御礼申し上げます。また熱処理にご協力下さつた東京ガス株式会社に感謝の意を表する次第です。

文 献

- 1) J. I. MORLEY and H. W. KIRKBY: J. Iron Steel Inst., 172 (1952) 10, p. 129
- 2) C. L. CLARK and J. W. FREEMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 148
- 3) G. J. GUARNIERI, J. MILLER, and F. J. VAWTER: ibid., 42 (1950), p. 981
- 4) A. J. LENA and W. E. CURRY: ibid., 47 (1955),

- p. 193
- 5) 土屋, 松本, 井上: 鉄と鋼, 52 (1966) 8, p. 1202
 - 6) C. MESSEGER, R. HUBERT, J. THUILLIER, and L. BACKER: Mem. Sci. Rev. Met., 64 (1967) 1, p. 25
 - 7) 堀, 斎藤, 西山: 鑄物, 39 (1967) 11, p. 875
 - 8) G. F. TISINAI, J. K. STANLEY, and C. H. SAMANS: J. Metals, 8 (1956) 5, p. 600
 - 9) 音谷, 形浦, 佐藤: 鉄と鋼, 54 (1968) 6, p. 673
 - 10) H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron Steel Inst., 162 (1949) 7, p. 294
 - 11) R. E. LISMER, L. PRYCE, and K. W. ANDREWS: ibid., 171 (1952) 5, p. 49
 - 12) P. A. BLENKINSOP and J. NUTTING: ibid., 205 (1967) 9, p. 953
 - 13) W. P. REES, B. D. BURNS, and A. J. COOK: ibid., 162 (1949) 7, p. 325
 - 14) L. K. SINGHAL and J. W. MARTIN: Acta Met., 16 (1968) 12, p. 1441
 - 15) Z. GLOWACKI et al.: J. Iron Steel Inst., 204 (1966) 10, p. 1033, ibid., 206 (1968), p. 393
 - 16) G. J. COX and D. E. JORDAN: Materials Technology in Steam Reforming Process, (1966), p. 121 [Pergamon Press Ltd.]
-