

論 文

UDC 669.15' 24' 26-196 : 669.14.018.85 : 669.112.22 : 539.25

25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金の組織について*

西野 知良**・賀川 直彦***

On Structural Diagram of Austenitic 25%Cr-20%Ni-Fe-C Type Alloys

Kazuyoshi NISHINO and Naohiko KAGAWA

Synopsis:

To establish the structural diagram of 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys in which carbon content is lower than 2.4wt%, were studied thermal characteristics such as melting temperature, carbide solubility in austenitic phase, and stability of carbides and sigma phase. In addition to the sectional diagram shown in Fig. 16 in the text, the remarkable results are as follows.

(1) The solubility of $M_{23}C_6$ type carbide in austenitic phase is shown by

$$\log C = \frac{-6100}{T} + 3.40$$

where C is the carbon content (wt%) in solid solution and T the absolute temperature

(2) Sigma phase precipitates within austenite phase in the alloys of lower carbon content. On the other hand, in the case above about 0.25%C, it is likely that $M_{23}C_6$ type carbide transforms to sigma phase.

(Received March 10, 1971)

1. 緒 言

高炭素 25%Cr-20%Ni-Fe 合金は、HK 型耐熱鋳鋼として、石油工業の高温装置に広く使われている。実際には内圧が 5~40 kg/cm²G, 温度が 1000°C 前後の苛酷な条件下にさらされている。この合金は炭素含有量を高くして高温強度を高めた耐熱合金であるが、いろいろの特徴をそなえている。とくに、安価であること、しかも、ニッケルまたはコバルト基合金に匹敵するほどの高温度があることなど、ほかに類をみないすぐれた合金といえよう。

高炭素 25%Cr-20%Ni-Fe 合金に関する研究が最近活発になってきたが^{1)~4)}、平衡に近い状態での金属組織学的な検討がきわめて少ない。この合金は鋳造または溶接のままの状態が使われるが、それらの諸条件、ことに鋳造および溶接時の冷却速度によつて、金属組織がかなり違う。また、高炭素の場合ほど、シグマ相が析出しにくい⁵⁾が、いつたん析出すると、著しく脆化する傾向がある。ただし、この合金は、平衡に近い組織をうるには、かなりの長時間、ときには数万時間を必要とする。金属組織に関する研究がおくれたのは、主として、このような理由によると考えられる。

ここでは、25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金について、でき

るだけ平衡に近い状態での組織図の作成を目的とし、(1) 液相線、固相線および共晶線、(2) 炭素のオーステナイト相への溶解度、(3) 炭化物、(4) シグマ相の析出について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

本実験に用いた合金は、Cr 量を約 25%、Ni 量を約 20%、Mn および Si 量を約 1% にたもち、C 量を 2.4% までの範囲で変えたものである。Table 1 に用いた合金の化学組織の一例を示す。合金は電解鉄、電解ニッケル、低炭素および高炭素フェロクロムを用いて溶製し、0.14%C 以下は砂型鋳造 (30 mm φ × 300 mm)、それ以上の場合、炭素の偏析を極力さけるために、金型遠心鋳造 (内径 100 mm, 内厚 15~25 mm) により得た。0.5%C 以上の高炭素の合金は、No 6 の合金を基合金として、タンマン炉および高純度アルミナルツボを用いて、アルゴン雰囲気中で溶解し、高純度極棒で加炭しえた。この場合、合金中の窒素が基合金より、0.01~0.03% 増加したが、それ以外の成分の変化はほとんどみられなかつた。これらの合金は、鋳造後、熱間鋳造 (鍛造比 2

* 昭和46年3月10日受付

** (株)日本揮発油研究開発本部 工博

*** (株)日本揮発油研究開発本部

Table 1. Chemical compositions of allos used (wt %).

Alloy No	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	N
1	0.005	23.84	20.60	0.69	1.45	0.018	0.008	0.006
2	0.05	23.80	21.90	0.70	1.42	0.015	0.010	0.027
3	0.14	23.43	19.71	1.10	1.20	0.014	0.009	0.033
4	0.21	24.83	20.40	0.80	0.84	0.016	0.010	0.018
5	0.29	26.02	19.82	1.10	1.06	0.016	0.018	0.017
6	0.36	25.02	20.30	0.94	1.12	0.016	0.016	0.029
7	0.44	25.13	20.20	1.08	0.88	0.015	0.011	0.019

以上) し, その後, 窒化および酸化防止の目的で, 試料をシリカチューブに真空封じこみ, 1250°Cに 20hr 加熱し, 水冷して実験に供した.

液相線, 固相線, 共晶開始線および共晶終了線の検討は, 熱分析および所定温度での加熱による組織変化をもとに行なつた. 熱分析はシリコニット炉を用いて, アルゴン雰囲気中で溶解し, 自動記録計で1450°Cからの冷却曲線をえた. 一方, 加熱法の場合は顕微鏡試験によつたが, 試料を1250°Cに 20hr 均一加熱後, さらに高温の所定温度に 2hr 加熱保持し, 水冷してえた.

炭素のオーステナイト相への溶解度は, (1) 顕微鏡による炭化物の析出の有無および炭化物量の測定, (2) ヨードメタノール法および電解法による抽出炭化物量の測定の2方法によつた. 試料は, まずはじめに, 1250°Cに 20hr 加熱して均一化し, ついで, 40~50°C 間隔に段階冷却を行ない, 所定の温度から水冷した. 段階冷却の際, 各温度における保持時間は, 予備試験で確認した平衡に達する時間よりもかなり長くし, 1090°C 以上では 20hr, 1040°C では 40hr, 1000°C では 100hr, 930°C ~960°C では 230hr とした. 890°C 以下では 370hr とした. なお, 熱処理の際の温度制御は, 1000°C 以下では $\pm 3^\circ\text{C}$, 1000°C 以上では $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で行なつた. ただし, 1250°C 以上の温度の場合は1250°Cに 20hr 加熱後, 昇温し, 所定の温度に 10hr 保持し, 水冷した.

炭化物の種類, 格子常数および化学成分に関しては, オーステナイト相への炭素の溶解度の場合と同様の方法で試料を調整し, 電解法で抽出した後, 主としてX線回折および化学分析により検討した. シグマ相については, 顕微鏡で析出の有無および形態を観察した. シグマ相の検出は, JACKSON⁵⁾ らの腐食法を改良した塩酸ピクリン酸溶液, ついで赤血塩カリ水溶液による2段階腐食によつた. この方法によれば, 炭化物が着色し, シグマ相が着色されずに浮きぼりになつて見える. なお, シグマ相の検討に先だち, 試料は1170°Cに 2hr 均一化処理後水冷し, 500°C ~960°C の温度範囲に加熱保持した. 保

持時間は 32000hr としたが, 600°C 以下は実験の都合上, 10000hr にとどまつた. 加熱中の酸化および窒化を防ぐ目的で, 試料はすべてシリカチューブに真空封じ込みした.

3. 実験結果

3.1 液相線, 固相線, 共晶開始線および共晶終了線

Fig. 1 は 0.005%~2.28% C の試料の熱分析冷却曲線を示す. 0.5% 以下の低炭素の場合, a および b の2段階, 高炭素の場合, a, b および c の3段階の折点がみられる. 各折点の温度から急冷したときの組織を観察

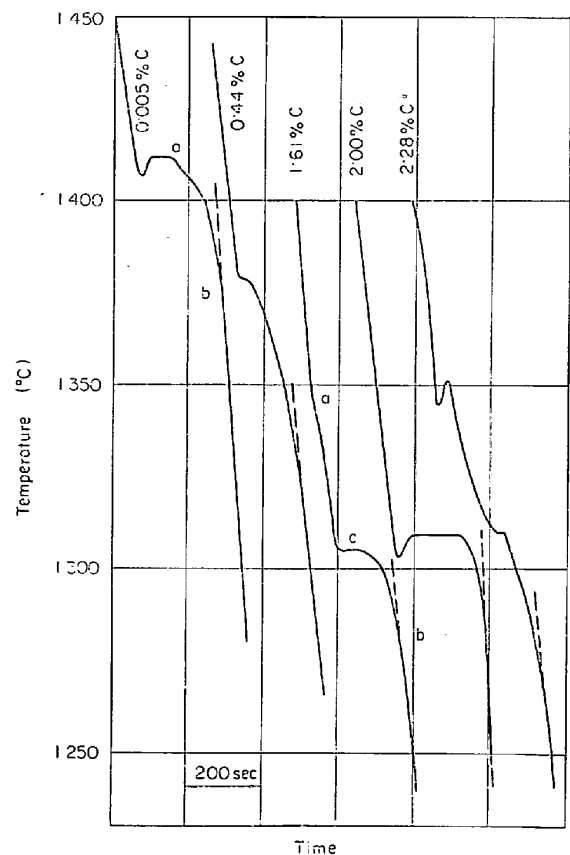


Fig. 1. Thermal analysis curves on cooling in 25% Cr-20%Ni-Fe-C alloys of the indicated carbon contents.

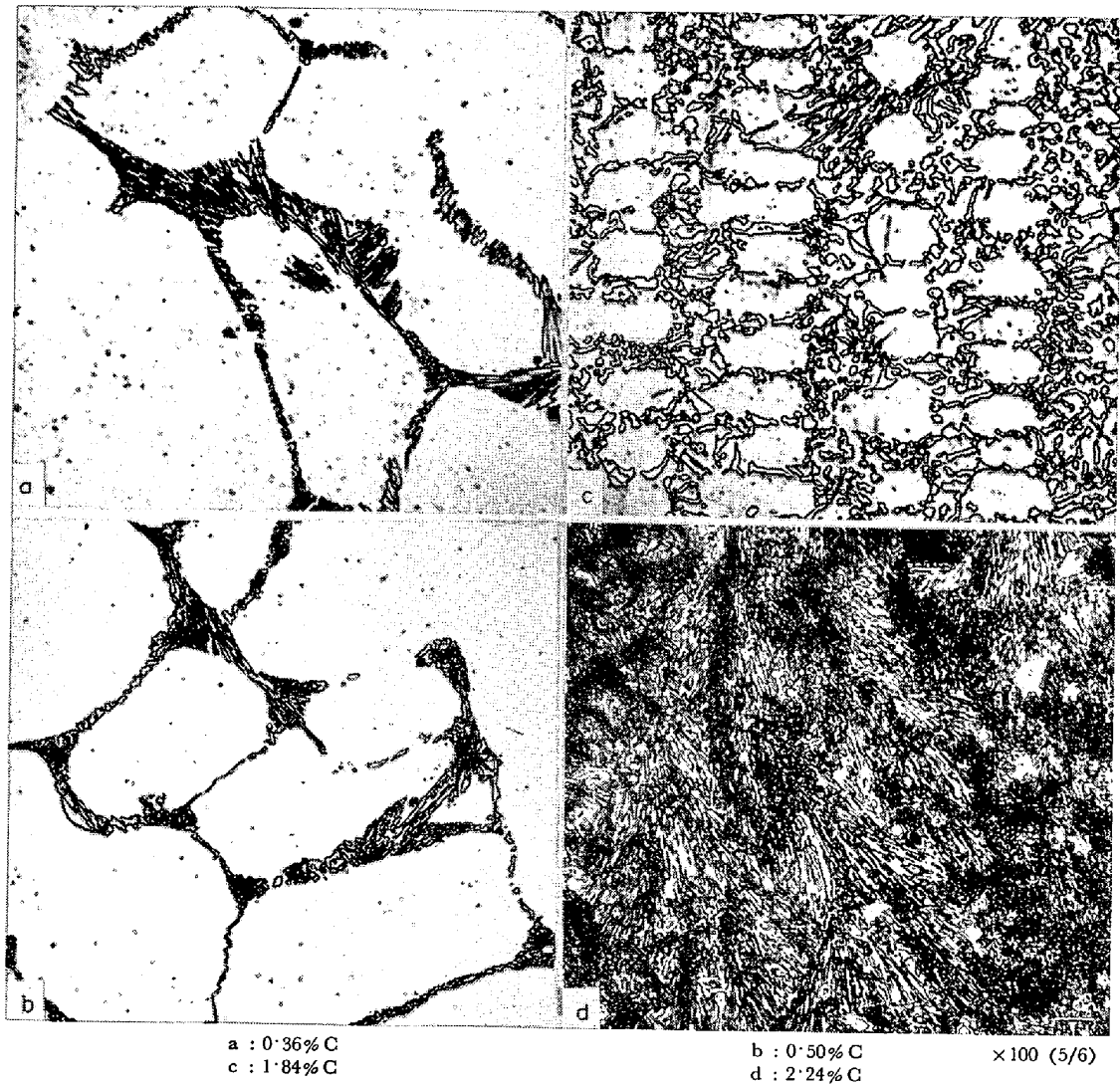


Photo. 1. Solidification structures of 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys.

した結果、高温側の a は凝固の開始温度、b は凝固の終了温度、c は共晶の開始温度に相当することがわかった。Photo. 1 はこの熱分析試験を行なった試料の組織を示す。0.14% C 以上で炭素含有量の増加とともに共晶組織が増加し、約 2.1% C でほぼ 100% になり、さらに高炭素側では初晶の炭化物がみられた。

Fig. 2 は凝固の開始温度、終了温度および共晶の開始温度と炭素含有量との関係を示す。凝固の開始温度および終了温度は炭素含有量の増加とともに低下する。一方、共晶の開始温度も炭素含有量の増加とともに低下し、約 2.1% C で凝固の開始温度と一致するとみてよい。さらに、高炭素側では凝固の開始温度は高温側に移行するが、凝固の終了温度および共晶の開始温度はほとんど変化しない。

凝固の開始および終了温度は、Fig. 3 に示すように、凝固時の冷却速度により、わずかであるが変化する。なお、Fig. 1 に示した熱分析の際の冷却速度は平均 20°C/min

である。冷却速度がきわめておそい場合は平衡状態に近い凝固の開始および終了温度を示すとみてよい。なお、

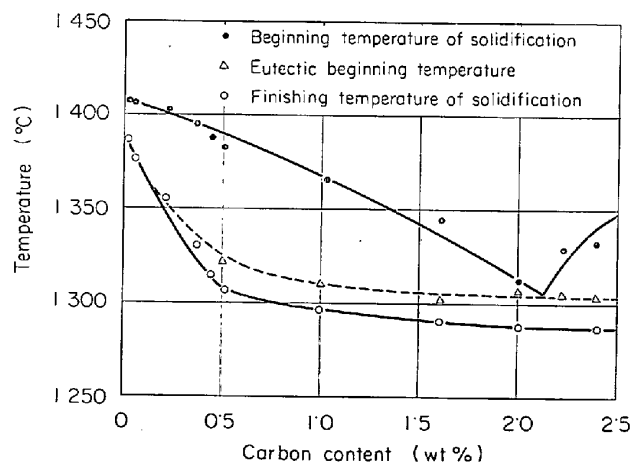


Fig. 2. Beginning and finishing temperatures of solidification versus carbon content in 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloy thermal analysis on cooling.

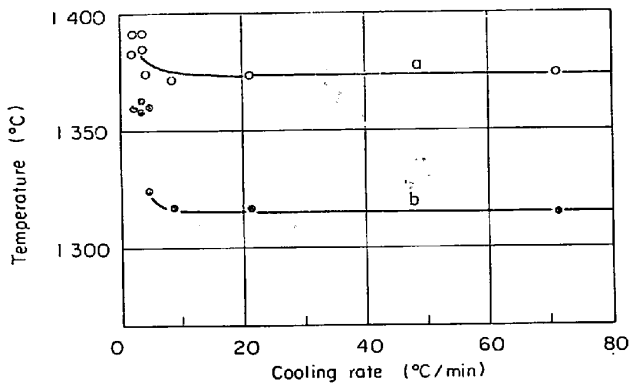


Fig. 3. Cooling rate versus beginning (a) and finishing (b) temperatures of solidification obtained by thermal analysis on cooling in 25%Cr-20%Ni-Fe-0.44%C alloy.

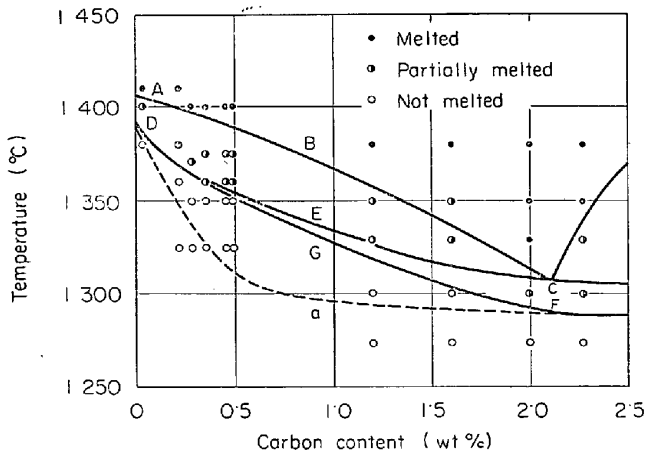


Fig. 4. Melting temperatures versus carbon content in 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys. Curve (a) indicates finishing temperature of solidification obtained by thermal analysis on cooling.

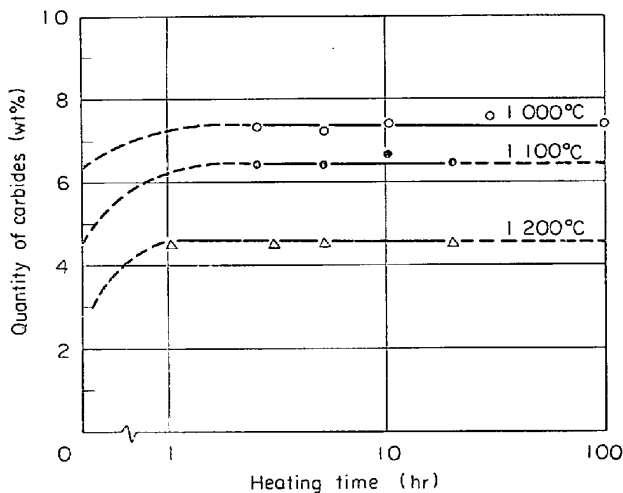


Fig. 5. Quantity of extracted carbides versus heating time at the indicated temperatures in 25%Cr-20%Ni-Fe-0.50%C alloys.

加熱法を用いて、これらの温度を求めてみた。予備試験で加熱法により求めた凝固の開始および終了温度加熱分析で得た冷却速度の遅い場合の両温度と一致することがわかった。Fig. 4 は加熱法により求めた結果である。ここでとくに注目すべきことは加熱法の場合、共晶組織がみられるのは 0.3% C 以上の合金に限られることである。熱分析の場合は 0.14% C 以上であり、かなりちがう。冷却の場合、かなりの過冷が起こっているようである。加熱法から求めた結果が平衡に近いとみなし、それぞれ、液相線 (Fig. 4 の A B C)、固相線 (共晶終了の温度, Fig. 4 の D G F) および共晶の開始線 (Fig. 4 の D E C)、とした。

フェライト相は本実験の範囲では認められなかった。これは SCHAEFFLER⁹⁾ および鈴木⁷⁾らの結果に一致する。したがって、フェライト相はないものとみなして扱うことにした。

3.2 炭素のオーステナイト相への溶解度

炭素のオーステナイト相への溶解度が比較的大きく、しかも炭化物の抽出法が確立されているのを利用し、つぎの方法により溶解度を求めた。

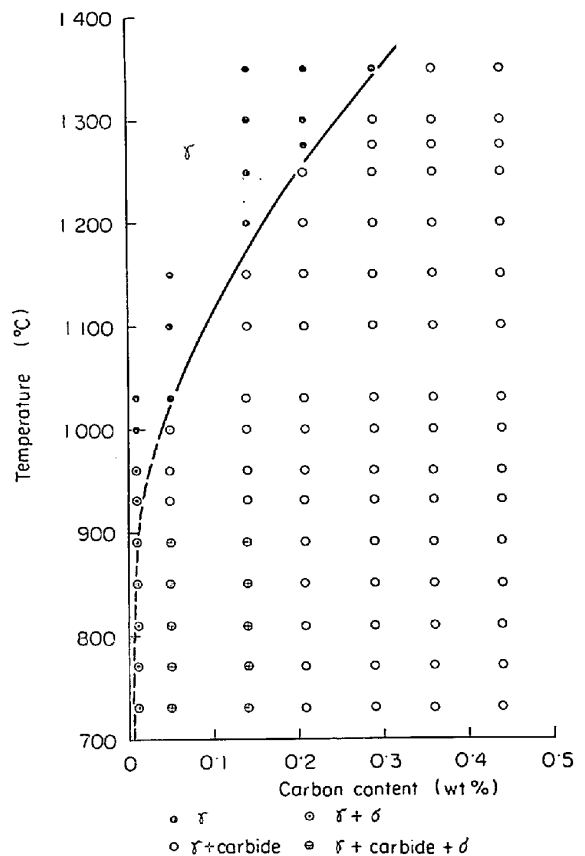


Fig. 6. Solubility of carbon in austenite of 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys obtained by microscopic observation.

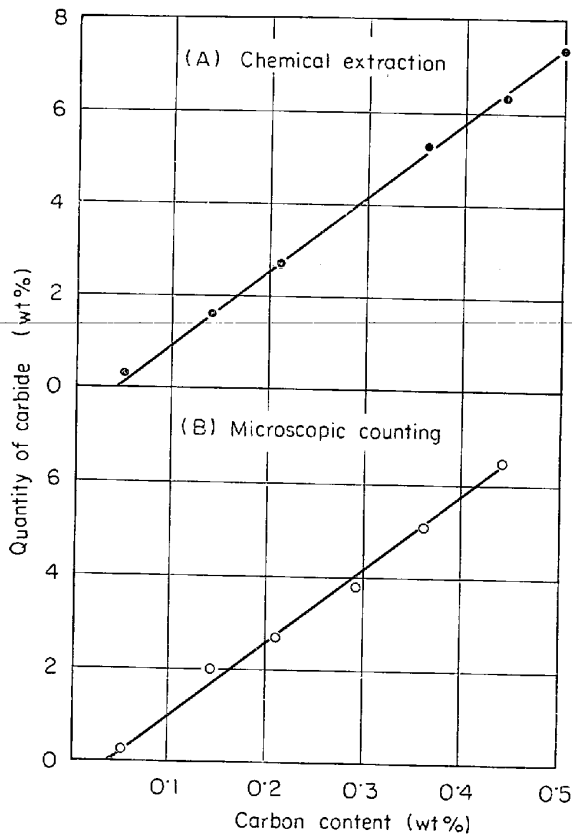


Fig. 7. Quantity of carbide versus carbon content in 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys heated at 1000°C for 100hr.

- (1) 顕微鏡による炭化物析出の有無
- (2) 化学的抽出法による炭化物の量の測定
- (3) 顕微鏡による炭化物の量の測定

試料の熱処理は実験方法の項で述べたように、段階冷却法を採用した。Fig. 5 に示すように、炭化物の析出量は、所定温度での保持時間の経過につれて、かなり早目に飽和する。したがって、保持時間は平衡に達するに、十分であったとみなしている。

(1)の方法による結果を Fig. 6 に示す。合金中の炭化物の検出は赤血塩カリ水溶液により、腐食して行なった。960°C以上の溶解度曲線は、これらの結果をもとに描いたものである。960°C以下では炭化物のほかにシグマ相が共存するため、点線で示した。

Fig. 7 (A)は(2)の方法による結果である。炭化物の抽出にはヨードメタノール法を用いた。予備試験の結果、抽出残査中に存在する不純物の量は、0.14%C以上の場合、2%、0.05%C以下では5%以下であり、非常に少ないのですべて炭化物とみなした。一定温度での合金の炭素含有量と炭化物の量は、ほぼ直線関係にある。この直線から炭化物の量が零になる炭素量を溶解度とした。

Fig. 8の黒丸印は、この方法によつて求めた溶解度曲線

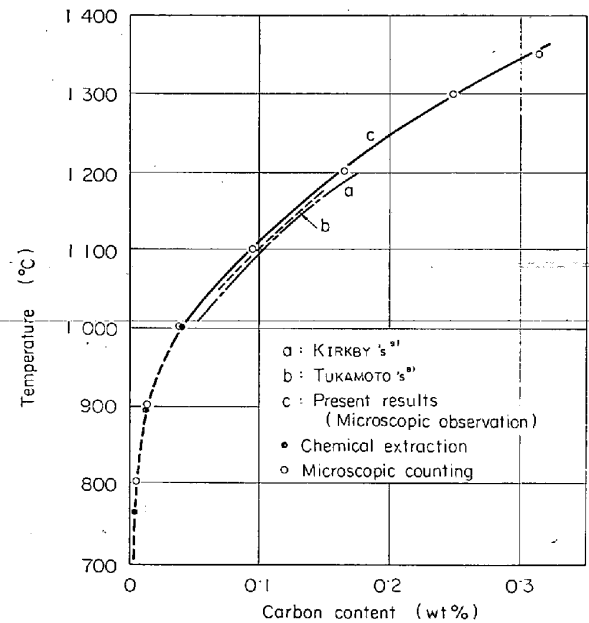


Fig. 8. Solubility of carbon in austenite of 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys.

である。(1)の方法で得た曲線とほぼ一致する。

ついで、(3)の方法を試みた。この測定に供した試料は、(1)および(2)と同じものである。組織中の炭化物を100倍の顕微鏡でポイントカウンティング法により、20視野測定して、面積率を算定した。析出した炭化物の形態は、抽出後、顕微鏡で確認した結果、つぎのように区別できた。

- (a) 0.14%C 以下の場合には、主として粒界に存在し、板状。
- (b) 0.21%C の場合には、粒界では板状、粒内では粒状であるが、わずかに針状。
- (c) 0.36%C 以上の場合には、粒界では板状、粒内では粒状。

面積率から、体積率への計算は、板状炭化物と粒状炭化物に分けて行なつた。板状炭化物の場合には、面積率がそのまま体積率になる。すなわち、面積率は wh/l^2 、一方、体積率も $whl/l^3 = wh/l^2$ となる。ここに、 w および h はそれぞれ粒界炭化物の幅および長さ、 l は視野の一辺の長さである。

粒状炭化物の場合には、板状炭化物に比べて、量が非常に少ないので、簡便法を用いて求めた。面積率を A とし、体積率は $A\sqrt{A}$ となる。なお、これらの体積率から重量率への換算には、常温の比重として、オーステナイト相は No 1 および No 2 の合金についての実測値から 7.90、炭化物は ASTM の粉末X線回析カードに記載されている値をとつて $M_{23}C_6$ 型炭化物が 6.97、 M_7C_3 型炭化物が 6.92 とした。Table 2 はこれらの算出例で

Table 2. Quantity of carbides measured microscopically in 25% Cr-20% Ni-Fe-C alloys heated at 1000°C for 100 hr and water quenched.

Carbon content in alloys (wt.%)	Carbides in alloys			
	G. B. Carbides (1) (area%)	Granular carbide (2) (area%)	vol%	wt %
0.05	0.3	0	0.3	0.27
0.14	2.2	0	2.2	2.0
0.21	2.9	1.2	3.0	2.7
0.29	4.1	1.8	4.3	3.8
0.36	5.5	2.1	5.8	5.1
0.44	7.1	1.9	7.3	6.5

(1) Platelike and coarse carbides along grain boundaries.
 (2) Carbides within grains.

Table 3. Solubility of carbon in austenite of 25% Cr-20% Ni-Fe-C alloys.

Temperature(°C)	Solubility (wt%)
700	0.002*
800	0.006*
900	0.015*
1000	0.040
1100	0.095
1200	0.160
1300	0.245

* Sigma phase co-exists.

ある. このようにして求めた値を先の Fig. 7 (B) に白丸印で示す. (A)の黒丸印で示す抽出量からの結果とほぼ一致する. 図に示すようにほぼ直線であり, したがって, 炭化物量が零になる炭素量を溶解度とみなしうる. この溶解度を Fig. 8 に白丸印で示す. 3方法ともほとんど一致しており測定法による差はないと考えてよい.

25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金の炭素の溶解度に関して, 塚本⁹⁾および KIRKBY¹⁰⁾らの報告があるが, Fig. 8 に示すように, 本実験値より, やや大きい. Si, Mn などのほかの元素の影響も無視できないようであり, 単純な比較はできないが, 本実験の場合, ほぼ妥当な値を示しているともてよいであろう.

以上の結果から, 25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金の各温度における炭素の溶解度をTable 3に示す. 960°C以下ではシグマ相と炭化物が共存しているので参考値として示した. なお, 溶解度のバラツキは ±0.005% である. 25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金の炭素の溶解度は, 18%Cr-9%Ni-Fe-C 合金¹⁰⁾の約 1/2, 25%Cr-12%Ni-Fe-C 合金の約 3/4 であり, かなり小さい.

25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金におけるオーステナイト相中の M₂₃C₆ 型炭化物の溶解度は, 960°C以上の温度範囲で, Fig. 9 に示すように直線関係が成立つ. すなわち,

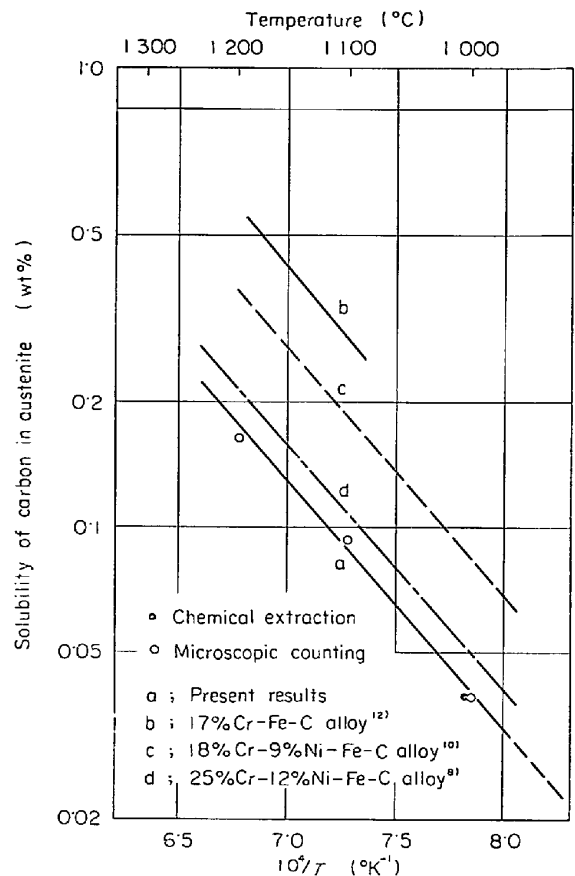


Fig. 9. Solubility of carbon versus temperature in 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys.

$$\log C = \frac{-6100}{T} + 3.40 \dots\dots\dots (1)$$

ここに, Cはオーステナイト相への炭素の溶解度(wt%) Tは絶対温度(°K)である. 一般に, 合金の炭素の溶解度は, ごく低い濃度範囲では, (2)式が成立つ.

$$\log C = \frac{-\Delta H}{2.3RT} + A \dots\dots\dots (2)$$

ここに, ΔHは炭化物の溶解熱であり, Aはエントロピー項である. (1)式と(2)式はまったく対応している. そこで(1)式から, M₂₃C₆型炭化物の溶解熱を求めてみると, 168±5kcal/mol であり, DEIGHTON¹¹⁾らの 17%Cr-14%Ni-Mo-Fe-C- 合金の場合の 170±25kcal/mol とだいたい一致する.

オーステナイト相中の M₂₃C₆ 型炭化物の溶解度については, TUMA¹⁰⁾ および DEIGHTON¹¹⁾らの 18%Cr-8%Ni-Fe-C 合金, 塚本の 25%Cr-12%Ni-Fe-C 合金⁹⁾, BUNGARDT らの Fe-Cr-C 合金¹²⁾がある. いずれも Fig. 9 に示すように, 炭素の溶解度の対数と絶対温度の逆数との間に直線関係があり, しかも, いずれも傾斜がほぼ等しい. すなわち, (2)式の ΔHが合金によつて変わらず, ただ, エントロピー項(A)が変わることを示

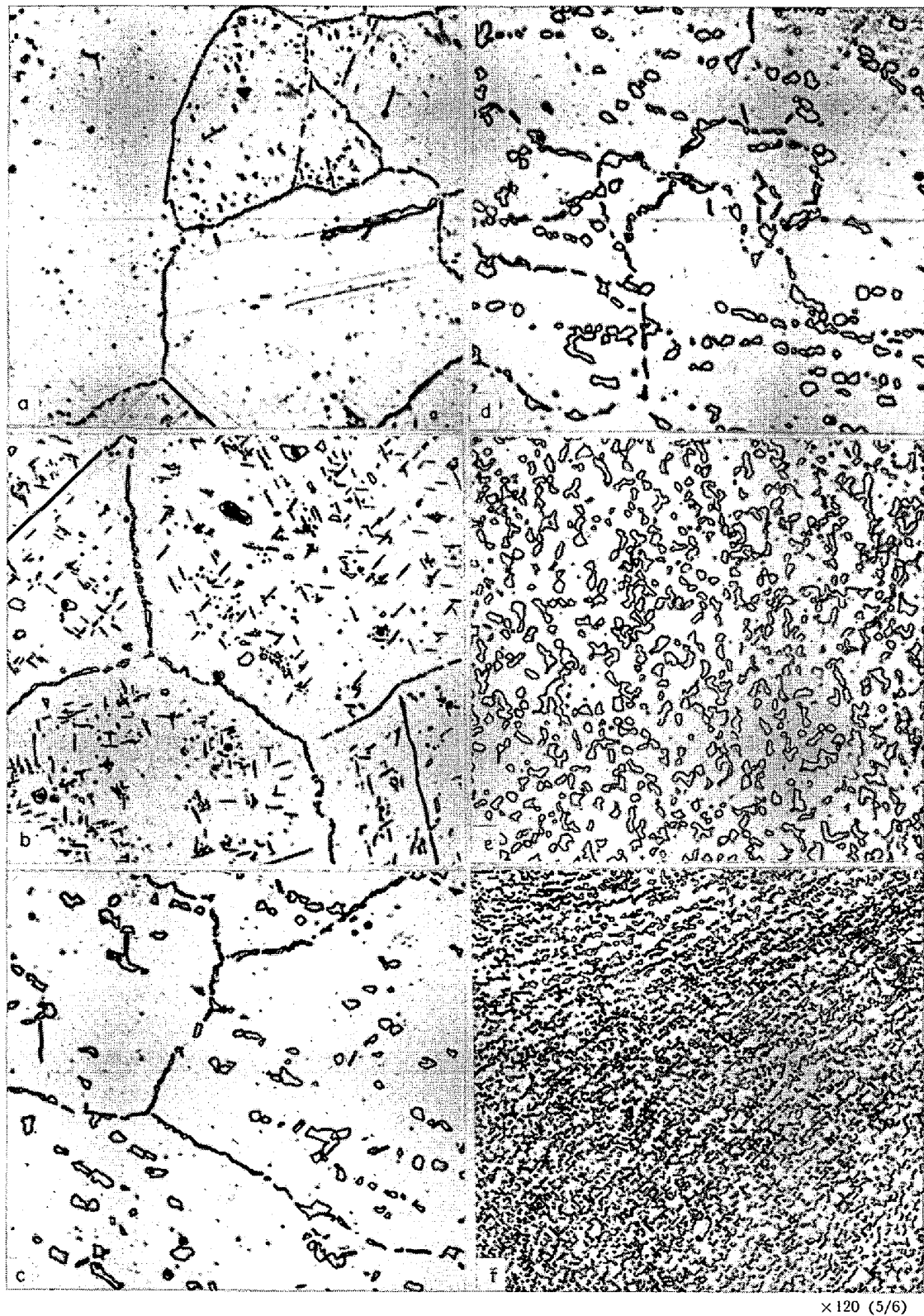


Photo. 2. Carbide precipitated in 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys heated at 1000°C for 100hr.

している。これらの合金についてとみてみると、オーステナイト相中の $M_{23}C_6$ 型炭化物の溶解度は(3)式で表わしうるのである。

$$\log C = \frac{-6100}{T} + 4.21 - 0.0186(Cr + Ni) \quad \dots (3)$$

ここに、 C はオーステナイト相への炭素の溶解度 (wt

%), Cr および Ni は, それぞれ合金中の含有量 (wt%) である.

さらに注目すべきことは, 25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金の炭素含有量と $M_{23}C_6$ 型炭化物の量との間に, Fig. 7 に示したような直線関係があることである. すなわち,

$$M = f(Co - C) \dots \dots \dots (4)$$

ここに, M は炭化物量, Co は合金中の炭素含有量, C は合金の炭素の溶解度, f は定数である. (4) 式は 2 元合金の場合では楕円関係を表わすものであるが, 多元素の合金にも適用できることになる. ただし, 炭化物が析出すると, オーステナイト相中の合金濃度が変化するために, 単純に楕円関係が成立つとは思われない. 炭化物の析出によつて, オーステナイト相中の Cr が減少し, 一方, Ni が増加する. その結果として, (3) 式にしたがつて (4) 式の C で示す炭素の溶解度が変わる. 合金中の炭素含有量が高くなると, 析出する炭化物が多くなり, (4) 式が成り立たなくなる. Fig. 7 に示す炭化物量の測定値の誤差範囲が $\pm 5\%$ であることから, この誤差範囲内で (4) 式が成り立つための炭素含有量の上限は 1200°C で約 $0.5\%C$, 1100°C で約 $0.7\%C$, 1000°C 以下では 1.5% 以上になる. ただし, 以上は $M_{23}C_6$ 型炭化物の場合に限るのであり, M_7C_3 型が共存する場合は適用できない. 実用組成範囲 ($0.6\%C$ 以下) では, 一般に (4) 式の楕円関係が成立つとみてよい.

3.3 炭化物

25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金における炭化物の種類とその安定範囲を検討した. 試料は前項の炭素の溶解度の場合と同様の熱処理により, 調整してえた. 炭化物は 5%

塩酸アルコール溶液により, 電解抽出し, ついで, X線回折および化学分析を行なつた.

Photo. 2 は 1000°C に加熱した場合の炭化物の組織を示す. 炭化物は, 低炭素の場合, 粒界では板状, 粒内では粒状, 一部針状である. 高炭素になるにつれて, 粒界粒内のいずれも粒状になる.

Fig. 10 は $2.4\%C$ までの範囲における炭化物の種類と安定範囲を示す. 炭化物は $M_{23}C_6$ 型と M_7C_3 型の 2 種類がある. $M_{23}C_6$ 型炭化物は低温, 低炭素側で安定であり, M_7C_3 型は高温, 高炭素側で安定である.

つぎに, 抽出した炭化物の種類, 格子常数および化学成分の例を Table 4 に示す. 注目すべきことは, $M_{23}C_6$ 型と M_7C_3 型炭化物との間に炭素のほか, Ni 濃度に著しいちがひがあることである. 高炭素側では M_7C_3 型炭化物中の Ni 量が少なく, これと共存するオーステナイト相中の Ni 濃度が著しく高くなる.

$M_{23}C_6$ 型炭化物の格子常数は LEWIS¹³⁾ および増本¹⁴⁾ らのオーステナイト素高 Cr-Ni-Fe 合金の場合の値に, ほぼ一致する. 化学成分も POMELY¹⁵⁾ および堀¹⁶⁾ らの高炭素 25%Cr-20%Ni-Fe 合金の値に大体近い. 一方, M_7C_3 型炭化物に関する報告は少なく, また, M_7C_3 型炭化物を正確に抽出していると思われる報告が少ないので, 評価しにくい. Fe-Cr-C 合金における M_7C_3 型炭化物の格子常数および化学組成¹²⁾¹⁵⁾ とほぼ同じ値になっている. これらの炭化物の性状は, 合金濃度によつてほとんど変わらないとみてよい.

共晶状の炭化物は, 凝固直後には M_7C_3 型である. この炭化物は Fig. 10 に示す ($\gamma + M_{23}C_6$) の温度範囲

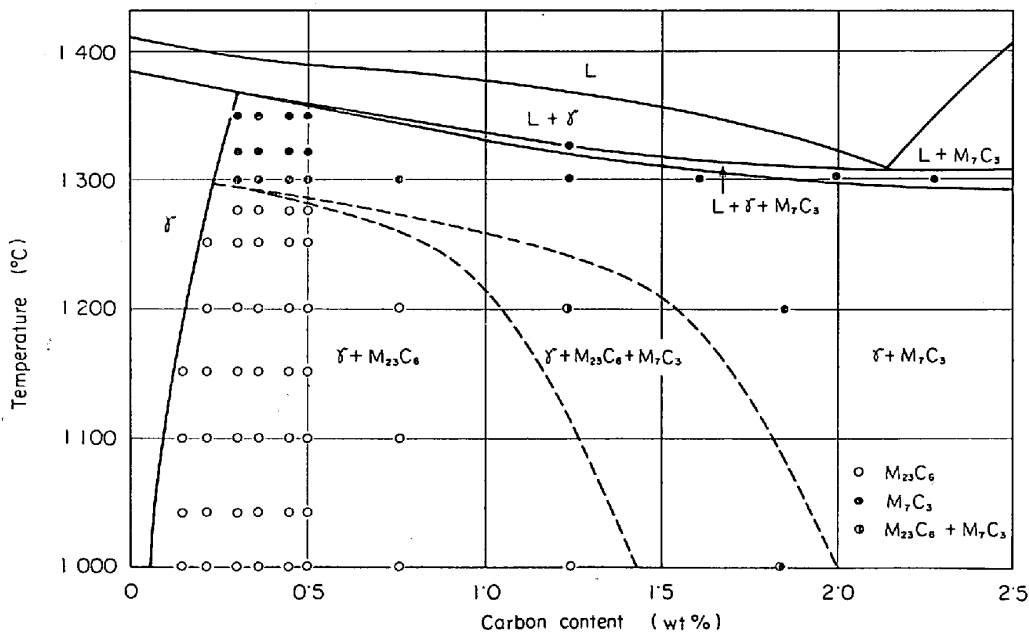
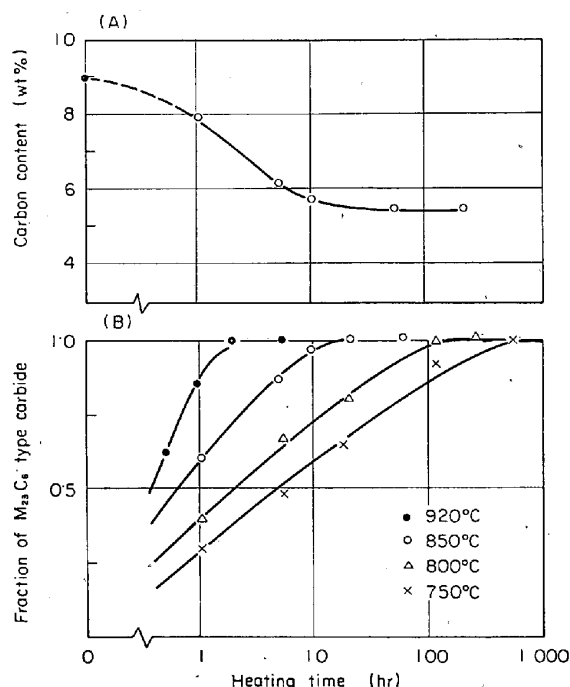


Fig. 10. Structural diagram of 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys.

Table 4. Characteristics of carbides extracted from 25% Cr-20% Ni-Fe-C alloys.

Carbon content in alloys (wt %)	Heat-treatment*	Kind of carbide	Lattice parameter of carbides (Å)	Chemical analysis (wt %)					
				C	Cr	Ni	Mn	Fe	N
0.21	1 000°C × 100hr	M ₂₃ C ₆	10.64 ± 0.01	5.60	73.03	3.21	0.85	16.03	0.01
0.36	1 000°C × 100hr	M ₂₃ C ₆	10.65 ± 0.01	5.70	74.50	2.14	0.61	15.19	0.08
0.44	1 000°C × 100hr	M ₂₃ C ₆	10.65 ± 0.01	5.59	75.04	3.22	0.41	15.61	0.01
	1 300°C × 20hr	M ₇ C ₃	a 14.07 ± 0.02 c 4.41 ± 0.01	8.86	73.83	0.75	0.77	16.97	0.03
1.84	1 200°C × 20hr	M ₇ C ₃	a 14.06 ± 0.02 c 4.40 ± 0.01	8.89	69.60	0.70	0.41	19.46	0.05

* Water quenched after heat treatment.



(A) Carbon content in extracted carbides versus heating time at 850°C.

(B) Fractional change of M₂₃C₆ carbide with heating time.Fig. 11. Carbide reaction from M₇C₃ to M₂₃C₆ in 25%Cr-20%Ni-Fe-0.44%C alloys at the indicated temperatures.

に加熱すると、M₂₃C₆型に変態する。その間の事情を示したのが Fig. 11 である。この場合、0.44% C の合金を再溶解し、5°C/min の速度で冷却し、凝固の終了温度直下 (約 1 300°C) から水冷して、共晶状の M₇C₃ 型炭化物をえた。ついで、750~920°C の範囲の一定温度に加熱して、変態を行なわしめた。変態量は抽出炭化物中の炭素濃度を測定し、ついで、炭化物の割合を求めた。共晶状の M₇C₃ 型炭化物は、そのまま M₂₃C₆ 型炭化物に変態し、はきだされた炭素は、その周辺に小さい

球状の M₂₃C₆ 型炭化物として、新たに析出していた。この変態が 50~80% 終了するに要する時間の対数と絶対温度の逆数とは直線関係にある。この関係から、変態

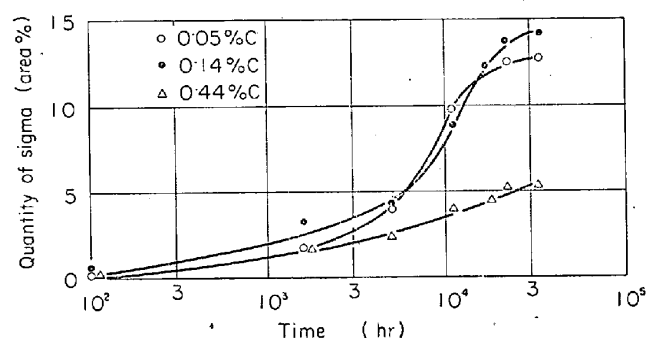


Fig. 12. Precipitation of sigma phase at 770°C in 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys of the indicated carbon contents.

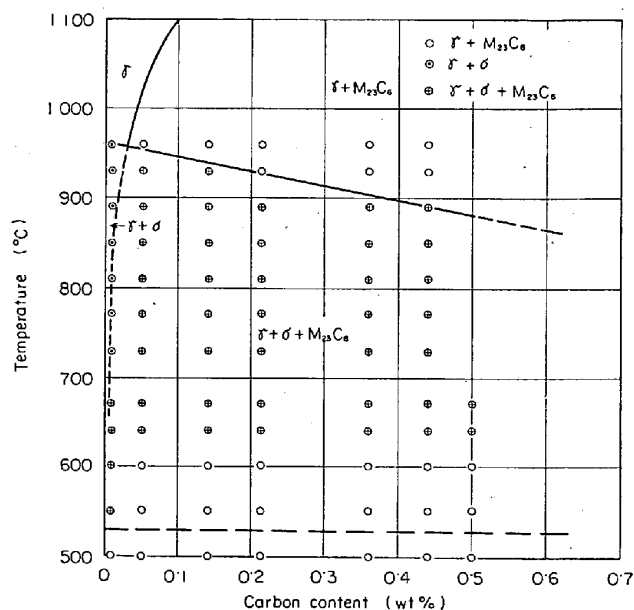


Fig. 13. Range of sigma phase in 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys after heating for 32,000hr.

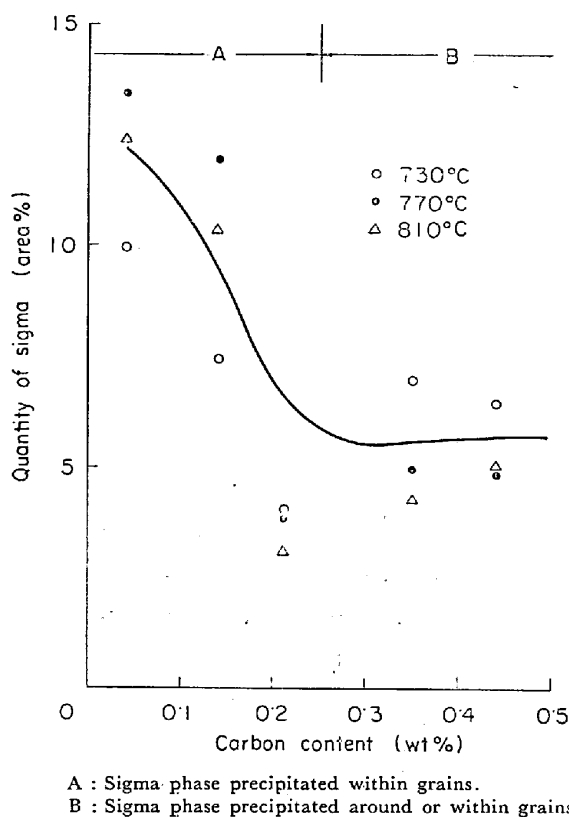


Fig. 14. Quantity of sigma phase versus carbon content in 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys after heating at the indicated temperatures for 32 000hr.

に要する活性化エネルギーとして、 $63.5 \pm 3.5 \text{ kcal/mol}$ がえられた。これはオーステナイト相から、 $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出に要する活性化エネルギー¹⁷⁾とほぼ一致し、炭化物のMを構成している金属原子、すなわち、Cr, Ni および Fe などの拡散が律速していると考えてよいであろう。

3.4 シグマ相

25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金におけるシグマ相の析出はかなりの長時間加熱を必要とする。そこで、 $500^\circ\text{C} \sim 960^\circ\text{C}$ の温度範囲で、32 000hr の長時間加熱を行ない、シグマ相の析出範囲を検討した。ただし、 600°C 以下では実験の都合上 10 000 hr にとどまった。シグマ相を炭化物と区別するために、実験方法の項で述べた2段階腐食法を用いた。この方法によれば、約 1μ 以上のシグマ相の粒子の識別が可能であった。なお、この2段階腐食法のほかに電解抽出残渣物のX線回折¹⁸⁾、マイクロアナライザー³⁾、電子回折¹⁹⁾²⁰⁾によるシグマ相の同定法があるが、これらは炭化物が共存する状態のごく微量のシグマ相の検出には不適であり、2段階腐食法が一番すぐれているとみてよい。

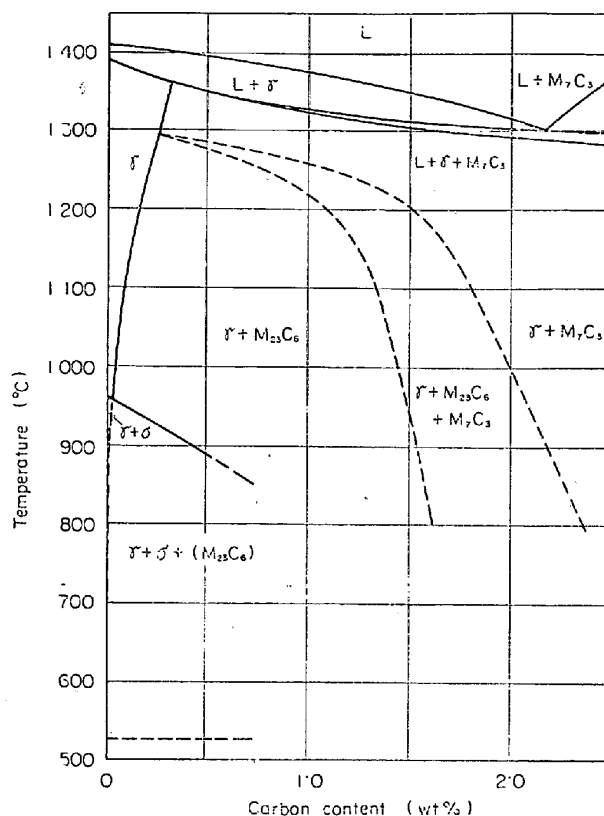


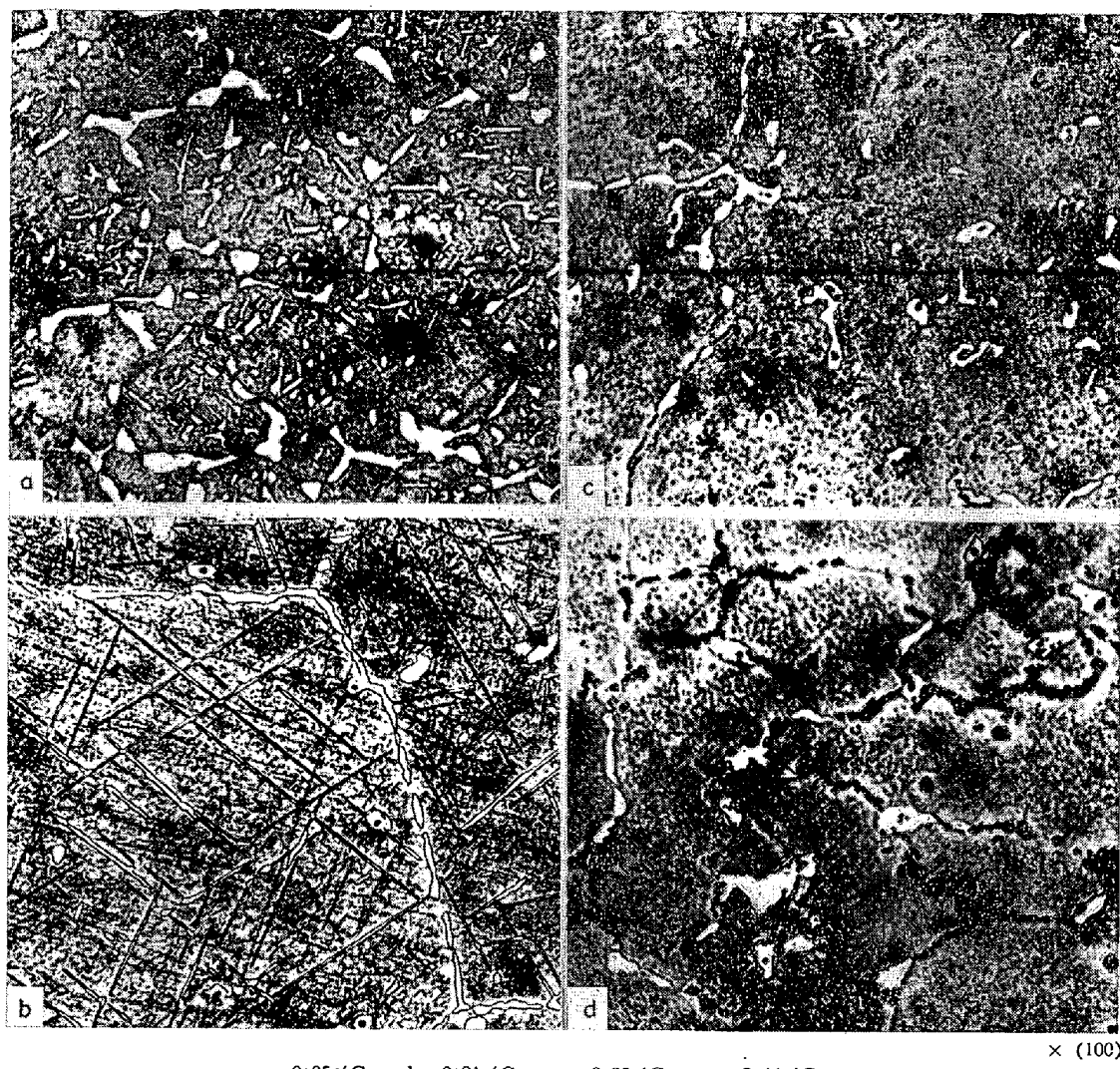
Fig. 15. Structure diagram of 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys.

Fig. 12 はシグマ相の析出の時間的变化の1例を示す。析出には、長時間を必要とし、32 000 hr 加熱しても、析出量はまだ飽和しないが、析出の有無を決めるのには十分とみなし、加熱を打ち切った。

Fig. 13 はシグマ相の析出範囲を示す。析出温度の上限は、炭素含有量の増加にともない低下している。一方、析出温度の下限については、 600°C 以下の加熱時間が短かいためか、低炭素 ($0.005\% \text{ C}$) の場合に析出がみられただけであり、はつきりしない。しかし、Fig. 12 からわかるように、高炭素ほどシグマ相の析出に長時間を要し、また、Fe-Cr 合金²¹⁾では低温ほど、シグマ相の析出範囲が低クロム側に広がることから、より長時間加熱することにより、Fig. 13 の点線で示す高炭素範囲まで析出すると思われる。低炭素側 ($0.10\% \text{ C}$ 以下) の析出温度範囲は、TISINAI²²⁾らが得た冷間加工材の 3 000hr 加熱から求めた $520 \sim 960^\circ\text{C}$ の範囲とほぼ一致しているが、COX²³⁾らの温度範囲よりはやや低温側にある。

従来、炭素含有量が 0.4% 以上の 25%Cr-20%Ni-Fe 合金では、シグマ相が析出しないといわれていたが²³⁾、実際に析出が起こったことは注目に値する。

Fig. 14 は炭素含有量とシグマ相の析出量との関係を示す。析出量は、 $0.21\% \text{ C}$ 以下では、炭素含有量の増



a : 0.05% C b : 0.21% C c : 0.35% C d : 0.44% C

Photo. 3. Sigma phase precipitated in 25%Cr-20%Ni-Fe-C alloys heated at 770°C for 23 000hr.

加とともに減少するが、これは $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出によりオーステナイト相中の有効 Cr 量が少なくなるため、と考えてよい。さらに、高炭素側では一定、むしろやや増加の傾向がみえる。また、析出形態が低炭素側と高炭素側でちがう。Photo. 3 は、炭素含有量がちがう場合のシグマ相の組織を示す。低炭素の場合、シグマ相は粒界では球状、粒内では Widmanstätten 状である。高炭素側では、Photo. 3 の(c)および(d)に示すように、白色のシグマ相は粒界の炭化物の内部または周辺に析出している。明らかに炭化物からシグマ相が生成したとみてよい。そして、その際にはきだされたと思われる炭素による微細な炭化物がその周辺に析出している。オーステナイト相から直接シグマ相が析出したものではなく、 $M_{23}C_6$ 型炭化物からシグマ相へ変態したと考えられる¹⁵⁾¹⁶⁾²⁴⁾。

この変態説はいろいろの研究者によつて出されている。

以上、(1) 液相線、固相線、共晶開始線および共晶終了線、(2) 炭素のオーステナイト相への溶解度、(3) 炭化物、(4) シグマ相の結果をまとめて、断面組織図を作成し、Fig. 15 に示す。

4. 結 言

25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金の 2.4% までの炭素濃度と約 500°C 以上の組織との関係について検討した。この結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 炭素濃度の増加とともに液相線および固相線は著しく降下する。0.3% C 以上で共晶組織が現われ、約 2.1% C で共晶組織が 100% になる。

(2) オーステナイト相中の $M_{23}C_6$ 型炭化物の溶解度は次式で表わされる。

$$\log C = \frac{-6100}{T} + 3.40$$

ここに、 C はオーステナイト相への炭素の溶解度 (wt%)、 T は絶対温度 (°K) である。

25%Cr-20%Ni-Fe-C 合金よりも低濃度範囲の合金では、一般に次式のように表わしうるようである。

$$\log C = \frac{-6100}{T} + 4.21 - 0.0186(Cr + Ni)$$

ここに、Cr および Ni はそれぞれ合金中の含有量 (wt%) を示す。

(3) 炭化物は $M_{23}C_6$ 型および M_7C_3 型が存在する。 M_7C_3 型炭化物中の Ni 濃度が著しく低い。

(4) 32 000 hr の長時間加熱を行なった場合、シグマ相は、低炭素側はもちろん、0.4% 以上の高炭素範囲でもみられた。高炭素の場合、 $M_{23}C_6$ 型炭化物がシグマ相に変態したと考えている。

(5) 以上の結果を総合して、炭素濃度を横軸とした組織図を作成した。

終わりに本研究について御懇切に御指導して戴いた東北大学名誉教授今井勇之進先生ならびに東北大学教授増本健先生に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) H. S. AVERY and S. R. WELKS: Trans. Amer. Soc. Metals, 40(1948), p. 527
- 2) 土屋, 松本: 鉄と鋼, 50, (1964), p. 1995
- 3) G. J. COX and D. E. JORDAN: Materials Technology in Steam Reforming Process, ed. by C. EDELEANU, (1966), p. 121 [Pergamon Press]
- 4) C. MASSAGER: Mem. Sci. Rev. Met., 1(1967), p. 25
- 5) T. H. JACKSON: "ASTM Symposium on the Nature, Occurrence and Effect of Sigma Phase" (1950), No 110, p. 100
- 6) A. L. SCHAEFFLER: Metal Progr., 56(1949), p. 680
- 7) 鈴木, 長谷川, 渡辺: 日本金属学会誌, 32 (1963), p. 1171
- 8) 塚本: "耐熱ステンレス鋼の強度ならびに諸欠陥に関する研究" 学位論文 (1961), 東京大学
- 9) H. W. KIRKBY and J. I. MORLEY: JISI., 58 (1943), p. 295
- 10) H. TUMA, P. GROBNER and K. LOBL: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 727
- 11) M. DEIGHTON: JISI., 60(1970), p. 1012
- 12) V. K. BUNGARET, E. KUNZE and E. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 193
- 13) M. H. LEWIS: Acta Met., 13(1965), p. 159
- 14) 今井, 増本: 日本金属学会会報, 1(1962), p. 411
- 15) G. POMELY: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 310
- 16) 堀: 学振第 123 委員会研究報告, 8(1967), p. 529
- 17) H. TUMA: Kovové Materiály, 4(1966), p. 449
- 18) P. DUWEJ and S. R. BAEN: "ASTM Symposium on the Nature, Occurrence and Effect of Sigma Phase" (1950), No 110, p. 48
- 19) P. DUHAJ, J. IVAN and E. MAKOVICKY: JISI, 206(1968), p. 1245
- 20) L. K. SINGHAL: Acta Met., 16(1968), p. 1441
- 21) D. C. LUDWIGSON and H. S. LINK: ASTM, STP. No 369(1963)
- 22) G. H. TISINI: J. Metal, 8(1956), p. 600
- 23) G. J. COX and R. BLOWER: JISI, 208(1970), p. 769
- 24) R. E. LIEMER, K. W. ANDREWS and L. PRICE: ibid, 171(1952), p. 49