

25Cr-20Ni 耐熱鋳鋼における σ 相の同定*

音谷 登平**・形浦 安治***・佐藤 敬***

Identification of σ -Phase in 25Cr-20Ni Heat-Resistant Cast Steel

Tohei OTOTANI, Yasuzi KATAURA and Takashi SATO

Synopsis :

Some experiments were carried out by means of X-ray diffraction, electrolytic isolation and potentiostatic etching technique, in order to make clear the relation between precipitated carbides and σ -phase in 25Cr-20Ni heat-resistant cast steel.

The results obtained were summarized as follows:

(1) When electrolytic residues contain more than 5 wt% of σ -phase, it can be identified by X-ray diffraction method.

(2) For the electrolytic isolation of σ -phase, 45 wt% FeCl_3 aq. solution showed a favourable result as compared with 10 vol% $\text{HCl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution.

(3) Not only M_7C_3 is distinguishable from M_{23}C_6 carbide but also σ -phase from M_{23}C_6 by means of potentiostatic etching in 10 n-NaOH solution. At 200 mV vs. Hg-HgO reference electrode M_{23}C_6 carbide is etched more rapidly than M_7C_3 carbide or σ -phase, at 500 mV M_{23}C_6 and M_7C_3 carbides, or M_{23}C_6 and σ -phase are simultaneously etched, and at 600 mV, σ -phase etched most rapidly.

(4) From these investigations it was found that σ -phase may be possible to precipitate even in the prolonged heat treated cast steel containing 0.35% carbon.

(Received 1 Feb. 1968)

1. 緒 言

25Cr-20Ni 鋳鋼は 1100°C 程度までの耐熱性を有し、クリープ強度と延性が高いために最近では特に石油化学工業用の高温材料として多く用いられている。しかしこの種の耐熱鋼で問題とされている点は 900~950°C 以下で長時間使用した場合に溶接部の亀裂や脆化のあらわれることである。この脆化現象は炭化物脆性および σ 相脆性などが密接な関係をもっており、いずれもオーステナイト基地中に異相が析出することによつて引き起こされると考えられている。したがつて本系統の耐熱鋼の脆化機構を解明して材質の改善をはかるには、まずこれらの析出物の挙動を定量的に究明することが前提となろう。

本報告はこのような発想に基づく研究の一環として炭化物と共存する微量の σ 相の電解抽出条件ならびにそれらの相の同定方法を検討したものである。本研究の結果から、従来 σ 相の析出が認められないといわれていた比較的高炭素組成の合金においても長時間熱処理後にその存在しうることが確かめられた。

2. 実 験 試 料

本実験に用いた試料の化学組成を Table 1 に示す。試料 O および K D は電解鉄、電解ニッケル、電解クロム

などを原料として実験室的に溶製された純度の比較的高い 0.02% C 系の合金である。O および K D を除く他の試料は遠心鋳造法によつて工業的に製造されている 0.3~0.4% C 系のリフオーマチューブ材から採取されたものである。なお K D 試料のみは鋳造後さらに鍛圧加工を行なつてから所定の熱処理を施した。

これらの試料は熱処理条件を変えることによつて目的とする種々の組織をうることができた。Table 2 には各試料の熱処理条件ならびにそれらを 10vol% $\text{HCl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中で電解分離して得られた残渣につき X 線回折法を適用して同定した組織成分を示した。しかし後述するように、この電解液は本系合金の組織成分、なかんずく σ 相の電解抽出用の溶液としては必ずしも最適のものではない。

3. 粉末 X 線写真法による σ 相の検出限界

本系合金にあらわれうる析出相としては σ 相以外に M_{23}C_6 や M_7C_3 炭化物などが考えられる。この種の高炭素合金に電解分離法を適用しても、一般に陽極残渣中

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和43年2月1日受付

** 東北大学金属材料研究所 工博

*** 東北大学金属材料研究所

Table 1. Chemical composition of specimens.

Mark	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N
O	0.020	0.02	0.025	0.002	0.004	20.25	24.61	—	—
KD	0.022	0.13	0.025	0.002	0.004	22.41	23.81	—	—
NS	0.44	0.88	1.55	0.024	0.008	19.83	25.04	0.15	0.065
L	0.34	1.17	0.44	0.026	0.029	20.35	24.85	0.034	0.057
T	0.35	1.40	1.32	0.015	0.014	19.37	24.53	0.088	0.20
NK	0.45	1.18	1.67	0.015	0.013	20.27	25.32	0.077	0.065
K	0.40	0.82	1.07	0.018	0.007	21.70	23.96	0.36	0.051

Table 2. Heat treatment and extracted constituents of specimens.

Mark	Heat treatment	Constituents extracted*
O	As cast	—
KD	800°C, 1000hr	σ , δ -Fe**
NS	As cast	M_7C_3
L	870~900°C, 10000hr	$M_{23}C_6$
T	870~900°C, 3500hr	M_7C_3 , $M_{23}C_6$
NK	870~900°C, 3500hr	M_7C_3 , $M_{23}C_6$
K	870~900°C, 3500hr	M_7C_3 , $M_{23}C_6$

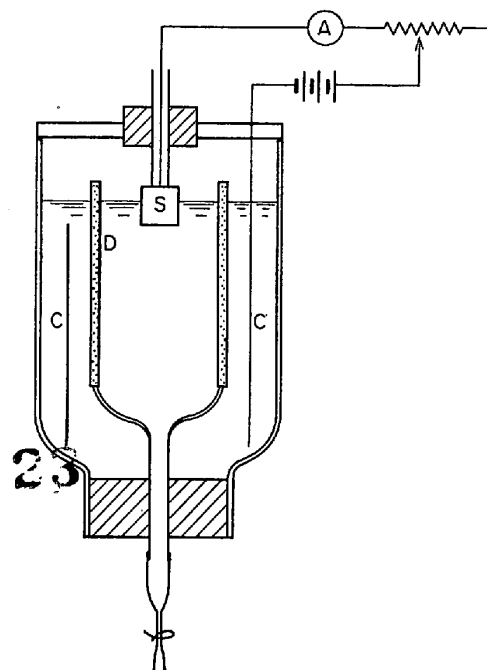
* Residues extracted electrolytically in 10 vol% HCl-C₂H₅OH soln. were identified by X-ray diffraction method.

** Detected magnetically.

に異相が混在することは避けられず、したがって注目している相のX線回折像の得がたい場合も多々ある。そこでまず残査中にいかなる程度の σ 相が含有されておれば粉末X線写真上にその回折線が観察されるかを確認する実験を行なった。

この目的のために、Fig. 1 に示すような電解分離槽を用いて 10 vol% HCl-C₂H₅OH 溶液中で炭化物のみを含有する試料 NK, K および σ 相を含む試料 KD を電解してそれぞれの相を抽出した。得られた各抽出物の配合割合を炭化物 95~30%, σ 相 5~70% の範囲内で種々変化して十分に混合した後 Debye-Scherrer 法によるX線写真を撮影した。X 線源としては CrK α 線を、フィルターには V₂O₅ を用いた。

この実験の結果、炭化物を主成分とする抽出物中に約 5 wt% 以上の σ 相が存在しておればこれの回折線が写真フィルム上で観測され、十分な確度で同定しうるこ



A : Ammeter
C : Cathode
D : Diaphragm
S : Specimen (anode)

Fig. 1. Schematic diagram of electrolytic cell.

が知られた。これを Photo. 1 に示す。

4. 電解抽出条件の検討

合金における析出物を定量的に調べる手段として種々の方法があるが、析出物の全量を完全に抽出できることはきわめて望ましいことである。周知のごとくオーステナイト系合金鋼中の析出物を電解法で抽出する試みはすでにしばしば報告されている。本実験においてはそれら

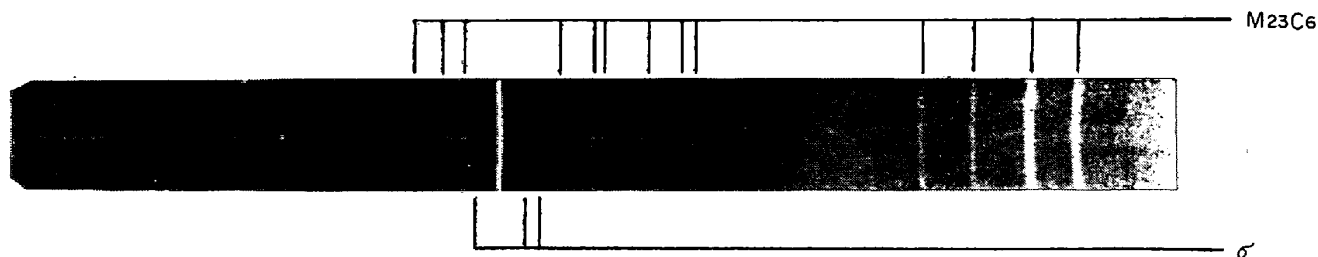


Photo. 1. X-ray diffraction pattern of residues containing 6 wt% σ -phase and 94% carbide. Cr-K α , Filter V₂O₅, Camera dia. 114.6 mm

Table 3. Conditions of electrolysis and results obtained.

Mark	Electrolyte	Current density (mA/cm ²)	Duration of electrolysis (hr)	Yield of residue ⁽¹⁾ (%)	Constituent extracted ⁽²⁾
K D	10 vol% HCl-C ₂ H ₅ OH	200	5	1.2	σ , δ -Fe ⁽³⁾
K D	45 wt% FeCl ₃ aq. soln.	50	20	1.9	σ , δ -Fe ⁽³⁾
L	10 vol% HCl-C ₂ H ₅ OH	50	20	5.2	M ₂₃ C ₆
L	45 wt% FeCl ₃ aq. soln.	50	20	6.7	M ₂₃ C ₆ , σ

(1) Yield of residue=wt of residue/wt of sample dissolved $\times 100$

(2) Identified by X-ray diffraction method.

(3) Detected by magnetic analysis.

のなかで σ 相の抽出に対して特に適するといわれている代表的な 2 種類の電解液を選出してそれらの特性を比較した。この場合にも Fig. 1 に示した電解分離装置を使用した。電解槽は開放型であつて、白金網を陰極に用い、試料陽極と陰極の間には素焼磁製管を入れて隔壁とした。

採用した電解液の種類、電解条件および残査の抽出結果を Table 3 に総括してみた。この表に記入されている残査収率とは電解終了後、液を汙過して 5% Na₂CO₃ 水溶液、蒸留水および C₂H₅OH の順序で十分洗条してデシケーターの中で恒量になるまで乾燥した残査を秤量して、これを試料の溶解減量で割等して得られた値である。おのおのの析出物の全量が完全に抽出・捕収されているという明確な保証はないが、この残査収率の値が若干高いことや、X線回折試験の結果から本実験に供した 2 種類の電解液のうちで FeCl₃ 電解液²⁾が特に σ 相の抽出に適していることは明らかである。

10 vol% HCl-C₂H₅OH 電解液は BROWN, CLARK および PARKER¹⁾ によつて σ 相および炭化物の抽出に非常に適すると主張されて以来、最近にいたつてもなおしばしば使用されている³⁾。しかしこの液が σ 相の一部を溶解侵食する傾向を有することはかなり以前から注目されており²⁾⁴⁾、本実験の結果もこの事実を裏書きしているものと考えられた。

特に試料 L は C を 0.34% 含有している合金鋼であつて、従来この水準の C を含有するものでは σ 相は析出しがたいといわれていたが⁵⁾⁶⁾、本実験によつて σ 相の存在を確認することができた。これはさらに次章で述べるように定電位電解エッチングによつても確かめることができた。

5. 定電位電解エッチングによる σ 相および炭化物の識別

3 で述べたごとく、電解抽出した析出物の X 線回折法による σ 相の検出限界は 5% 程度であつて、それ以下の含有量では本法による同定は困難である。したがつて微量の析出物を検出したり、析出の状態を調べる目的には顕微鏡による判定が必須となる。

炭化物と共存する σ 相の識別に関しては最近でもなお新しい化学エッチング剤または加熱エッチング法が開発されている⁷⁾⁸⁾。しかしこれらの方法は条件の選定に相当の経験が必要とする難点がある。電解エッチング、なかんずくポテンショスタットを用いる定電位電解エッチング法によれば、試料の被酸化条件を容易にかつ確実に規制することが可能であるから他の諸法に比してはるかに再現性のよい結果が得られるものと期待される。

本法を適用して M₂₃C₆、M₇C₃ 炭化物や σ 相の示差エッチングを行なうためにはその前段階としてそれぞれの相の陽極分極特性を詳しく知ることが必要である。そこで Fig. 2 に示す定電位電解エッチング装置⁹⁾を用いて Table 2 に示した各試料の陽極分極特性を測定した。 σ 相のエッチングには酸性溶液よりもアルカリ性溶液が適することが知られているので、本実験においては電解液として 10n-NaOH 水溶液¹⁰⁾を使用した。

まず 50 mV/min の速度で電位を連続的に印加した場合に得られた分極曲線を Fig. 3 に示した。図にみられるごとくいずれの場合も曲線は複雑な過程をたどり、各相の挙動を明確に把握することは困難である。そのためつぎにおのおのの電位に設定してから 20 min の電流値を記録して定常電流密度-電位曲線を求め、この結果を Fig. 4 に示した。本図から低電位側では M₂₃C₆ 炭化物を含む試料 (L) の反応性が最大で、M₇C₃ 炭化物のみを含む試料 (N S) がこれに次ぐが、これらは 450~500 mV で σ 相のみを含む試料 (K D) の分極曲線の下位になることが知られる。これらの曲線がそれぞれの試料に含まれている組織成分の反応性を代表しているこ

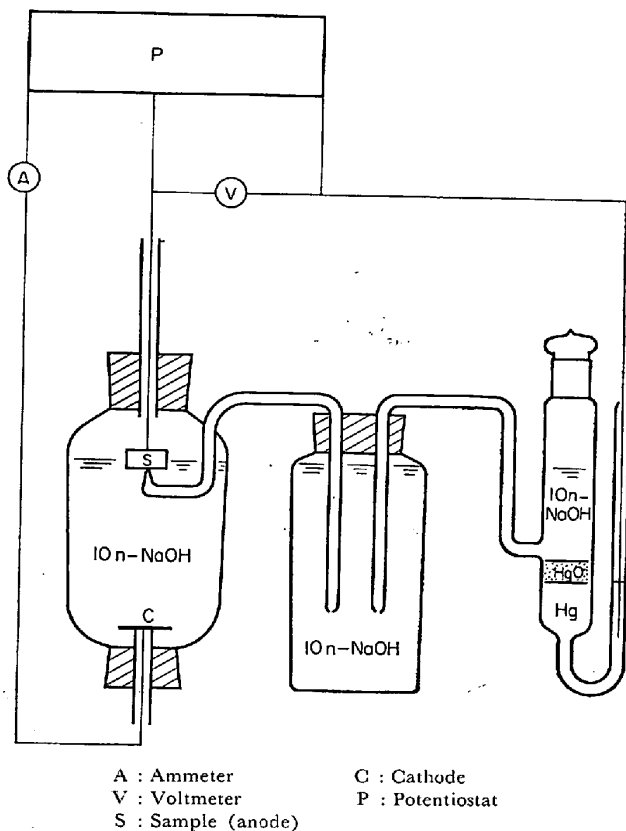


Fig. 2. Schematic diagram of the apparatus for potentiostatic etching.

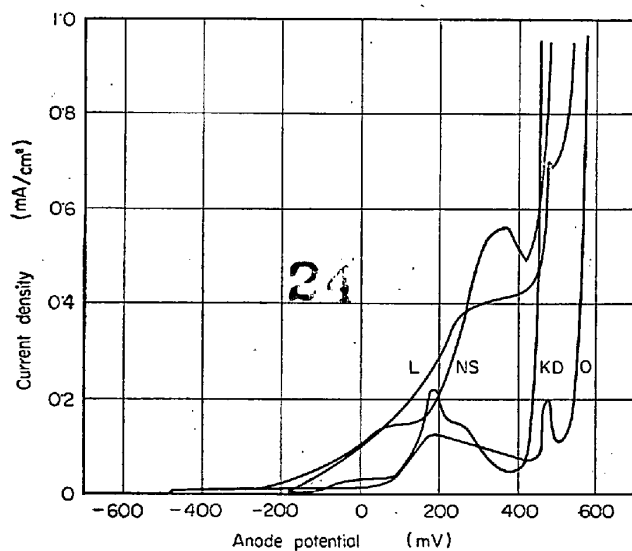


Fig. 3. Anodic polarization curves in 10 n-NaOH solution.

とは後述の Fig. 6 から十分推測できることである。

Fig. 4 で知られたこのような傾向をさらに明らかにするために各電位値において試料を電解して、適当なエッチング組織が現出されるまでの時間を測定してエッチング時間-陽極電位の関係を求めてみた。この結果を Fig. 5 に示す。このエッチング時間の逆数をもつてエッチ

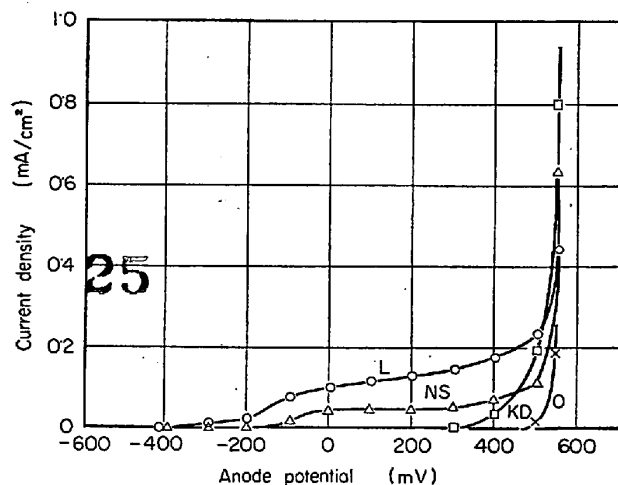


Fig. 4. Stationary anodic polarization curves in 10 n-NaOH solution.

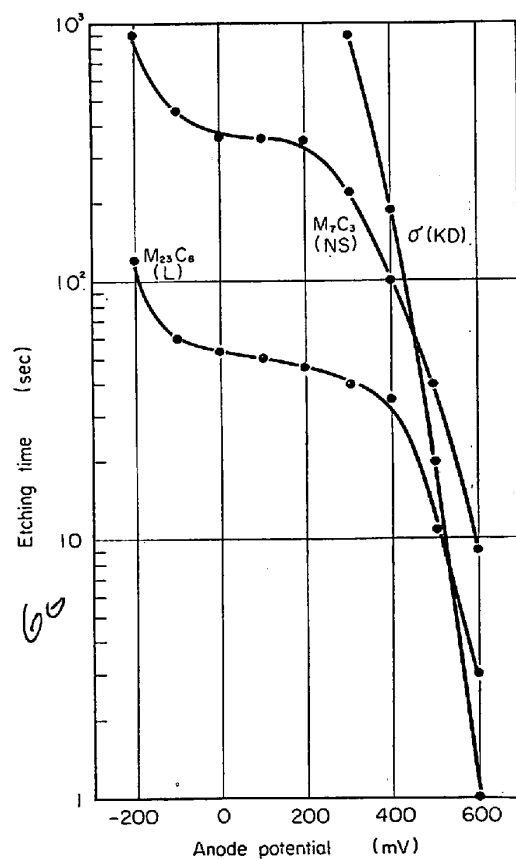


Fig. 5. Etching time-anode potential curves in 10 n-NaOH solution.

グ速度を表わせば、Fig. 6 に示す曲線が得られ、これは前述した定常電流密度-電位曲線 (Fig. 4) と全く同じ傾向の過程を経ることがわかる。すなわち約 +400mV 以下では $M_{23}C_6$ 炭化物がもつとも速やかにエッチングされ、 M_7C_3 炭化物がこれに次ぐが、約 500mV 以上では σ 相の腐食時間が最も短くなる。

Fig. 5 または Fig. 6 の結果から炭化物 $M_{23}C_6$, M_7C_3

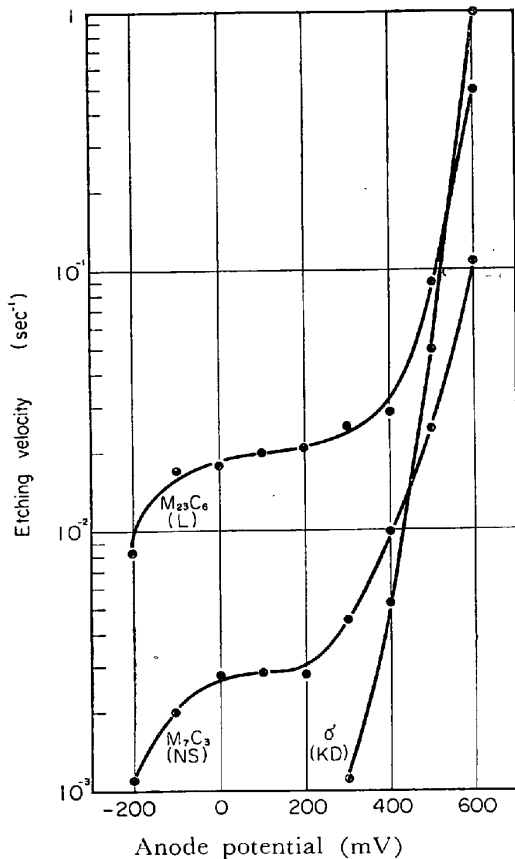
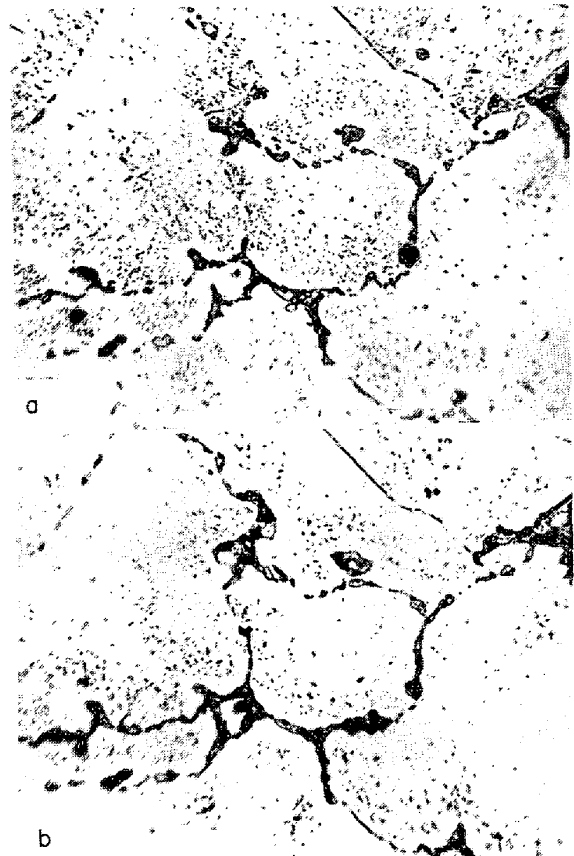


Fig. 6. Etching velocity-anode potential curves in 10 n-NaOH solution.

と σ 相の示差エッチングの条件がただちに求められることになるが、この条件を実際に適用して得られた顕微鏡組織の例を次に示してみる。

Photo. 2 は電解残査の X 線回折試験の結果から $M_{23}C_6$ 炭化物と M_7C_3 炭化物の両者が共存していることが明らかにされた試料 T の顕微鏡組織を示したものである。Photo. 2 (a) は 200 mV で 50 sec 電解することによって現出された組織であつて、この場合には $M_{23}C_6$ 炭化物のみがエッチングされている。この試料を再研磨後、500 mV で 35 sec 電解すると $M_{23}C_6$ 炭化物と M_7C_3 炭化物が同時に現出される。これを Photo. 2 (b) に示す。

また前述したごとく試料 L は 45 wt% FeCl₃ 水溶液中で電解分離した結果 $M_{23}C_6$ 炭化物と σ 相とが検出されたものである。この試料中に含まれている微量の σ 相が定電位電解エッチングによつても識別されることを Photo. 3 で示す。まず 200 mV で 50 sec 電解すると $M_{23}C_6$ 炭化物のみが現出される (Photo. 3 (a))。これを再研磨して 500 mV で 30 sec 電解すると $M_{23}C_6$ 炭化物と σ 相とが同時に現出される (Photo. 3 (b))。さらに研磨した後に 600 mV で 1 sec 電解すると Photo. 3 (c) に示すごとく σ 相のみが優先的にエッチングされ



×675 (9/10)

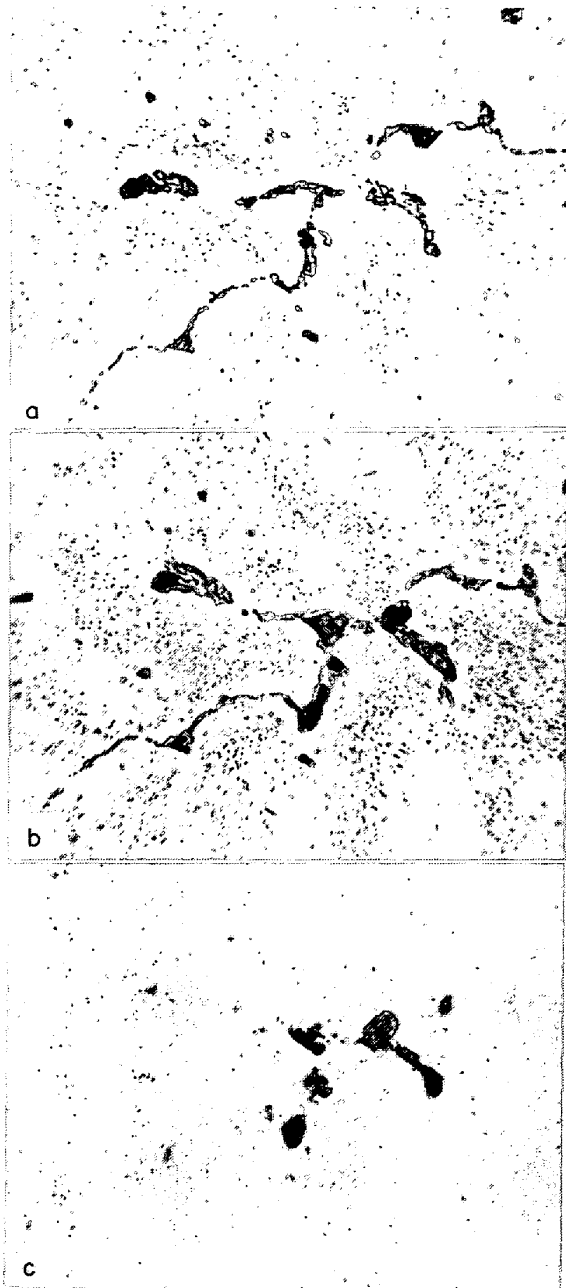
(a) at 200 mV 50sec, only $M_{23}C_6$ etched.

(b) at 500 mV 35sec, both $M_{23}C_6$ and M_7C_3 etched.

Photo. 2. Microstructures of specimen T revealed by potentiostatic etching.

る。これらの組織写真から σ 相はオーステナイト粒界の炭化物に接したり、またこれに囲まれて生成していることが観察される。

従来定電位電解法による $M_{23}C_6$ 炭化物と M_7C_3 炭化物の識別¹¹⁾、または炭化物と σ 相の識別^{12)~16)} はしばしば試みられてきた。これらの研究によれば現出すべき相に対応して電解液の組成を変更するか、OH 濃度の低い液を使用することによつてはじめて各相の示差エッチングが可能である。電解液の組成を変更することはエッチング操作を煩雑にするために望ましいことではない。他方濃厚な NaOH 中での電解によつてオーステナイトと σ 相およびフェライトが容易に識別できるという利点がある¹³⁾。本実験ではこのような観点から濃厚な NaOH 電解液 (10 規定) 中における各相のエッチング特性を詳細に調べてみたものである。この結果に基づけば、以上に示した組織写真の例からも明らかなように同一組成の電解液中で単に試料の陽極電位と電解時間 (厳密な意味では電気量) を調節することによつて全く容易にそれぞれの相の組織的識別ができることが明らかにされた。



×675 (9/10)

- (a) at 200mV 50sec, only $M_{23}C_6$ etched.
 (b) at 500mV 30sec, both $M_{23}C_6$ and σ phase etched.
 (c) at 600mV 1sec, only σ phase etched.

Photo. 3. Microstructures of specimen L revealed by potentiostatic etching.

6. 総 括

本実験結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 炭化物を主体とする電解残渣中に約 5 wt% 以上の σ 相が含有されている場合には X 線回折法によつて σ 相を同定することが可能である。

(2) 本系合金に生成している σ 相の抽出には電解液

として 10 vol% $HCl-C_2H_5OH$ 溶液よりも 45 wt% $FeCl_3$ 水溶液のほうが適切であつた。

(3) 10n-NaOH 水溶液を使用し、陽極電位と電解時間を制御することによつて $M_{23}C_6$ 炭化物と M_7C_3 炭化物の識別、および $M_{23}C_6$ 炭化物と σ 相との識別が容易にかつ確実に行なわれる。

(4) 従来析出が認められていないような比較的 C 含有量の高い耐熱鋳鋼においても σ 相の存在しうることが確かめられた。

本研究に用いた試料 K D は愛媛大学教授熊田健三郎博士から頂戴したものである。記して深甚の謝意を表す。また試料の一部を提供され、研究費を援助された東京ガス株式会社に深く感謝する。

文 献

- 1) J. F. BROWN, W. D. CLARK, A. PARKER: Metallurgia, 56 (1957), 5, p. 215
- 2) R. E. LISMER, L. PRYCE, K. W. ANDREWS: J. Iron Steel Inst., 171 (1952) 1, p. 49
- 3) たとえば土屋, 松本, 井上: 鉄と鋼, 52 (1966) 8, p. 1202
堀, 斎藤, 西山: 鋳物, 39 (1967) 11, p. 875
- 4) K. W. ANDREWS, H. HUGHES: Iron Steel (U. K.), 31 (1958) 2, p. 43
- 5) G. J. COX, D. E. JORDAN: ICI Symposium, held October 1964 at Billingham; W. HERDA: Stahl u. Eisen, 86 (1966) 16, p. 1042
- 6) C. MESSEGER, R. HUBERT, J. THUILLIER, L. BACKER: Rev. Metall., 64 (1967) 1, p. 25
- 7) J. WALLNER: Berg-Hütt. Monath., 109 (1964) 3, p. 107
- 8) O. FELGEL-FARNHOLZ, H. SIDAN: Berg-Hütt. Monath., 109 (1964) 3, p. 101
- 9) 佐藤, 音谷: 鋳物, 40 (1968) 2, p. 77
- 10) J. J. GILMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 566
- 11) F. K. NAUMANN, G. LANGENSCHIED: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967) 6, p. 463
- 12) W. SCHAARWÄCHTER, H. LÜDERING, F. K. NAUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) 6, p. 385
- 13) F. K. NAUMANN: Arch. Eisenhüttenw. 34(1963) 3, p. 187
- 14) J. RÖSCHENBLECK, E. K. BUSS: Werkstoffe Korrosion, 14 (1963) 3, 261
- 15) J. LEFEVRE, R. CASTRO: Métaux Corrosion Industrie, 41 (1966) 495, p. 391
- 16) 今井, 増本, 渡部: 日本金属学会誌, 31 (1967) 6, p. 776