

耐熱鋼の研究 (I)

(Timken 16-25-6 の高温時効に及ぼす成分, 温度, 時間並びに冷却残留歪の影響)

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

浅野 榮一郎*

STUDY ON HEAT-RESISTING STEEL (I)

Eiichiro Asano

Synopsis: The age-hardening phenomena of Timken 16-25-6, the heat-resisting alloy for gas turbine material, was studied by determination of hardness and microstructure. There were three different per centage components in the specimens. The contents of carbon were of two kinds, 0.20% and 0.06%. The content of molybdenum were of three kinds, 6%, 3%, and none. Ni, Cr Si and Fe (balance) were kept unchanged.

The materials were melted by high-frequency furnace and then hot forged to bar. The solution-treatment were done at 1150°C, for 1 hour. Then the materials were aged at high temperature, (700, 800, and 900°C) from 15 minutes to 50 hours. 6% Mo specimens, which were either of 0.2%C or 0.06%C, had two peaks of hardness, and the latter was harder after 50 hour aging, especially at 800°C.

It seemed that first peak of hardness mainly depended on some carbon condition, and the second peak of hardness mainly depended on some molybdenum condition. 3% Mo specimens were not as hard even after 50 hours aging, as compared with the 6% Mo specimens. When the specimens were aged, precipitation in microstructure was observed simultaneously. The specimens containing no Mo were not aged ever at high temperature, either in hardness or microstructure.

I. 緒言

最近我が國でも諸般の事情によつて, ガスタービンを製造する必要に迫られて來ている。翻つて本邦の過去に於けるガスタービン材料の研究を観ると, 昭和 15 年頃より航空機過給器用排氣タービン材料が研究され始め, 次第に主原動機用ガスタービン材料の研究に進んで來たが實用化が行われない内に終戦となつた。一方, 米國に於いては第二次大戦中に於いて, めざましい發展を遂げ市販化された材料の種類だけでも 84 種以上に上つている^{2,3)}。此等は鍛造用合金, 鑄造用合金, 焼結材料等廣範圍にわたつているが, 使用されている材料は, Fe, Ni, Cr, Co, Mo, W, Ti, Nb 等で我が國に於いて入手難又は不可能なるものも少なくない。しかしながら, その特性の優秀さには注目すべきものがある。

従つて, タービン材料の製造技術に於いては, 此等の優秀な耐熱材料の特性を知り次いで我が國情に適した材料の研究, 製造に當るのが適切な方法であると思われ

る。以上の事情の考慮により, 著者は諸種の耐熱合金中より Fe-Ni-Cr を主成分としたオーステナイト系合金として Timken 16-25-6 を選びその第 1 報として高温時効について實驗した。

本報では, 固溶化處理後の試料を高温時効させ, 硬度及び組織の觀察によつて合金中の成分, 殊に C, Mo 及び温度, 時間が時効現象に及ぼす影響を調べ, 併せて試料中の残留歪力が析出に及ぼす影響についても考察した。

なお Timken 16-25-6 の成分は, 文献^{2,3)}により多少異なるが, 大體 C 0.08~0.15, Si 0.69~0.84, Mn 1.14~1.35, Ni 25, Mo 6.25, N 0~0.16% である。

II. 試料及實驗方法

試料は, 高周波電氣爐にて各 6kg づつ熔解し, これを熱間にて 10mm 角棒迄鍛造した。尙, 上述の如き

* 東都製鋼株式會社技術部

高合金鋼なので鍛造は可成困難である。試料の分析成分は第1表に示す。筆者の試料には窒素は特に加えていない。

第1表 試料分析成分

成分 記號	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
#B0	0.21	0.729	1.25	24.8	15.27	5.18	殘
#B1	0.06	0.71	1.30	26.52	15.17	6.53	〃
#B2	0.08	0.67	0.74	23.57	18.06	2.88	〃
#B3	0.08	0.67	0.76	23.18	17.88	0	〃

鍛造試料は加熱中の諸種の障害を防ぐため 10^{-1} Hg 程度の低度の真空中にて各 1150°C, 1hr 加熱して固溶体化処理を行いこれを水中冷却及び大氣中に放冷して時効用試片とした。高温時効は、特記せざる限り、何れも所定温度に所定時間、連続的に加熱後、水中に冷して、ピッカース硬度を測定したもので各測定點毎に各1ヶの新しい試料を使用した。

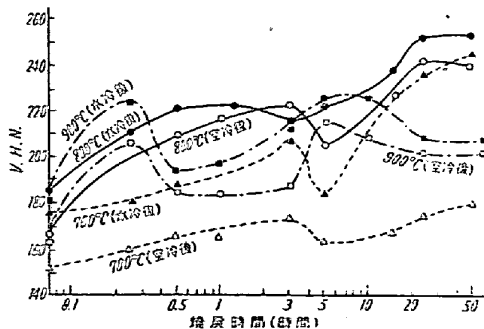
III. 實驗結果及考察

高温に加熱して時効硬化を行わせると一般的な傾向としては、最初の硬化後、一度軟化或いは硬化の中断が起り後になつて再び硬度が上る。800°C, 900°C では初めの數分間の内に硬化が認められ、これは50時間迄続く。又 700°C 焼戻では硬化はずつとおくれるが、その傾向は同様である。

(1) 高温時効と温度及時間の關係

a) 試料 B0 について (第1圖)

先づ 700°C 焼戻では 50hr 後もまだ硬化の傾向を残している。これに對し 800°C では 20hr で析出硬度は一應最高に達し 50hr 後迄も安定であり、且その硬度も 900°C の時の最高のもよりも高い。900°C のものが、最初の析出が最も早く 800°C, 700°C がこれに續いている。これ等は一度軟化し後再び硬化しているが 900°C



第1圖 試料 B0

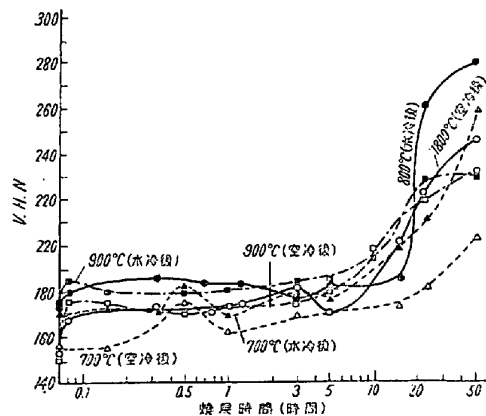
では 5~10hr で二度目の硬化の最大に達し以後軟化を示している。これを組織からみると、先づ第一の硬化とそれに續く軟化との間には析出過程のゆつくりとした進行という以外に組織の差異は著しくは認められない。又細織と硬度の關係をみると粒内一面に析出物が現われている間は軟化を示さぬがこの中に塊状の化合物が現われ始めると硬度も下り出す。700°C では組織の點からも析出が餘り進行していないことがわかる。(寫眞1)

(b) 試料 B1 について (第2圖)

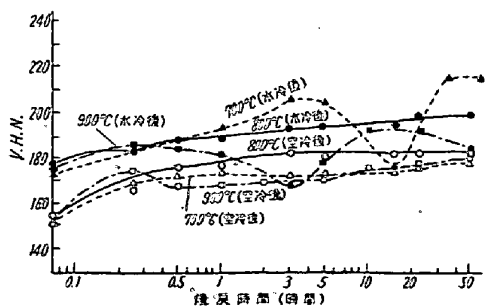
加熱初期の析出硬化は900°C焼戻のものが最大で、800°C, 700°C がこれに續くが、それより 10 時間頃迄は何れも大差ない。第二段階の硬化では、50hr 迄では 800°C 焼戻のものが最大である。又最大の硬度を示す水冷後 800°C にて 22hr 時効させたものゝ組織を見ると、粒内に一面の析出物が認められ、これは 50hr 後も安定である。(寫眞2) 一方、それより下の硬度で安定となる 900°C のものでは 50hr で粒内一面の析出に加えて多少の塊状の斑點が認められ、これは腐蝕が進行したピットと思われる。(寫眞3) 時効硬化途上にあると思われる 700°C 焼戻のものゝ組織では、粒内の析出量は未だ少く今後の析出が想像される。

(c) 試料 B2 について (第3圖)

Mo 3% のものについても大體最初の數時間の内は



第2圖 試料 B1



第3圖 試料 B2

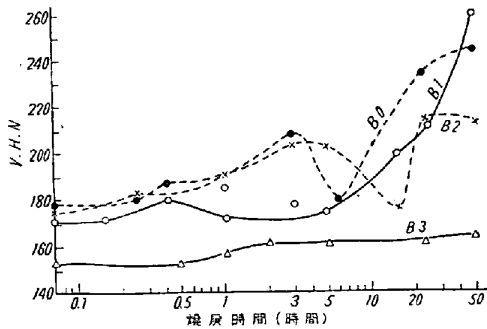
(b) の場合と類似している。詳細は (2) (b) に述べるが、その後の硬度の上昇は大して著しくなく #B1 の如き粒内一面の析出という様な組織が認められた場合は少ない。

(d) 試料 B3 について

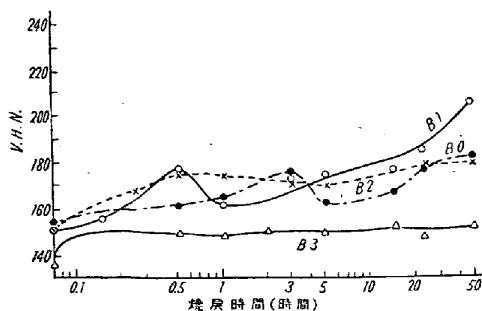
高温時効硬化は殆ど見受けられない。又組織にも前記の如き析出物が認められない。

(2) 高温時効に及ぼす成分元素 (C 及 Mo) の影響
(a) Mo の影響

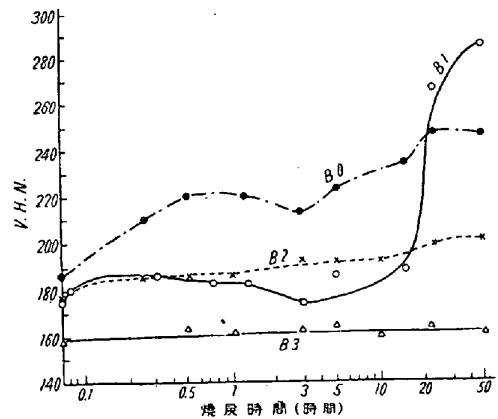
Timken 中の Mo 量が析出硬化に及ぼす影響を調べた。Mo 6%, 3% 及び Mo を加えないもの、3種について析出硬度を比較したものを第 4~9 圖に示す。Mo を加えないものは殆ど硬化していない。Mo 6% 及 3% のものについては最初の数時間中には大差が無かつた。Mo 6% のものは数時間後に再硬化によつて硬度が可成昇るが 3% Mo のものは再硬化しても其の量は微量で、900°C では逆に軟化の傾向さえ見られる。ただ 3% Mo のものの中には前述の如き、第一段の硬化と、それに続く軟化及び再硬化の傾向が餘り認められないものがある。これを顕微鏡組織からみると最初の間は兩者の間に大した差異は認められないが長時間後には Mo 6% の方は再硬化して粒内一面に析出物が認められる様になるが、Mo 3% の方はこの時間に化合物の塊状のものが認められ、且硬度も上昇していない。又 700°C では反應速度がおそく時効が完了しない爲か兩者の間に特記すべき差



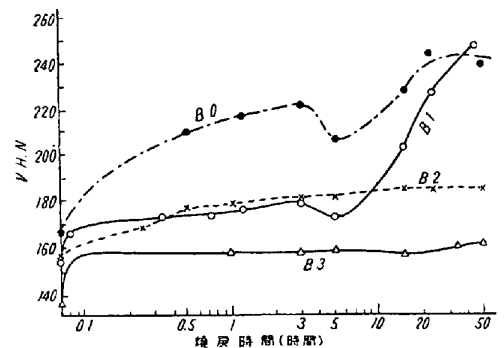
第4圖 700°C 時効 (水冷後)



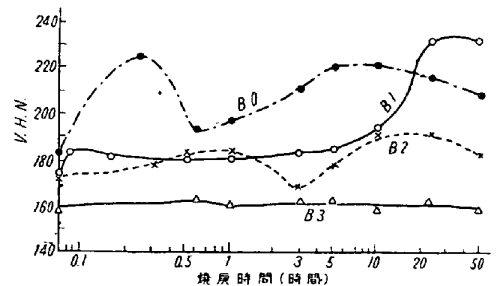
第5圖 700°C 時効 (空冷後)



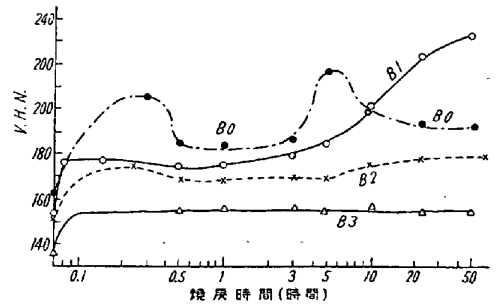
第6圖 800°C 時効 (水冷後)



第7圖 800°C 時効 (空冷後)



第8圖 900°C 時効 (水冷後)

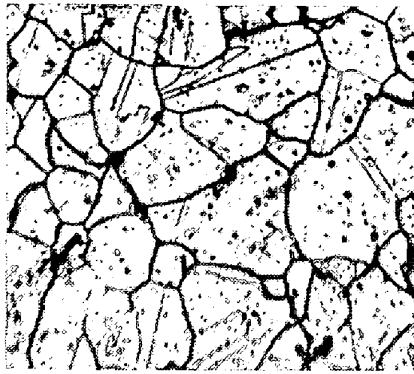


第9圖 900°C 時効 (空冷後)

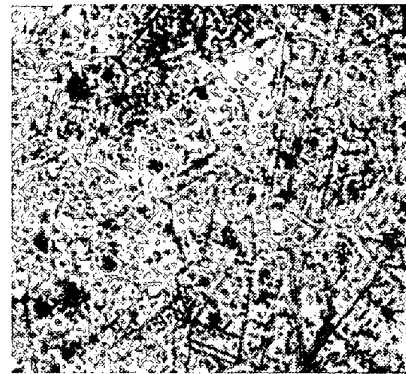
は認められない。

(b) 炭素の影響

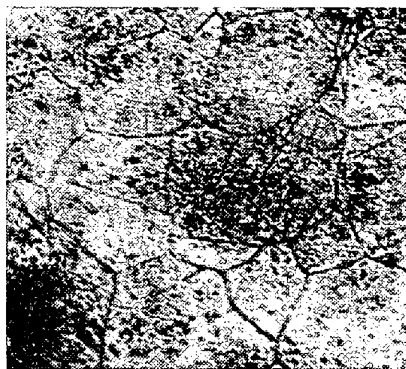
含有C量による高温時効の差異は硬度及び組織の検鏡



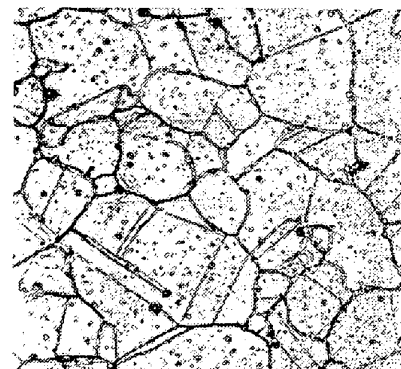
寫眞1 試料 # B0
水冷後 700°C×50hr
(× 200)2/3縮寫



寫眞3 試料 # B1
空冷後 900°C×50hr
(× 400)2/3縮寫



寫眞2 試料 # B1
水冷後 800°C×22hr
(× 400)2/3縮寫



寫眞4 試料 # B2
水冷後 800°C×30min
(× 400)2/3縮寫

に於いて著しく認められる。固溶体化処理後、水中冷却及空中冷却したものを数分より 50hr 迄の間にわたつて 700°C, 800°C, 900°C に焼戻した硬度の結果は第 4~9 圖に示す通りである。C 量 0.2% 及 0.08% の共通の傾向としては、先づ短時間で第 1 回目の析出硬化が起り次に軟化する。次に二度目の硬化が始まりその硬度は第 1 回目の硬化の時の値より高い。含有 C 量の高いものの方が硬化が早く始まり組織を見ても C 量の多い方が多少析出物が多い。しかし、二度目の硬化の頃より低 C 量の方の試料の硬化が著しく、高 C 量の方の硬度を越えて高硬度を示し、900°C, 50hr 頃で安定している。これに對し高 C 量の方は、900°C, 5hr を過ぎると軟化の兆向を示し 50hr 後では可成これが著しい。これを組織上から見ると低 C 量の方は、例えば水冷後 900°C に 50hr 焼戻して硬度が安定となつたものは、粒内に一面の析出が認められ、時にはそれに集合せる化合物状のものが多少點在するが、高 C 量の方では 5hr 後に既にこれと類似せる化合物の集合状のものが認められ 50 時間後にはこれが更に成長している。又、焼戻 30 分後の組織を比較しても高 C 量の方が粒内析出物の多い事が認められた。ほぼ同じ現象が 800°C に於いても # B0 と # B1 の間に見

られるが、組織の現われ方には 900°C 焼戻の際と多少の相異がある。例えば最高の硬度を示した低 C 量 800°C 22hr~50hr 後の組織は、粒内一面に均一な微細析出物を示した。(寫眞 1) 一方、700°C 焼戻では 50hr 迄の加熱では析出硬化が完了したことは認められず、且組織上でも高 C 量と低 C 量との間に大した差異は認められない。これは反應がゆつくり進んだ爲であると思はれる。焼戻に於いては析出硬化を早く始めた高 C 量の方が軟化の時期の早いことは當然であるが又最高安定硬度も低 C の方が高いのである。硬度を機械的性質を表示する一つの量とすればガスタービン材としての本合金の實用性として低 C のものが良好で C 含有量は所定の成分を越えるべきではない。

(c) 考察

以上の結果より考察するに Timken 16-25-6 の析出現象は二つの段階より成り、その第一段の硬化は C 量により多く影響され、又第二段のものは Mo により多く影響されると考えられる。そして長時間高温にさらされる耐熱材にあつて重要なのは二段目の硬化であらう。この點から見ると析出硬度を高く保つためには C 量は 0.2% より 0.08% の方がすぐれ Mo 量は 3% より 6%

の方が良いと思われる。

(3) 析出に及ぼす残留歪力の影響

析出硬化の實驗に於いて試料中の歪力が析出を促進することを無視することは出来ない。そこで著者も今後の析出實驗の資料として定性的ではあるがこれを實驗し Timken 16-25-6 についても同様の現象があることを確認し繰返し加熱による測定値の是非を調べた。

(a) 析出硬化に及ぼす固溶體化處理後の冷却方法の影響

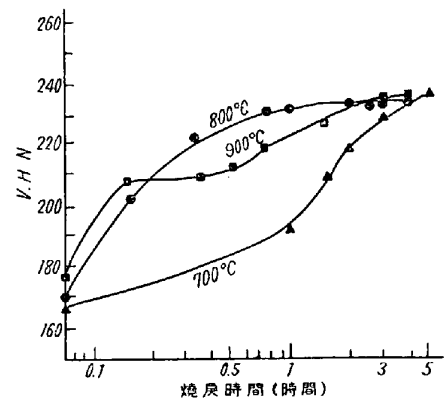
固溶體化處理を行つた試料を室温迄冷却する間ににがしかの歪力を残留させる事は當然である。著者は此の場合の歪力がその後の析出え如何に影響するかを調べる爲、固溶體化處理後、水中にて冷却したものと、大氣中にて冷却したものゝ2種をつくり、一緒に高温時効させて硬度及組織を調べた。硬度は第4~9圖にて兩者を比較してみられる通りである。さて、これを檢鏡すると固溶化處理後は大差がないが、高温時効させると水冷のものは空冷のものより、どの温度に於いても常に析出が早く進んでいる。同成分の試料にて同じ温度にて時効させた場合を比較すると、その析出の傾向は似ているが析出硬化は水冷の方が常に速い。第一段の析出硬化と夫に續く軟化の時間がずれた場合には此の逆もあり得るが、それも一つの析出の過程であり、水冷の方が析出の進捗が大であることには變はりがないようである。試料#B1の初期の高温時効に於いては、同じ水冷の試料では900°Cの方が800°Cの焼戻のものより硬度が高いが、空冷後900°Cで時効させたものは水冷後の800°Cのものより硬度が低い。これは時効の過程に於いては焼戻温度の100°Cの差よりも固溶化處理後の冷却法の差による歪力の方が析出硬度に大きく影響することもあり得ることを示しているもので析出の實驗に於いては固溶體化處理後の冷却法を一定に保たないとその後の硬化速度も不正確になり易いことを示すものである。50hrの焼戻で大體安定硬度となつた場合にも水冷の方が空冷したものより高い硬度で安定している場合が多いことも見逃せない。冷却法としての水冷と空冷が析出後に及ぼす影響は組織を見る事によつて一層明かとなる。水冷したものでは析出過程に於いて辻り線、ノイマン線、双晶等が多く認められる。(寫眞1,2,3,4)此等は急冷によつて生じたものか、或いは析出によつて出来たものかは明かでないが空冷したものでは、これが見られるのはかなり時効が進んだ後である。若しこれ等の辻りが水冷の爲におこつたものならば、そこに歪が残っている故にその個所で析出が速く進んで析出過程の最初の段階で粒界と共に辻り線

が明瞭に認められるものと解釋出来る。亦一方、析出による歪力で辻り線が現われたとみるならば、夫丈水冷した試料の方が空冷したものより析出が急速でそれによる歪力も大きく、従つて辻り線が多く認められるという様に説明出来よう。何れにせよ、これは水冷のものゝ方が空冷のものより残留歪力が多く、析出もそれによつて促進されることを示している。

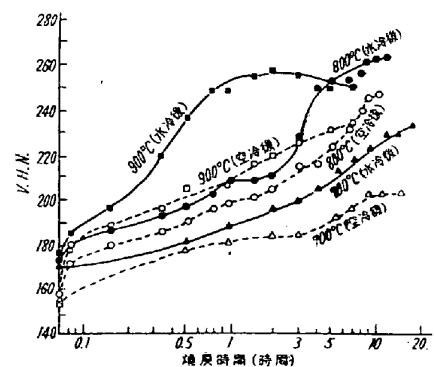
以上の如く定性的ではあるが固溶體化處理後の水冷と空冷の差による残留歪力の差はその後の時効に影響を及ぼすことが認められた。

(b) 高温時効中に冷却歪を加えた場合

今迄の析出硬化の實驗では、各所定時間に連續加熱後水冷して硬度を測つたものである。そこで次に一個の試料を用いて、一つの温度で加熱と冷却を絶返して測定を續けてゆき加熱時間はその總計を採つた場合とを比較した。即ち、其の測定點毎に水冷して硬度を測つた爲、其都度歪がかゝりそれが次の時効を促進させることが第10圖及び11圖に示されている。第1圖と第10圖及び第2圖と第11圖とを比較すると定性的ではあるが兩者の差異の傾向が明かに認められ歪力が析出を促進させることが認められる。組織上よりみても硬度に大體平行した變化が認められる。



第10圖 試料 B0 (水冷後)



第11圖 試料 B1

IV. 總括

1. ガスタービン用耐熱材料の研究として Fe-Ni-Cr オーステナイト系合金 Timken 16-25-6 合金を採り上げ、その性質の研究に着手した。先づ此の第 I 報ではその高温時効による析出現象を調べるために、試料を熔解鍛造後に固溶体化処理を行い 700°C, 800°C, 900°C にて数分より 50hr 迄高温時効させその硬度及組織を調べた。

2. C 量による影響は析出の始めの時期に現われ、C 0.2% の方が 0.06% のものより最初は硬度が高いが 50hr の加熱後には低 C の方が高硬度となる。Mo 量については 6% のものの方が硬度が高く 3% のものは大して硬化しない。又 Mo を添加せざるものでは析出硬化は殆ど認められない。

3. 一般に Timken 16-25-6 の時効硬化過程には硬度に二つの山があり、後者の方が硬度が高い。その第一段の山は主として C により多く影響され第二段の山は主として Mo によつて多く影響されるものと考えた。

4. 試料中の残留歪は析出を促進するものであることを確認した。即ち、固溶体化処理後の冷却方法は其の後の析出過程に影響し、又時効中に試料を冷却して硬度その他を測定し再び時効を続けさせることは連続的に加熱した場合よりも急速に析出硬化が行われることになる。

終りに臨み種々御指導を頂いた東大三島徳七教授、機械試験所三橋鐵太郎氏、東大三島助教授に厚く感謝し、且深い理解を示された当社幹部に御禮を申し上げる次第である。(昭和 26 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) 日本金屬學會：最近金屬の概観 (1949) 178
- 2) H. C. Cross & W. F. Simmons: Symposium on Materials for Gas Turbines (A.S.T.M.) (1946) 3
- 3) J. W. Freeman, E. E. Reynolds, & A. E. White: Symposium on Materials for Gas Turbines (A.S.T.M.) (1946) 52
- 4) R. H. Harrington: Age Hardening of Metals (A.S.M.) (1940) 314

高速度工具に関する研究 (XIII)

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

堀 田 秀 次*

STUDY ON THE HIGH SPEED TOOLS (XIII)

Hideji Hotta, Dr. Eng.

Synopsis:

Following the report, the influence of the heat-treatments on the torsional impact value of the 18-4-1 standard high speed steel were investigated.

Moreover, experiments were carried out concerning the influence of the principal elements of C, Cr, W, V on the torsional impact value, hardness numbers and duration time in cutting test of the 18-4-1 standard type.

I. 緒言

著者は既に高速度工具に関して各種の研究発表を行い^{1)~12)} 其の第 12 報¹²⁾として、高速度鋼の廢材利用の方法等に関して研究発表したのであるが本報告では之に引續き 18-4-1 標準型高速度鋼の熱処理と、各種主要元素が換り衝撃値に及ぼす影響等に関して試験を施行し、以て之が粘り強さ、所謂靱性を比較測定したので其の研究の経過に就て記述する。

II. 従來の研究

焼入焼戻の熱処理を施した高速度鋼の衝撃試験結果に関しては、従來可成りの文献^{13)~17)} があり Monypenny¹⁶⁾ も高速度鋼を特殊の用途に對して用うる爲特に靱性を必要とする場合には 1150°~1200°C の低温度で焼

* 熊本大學工學部 (岡野バルブ製造株式会社)
工學博士