

## 耐熱鋼の研究(Ⅱ)

Timken 16-25-6 耐熱鋼の結晶粒度及び高温時効に及ぼす固溶化処理の影響

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

淺野 榮一郎\*

## STUDY ON HEAT-RESISTING ALLOY (II)

Eiichiro Asano

## Synopsis:

In the first report, the age-hardening phenomena of Timken 16-25-6, the heat-resisting alloy for gas turbine material was studied. The solution-treatment was determined at 1150°C for 1 hour.

In this report, the influence of solution-treatment temperature (1100°C~1250°C) and time (30 minutes, 10hours) on hardness, grain-size, and high-temperature age-hardening phenomena was studied.

In general, the higher the solution-treatment temperature and the longer the heat-time was the lower became the degree of hardness, the larger the grain-size, and the more serious the distribution of mixed grain. After the age-hardening at 800°C for 50 hours, the result was nearly the same in every case, although there were differences in the condition of grain-size and mixed grain.

Hence, the temperature and time of solution-treatment should not be discussed from the view-point of hardness after aging, but from the view-point of the grain size and mixed grain conditions. In this report, the solution-treatment seemed effective at 1100°C and 1150°C for 30 minutes to 1 hour, or at 1200°C for 30 minutes approximately.

## I. 緒 言

前報に於いては、高温時効に及ぼす成分、温度、時間及び残留歪の影響を、硬度、顕微鏡組織によつて調べたものについて報告したが、その場合の固溶化処理は 1150°C で 1 hr とし、時効を 700°C, 800°C, 900°C の三種につき 50hr 迄行つた。試料は Timken 材の炭素の高目のものと、所定のもの、及び Mo が所定のものと同定の 1/2 たる 3% Mo のもの及び含まざるもの、四種であり、窒素は特に添加しなかつた。

本報では、此の實驗を更に進めて、固溶化処理の温度及び時間が、其の後の高温時効に及ぼす影響を硬度、顕微鏡組織及び結晶粒度の點より研究した。

## II. 試料及び其の製作

使用せる試料及び其の製作については(第1報)にて述べた通りであるので、こゝでは、その分析成分のみを示すに止める。

第 1 表

成分 記號	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
B 0	0.21	0.73	1.25	24.8	15.3	5.2	Remain
B 1	0.06	0.71	1.30	26.5	15.3	6.5	
B 2	0.08	0.67	0.74	23.6	18.0	2.9	
B 3	0.08	0.67	0.72	23.2	17.9	0	

## III. 實 験 方 法

固溶化処理は(第1報)と同じく、縦型エレマ爐で、 $10^{-1}$  程度の真空中にて加熱し、これを水中に落下させて冷却した。即ち、試料の種類と加熱時間との關係については、四種の試料 B0, B1, B2, B3 に付き、加熱温度は何れも 1150°C とし、これを 1, 3, 6, 10hr の四種について加熱した。又、加熱温度と時間との關係については Timken 16-25-6 材(試料 B1)について、1100°C

\* 東都製鋼 K. K. 技術部

1150°C, 1200°C にて 30min, 1hr, 3hr 及び 1250°C にて 1hr の加熱処理を行つた。

前報に於ける実験では、各焼戻時間毎に別個の試料を用いて、夫々各焼戻時間にて連続的な加熱を行つて眞の析出硬化速度を求め、一方、1 個の試料に於いて焼戻、水冷、測定を何度も繰返し行うという方法も採り、水冷による残留歪がその後の析出に及ぼす影響も調べた。これにより、1 個の試料を繰返し加熱したのでは、眞の析出速度は求められず、又その過程の微細な変化も窺めないが、その傾向は大體一致することが確かめられ、且、長時間後の析出飽和の硬度も同じことが判つた。

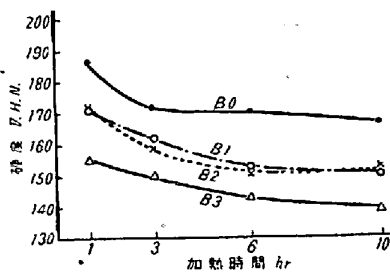
本報では、析出硬化の過程に於ける微細なる変化よりも長時間後の硬度の方が大切な目的なので、一つの固溶化処理状態について、夫々 1 個の試料を繰返し測定し、その時効時間の合計を以て、焼戻時間とした。しかし、何れの試料も、測定時間等の条件は同一であるから、比較の點では差支えないものと思う。前報の実験により、Mo によつて最も影響され、且、耐熱鋼として一層大切と思われる析出が、800°C 附近にて安定であることが判つたので、本報に於ける時効温度は總て 800°C とした。

#### IV. 実験結果及び考察

1. 1150°C に於ける固溶化処理が、各試料の結晶粒度及び高温時効に及ぼす影響

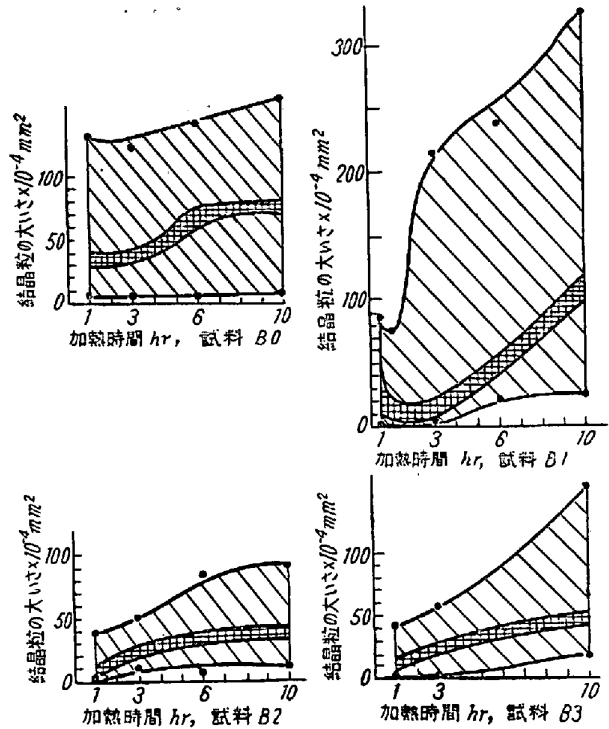
a) 固溶化処理直後の硬度及び組織

1150°C にて 1, 3, 6, 10hr の固溶化処理を行い、水中に冷却したものの硬度を第 1 圖に示す。これによると何れの試料も加熱時間の長いものの方が硬度が下つ



第 1 圖

ている。何れも 1hr と 10hr の間の低下量の差は V.H.N. (ヴィッカーズ硬度數) 約 20 前後であり、Mo を含んだ B0, B1, B2 では大部分の軟化は、6hr 迄の内に終われ、その後は 10hr 迄たいした軟化は認められない。又、初に硬かつた方の試料が軟化後もやはり相對的に硬いといえる。此等の試料を顯微鏡にて組織を検し、特に結晶粒の大きさに就いて調べた。其の關係を第 2 圖



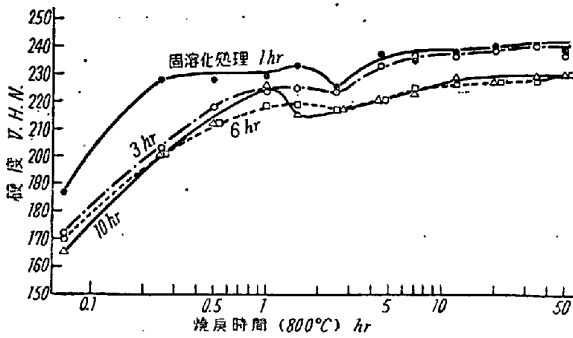
第 2 圖 加熱による結晶粒の大きさの變化

に示す。圖中、斜線の上側は最大の粒子、下側は最小のものを示し、中央の曲線部が、平均結晶粒の斷面積を示す。本試料は、大體に於いて混粒の多い材料の爲、以上のような表示法を行つた。又、結晶粒の大きさを、粒度番號で示すと、その差が餘り明かには表わせないで、斷面積によつて表わし、その差を強調するようにした。試料 B0 については、10hr 後も目立つた粒子の成長は示して居らず、又、その平均粒も同じ傾向である。軟化の曲線では 1hr から 3hr の間で一番軟化が著しいが、粒子の成長は多少おくれ、3hr から 6hr の間で起つている。試料 B1 では四種の試料中で最も著しく粒子成長を行つた。極大粒子は 1hr を過ぎて、10hr 迄に激しい成長を示し、混粒の大小の差は、四種の内で一番甚だしかつた。平均粒子面積も同様の傾向を示し、3hr 以後の成長が著しい。これを、軟化の状態と比べると、軟化は 1hr から 6hr 迄の間が一番多いから、やはり軟化におくれて、粒子の成長が行われていることが判る。試料 B2 では、混粒の大小の差は少く、粒子成長も少い。軟化は 1hr から 6hr 迄に主として進んで、粒子の成長は 1hr から 10hr 迄大體一樣に進んでいる。試料 B3 では 1hr の時の混粒は少なかつたにも拘わらず、10hr 後には可成混粒となり、軟化の曲線、粒子成長の曲線も共に時間と共に大體直線的に進んでいる。以上の如く、試料は何れも相當の混粒を示し、著者の表示法によれば、1hr から 10hr 迄の加熱で可成の粒子成長が表わされ

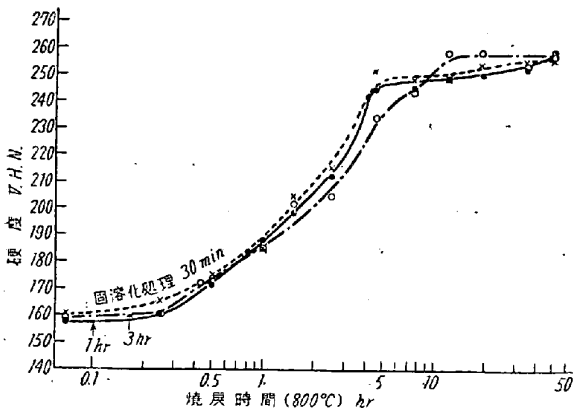
る。而して、硬度と粒子の大ききとの関係は、軟化が起り同時に或いは夫々多少おくれで粒子の成長が認められる。しかしながら、硬度の値と粒子の大ききについては、各試料間に定つた関係は認められず、例えば B3 では粒子が比較的細かいに拘らず、硬度は常に最も低く、これは試料の固有成分の爲と思われる。

b) 800°Cにて高温時効せる場合の硬度及び組織に及ぼす固溶化処理の影響

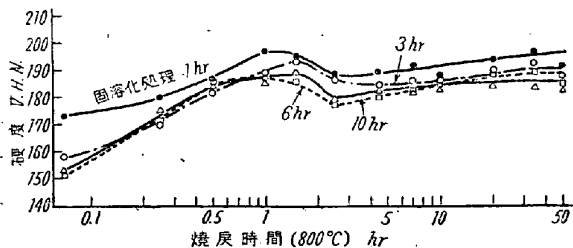
固溶化処理を行つた前記の試料を、夫々 800°C にて高温時効を行わせ、その硬度を測定し、必要に応じて顕微鏡組織を検した。50hr 迄の焼戻のものについて第 3~6 圖に示す。試料 B0 についてみると(第 3 圖)固溶化処理 1hr のものは、硬化が稍早く、他は大體同じ傾向であるが、時効の進むにつれてその差は縮つて来て 50hr 後には、各々飽和し、硬度の範囲は V. H. N. 10



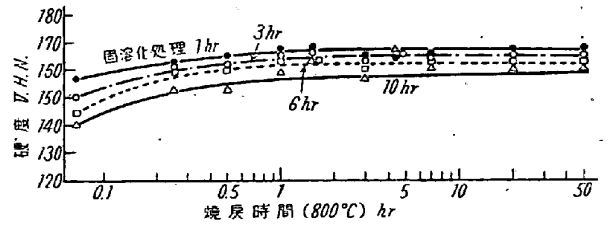
第 3 圖 試料 B 0



第 4 圖 試料 B 1



第 5 圖 試料 B 2

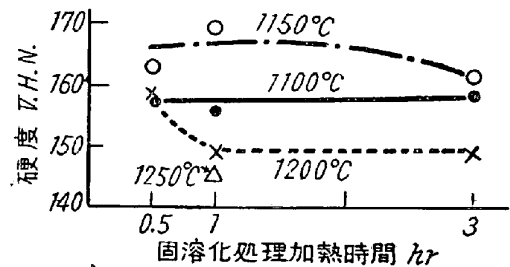


第 6 圖 試料 B 3

位以内となる。此の間で、硬度差の可成ある部分即ち、1hr 及び 4.5hr 時効の試料を検鏡してみたが、顕微鏡的には、初の粒度の差以外には、差異は殆ど認められなかつた。試料 B1 についてみれば(第 4 圖)1hr~10hr 迄の四種の固溶化処理共、大體同じに硬化してゆく。たゞ 3hr のものが、僅か硬化が早いように思えた。4.5hr 時効後に検鏡した結果では、析出量はほぼ同じだが、その時に稍硬度の高い 3hr 固溶化処理のものゝ析出物が一番微細で、1hr と 6hr とがこれに次ぎ、10hr のものが多少粗かつた。50hr 後にほぼ安定となつた時の此等の硬度差は約 V.H.N. 12 以内となつた。溶體化時間が變つても最終硬度が大差ない處からみて、この合金では非常に速かに溶體化は完了するらしいが、これ以上溶體化処理したものは皆よく時効する。然し餘り溶體化時間が悪いものは、粗粒となる爲、硬度が下り、時効は充分しても析出物は粗く、最高硬度はやゝ下る。試料 B2 については(第 5 圖)前報の報告と同じく析出硬化に著しい現象は認め難い。試料 B3 は(第 6 圖)前報の如く、析出硬化は認められない。

2. 固溶化処理温度及び時間が結晶粒度及び高温時効に及ぼす影響

Timken 材(試料 B1)について、固溶化処理温度を 1100°C, 1150°C, 1250°C と變え、加熱時間を 30min, 1hr, 3hr. と變えて結晶粒度及びその後の高温時効に及ぼす影響を調べた。

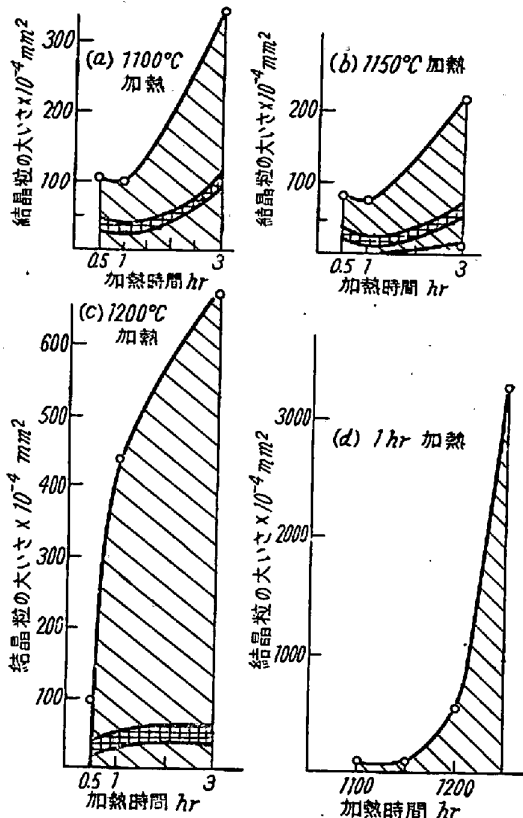


第 7 圖

a) 固溶化処理直後の結晶粒度及び硬度

固溶化処理後、水中で冷却したものゝ硬度を第 7 圖に示す。これによると、1100°C では加熱時間 30min から 3hr 迄は硬度差は認められぬが、1150°C では徐々

に軟くなっていた。1200°C では、加熱時間と共に軟化し、1250°C, 1hr では、一番低い硬度を示した。これを前述の方法によつて粒子を表わしてみた。即ち、表示法としては粒度番号を使わず、断面積を以つて行つて、粒子の大きさの差を擴大して表わした。(第8圖)これに

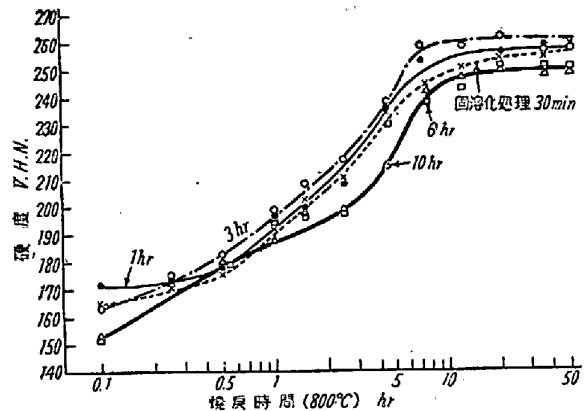


第8圖 加熱による結晶粒の大きさの變化

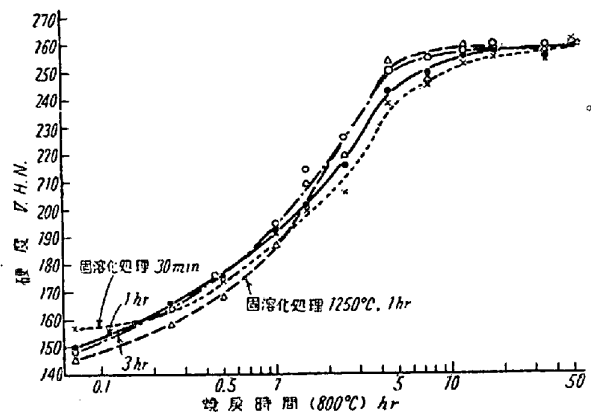
よると 1100°C 及び 1150°C にては、30min と 1hr では粒子の大きさに變化ないが、3hr では可成の成長が見られ、混粒の度も著しくなる。1200°C では初から成長を示す。1250°C で 1hr の加熱のものは著しい粒子成長を示し、混粒の度も最も激しいので、比較の爲、これを第8圖 (d) に示した。1150°C, 1hr で稍硬度が上り、粒子の方は多少小さくなつてゐること及び 1100°C の方が 1150°C の加熱より多少粗粒の結果が出てゐることについては、その理由を説明することは未だ出来なかつたので結果のみを示すに止めるが、著者は、今後再結晶の方面から此等の問題も併せて究明したいと考えてゐる。

b) 高温時効に及ぼす固溶化處理温度及び時間の影響  
前記の試料を 800°C にて 50hr 迄時効させて、硬度及び組織を調べた。この結果を第4及9, 10圖に示す。此等のデータによると固溶化處理の時間及温度の差異にかゝらず、その時効硬化過程に著しい差異は認められなかつた。即ち、何れも、初めは徐々に硬化を始め 5~10hr 頃で析出硬化は飽和に近付き、50hr 後には、硬度は V

H.N. 260 位となつてゐる。



第9圖 1100°C 固溶化處理



第10圖 1200°C 及び 1250°C 固溶化處理

### 3. 考察

以上の結果より考察するに、固溶化處理温度及び時間については、30min~10hr 迄の實驗では加熱温度の高い程又時間が長い程、一般に硬化し、且粒子成長及び混粒が激しい。而して、此の場合の軟化は検鏡による粒子成長に先立つか、或は同時に起つてゐる。此等を 800°C で焼戻したものは、初の析出過程では多少の差異が認められるが、やがて硬度が安定し、50hr 後には、此等の硬度差は V.H.N. 10 以下となる。即ち、本實驗の範圍では、固溶化處理を變えても析出硬化はほぼ同じに起り、これは初の加熱時間、温度による硬度差をカバーして、やがて同じ硬度に達せしめる。しかし、この場合にも初の固溶化處理による結晶粒の大きさの差は存在する。従つて、固溶化處理の温度、時間を論ずるには、高温時効後の硬度より、むしろ結晶粒子の大きさ及び混粒の状態に注目すべきである。即ち、高温時効後の硬度では、固溶化處理の温度及時間の影響が判からないのであつて、それは結晶粒度及び混粒の状態の變化として認められるから、結晶粒度、混粒の差によつて特性の相異が強く示されるような試験方法を採れば、固溶化處理が機械的性質

え及ぼす影響が判かると思われる。

固溶化処理が、本材料の種々の特性え及ぼす影響については未だ判らないが、著者の行った実験の範囲のみで考えて結晶粒度、混粒及び時効後の硬度の点からこれを見ると、1100°C 及 1150°C では 30min から 1hr迄、1200°C では 30min の加熱時間が適当と思われ、又析出物の微細なものは 1150°C で 3hr のものに認められた。しかし、これは 10mm 角の材料に於けるもので、実際に材料が大きくなれば、別に考慮されるべきである。

以上の結果は、當然再結晶という問題に関連を持つものであり、此の点につき今後更に究明する豫定である。

## V. 総 括

以上の実験を要約すれば次の通りである。

(1) Timken 材につき、C の高いもの及び所定量のもの、Mo 所定量のもの、Mo の半分のもの、及び Mo を添加せざりしもの(但し何れも特に窒素を添加せず)に付、1150°C にて 1hr より 10hr 迄加熱して固溶化処理

を行い、その影響を、処理直後の硬度、組織及び高温時効後の硬度の点より観察した。

(2) Timken 材に付き固溶化処理を行い、同様の影響をみた。この場合の固溶化処理温度は 1100°C~1250°C、時間は 30min~3hr 迄である。

(3) 一般に、加熱温度が高く時間が長い程、固溶化処理後の硬度は低く、且粒子は成長し、混粒の度合は著しい。しかし、これを 800°C にて高温時効させると、50hr 後には、何れも近似した硬度をもつようになる。

(4) 従つて、本実験の範囲では、固溶化処理の温度及び時間を考えるには、時効後の硬度より、固溶化処理直後の結晶粒の大きさによるべきことが判つた。固溶化処理の温度及時間については、本実験の範囲内のみより考えれば 1100°C 及 1150°C では 30min より 1hr 迄が適当で、1200°C では 30 min 以上は思わしくないと考えられる。

終りに臨み、本実験に種々の御指導をいただいた東大三島教授、並びに機械試験所三橋鐵太郎氏に厚く御禮を申し上げる次第である。(昭和 26 年 10 月寄稿)

## 延性鑄鐵中の亜鉛定量法

(亜鉛添加による)

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

前川 静 彌\* 海老原 三代重\*

### DETERMINATION OF ZN IN NODULAR CAST IRON

(By addition of Zn-alloys)

*Shizuya Maekawa Dr. Sci, and Miyoshige Ebihara*

Synopsis: For the purpose of determining comparatively small contents of Zn in nodular cast iron treated with Zn-alloy, the authors studied on the separation of Zn from cast iron by applying the oxine volumetric method. The procedure obtained was as follows:—

1. Sample was dissolved in HCl+HNO<sub>3</sub>, baked, and then dissolved again by adding HCl. Si, graphite, etc., were separated by filtration.
2. The greater part of iron were removed by applying the ether extraction method.
3. The Cu was separated from the extractive acid layer solution by introducing H<sub>2</sub>S gas into it and the remaining Fe and Mn were precipitated by adding NH<sub>4</sub>Cl+NH<sub>4</sub>OH and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> reagent, and they were removed by filtration.
4. If Ni was contained in sample, it was precipitated by dimethyl-glyoxime reagent, and was removed by filtration.

\* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部