

應力を加える時間との関係はこの実験では明らかにし得なかつた。この点については更に研究中である。

終りに、本研究の發表を許可された株式会社日本製鋼所室蘭製作所長皆川孝光氏に敬意を表すると共に、種々御指導を賜わつた常務取締役小林佐三郎博士、並に水素分析に盡力された安藤重友に深甚なる謝意を捧げる次第である。(昭和28年2月寄稿)

文 献

- 1) W. Bäukloh und W. Retzlaff: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), 97~99.
- 2) C. A. Zapffe: J. Iron & Steel Inst., Vol.154 No. 2 (1946), 123~131
- 3) G. Chaudron: Rev de Métaux et Corrosion 1944, Sept—Oct., p. 92.
- 4) 河合正吉: 鐵と鋼, 36年(昭25年), 12號, 21~25.
- 5) 下田, 小野寺: 日本機械學會誌. 54卷, 394號(昭26—11), 460~464.
- 6) 小野寺, 山形: 昭和28年本會春季講演會にて發表の豫定

耐熱鋼の研究(IV)

(Timken 16-25-6 合金の再結晶と焼戻による加工歪の除去に就いて)

(昭和27年11月本會講演大會にて講演)

淺野榮一郎*

STUDY OF THE HEAT-RESISTING ALLOY (IV)

Eiichiro Asano

Synopsis;

Timken 16-25-6, the heat-resisting alloy for gas turbine material, has been investigated. In this report, the phenomena of recrystallization and change of strain introduced by cold-working during tempering are studied. There are five different compositions in the specimens. All of them were analysed in the previous report (III). (Tetsu to Hagane, 1952, Vol. 38, No. 7)

Timken 16-25-6 alloy shows the phenomena of precipitation and age-hardening. For the purpose of studying recrystallization, the author try to separate the process into two parts; softening due to release of strain and hardening by precipitation during heating after cold-working.

Ingots are hot-forged into bars. After solution-treatment, each sample are cooled very slowly (as shown in Fig 1.) Thus precipitation and age-hardening are thought to have been almost finished. It will be called the "over-aging-treatment" in this report.

After the "over-aging-treatment", specimens are 10% cold-forged approximately, and then tempered at 500~1200°C for 1~200 hours.

Phenomena of recrystallization are studied by means of hardness measurement, microscopic observation, and X-ray analysis. Release of strain introduced by cold-working is investigated by the change of hardness, as shown in Fig 2~7. To the observation of recrystallization, microstructure method is most applicable. According to authors data, recrystallization is already observed in the sample heated at 900°C for 3 hours, or at 1000°C for 1 hour, in the case of 10% cold-forged Timken 16-25-6 alloy.

Effect of 0.16% nitrogen is found to secure high hardness after over-aging treatment, cold-

* 東都製鋼技術部

working, and tempering until recrystallization occurs. Nitrogen is seemed to be more effective in keeping high hardness of matrix than in making recrystallization temperature higher. Also, 6% molybdenum is more effective for heat-resisting properties than 3% or nothing.

I. 緒 言

ガスタービン用耐熱鋼 Timken 16-25-6 合金については、既にその特性に関して二、三の発表を行つた。即ち第1報では高温時効による析出硬化に就いて、第2報では溶體化處理とその後の高温時効との關係に就き、第3報ではホット・コールド・ワーク及びコールド・ワークの効果に就いて報告した。これらの諸現象が相重つて本材料の特性を形成していることは容易に想像されるがその詳細については未だ知られていない點が多い。特に加工効果については第3報に於いて多少の研究を試みたが固溶體化處理した試料を加工し、續いて焼戻加熱をした際には析出による硬化と歪除去による軟化と云う相反する二つの現象の合成結果が得られた。従つて加工効果を調べる次の段階として、本報にては加工効果を析出硬化による影響から成可く分離して實驗を進めるべく試み、再結晶に關する問題を追究した。

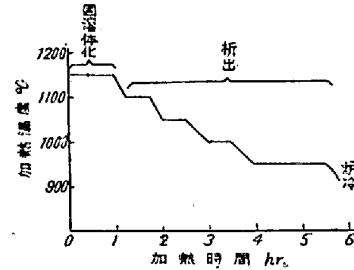
II. 試料及び實驗方法

試料は5種のものを使用した。何れも今迄の實驗に用いたものである。その詳細は省略しこゝでは化學分析表のみを再録するに止める。

記號	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Fe
#B0	0.21	0.73	1.25	24.8	15.3	5.2	0.04*	Balance // // //
#B1	0.06	0.71	1.30	26.52	15.17	6.53	0.04	
#B2	0.08	0.67	0.74	23.57	18.06	2.88	0.04	
#B3	0.08	0.67	0.72	23.18	17.88	0	0.04	
#B4	0.10	0.54	1.24	24.82	16.00	5.89	0.16**	

* 豫想成分 ** 分析成分

試料は約 15mm 角棒に熱間鍛造後、1150°C にて 1 時間加熱して溶體化處理を行い、更に續いて析出を完了させる目的でそのまま爐中にて高温に保ちながら徐々に温度を下げた。その状態は第1圖に示す如くである。かようにして析出を完了せる試料は冷間（室温）鍛造によつて加工を與へた。文献に於ける冷間加工は 650°C で行つてゐるが、鍛造中に一定温度を保持することが困難な爲に、本研究では室温を採り各試料共 9~11% の加工率に揃えた。尙 9~11% の鍛造率という範圍は試料別によるもので同種の試料は同一の加工率と考えて差支えない。鍛造を終了した試料は加工硬化の均一性をチェックしてから 500~1200°C の間で 1~200 時間加熱し、



第 1 圖

その硬度變化を測定し、顯微鏡組織を検し、且つX線によつて再結晶現象を調べた。

III. 實驗結果及び考察

(1) 析出完了後の試料

第1圖に示した如き析出完了處理を與へた試料では一般に析出物は凝集して特に粒界に多く認められる。著者が第1報に於いて示した顯微鏡組織の一例は 800°C にて 25 時間加熱したもので、これに於いては粒内一面に微細な析出物の分布が認められたのであるが、今回は析出温度が高かつた爲に析出物が凝集してかような状態になつたと思われる。その硬度は第2圖に示す如くであるが、Nを 0.16% 含んだ #B4 と N を約 0.04% (特に N を添加しなかつたもので豫想量) 含んだ #B1 との間で V.H.N. 約 50 の差が出ており、前者の方が硬度が高い。而して、顯微鏡組織では析出物は凝集して粒界に多く集つて居り、粒内一面に微細に分布している状態ではないのでこの際の硬度の測定値は析出後のマトリックスの硬度を示し、亦その差はNによるものと思われる。

(2) 各温度に 1 時間加熱した後の試料

析出完了處理を與へた試料は室温で約 10% の鍛造加工を加へこれを 500°C~1200°C の間で 1 時間加熱し空冷後その再結晶の状態を調べた。

硬度: その軟化の状況は第2圖に示す如くである。これによると何れの試料も 600°C より硬度は低下し始めるが加工の影響が 1 時間の加熱で全くなくなるのは 900~1100°C であるので軟化開始より加工歪が全くなくなる迄の温度範圍は相當大きい。又加工の影響が硬度の上で認められなくなつてからも更に軟化を續けるのは再結晶終了後の結晶粒の成長によるものである。

顯微鏡組織: 試料を加熱してゆく際の組織として、先ず初の段階としては双晶が認められる。この双晶は冷間

加工前に生じたものである。即ちこゝでは双晶の線に湾みがあり双晶獨特の直線的形態のものは少い。(例写真1)。これは双晶が冷間加工前に、恐らく析出の際に発生したものでこれが加工により歪められたと考えることが出来る。更に高温では此の湾んだ双晶は多少ずつ消失の傾向を示し、一方粒界に新しい結晶粒子の発生が認められる。これが次に成長を行い(写真2)、これに伴うか或は多少おくれて焼鈍双晶のみとなる。(写真3) 此等の新粒子の発生、或は焼鈍双晶の出現は再結晶が開始され既に進行中であることを示している。

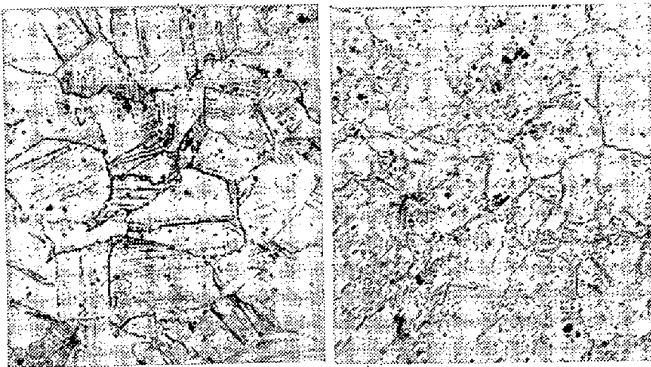


写真 1

写真 2

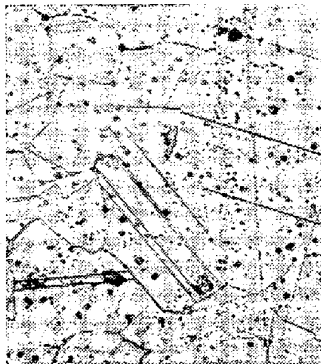


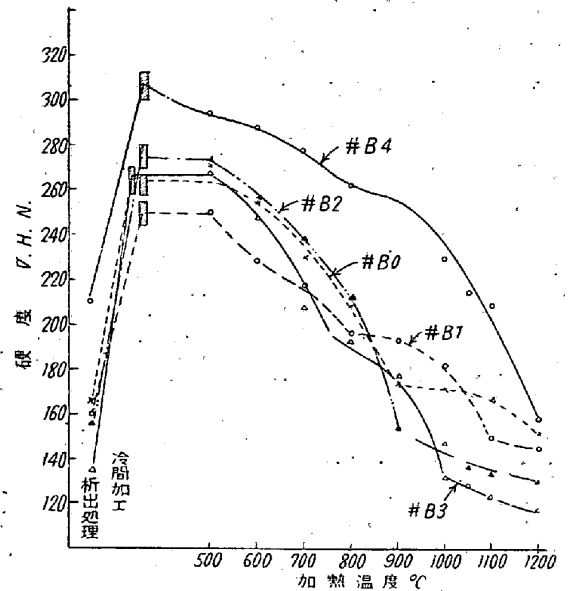
写真 3

以上の傾向は5種の試料中、#B0を除く4種のものに當てはまる。#B3はMoを含まぬ爲に析出物は少ないが傾向は同じである。Cを多少多く含んだ#B0については後に觸れる。

X線による試験: X線によるデバイ・シュラー・リング撮影に於いては、試料を固定しX線を斜に入射した場合に再結晶前と後にはリングに相異のあるのは一般的な事実である。即ち再結晶開始により、リング上に微細な斑点が現われて新しい結晶粒の発生を示すべきものである。

しかし著者の試料ではかような事實は認められなかつた。例えば#B4に就いて未だ再結晶の開始されざる575°Cに於けるデバイ・シュラー・リングと、組織上

に再結晶が認められる1000°Cに於けるリングとを比較しても新なる斑点の発生は見られず兩者の相異を指摘することは出来なかつた。これは再結晶前後の結晶粒の大きさの関係によるものと思われる。



第 2 圖

第2圖は1時間加熱に於ける各温度に對する硬度變化を示したものである。Timken 16-25-6 合金の標準成分たる#B4に於いては600°Cで既に多少の軟化が始つてゐるが組織によつて再結晶現象が満めるのは1000°Cである。即ち900°Cにて認められた湾んだ双晶が徐々に消え始め、粒界には新しい結晶粒の発生が認められる。従つて#B4では冷間加工12%鍛造で、1時間の加熱では、組織上からは900°C~1000°Cの間に再結晶開始温度があると想像される。さて1100°Cとなると再結晶の可成進行せる組織が觀察される。即ち湾められたる双晶の存在は1000°Cの時より大分減少し1000°Cに於ける微細な発生粒子も可成成長し、且焼鈍双晶の発生が認められる。1200°Cでは結晶粒の成長が著しく、且焼鈍双晶も多量で析出物は固溶體化している。この温度では既に再結晶は完了し粒子成長の段階にある。Timken 16-25-6 合金標準成分に對しNのみを特に加えなかつた#B1に於いては900°Cでは加工によつて湾められた双晶が認められるが1000°Cでは殆ど消え新しい粒子の発生が認められる。焼鈍双晶は1100°C以上で現われるが#B4に比べて少量である。組織より判斷すれば#B1の再結晶は900°C~1000°Cの間で起るものとはいえ、これは#B4の場合と類似している。かように#B4と#B1とはその再結晶温度は大體似ているが固有の硬度は第2圖の如く、#B4の方が高い。兩

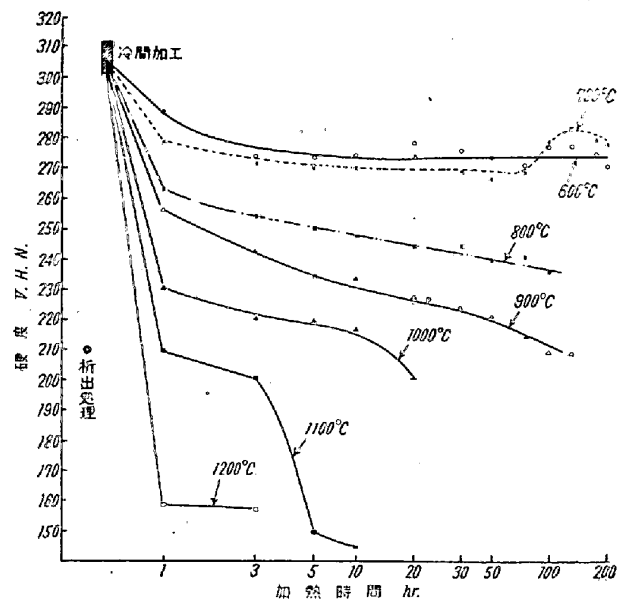
者の硬度差を加工直後加熱前の状態で比較すると前者は約 V.H.N. 300, 後者は約 V.H.N. 250 でありこの硬度差は再結晶温度附近迄はほぼ同量に保たれている。しかし此の差は析出処理完了後に既に約 V.H.N. 50 に現われている。前述した如く析出完了処理後の測定硬度値は析出後のマトリックスの硬度を示すものであると思われるので、この点より考察すればNの効果は再結晶温度を高めることにあるというよりむしろ材料のマトリックスの硬度を高め且つその効果を少くとも再結晶温度附近迄保つてゆくことにあると考えられる。次に他の成分に就いて二、三附記すれば #B0 に於いては既に説明せる如き組織の變化が認められぬ。即ち結晶粒が微細であり、析出物が他の試料の如く凝集せず粒内一面に散布している。従つて粒界をはじめ再結晶に関する組織上の諸現象を観察することが困難であつた。析出物の散布は耐蝕性を減らし、検鏡の爲の蝕刻に際しては析出部分のみが進行して粒界その他の蝕刻を妨げている。よつて今迄の方法では組織より再結晶を考察することは困難であるが硬度變化より想像すれば 900°C にて既に加工前の硬度に迄低下しているから、900°C 以下に再結晶現象があるは當然で、これは前の試料よりも低い温度である。これより想像すればCは再結晶温度を下げるが一方では結晶粒の微細化に役立つ且その成長を妨げる効果があると考えられる。Mo を 3% 或は 0 のものについても第2圖に示す如く硬度變化をなす。Mo 3% のものは 900°C で焼鈍双晶が発生し、硬度も加工前の状態に戻るから再結晶温度は明かに 900°C 以下で #B1 のそれよりも低い。#B3 の再結晶は #B2 と同じか稍々高いと想像される。

(3) 更に長時間焼戻加熱した場合

以上は各温度に於ける 1 時間加熱の場合に就いて検討したが次にこれを 10 乃至 200 時間迄加熱して、時間による硬度變化、組織の變化より再結晶及び加工歪の變化を調べた。この結果を第 3~7 圖に示す。

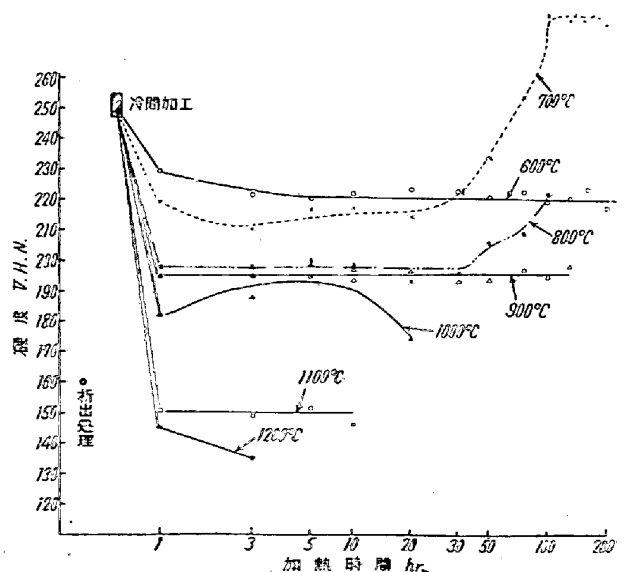
#B4 に就いて:

600°C, 700°C の加熱では初の 3 時間迄は軟化するがその後 200 時間迄は軟化が認められない。尚 700°C に於いて 75 時間附近より多少の硬化が現われるがこれは再び析出を起したもので組織を調べてみるとそれが認められる。この現象は #B1 に於いて特に著しいので #B1 の項に於いて一括して述べる。800°C に於いては初めの 1~3 時間にて軟化が著しいがその後の 100 時間迄は徐々に軟化するのみである。組織を調べると 100 時間迄では再結晶は認められなかつた。900°C にても 800°C



第3圖 試料 #B4

と大體似た傾向を示している。前述した如く 1 時間の加熱では 900°C にては再結晶が認められなかつたが、3 時間となると微細な結晶粒の發生が觀察されて再結晶の開始が確認され、6 時間ではその粒子成長が起つて来る。1000°C では既に 1 時間にして再結晶の進行が微細な粒子の發生によつて見られることは前述したが 3 時間にてはその粒子成長が認められる。硬度の變化は圖の如く初めの 1 時間が最も著しく、これに續く 10 時間迄は軟化がゆるくなるが 20 時間にして再び著しい軟化開始の兆が現われ始める。1100°C では初の 1 時間に軟化が著しく、3 時間を過ぎると再び軟化がおこるが 6 時間以後は安定した低硬度状態に達している。



第4圖 試料 #B1

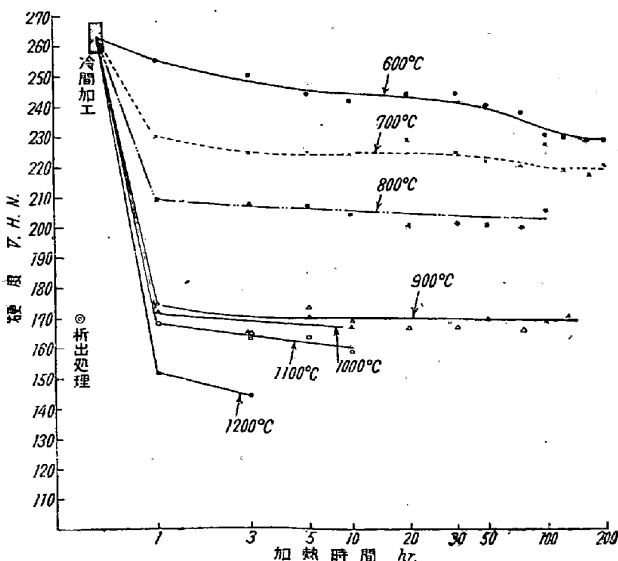
#B1 に就いて:

600°C の加熱では初めの1時間で多少軟化するだけでその後は200時間迄同一硬度を保っている。700°C 加熱では1時間以後20時間迄は軟化を示さぬがその後は逆に硬化を示している。硬化は20時間以後で始まり100時間で大體安定した高硬度となつている。この硬化は析出物によるものである。即ち硬化前の組織では析出完了処理によつて凝集した析出物が認められているのに對し硬化を開始した後の組織では粒内一面に微細な析出物の分布が認められ硬化前と後とでは組織に著しい相異を示している。本試料は既に析出完了処理をしたものであるのかよような現象の起つた理由としては析出完了後に冷間加工を加えたための影響と考えられるが現在迄のところでは斷定を下すに至らない。

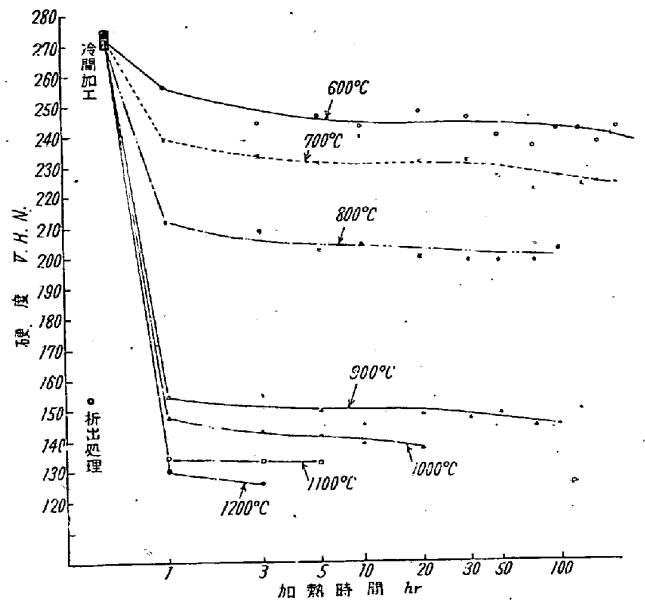
さて 800°C の加熱では1時間以後は軟化が認められず50時間以上で700°C の場合と同様の硬化が行われるがその程度は硬化量、析出物共に少量である。900°C には1時間では再結晶が認められなかつたことは既に述べたが #B4 の場合と同様に3時間で微細な結晶粒の発生が觀察され再結晶の開始が認められる。

#B0, B2, B3 に就いて:

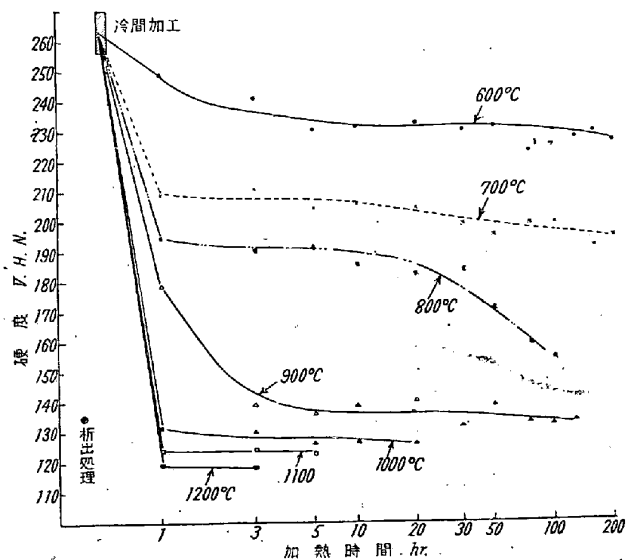
試料 B0, B2, B3 に於ける軟化狀況は第5, 6及び7圖の如くである。#B2 については800°C には100時間迄は徐々に軟化するだけで組織上からも再結晶は認められていない。900°C には初めの1時間で軟化著しく再結晶も開始しているが、この場合で既に900°C に於ける安定硬度に達したものと如くでその後は殆ど軟化していない。以下1000°C, 1100°C, 1200°C に於てもほぼ同様の傾向が示されている。#B3 となると耐熱性は



第5圖 試料 #B0



第6圖 試料 #B2



第7圖 試料 #B3

更に劣り 800°C に於ては30時間以後は軟化が著しい。

以上5種の試料を比較してみると、#B4 と #B1 についての相違は既に1時間の場合に於て論じた内容とほぼ一致して居りNを0.16% 含んだ #B4 の方が高温に對して加工効果を維持する上に効果的である。特にその主な使用温度たる700°C 附近迄の範圍では200時間加熱しても軟化が起らず加工効果を維持している。

#B1 と #B2 の比較によつて Mo の効果を觀察すると Mo 6% の方がやはり耐熱性が良好でその差は温度の上昇する程著しくなつてくることから考えれば、更に長時間の使用にては Mo 6% の効果が一層著しくなることが想像される。

#B2 と #B3 とを比較すると、こゝにも Mo の効果が認められ、3% Mo を含んだ #B2 の方が耐熱性良く #B3 の方は絶対硬度が低いのみならず加熱による加工効果の減少も著しい。

IV. 總 括

(1) ガスタービン用耐熱鋼 Timken 16-25-6 合金及び N, C, Mo 等を變えた5種の試料につき再結晶現象を調べ、併せて加熱による加工歪の減少を調べた。

(2) 試料は豫め析出完了処理をして析出硬化による影響を除きこれに冷間鍛造によつて加工を與えた。

(3) これを 500°C~1200°C 迄の間で1時間より200 時間迄加熱しその間に硬度、顯微鏡組織、及びX線等により再結晶及び歪除去の状態を観察した。再結晶の測定は硬度によるのは不正確であり、又X線的方法も不

適であつたので顯微鏡組織による測定を主とした。

(4) 冷間加工 12%~9% 位の範圍では #B4, #B1 共に1時間にては 1000°C, 3 時間にては 900°C にて再結晶を組織上に認めた。N の効果は材料のマトリックスの硬度を上げ、且その効果を少くとも再結晶温度附近迄維持することにあると考えた。

(5) N 0.16% 含んだ試料は 700°C 迄は 200 時間の加熱にも加工効果を概ね維持しつゞけ、N を特に添加しなかつたものより耐熱性の良好な事が認められた。これらの傾向は軟化が認め得る 800°C 以上にてはほぼ同じ傾向となつて現われている。

終りに御懇篤な御指導御鞭撻を賜つた東大三島徳七教授、橋口隆吉助教授、三島良紘助教授並びに當社幹部の方々に深謝する。(昭和 28 年 2 月寄稿)

論説御寄稿に際してお願い

御寄稿の際寄稿規程を無視されたものが往々ありまして編集に手間取りますので必ず規程に従つてお書き願います。(寄稿規程は本會所定の原稿用紙に印刷添付)。尙下記の點特に御配慮願います。

1. 原稿用紙は必ず本會所定の用紙又は同一寸法の 400 字詰用紙を御使用のこと。
2. 専門家以外の印刷工、文選工にも判るように原稿は明瞭に、特に符号、数式、ギリシャ文字等は丁寧明確に御執筆のこと。従つて普通の事務員に原稿の清書を命ぜられた時は必ず御点検の上寄稿のこと。
3. 論文中図表の挿入箇所は必ず御指定のこと。
4. 鉄と鋼は國際的なものでありますので英文シノプシスは外人が読んで判るように御推敲御執筆のこと、尙邦文の標題と英文の標題とは成るべく一致するように訳出のこと。以上