

第3圖 クリープ歪—時間線圖

この様にして相当補正時間を考慮にいれたものは応力とクリープ歪速度 (%/hr.) の関係を両対数にすればより直線性を持つて居る。

しかしこの方法は、500~600 hr. のクリープに対し適用されるもので、数千時間の如き長時間のクリープには適用することは我々の行つた 2300 時間の測定及び外国文献による長時間クリープ試験結果に適用して見るとかなり無理である。

文 献

- 1) H. J. Tapsell: "Creep of Metals," 1931.
- 2) R. G. Sturm; F. M. Howell: "A Method of Analyzing Creep Data." J. of Applied Mech. 1936, 58. A 62-66.
- 3) J. D. Lubahn: "Creep of Metals—Cold Working of Metals," A. S. M.
- 4) E. R. Parker; T. H. Hazlett: "Nature of the Creep Curve." J. of Metals 1953, Feb. Trans. Supplement.

(63) 耐熱鋼 Timken に及ぼす窒素の影響 (IV)

(焼戻に於ける析出による諸変化及び析出物に就て)

(Influence of Nitrogen on the Heat-Resisting

Steel Timken—IV.)

Kazuo Tanosaki, Lecturer, et alius.

東北大学教授 金属材料研究所

工博 今井勇之進

同助手

工 ○田野崎和夫

I. 緒 言

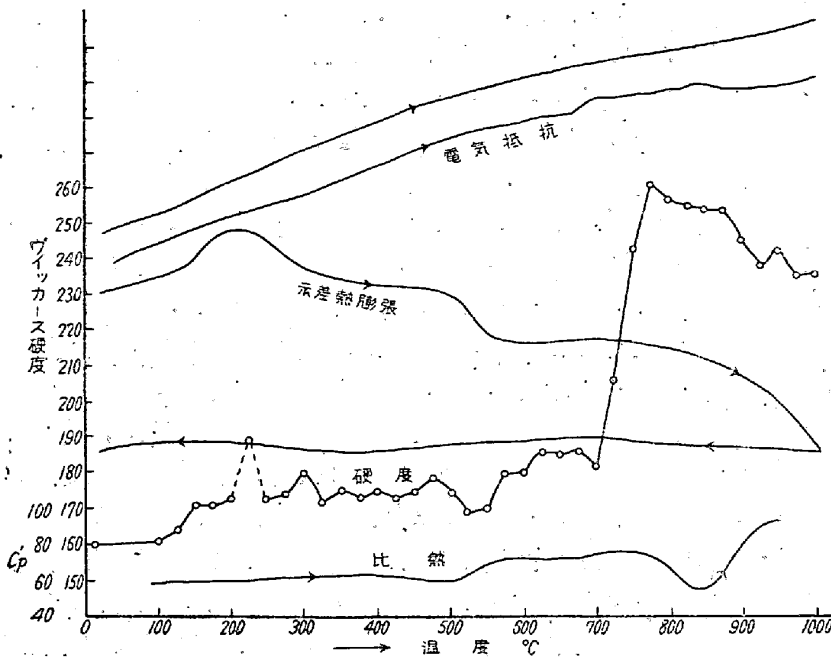
先に耐熱鋼 Timken の時効硬化及び X 線等による析出物の決定を行つた結果に就て報告したが、針金状試料に就ての結果は、X 線の廻折線がぼやけ、その解析は困難であり、而も比較の標準には、単元素の窒化物及び炭化物しか用いなかつた。その後 H. J. Beattie 等 (Trans. A. S. M. 45 1953 p. 397) は、815°C の時効に於て、六方晶形の CrMoN_x なる複窒化物の新相の存在を明らかにした。これ等の事実により本問題を再検討した。従つて本報に於ては、溶体化処理後、焼戻に於ける変化を、硬度、組織熱、膨脹、比熱、電気抵抗等によつて調べ、又析出していると思われる温度で、種々な時効を行つたものを HCl で電解し、その残渣を X 線、分光分析及び化学分析によつて決定し、更に電子顕微鏡によつて発達の状況を調べた結果について報告する。

II. 試験及実験方法

試料の成分は前報同様約 C 0.1%, Mn 1.3%, Cr 16%, Ni 25%, Mo 6%, Si 0.54% に窒素の量を夫々 A: 0.048% (Ti, Al 添加したもので実際の固溶窒素は極微の筈), B: 0.042% (Ti 添加), C: 0.055%, D: 0.073%, E: 0.16% に変化させたものである。溶体化処理として 1200°C 及び 1250°C に 1 時間保持後水冷した。電解抽出による析出物の研究には、主に実用材料の試料 E を用いた。試料の寸法は熱膨脹計用には、φ5×170 mm の棒状、硬度及び検鏡用には φ8×113 mm の円筒状、電気抵抗には φ0.5×1120 mm の針金比熱用には外径約 20 mm、内径約 10 mm、高さ、外側 30 mm 及び内側 20 mm の円筒状試料を用いた。電解抽出は 10% HCl 溶液に炭素陰極を用い、約 0.15 amp/in² の電流密度にて行つた。X 線分析は Cr の K_α (filter V₂O₅) を用い、Debye-Scherrer 法によつた。

III. 実験結果及考察

- 1) 焼戻に於ける諸変化
 第1図に一例として試料 E に就いて 1250°C 水焼入後焼戻に於ける硬度、示差熱膨脹、比熱及び電気抵抗の変化を示す。熱膨脹は同一試料の 1000°C 迄焼戻したも



第 1 圖 焼戻に於ける諸變化

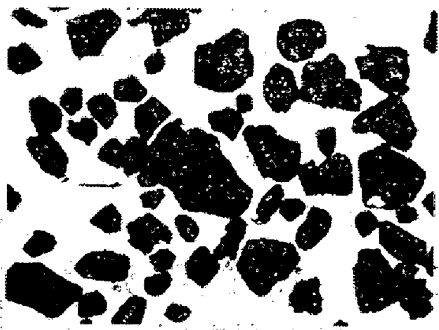
のを中性体とし $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱したものであるが、之によれば 200°C 附近に膨脹の山があり $500^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ と $750^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ に二段の収縮が見られる。 200°C 附近の異常膨脹は、硬度では僅かに上昇気味であるが、かなりぼらつき組織、比熱及び電気抵抗では殆んど変化なく、又磁気分析によるものも明らかでない。中性体を Ni, Cu, 純鉄に変え、種々な条件の下で調べたが変化と断定するにはかなり疑問がある。 $400^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ と $750^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の二段の収縮は多少温度のずれはあるが、他の変化にも認められる所であり、後述の如く明らかに析出に基くものである。而も注目すべきは前者に比し後者の方が温度範囲も広く収縮量も約二倍なる点である。比熱変化は $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度の場合で縦軸の C_p' は 2.5°C を高めるに要した時間で、比熱に比例する量である。之によれば $400^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、 $750^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ の二段に発熱変化が認められ、熱膨脹変化と同様、後者は温度範囲も広く、又発熱量も大きい。電気抵抗は $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度では確たる変化が認められないが A 曲線は 1250°C 水冷後 $\phi 5\text{ mm}\rightarrow 0.5\text{ mm}$ に線引加工した儘の試料に就いての変化を示してある。B 曲線は 1000°C 迄焼戻したものを冷却後再び同一条件で加熱した際の変化であり、一目盛ずらして示してある。此の場合加工により複雑となつてはいるが、 $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ と $830^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の二段に減少が認められる。やはり高温の方が変化が大きい。之は勿論加工特有の変化も加つてはいるが析出による変化が促進、拡大されて表わされていると考えられる。

硬度変化は各温度に 1 時間保持後空冷せるもので、一個の試料を繰り返して加熱測定した。 200°C 附近で硬度がぼらつき 550°C 附近で一旦低下後 600°C 附近で僅かに増加し、 725°C より著しい上昇が起り、 775°C 附近で最大となり以後徐々に低下している。注目すべきは 1 時間位のが加熱では硬度上昇の場合に比し、温度上昇による低下が極めて少く、 1000°C に於いても 725°C 附近よりもかなり高い点である。顕微鏡組織は前報でも已に報告したが 600°C で主として結晶粒界に析出するものは析出速度が著しく大きい。村上試薬によれば 725°C 附近から粒界が着色し始め、地の析出物は 825°C に至つて初めて着色し始める。 850°C で Vilella 液によつては前と大差ないのに村上試薬によれば、地一面に非常に細かく

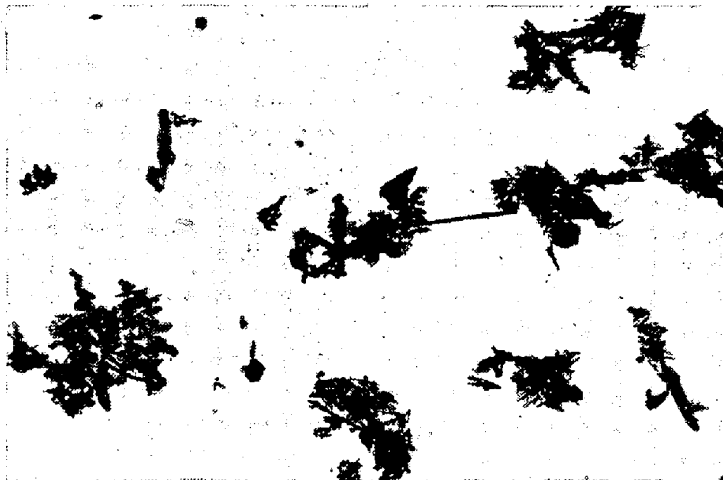
多量析出しているのが認められる。硬度もこの附近まではかなり高く保たれる。 875°C で全面に析出し粒も大きい。Vilella 液で見られる析出物は村上試薬によつても着色される。此處で注目すべきは第一に Vilella 液と村上試薬とで 100°C 位のずれがある事である。即ち結晶粒界の認められるのが Vilella 液では 600°C 、村上試薬では 725°C 、地の析出物が認められるのが Vilella 液では 725°C 、村上試薬では 825°C 、更に第 2 として、Vilella 液により一旦 775°C で凝集した部分が認められたのに 975°C に至るも粒は大きい局所的な凝集が認められない点である。之から見ると析出物が違つてはいる様に思われる。以上の種々な変化を総合すれば 500°C 附近と $725^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の二段に析出が認められ、更に 725°C 以上での析出は一種類より寧ろ二種類の析出物によると思われその境界は 825°C 附近と考えられる。勿論加熱時間が変ればこの境界は移動するかも知れない。

2) 析出物に就いて

1250°C 溶体化処理したもの、更に $600^{\circ}\text{C}\times 30\text{ hr}$ 、 $700^{\circ}\text{C}\times 30\text{ hr}$ 、 $815^{\circ}\text{C}\times 8\text{ hr}$ 、 $815^{\circ}\text{C}\times 50\text{ hr}$ 、 $900^{\circ}\text{C}\times 21\text{ hr}$ 時効したものと及び鍛造のままのものを電解抽出して X 線及び電子顕微鏡、分光及び化学分析によつて調べた。その結果 600°C の酸溶解残渣は鈍い銀白色で粒子がかなり大きく、電子顕微鏡による撮影は出来なかつた。第 2 図にはその顕微鏡写真 ($\times 70$) を示す。之に対し 815°C 及び 900°C のは共に黒色微粉末であるが、後者は多少



第2圖 1250° W.Q. → 600° × 30hr 空冷による不溶解
残渣の顯微鏡寫眞 ×70 (1/2 縮寫)



第3圖 1250° W.Q. → 815° × 8hr 空冷による不溶解
残渣の電子顯微鏡寫眞 ×10000 (1/2 縮寫)

灰色を帯びている。第3圖に 815°C × 8 hr に於ける残渣の電子顯微鏡寫眞を示す。針状及び樹枝状に発達した集合体から成っている。900°C のも外形は之と極めて類似しているが大きさは、かなり大きい。この針状と樹枝状が二種の析出物であるか、一種の析出物であるかは明らかでない。700°C × 30 hr では、600°C のど 815°C のと、二種混在しているが後者は非常に細かい。又 815°C × 50 hr では、815°C × 8 hr よりやや大きい。分光及び化学分析の結果によれば、600°C × 30 hr の残渣の1例は、Fe > 10, Cr > 10, Ni > 10, Mo < 1, C 0.14, N 0.25 % であり、815°C × 8 hr では、Fe > 10, Cr > 10, Ni > 10, Mo < 10, N 3.20 %, 900°C × 21 hr では、Fe < 10, Cr > 10, Ni < 10, Mo < 10, C 2.36 % である。更に何れも Si < 1, Mn < 1 % である。

之によれば 600°C の析出物についてはなお不明な点が多いが、815°C × 8 hr の析出物は、Cr, Mo (Fe, Ni) の複窒化物、900°C × 21 hr の析出物は Cr 或は Cr, Mo (Fe, Ni) の複炭化物と考えられる。注目すべきは、Cr は何れの析出物の場合も同じ位で、主体をなすものであり、Mo は 600°C では非常に少ないが、815°C で急

に多くなり、900°C で更に多くなる。即ち 815°C 及び 900°C の析出物は Mo によつて左右され、その析出速度等は、Mo の拡散に主として依存するものと思われる。又 900°C で、Fe, Ni がずつと少くなる事も注意すべきである。

X 線分析によれば、600°C の残渣は、 $a = 3.60 \text{ \AA}$ の面心立方格子である。815°C と 900°C の線は、約半数が大體同一である事から各々二種混在しているものと思われるが、共通のものが、析出物か或いは残渣によるものかは判定し難い。815°C × 8 hr には、H. J. Beattie 等の云う六方晶形 ($a_0 = 2.84 \text{ \AA}$, $C_0 = 4.57 \text{ \AA}$, $C_0/a_0 = 1.61$) の Cr, Mo, Nx なる複窒化物の存在が認められる。900°C では之が認められず、その詳細は不明なるも村上試薬によつて着色される六方晶(三方晶)の Cr 或いは Cr, Mo の複炭化物が主と考えられる。X 線の結果でも、700°C × 30 hr では、面心の線と六方晶とが混在して居り、815°C × 50 hr では 900°C × 21 hr に非常に類似している。即ち 815°C で時効させれば、小野氏の云われる様に(昭和 27 年春本大会で発表)、初め Cr, Mo (Fe, Ni) の窒化物が析出し、次で炭化物が析出して二段に硬度が上昇するものと思われる。尙この点については研究の余地があると思われる。

IV. 結 言

1250°C で溶体化処理したものの焼戻に於ける硬度、示差熱膨脹、比熱及び電気抵抗の変化を調べた結果、何れも 500°C 附近と 750°C 以上の二段に析出による変化が認められる。而も後者は前者に比し温度範囲も広く、変化量も大きい。又顯微鏡組織によるも此の事が認められ、Vilella 液と村上試薬の着色の具合等より、725°C 以上での析出は、一種類より寧ろ二種類と考えられ、その境界が 825°C 附近と思われる。溶体化後、600°C, 700°C, 815°C, 900°C に時効した際の析出物を電子顯微鏡、化学(分光)分析によつて調べた結果、600°C の時効試料の酸処理残渣の本姓についてはなお不明な点が多いが外形は多角形である。815°C × 8 hr の析出物は、六方晶の Cr, Mo (Fe, Ni) Nx なる複窒化物が主であり、外形は針状及び樹枝状で成長し難い。又 700°C の析出物は外形は 815°C と同様であるが、大きく Cr 或は Cr, Mo (Fe, Ni) の複炭化物であると考えられる。又 815°C では、初め上記の窒化物、次で炭化物が析出するものと思われる。