

耐熱合金 Timken 16-25-6 に関する研究 (II)[†]

(常温加工後の高温時効に及ぼす加工度および窒素の影響)

今井 勇之進*・田野崎 和 夫**

STUDY ON TIMKEN 16-25-6 TYPE HEAT-RESISTING ALLOY (II)

(Influence of the Degree of Working and of Nitrogen on the High-Temperature Age-Hardening after Cold Working)

Yunoshin Imai Dr. Eng. and Kazuo Tanosaki

Synopsis:

The influence of the nitrogen (0.04~0.16%), degree of working (0~30%), and the solution-treatment temperature (1200°, 1250°C) on the high-temperature age-hardening of Timken 16-25-6 heat-resisting alloy were studied.

The results were summarized as follows.

(1) The hardness increased almost linearly by the cold working (0~30%) but had little difference by the nitrogen content.

(2) The age-hardening at 600°C was not nearly influenced by the nitrogen content and the effect of the degree of working was somewhat greater than the effect of the solution-treatment temperature.

In the case of aging at 700°C, the increase of hardness was remarkable and the solution-treatment temperature was effective much greater than the degree of working, and the higher the solution-treatment temperature was, the more became the increase of hardness.

On the contrary the higher the nitrogen content was, the smaller became the increase of hardness. The increase of hardness at 800°C was smaller than that at 700°C and the influence of nitrogen at 800°C was similar to that at 700°C.

(3) In regard to the influence of the degree of working on the increase of hardness, in the case of aging at 600°C, the increase of hardness decreased little according to increase of working, and in the case of aging at 700°C the maximum increase was obtained by the working at 5~10%.

In the case of aging at 800°C, the increase of hardness decreased linearly according to increase of working and at the degree of working above 20% softening arose.

(4) In the microstructure, the working accelerated the precipitation and the precipitate-reaction became 4~5 times by the 5% working. The greater the degree of working was, the more became the quantity of precipitates, and the more homogenous the distribution of precipitates.

Generally the smaller the nitrogen content was, the faster became the coagulation of the precipitated particles.

(5) In the tempering at 500~1100°C of cold worked (0~50%) materials, the more the degree of working was, the lower became the temperature at which the maximum hardness obtained. In the case of tempering at 500~1100°C of 26% cold worked materials, the higher the nitrogen content was, the slower became the decrease of hardness.

I. 緒 言

前報においては Timken 合金の液体化処理したものの時効硬化について述べたが、本材料の如くホットコールド・ワーク或いはコールド・ワーク等が行われ、さらに高温、外力下で作動させる材料では、被応力状態という意味でその基になる常温加工の影響を知る必要がある。従

つてこの第2報では、溶体化処理した試料に常温加工を行つて、窒素、加工度および溶体化処理温度等が高温時効におよぼす影響を検討した結果について述べる。

† 昭和28年4月本会講演大会にて講演

* 東北大学教授金属材料研究所, 工学博士

** 日立製作所日立研究所

Table 1. Chemical composition (%) of alloys.

No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Remarks
A	0.093	1.20	1.38	24.68	16.87	6.76	0.048	Ti 0.3, Al 0.2% addition
B	0.13	1.10	1.12	25.09	17.00	6.75	0.042	Ti 0.15% addition
C	0.11	1.09	1.36	24.77	17.15	6.74	0.055	—
D	0.046	1.07	2.02	25.48	17.21	6.76	0.073	Addition of nitrogen by CaCN ₂ and manganese nitride
E	0.15	0.53	1.24	24.82	16.04	6.67	0.16	Addition of nitrogen by nitrized Fe-Cr

II. 試料及び実験方法

試料の成分は前報と同様で Table 1 に示した通りである。前報にも述べた如く試料 A, B においては Ti の添加によつて N は固定されるので、実際に析出、硬化に関与する N は極めて少いと考へてよい。溶体化処理として 1200°, 1250°C に 1h 保持水冷した後 5, 10% の常温加工を行い、次いで 600°, 700°C および 800°C で各々 100h 迄時効せしめ、硬度および顕微鏡組織の変化を調べた。10φ×15mm の円筒状試料を用い、120 kg/mm² 迄の荷重で両端面を圧縮し、その端面について硬度その他の測定を行つた。加工度は高さの変化率を以て表わした。更に実用材料試料 E については 1200°C 溶体化処理せるものについて加工度 0, 3, 5, 10, 20, 30% と変化させ同様の実験を行つた。

II. 実験結果

(1) 常温加工による硬度変化

1200°C 溶体化試料を 27% 附近まで加工した結果を

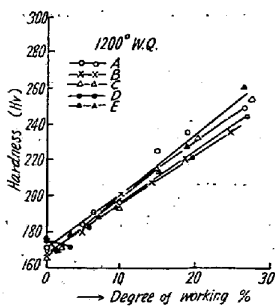


Fig. 1. Relation between cold-working and hardness.

Fig. 1 に示す。硬度は加工前試料 A~E の Hv 166~177 から Hv 240~260 まで殆ど直線的に増加し窒素による著しい差は認められないが、窒素の多い試料 D, E において 3% 附近の低加工度で多少硬度の減少すなわち加工軟化の傾向が認められる。(ΔHv=3~7) この関係は 1250°C 溶体化の場合も殆ど同様である。加工したまゝの組織は溶体化処理と殆ど同様であり析出物は全然認められず、加工度大なるものは処々に波状の迂り線が認められるだけである。

(2) 時効硬化

1) 硬度変化および加工度による影響

A: 600°C 時効

1200°C 固溶, 0, 5, 10% 加工したものの 600°C における硬度変化を Fig. 2 に示す。加工しない場合は硬化

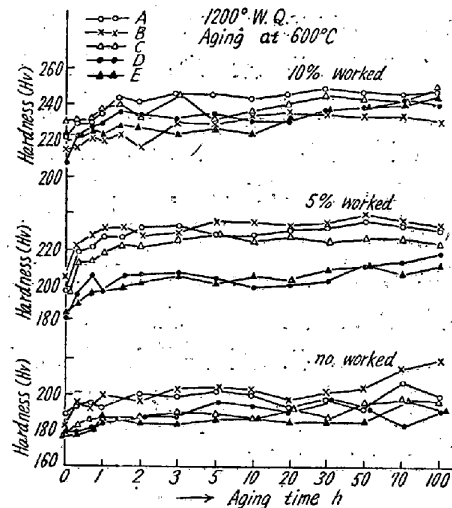


Fig. 2. Age-hardening at 600°C.

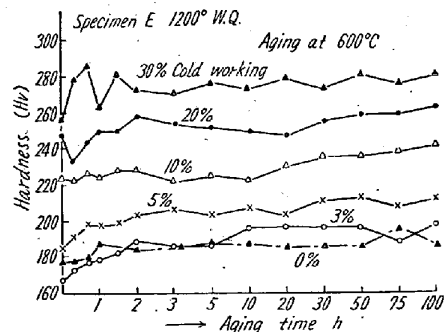


Fig. 3. Relation between age-hardening and cold working (aging at 600°C)

は極めて遅く硬化量も少ないが、5% 加工したものは硬化は短時間で起り 2h 位で大体一定値に近づく。かかる傾向は 10% 加工および 1250°C 固溶の場合にも或程度認められる。また窒素による変化は余り認められない。次に試料 E, 1200°C 固溶について 0~30% 加工度による

変化を Fig. 3 に示す。これによれば加工度小なる内は硬化の一途をたどるのみであるが、加工度大になるに従い短時間で硬度のばらつきが大となる傾向はあるが、一旦硬度上昇の山を通過して低下した後低加工後と同様硬度増加傾向に移る。この場合加工の影響としては 1) 加工歪による析出促進のための硬化と、2) 加熱下の析出のための歪の除去による硬度減少との相反する二つの因子が考えられ、実際の硬度はその合成結果と考えられる。加工度大になつても硬化量が割合に小なる理由として高加工度の方は 1) の析出促進の傾向は大であるが、一方 2) による硬度減少も大であり。また加工歪のために元々かなり硬度が高いからということも考えられる。

B: 700°C 時効

1200°C 固溶, 0, 5, 10% 加工の場合を Fig. 4 に、また 1250°C 固溶 5・10% 加工したものの 700°C における硬度変化を Fig. 5 に示す。これによれば 1200°C 固溶の場合は 5, 10% 加工共窒素の少い A~C 試料は加工しない場合と硬化量および硬化速度は殆んど大差ない。すなわち最初の硬度が高いのみで傾斜は大体同じである。窒素の多い D はわずかに大となり、E は明かに硬化量および速度が大となっている。しかし 1250°C 固溶の場合はこれと逆に 5, 10% 加工共 A~D とことなり、窒素の多い E の硬化量および硬化速度は加工するとかえつて小となり、しかも 20 h 位で硬度一定となりそれ以上は余り硬化しない傾向がある。次に試料 E, 1200°C 固溶について 0~30% 加工度による変化を Fig. 6 に示す。

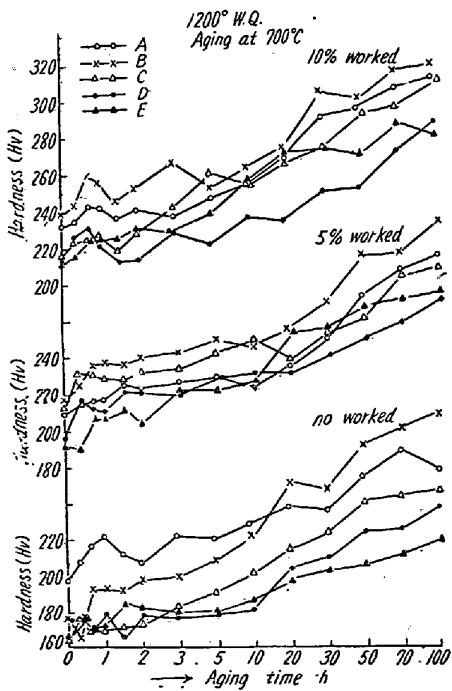


Fig. 4. Age-hardening at 700°C.

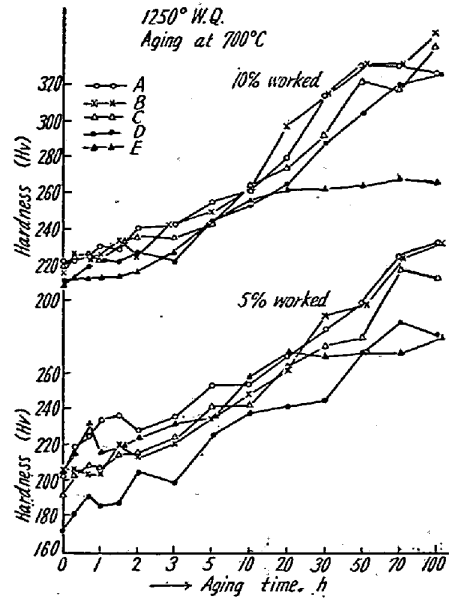


Fig. 5. Age-hardening at 700°C.

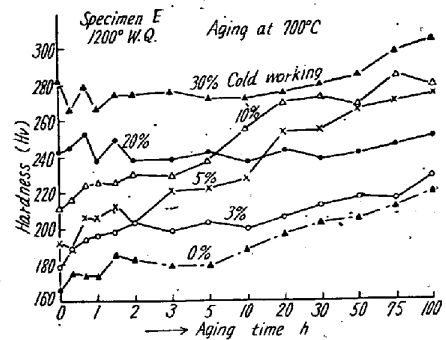


Fig. 6. Relation between age-hardening and cold-working (aging at 700°C).

3% は加工しない場合と大差ないが、5% から急に硬化している。これ迄は硬度上昇の一途をたどるが、20%以上の加工では析出による硬化と歪除去が初期には相殺されるものと考えられる。

C: 800°C 時効

1200°C 固溶, 0, 5, 10% 加工の場合を Fig. 7 に示す。800°C では何れの場合も硬度増加後長時間で軟化の傾向が認められるが、5% 加工の場合は短時間に一度硬度の山を通過し、2 h 位からふたたび硬度上昇に移る。この傾向は 1250°C 固溶の場合にも見られる。析出速度の遙に遅いと考えられる 600°C 時効でも硬度上昇は時効初期に於て著しいのに 800°C 時効は 5% 加工以外のものでも初期の硬度曲線が複雑で、特に N の多いものにこの傾向が強い。これは次報に述べる如く析出物が単一でなくその析出速度に差があるためと考えられる。一般に 700°C の場合と比べると加工の影響が小さいのは、歪の除去、析出物の凝集等の速度が大きく加工の影響が短時

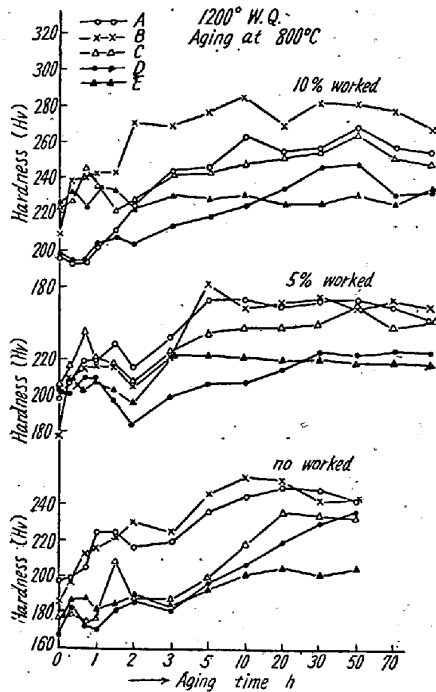


Fig. 7. Age-hardening at 800°C.

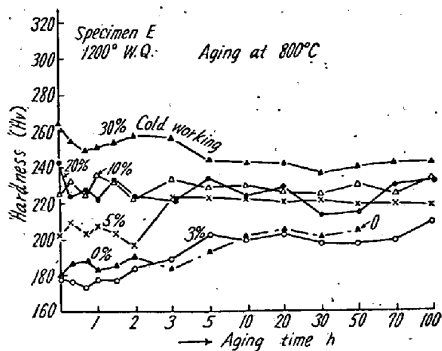


Fig. 8. Relation between age-hardening and cold working (aging at 800°C)

間に消失して行くためと思われる。次に試料Eの 1200°C 固溶について 0~30% 加工度の影響を見るにFig. 8 の如くである。硬化量は加工度を増すに従って減少し20%以上では明らかに軟化が認められる。組織は低加工度では析出量が少く、加工度大なるにつれその量が多くなり分布均一となるが、これらは速に凝集して組織を再び軟化せしめる。又結晶粒界は不明瞭になる。

2) 硬化量におよぼす窒素、加工 (5, 10%) および溶体化処理温度の影響

600°, 700°, 800°C に 100h 時効した場合の硬化量におよぼす窒素、加工、および溶体化処理温度の影響を Fig. 9 に示す。いま簡単のために横軸には窒素量の代り試料番号 A, B, C, D, E をとる。これによれば600°C の場合は窒素による影響は余り認められずまた溶体化処理温度の影響よりも加工度の影響の方が幾分大きく、5

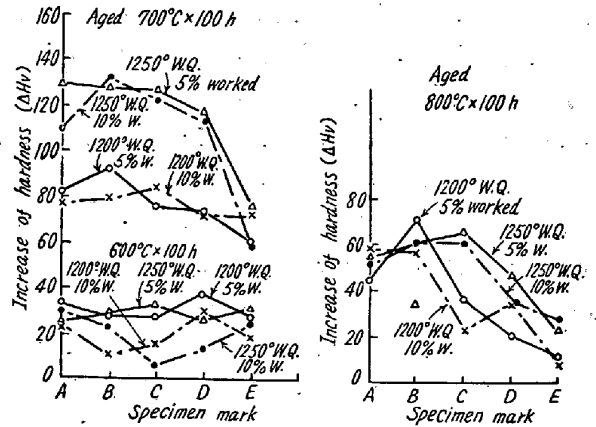


Fig. 9. Relation between solution-treatment, cold working and increase of hardness of aged alloys. (600°C, 700°C, 800°C×100h)

%より10%の方がかえって硬化量が少い。一般に600°C では硬化量が少いが 700°C でははるかに多い。5, 10% の加工の影響より溶体化処理温度の方が遙かに大であり 1200°C より 1250°C の方が硬化量大である。これは800°C 時効でも同傾向である。窒素による影響は窒素量大なる程硬化量は少くなり、析出速度を窒素が著しく遅らせている事が明瞭で顕微鏡組織とも一致する。また窒素の多い程溶体化温度による差が少くなる。800°C の硬化量の少いのは析出物粗大化のためと考えられる。

次に試料Eを 1200°C 固溶後 600°, 700°800°C の各温度に 100 h 時効した場合の硬化量におよぼす加工度の影響を Fig. 10 に示す。800°C では加工度大なるに従い直線的に硬化量は低下し 20%以上では明らかに軟化が認められるが700°C でも 5~10% 加工で硬化量最大であり、これと Fig. 6 等より見て加工下においては 700°C でも初期析出速度が相当に大きいことを示す。しかし長時間加熱すると硬度が再び徐々に高くなるので700°C の長時間硬化の析出物は複雑と考えられる。

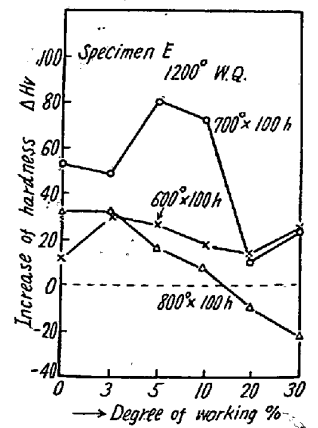


Fig. 10. Relation between increase of hardness and degree of working.

3) 顕微鏡組織

600°C, 100 h 時効後の

組織は結晶粒界や双晶境界に析出し、また地にも薄く析出物が認められる。ただし加工しない時の様に劈開面に沿って析出するという如き方向性は余り認められない。加工度大なる程結晶粒界や二り線に濃く析出し、加工が

析出を促進していることは明らかである。700°C 時効の顕微鏡組織は一般に加工度と共に析出が進行し、方向性がくずれて析出物の分布が均一になり結晶粒界等が不明瞭になり粒も細かく従つて腐蝕され易く焼戻鋼と類似の観を呈する。加工下における 700°C × 100h 時効の析出量は非加工の 750°C × 70h の場合に近づく。また村上試薬によれば窒素の多い試料 E にのみ着色析出物が認められる。

後報に述べる如く析出相は M_6C または窒化物および $e(Cr_4C)$ を主体としたものと考えられるが、村上試薬の着色の具合から見ると加工すれば M_6C または窒化物が殆ど全部劈開面に析出して結晶粒界には余り出ず、結晶粒界には主として e 相 (Cr_4C) が析出するものと思われ、従つて長時間腐蝕すれば結晶粒界が着色してくる。800°C × 100h 時効では析出物は球状化し所々大きく凝集しているのも見られる。試料 A は結晶粒界が明かでないが試料 C では結晶粒界や双晶境界が明瞭である。C の方が A よりも凝集粒子の量が多い。窒素の多い試料 E では結晶粒界に太く析出しているのが明瞭であり、地の析出粒子の大きさや分布は均一で他試料の如き大きい凝集粒子は認められない。固溶処理の影響は一般に 1250°C の方が析出物の量が多くなっている。加工度の影響としては前述の如く低加工度では析出粒子が少いが、加工度大なるにつれその量が多くなり分布均一となる。また結晶粒界は不明瞭になる。

(3) 焼戻温度の影響

1) 加工度一定の場合

試料 A ~ E を 1200°C 固溶後約 26% 加工し、各温度に 1h づつ焼戻した場合の硬度変化を Fig. 11 に示す。

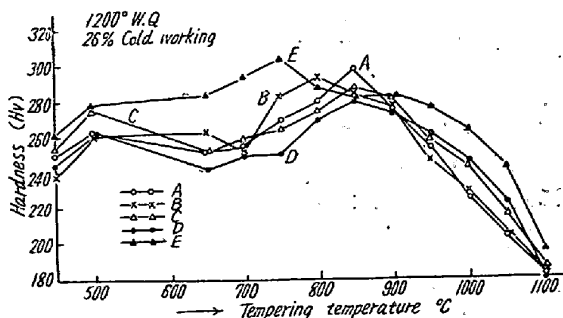


Fig. 11. Relation between tempering temperature and hardness after 26% cold-working. ただし 500°C では約 30h 加熱した。これによれば試料 E のみ 750°C で他は 850°C 附近で硬度最大となり温度の上昇と共に軟化する。軟化抵抗は窒素の多いほど大きい。

2) 加工度による変化

試料 E, 1200°C 固溶せるものを夫々 0, 10, 26, 50% 加工後 500°C に 1h 焼戻せば、硬化量は加工度と共

に殆んど直線的に上昇しているにもかかわらず加工のまゝと同様析出物は見られない。更に時効すれば 10h でも同様に硬化量は加工度に比例するが、ここではじめて析出物が認められ硬化は歪硬化と析出硬化両者であることが判る。つきにこれらを各温度に 1h づつ保持しながら 1100°C 迄焼戻した場合の硬度変化を Fig. 12 に示す。加

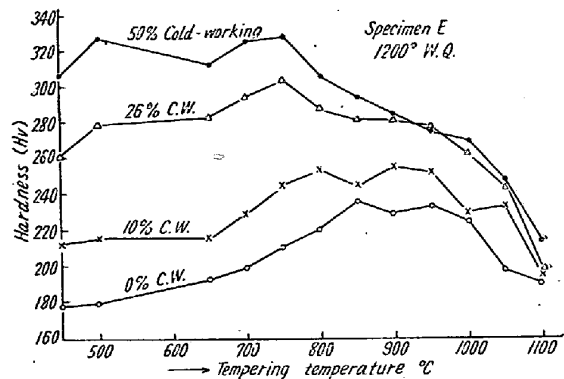


Fig. 12. Relation between hardness, tempering temperature and degree of working.

工によつて硬度の山が低温にずれる。加工しないもの、または加工度の小さいものは硬度に二つ山が認められ、ここでも析出の複雑化が示される。25~50% 加工でこれが明瞭に現われないのは、両者の析出速度が殆ど同じになるのか析出による歪除去のためなのか不明である。1000°C 以上でなお加工の影響が残るのは注目し得る。

IV. 総括

耐熱合金 Timken を溶体化処理後常温加工を行つて窒素、加工度及び溶体化処理温度の高温時効におよぼす影響を検討した。結果を要約すれば次の如くである。

(1) 30% 附近迄の常温加工により硬度は殆んど直線的に増加する。窒素による著しい差は認められない。

(2) 硬化量におよぼす窒素、加工 (5, 10%) および溶体化処理温度の影響については 600°C 時効では窒素による影響は余り認められず、溶体化処理温度の影響より加工度の影響の方が幾分大きい。700°C 時効では硬化量多くまた加工の影響より溶体化処理温度の方が遙かに大で 1200°C より 1250°C の方が硬化量大である。窒素量大なる程硬化量は少くなる。800°C の硬化量は 700°C のより少いが窒素の影響は 700°C と同様に現われる。

(3) 硬化量におよぼす加工度の影響として 600°C 時効では硬化量は加工度大なるに従わずかに減少し、700°C では 5~10% 加工で硬化量最大である。800°C では加工度大なるに従い直線的に硬化量は減少し、20% 以上の加工ではかえつて軟化する。

(4) 顕微鏡組織によつても加工は析出を促進する。600°C では主として結晶粒界に、700°C では析出物は地に均一に分布し、5% 加工で 4~5 倍に反応が進行する。800°C では析出物は球状化し、加工度大なる程量が多く分布均一となる。一般に窒素の少ないものは所々に大きい凝集物が見られる。

(5) 0~50% 加工した試料を 1100°C 迄焼戻した場合加工度大なる程硬度の山は低温側に移動する。また一定加工度 26% に就ては 950°C~1050°C 附近で窒素の多いほど軟化し難い。

試料 E を寄稿された住友金属製鋼研究所に謝意を表す。(昭和 31~4 月寄稿)

耐熱鋼の研究 (IX)*

(16-25-6 合金の析出硬化に及ぼす含有 C, Mo, N 量の影響)

浅野 栄一郎**

STUDY OF HEAT RESISTING STEEL (IX)

Eiichiro Asano

Synopses:

The influences of added C, Mo, and N contents on precipitation hardening were investigated. There were 23 kinds of samples with varying chemical compositions of C, Mo, and N. For the purpose of studying the influence of varied contents of added elements on precipitation hardening, 13 groups were made by various combinations of all samples. After hot forging to bars, all samples were solution treated at 1200°C for 1 hour. Then, they were aged at 800°C up to 150 hours. Hardening was measured by hardness at 1, 3, 15, 30, 50, 75, 100, and 150 hours. And, the microstructure of such aged samples was also observed.

It was concluded from this experiments as follows;

(1) Carbon contents had more remarkable influences on precipitation hardening than Mo or N contents. If the carbon contents increased, hardness was raised and phenomena of double peaks on hardening process became more evident.

(2) Although influence of Mo contents was not found immediately after solution treatment, more Mo meant more hardening when it was aged at 800°C. If Mo content was much less than 6%, softening was indicated after 150 hours aging at 800°C.

(3) In the experiment of Reports (IX), the influence of N content on precipitation hardening was not apparent. This was already investigated in Reports (V) in much more details.

I. 緒言

Timken 16-25-6 合金の析出現象においては、含有成分特に C, Mo, N 量の変動が可成敏感に作用し、結果においては耐熱合金としての特性にも影響をおよぼすものであることは、著者の数々の実験結果より充分想像される処である。これに関しては現在までの実験によつて大体の目安はついてはいるが、実際の製造における C 量, Mo 量の限界を知る迄には到っていないのでこの方面の知識を得ておく事が必要であると考えられる。

また、析出に有効な、或は耐熱合金としての 16-25-6

合金に有効な C 量, Mo 量, N 量の限界は互の成分量の变化によつて相互に影響を受ける事が考えられる。従つて、本報では、含有 C, Mo, N 量が夫々、あるいは交互に作用して析出現象に如何なる影響を及ぼすかを調べる目的で実験を行つた。

II. 試料及び実験方法

実験に供したる試料は Table 1 における 23 種の成

* 昭和 29 年秋期大会にて講演

** 東都製鋼 K.K. 技術部