

収縮する量が少くなるからである。

## VI. 結 言

Ni-Cr および Cr-Mo 肌焼鋼について、まづ両者の滲炭性を概略比較した後、焼準、滲炭、一、二次焼入、サブ・ゼロ、焼戻と一貫した熱処理によつて生ずる寸法変化を比較研究した。その結果、両鋼種間における本質的な差異は認められなかつたが、繊維状組織の有無が寸法変化の上に大きな影響を有することを確認した。そこでさらにライツ熱膨脹計を用いて繊維状組織が寸法変化におよぼす機構を検討した。

最後に、以上の各実験結果に基き、寸法変化を最小限

に止めるために適切と思われる熱処理法に言及した。

終りに臨みライツ熱膨脹計の使用に関し御配慮を賜つた東京工大横山教授にお礼申上げる。(昭和31年4月寄稿)

## 文 献

- 1) 例えば  
河田：日本金属学会誌，6巻，9号，487頁  
上田：日本金属学会，昭和17年春季大会講演  
藤沢：日本金属学会誌，18巻，9号，509頁
- 2) 横山，松倉：日本金属学会誌，B-14巻2号 56頁
- 3) 例えば Metals Handbook 参照。
- 4) 玉置：日本金属学会誌，19巻，2号，189頁

# 耐熱合金 Timken 16-25-6 に関する研究 (I)<sup>+</sup>

(高温時効に及ぼす溶体化処理および窒素の影響)

今井 勇之進\*・田野崎 和夫\*\*

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

(Influences of Solution-Treatment and of Nitrogen on  
High-Temperature Age-Hardening)

*Yunoshin Imai Dr. Eng. and Kazuo Tanosaki*

Synopsis:

The influences of solution-treatment (1000°~1250°C) and of nitrogen (0.04~0.16%) on the high-temperature age-hardening phenomena (600°~950°C) of the Timken 16-25-6 heat-resisting alloy were studied.

The results were as follows;

(1) The influence of nitrogen on the hardness of solution-treatment was little. In microstructure, almost homogeneous solid solution was obtained by the solution-treatment at 1200°C for 1 hour. As the nitrogen content was higher the temperature at which the majority of precipitated small particles were dissolved became lower.

Grain growth began at 1100°C and generally the higher the nitrogen content was, the lower became the temperature of grain growth and the more serious the degree of grain growth. The solution-treatment seemed suitable at 1170°C 1 hour.

(2) The maximum age-hardening was obtained at 700°C. Generally the higher the nitrogen content was, the slower became the rate of hardening, however at the temperature above 850°C the influence of nitrogen on it became small. As for microstructure, at 600°C precipitation arose mainly at the grain-boundaries, but at 700°C they precipitated mainly at the cleavages and "striated structure" was obtained and at the temperature above 800°C, precipitated particles globulized and at 900°C conspicuous coarsening of precipitated particles began.

(3) In order to obtain the complete high temperature age-hardening, when the nitrogen content was higher, the higher solution-treatment temperature became necessary. For the

<sup>+</sup> 昭和 27 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

age-hardening at 700°C for 70 hours, at the solution-treatment temperature under 1100°C specimen C was minimum, but at 1200°C the influence of nitrogen was remarkable and except specimen A, the higher the nitrogen content was, the smaller became the degree of age-hardening.

(4) As for age-hardening at 700°C for 500 hours, in case of 1200°C for the solution treatment temperature the higher the nitrogen content was, the smaller became the degree of hardening, while at 1250°C for the solution treatment temperature, the higher the carbon plus nitrogen content was, the more became the degree of hardening for the age-hardening at 600°C for 1000 hours, the rate of hardening was very slow and at times over 500 hours the hardness of all specimens approached constant value independent of nitrogen content.

The microstructure after the age-hardening at 600°C for 1000 hours was "striated structure" and the microstructure at 700°C for 500 hours was similar to it at 750°C for 70 hours.

## I. 緒言

従来米国において陸上および船舶用ないし航空用ガスタービン・エンジンの部品として使用されている<sup>1)2)3)</sup> Timken 16-25-6 合金は、数年来わが国においても実用化されているが、著者らは本材料について合金元素として重要になつてきた窒素の影響を種々の点から検討した。本報では溶体化処理および時効変化について主として硬度および組織をしらべ、また高温時効におよぼす溶体化処理温度、および窒素の影響について検討し、さらに 600°, 700°C での長時間時効についても触れた。

## II. 試料及び実験方法

試料の化学成分を Table 1 に示す。

窒素量は全含量を示したが、A, B ではその大部分は固定されている。鍛造のまま 1200°C×1h 水冷したものととの両者について、窒素の分析を行つたが大差なかつた。すなわち TiN は別として、他の析出窒化物は 1200°C×1h で固溶すると考えられる。試料 C は Mn, Si のみで脱酸し、D には石灰窒素、窒化 Mn を用いて加窒した。E は住友金属株式会社製の含窒素実用 Timken 合金である。A~D は高周波電気炉にて各 2 kg ずつ溶解し、これを熱間にて径 10mm 棒まで鍛造した。窒素の多いほど鍛造困難となり硬度も高くなる傾向にある。溶体化処理として 1000°, 1100°, 1150°, 1200°, 1250°C の

各温度に 0.5, 1 および 2h 加熱後水冷した。また高温時効に対しては、1000°, 1100°, 1200°, 1250°C の各温度に 1h 保持して水冷後 600°~950°C の各温度に 70 h まで加熱し、長時間の時効変化には 1200°, 1250°C から水冷後 700°C×500h, 600°C×1000h まで加熱してその間の硬度および組織変化をしらべた。試料の大きさは  $\phi 10 \times 15$  mm である。なお高温時効は何れも所定温度にそれぞれ一個の試料を繰返し加熱し、その時効時間の合計を以て焼戻時間とした。加熱後は全て水冷した。

## III. 実験結果

### 1. 溶体化処理について

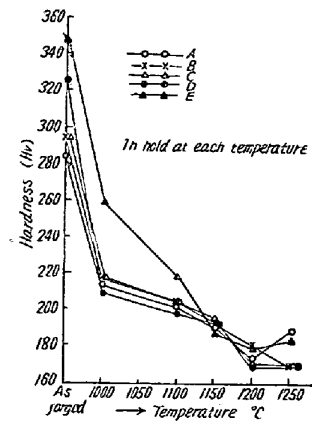


Fig. 1. Relation between hardness and solution treatment temperature.

Table 1. Chemical composition (%) of specimens.

Mark	Compo- sition	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Remarks
A	0.093	1.20	1.38	24.68	16.87	6.76	0.048	Addition of Ti 0.3, Al 0.2.	
B	0.13	1.10	1.12	25.09	17.00	6.75	0.042	Addition of Ti 0.15	
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 <sub>2</sub> and manganese nitride	
E	0.15	0.53	1.24	24.82	16.04	6.67	0.16	Melting at Sumitomo K. K.	

1000°~1250°C で 1h 加熱水冷後の硬度変化を Fig. 1 に示す。何れも加熱温度の上昇とともに硬度低下するが、1200°C 位ではほぼ一定となり、それより高温では却つて増すものもある。1000°C で E が高いのは注目すべきであり、析出物が他に比して著しく微細である。加熱時間の影響は 30mn, 1h, 2h の 3 点のみでははつきりしたことは言いえないが、1000°, 1100°C では加熱時間による軟化が大きい。窒素の多いものでは初めに軟化が急激であるが、1h 以後は却つて少い。1150°, 1200°C では軟化が少い。

顕微鏡組織による溶体化の状況についていへば、何れも大体 1000°C ではオーステナイトの地に相当大粒の析出物 (5μ位) も小粒子も余り落けずに残っている。1100°C で小粒子は相当溶け、1150°C になると小粒子はほとんど溶解し大粒も相当やせる。一般鋼材の溶体均質化は長時間加熱であるため約 1150°C を採るのが当然と考えられる。

小粒子の炭化物等析出物の大半溶解する温度は A, B, C では 1150°C; D, E では 1100°C で、窒素の多い方が低い傾向にある。また 1250°C になると結晶粒界が一部融解しはじめる傾向があり、この傾向は A が著しい。結晶粒度と窒素および溶体化処理温度との関係を Fig. 2 に示す。ただし横軸は窒素量の代りに便宜上試料番号 1~5 を示す。これはそれぞれ試料 A (N, 0.04%) ~ E (N, 0.16%) に対応する。何れも 1000°C までは余り結晶粒成長なく、窒素による影響も少い。試料 E が hot-cold 鍛造のままより 1000°C の方が却つて細かいのは再結晶のためである。粒成長は 1100°C 位からはじまるが、概して窒素の多いものほど結晶粒成長の温度低くまた成長も著しい傾向にある。また A, B のように Ti を添加したものは結晶粒成長は起り難い。

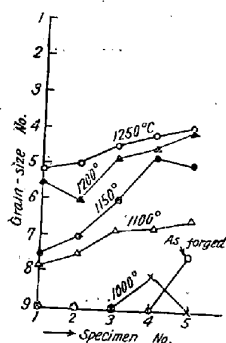


Fig. 2. Relation between nitrogen, solution-treatment temperature and grain-size.

2. 高温時効  
1) 硬度変化: いま代表的例として 1200°C × 1h 水冷後、700°, 800°, 900°C の各温度に時効した場合の硬度変化を Fig. 3 に示す。600°C は析出初期のため硬化速度小であり、70 h までの硬化は僅かである。組織をみてもオーステナイトの結晶粒界にかすかに析出物が認められる程度である。700°C では 5~10 h から急激に硬化がはじまり、析出物も微細であり硬化量も最大である

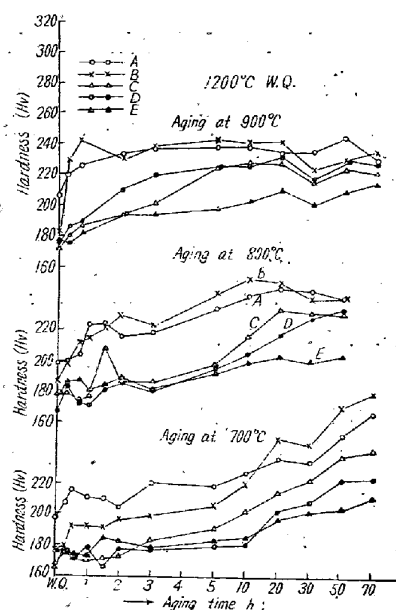


Fig. 3. Relation between hardness and aging time at 700°, 800° and 900°C.

が、70 h にいたつてもまだ硬度上昇をつづけ窒素が多いほど硬化が遅れる傾向にある。750°C では図は省略したが、硬化の具合は大体 700°C の場合と同様で 5 h 位から急激な硬度上昇がはじまるが、50 h で大体一定となり窒素の少ない A, B では僅かに低下が認められる。しかし窒素の多い E ではまだ僅かに上昇し続ける。800°C では 3~5 h 位から著しい硬化がはじまり、A, B では 20 h から下降の傾向と析出物の粗大化が認められる。なお 1~2 h 位で僅かな硬度の山が出る感じである<sup>4)5)</sup>。850°C になると A, B は初めから急激に上昇し 5~10 h で一定となり以後低下するが、C, D, E においてはこれに対し硬化遅く大体一定速度で徐々に硬化し 20 h で山を作る。900°C では予想したほど硬度低下は起らず、5~10 h 以後ほとんど一定と見做し得る。硬化量も 900°C の場合が却つていくらか大になつている。これは析出物の種類が異なるためとみられる。950°C になると A, B はさらに短い 1 h 位で山を作り以後硬度低下するが、C, D, E は 2~5 h で一定となりそれ以後余り軟化しない。一般的にいうと窒素の多いほど概して硬化速度が遅い傾向にあるが、850°C 以上では窒素の影響が少くなる。

2) 顕微鏡組織

組織をしらべると硬化は析出硬化であることが明らかであり、析出初期においては硬度増加と析出量は概して比例するが、その析出の仕方は温度によつてかなり異なり 600°C では析出速度が極めて遅く、相当時間の間結晶粒界および双晶境界の析出が多く、後に粒内の劈開面 (たがり面) に沿つて微粒析出がまじまり、700°C では析

出速度がそれより少し速くなり結晶粒界の析出につづいて粒内劈開面析出がはじまり、70hでは粒内析出が多く一つの結晶粒内で二つの方向に格子状に析出し、いわゆる“**线条組織 striated structure**”を呈する。750°Cでは結晶粒界や双晶境界の明瞭な事等700°Cと大差ないが、析出粒の粗大化と“**线条組織**”の崩潰がはじまる。800°C以上では析出が速く粒内の析出は均一分布となり“**线条組織**”は短時間で失われる。また時効時間の増加とともに急激に析出物粒子の成長と硬度の減少がみられ、粒界析出物の球状化もはじまる。900°Cになると一部溶け込んで数が少なくなり、950°Cになると粒子も粗く数もぐつと少くなる。また村上試薬によつて着色の具合をみると、800°C以上ではVilella腐蝕と大体同様であるが、それ以下では粒界および粒内劈開面に沿つてかすかに析出がみられる程度であり、Vilellaの時のように多量の析出がみられず而もなかなか腐蝕しがたい。析出粒子がはつきり認め得るようになると硬度増加は少くなる。Photo. 1に試料A, C, Eの700°, 850°, 900°C×70h時効(後水冷)の顕微鏡組織を示す。

3. 高温時効におよぼす溶体化処理温度および窒素の影響

試料A~Eをそれぞれ1000°, 1100°, 1200°, 1250°C×1h水冷後600°~950°Cの各温度に加熱時効した場合の3, 10, 30, 70hにおける硬度変化をしらべた。その

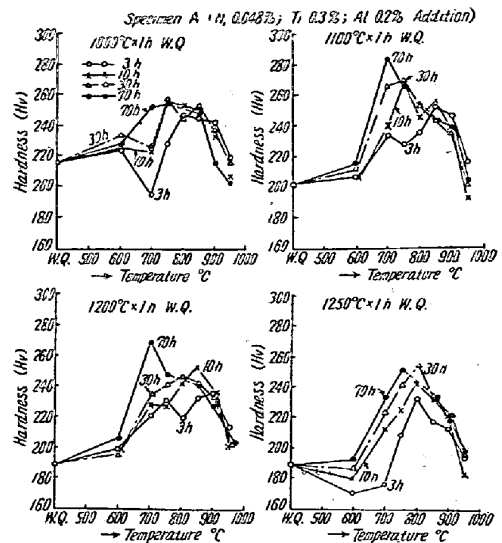


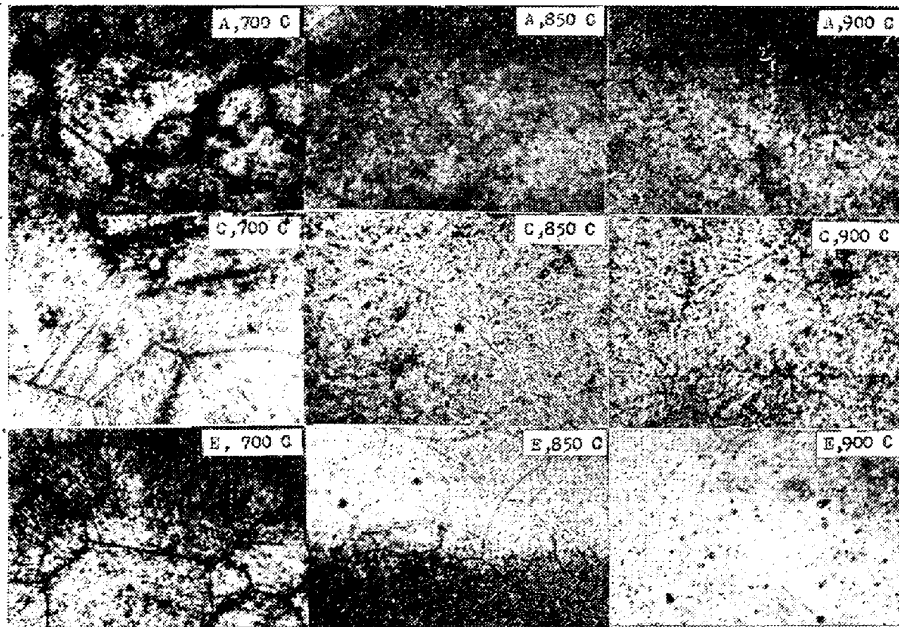
Fig. 4. Relation between age-hardening and solution-treatment temperature. (Specimen A)

内A, C, Eの結果を Fig. 4~6に示す。もちろん試料のN量、焼入温度等によつて異なるが、大体1200°C加熱の場合(Fig. 3)と同様700°C時効で硬化量最大、また硬度の山は加熱時間が長くなるにつれて低温時効側に移動する。

窒素量が増すほど完全なる硬化の現われる溶体化焼入温度が高くなることは注意すべきである。すなわち試料Aでは1100°C焼入で硬化最大(Hv283)でありBも大体同様であるが、Cでは1200°CではじめてHv243となり1250°Cで最大硬度Hv268となる。Dは1200°C焼入でも硬化の途中であり1250°Cで硬化最大(Hv255)となる。Eでは1200°Cでも硬化はほとんど起らず1250°Cではじめて硬化している。(Hv270)

4. 長時間時効

使用温度付近で長時間時効した場合の変化は大切である。いま1200°Cおよび1250°C×1h水冷後700°C×500h, 600°C×1000h時効した場合の硬度変化をFig. 7およびFig. 8に示す。700°Cでは1200°C焼入の場合窒素が多いほど硬化が遅く、またその硬度の最大値が低い。しかし1250°C焼入の場合はこの関係は半ば逆転しC+Nの量の多いほど硬化が大である。175~200hで不連続的变化のあるのはこの間で約1°C/mnの速度で750°Cまで温度



Specimens	Solution treatment	Aging treatment		
		700°C×70h	850°C×70h	900°C×70h
A	1200°C×1h W.Q.	700°C×70h	850°C×70h	900°C×70h
C	"	"	"	"
E	"	"	"	"

Photo. 1. ×350(1/2)

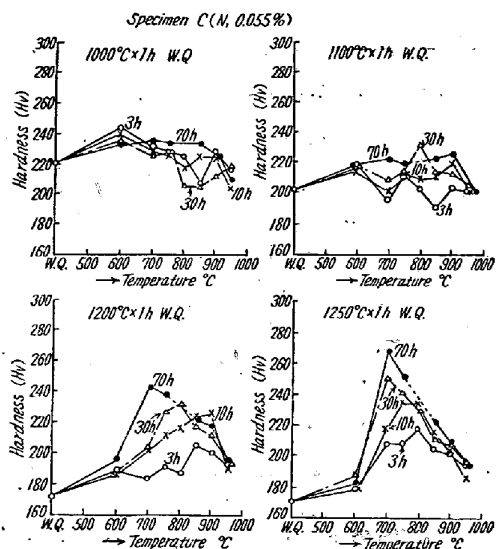


Fig. 5. Relation between age-hardening and solution-treatment temperature. (Specimen C)

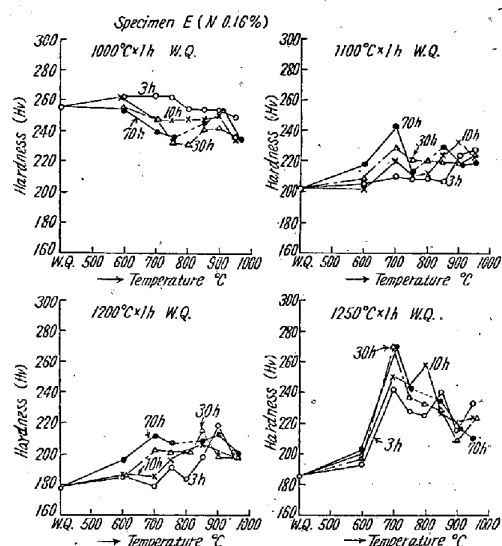


Fig. 6. Relation between age-hardening and solution-treatment temperature. (Specimen E)

が上昇後約 2°C/mn にてふたたび 700°C まで低下させるためである。

注意すべきことは窒素の多いものは 700~750°C 付近の温度変化に対して比較的安定なることである。600°C の場合は硬化は極めて遅く 500 h 以後は次第に一定値に近づき、また窒素の影響は少く 1200°C 焼入の場合 1000 h で B 以外ほとんど硬度が一致する。700°C で硬度増加の点から 1200°C 焼入のものは窒素の多い方が遅れるに反し、1250°C では C+N の多いものが硬化が速いのがみられたが、組織でもこれと同様に硬化大なるものは析出量が多い。1200°C 焼入 600°C 焼戻においては 500 h

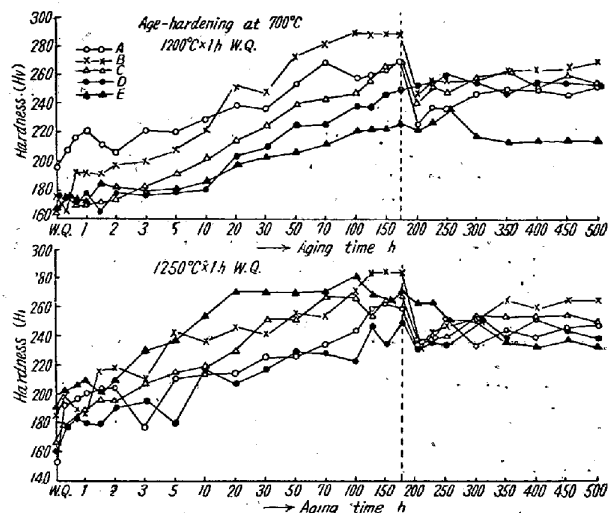


Fig. 7. Age-hardening at 700°C

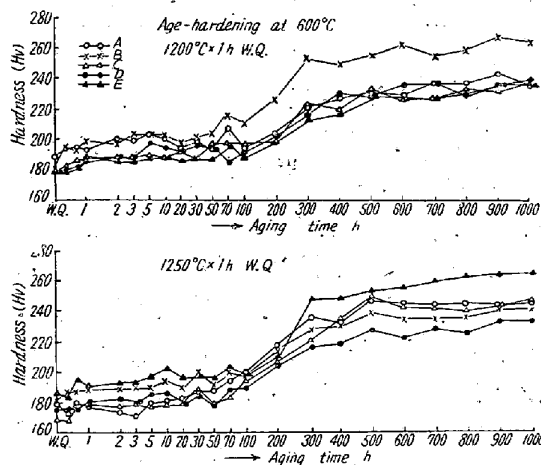


Fig. 8. Age-hardening at 600°C

でも析出が結晶粒界にあるだけであるが、1000 h では粒内にも方向性を持った析出がはじまり、Photo. 2 のごとく大体 700°C と同様な“線条組織”を呈するにいたる。

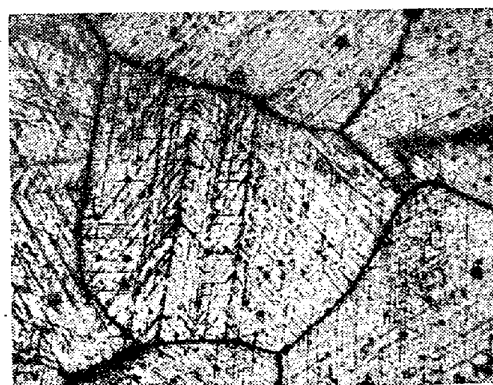


Photo. 2. Specimen E: 1200°C W.Q. & x400(2/3) 600°C x 1000 h W.Q.

700°C x 500 h では 750°C x 70 h のように線条組織は一部くずれ方向性を保ちながらその位置で微細析出粒子となる。

## IV. 総 括

1. 耐熱合金 Timken 16-25-6 を採り上げ、窒素を約 0.04~0.16% まで変化した試料につき 1000~1250°C における溶体化処理および 600~950°C の各温度における 70 h までの高温時効について硬度、顕微鏡組織をしらべ、高温時効におよぼす溶体化処理温度および窒素の影響を検討し、さらに使用温度付近 (600°, 700°C) における長時間時効についても研究した。

2. 溶体化処理のままの試料の硬度におよぼす窒素の影響は少い。

顕微鏡組織によれば何れも 1 h 加熱において 1000°C では余り溶けず、1100°C で小粒子は相当溶け、1150°C で小粒子はほとんど溶解し大粒子もやせ 1200°C でほとんど均一な固溶体となる。小粒子の大半溶解する温度は窒素の多い方が低い傾向にある。

結晶粒成長は 1100°C 位からはじまり、概して窒素の多いほど成長温度低く成長も著しい。溶体化処理としては 1170°C×1 h 位が適当と思われる。

3. 高温時効した場合 700°C で析出硬化による最大の硬度を示し而も長時間上昇し続けるが、750°C では硬度一定となりそれ以上の温度では硬度の山を作る。温度が高いほどこの山は短時間に起る。窒素が多いほど概して硬化速度が遅いが、850°C 以上では窒素の影響が少い。組織によれば 70 h では 600°C で結晶粒界にのみ、700°C では粒内に方向性をもつて僅かに析出し“線条組織”を示し、800°C 以上では析出粒子は球状化し 900°C で小粒子の溶解と大粒子の粗大化がはじまる。800°C を境としてそれ以下と以上での析出物の相異があることが村上試薬から予想される。なお硬度変化からみても 800

°C 以上における析出物は複雑のようであるが析出物については第3報で述べる。

4. 高温時効と溶体化処理および窒素の関係は、窒素量が多いほど完全なる硬化を現わすには溶体化処理温度を高くしなければならない。

700°C×70 h の硬化量に対しては 1100°C までは試料 C が最小であるが、1200°C で窒素の影響著しく、Ti, Al を添加した試料 A を除けば窒素の多いほど硬化量が少い傾向にある。

5. 600°, 700°C でそれぞれ 1000 h および 500 h 時効した場合、700°C では 1200°C 焼入のものは窒素多いほど硬化が遅く硬度の最大値も低いが、1250°C 焼入では C+N の多いほど硬化大となる。この関係は組織でも同様である。600°C では硬化極めて遅く 500 h 以後は次第に一定値に近づき窒素の影響は少い。組織をみると 600°C×1000 h では 700°C×70 h のごとく“線条組織”を示すにいたり、700°C×500 h では 750°C×70 h に類似する。(昭和 31 年 4 月寄稿)

## 文 献

- 1) F. H. Clark: Metals at High Temperature (1950) 163
- 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. Reynold & A. E. White: Symposium on Materials for Gas Turbines (A.S.T.M.)
- 4) 浅野: 鉄と鋼, Vol. 38 No.5 (昭和 27 年) 51
- 5) 小野, 小川: 鉄鋼協会春期大会発表 (昭和27年)
- 6) 出口: 鉄と鋼, Vol. 38 No.11 (昭和27年) 37