

## 耐 熱 鋼 の 研 究 (XII)\*

含 Ti, B 16-25-6 合金のクリープ試験

浅 野 栄一郎\*\*

## STUDY OF HEAT-RESISTING STEEL (XII)

Eiichiro Asano

## Synopsis:

The study of Timken 16-25-6 alloy containing Ti or B was reported in the report (X) (Ⅻ) (Tetsu-to-Hagané vol. 43, 1957, No. 5, p. 543~550, No. 7, p. 713~720) of "Study of Heat-Resisting Steel". The report (X) explained precipitation-hardening phenomena of the above alloy. In the report (Ⅻ), warm work effect on 16-25-6 alloy containing Ti or B was determined. In this report, the creep test at 650°C was made.

There were four samples with different chemical components. Sample #D5 contained 1.3% Ti, #D6 contained 0.060% B, #D7 contained 0.08% Ti and 0.025% B, and #B11 was standard Timken 16-25-6 that contained 0.13% N. After hot forging, they were solution-treated at 1150°C for 1 hour, and aged at 800°C for 50 hours. After this treatment, samples of measurements for the creep test specimens were machined.

Creep test was made at 650°C for 500 hours with a load of 18 kg/mm<sup>2</sup>. Then, each specimen was examined for hardness and observed through a microscope.

Sample #D5, 16-25-6 alloy containing Ti, showed remarkable higher creep resisting properties than standard 16-25-6 alloy and other samples. Standard 16-25-6 alloy, #B11, and sample #D6 showed similar creep curves. Sample #D7 was rather weaker than #B11 and #D6. It was concluded that the addition of Ti effected creep strength; and the addition of B instead of the usual N may prove desirable to keep creep strength at the standard level. But, addition of a small amount of Ti and B was not so effective.

In this report, other age-hardening phenomena in sample #D5, for example, soaked at 650°C after aged at 800°C, was also described.

## I. 緒 言

耐熱合金においては、そのクリープ特性および高温破断性質が非常に重要である。第 (X)~(Ⅻ) 報では、Ti および B を単独、あるいは併用添加した 16-25-6 合金の耐熱特性を調査研究してきた。クリープ特性については、標準の 16-25-6 合金にては、特に米国において相当詳しく実験されているが<sup>(1)(2)(3)</sup>、含 Ti, B 16-25-6 合金は新しく配合した合金であるために、そのクリープ性は全く知られていない。したがって本報では、著者の配合になる含 Ti B 16-25-6 合金におけるクリープ試験を、標準成分の 16-25-6 合金と共に併せて行ない、両者を比較して、16-25-6 合金に Ti あるいは B を加えることによつてクリープ性にどう変化するかを調べた。

本来、ある合金についてそのクリープ特性を調べる場合、特にガス・タービン材料やジェットエンジン用材料では種々の熱処理条件、クリープ荷重試験温度について長時間にわたる継続テストを行わねば最終的結論が得ら

れぬのであるが、本報では諸般の事情から、これら広汎にわたつて行うことが出来なかつたので、一種の条件を選んでクリープ試験し、同時にその時の硬度、顕微鏡組織の変化を調べ、含 Ti, B 16-25-6 耐熱鋼の研究の一環として報告する。

## II. 試 料

## (1) 試料

本実験に使用したる試料は標準の 16-25-6 合金として #B11, 含 Ti 16-25-6 合金として #D5, 含 B 合金として #D6, 含 Ti, B 合金として #D7 を使用したがその分析成分は Table 1 のごとくである。

各試料は、いずれも 3 kg のインゴットに鑄造し約 25 mm 角棒にまで熱間鍛造後、超音波探傷器によつて内部欠陥のないことを確認してから熱処理を加えたが、温度

\* 本会第 52 回講演大会にて発表

\*\* 東都製鋼 K.K. 技術部

Table 1. Chemical components of samples (%)

Sample	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Ti	B	Fe
#B11	0.06	0.81	1.35	24.20	16.04	6.77	0.136	—	—	Balance
D5	0.04	1.25	1.48	23.79	15.77	6.58	—	1.32	—	//
D6	0.07	0.88	1.51	24.60	16.78	7.24	—	—	0.060	//
D7	0.07	0.43	1.13	27.30	17.53	6.86	—	0.08	0.025	//

分布を均一にするために、二重式環状電気炉を使用した。溶体化処理は、試料 #D5 のみは  $1200^{\circ}\text{C} \times 1.5\text{h}$ 、試料 #B11, #D6, #D7 は、 $1150^{\circ}\text{C} \times 1.5\text{h}$  とし大気中に放冷後、 $800^{\circ}\text{C} \times 50\text{h}$  の時効処理を加えた。硬度測定用に使用した試料の熱処理もこれに準じた。

## (2) 実験方法

### A. クリープ試験法

クリープ試験機は芥川、藤田、竹村<sup>4)</sup>の製作によるものを使用した。詳細は、引用文献に譲りこゝでは省略する。

試験温度は、Timken 16-25-6 合金が使用される  $650^{\circ}\text{C}$  を選び 4 種の試料間にその相違が明瞭に出るごとく荷重を多少増して  $18\text{kg}/\text{mm}^2$  とし、試験時間は種々の事情から 500h とした。

### B. 硬度および顕微鏡組織の試験

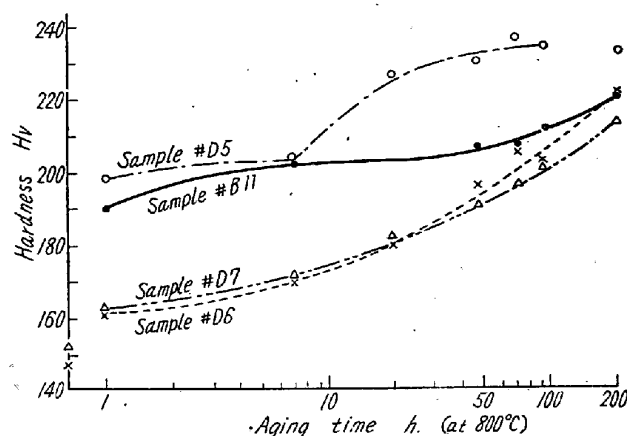
クリープ試片と同じ熱処理条件を加えて硬度、顕微鏡組織を調査するための試片では、今までの析出現象の研究の場合と同じ取扱いをし、顕微鏡組織は (HCl 3, HNO<sub>3</sub> 1 グリセリン 2 容積比) 試薬によって検出した。

## III. 実験結果

### A. クリープ試験

#### (1). クリープ試験前の処理

クリープ用試験片は熱間鍛造後、超音波探傷法によって内部欠陥のないことを確かめた後、 $1150^{\circ}\text{C} \times 1.5\text{h}$  の溶体化処理後、 $800^{\circ}\text{C} \times 50\text{h}$  の時効を加えて、しかる後に所定のサイズの試片を削り出した。クリープ試験前に  $800^{\circ}\text{C} \times 50\text{h}$  の時効を加えたのは、クリープ試験に先立つてある程度の析出硬化を進行させて、強度を加え、クリープ抵抗の向上をはかるためである。Fig. 1 は同じ試料を溶体化処理後、 $800^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} \sim 200\text{h}$  に時効せしめた場合の硬度変化を示す曲線である。この場合の顕微鏡組織をみると、#B11 では 20h にて粒界に相当の析出が見られ、50h にては粒内にも析出物が現われている。 $800^{\circ}\text{C} \times 200\text{h}$  となると粒内一面に析出物が分布してくる。かように、本試験で採用した  $800^{\circ}\text{C} \times 50\text{h}$  の予備処理は #B11 においては硬度では硬化が相当進み、組織では、Ti が 1.3% 含まれているために析出が一層い

Fig. 1. Change of hardness by aging at  $800^{\circ}\text{C}$ 

ちじるしく、20h にしてはほぼ粒内全面に析出物が現われさらに 50h となると多量の析出が行われる。つまり、試料 #D5 では  $800^{\circ}\text{C} \times 50\text{h}$  の予備処理で、硬度は飽和硬度にほぼ到達し、組織では多量の析出物が現われた状態になると云えよう。試料 #D6 では 20h の時効にて粒界はもとより粒内にも僅かながら析出が現われ 50h となるとこれがさらに増加するが、#D5 の場合程いちじるしくはないが、他方時効時間がさらに延びれば析出物は増加し、Fe<sub>2</sub>B も認められる。かように、#D6 では  $800^{\circ}\text{C} \times 50\text{h}$  の予備処理で、硬化、析出共に進行途上にある状態と見られる。試料 D7 は Ti, B を共に少量ずつ含んだもので析出量は #D5 程多くはないが、#D6 よりは多く 200h となつても析出物は 50h の場合より僅か増加する程度である。つまり  $800^{\circ}\text{C} \times 50\text{h}$  の予備処理は #D7 を硬度では硬化途上、組織では析出が一応完了に近ずいた状態にすると考えられる。

#### (2) クリープ試験結果

クリープ試験が、前述の方法で、 $650^{\circ}\text{C}$ 、荷重  $18\text{kg}/\text{mm}^2$  にて 500h 継続し、その間の伸びを測定した。その結果を Fig. 2 に示す。これによると 500h 後にて #D5 では  $178.5\mu$  しか伸びておらず、#B11 では  $2067\mu$ 、#D6 では  $2042\mu$  の伸を記録し、さらに #D7 では  $3898\mu$  という最も大きい伸量が示された。

これらの結果を概括すると 16-25-6 合金の N の代りに 1.3% Ti を加えたものではクリープ強度がいちじるしく上り、また N の代りに 0.060% B を加えたものでは

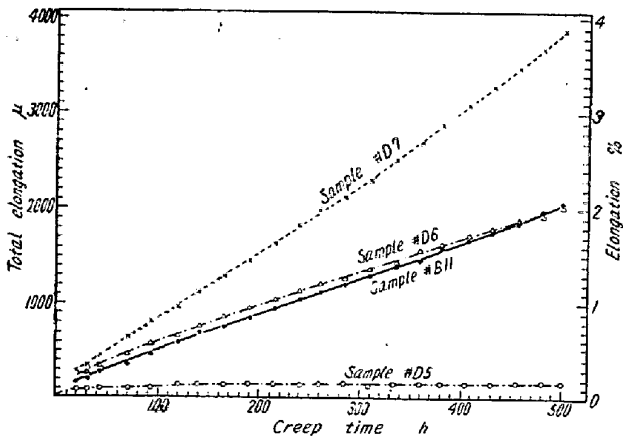


Fig. 2. Data of creep test.

0.10~0.16N 含有の標準 16-25-6 とほぼ同様のクリープ強度を示したが、BとTiを併用してもこれが、極く少量 (Ti 0.08%, B 0.025%) の場合にはクリープ強度が可成り劣つてくるといえる。

### (3) クリープ試験後の硬度および組織

650°C × 500h のクリープのクリープ試験終了後、試片の被測定部分を切断して、中心部の硬度を測り、顕微鏡組織を検鏡した。硬度測定は、クリープ試片の平行部 50mm にわたって行なつたが、いずれの部分もほぼ同じ硬度値を示した。その結果を Table 2 に示す。かように #D5 のみは、クリープ前に比していちじるしい硬度増加を示したが、#B11, #D6, #D7 ではクリープ前と比較してほとんど変化が認められておらず #D7 にて僅かな硬化が見られるのみである。#D5 のいちじるしい硬化については後述する。

以上クリープ試験後の顕微鏡組織をクリープ前の状態と比較すると、#B11 では析出量が僅かに増加している他は、多少結晶粒が細くなっているのみである。#D5 では硬度は激しく上つているのに拘わらず、組織は余り変化せず僅かに析出物が増加しているのみである。

Table 2.

Sample	#B11	#D5	#D6	#D7
Hardness (Hv) after creep test Hv	206	312	202	215

### (4) クリープ試片と同じ熱処理を加えた普通試片の硬度変化と組織

溶体化処理後 800°C × 50h の予備処理後、荷重を加えないままにクリープ温度と同じ 650°C にて 500h ~ 1000h にわたって小試片を保持した場合の硬度変化をみると、#B11, #D6, #D7 の試料では、800°C × 50h の

予備処理後の硬度が、650°C × 100h の保持加熱後にまで余り変化なく保たれており、顕微鏡組織上にも見るべき変化がない。これはクリープ試験の際の結果と同様である。一方、#D5 では、800°C × 50h にて約 Hv 230 であつたのが、650°C × 500h にて約 Hv 320 にまで硬化し、1000h 後にも同様の高硬度が保たれている。既に述べたごとく、650°C × 500h のクリープ試験後の #D5 にても、Hv 312 の高硬度が示されたのであるが、かように非荷重の試片にても現われたことは、これが加熱条件によつて金相学的に生じたものであることを示している。しかして、#D5 にては、硬度の激しい増加に拘わらず、顕微鏡組織上ではいちじるしい変化は認められていない。

### B. 試料 #D5 における諸加熱条件下の硬度変化

既に述べたごとく、試料 #D5 のみは、800°C × 50h の予備処理後、650°C に加熱すると激しい硬化が認められるので、この現象をさらに追究するための実験を行なつた。なお、これらの硬度変化に際して顕微鏡組織は、普通の検鏡条件下 (本実験に使用せる標準の腐蝕液 (HCl 3 HNO<sub>3</sub> 1, グリセリン 2), 倍率 × 100~400) では、ほとんど変化が認められぬので、専ら硬度の測定結果に頼つた。

#### (1) 800°C における予備処理時間を変えた場合の 650°C の時効硬化

クリープ用試片の予備処理では、800°C × 50h の加熱を加えたが、これは 800°C における時効が、硬度ではその温度の飽和硬度、組織では析出物が一応全面に現われた状態と見ることが出来る。そこで、本報では、800°C × 50h の前後である 7h, 20h, および 100h にそれぞれ時効したものを 650°C にて加熱保持して硬度変化を調べた。ここで、800°C × 7h では時効硬化が僅かに進んだ状態、800°C × 20h のものは最高硬度到達前、800°C × 100h のものは飽和硬度になつた後のものである。

これらの試料を 650°C にて加熱した場合の硬度変化を Fig. 3 に示す。これによると、3 個の試片共、急速に硬化を示し、特に 800°C × 20h および 100h の予備処理を加えたものでいちじるしく、650°C × 10h にて約 Hv 310~330 に達して安定する。その最高硬度値は 800°C × 20h のものが最も高く、約 Hv 330 を示し 800°C 7h のものは硬化速度がやや遅れている。

#### (2) 800°C の予備処理を加えずに 650°C に時効した場合

1150°C × 1h の溶体化処理後、800°C における予備時

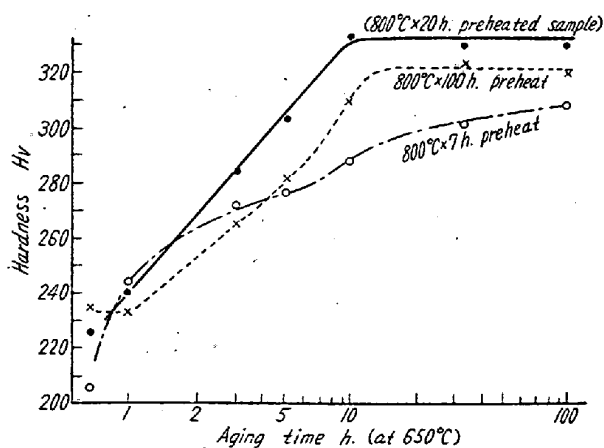


Fig. 3. Change of hardness by aging at 650°C after preheated.

効を加えずに、直ちに 650°C に時効せしめた場合の硬度変化を Fig. 4 に示す。これによると、650°C のみの時効でも可成りの速度で硬化を起し、150h 後には Hv 300 位にまで達するが、これは 800°C にて予備処理後 650°C にて時効したものより、硬度、硬化速度共にやや低い値を示している。

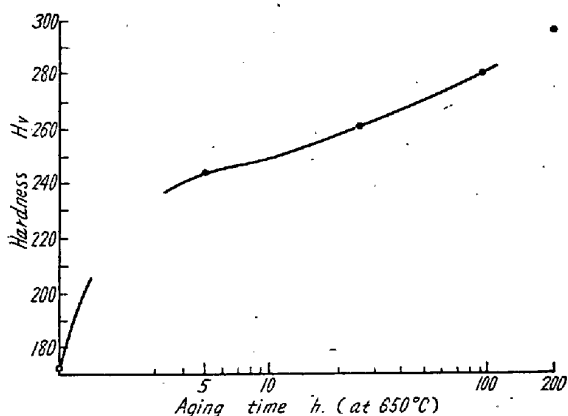


Fig. 4. Change of hardness by aging at 650°C.

(3) 650°C 時効後、550°C にてふたたび加熱保持した場合

ある種の時効合金ではある程度時効を進行させた後にその時効温度より多少低目の温度にて、さらに加熱を継続すると、一層硬化が起る場合がある<sup>5)</sup>。したがって本合金にてもかようなことがあつたかどうかを調べるために、650°C にて 5h, 20h, 75h, 160h の種々の時間だけ時効した試片 (Fig. 4) を、さらに 550°C にて加熱保持して硬度変化を調べた。その結果、550°C における 100h までの加熱では硬化は認められなかつた。

(4) 800°C および 650°C に交互に繰返し加熱した場合 800°C × 50h 予備時効をした試片を、650°C に加熱するとさらに硬化することは既に述べた。これをふた

たび 800°C に加熱し、さらにもう一度 650°C に加熱するという処理を交互に繰返してみた。その結果は、その都度多少の硬度値の相違は認められるが、概ねの値では 800°C で Hv 230, 650°C で Hv 320 程度の硬度が交互に現われることがわかつた。これは、650°C にて析出し、800°C で溶体化する析出物があると考えらるべきであろう。

#### IV. 考 察

以上の実験結果を考察するに当つては、クリープ試験結果を先ず考察し、次に #D5 における異常な硬化を検討する。

##### (A) クリープ試験結果

クリープ試験結果より最終的結論を導くには、種々の温度および種々の荷重下にて長時間の試験を必要とするのではあるが、諸般の事情のため、止む得ず 1 種の条件の下に得られた結果より、クリープ特性を推定せざるを得なかつたが、著者の実験結果から推定すると、1.3% Ti を加えた 16-25-6 合金ではクリープ伸びが標準の合金に比していちじるしく少いので、強度も大であることが想像される。

ただし、この試料のクリープ破断の時の伸については未知である。かように、16-25-6 合金に Ti を加えることによつて、そのクリープ強度を上げ得る見込が充分あることが確められた。

しかして、その強化の原因となる析出物は、後述するごとく Ti と Ni との金属間化合物等が考えられ、一方 TiC も組織から認められてきているが、断定はできない。

次に #D6 (0.060%B) では、16-25-6 標準成分の #B11 とほぼ同程度のクリープ伸びを示した。

一般に N (0.10~0.16%位) が加えられていないと、高温強度が可成り落ちると考えられているが、#D6 では N を添加せず、その代りとして 0.060%B を加えることにより標準の N 含有 16-25-6 合金とほぼ同じクリープ性を得ることができた。

次に、D7 では、#D6 および #B11 より可成りクリープ伸量が多い。16-25-6 に対する Ti および B の添加はいずれもクリープ強度に効果的であることが前の実験より判明したが、#D7 では、#D5 はもとより #D6 および #B11 より劣つたクリープ性が示された。

これは、Ti および B も添加量がごく僅少の場合には効果の少ないことを示したものである。

次に、16-25-6 の標準成分としての #B11 のクリー

ブ試験結果については鋼種のクリープ試験結果の文献<sup>12)13)</sup>から見れば著者の #B11 の結果は概ね既発表のデータと大差のない値が得られている。

#### (B) #D5 における異常硬化について

試料 #D5 を 800°C に時効後 650°C に加熱保持すると、さらに激しい硬化を示す。この理由を究明するために種々の熱処理を試みたが、結果を総合検討すれば、#D5 における 800°C 時効後、650°C の加熱保持におけるいちじるしい硬化は 800°C 附近に溶解度曲線を有する析出物の析出硬化と考えられる。

つまり、析出物の一部が、800°C にてマトリックス中に溶体化し、650°C にてふたたび析出するものと考えられる。これらの 800°C にて一部溶体化し、650°C にて析出して、いちじるしい硬化をもたらす析出物は Ti の金属間化合物、例へば  $Ni_2Ti$  と想像される。これは R. Nordheim および N. J. Grant<sup>6)</sup> による Ni 基合金 (Cr 19.5%, Ti 2.1%, Al 0.5~1%, C 0.03%) の研究結果からも関連想像されるが引用文献の詳細は省略する。

### V. 総 括

本報では、著者の配合による含 Ti, B 16-25-6 合金によるクリープ試験を行ない、これを標準の 16-25-6 合金のクリープ試験結果と比較して、Ti B 添加の効果を調査した。

1. Timken 16-25-6 合金の標準試料 1.3% Ti 含有の 16-25-6 合金、0.060% B 含有の合金、0.08% Ti 0.025% B 含有の合金の 4 種について、熱間鍛造試片よりクリープ試片を採取し溶体化処理後、800°C × 50 h の予備時効を加えて、一部析出硬化を行わせてから、試験に供した。

クリープ試験は、18 kg/mm<sup>2</sup> の荷重下にて試験温度

650°C に保ち、500 h まで継続して、その伸量を測定した。また、以上のクリープ試験に際しての硬度変化を見た。

2. 以上の結果を総合すると、16-25-6 合金中の 0.10~0.16% N の代用として 1.3% Ti を添加すると、析出物の硬化による助長とも相俟つて、クリープ抵抗はいちじるしく増大するので、16-25-6 合金のクリープ性の改善に Ti を使うことは有望である。また、N の代用として 0.060% B 添加しても特にクリープ抵抗の増大は見られぬが、しかし、0.10% N 含有の標準 16-25-6 とほぼ同程度の強度を維持しうる。一方、N の代用として Ti, B を併用添加しても、その量が 0.08% Ti, 0.025% B のごとくそれぞれ少量の場合には、たとえ析出硬化が認められても、クリープ抵抗は、他に比し低い値を示すことがわかった。

### 文 献

- 1) J. F. Freeman, E. E. Reynolds, & A. E. White: Symposium on materials for gas turbrines (A.S.T.M.) (1946) 52
- 2) M. Fleischmann, Iron Age, Jan, 17 (1946) 44 および Jan, 24 (1946) 52
- 3) Clark & J. F. Freeman: Trans, ASM (1952)
- 4) 芥川, 藤田, 竹村: 日本機械学会誌 10 月 (1952)
- 5) Mitsche: Z. Metallk. 26 (1934) 159
- 6) R. Nordheim & N. J. Grant: Trans. A.S. T.M. (by H. J. Beattie & F. L. Ver Snyder) 1953) 347
- 7) L. B. Pfeil, N. P. Allen & C. G. Conway, Symposium of high temperature steel for gas turbine, J. Iron & Steel Inst (1952) 81