

耐熱鋼の研究(X)*

(含 Ti, B 16-25-6合金の析出現象について)

浅野栄一郎**

STUDY ON THE HEAT-RESISTING STEEL (X)

Eiichiro Asano

Synopsis:

Studies were made on the effects of adding Ti and B on Timken 16-25-6 alloy, heat-resisting steel for gas turbine materials. In this report, the influence of the addition of Ti and B to 16-25-6 alloy on the precipitation phenomena were examined.

There were four grades of samples of chemical compositions (See Table 1). Based on 16-25-6 alloys, two of them included Ti, one of them included B, and another alloy contained both Ti and B.

Samples were melted in high-frequency electric furnace, cast into moulds, and forged to bars. Solution-treatment was operated at 1150°C or 1200°C for 1 hour.

Specimens after solution-treatment were aged at four degrees of temperature, 700°C, 750°C, 800°C, and 850°C, from 1 hour to 500 hours. Aged specimens were tested for hardness, and observed through microscope. Microstructure was prepared by (HCl, HNO₃, glycerine) etching solution and other selective-etching reagent.

With the sample # D1 (0.7% Ti) and # D2 (1.8 Ti), precipitation-hardening speed increased with rise of the aging temperature from 750°C to 850°C, but softening began at 850°C after about 75 hours aging. Maximum hardness appeared at 750°C aging. In aging process, precipitated particles, which appeared in the case of standard commercial 16-25-6 alloy's aging, and TiC would also be precipitated.

With the sample # D3 (0.085% B), precipitation-hardening velocity was lower than the sample # D1 and # D2, and it yet continued to harden after 500 hours even at 850°C. Fe₂B was found and other precipitated particles, which were similar to particles of commercial 16-25-6 alloy, were also found.

In sample the # D4 (0.19% Ti and 0.03% B), precipitation process ranked between # D1 or # D2 and # D3. Varieties of microstructure during aging were found as combinations of #D1 or #D2 group and #D3 group.

I. 緒 言

Timken 16-25-6 合金の析出現象については種々の実験を試み既に本誌上にも数回にわたって報告した。本報にては Timken 16-25-6 合金に Ti, B の各一種および両者を併用して添加し、16-25-6 合金の強化をはかると共に、16-25-6 合金におよぼす Ti, B 添加の影響を調べた。

Timken 16-25-6 に対する Ti 添加の影響に関しては、16-25-6 合金に脱Nの目的を以て少量の Ti を加えた試料の析出現象について既に発表した¹⁾。それによると Ti で脱Nした試料では析出が非常に促進され、硬度も高く多量の析出物が認められた。かように Ti の添加は析出を著しく促進することが想像される。一方 16-25-6合金は標準成分に 0.16%N を含んだものであるが、

これが溶解に当つては予め Fe-Cr-N 母合金を作ることが必要であり、可成りの手数を要する。そこで本報にてはNの代りに Ti を添加して、その効果を調べることとした。その他、Timken 16-25-6 以外の耐熱鋼についてではあるが、Bの添加によつて耐熱性を改善している²⁾例があるので 16-25-6 合金についても B添加の影響を調べ、併はせて Ti B 併用の場合についても実験した。本報では、これらの試料における析出硬化現象について報告する。

II. 試料および実験方法

本章に使用せる試料の含有成分の分析結果は Table 1

* 本会第 49 回 (1955) 講演大会にて発表

** 東都製鋼 K.K. 技術部

Table 1.

Sample No.	Chemical composition %									
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	B	Al	Fe
# D 1	0.04	0.279	1.33	23.42	17.14	7.29	0.68	—	Tr	Balance
# D 2	0.06	0.812	1.31	24.20	17.00	7.15	1.86	—	Tr	//
# D 3	0.06	0.477	1.29	23.40	17.14	7.23	—	0.085	Tr	//
# D 4	0.09	0.467	1.17	26.72	16.49	6.86	0.19	0.032	Tr	//

に示すごとくである。#D1, #D2 は Ti のみを添加したもので、#D3 は B のみ、#D4 は Ti, B を併用したものである。試料は、高周波電気炉によつて 3 kg 鋼塊をつくり、これを熱間鍛造によつて約 10 mm 角にまで落して、実験用試片とした。Ti を含んだ #D1, #D2 は標準の 16-25-6 合金よりやや鍛造が困難であつたが B のみを添加したものではそれ程でもなかつた。

なお #D3 では、B 添加のみの効果を見るために、Fe-Ti-B の使用を避け、Fe-B 母合金による B 添加を行った。

試片は真空雰囲気中にて、#D1, #D3, #D4 は、 $1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 、#D2 は $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ の加熱により溶体化処理を加えたる後大気中にて放冷した。溶体化処理温度については後述する。時効温度は 700°C 、 750°C 、 800°C 、 850°C の 4 種とし、いずれも各試料、各時効時間についておのおの別個の試料を用いて、所定の時間まで連続加熱してから水中に冷却して測定に供した。測定はヴィツカース硬度計にて硬度測定後、顕微鏡組織を鏡した。組織は 16-25-6 合金の研究にて使用したのと同じ (HCl, HNO₃, グリセリン) 溶液で腐蝕したる他、必要に応じて (NaOH, KMnO₄) 試薬³⁾、村上試薬、Na₂O₂ 法などによつて撰択腐蝕を行つて析出物に考察を加えた。

III. 実験結果

1. 溶体化処理

16-25-6 合金の標準成分の試料にては $1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ の溶体化処理にて充分であつたが含 Ti, B 16-25-6 合金に関しては文献も経験もなかつた。しかし、その含有成分から推察して、TiN を除いては特に溶体化処理を高くすべき理由も考えられず、また TiN は多少高温にしても溶体化しないものなので、本実験における溶体化処理も、 $1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ を標準とし、これに $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ の条件の場合を加えて予備実験を行つてみた。Fig. 1 は 1150°C 、 1200°C の溶体化加熱における硬度の低下と加熱時間との関係を示したものである。これによると、#D1, #D3, #D4 については $1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ で充分に

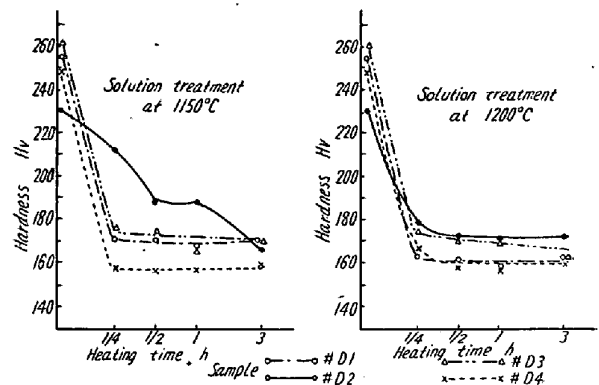


Fig. 1.

溶体化を行い、多少加熱時間が変わつても均一な硬度が得られることが判つたが、#D2 にては、 $1150^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ にて相当に軟化するも加熱時間の延長によつてさらに軟化が進む。一方、 1200°C では #D2 にても短時間にて軟化が完了し $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ では安定した硬度がえられることが判つた。したがつて Fig. 1 の結果より、実験に供する多数の試料の溶体化処理後の硬度を均一に揃えるためには、#D1, #D3, #D4 にては $1,150^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 、#D2 にては $1,200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ の溶体化処理温度を採用することとした。

2. 時効による析出硬化および顕微鏡組織

(1) 試料 #D1 について

Fig. 2 は試料 #D1 を 700°C 、 750°C 、 800°C および 850°C の各温度に時効した時の時効硬化曲線である。これによると時効温度が高くなるほど硬化速度は大となる。特に 700°C の場合が最も遅く、 750°C 、 800°C では大差はない。 700°C の時効では、200 h 以後から硬度が急に増し、300 h で、HV 250 程度となつて一応安定する。 750°C 時効では硬度は漸次上昇し、30~50 h にて急増して、HV 250 位になり、50 h 頃から安定し 500 h に至る間変化は余り認められない。 800°C で時効したものは 750°C 時効の硬化曲線と大差がない。 850°C 時効のものでは、数時間時効の頃の硬化速度が最も速いが、30 h 頃では 750°C 、 800°C の時効硬度より劣り、75 h 頃にて可成り低い値の HV 230 位で飽和値に達し、その後軟化の時期に入つてくる。

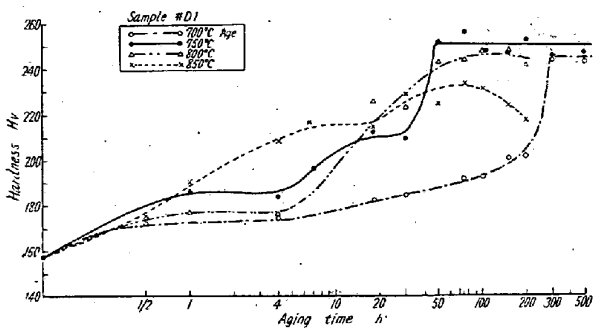


Fig. 2.

以上の時効における顕微鏡組織の変化を調べると、次のごとくなる。すなわち、700°Cの時効では30 h頃から析出がやや顕著になり粒界および粒内に多少の析出が認められる。(写真1)

この状態は200 h頃まで大した変化もなく続くが、300 hとなると、析出物の量は急増し硬度も組織に併行して急上昇している。500 h時効(写真2)では、300 hの時の組織と大差ない。750°Cの時効では700°Cの場合より析出速度が大で1 hの時効によつて粒界に析出が行われ粒内にも僅かながら析出が認められる。その後、析出はかなり早く進み18 hにして粒内に相当量の析出物が現われ、さらに硬度の上昇とともに析出物は急増する。硬度では50 h以後500 hまでは安定した値を示しているが、組織上では50 h以後も時効時間とともに析出物の量は増加している。800°Cの時効では組織の変化は、750°Cの場合と大差なく硬度上昇曲線の傾向も750°Cの例とやや類似しているが、析出物の凝集程度には多少の差が認められ、800°C時効の方が凝集が大である。850°C時効では硬化が一層速くなるとともに析出が行われる速度も大となり4 hにして粒内一面の析出が認められ、かつ、既に相当程度凝集している。硬度では75 h以後軟化を示しているが、組織においても50 hより200 h(写真3)の方が析出物の凝集が僅かながら進んでいることが観察される。

(2) 試料 #D2 について

試料 #D2 では、#D1 が Ti 0.63% であるのに対し Ti 1.8% とかなり増加しているが、硬化状態は #D1 と非常に類似している。700°Cの時効では硬化は徐々に行われ、500 hまで硬化を続け500 hにて、#D1 とほぼ同じ硬度に到達している。(Fig. 3)

750°C時効では、硬化はやや早くなり30 hから50 hにかけて硬度は急に上昇し安定高硬度に到達する。これは #D1 における硬化曲線と非常に類似している。800°Cでの時効では硬化は750°Cよりやや早いが高硬度

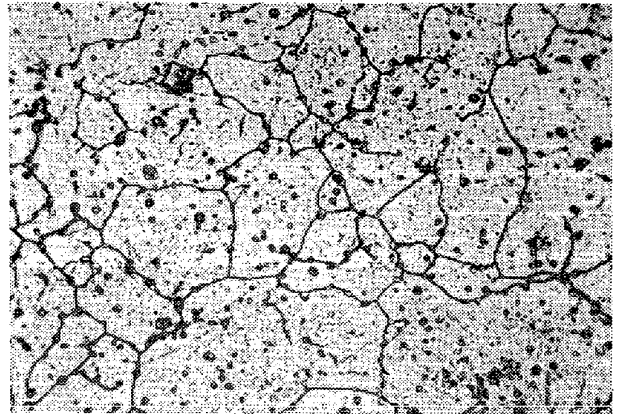


Photo. 1. Microstructure of sample #D1 after aged at 700°C for 30 h. ×400

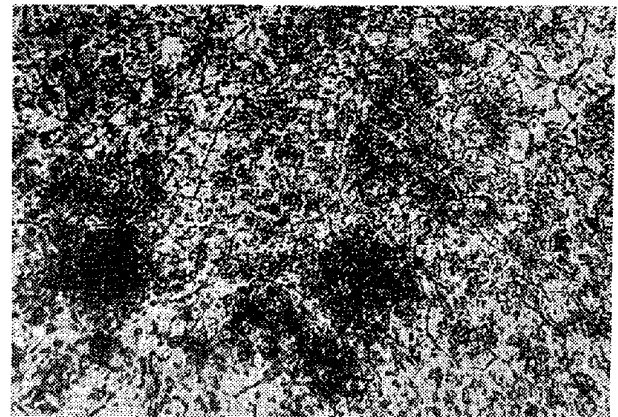


Photo. 2. Microstructure of sample #D1 after aged at 700°C for 500 h. ×400

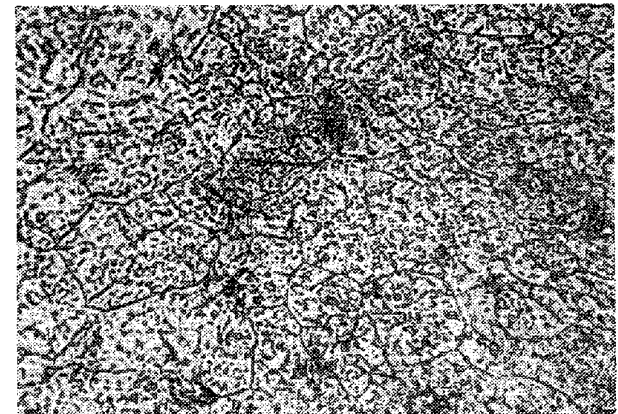


Photo. 3. Microstructure of sample #D1 after aged at 850°C for 200 h. ×400

に到達するのは、やはり50 h頃である。この硬化曲線も #D1 のそれとほとんど一致している。850°C時効では硬化は初期において一層速いが、飽和硬度は700°C、750°C、800°Cの時効の場合よりも低い。

#D2 時効における顕微鏡組織を観察すると、#D1の場合と同様な傾向を以て変化しているのでもはや紙面の都合上省略する。

(3) 試料 #D3 について

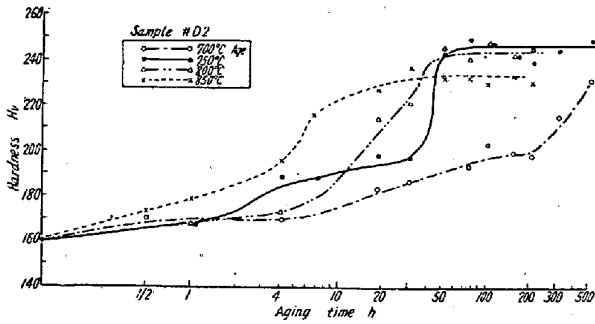


Fig. 3.

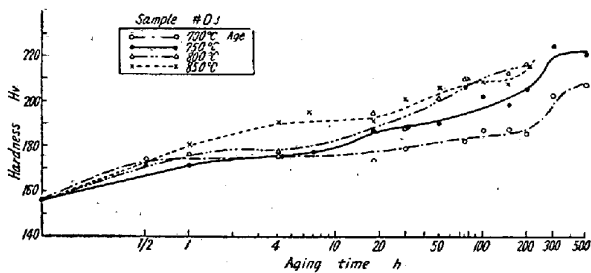


Fig. 4.

16-25-6 合金にBを添加した試料 D 3 では Ti を加へた # D1, # D2 と硬化過程がかなり異つている. すなわち全般的に硬化速度が遅い(Fig. 4). 時効の温度が 700°C, 750°C, 800°C, 850°C と昇るにつれて, 硬化速度は大となるが, その温度の相違による硬化速度の差も試料 # D1, # D2 の時ほど著しくはない. 700°C, 750°C では 500 h まで硬化を続けている. 800°C, 850°C では 200 h まで時効したが, いづれも軟化の兆しは認められず, 硬化が継続している.

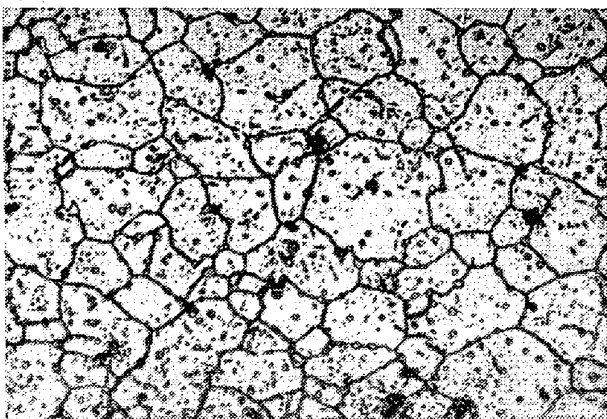
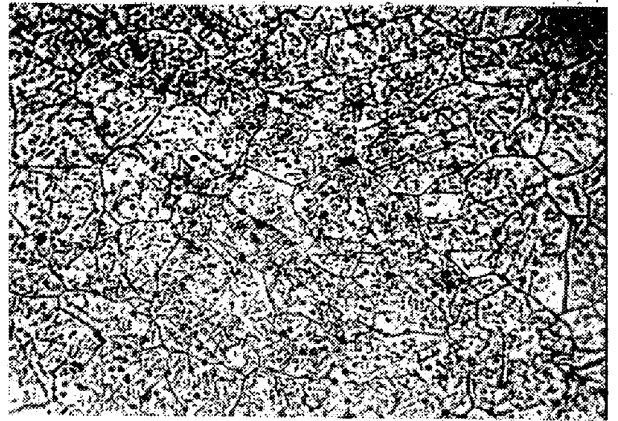
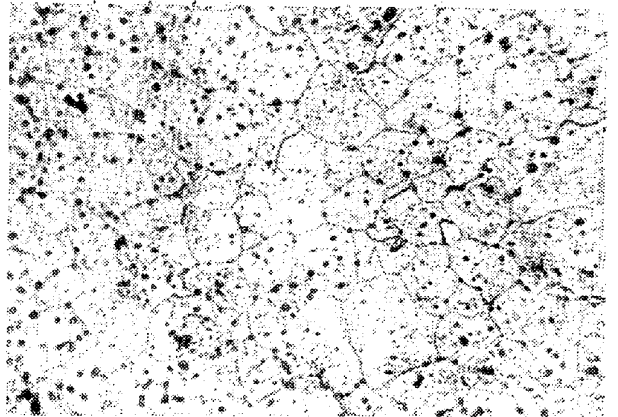


Photo. 4. Microstructure of sample # D3 after aged at 750°C for 18 h. ×400

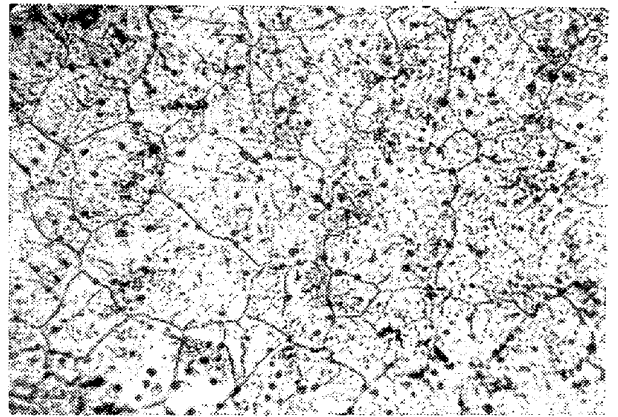
この場合の顕微鏡組織も # D1, # D2 の場合とはかなり異つた有様を示す. 時効により組織上に析出物が認められる時期はそれほど遅くはないが, # D1, # D2 に比して長時間時効しても析出物の量は少い. 析出は, 先ず粒界と粒内にほぼ同時に行われるが, 粒内の析出物は



A. Etched by usual reagent (HCl, HNO₃, grecceryne)



B. Selective etched by Na₂O₂ method



C. Selective etched by alkaline permanganate method

Photo. 5. Microstructure of sample # D3 after aged at 750°C for 500h. ×400

16-25-6 の標準成分のもの組織や Ti を加えた # D1 # D2 の場合の微細な分布状態のものとは異り, やや大きい塊状の析出物が認められる. 本試料 # D3 には B が加えられているので析出物としては, 16-25-6 合金としての本来の析出物の他に Fe₂B, B C などが考えられるが, これについては後に撰撰腐蝕の項で述べる.

700°C × 30 h の時効で析出は粒界に現われる他, 粒内にも塊状のものが認められるが, さらに時効時間を増加しても 700°C × 200 h までは僅かずつ析出物が増加する

のみであるが、700°C×300hに至つて、析出の増加速度は多少増し、700°C×500hではやや細かい析出物がかなり増加するが、この時期は硬度の上昇速度が大きくなる時とほぼ一致している。750°Cの時効では、数時間にして(写真4)700°C×30h時効の時程度の組織を呈するが、その後50h位までは組織に変化なく、75hを過ぎてから析出物の増加が目立ち、500hでは(写真5A)微細な析出物がかなり多く均一に分布してくる、800°Cでは1hにて700°C×30h頃の組織を呈し析出物の増加は50h頃から認められ、200hにして析出物が均一に分布する状態を示すが、その凝集度は750°Cの場合よりかなり大きい。850°C時効では、析出物の増加は18h頃よりおこり、50hにて相当な量を示す。さらに、200hとなると析出物は均一に分布して現われているが、凝集程度も大きい。

一般的にBを加えた試料の結晶粒は特に微細であり、16-25-6標準成分のものは勿論、これにTiを加えて結晶粒が微細化された#D1、#D2よりも細かいように観察された。

(4) 試料#D4について

Fig. 5はTi、Bを併用添加したる16-25-6合金の時効硬化曲線である。これによると700°Cの時効では、30h過ぎから硬化を示し硬化速度は時効時間とともに漸次早くなり、500hまで硬化が継続する。

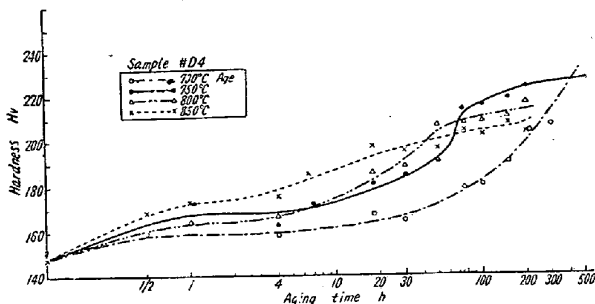


Fig. 5.

750°Cの時効では(写真6)700°Cの場合より硬化は速いが、100h頃迄に大部分の硬化が進みその後、500hまで(写真7)の試験の結果では硬化速度がやや遅くなっている。800°Cの時効は750°Cの場合とほぼ同じ傾向を示す。850°Cでは初期の硬化は速いが、時効が進んでも硬化速度は大とならないので、50hで800°Cの時より硬度低く75hでは750°C時効硬度より低くなっている。しかし、全般に700°C、750°Cでは、750hおよび500h、800°C、850°Cでは200hまでの試験の結果では軟化の兆しは認められなかつた。

#D4はTi、Bを含むがそのTi量は#D1、#D2

より低くBも#D3より低い、その組織はあだかも#D1、#D2と#D3との中間的な傾向を示している。すなわち析出の初期には#D3と類似した組織を示すが析出の進行とともに#D1、#D2にみられたごとく、粒内に微細な析出が現われてくる。700°C時効では30hまでは、#D3の組織と似ているが、100hとなると粒内に僅かの析出が現われ、その後、組織の変化は後期の段階に入つて、析出物は時間とともに増加し、300hから500hにかけて非常に多量の析出物となつて一面に分布し、#D1、#D2にみられた状態に近くなる。750°C時効では75h頃から後期の析出物があらわれ500h頃の状態で見ると(写真7)700°Cの場合より凝集度は大きい。800°C時効で後期の析出物が目立つてくるのは30~50h頃であるが、初めから多少凝集して大きくなっている。850°Cでは、18h頃から既に後期の析出物の状態となるが、その析出量は最も多く、200hにおける析出物の量は750°C×500hのそれより多量となつている。

3. 撰択腐蝕による顕微鏡組織

(1) 含Ti 16-25-6合金(試料#D1、#D2)の

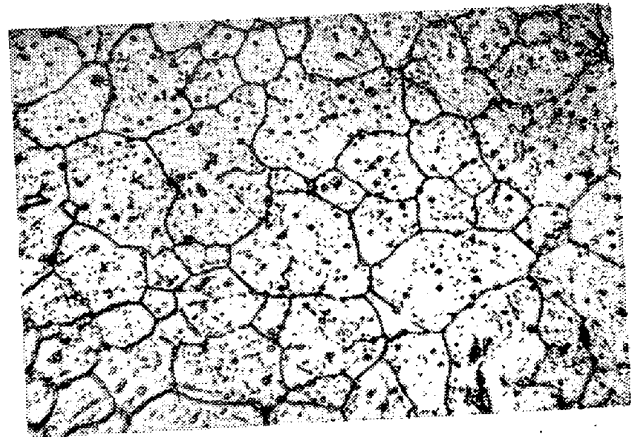


Photo. 6. Microstructure of sample #D4 after aged at 750°C for 18h ×400

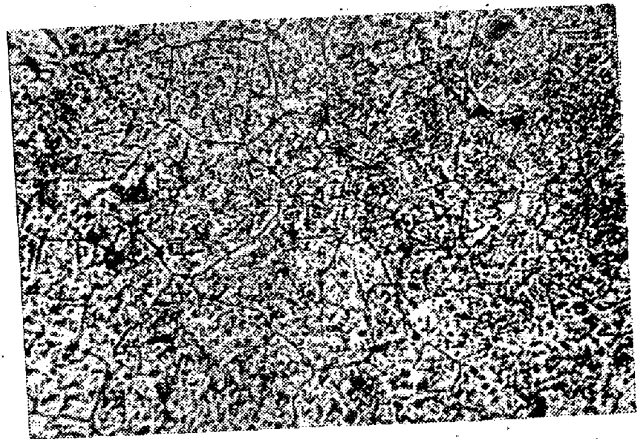


Photo. 7. Microstructure of sample #D4 after aged at 750°C for 500h. ×400

場合

前述の顕微鏡組織の検出は、標準のものとして (HCl, HNO₃, グリセリン) の腐蝕液を使用したか、析出物に対してさらに検討を加える目的を以て (NaOH, KMnO₄) 試薬, 村上試薬, および (HCl, CuSO₄) 試薬を使用して撰択腐蝕を試みた。その結果, TiC の検出の目的で (HCl, CuSO₄) 試薬による撰択腐蝕は TiC が微細なために明瞭な結果を確認することに失敗したが (NaOH, KMnO₄) 試薬および村上試薬による撰択腐蝕では析出物を検出することが出来た。(NaOH, KMnO₄) 試薬 (Alkaline-Permanganate) は Beattie および Ver Snyder⁸⁾ によると Fe あるいは Ni 基合金では M₆C を褐色に着色するが, MC, M₄C およびマトリックスには影響がないと説明されている。含 Ti 16-25-6 の析出組織を本試薬で腐蝕した結果, かなりの析出物が着色して現われたが, (HCl, HNO₃, グリセリン) 溶液による組織の場合よりその量は少かつた。なお, 村上試薬による腐蝕の結果ではほとんど (NaOH, KMnO₄) 試薬によるものとほとんど同一の組織がえられ, たゞ村上試薬の方が鮮明さにおいて僅かながら優る程度であつた。

これらの撰択腐蝕試薬によつて褐色に着色された析出物は (HCl, HNO₃, グリセリン) 標準腐蝕液によつて組織が現われる時期より時間的に遅れて析出物が検出された。例えば (HCl, HNO₃, グリセリン) 溶液では, 750°C×1h 時効にて既に粒界に析出物が認められるのに対し, 撰択腐蝕ではこの時間では末だにそれが認められず, 4h となつて始めて粒界に析出物が認められ, 粒内にも多少現われるようになる。850°C×4h では (HCl, HNO₃, グリセリン) 溶液では既に多量の析出が粒界に認められているが, 撰択腐蝕では微量の析出が粒界に認められるのみであり, さらに時効時間が長くなるにつれ析出物の量は増加するが常に (HCl, HNO₃, グリセリン) 溶液によつて示されたる析出物ほど多量ではない。

(2) 含 B 16-25-6 合金 (試料 #D3) の場合

B を添加せる #D3 の組織は既に述べたが, それによると Fe₂B の析出が存在すると想像された。これを確認すべく Na₂O₂ 法⁹⁾による撰択腐蝕を行つた結果, Fe₂B が析出していることが判つた。すなわち, かなり初期の時効の時から Na₂O₂ 法によつて Fe₂B が検出され, 時効時間の増加とともに多少増加するが (写真 5 B) その増加程度は (HCl, HNO₃, グリセリン) 溶液による検出された析出物の場合より遙かに少い。つまりこのことより Fe₂B の析出が認められたる一方 Fe₂B 以外

の析出物が Fe₂B の析出より多少遅れながら相当量現われてくると思われる。析出が多少進行した時期においては, Na₂O₂ 法による Fe₂B の検出に際して Fe₂B が粒内のみならず粒界にも僅かながら認められる。B は一般に一部炭化物, 一部 Fe₂B になるが, オーステナイト合金で 1150°C 位にまで加熱すると Fe₂B の一部は溶け込んで固溶体中に入るのので, それが後に析出してくると考えられる。

次に本試料を Alkaline-Permanganate 試薬, あるいは村上試薬などによつて撰択腐蝕すると, 時効がかなり進んだ後では, 相当量の着色析出物がみられる (写真 5 C) B 添加による析出物は, Fe₂B の他に BC の存在も考えられるが, Fe₂B, BC は上記の撰択試薬で着色されぬから Fe₂B, BC 以外の析出も行われていると想像される。

(3) 含 Ti, B 16-25-6 合金 (試料 #D4) の場合 Ti, B 両者を含んだ #D4 についても NaO₂ 法により Fe₂B が検出された。Fe₂B は析出の初期の段階から既に認められ, この時期に (NaOH, KMnO₄) 試薬, あるいは村上試薬で撰択腐蝕した結果では, 粒界が僅かに着色して検出されるが, 粒内では着色されたる析出物はほとんど認められない。しかし析出がかなり進行し, 例えば, 700°C, 750°C では 500h, 800°C, 850°C では 200h 以上時効し, (HCl, HNO₃, グリセリン) 溶液で, Fe₂B 以外に粒内にも微細に分布した析出物が認められる時期には村上試薬などの撰択試薬にてかなりの着色析出物が認められる。かように撰択腐蝕の結果でも #D4 の組織は, #D1, #D2 と #D3 とを綜合したとき組織を呈している。

IV. 考 察

(1) 含 Ti 16-25-6 合金

Ti を約 0.7% および 1.8% 加えた 16-25-6 合金では溶体化処理後ある温度に時効することによつて時効硬化を行うが, これは析出硬化によるものと思われる。時効硬化は, 時効温度が 700°C, 750°C, 800°C, 850°C と高くなるにつれて硬化速度は大となるが, 飽和硬度は 700°C, 750°C の場合の方が高く, 850°C では 200h 前に既に軟化が認められ, これまた顕微鏡組織上からも析出物の凝集が起ることがみられる。しかし, 標準成分の 16-25-6 合金にみられたとき時効硬化過程途上の二段硬化の現象は含 Ti 16-25-6 では認められなかつた。0.7% Ti 1.8% Ti の二種の試料の間の時効硬化曲線には, ほとんど差がみられなかつた。添加された

Ti は先ず溶鋼中のNと化合して TiN をつくるが、前回までの経験によると、本鋼種中に自然に含まれているNは、0.04%ほどであるから TiN としては約 0.14%のTiが喰われるだけで残りが合金中に入ったと思われる。したがって、本合金の成分から考えて TiC が析出することは容易に考えられ #D1, #D2 の間に硬化の差がほとんどないのは硬化の主要原因の一つが TiC によるものと思われる。すなわち、若しC, Nが初期にTiに喰はれ、後の硬化が Fe₂Ti によるものであれば、Fe 基中の Fe は 50% 近くあるから Fe₂Ti をつくるために Fe は十分に供給され、したがって #D1 (0.7% Ti) #D2 (1.8% Ti) の差が出てくるべきであるが、実際には #D1, #D2 の時効硬化曲線にはみるべき差が認められず析出組織も類似している。

一方 (NaOH, KMnO₄) 試薬あるいは村上試薬による撰択腐蝕の結果をみると、これらの試薬によつて TiC, Fe₂Ti は着色しないにもかかわらず、着色された析出物が相当に検出されるのは TiC, Fe₂Ti 以外の析出物がかなり出ていることを示すもので、これ等は標準16-25-6合金にて現われる析出物が含 Ti 16-25-6合金にも現われたのではないと思われる。一方撰択腐蝕をした試料を注意深く観察すると、着色されざる析出物も認められ、これは標準 16-25-6合金の撰択腐蝕ではみられなかつたものである。また (HCl, HNO₃, グリセリン) 溶液で腐蝕して現われたる析出物の方が撰択腐蝕で着色した析出物の量よりも多く、かつ時間的にも早期に現われる。これらの現象から推して 16-25-6合金にTiを加えた際の析出物は TiC, Fe₂Ti 等の他に恐らくは標準の 16-25-6合金に現われる析出物か、それに多少の変化が加えられた同種の析出物(例えば M₆C)が TiCに遅れて現われて来るのではないかと想像される。(Ni₂Tiについては第(Ⅷ)報および第(XⅢ)報にて報告の予定)

(2) 含 B 16-25-6 合金

含 B 16-25-6合金においては、時効硬化は、Ti を加えた場合ほどではないが漸次硬化を示し、750°C×500hまで硬化を続ける。その顕微鏡組織からみて、これも析出硬化であるといえる。Na₂O₂法によつて含 B 16-25-6合金の析出に際して Fe₂B の存在が検出されたが、Fe₂B は硬化には余り効果的でないと考えられているので、若しB添加によつて析出硬化に影響ありとすれば、それはBCであろうとも思われる。

Fe₂B, BC等の析出物は (NaOH, KMnO₄) 試薬、および村上試薬では着色されないと考えられるが、#D3

をこれらの試薬で蝕刻した結果によると、析出過程の前半においてはかなりの時効時間にわたつて、粒内では着色析出物はほとんど認められず、粒界がやや着色して検出されている程度であるが、しかしさらに時効が進み、例えば 700°C, 750°C×500h, 800°C, 850°C×200hでは粒内にも着色された析出物が認められるので、#D3にては長時間時効により Fe₂B, BC以外の析出物があることが考えられ、これは #D1, #D2の場合のごとき標準 16-25-6合金に析出する析出物か、それに多少の変化が加えられた同種の析出物(例えば M₆C)であると思はれる。

(3) 含 Ti, B 16-25-6 合金

#D4においても Na₂O₂法により Fe₂B が検出されるのは既に述べた通りであるが、これは比較的析出の初期に顕著で後期には #D1, #D2に認められるごとき組織をも兼ね呈する。したがって #D4の析出物は #D1, #D2 と #D3の混合されたもので、Fe₂B, (BC) TiC の他に、標準 16-25-6の析出物あるいはそれと類似した析出物(例えば M₆C)が、Fe₂B, TiC (BC) に遅れて析出するものと考えられる。

V. 総 括

(1) Timken 16-25-6合金に Ti, Bをそれぞれ単独および Ti, Bの両者を添加した試料を溶解し、16-25-6合金におよぼす Ti, Bの影響を析出現象の面から調べた。試料は溶解後熱間鍛造によつて棒鋼とし、切断して試片をつくつた。

(2) 溶体化処理は、予備実験の結果、#D1, #D₃および #D4は 1150°C×1h, #D2は 1200°C×1hを適当な条件と定め以下それにしたがつた。時効は 700°C, 750°C, 800°C, 850°Cの4種の温度について200h~500hにわたつて行つた。各試片はそれぞれの時効時間まで連続加熱後、水中に冷却して測定に供した。

(3) #D1 (Ti 0.73%) #D2 (Ti 1.8%) は 700°C, 800°C, 850°C と時効温度が高くなるにつれて析出速度は大となるが #D1, 850°Cでは75h以後で既に軟化の兆しが現われて来る。

最高析出硬度は 750°C時効の際に現われ、700°Cの加熱では300hにてまだ硬化途上にある。これらの試料につき (HCl, HNO₃, グリセリン) 標準試薬によつて組織を検鏡した他 (NaOH, KMnO₄) 試薬および村上試薬によつて撰択腐蝕を行い、析出物を観察した。その結果 TiC が析出する他、Fe₂Ti および 16-25-6合金の標準成分の試料の析出物と同種類の析出物があらわれると考

えた。

(4) Bを添加した #D3 についても析出硬化曲線を知り、Bを加えた 16-25-6 は Ti を加えたものより析出硬化速度は遅いが、500 h まで硬化を徐々に続ける。(HCl, HNO₃, グリセリン) 試薬で組織を検鏡したが、その他撰摺腐蝕として Na₂O₂ 法によつて Fe₂B を検出し、一方 (NaOH, KMnO₄) 試薬、村上試薬からも析出物を推定した。

(5) Ti, B をともに少量ずつ含んだ #D4 についても同様の結果を調べた。硬度変化の傾向では #D4 は #D1, #D2 と #D3 との間な位置にあり、また組織を検鏡した結果では初期の析出では主に #D3 と同じ傾向を示すが、後期の析出では #D1, #D2 と同じ種類の析出が行われるように観察された。

(6) Timken 16-25-6 合金に対する Ti および B

添加が析出現象におよぼす影響について以上調査して来た結果をまとめたが耐熱鋼としての 16-25-6 に対する Ti および B 添加の是非に関しては、さらに実験を進めないと結論は下せない。

終りに本実験を進めるに当つて御懇切なる御指導を給つた東大三島名誉教授および芥川教授ならびに東北大今井教授に感謝の意を表わす次第である。

(昭和 31 年 6 月寄稿)

文 献

- 1) 著者: 鉄と鋼, vol. 40 (1954) No.8. 785
- 2) G. T. Harris, Journal. Iron & Steel Inst. Feb. (1954) 209
- 3) Beattie, & Ver Snyder, Trans. A.S.M. vol 45 (1953) 397
- 4) 今井勇之進, 今井彦太郎, 日本金属学会誌, vol. 14 (1950) No.3, 53

20% Cr 弁用鋼の研究*

(Si, Ni, C および Cr の影響について)

山中直道**・日下邦男***

INFLUENCE OF SILICON, NICKEL, CARBON AND CHROMIUM ON THE PROPERTIES OF VALVE STEEL CONTAINING 20% CHROMIUM

Naomichi Yamanaka, Dr. Eng. and Kunio Kusaka

Synopsis:

The silchrome steel has been widely used for exhaust valves in the motor industry. However, recent experience has indicated that the products of combustion of leaded petrols exerted a rather marked corrosive attack on it, and that when such petrol was used, a steel containing higher chromium should be used.

To investigate the influence of Si, Ni, C and Cr on the properties of 20% Cr valve steel, the authors measured the critical point, the sectional diagram, the quenched and tempered hardness, the TTT-diagram, the retained austenite, the dimensional changes, and the mechanical properties at elevated temperatures.

The results obtained were as follows:

(1) The critical point was raised with the silicon and the chromium content, and lowered with the Ni addition.

(2) The hardenability increased with the nickel addition, and decreased with the Si content. The TTT-diagram showed only the pearlitic transformation within any reasonable duration.

(3) The quantity of the retained austenite after air-hardening from 1050°C increased with the nickel and the carbon content. The silicon content up to 2.8% increased the amount of the retained austenite, then more silicon addition decreased this amount. This retained austenite decomposed at 550°C and resulted in the volume expansion.

* 昭和 31 年 4 月, 本会講演大会にて講演, ** 特殊製鋼株式会社, 工博, *** 同研究所