

Fig. 5. Effect of N₂ on creep rupture life at 750°C; 26.8 kg/mm². (Ti+Al atm. % = 4.6 ~ 5.8)

破断時間が長く、真空溶解した素材を原料とした大気中溶解の試料がこれにつき、新鮮原料を大気中溶解した場合もつとも短いクリーブ破断時間を示すことがわかる。

Fig. 4,5 によれば Ti+Al atm. % の増加にともなつてクリーブ破断時間が長くなることは明かであり、また Ti+Al atm. % が同一水準にあつてもクリーブ破断時間は溶解法の影響をうけることが明かである。

(125) Ni-Cr 系合金におよぼす窒素の影響

Effect of Nitrogen on Ni-Cr Alloys

R. Yoda, et alius.

東京工科大学 工博 岡本正三
金属材料技術研究所 工博 ○依田連平

I. 緒言

大気中で熔製した Nimonic 系合金の組織を観察しているとしばしば窒化物と思われる異物の存在が認められる。溶解時間が長かつたり、熔製方法によつてはこの異物がきわめて多くなることがある。原料金属を厳選して C 濃度の低い合金を熔製しても、この異物の有無によつて結晶粒度やクリーブ性質が大きく変る。Nimonic 系合金は多量の Al と Ti を含むから窒化物が存在しても別に驚くことはないが、この存在が耐熱強度にいちじる

しい影響をもつとなると問題は大きい。ところで、Nimonic 系合金におよぼす窒素の影響についての文献はまだ見当たらない。恐らく Al や Ti の脱窒作用が周知のために、一般にまだ等閑視されているのであろう。著者などはこの種の合金の不純分の影響として前報で C の作用について述べたが、ここでは窒素の影響を報告しよう。

II. 実験方法

Table 1 に示す 4 種の合金について窒素を添加しないもの、窒化クロムを用いて 0.07% N と 0.15% N を添加したもの、計 12 種の試料各 150 g をタンマン炉でアルミナ坩堝中 8 分間で急速熔製し、10 mm 角の金型に鑄込んだ。使用した原料金属は純度 99.9% の国産の電解 Ni と、純度 99.4% の英国製テルミット Cr で、C 含量はそれぞれ 0.015% と 0.087% である。また、Ti, Al, Mo はいずれも国産の高純度のもの、Co はベルギー製の高純度のもので、窒化クロムは 65~100 mesh に粉碎した英国製 Cr を窒素気流中で 1000°C に加熱して 3.52% N を含むものを調製して使用した。金型試料は断面減少率 50% の冷間圧延をしたが、この際冷圧を容易にするため 1000°C で 1 時間加熱後水冷の処理をたびたび中間に挟んだ。このものを 1150°C で 15 時間加熱後水冷し、この試料から 7×7×10 mm および 3×5×100 mm の試片を切り出し、前の寸法のもので 700°C-1000 時間の時効硬度変化とこの処理後の高温硬度を求め、後の寸法の試片でクリーブ試験をおこなつた。このクリーブ試験は 700°C で 30 分間保持した試片の支点間距離 70 mm の中央部に初荷重 1 kg をかけて 15 分間保持し、次に Ni-Cr 合金の場合は総荷重を 6 kg とし、Nimonic 系合金の場合は総荷重を 21 kg とし、700°C で 100 時間保持する間の撓み変化を求めたものである。また、溶体化処理した試料とこれを 700°C で 1000 時間時効させた試料を 10% 蔭酸水溶液で電解腐蝕し、その顕微鏡組織と結晶粒度を調べさらに JIS の水蒸気蒸溜滴定法で窒素を分析した。

III. 結果とその考察

合金中の窒素の存在状態は Ni-Cr 合金と Nimonic

Table 1. Basic chemical compositions of alloys.

Alloys	Ni%	Cr%	Al%	Ti%	Co%	Mo%
Ni-Cr	80.0	20.0	—	—	—	—
Nimonic 80	76.5	20.0	1.0	2.5	—	—
Nimonic 90	58.0	20.0	1.5	2.5	18.0	—
Nimonic 100	54.0	20.0	1.5	2.5	18.0	4.0

Table 2. N content in alloys melted in a Tammann furnace.

Alloys	0%N			0.07%N			0.15%N			
	Added Analysed	Soluble N%	Insoluble N%	Total N%	Soluble N%	Insoluble N%	Total N%	Soluble N%	Insoluble N%	Total N%
Ni-Cr		0.0304	0.0020	0.0324	0.0472	0.0080	0.0552	0.0536	0.0108	0.0644
Nimonic 80		0.0034	0.0269	0.0303	0.0031	0.0521	0.0552	0.0070	0.1344	0.1414
Nimonic 90		0.0028	0.0359	0.0387	0.0018	0.0606	0.0624	0.0003	0.1137	0.1140
Nimonic 100		0.0005	0.0441	0.0446	0.0054	0.0761	0.0815	0.0054	0.1150	0.1204

系合金とて異なることが予想されるが、Table 2 の分析結果から Ni-Cr 合金では窒素添加の多少にかかわらず常に溶解窒素は不溶解窒素よりもはるかに多いが、Nimonic 合金ではこれと全く逆で、明らかに Al や Ti で窒素が固定されている。この場合先の窒素は稀塩酸に溶解するもので主として合金中に溶け込んでいる窒素と考えられ、後の窒素は残渣中に含まれるもので、主として AlN や TiN である。また、文献によれば Cr の窒化物には CrN と Cr₂N があるが、このうち Cr₂N は稀塩酸に可溶であるから、Ni-Cr 合金中の少量の不溶解窒素は主として CrN とみてよい。窒素を添加しなくても大気中溶解なので、いずれの合金も 0.03~0.04%N 程度含んでいるが、Ni-Cr 合金では 0.15%N の添加でも合金中の全Nはその半分以下となり、かつ窒素の添加が増すにつれて Ni-Cr 合金では溶解窒素も不溶解窒素も増すが、Nimonic 系合金では後者の窒素は常に増すけれども前者の窒素は必ずしも増加を示さない。なお、Nimonic 90, Nimonic 100 は Nimonic 80 よりもNの無添加あるいはNの少量の添加の際に N% が高くなるが、これは Nimonic 90 および Nimonic 100 の方が Nimonic 80 よりも Al 濃度が高いことによるためかと推測される。

原料金属に純度の高いものを使用して短時間で熔製したので、Cは Table 3 に示すごとくいずれも 0.025~0.051% 程度である。

Table 3. C content in alloys melted in a Tammann furnace.

Alloys	Added			
	Analysed	0%N	0.07%N	0.15%N
	C%	C%	C%	C%
Ni-Cr		0.039	0.032	0.032
Nimonic 80		0.025	0.041	0.046
Nimonic 90		0.044	0.051	0.050
Nimonic 100		0.032	0.050	0.046

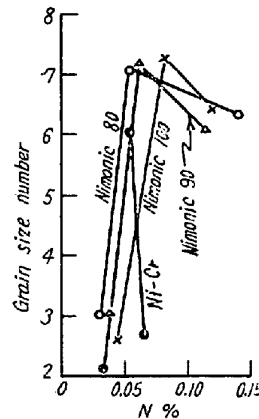
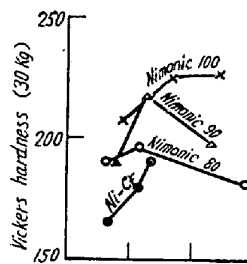


Fig. 1. Grain size number and hardness of Nimonic alloys in the solution-treated condition.

窒素のいちじるしい作用はまず結晶粒度にあらわれる。Fig. 1 に示すごとく N% がある程度増加すると粒度がきわめて細くなるが、さらに増すと再び粗くなる。この傾向はいずれの合金にもみられるもので、Nimonic 80 についてその顕微鏡組織を Photo. 1a~c に示したが、鑄造組織でも同じ傾向がみられ、窒素がもつとも多い Nimonic 合金が例外なしに Photo. 1c にみられるような窒化物の集団をとところどころに生ずることから、結晶粒度を支配する因子が熔湯中および凝固過程で生ずる種々の窒化物の核作用にあることを知る。これらの核が適量均一に分布している場合に結晶粒度は細くなるのである。このような組織の変化は硬度にも影響し、Fig. 1 に示すごとく窒素がある程度増加して結

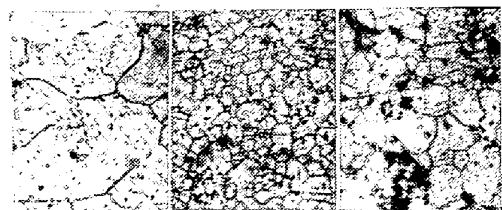


Photo. 1 a~c Microstructure of Nimonic 80 alloys in the solution-treated condition. x100 (1/2)

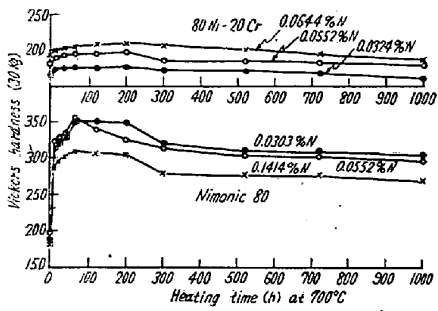


Fig. 2. Change in the hardness of Ni-Cr alloys and Nimonic 80 alloys during heating at 700°C.

晶粒が細かくなつたところで硬度の極大がみられる。しかし、Ni-Cr 合金では Nimonic 系合金にくらべて溶解窒素がはるかに増加して行くので、このような硬度の極大は示さない。窒素の作用は時効硬化にも認められる。Fig. 2 に示すごとく Ni-Cr 合金では窒素が増しても硬化現象はわずかであるが、Nimonic 80 では Al と Ti によるいちじるしい析出硬化および過時効による軟化の状態が N% によつて大きく変る。すなわち、窒素がある程度増すと初期の硬化は高まるが軟化が早い。窒素がさらに増すと時効硬化がいちじるしく妨げられる。このような現象は次のごとく説明出来る。窒素が少し増した試料は結晶粒が細かいので、 Ni_3Al や Ni_3Ti の析出が容易になるため短時間で硬度が高まるが、同時

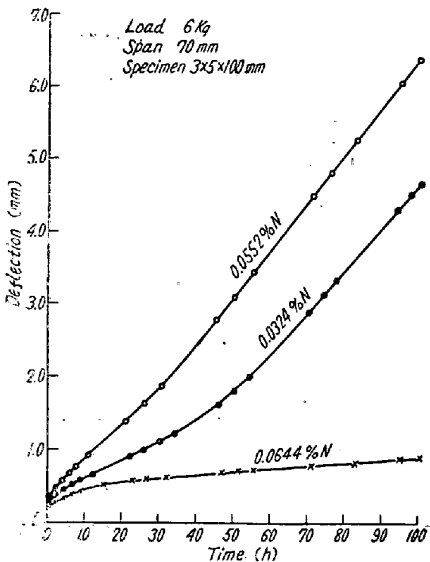


Fig. 3. Creep curves of Ni-Cr alloys at 700°C.

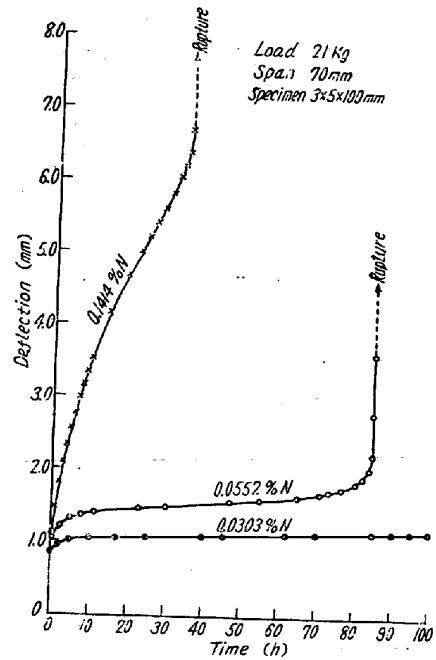


Fig. 4. Creep curves of Nimonic 80 alloys at 700°C.

にその成長も速くなり、また少量の Al や Ti が窒素で固定されているので軟化し易い。窒素がさらに多い試料は窒素の固定作用で、析出硬化に働くべき Al や Ti の量がさらに減少するので全体的に硬度が低下する。その他の Nimonic 合金も 300 時間以上加熱すると窒素の多い順に硬度の低下が大きい。Ni-Cr 合金では窒素のほとんどが溶解窒素の形で存在しているので、加熱してもその硬度は窒素量に比例して高い。しかしこの場合は窒化物による析出硬化はほとんどみられない。時効処理後の各試料の 700°C における高温硬度は窒素量を一定とすると Ni-Cr が最低で、Nimonic 80, Nimonic 90, Nimonic 100 の順に高くなり、また同種の合金では Ni-Cr 合金以外は窒素量に比例して低くなっている。

上述した窒素の作用はクリープ強度にも大きく影響してくる。まず Ni-Cr 合金について見ると Fig. 3 (荷重 6 kg) に示すごとく、窒素をわずかに増すと結晶粒が細かくなるので撓み易くなるが、さらに窒素が増すと撓み強さがいちじるしく高まる。これに対して Nimonic 80 では Fig. 4 (荷重 21 kg) に示すごとく、窒素量の増すほど撓み易くなり、かつ 100 時間以内でラプチャーするようになる。このラプチャー時間を各 Nimonic 合金に

Table 4. Rupture life of Nimonic alloys during heating at 700°C for 100 h. (Load: 21 kg)

Alloys	Nimonic 80			Nimonic 90			Nimonic 100			
	N%	0.0303	0.0552	0.1414	0.0387	0.0624	0.1140	0.0446	0.0815	0.1204
Rupture life (h)	>100	84.7	34.5	>100	87.9	77.0	>100	>100	>100	93.8

ついて求めると Table 4 に示すごとく、同じ合金種では窒素量が増すに従ってラプチャー時間は短時間側に移動し、また Nimonic 80, Nimonic 90, Nimonic 100 の順に、すなわちクリープ強度が高いとされている合金になるほど長時間側に移る。

IV. 結 言

減圧下の熔製がまだ広く実用化される現状にないわが国では、原料金属の吟味と熔解法に十分注意を払って、大気中の熔製で出来るだけすぐれた合金をつくるように努力しなければならない。ことに合金の耐熱性は微量不純物の存在に左右されることが大きいから、この努力が肝要である。Nimonic のような合金は Al や Ti のごとき酸化や窒化し易い元素を多量に含んでいるから、この点特に注意すべきであるが、案外等閑視されがちである。この報告で示したように、この種の合金のクリープ性に対して窒素はわずかに増加しても悪影響をおよぼす。実験室的に注意して熔製しても、大気中では常に 0.03~0.04% 程度の窒素が合金中に含まれるものである。恐らくさらに低窒素の Nimonic 合金が得られればその耐クリープ性は一層向上するであろう。しかし、Al や Ti を含まない Ni-Cr 合金では逆に適量の窒素の添加により材質の向上が期待出来る。従来窒素は少量の添加でオーステナイトを安定化し、また窒化物の析出硬化や σ 相生成の範囲を高 Cr 側へ移動させるなどの特性をもつとされるため種々の耐熱鋼には利用されているが、Nimonic のような Ni 基の合金には出来るだけ少ない方がよいといえる。このような窒素の悪影響は窒素による合金の組織のいちじるしい変化、すなわち結晶粒の微細化や窒化物を主とした非金属介在物の増加などに帰因するもので、この種の合金のクリープ強度を高めるためにも真空熔解法が注目されねばならない。(文献省略)

(126) LCN 155 耐熱合金におよぼす Cb, N の影響 (IV)

(析出相について)

Effects of Cb and N on the LCN-155
Heat-Resisting Alloy (IV)

(On the secondary phases)

T. Masumoto, et alius.

東北大学金属材料研究所 工博 今井勇之進
工修 増本 健

I. 緒 言

著者などはすでに三報にわたって LCN-155 耐熱合金におよぼす Cb, N の複合の効果を発表した。本合金のようにおたがいに結合力の強い元素 Cb, N を同時に添加した場合 Cb は高温で安定な Cb-carbo-nitride を形成し、Cb および N を固定して、時効に有効な元素量を減少せしめると考えられるが、実験結果ではむしろ良い時効性を示した。この現象に関して時効過程の点より検討したが、さらに析出相におよぼす Cb, N の効果を検討することは興味深い。このため著者などは X 線回析に依り温度-時間-析出相の関係、およびこれに対する Cb, N の影響を検討した。

II. 試料および実験方法

使用した試料は Table 1 の 10 種の試料を使用し、うち No. 1, 2, 3, 7 の試料を主に本研究に用い、他の試料は、析出物の解明のために使用した。X 線解析は 10% HCl 溶液で電解した残渣物を Debye-Scherrer 法により X 線回析して時効による相の変化および種類を検討した。溶体化処理温度は二次相を地に溶け込ませ、時効後の相の変化を明瞭にするため 1300°C × 0.5 h を選び、時効温度を 650°C, 750°C, 850°C, 900°C とし、2000 時間まで時効した。

III. 実験結果および考察

本合金中の析出相は、非常に複雑で、研究者により結果がまちまちで、明確な析出相の種類および時効による変化が明らかにされていない。今日までの研究で、本合金系に存在するとされている相は、 Cr_7C_3 , M_6C , $M_{23}C_6$, M'_6C , Fe_2W , $Nb(C, N)$, Laves, M_4C_3 , σ などであるが大体の研究は外国において行われ、この研究結果を書いた論文を手に入れることは困難である。それゆえに著者などは系統的に析出相の種類および変化を調べた。

1) 析出相の種類

実用合金系中に認められた析出相は Cb(C, N), $M_{23}C_6$, “X” 相; の他に高温、長時間時効で Laves 相, M_6C が認められた。前報で発表したように Cb carbo-nitride はほとんど全域にわたってみとめられるので Cb carbo-nitride が析出相に含まれるかは明らかでないが、この格子常数の変化より析出も考えられる。こゝで問題になる析出相は “X” 相である。前報で 900°C × 1 h で 10.88 Å の面心立方格子の析出相が認められた。この格子常数は $M_{23}C_6$ および M_6C carbide の中間の値を示し Goldschmidt や Kislyakova などにより W 鋼中に見出された M'_6C と一致するが、しかし著者などの研究では時効と共に格子常数が減少するこ