

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

Table 1. Chemical analyses of specimens.

Specimen No.	Weight percentage												
	C	P	Si	Mn	Co	Cr	Ni	W	Mo	Cb	N	Fe	C+N
1	0.24	—	0.24	0.38	21.32	19.68	19.00	2.90	2.98	—	0.014	Bal.	0.254
2	0.20	—	0.38	0.40	20.63	19.80	17.84	2.39	3.34	1.38	0.018	//	0.218
3	0.14	—	0.51	0.41	19.92	20.09	19.74	2.54	3.79	—	0.068	//	0.208
4	0.08	0.010	0.78	1.32	20.80	22.28	21.24	2.40	3.46	1.12	0.163	//	0.243
5	0.15	0.016	0.57	1.42	19.93	19.63	20.24	2.52	3.22	0.90	0.06	//	0.21
6	—	—	—	—	20	20	20	2.5	3.0	1.0	0.15	//	NO.15
7	0.15	—	—	—	//	//	//	—	—	1.0	0.15	//	0.30
8	—	—	—	—	//	//	//	2.5	3.0	—	0.15	//	NO.15
9	—	—	—	—	//	//	//	2.5	3.0	1.0	—	//	—
10	—	—	—	—	//	//	//	—	—	—	—	Bal.	—

Table 2. X-ray data on No. 7 specimen aged at 750°C for 500 h.

Chromium radiation		Cb(C,N)	M ₂₃ C ₆	X	M ₆ C	Laves phase?
d	I					
3.27	V VW			311		
3.12	V VW			222		
2.71	VW			400		
2.54	M	111				
2.48	VW			331		
2.42	VW			420		
2.38	VW		420			
2.36	VW				110	
2.33	VW					
2.29	W			422		
2.21	W					
2.20	M	200				
2.17	W		422			
2.13	VW			333	333	
2.08	S			333		
2.04	VW		333		200	
2.01	VW			440	112	
1.92	W			440		
1.88	VW		440			
1.80	W		531			
1.71	V VW			620		
1.60	V VW		622			
1.56	M	220				
1.52	W			551-711		
1.46	VW					
1.41	VW			553-731		
1.33	S	311			213	
1.28	M			660-822		
1.27	W	222				

と、および廻析線の配列から M₆C 型の炭化物とは考えられずむしろ M₂₃C₆ 型に近いものと思われる。ゆえに本報では“X”相として表わすことにした。高温長時間時効で少量の Laves 相と思われる廻析線が認められたがσ相の存在は考えられなかつた。Table 2 および Fig. 2 に 750°C×500 h, および“X”相の回析線の解析結果の一例を示した。

2) 時効温度および時効時間による析出相の変化

Cb carbo-nitride (4.41 Å) は溶体化処理後も認められ、全域にわたって存在する。低温および短時間時効で

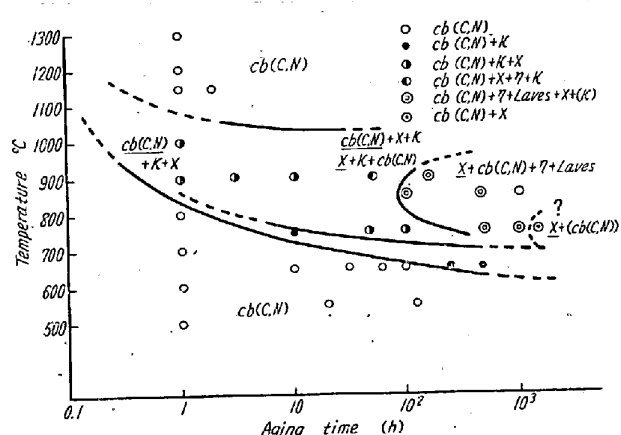


Fig. 1. Relations between aging time, temperature and the secondary phase.

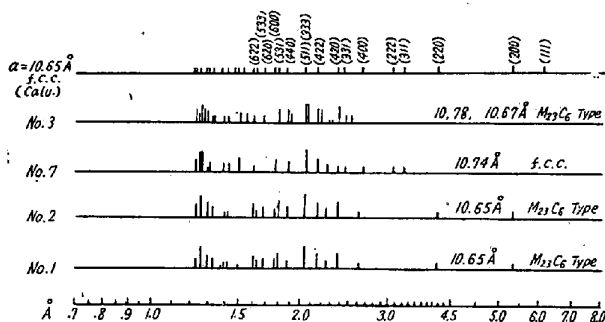


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of electrolytic residues extracted from each specimens tempered for 1091 h. at 750°C.

まず M₂₃C₆ の κ 相が析出し低温で安定である。しかし高温では不安定で高温長時間時効で 10.88 Å の“X”相があらわれ時間とともに“X”相が安定となり M₂₃C₆ carbide の回析線はうすれる。750°C×1000 h 以上ではほとんど“X”相がしめ、この格子常数は 10.73~10.75 Å に減少する。この“X”相は時効時間とともに変化することから常に同一組成を有するとは考えられない。Fig. 1 は温度-時間-析出相の関係を図示したものである。

析出相におよぼす Cb, N の効果は、やはり同様な時効析出相図を作成すれば明らかであるが本紙では省略する。“X”相は No. 7 の試料に特に認められるが、No. 1, 2 の試料では $M_{23}C_6$ が安定で $750^{\circ}C \times 1000h$ で Fig. 2 に示す回折像をえた。この回折線の配置および格子面の intensity を比較すれば差が明瞭である。

IV. 結 言

LCN-155 实用合金中に含まれる二次析出相の種類およびその時効反応を調べ時効析出相図を決定した。さらに析出相におよぼす Cb, N の効果を検討した。

- 1) 实用鋼の二次析出相には Cb(C, N), $M_{23}C_6$, “X”相 M_6C , (Laves 相) を認めた。
- 2) “X”相は η' とは考えられぬ点が多く、時効時間とともに格子常数は 10.88 \AA から 10.75 \AA 程度に減少し高温で安定である。(面心立方格子)
- 3) 二次析出相におよぼす Cb, N の効果が認められた。

(127) LCN-155 耐熱合金におよぼす Cb, N の影響 (V)

(析出相と時効硬度との関係および析出相の組成)

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

(Relation of the secondary phase and aging hardness and composition of the secondary phase)

T. Masumoto, et alius.

東北大学金属材料研究所 工博 今井 勇之進
 “ 工修 〇増 本 健

I. 緒 言

第4報でX線回折による時効析出相図を研究したが、さらに本報では時効硬度分布図を研究し、析出相と硬度との関係を調べ時効現象と析出相の関係を明瞭にした。また第3報で实用合金中の析出物の化学組成を公表したが、さらに Cb, N の添加の有無による析出物中の各元素の割合を検討し考察を与えた。

II. 試料および実験方法

使用した試料は前報の Table 1 のうち No. 1, 2, 3, 7 の4種を使用した。硬度測定は $650^{\circ}C$ から $950^{\circ}C$ まで、 $50^{\circ}C$ おきに各時間時効した試料について行つた。この時効硬度と析出相の関係をj得るため、前報の時効析出相と対称せしめた。

化学分析はX線回折の場合と同様、10% HCl 溶液で電解した残渣物について行い、さらに残渣量を求めて溶体化処理後残留する析出物を差し引いた。実際に時効によつて析出した相の化学成分を求めた。実際には、各元素の重量%の総計は100%とならないが残りは不純物として、実際に析出相に入る元素と地中に固溶する量との割合を求め、X線の結果とあわせて検討を加えた。

III. 実験結果および考察

著者などはすでに第1報および第3報で時効の際硬度に二段の変化があることを述べたが、時効反応を研究する際、大切な点と考えられたので实用合金 (No. 7) を $650^{\circ}C$ から $950^{\circ}C$ まで $50^{\circ}C$ おきに長時間時効した結果得られた硬度変化を Fig. 1 に示した。すなわち硬化の初期に明らかに二段変化が認められ、一次軟化が見られる。この硬度の山は時効温度の上昇と共に長時間側に

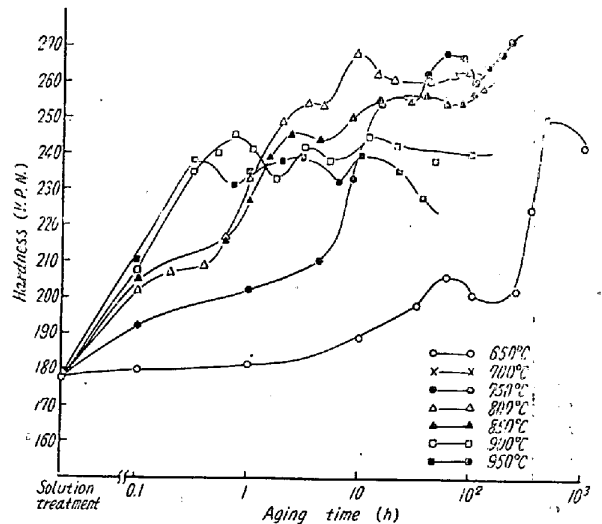


Fig. 1. Hardness of specimen (No. 7) aged at temperatures as designated.

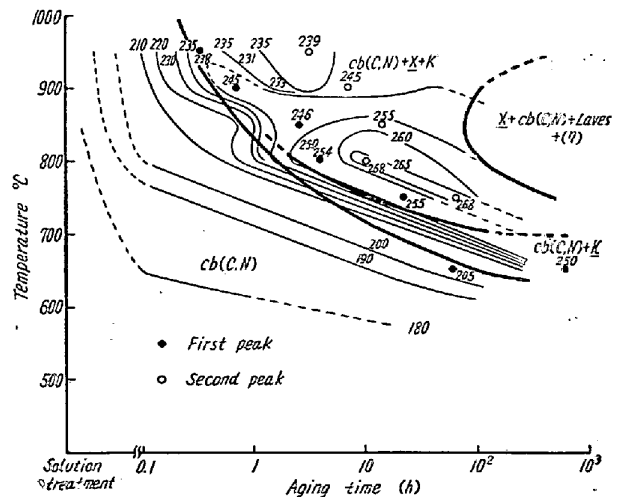


Fig. 2. Relations between aging hardness and X-ray phase.