

## (116) LCN-155 耐熱合金の時効組織 におよぼすCb, N の影響

(LCN-155 耐熱合金の研究—Ⅵ)

Effect of Cb, N on the Aging Structure  
of the LCN-155 Heat-Resisting Alloy  
(Studies of the LCN-155 heat-resisting alloy  
—Ⅵ)

T. Masumoto, et alius.

東北大学金属材料研究所 工博 今井 勇之進  
東北大学金属工学科大学院工修〇増 本 健

### I. 緒 言

第4報, 5報<sup>1)</sup>で析出相および時効硬度の変化が研究された結果, 析出相と硬度との関係が明らかにされ, さらに Cb, N のそれについて考察された. すなわち本合金の長時間時効後の硬度に關与する析出物は Cb, N の添加の有無にかかわらず, いづれの試料でも主として  $M_{23}C_6$  の  $\kappa$  carbide である. しかし N および Cb, N を同時に添加した試料の場合は初期に  $\kappa$  carbide が析出した後, “X” 相があらわれる. この相は  $\kappa$  carbide とともに時効硬度上昇に關与していることが予想された. 本報では第2報<sup>2)</sup>の短時間側の組織の研究に引きつづいて長時間時効の際の顕微鏡組織, および析出物の形状, ならびに析出の形態を検討して, 實際に關与する析出物の種類, および時効反応を明らかにした.

### II. 試料および実験方法

使用した試料は前報の No. 1, 2, 3, 7<sup>3)</sup>の4種のみを使用した. 顕微鏡組織は析出相図, および硬度分布図と関連づけて 650°C から 950°C までの間を 50°C おきに各時間時効して, 時効時間と組織の変化を調べた. なお析出相を区別するために腐蝕液を選定し, さらに各析出相と腐蝕度を検討した. また最高硬度を得る時効時間後の析出物の形状および析出形態を調べるために電子顕微鏡を使用した.

### III. 実験結果ならびに考察

実験結果はつぎの4つに大別される.

#### 1) 腐蝕液の検討および析出相の区別

耐熱鋼の腐蝕液は Vilella やクロム酸溶液による電解などが一般に使用されているが時効組織の検討には十分でないので, 数十種類の酸性あるいはアルカリ性溶液を適当に選んで検討した. その結果, 結晶粒界, 析出物などの一般の組織にはクロム酸 10% 溶液により電解腐蝕を, 析出組織には cupric chloride-mixed acid 溶液を, さらに析出物の区別には村上試薬, alkaline-per-

manganate 溶液を主として使用した. 本合金中に含まれる析出相, とくに “X” 相と  $\kappa$  carbide の各種試薬による区別は要約するとつぎのとおりである. すなわち  $\kappa$  carbide は村上試薬では着色しにくく, alkaline-permanganate 溶液では変化がない. cupric-chloride-mixed acid 溶液では褐色に着色する. これにたいし “X” 相はどの試薬でも腐蝕され, cupric chloride-mixed acid 溶液で速やかに腐蝕し, 村上試薬, alkaline-permanganate 溶液では 60°C, 5分間で着色する. また Cb を添加した試料にあらわれる Cb 化合物は未腐蝕のまま認められる.

#### 2) 時効硬度—析出相と組織の対照

高温時効した際, 二段の硬度の山がみられるが, 析出相と比較検討した結果, 第一段の硬度上昇は主に  $\kappa$  carbide の析出により, 二段の硬度上昇は No. 3, 7 の試料では “X” 相の析出によると考えられた. この点についてさらに組織上から調べると共に, No. 1, 2 の試料のように  $\kappa$  carbide 単一相でも二段の硬度の上昇があることにたいして検討する必要があつた. 前報で各時効温度で長時間時効させた時の析出相の変化と時効硬度との関係を図示したがこれと関連させて4種の試料を各時間時効して組織と対照せしめた. Table 1 は 750°C 長時間時効の際の時効反応と硬度値をしめしたものである. No. 1 の Cb, N を添加しない試料は, まず第一段の硬度上昇で, 村上試薬で薄く着色する  $\kappa$  carbide が粒界に選択的にまず析出し, 粒内にはまだほとんど析出物がみられない. その後最高硬度をしめす (たとえば 750°C, 1000 時間時効の組織を Fig. 1 にしめす.) 時効時間では粒内の壁開面にそつて, やはり村上試薬, alkaline-permanganate 溶液でほとんど着色しない  $\kappa$  carbide がこまかく析出する. No. 2 の Cb のみを添加した試料でもやはり同じような析出組織をしめす. 時効時間がさらに長くなると凝集した析出物が認められるようになり軟化する. これにたいし No. 3, No. 7 の N あるいは Cb, N を添加した試料は, 初期に  $\kappa$  carbide が粒界に析出して硬度上昇を生じるが, その後着色しやすい “X” 相が粒内にこまかく一ように分布する. (たとえば No. 7 の試料を 750°C, 1000 時間時効した後の組織を Fig. 2 にしめす) なお粒界および粒内に析出した  $\kappa$  carbide が同一組成であるかは明らかでないが, しいに合金元素 (たとえば Mo, W など) が豊化した carbide であることが予想される. 組織上でも, Cb 化合物は 700°C~800°C の長時間時効で不安定なことが認められる.

#### 3) 時効組織におよぼす Cb, N の効果

Table 1. Changes of phases during aging and correlation between their phases and hardness at 750°C after solution treatment at 1300°C.

Specimen number	Phases identified by X-ray study					Hardness (V.P.N.)	
	S.T. 0.1	Aging time (h)				○ I st Hardening	● II nd Hardening
		1	10	100	1000		
No. 1		○ I κ		● II κ + (Laves)		280	290
No. 2	CbC	○ I CbC + κ	● II	κ	κ + (Laves)	270	280
No. 3		○ I κ		κ + X	● X + κ + (L)	235	310
No. 7	CbC	○ I CbC + κ	CbC + κ + X	● X + CbC + (L)		255	300

前述せるように析出する過程はどの試料でもまず粒界に析出し、その後粒内に析出するが、Cb, N の添加の有無により粒内析出物が異なることが明らかとなった。この粒内の析出物が時効性にもつとも有効なものと考えられるので Cb, N の効果を明らかにすることは大切なことである。Fig. 1 および Fig. 2 は No. 1 および No. 7 の試料を 750°C で 1000 時間時効した際の組織をしめすが、この析出物を比較するとやや異なることがわかる。すなわち No. 1 の試料では κ carbide の析出は明らかに結晶壁開面に連続的に、しかも massive に析出している。これにたいし No. 7 の “X” 相の析出は壁開面に不連続的にこまかく一ように分布していることがわかる。このことから “X” 相は時効性に非常によいことが考えられ硬度値が前者に比較して高い説明もつけられる。

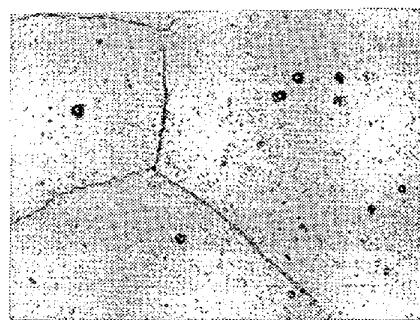
4) 析出物の形状および析出形態

顕微鏡組織では十分 “X” 相および κ carbide の析出物の形状形態がわからないので電解抽出した析出物の形状およびレプリカによる析出の形態を電子顕微鏡で調べた。その結果一般に κ carbide は針状晶が多いのにたいし, “X” 相はこまかい多角形状晶であつた。

VI. 結 言

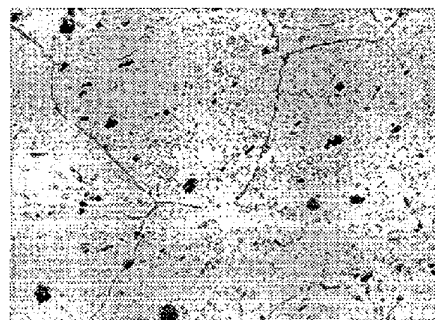
顕微鏡組織, 析出物の形状, 析出形態におよぼす Cb, N の効果を調べた。

- 1) 腐蝕液を検討して析出相の腐蝕度を比較し, 相の区別が可能であつた。
- 2) 時効現象はまず結晶粒界に選択的に析出し第一段の硬度の山をしめし, その後粒内の壁開面にこまかく析出し, 最高硬度に達する。“X” 相は時効性に非常に関係が深い析出物である。
- 3) Cb, N の有無により時効組織, 析出物の形状,



Echant: Cupric chloride-mixed acid solution  
Magnification: 620

Fig. 1. Micro-structure of specimen No. 1 aged for 1000 hours at 750°C



Echant: Cupric chloride-mixed acid solution  
Magnification: 620

Fig. 2. Micro-structure of specimen No. 7 aged for 1000 hours at 750°C

析出形態が変化することが明らかとなつた。

文 献

- 1) 昭和 33 年春期講演大会発表 鉄と鋼 44 (1958) No. 3.
- 2) 昭和 32 年春期講演大会発表 鉄と鋼 43 (1957) No. 3.
- 3) Table 1 鉄と鋼 44 (1958) No. 3. 訂正: Table 1 の試料番号のうち No. 4 と No. 7 と逆になつて いますから訂正します.)