

- Jackson: Trans. A.S.M., 48 (1956), 509  
 4) G. F. Tisinai, J. K. Stanley, and C. H. Samans: Journal of Metals, 6 (1954), 1259  
 5) Metallurgia. 54 (1956), No. 326, 290  
 6) E. J. Dulis and G. V. Smith: Journal of Metals, 4 (1952), 1083  
 7) 岡本, 依田: 鉄と鋼, 44 (1958), No. 1, 53  
 8) Metals Handbook, 1948, A.S.M. 1060

## Ni 基耐熱合金の時効硬化特性について\*

(Ni 基耐熱合金に関する研究—I)

長谷川 太 郎\*\*

### Age-Hardening Characteristics of Nickel-Base Heat-Resisting alloys

(Studies on Nickel-Base Heat-Resisting Alloys—I)

Taro Hasegawa

#### Synopsis:

Age hardening characteristics of nickel-base heat-resisting alloys were studied comparing with carbide precipitation type heat-resisting alloys. Age-hardening of nickel-base heat-resisting alloys is much faster and more remarkable than carbide-precipitation-type alloys.

Hardness after aging is above B.H.N. 300 within 10 hours at 750°C, though solution-treated hardness is below B.H.N. 230. Maximum aging hardness is attained at 750°C, and above this aging temperature the coaguration of precipitates becomes remarkable and aging hardness falls down.

As the amount of Ti, Al and Nb increases, hardness after aging or solution-treatment increases. Addition of Mo increases aging-hardness of Ni-Cr-Co alloys, though it does not affect to Ni-Cr alloys. Co, also, does not affect the hardness after aging or solution-treatment.

#### I. 緒 言

Ti, Al を析出硬化元素として含む Ni 基耐熱合金はニクロム合金より発展したもので、1940 年 Mond Nickel 社の特許<sup>1)</sup>に端を発する Nimonic 75, Nimonic 80A よりはじまったものなることは周知のことである。今日ではこれらの合金に Co あるいは Mo を添加した合金が発明されているが、これらはいずれも 700°C 以上の高温のみならず低温でも高い強度をもち、熱膨張係数が小で、耐酸化性良好等の長所をもつため、今やジェットエンジンおよびガスタービン用タービン翼材としては最も広く実用されている。

本研究ではこれらの実用合金の数種についての機械的性質を調査し、それぞれの特徴を把握しまたこれらに影響する二、三の要因についてのべたい。

本報にとりあげる合金は Ni-Cr 系合金としては、Nimonic 80A, Inconel X-550, Inco 739 の 3 種で、Nimonic 80A は代表的な Ni-Cr 系合金で Ti, Al の

みを硬化元素として含むが、Inconel X-550 はその他に Nb を含有し、Inco 739 は Mo を含有するのが特徴である。また Ni-Cr-Co 系合金としては代表的な Nimonic 90, これに Mo を加えた Inco 700, M252 をとりあげた。各合金の代表的化学成分は Table 1 を参照とせられたい。

本報ではこれら各合金の時効硬化特性についてのべる。

#### II. 供試材および実験法

各合金の時効硬化特性を調べるに用いたのは Table 1 に化学成分を示す試料で、50 kg 真空熔解炉 (マグネシア坩堝使用) にて熔製し 35 kg 鑄塊に鑄込み、これを 16mm φ に鍛伸したものである。試料はいずれも 1065°C × 8h — 水冷なる固溶化処理後 750, 800, 850°C に

\* 昭和 31 年 9 月 本会講演大会にて発表

\*\* 住友金属工業株式会社製鋼所

Table 1. Chemical compositions of materials investigated on age-hardening characteristics.

Alloy	Symbol	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Nb	Ti	Al
Nimonic 80A	A43	0.05	0.23	0.27	0.005	0.005	19.61	72.48	2.59	—	—	2.18	1.25
Inconel X-550	A57	0.06	0.21	0.21	0.010	0.006	15.11	78.58	—	—	1.22	2.18	1.21
Inco 739	A59	0.05	0.21	0.25	0.009	0.006	15.16	76.58	—	3.19	—	1.92	2.85
Nimonic 90	N33	0.05	0.21	0.36	0.012	0.005	20.36	56.81	18.09	—	—	2.48	1.53
M 252	N21	0.11	0.42	0.35	0.008	0.005	19.27	55.76	10.81	9.37	—	2.90	0.93
Inco 700	N34	0.05	0.22	0.31	0.013	0.006	15.29	48.03	28.59	3.07	—	2.01	2.78

Table 2. Chemical compositions of Ni-Cr alloys tested

Alloy	Symbol	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Nb	Ti	Al	Melting procedure
Nimonic 80A	A18	0.04	0.65	0.50	0.002	0.007	20.47	74.81	—	—	—	2.66	0.59	Air melt
"	A19	0.04	0.59	0.47	0.003	0.012	20.86	74.43	—	—	—	2.64	0.38	"
"	A22	0.06	0.54	0.62	0.004	0.008	20.61	72.40	—	—	—	2.40	2.75	"
"	A23	0.04	0.53	0.59	0.003	0.012	21.05	74.18	—	—	—	2.08	0.40	"
"	A24	0.07	0.62	0.67	0.003	0.006	20.70	72.99	—	—	—	1.50	2.83	"
"	A26	0.07	0.60	0.55	0.004	0.005	20.61	71.50	—	—	—	1.60	4.13	"
"	A33	0.05	0.27	0.35	0.002	0.004	20.73	75.83	—	—	—	2.14	1.13	"
"	A43	0.05	0.23	0.27	0.005	0.005	19.61	72.48	2.59	—	—	2.18	1.25	Vacuum melt
Inconel X	A27	0.06	0.62	0.59	0.003	0.010	20.47	72.40	—	—	0.63	2.60	2.65	Air melt
"	A28	0.04	0.61	0.56	0.003	0.013	21.01	74.48	—	—	0.66	2.47	0.50	"
"	A29	0.06	0.64	0.62	0.004	0.010	20.65	72.99	—	—	0.67	1.68	2.65	"
"	A30	0.04	0.56	0.65	0.003	0.010	20.92	74.48	—	—	0.69	1.66	0.51	"
"	A31	0.08	0.61	0.68	0.006	0.010	20.47	72.09	—	—	0.63	1.57	4.60	"
Inconel X-550	A57	0.06	0.21	0.21	0.010	0.010	15.11	78.58	—	—	1.22	2.18	1.21	Vacuum melt
Inco 739	A59	0.05	0.21	0.25	0.009	0.006	15.16	76.58	—	3.19	—	1.92	2.85	"

Table 3. Chemical compositions of Ni-Cr-Co alloys tested.

Alloy	Symbol	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Al	Melting procedure
Nimonic 90	N11	0.06	0.55	0.58	0.003	0.016	20.51	53.62	17.91	—	2.30	2.83	Air melt
"	N12	0.04	0.52	0.56	0.003	0.010	20.87	54.52	18.24	—	2.43	0.44	"
"	N13	0.05	0.59	0.60	0.003	0.010	20.51	54.52	17.55	—	1.66	2.68	"
"	N14	0.04	0.51	0.63	0.003	0.006	21.04	55.71	17.84	—	1.60	0.40	"
"	N15	0.07	0.52	0.59	0.007	0.006	20.24	53.92	17.11	—	1.49	4.06	"
"	N33	0.05	0.21	0.36	0.012	0.005	20.36	56.81	18.09	—	2.48	1.53	"
M252	N21	0.11	0.42	0.35	0.008	0.005	19.27	55.76	10.81	9.37	2.98	0.81	Vacuum melt
"	N22	0.12	0.26	0.33	0.007	0.007	19.18	55.81	11.83	9.07	2.54	1.17	"
"	N35	0.16	0.27	0.28	0.012	0.007	19.05	55.95	10.25	9.90	2.94	1.23	"
Inco 700	N23	0.04	0.22	0.21	0.007	0.008	15.25	49.00	27.96	2.89	1.75	2.75	"
"	N24	0.05	0.22	0.31	0.013	0.006	15.29	48.03	28.59	3.07	2.01	2.78	"

て 10, 50, 100, 500, 1000 h の時効を施し硬度を測定した。

次に時効硬化特性におよぼす添加元素の影響をみるため Table 2 に化学成分を示す 15 種の Ni-Cr 系合金、および Table 3 に化学成分を示す 6 種の Nimonic 90 3 種の M252, 2 種の Inco 700 を供試材とした。

Table 2, Table 3 にそれぞれの熔解条件を示すが、大気中熔解の試料は 3kg 鑄塊に鑄込み 15mm φ に鍛伸したもので、また真空熔解では Table 1 と同様に製作した。これらはいずれも 1065°C × 8 h 水冷の固溶化処理後前述と同様の時効処理を行なつて硬度測定を行なつた。

### III: 各合金の時効硬化特性

Table 1 の各合金の各温度における時効硬化特性を

Fig. 1~3 に示す。各合金とも 10 h の時効にてほぼ最高硬度に達している。すなわち 750°C での時効では 10 h 以後は僅かに硬化し 50 h にて最高硬度となるが、800°C 以上では 10 h の時効で最高の硬度に達している。また時効温度 750°C より高くなれば時効硬度が低くなることは明らかである。

J. W. Freeman<sup>2)</sup> は 19.9 D.L., Timken 16-25-6 を非析出硬化型合金, LCN 155, S 816 を弱析出硬化型合金, Nimonic 80A, Inconel X を強析出硬化型合金と分類しているので Fig. 4 に Ni 基耐熱合金の代表として Nimonic 80A, Nimonic 90 と比較し上記の非析出硬化型および弱析出硬化型合金の時効硬化特性を比較して示す。Fig. 4 によれば 19.9 D.L., Timken 16-25-6 は S 816, LCN 155 と同様に析

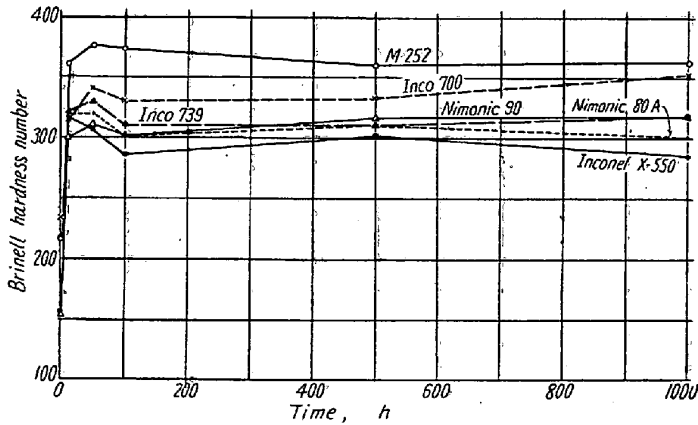


Fig. 1. Age-hardening characteristic at 750°C

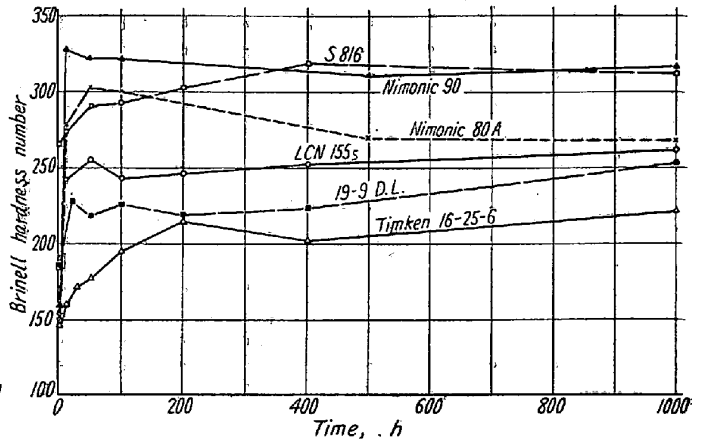


Fig. 4. Comparison of age-hardening characteristics between Ni-base heat-resisting alloys and carbide precipitation type heat-resisting alloys. (700°C)

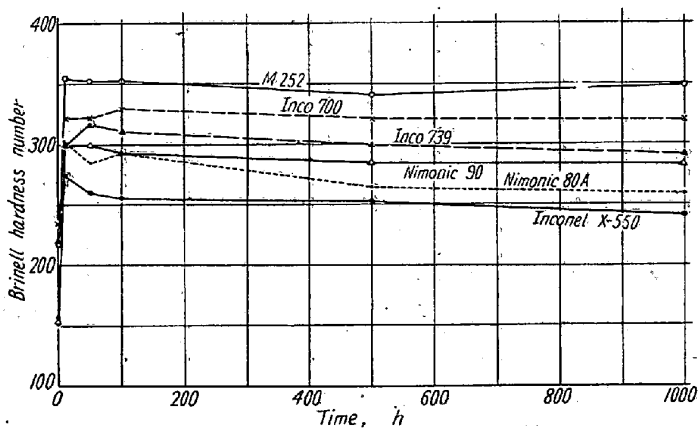


Fig. 2. Age-hardening characteristic at 800°C

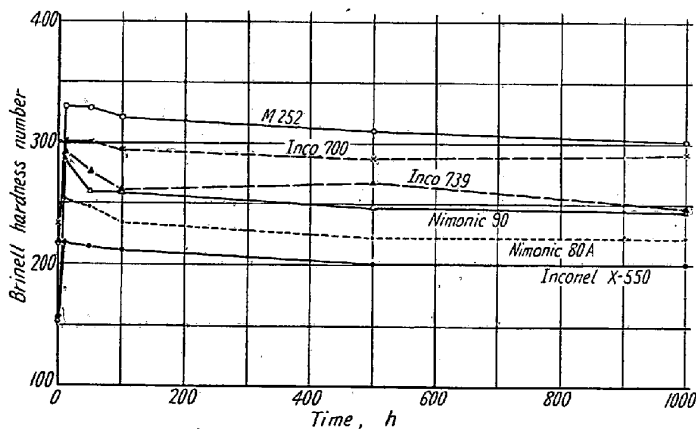


Fig. 3. Age-hardening characteristic at 850°C

出硬化しているのをこれを特に非析出硬化型と弱析出硬化型に分類することはできない。これら4種の合金を弱析出硬化型合金としこれとNi基合金の時効硬化特性を比較するとNi基合金の特徴として次の事項をあげることができる。

(1) Ni基耐熱合金は10hにてほとんど最高硬度に達しその後ほとんど硬化しないが、弱析出硬化型合金は析出硬化速度がおそく数百時間の間徐々に硬化している。

(2) Ni基耐熱合金は最も硬化量の少ない Inco 739

でも固溶化処理最高硬度までは B.H.N. 95 程度硬化し、他の合金では B.H.N. 100~200 程度まで硬化している。これらに比べ他の4種の合金では硬化量は B.H.N. 80 程度で Ni 基耐熱合金に比しいちじるしく硬化量が少い。

(3) Ni 基耐熱合金では最高時効硬度は B.H.N. 310~375 にわたっているが、他の4種の合金では最も硬度の高い S 816 でも最高硬度は B.H.N. 320 程度で他の3種はさらにこれより低く、Ni 基耐熱合金より時効硬度は低い。

(4) Ni 基耐熱合金の固溶化処理状態の硬度は他の4種の合金にくらべ同等かあるいは低い。S 816, LCN 155 の固溶体硬度は Ni 基耐熱合金より高い。すなわち Ni 基耐熱合金は固溶体硬度は低いが析出硬化によりいちじるしく高い硬度を得る。

Table 4 は Ni 基耐熱合金の析出硬化速度が大きい一例として各合金の固溶化処理後空冷および水冷したときの硬度を示す。固溶化処理後空冷後の硬度が水冷後の硬度より高いことは固溶化処理後の空冷過程にていちじるしい析出硬化が起ることを示すもので、かように Ni 基耐熱合金の析出硬化速度はいちじるしく早い。

Photo. 1~4 に Nimonic 80A および M252 の時効状態の電子顕微鏡組織を示す。試料は W.C. Bigelow<sup>2)</sup>等の電解腐蝕による選択腐蝕法により腐蝕した。本法によれば炭化物は凸面に Ni<sub>3</sub>Al ( $\gamma'$ ) は凹面に腐蝕されるので析出相を明かに区別できる。各合金とも時効時間が長くなれば微細な  $\gamma'$  相が次第に凝集しまた析出粒間距離も大きくなり、また時効温度が高くなればこの傾向がさらに明らかである。Nimonic 80A では結晶粒界にわず

Table 4. Effect of cooling rate after solution-treatment on hardness of Ni-base alloys.

Alloys*	Symbol	Brinell hardness		Solution-treatment
		Water cooling after sol. treatment	Air cooling after sol. treatment	
Nimonic 80A	A24	233	287	1065°C×8h
Nimonic 80A	A33	—	165	1065°C×8h
Inconel X	A29	223	296	1065°C×8h
Nimonic 90	N11	236	287	1065°C×8h
M252	N18	222	286	1065°C×8h (Water cooling) 1065°C×4h (Air cooling)

\*Specimens tested are 15mm in dia. and 12mm in length.

かに炭化物が認められるが、M252 では大型の球状炭化物が粒内に配置されまた長時間時効により  $Ni_3Ti$  (η) と考えられる細長い析出相があらわれる。

#### IV. 添加元素の時効硬化特性におよぼす影響

Ni 基耐熱合金において析出硬化を起させる元素として主役をなすのは Ti, Al であり,  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_3Al$  あるいは  $Ni_3(Ti, Al)$  の析出により硬化することは Taylor 等の状態図<sup>4)</sup> および N. J. Grant<sup>5)</sup>, Ver Snyder<sup>6)</sup> および W. Betteridge<sup>7)</sup> 等の研究により明かにされている。しかし N.J. Grant および Ver Snyder によれば M252 のみは  $M_6C$  または  $M_{23}C_6$ , σ が析出し  $Ni_3(Ti, Al)$  は認められないといわれている。

また Nb は Ti と類似元素で析出硬化に参与することが考えるので Ti+Al+Nb atm. % と時効硬度との関係を見ると Fig. 5, 6 の如くなる。Fig. 5, 6 によれば固溶化処理後および時効後の硬度は Ti+Al+Nb atm. % の増加にともなつて増加することは明かであ

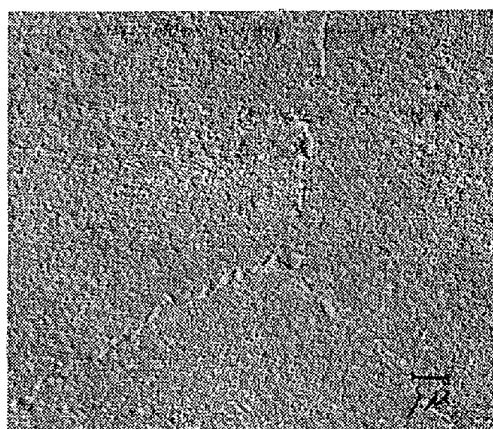


Photo. 1 (A34)

Microphotograph of Nimonic 80A aged 100 hours at 750°C.

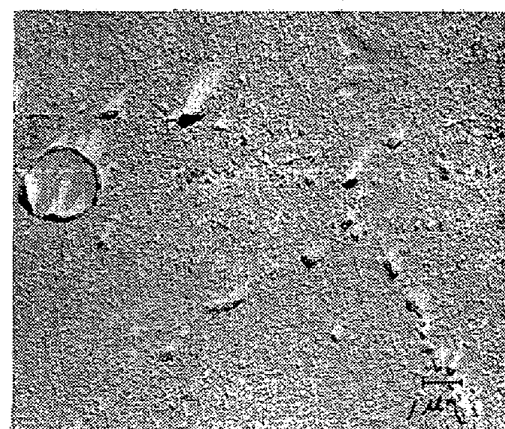


Photo. 3 (N21)

Microphotograph of M252 aged 100 hours at 750°C.

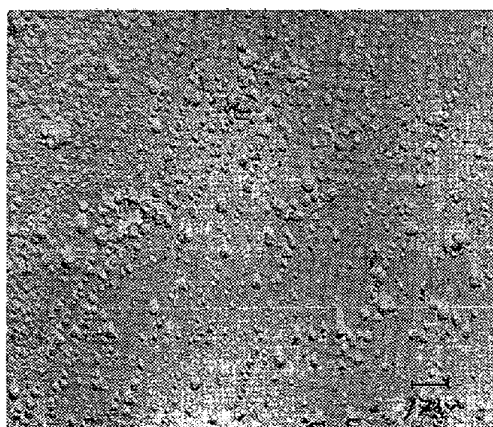


Photo. 2 (A43)

Microphotograph of Nimonic 80A aged 1000 hours at 850°C.

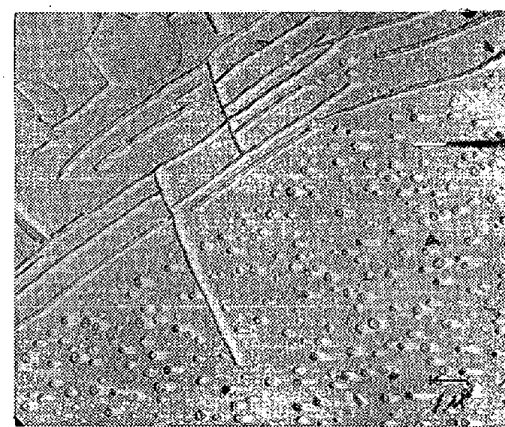


Photo. 4 (N21)

Microphotograph of M252 aged 1000 hours at 850°C.

る。これらの図より次の諸点が明らかにできる。

(1) 各合金ともに Ti+Al+Nb atm % の増加にともない時効硬度のみならず固溶体硬度も増加しているので、これらの元素は固溶体強化の作用もしている。

(2) Fig. 5 にて Nb を含む Inconel X-550 の硬度は他の合金と同様に同一の曲線上で Ti+Al+Nb atm

%の函数としてあらわし得ることが認められる。すなわち Nb は Ti, Al と同様の作用をするとみなしても差支えないと考えられる。

(3) Fig. 5 にて Mo を含む Inco 739 の硬度も同一の曲線上にてあらわし得るので Ni+Cr 系合金では 3% Mo を含有することにより固溶体および時効硬度を高くすることはできぬことがわかる。

(4) Fig. 6 によれば Mo を含有する M252 Inco 700 は同一 Ti+Al atm. % の Nimonic 90 より明らかに高い硬度を示し、また Mo 含有量の高い M252 の方が Inco 700 より硬度が高いことがわかる。

すなわち Ni-Cr-Co 系では Mo の含有により固溶体および時効硬度は高くなり、この点 Ni-Cr 系合金といちじるしく異っている。

(5) Fig. 7 により Ni-Cr 系と Ni-Cr-Co 系合金の時効硬度を比較すると同一 Ti+Al+Nb 量に対して両系の差は少い。すなわち Co による固溶体強化は常温ではほとんど認められない。

## V. 結 論

Ni 基耐熱合金の時効硬化特性を炭化物析出型耐熱合金と比較し、また添加元素の時効硬化特性におよぼす影響をしらべた結果をまとめると次の如くなる。

(1) Ni 基耐熱合金は炭化物析出型合金 (19.9 D.L. Timken 16-25-6, LCN 155, S816) にくらべ析出速度がいちじるしく早く、700°C で 10 h の時効でほとんど最高硬度に達する。また固溶化処理後の冷却途中でも析出硬化を起し得る。

(2) Ni 基耐熱合金は炭化物析出型合金にくらべ固溶体硬度は低いがいちじるしく析出硬化し、析出硬化量

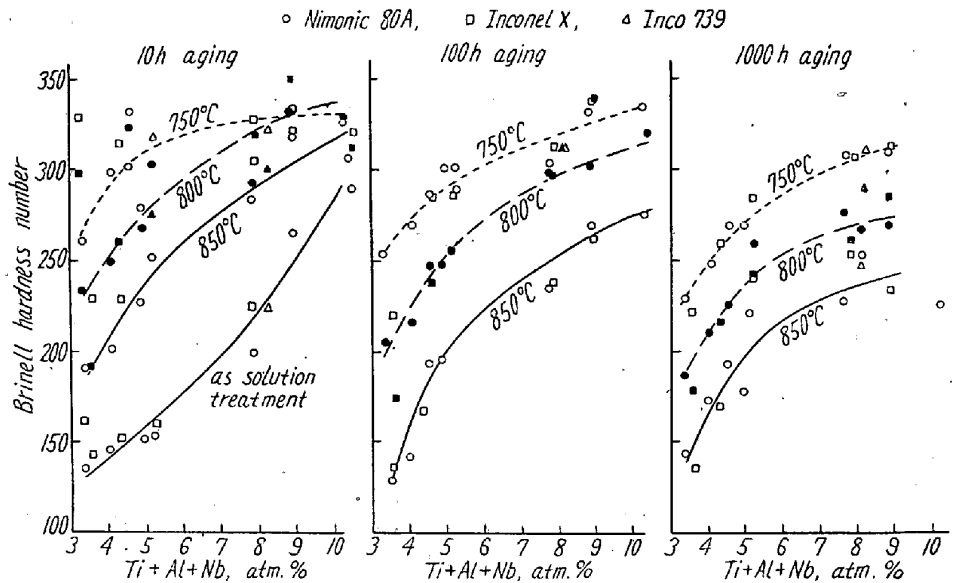


Fig. 5. Effect of amount of Ti, Al and Nb on age-hardening of Ni-Cr alloys.

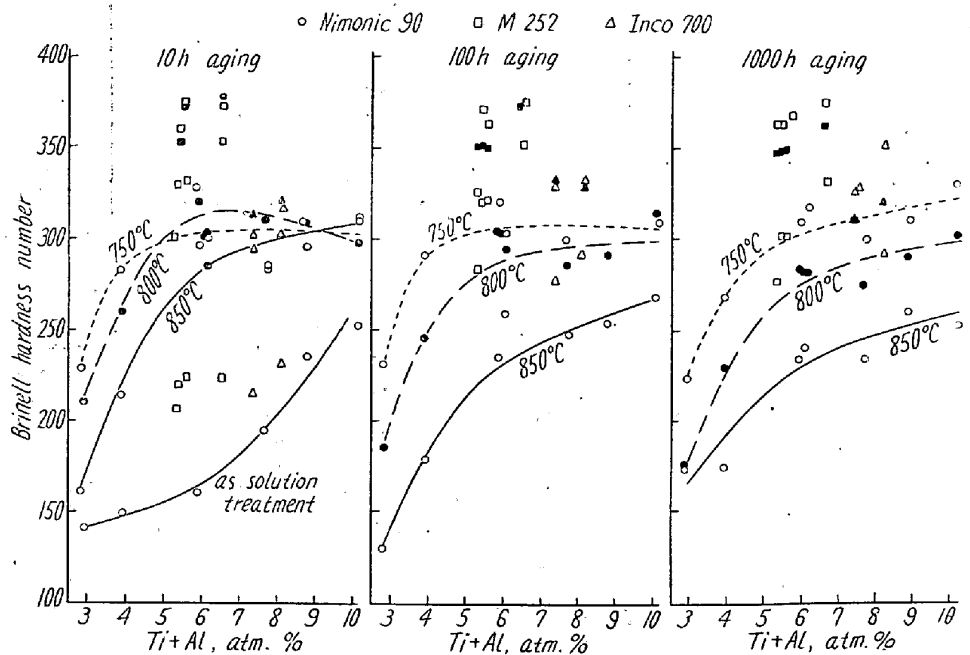


Fig. 6. Effect of amount of Ti, and Al on age-hardening of Ni-Cr-Co alloys.

および時効硬度とも高い。すなわち固溶体強度は必ずしも高くないが、析出硬化により高い強度を得ることは本合金の特徴の一である。

(3) これらの合金は 750°C の時効温度で最高の硬度を示し、これより高い時効温度では析出物の凝集がはなはだしくなり時効硬度は低くなる。

(4) Ti, Al, Nb の添加量の増加にともなつて固溶体および時効硬度は高くなる。Mo の添加は Ni-Cr 系合金では時効硬度にはほとんど影響を与えないが、Ni-Cr-Co 系合金では Mo の増加により時効硬度は高くな

る。また Co の添加により固溶体および時効  
硬度はほとんど影響をうけない。

(昭和 33 年 9 月寄稿)

### 文 献

- 1) L. B. Pfeil, Mond Nickel Co.:  
British Patent, No. 583162  
(1940)
- 2) J. W. Freeman et al.: Sympo-  
sium on Plasticity & Creep of  
Metals, ASTM, (1949)
- 3) W. C. Bigelow et al.: Proceeding  
ASTM, Vol. 56 (1956)
- 4) A. Taylor et al.: Journal of the  
Inst. of Metals, (1951~1952),  
(1952~53), (1954~55)
- 5) N. J. Grant et al.: Journal of Metals, Feb.  
& Nov. (1954), July (1957)
- 6) F. L. Ver Snyder: Trans. ASM., Vol. 45

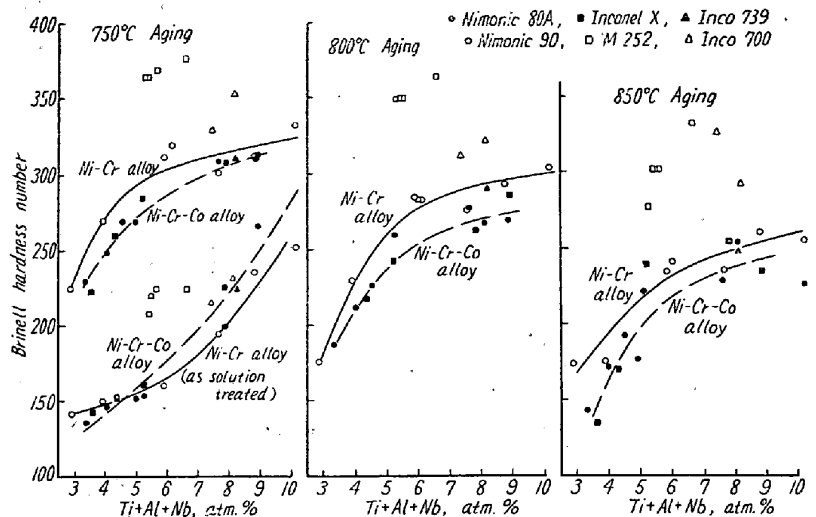


Fig. 7. Comparison of aging hardness between Ni-Cr and Ni-Cr-Co alloys.

(1953)

- 7) W. Betteridge et al.: Journal of Metals,  
July (1957)

## 高炭素鋼の黒鉛化におよぼす各種作用因子の影響について(その2)\*

(高炭素鋼の黒鉛化に関する研究—I)

山中直道\*\*・日下邦男\*\*\*

### Factors Controlling the Graphitization at Subcritical Temperature of High Carbon Steel (Part-2)

(Study on the graphitization of high carbon steel—I)

Naomichi Yamanaka, Dr. Eng. and Kunio Kusaka

#### Synopsis:

The authors studied other factors controlling the graphitization of high carbon steel at subcritical temperature in sequence of the first report (Tetsu-to-Hagané Vol. 44, No. 10 p 1180). The results obtained were as follow:

- (1) Cold deformation had an accelerating effect on graphitization and compressive forces were as effective as the tensile strength in promoting graphite formation.
- (2) The heating at 870°C and furnace cooling after cold drawing inhibited markedly the graphitization on subsequent heating at 650°C.
- (3) Hydrogen, when used as annealing atmosphere at 650°C, had a stabilizing effect on the carbide and inhibited graphite formation. Nitrogen atmosphere and vacuum had no effect of stabilizing carbide.

Cast iron chips used as packing material caused a less graphitization than nitrogen atmosphere or vacuum.

\* 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