

鉄で約1.6倍, 極軟鋼で約1.5倍それぞれ静的荷重下での値よりも大きくなる。伸びは若干減少する。

(iii) 歪速度が大になると降伏点および抗張力はともに増大するが増大の割合は降伏点の方が大きい。伸びは本実験の歪速度範囲では歪速度が大になるとわずかながら減少する。

(iv) 再結晶温度以上の温度でも焼鈍温度が低い時の試料は衝撃荷重下で脆性破壊をした。焼入れによつて脆性破壊を示す焼入れ温度は低温側に移つた。

この研究遂行に当り終始絶大な援助を与えて下さつた本研究室の森勉氏, 佐藤公子氏の両氏に厚く御礼申し上げます。(昭和33年11月寄稿)

#### 文 献

- 1) 作井その他: 日本金属学会誌, **20** (1956) 332
- 2) 作井その他: 日本金属学会誌, **21** (1957) 55
- 3) E. Meyer: Forschungs arb. V.D.I. No.295 (1927) 62
- 4) F. Koerber, H. Storp: Mitt. K. W. Inst.

Eisenforschung., 7 (1925) 81

- 5) 井上勝郎: 鉄と鋼, **41** (1955) 593
- 6) William H. Hoppman H., Proc. A.S.T.M., **47** (1947) 533
- 7) J. Winlock: J. Metals, **5** (1953) 797
- 8) D. S. Clark: Trans. A.S.M., **46** (1954) 34
- 9) M. Manjoine, A. Nadai: Proc. A.S.T.M., **40** (1940) 822
- 10) M. J. Manjoine: J. Appl. Mech., **11** (1944) A211
- 11) E. Siebel, G. Menges: Arch. Eisenhüttenwes., **28** (1957) 31
- 12) F. X. Eder, H. J. Wisotzki: Zeit. Metallkde., **48** (1957) 561
- 13) H. G. Baron: J. Iron & Steel Inst., **182** (1956) 354
- 14) J. D. Campbell: Acta Met., **1** (1953) 706

## 16-15-6 型合金の時効について\*

(耐熱材料における合金元素としての窒素の作用について—II)

岡本正三\*\*・田中良平\*\*\*・佐藤 昭\*\*\*・石塚健雄\*\*\*

### Aging of 16-15-6 Type Alloys.

(On the function of nitrogen as an alloying element in heat-resisting materials—II)

Masazō Okamoto, Dr. Eng., Ryōhei Tanaka.

Akira Sato, and Takeo Ishizuka

#### Synopsis:

Effect of N, Ni and C content on aging characteristics of the low Ni Timken 16 Cr-15 Ni-6 Mo (-7.5Mn) type alloys was studied by measurements of differential dilatation, hardness, and microstructure. The results were summarized as follows: (1) Maximum amount of N addition was limited at about 0.3%, above which sound specimens of the alloys could not be produced by melting and casting in air. (2) Two stages of contraction in differential dilatation due to the precipitation were observed at 500~600°C and above 800°C during tempering of the solution-treated alloys irrespective of both the composition and the hot-cold working. It seems that the later contraction was due to the precipitation of nitrides and carbides, especially a large contraction being observed at above 750°C in the carbon containing alloys. (3) In all of the solution-treated (1200°C 1h, water-quenched) alloys, hot-cold

\* 昭和33年10月本会講演大会にて発表 \*\* 東京工業大学金属工学教室, 工博

\*\*\* 東京工業大学金属工学教室

worked ones, and subsequently aged ones at 700°C, the hardness increased with increasing amount of nitrogen addition. Effect of Ni ranging from 13 to 17% on the aging characteristics was not significant, and addition of carbon up to 0.15% promoted the age-hardening but resulted in rapid softening in prolonged heating. (4) X-ray analysis of precipitants in very slowly cooled alloys showed only the formation of the sigma phase, no evidence of other precipitants being found out. Considering both the dilatometric behavior and the microscopic appearance, the rapid hardening in early period of the aging may be attributed to the precipitation of carbides, and the comparatively slow hardening may be due to both the precipitation of the sigma phase and nitrides.

## I. 緒 論

今日耐熱合金としては Fe 基のみならず、さらに高度の要求に応じて Ni 基, Co 基の合金が注目されるようになり、これら超合金の研究は日をおつて盛んとなつてきた。しかしながら一方では希小高価な元素を節約した経済的な耐熱材料をつくり出そうとする研究もまた重要視されつつある。Timken 16-25-6 合金はガスタービン用材料としてもつと多く使用されているオーステナイト系耐熱鋼の代表的なものの一つであるが、25%もの多量の Ni を含有しており、その耐熱性能を落さずに Ni 含量を減らしてより安価な他元素によつて置換えることは経済的にもまた資源的にも重要な問題である。もともと耐熱鋼中の Ni を節約しようとする研究は 1936 年頃からドイツ、ソ連などで盛んにおこなわれ、第二次大戦に入つてからは我が国および Ni 資源の豊富な米国および英国においてもかなり研究された。

合金元素としての Ni の代りといへば第一に Mn が考えられるが、単純な高 Mn-Cr 鋼に充分な高温強度を期待することは無理であり、そのオーステナイト組織は比較的低温で分解するという欠点も明らかになつた<sup>1)</sup>。高 Mn-Cr 鋼の高温強度を上げるためには Mo や W を加えねばならないが、これらはいずれもフェライト生成元素であり、オーステナイトの安定化をはかるために N の添加が注目されるようになった。N はオーステナ

イト生成能がいちるじしく大きく Ni の節約に役立つのみでなく、また C と異なり鋼の靱性、延性を害わずに常温および高温の強度を高める作用をも有している<sup>2)~7)</sup>。

N をいかにして鋼中に安定に合金化せしめるかについては N 中での圧力熔解、圧力鑄造や合金組成、熔解温度の調節など種々興味ある研究<sup>7)8)</sup>があるが、著者らは低 Ni Timken 16 Cr-15 Ni-6Mo(-7.5Mn) 合金 (以下 16-15-6 型合金とよぶ) について大気中熔製で健全な鑄塊をつくり得る N の最大量を求めるとともに、本合金の耐熱性におよぼす N および Ni, C などの諸元素の影響をしらべた。本報ではそのうち主として時効特性について報告する。

## II. 試 料

試料の配合組成を Table 1 に示す。熔解原料はとくに吟味して高純度のものを使用した。すなわち Fe, Cr, Ni および Mn はいずれも電解製、Mo は純 Mo 板を用い、N は研究室で調製した窒化クロム (7.72% N) で、また C は高純度のフェロカーボン (3.96% C) でそれぞれ添加した。試料はタンマン炉の急速熔解による熔湯を数本の 6×5×100mm のシェル型に注いで鑄塊とし、熱間圧延および 1200°C × 1h 加熱水冷の溶体化処理によつて充分均質化して以下の実験に供した。試料の圧延には 75φ×75mm の実験用小型二段圧延機を使用し、とくに熱冷加工用には表面にステライト熔着を施したロー

Table 1. Charge composition (%) of alloys used.

Mark	Cr	Ni	Mn	Mo	C*	N*
N 0	16.0	15.0	7.5	6.0	0 (0.05)	0.0 (0.01)
N 1	16.0	15.0	7.5	6.0	0 (0.06)	0.1
N 2	16.0	15.0	7.5	6.0	0 (0.05)	0.2
N 3	16.0	15.0	7.5	6.0	0 (0.05)	0.3 (>0.25)
N 4	16.0	15.0	7.5	6.0	0 (0.05)	0.4
Ni 13	16.0	13.0	7.5	6.0	0 (0.05)	0.3 (>0.22)
Ni 14	16.0	14.0	7.5	6.0	0 (0.04)	0.3
Ni 16	16.0	16.0	7.5	6.0	0 (0.04)	0.3
Ni 17	16.0	17.0	7.5	6.0	0 (0.04)	0.3 (>0.24)
C 10	16.0	15.0	7.5	6.0	0.10 (0.11)	0.3
C 15	16.0	15.0	7.5	6.0	0.15 (0.16)	0.3
Timken 16-25-6	16.0	25.0	1.0	6.0	0 (0.05)	0.15

\* The figures appearing in parentheses show those by chemical analysis.

ルを用い、厚さ 5mm から 4mm まで 3 pass で圧下したが、試片が小さいので 1 pass ごとに所定温度の炉に数分間装入して加熱と圧延とをくりかえす方法をとつた。

表中 N0~N4 は他元素量を一定にして 0~0.4% の N を添加したものの合金記号であるが、N0.4% 配合の N4 はブローホールを生じやすく健全な鑄塊が得られなかつた。本系合金の大気中熔製で安定に合金化することのできる N 量は約 0.3% が限度と思われる。そこで N を 0.3% に一定し、Ni 13~Ni 17 は Ni 13~17% の影響を、また C10 および C15 は 0.15% までの C の影響をしらべるために調製し、また比較のため標準組成の Timken 16-25-6 合金も熔製した。

### III. 実験結果と考察

#### 1. 示差熱膨脹測定による析出現象の検討

各試料の溶体化処理 (1200°C × 1h 水冷) のままおよび 700°C で 20% 圧延の熱冷加工をおこなつたものは

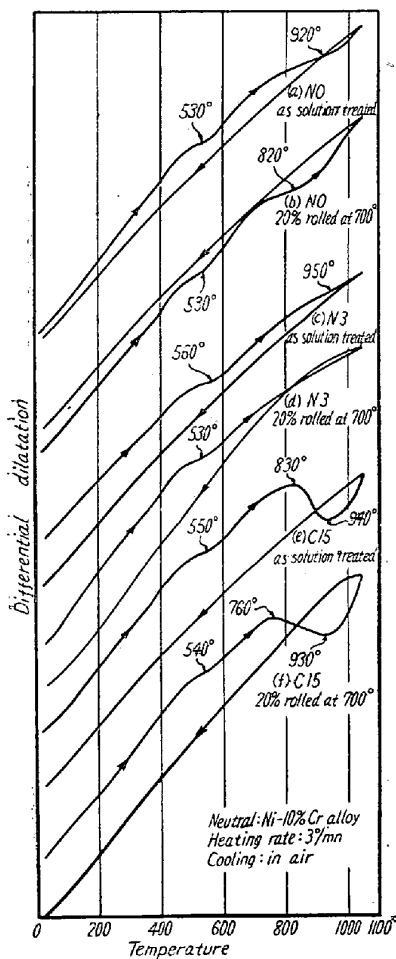
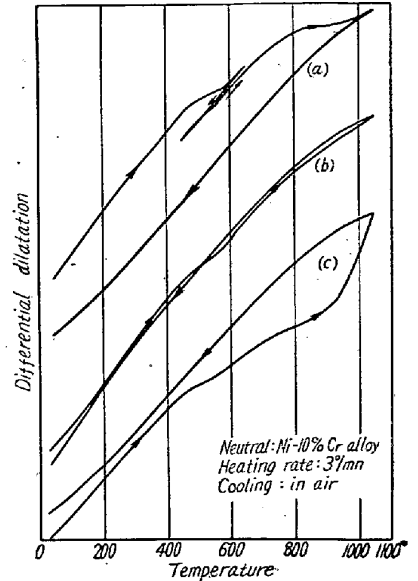


Fig. 1. Differential dilatation curves of 16-15-6 type alloys.

すべて常温においてほとんど磁性を示さずオーステナイト単相の組織を呈するが、Ni-10% Cr 合金を中性体としてこれらの試料を 1050°C まで加熱冷却して示差熱膨脹を測定したところ Fig. 1 にその数例を示すように 500~600°C と 800~1050°C の二つの温度範囲で収縮が認められ、少なくとも 2 種の相が析出するものようである。Fig. 2 (a) 曲線は 500°C 付近の収縮を確認するために N3 溶体化試料について 650°C で一度加熱を止めて冷却し 450°C からまた再加熱したもので、500°C 付近の収縮は不可逆的で明らかに析出によるものであることを示している。

Fig. 2(b) 曲線は同図(a)の1050°C より空冷せる試料を再び加熱した場合の曲線でやはり500~600°C およびわずかであるが900°C 以上でも収縮を示している。すなわち低温度側500~600°Cでの析出物は1050°Cまでの加熱によつて再びオーステナイト素地中に簡単に固溶するもので、1050°Cから空冷すれば過飽和に固溶したまま常温に持ち来たされ、500~600°Cに再加熱すれば再び析出するものと考えられる。



(a) Solution quenched (1200°C × 1h, water).  
(b) Repeated heating of (a).  
(c) Slowly cooled from 1050°C followed by holding for 100h, at 900°, 800°, 700°C and 500°C respectively.

Fig. 2. Differential dilatation curves of 16-15-6 type alloy N3.

さて上記の 500~600°C および 800~1050°C の二つの温度範囲における収縮は Fig. 1 から明らかなように C を添加した C10 および C15 を除いては組成および熱冷加工の有無にかかわらず、いずれの試料にもほぼ同様に現われているのに対し、C を添加した試料では低温側の収縮は他試料と同様であるが高温側の収縮は C の多いほど顕著となり、同図(e)のごとく C15 ではいちじるしく大きな収縮を示し、とくに圧延試料では(f)曲線のようにかなり低い温度から現われるようになる。このように高温側の収縮は C の多いほど大きいことから、少なくとも含 C 合金ではこの収縮が主として炭化物の析出によるものと推測されるが、普通の Timken 16-25-6 合金に認められている<sup>9)10)</sup>窒化物などの析出も恐らく同時に起つているのであることは想像に難くない。なお Fig. 1 (e) および (f) において 940°C 以上のいちじるしい膨脹は 800°C 付近で析出した炭化物がこの温度以上にいたつて早くもオーステナイト中に急速に溶解し始めることを示すものと考えられる。

一方低温側の収縮が何によるものかは明らかでないが同様の収縮は Timken 16-25-6 にも認められており<sup>9)</sup>、700°C までの高温で使用されるこれらの耐熱鋼に 500~600°C でのこのような析出の存在がどんな意味をもつも

のか興味あることである。

つぎに 1050~500°C の温度範囲を極端に徐冷してなるべく十分な析出を起させた試料の示差膨脹曲線を測定するために、N3 の溶体化試料を 1050°C×15mn 加熱後 30°C/h で 900°C まで徐冷し、900°, 800°, 700°C および 500°C の各温度に 100h ずつ保持して常温までごく緩徐冷をおこなった。Fig. 2 (c) はこの試料を再び 1050°C まで 3°C/mn で加熱冷却するときの示差膨脹曲線で、500°C 付近および 800°C 付近の析出による収縮に続いて 840°C 付近からいちじるしい膨脹に転じている。この試片の膨脹測定前の組織は後述の顕微鏡写真 (Photo. 2) に示すように、オーステナイト粒界および粒内に  $\sigma$  相を主とすると思われる多数の析出物が認められるので、Fig. 2 (c) 曲線の 840°C 以上におけるいちじるしい膨脹はこれらの析出物がオーステナイト素地中に再び固溶することを示すものである。

つぎに 700°C 時効中の析出現象を示差膨脹計によつてしらべるために、20% の熱冷加工をおこなった N3 および Timken 16-25-6 を膨脹計中で急熱し、700°C で 200h 保持して長さの変化を測定した。その結果は Fig. 3 のようにいずれも時間とともに漸進的な収縮を示したが、その収縮量は N3 の方が Timken の半分以下で、N3 の方がいちじるしく時効速度の遅いことが知られる。

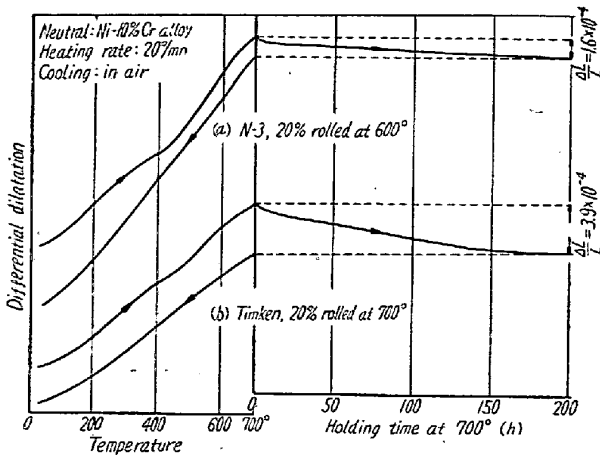
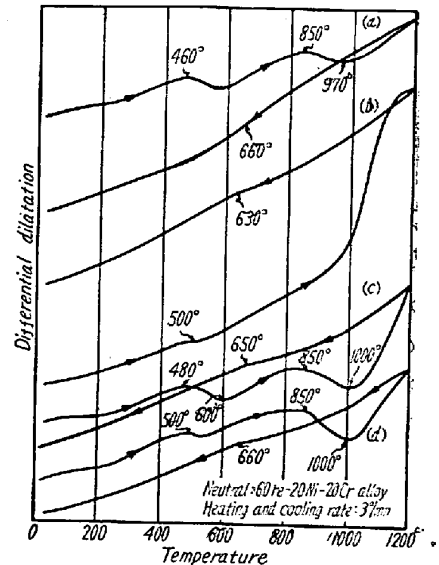


Fig. 3. Change of length during isothermal holding at 700°C hot-cold worked 16-15-6 type alloy N3 and Timken 16-15-6 alloy.

従来の本多・佐藤式熱膨脹計で 1050°C 以上に加熱測定することは不可能であるが、Fig. 1 (e), (f) 曲線の 940°C 以上における炭化物の溶解による異常膨脹も、また Fig. 2 (c) 曲線の 900°C 以上のいちじるしい膨脹も 1050°C ではなおその途中であり、この温度以上にお

けるオーステナイトや析出物の挙動を追跡したいと考え、著者らは上記熱膨脹計の試料保持器、内部を真空にするための石英管および電気炉などを約 1300°C までの測定が可能ないように改造した。

Fig. 4 はこの高温用膨脹計を使用し、60% Fe-20% Ni-20% Cr 合金を中性体として 1200°C まで測定した示差膨脹曲線の数例である。同図 (a) 曲線は Fig. 1 (c) と同じく N3 の溶体化試料についての測定結果



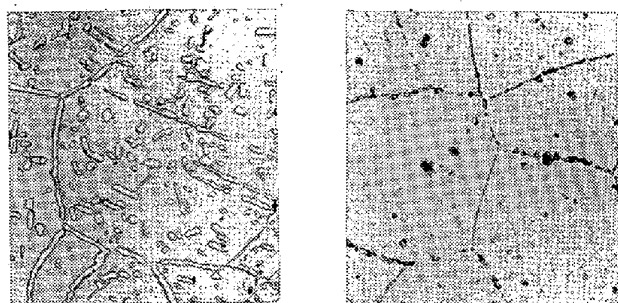
(a) N3 as solution quenched (1200°C×1h, water).  
(b) N3 slowly cooled from 1050°C followed by holding for 100h at 900°, 800°, 700°C and 500°C respectively.  
(c) C15 as solution quenched (1200°C×1h, water).  
(d) Repeated heating of (c).  
Fig. 4. Differential dilatation curves of 16-15-6 type alloys measured up to 1200°C by a high temperature dilatometer

で、中性体の膨脹係数が Fig. 1~3 における Ni-10%Cr 合金のそれよりも小さく、試料の膨脹係数に近いため、500°C 付近および 850°C 以上の収縮がより明瞭に現われていることおよび 1000~1200°C にかけて析出物の再溶解による膨脹がわずかに認められる。1200°C より徐冷する間にはあまり明瞭な変化は認められず、わずかに 660°C 付近から低温側の析出に相当する収縮が現われているのみである。同図 (b) は Fig. 2 (c) と同じく N3 の緩徐冷試料の測定曲線で、徐冷によつて析出した  $\sigma$  相の溶解によるいちじるしい膨脹が 900°C 以上において明らかに現われ、1200°C 付近でこの膨脹はほぼ完結に近づいているようである。(c) 曲線は C10 の溶体化試料の測定曲線で 850°C 以上の収縮が (a) よりかなり大きく、Fig. 1 (e), (f) 曲線について述べたように炭化物の析出が加わっているためである。1000°C 付近から再びいちじるしい膨脹に転じ、この炭化物などの析出物は逆に再溶解を始める。しかしこれを 1200°C から 3°C/mn で徐冷しても再溶解した炭化物などの析出に相当する異常収縮は顕著でなく、また 650°C 付近からの低温側の析出に相当する収縮もわずかである。この試料を常温まで徐冷し、再び 1200°C まで加熱測定すれば同

図 (d) のようになり、(c) にくらべて低温側の析出は小さいけれどもやはり明瞭に現われ、高温側の析出もいちじるしく起る。すなわちこれらの析出物のオーステナイト中への溶解、析出は  $3^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  程度の加熱冷却速度ではかなり不可逆的で、焼入試料の焼戻加熱中には比較的容易に析出するにもかかわらず、高温から徐冷すればはなはだしく過冷しやすいことは興味ある事実である。

## 2. 長時間加熱試片の顕微鏡組織および X 線による析出物の検討

N0~N4 試料を  $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$  水冷後  $1000^{\circ}\text{C}$  に 64h 加熱水冷したものの顕微鏡組織のうち N0 および N3 の写真を Photo. 1 に示す。またこのときの硬度および比重と N% との関係を Fig. 5 に示す。  $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$  の熔体化処理状態では N の多いほど硬度は高く、比重は



(a) N0 (b) N3

Photo. 1. Microstructure of 16-15-6 type alloys heated at  $1000^{\circ}\text{C}$  for 64h followed by water-quenching.

Etching reagent:  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$  solution.  
 $\times 400$  (2/3)

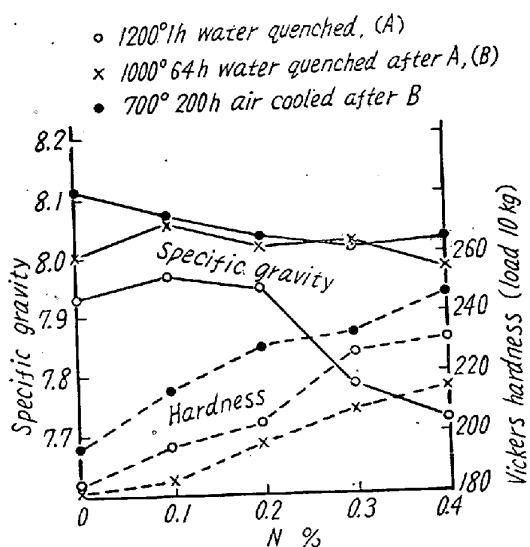


Fig. 5. Relation between the change of hardness and specific gravity by heat-treatment and N% of 16-15-6 type alloys.

概して小さいが、これらをさらに  $1000^{\circ}\text{C} \times 64\text{h}$  加熱すれば硬度は少しく低下し、比重はかなり増加する。しかし N 量の多いほどこの硬度および比重の変化はやや大きいようである。これをさらに  $700^{\circ}\text{C}$  で 200h 時効せしめて空冷すれば比重はもはやほとんど変化しないが硬度はかなり増加し、かつ N 量の多いほどやはり硬度は高い。

$1000^{\circ}\text{C} \times 64\text{h}$  水冷時の顕微鏡組織では N0 (Photo. 1(a)) にはかなり粗大な析出物が多く認められるが、N 添加量が増すにつれてその量は減じ N3 では Photo. 1(b) のようにいちじるしく析出物は少ない。しかしこの N3 も前述の熱膨脹試料 (Fig. 2(c)) と同様  $1050^{\circ}\text{C}$  から約 500h 以上を要して徐冷すれば Photo. 2 の



Photo. 2. Microstructure of N3 slowly cooled from  $1050^{\circ}\text{C}$  followed by holding for 100h at  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$  and  $500^{\circ}\text{C}$  respectively.  
Etching reagent:  $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$  solution.  
 $\times 400$  (2/3)

ようにオーステナイト粒界および粒内に多量の析出物が認められる。10% HCl 溶液で軽く腐蝕して偏光下で観察するとこれら N0 や N3 の析出物の多くは非等軸晶系結晶の特徴である復屈折性を示した。とくに N0,  $1000^{\circ}\text{C} \times 64\text{h}$  加熱試片では粒界および双晶線に沿ったかなり巾のある ( $1\sim 3\mu$ ) 析出物は一層明瞭な復屈折性が認められたが、粗大な析出物について注意深く観察したところでは例えば細長い析出物の中央部に復屈折性のない黒線状のものが認められ、その両側の部分が試料の回転につれて  $45^{\circ}$  ごとに明るくなったり暗くなったりする。この事実から粒界に何か等軸晶系のものが析出し、それを核とするとく復屈折物が析出したもののように考えられる。

さて本系合金において析出する可能性のある非等軸晶系のものといえば  $\sigma$  相 (tetragonal<sup>12)13</sup>),  $\sigma$  相が偏光に対し復屈折性を示すことは Burgess, Forgeng<sup>14</sup>) が報告している) の他に  $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$  ( $\xi$  相, hexagonal<sup>15</sup>) および  $\text{Cr Mo N}_2$  (hexagonal<sup>16</sup>),  $\text{Cr}_2\text{N}$  (hexagonal),  $\text{Mo}_3\text{N}$  (f.c. tetragonal),  $\text{MoN}$  (hexagonal),  $\text{Mn}_3\text{N}_2$

(c.p. hexagonal)<sup>17)</sup>などが考えられるが、そのいずれであるかを確認するために上記 N3 の緩徐冷試料について析出物の X 線解析を試みた。

試片は 15×20×厚さ 3mm のブロックのままバフ研磨をおこない、ピクリン酸 (1g), HCl (5cc) およびアルコール (100cc) の腐蝕液中にて常温で 16h 放置してオーステナイト素地を選択的に溶解し、析出物のみを研磨面上に突起残留させたものを用いた。X 線装置としては Geiger flex を使用し廻折 X 線を直接チャート上に自動的に記録した。ターゲットは Co を用い、40KVP 8mA で Fe フィルターを使用した。

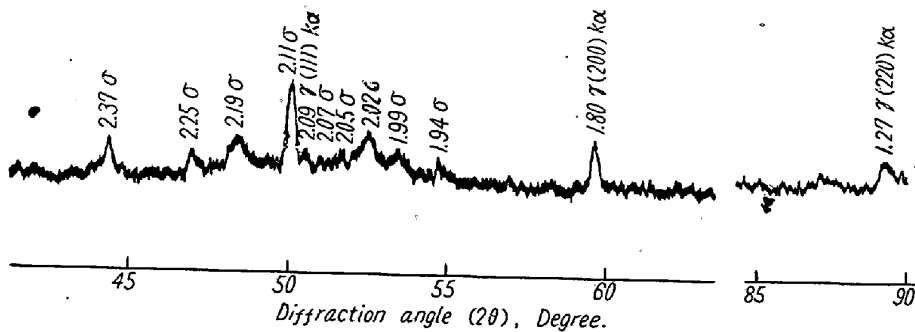


Fig. 6. Spectrometer recording, using cobalt radiation, of precipitated particles from 16-15-6 type alloy N3 slowly cooled from 1050°C followed by holding for 100h at 900°, 800°, 700°C and 500°C respectively. Interplaner spacings are written in the above reflection on the chart.

Table 2. Comparison between the interplaner spacings of  $\sigma$  phase reported in published literatures and that of 16-15-6 alloy observed by present authors.

Fe-Cr-Mo <sup>18)</sup> (30-30-40)		Fe-Cr-Mo-Ni <sup>19)</sup> (38-30-16-16)		16-15-6 alloy N3* observed by present authors	
d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity	d (Å)	Intensity relative to the strongest peak
2.73	v w	—	—	—	—
2.66	v w	2.61	v w	—	—
—	—	2.53	v w	—	—
2.46	m	2.47	v w	—	—
2.37	m	2.41	m w	2.37	0.39
2.32	w	2.32	m	2.25	0.30
2.26	w	2.23	v v w	2.19	0.44
2.125	s	2.16	s	2.11	1.00
2.115	m	2.10	m	2.09	0.31
2.102	m	2.08	v v w	—	—
2.048	m	2.06	m s	2.05	0.32
2.008	s	2.01	s	2.02	0.50
—	—	1.98	v v w	—	—
1.960	m	1.96	v s	1.99	0.34
—	—	1.94	v v w	—	—
1.913	w	1.92	s	1.94	0.27
1.832	w	1.87	m	—	—
—	—	1.79	m	—	—

v s : very strong

m : medium

v w : very weak

s : strong

m w : medium to weak

v v m : very very weak

m s : medium to strong

w : weak

\* The alloy N3 was heat-treated in the same manner as sample of Photo. 2.

Fig. 6はそのチャートを示し、縦軸は相対的なインテンシティを表わし横軸に廻折角  $2\theta$  をとっている。図中には残存するオーステナイトによる廻折線の他に面間隔 2Å 付近に 10 個近くのピークが認められ、その各ピークの面間隔は図中に記入した通りであるが、それらの値およびその中の最大ピーク (2.11Å) に対する高さの割合で求めた相対的なインテンシティを文献による  $\sigma$  相のデータとともに Table 2 に示した。 $\sigma$  相の X 線解析のデータは数多く発表されており、その化学組成によってそれぞれ少しずつ異なっているが、その中本系合金に比較的近いと思われる Fe-Cr-Mo (30-30-40)<sup>18)</sup> および Fe-Cr-Mo-Ni (38-30-16-16)<sup>19)</sup> の  $\sigma$  相のデータを表に併記して比較した。この表から明らかのように N3 試片のデータは Fe-Cr-Mo および Fe-Cr-Mo-Ni 各  $\sigma$  相のデータとかなりよく対応することがわかり、Fig. 6 のオーステナイト以外のピークはすべて  $\sigma$  相によるものであることは明らかで、それ以外に窒化物などからの廻折はほとんど認められない。

このように X 線で窒化物を認め得

なかつたのは必ずしも窒化物が全く存在していないためではなく、 $\sigma$ 相に比較して量が少ないためと考えられ、電解分離法を用いて種々の時効状態における析出物についてX線解析をおこなえば恐らく窒化物の析出を確認できることであろう。

上述のように検鏡およびX線解析などに関する考察から Photo. 1 の析出物は主として $\sigma$ 相と考えられ、1000°C × 64 h 加熱においてN量の多いほど $\sigma$ 相は少ないことになる。H. Krainer および O. Mirt<sup>2)</sup> は 10~35% Cr, 2~23% Mn を含む鋼においてNの添加は安定な $\gamma$ 領域を拡げ $\sigma$ 相の析出する範囲を高 Cr 側に移動させることを明らかにしているが、本系合金においてもNは $\sigma$ 相を出にくくする働きをもつものと考えられる。すなわちNを全く添加しない 16-15-6 合金では 1000°C に長時間加熱すれば相当量の $\sigma$ 相を生じ、 $\sigma$ 相生成の上限の温度はかなり高いが、Nの多いほど 1000°C で析出する $\sigma$ 相の量はいちじるしく減じ、N3 ではきわめてわずかとなる。しかしその N3 でもより低い温度では $\sigma$ 相を析出することから、Nの多いほどオーステナイトの安定な領域は拡大され $\sigma$ 相生成の上限の温度は低下するようである。

### 3. 熱冷圧延加工および700°C長時間時効による硬度変化

1200°C × 1 h 加熱溶体化処理をおこなった試料および溶体化処理後、700°C で 20% 圧延を施したものならびにこれらを 700°C × 500 h 時効した各試料の硬度と N, C および Ni 量との関係を Fig. 7 に示した。N0 の溶体化硬度は Hv 約 174, これを 700°C で 20% 熱冷加工すれば Hv 約 290 にまで硬化する。溶体化硬度も圧延硬度も N 量とともにほぼ直線的にかつ平行して増加し

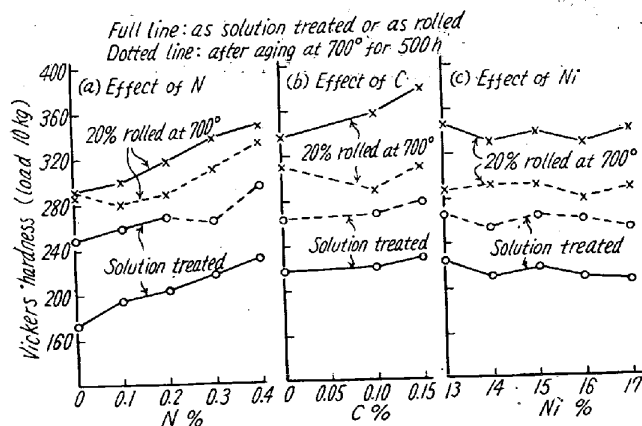


Fig. 7. Effect of N, C and Ni content on the hardness of 16-15-6 type alloys after solution-treatment (1200°C × 1 h, water), hot-cold working, or subsequent aging at 700°C for 500 h.

N3 の 700°C 20% 圧延硬度は Hv 約 340 に達する。N を 0.3% に一定して Ni を 13~17% に変え、あるいは C を 0.15% まで添加しても硬度はあまり変わらず、ただ C の添加によつて 700°C 圧延硬度のみかなり増加し、0.15% C で Hv 約 380 を示した。これらの事実から N はオーステナイト中に固溶していちじるしくその硬度を増すが、C は単に固溶したのみではオーステナイトの硬度にあまり影響せず、熱冷加工によつていちじるしい硬化を与える。Ni は 13~17% の範囲では溶体化硬度にも圧延硬度にも顕著な影響を示さない。熱冷加工硬化におよぼす N や C の影響については第 3 報において詳細に検討したい。

つぎに 700°C × 500 h 時効後の硬度と N, C および Ni 量との関係は同図中に点線で示したように、概して溶体化試料は Hv 40~70 硬化するが、加工試料は逆にかんりの軟化を示している。しかし 700°C × 500 h 後も加工硬化の影響はなお残つており、溶体化一時効試料にくらべて Hv 20~40 程度高い硬度を示している。また各元素の影響は時効後も同様で N 量の多いほど明らかに硬度は高い。

700°C で測定した高温硬度<sup>20)</sup>と各元素量との関係は Fig. 8 に示すように上記常温の Hv 硬度の傾向とほとんど同様で N および C 量とともに概して高温硬度も増し、Ni 量の影響は認められない。

これらの試料の 700°C 時効による硬度変化を Fig. 9 に示した。煩雑を避けるために図には主要なもののみを記入したが、C を添加せるものを除いては概して溶体化試料は時間とともにごく徐々に硬度を増し、500 h ではなお硬化の途上にあり、また 700°C, 20% 圧延試料は 10~30 h で一旦軟化してからふたたび硬度を増し、100~500 h で最高硬度に達して後幾分軟化を示す。同図 (a)

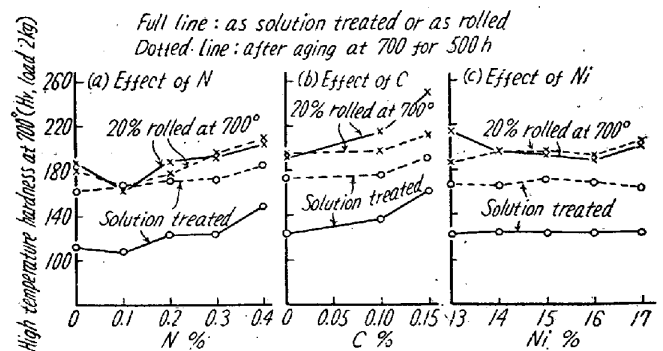


Fig. 8. Effect of N, C and Ni content on the high-temperature hardness, measured at 700°C, of 16-15-6 type alloys after solution-treatment (1200°C × 1 h, water), hot-cold working, or subsequent aging at 700°C for 500 h.

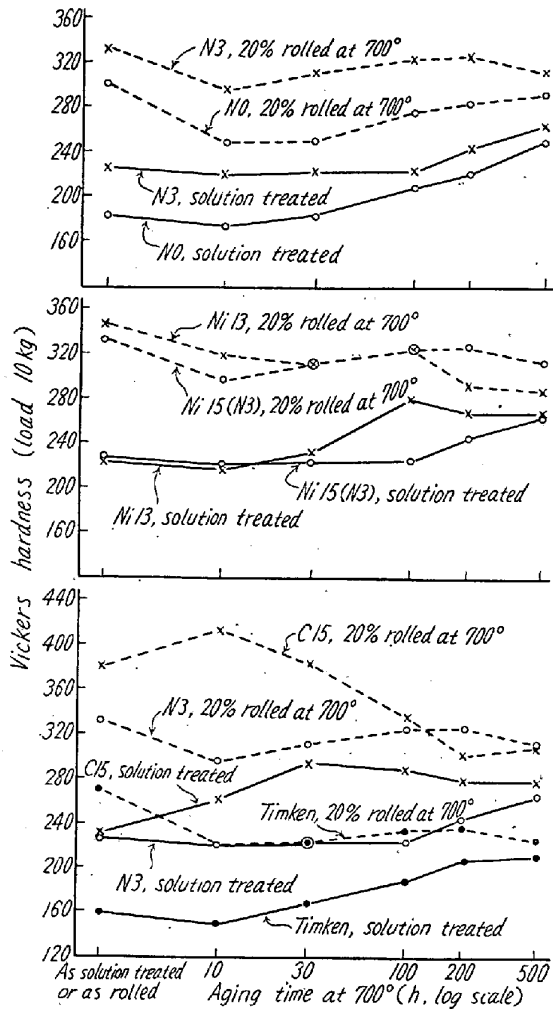


Fig. 9. Hardness change of solution-treated or hot-cold worked 16-15-6 type alloys during aging at 700°C.

ではNの影響が明らかに認められ、Nの多いほど常に硬度は高いが溶体化試料の時効硬化はNの少ないほどやや早く始まるようである。同図(b)ではNi 13がNi 15 (N3) に比して溶体化試料の硬化が早く、またNi 13は圧延試料の100h以上での軟化も早いように見受けられるが、Ni 13~17%の範囲では系統的なNiの影響は認められなかつた。(a)および(b)図に示したCを含め各試料の時効硬化は恐らく前記の $\sigma$ 相の外に窒化物の析出にも基因するものと考えられる。

Fig. 9 (c)はC 15およびTimkenをN 3と比較したものであるが、C 15はきわめて硬化が早く、溶体化試料は30hで最高硬度に達し、また圧延試料は最初の10hですでに最高硬度Hv約410を示し、以後急速に軟化を示す。これはさきの示差膨脹測定の結果とも考えあわせて炭化物の析出によるものであり、これがきわめて早く、かついちじるしい硬化をもたらすがその後の凝集も比較的すみやかで、700°Cで数十時間を越え

ると次第に軟化を示すものと考えられる。一方Timkenは溶体化硬度も圧延硬度も本系合金よりかなり低く時効硬化もあまり顕著でない。

Fig. 10は溶体化試料および700°C 20%圧延試料の焼戻温度—硬度曲線である。各温度に1h保持後空冷したもので各1個の試片をくりかえし加熱測定した。(a)の溶体化試料ではC 15を除いていずれも1050°Cまであまり目立つた変化を示さないが、C 15のみは700°Cよりいちじるしい硬度を上昇し、1050°Cでもなおかなり高い硬度を示している。一方(b)の圧延試料ではTimkenおよびN 3は概して温度の上るにつれて次第に硬度を減ずるが、1000°Cを越えてから始めて急激な軟化を示し、再結晶温度のかなり高いことが推測される。C 15の圧延試料は650°Cからいちじるしい硬化を示し、これは溶体化試料の700°C以上での硬化が圧延によって促進されているものと考えられ、いずれも前述のように炭化物の析出に原因しているであろう。N 0圧延試料は700°Cまでにかかなり軟化するが、700°Cから850°Cにかけていちじるしい硬化を示し、後ふたたび軟化する。この圧延試料の700~850°Cの硬度上昇に対応して溶体化試料でも850°Cより幾分硬化を示しているのが認められる。この原因についてはCもNも含んでいないからこれらの析出に帰することはできない。(2)で述べ

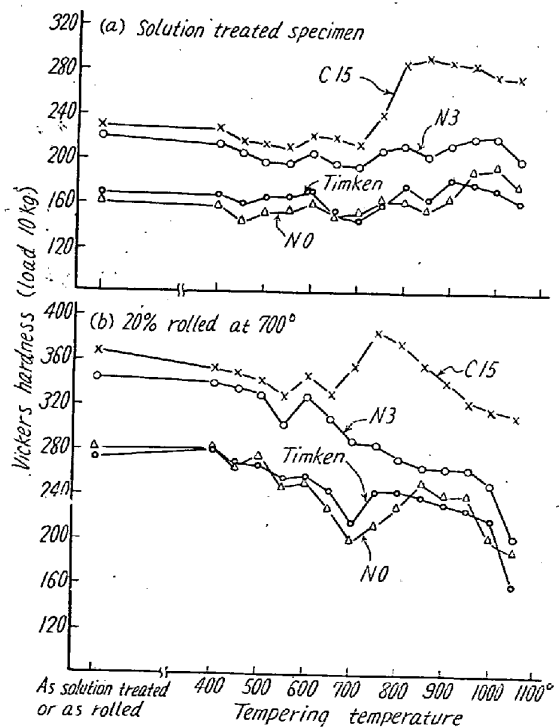


Fig. 10. Hardness change by tempering of solution-treated or hot-cold worked 16-15-6 type alloys. Duration of heating at each temperature is 1 h.



たようにNを含まぬため $\sigma$ 相が析出しやすく圧延によつてこれが促進されるものと考えられることもできるが明らかではない。

なお前述の Fig. 9 において Timken 溶体化試料の時効硬度曲線は文献<sup>21)~25)</sup>に報告されているものよりも硬化が遅く、とくに時効初期のいちじるしい硬化は認められない。また今井、田野崎<sup>9)</sup>は Timken 合金を焼戻せば 700°C から 800°C にかけて Hv 約 100 程度急激に硬化することを報告しているが、著者らが熔製した Timken 合金の焼戻曲線では前述のようにあまり目立った硬化は認められず、かえつて C10 および C15 が時効硬化曲線においてもまた焼戻硬度変化の点でも文献に示されている Timken 合金と類似の挙動を示している。普通 Timken 合金は多くの場合必ず 0.05~0.10% の C を含んでおり、C の多いほど時効初期の硬化がいちじるしく促進される<sup>23)26)</sup>一方、析出物も粗大化しやすく軟化も早くなる<sup>23)</sup>ことが知られている。これらの事実から普通の Timken 16-25-6 合金でもまた本実験における C10, C15 などの含 C 合金でも、700°C 時効の初期におけるいちじるしい硬度増加や焼戻温度-硬度曲線の 700°C 付近からの急激な硬化はいずれも主として炭化物の析出に起因するものと考えられる。また本実験の Timken 試料がそのような硬化を示さないのは逆に、精選せる高純度原料の急速溶解のために C の混入が少なく、析出硬化は武田博士<sup>27)</sup>らの主張されるごとく主として $\sigma$ 相によるもので、窒化物による硬化も重畳しているであろうが、少なくとも炭化物の析出による急激な硬化は起らないのである。

#### 4. 耐酸化性

N3 および Timken 試料の耐酸化性を比較するため 20×5×3mm の小試片を 1000°C の静止空気中にて連続 50 h 加熱後炉冷し、スケールは除去して加熱前後の重量減少を測定するとともに侵蝕されずに残った部分の厚さ(初めの厚さ 3mm)を求めた。その結果を Table 3 に示す。この表から N3 は Timken に対して酸化による重量減少の点で約 2.5 倍、また酸化侵蝕の深さも大きく、耐酸化性は幾分劣ることが判明した。

Table 3. Chemical attack of specimens N3 and Timken by heating at 1000°C for 50 h in still air.

	N 3	Timken 16-25-6
Weight decrease (mg/cm <sup>2</sup> )	8.42	3.58
Unpenetrated thickness (mm) (Initial thickness: 3.00mm)	2.91	2.99

## IV. 結 論

低 Ni Timken 16Cr-15Ni-6Mo (-7.5Mn) 合金について主として時効特性におよぼす N, Ni および C の影響をしらべつぎの結論を得た。

1. 本系合金の大気中熔製で安全に合金化し得る最大 N 量は約 0.3% である。
2. 示差膨脹測定から本系合金の溶体化試料は組成および熱冷加工の有無にかかわらず 500~600°C と 800°C 以上との二段の析出による収縮が認められ、後者は主として窒化物および炭化物によるものと考えられ、とくに含 C 合金では炭化物の析出が 750°C 以上でいちじるしい収縮として現われる。500~600°C の収縮についてはいかなる析出物によるものか明らかではない。
3. N 添加量の多いほど溶体化硬度、700°C 20% 圧延硬度ならびに時効硬度は常に高く、すぐれた高温強度が期待される。Ni の影響は顕著でないが、C の添加は熱冷加工による硬化を高め、またいちじるしく時効硬化、軟化を早め、耐熱材料として望ましくないようである。
4. 長時間時効試料の X 線解析では $\sigma$ 相のみが認められたが検鏡では二相以上の析出がある。膨脹測定および時効硬度変化などの結果を総合すれば長時間時効にさいしての硬化は $\sigma$ 相の外に窒化物の析出にも基因するものと考えられる。
5. 含 C 合金において高温時効による炭化物の析出は比較的短時間で起り、その後の過時効軟化もすみやかである。
6. 本系合金の耐酸化性は Timken 16-25-6 合金に比較してやや劣る。

終りに臨み電解クロムを寄贈して頂いた株式会社鉄興社、ならびに X 線解析について御援助を戴いた日本冶金工業株式会社研究部の各位に深甚の謝意を表します。

(昭和 33 年 10 月寄稿)

#### 文 献

- 1) D. J. Mack: Metals and Alloys, **18**(1943), 507
- 2) A. B. Kinzeland R. Frank: Alloys of Iron and Chromium, **II** (1940), 455
- 3) W. Tofaute u. H. Schottky: Stahl u. Eisen, **14** (1940), 71
- 4) R. Scherer: Iron Age, **2** (1941), 35
- 5) H. Krainer u. O. Mirt: Arch. Eisenhüttenw., **15** (1942), 468
- 6) 下川: 鉄と鋼, **29** (1943), 843

- 7) V. F. Zackay, J. F. Carlson and P. L. Jackson: T. ASM, 48 (1956), 509
- 8) V. F. Zackay, E. R. Morgan and J. C. Shyne: Jl. Metals, 8 (1956), 216
- 9) 今井, 田野崎: 鉄と鋼, 42 (1956), 1132
- 10) 浅野: 鉄と鋼, 43 (1957), 1318
- 11) 石沢, 田中: 顕微鏡の使い方, (1953), 170~188
- 12) W. Hume-Rothery and G. V. Raynor: The Structure of Metals and Alloys, (1954), 216
- 13) G. Bergman and D. P. Shoemaker: Acta Cryst., 7 (1954), 857
- 14) C. O. Burgess and W. D. Forgeng: AIME, Metals Tech., 5 (1938), T.P. No.911, 22
- 15) D. J. Blickwede, M. Cohen and G. A. Roberts: T. ASM, 42 (1950), 1161
- 16) H. F. Beattie and F. L. VerSnyder: T. ASM, 45 (1953), 397.
- 17) 今井, 石崎: 日本金属学会誌, A-15 (1951), 346
- 18) P. Duwez and C. R. Baen: Symposium on the Nature, Occurrence, and Effect of Sigma Phase, ASTM, (1950), 50
- 19) A. G. Allten: Jl. Metals, 6 (1954), 904
- 20) 末永: 日本金属学会誌, 17 (1953), 492
- 21) 武田, 永井, 花井: 鉄と鋼, 39 (1953), No.3, 254
- 22) 浅野: 鉄と鋼, 38 (1952), 51
- 23) 浅野, 鉄と鋼, 42 (1956), 1047
- 24) 長谷川, 落合: 鉄と鋼, 43 (1957), 812
- 25) 今井, 田野崎: 鉄と鋼, 42 (1956), 663
- 26) 小野, 小川: 日本鉄鋼協会 43 回講演大会概要 (1952年4月), 181
- 27) 武田, 永井, 花井: 日本鉄鋼協会 41 回講演大会概要 (1951年4月), 42

## Nimonic 80A の機械的性質におよぼす Ti, Al 等の影響\*

(Ni 基耐熱合金に関する研究—VI)

長谷川 太郎\*\*

### Effect of Ti and Al etc. on Mechanical Properties of Nimonic 80A

(Studies on nickel-base heat-resisting alloys—VI)

Taro Hasegawa

#### Synopsis:

Effects of Ti, Al and gas content on stress-rupture characteristics at 750°C and 26.8kg/mm<sup>2</sup> were investigated.

Stress-rupture life increased with an increase of Ti+Al atm% containing below 2.9% Ti and 1.44% Al.

Elongation after stress-rupture was small and the effect of Ti and Al content on it was not clear.

Stress-rupture life depends not only on the amount of Ti and Al but also on the amount of nitrogen and oxygen or hydrogen, which arises from the melting procedure and content of raw materials. As in the case of an increase of the amount of gas content causes the decrease of stress-rupture life remarkably, so the material vacuum-melted or the material which is air-melted after vacuum-melting have more stress-rupture life than the material air-melted from fresh raw material. As the fact that the increase of gas content causes much precipitate around grain boundary, and tends to soften the material during stress-rupture.

\* 昭和 33 年 4 月本会講演大会にて発表 \*\* 住友金属工業株式会社製鋼所研究部