

## 16-15-6 型合金の熱冷加工ならびに曲げクリープ特性\*

(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—III)

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

## Hot-Cold Work and Bending Creep Property of 16-15-6 Type Alloys.

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

Masazō Okamoto, Dr. Eng., Ryōhei Tanaka, Akira Satō and Takeo Ishizuka

## Synopsis:

This study covers the hardening accompanied by hot-cold working and bending creep property of low Ni Timken 16Cr-15Ni-6Mo(-7.5Mn) type alloys. Main results obtained were as follows:

(1) For this type alloys, in general, the hardness became considerably higher by hot-cold working than by cold working, and the trend became significant with increasing content of N and C. From the above results, it was concluded that the precipitation of nitrides or carbides probably occurred during the hot-cold working of the alloys and the hardening accompanied by the precipitation superimposed on the work hardening.

(2) The hot-cold worked specimens maintained the higher hardness than the solution treated one even after the aging at 700°C for 500h. The working, however, seemed to be effective only when the alloys were used at temperatures below 700°C, since it accelerated the aging and resulted in rapid softening at 700°C.

(3) In the hot-cold rolled state, the hardness distribution of the specimens became heterogeneous and the hardness in the outer layer was considerably higher than that in inner one, and this trends maintained still after aging at 700°C for 500h.

(4) Bending creep property at 700°C of the alloys subjected to 20% hot-cold working by rolling was improved remarkably with the content of N added. In the range of Ni content from 13 to 17%, the alloy containing 15% Ni was superior in the property, though the effect of Ni content was not remarkably, while addition of carbon reduced the toughness of the alloys rupturing in comparatively short testing time. In the range of the present experiment, the 16-15-6 type alloy was considerably superior to the standard Timken 16-25-6 alloy, and the hot-cold working of each alloy improved the bending creep property significantly.

## I. 緒 論

Timken 16-25-6 合金や 19-9 DL, G18B などの耐熱鋼はしばしば熱冷加工 (Hot-Cold Work, または Warm Work) を施して使用され, 適当な条件のもとではこの加工によつて常温および高温の機械的性質がいちじるしく向上することはよく知られている<sup>1)~7)</sup>. しかしこの熱冷加工とはいかなるものであるかについては今日なお十分に明らかであるとはいえない. すなわち再結晶温度以下の比較的高い温度における塑性加工であるがいちじるしく冷間加工的なもので, その加工硬化によつて強度を向上せしめる処理<sup>8)9)</sup>であるともいわれ, また時効析出の起り得る温度範囲での加工ともいわれている<sup>1)</sup>.

合金の種類により, あるいは鍛造とか圧延とかの加工方法により材料に対する熱冷加工の効果も種々相違するであろうが, この熱冷加工がなげクリープ特性の向上に有効なのか, またその効果において常温加工とどのようにことなるものを明らかにする目的で, こゝではNを添加した 16-15-6 型合金における熱冷加工の効果ならびに曲げクリープ特性をしらべた.

## II. 試料及び実験方法

実験に用いた試料の記号, 配合組成, その調製方法な

\* 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

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 (0.01)
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.

どは前報と同様であるから、こゝにはその配合組成を Table 1 に示すにとどめ、詳細は省略する。

溶体化処理は 1200°C × 1 h 加熱水冷とし、熱冷加工の方法としては圧延を用いた。加工温度の影響をしらべるために常温、600°C、700°C、および 800°C の各温度にて厚さ 5 mm から 4 mm まで 3 pass で計 20% 圧下した。なお 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繰返す方法をとった。

これらの試料について常温硬度および高温硬度におよぼす圧延温度の影響、断面硬度分布、700°C × 500 h の時効硬度変化などをしらべて熱冷加工の効果を研究した。

また本系合金の高温におけるクリープ特性におよぼす N, C および Ni の諸元素の影響および熱冷加工の効果を知らるため、曲げクリープ試験をおこなった。試験温度は 700°C に一定し、試験片は 3 × 5 × 100 mm の寸法のものを用いた。まず 700°C に 30 mn 保持した試片の支点間距離 70 mm の中央部に厚さ 3 mm の方向に初荷重 1 kg をかけて 15 分間保持し、つぎに総荷重を 16 kg として 700°C で 100 h 保持する間の撓み変化を求めた。

### III. 実験結果および考察

#### 1. 加工硬化におよぼす熱冷加工温度の影響

N0~N4 試料について常温~800°C の各温度での 20% 圧延硬度と圧延温度との関係を Fig. 1 に示す。硬度は荷重 10 kg のピッカース硬度計を用いて圧延面について測定した。N 添加量の多いほど溶体化硬度の高いことは前報にも報告したが、いずれの試料も圧延によつていちじるしく硬化し、かつやはり N 量の多いほど圧延硬度も高い。またこの図から明らかなように常温圧延よりも 600°C あるいは 700°C での圧延による硬化がかなり大きいことは興味ある事実である。すなわち N 含有量の

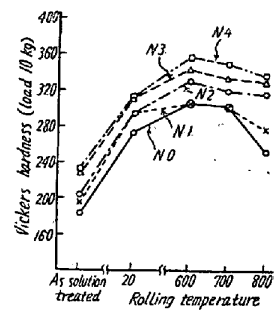


Fig. 1. Effect of rolling temperature on the hardness of 16-15-6 type alloys. (Reduction by rolling: 20%)

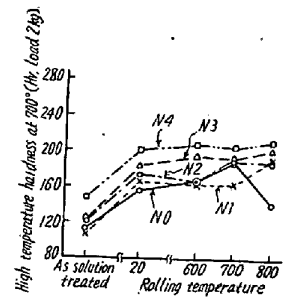


Fig. 2. Effect of rolling temperature on the high temperature hardness measured at 700°C of 16-15-6 type alloys. (Reduction by rolling: 20%)

いかににかかわらず、いずれの試料も圧延温度 600°C のときに最高硬度を示し、それより圧延温度が上昇するにつれて硬度は低下するが、700°C ではなく常温圧延硬度より高く、N0.2% 以上の添加では 800°C 圧延でさえも常温圧延より高い硬度を示している。このように熱冷加工によつて常温加工よりも高い硬度を与えること、ならびに N 量の多いほどその傾向のいちじるしいことが認められるが、Fig. 1 に対応して各圧延試料の 700°C における高温硬度<sup>3)</sup>を測定した結果を Fig. 2 に示す。この高温硬度の測定には 4 × 5 × 20 mm の小試片をもちい、あらかじめ 700°C に加熱せる内径 25 mm φ の縦型ニクロム線電気炉中に装入して試片に接して位置せしめた熱電対が 700°C に達してから 5 分保持し、ダイヤモンドインデンターを 2 kg の荷重で 5 秒間圧入する。1 分間隔で 5 点の圧痕をつくり常温に放冷して圧痕を計測し、Hv 硬度に換算するという方法を用いた。さてその測定結果は Fig. 2 から明らかなように多少不規則な点もあるが概して圧延温度に無関係に各窒素量ごとにほぼ一定の硬度を示している。すなわち常温で測定した硬

度 (Fig. 1) と比較すれば常温圧延試料の硬度が熱冷加工試料の硬度とほぼ等しい値を示していることが注目される。

さて Fig. 1 には圧延温度と硬度の関係を示したが、熱冷加工による加工硬化におよぼす合金元素の影響を考察するために、いま  $700^{\circ}\text{C}$  および  $800^{\circ}\text{C}$  での 20% 圧延による硬度増加  $\Delta\text{Hv}$  を求めて N 量との関係を見ると Fig. 3 (a) に示すように 0.2~0.3% まで N 量

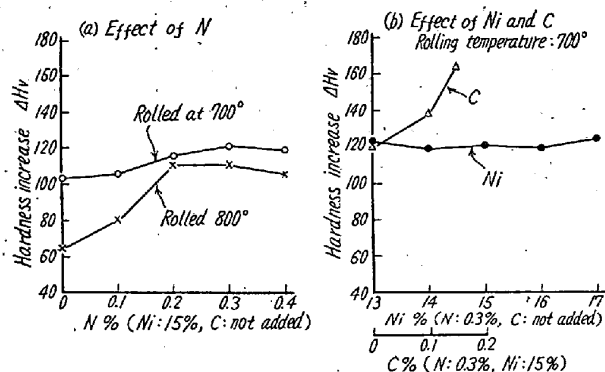


Fig. 3. Effect of N, C and Ni content on the hardness increase due to the hot-cold working of solution treated 16-15-6 type alloys. (Reduction by rolling: 20%)

の増加とともに  $\Delta\text{Hv}$  も増加し、とくに  $800^{\circ}\text{C}$  圧延においてその傾向のいちじるしいことがわかる。Fig. 3 (b) は  $700^{\circ}\text{C}$  20% 圧延による加工硬化におよぼす C 量と Ni 量の影響を示すもので、Ni の影響はほとんど認められないが C の影響は N 以上にきわめて顕著である。G. T. Harris<sup>1)</sup> は 0.4% の C を含む G18B 合金について鍛造によつて熱冷加工を施す間に炭化物が析出することを報告しているが、筆者らも上記の事実から本系合金の熱冷加工にも析出硬化をとまなうものと推測する。すなわち前報でこの種合金が溶体化焼入後の示差膨脹測定において 2 段の析出を示すこと、低温側の析出にはそれに対応するような硬度増加が認められないが、高温側の析出は C の増加とともにいちじるしく大きくなり、かつ硬度曲線上にも顕著な硬化を示すことを報告した。これらの事実と Fig. 1 および 3 に示した熱冷加工による硬化が常温加工よりもいちじるしいことおよび熱冷加工硬化が N, C 量とともに増大することから、これらの熱冷加工による硬化は単なる加工硬化のみでなく、膨脹曲線上に現われる高温側の収縮の原因となる析出物が熱冷加工中にも析出して、それによる析出硬化が加工硬化に重畳しているものと考えられる。しかし N 量の多いほど硬化がやゝ大きくなることから窒化物の析出が推

測され、また Fig. 3 (b) に示したように C 添加量の影響がいちじるしいことから含 C 合金では炭化物の析出がこれにかさなつてくるものと考えられる。そして Fig. 2 において常温圧延試料の高温硬度が熱冷加工試料のそれとほぼ等しい値を示すのは、常温圧延試料がその内部歪のために、 $700^{\circ}\text{C}$  に加熱されて高温硬度を測定される間に拡散が促進されて熱冷加工試料と同程度にまで析出硬化が進行するためであると考えられることができる。

## 2. 熱冷加工試片の断面硬度分布

熱冷加工試片の圧延方向に直角な切断面について厚さ方向の断面硬度分布を荷重 1 kg の微小硬度計にて測定した。Fig. 4 にその数例を示したが、いずれの試料も概

して表面硬度は中心部硬度に比較していちじるしく高く、V字型の硬度分布を呈する。これらを  $700^{\circ}\text{C} \times 500\text{h}$  加熱するときは全体として軟化するが、やはり表面硬度は中心部硬度よりも高い。

これは圧延による加工硬化が表面層においていちじるしく、その内部歪のために時効硬化も促進されて 500 h 後もなお硬化が維持されているためと考えられる。

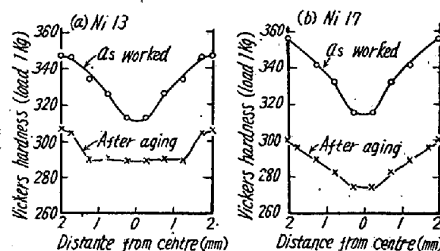
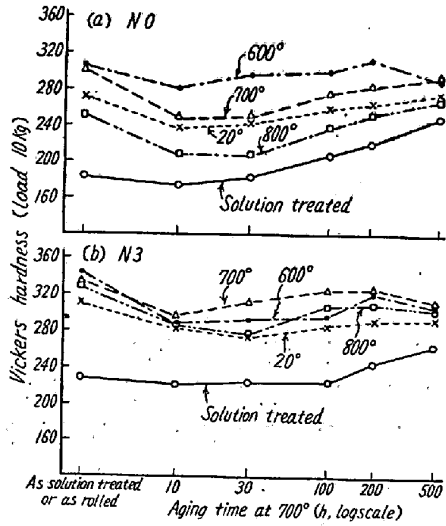


Fig. 4. Hardness distribution in the section of the 16-15-6 type alloys hot-cold worked at  $700^{\circ}\text{C}$  by 20% and those subsequently aged at  $700^{\circ}\text{C}$  for 500h.

## 3. 熱冷加工試片の $700^{\circ}\text{C}$ 時効による硬度変化

各試料の溶体化処理のみならず、ならびに常温および  $600^{\circ}\text{C}$  ~  $800^{\circ}\text{C}$  で各 20% の圧延を施したものについて  $700^{\circ}\text{C}$  で 500 h までの時効による硬度変化を測定した。そのうち N0 および N3 試料についての測定結果を Fig. 5 に示した。溶体化試料が N0 では 10 h 付近から、また N3 では約 100 h 付近から徐々に時効硬化するのに対し、加工試片は N0 も N3 も圧延温度のいかにかわらず、いずれも時効初期の 10~30 h で一旦軟化した後再び徐々に硬化に転じ、200 h 付近ではほぼ最高硬度に達してさらに長時間では過時効の状態に入るようであるが、500 h 後もなお溶体化試料より Hv 30~50 程度高い硬度を保っている。

加工試片の時効初期における軟化は圧延による残留応力が幾分除去されることによるものと考えられ、その後硬化に転ずるのは前報にも述べたように窒化物や  $\sigma$  相などの析出硬化が平行して起るためとみられる。しかし



註) 横軸下に logscale とあるは log scale の誤り

Fig. 5. Hardness change of solution treated, cold worked or hot-cold worked specimens of N0 and N3 during aging at 700°C. Temperatures in the figure show those of the rolling. (Reduction by rolling: 20%)

加工試料では溶体化試料にくらべてその析出硬化がかなり促進されていることは明らかで、特に 700°C では 500 h ですでに過時効となる点からこの種の合金をこの温度でさらに長時間使用する場合には熱冷加工はかえって使用中の軟化を早めることも考えられる。

時効硬度におよぼす圧延温度の影響については Fig. 5 (a) の N0 では 600°C 圧延試料が常に最も硬度高く、これより圧延温度が高くて低くても硬度は低下し、圧延硬度の大小の順序が 500 h までの時効ではそのまゝ維持されている。しかし N 量が増加するにつれて、Fig. 5 (b) の N3 でも明らかなように溶体化試料を除いて圧延温度による差異があまり目立たなくなるようである。

4. 曲げクリープ特性におよぼす合金元素および熱冷加工の影響

3×5×90 mm の試片について 支点間距離 70 mm の中央、試片の厚さ 3 mm の方向に荷重をかけて曲げクリープ試験をおこない、N, C および Ni 含有量の影響ならびに熱冷加工の影響をしらべた。試験温度は 700°C、また試験荷重は 16 kg (最大応力 37.66 kg/mm<sup>2</sup>) を選び、100 h までの測定をおこなつた。Fig. 6~8 は各試料の 700°C 20% 熱冷加工試片の曲げクリープ曲線を示した。Fig. 6 では N 添加量の増加とともにクリープ速度は減少し、明らかに耐熱性の改善されることがわかる。このように N が高温クリープを顕著に改善することは鋼の合金元素としての N が単に austenite former であるだけでなく、有力な hot strengthner であることを示すものであり、オーステナイト中に固溶してその

変形抵抗を高めるとともに、窒化物として微細に析出してさらに鋼を強化するものであろう。

Fig. 7 は N を 0.3% に一定して 13~17% の Ni の影響をしらべたもので、15% Ni で最もクリープ速度は小となり、これより Ni が多くとも、また少くともクリープ速度は増加するが、その影響は N ほどいちじるしくない。一方 C を 0.10 および 0.15% 添加したものは Fig. 8 に示したようにクリープ速度はやゝ小さくなるがいずれも 40 h 前後で破断し、C の添加は本系合金の靱性をいちじるしく害することがわかる。高 Mn-Cr 耐熱鋼では C の増加により (約 0.4% まで) 高温抗張力およびクリープ限が増し、伸び、絞りに対しては約 0.25% まで大差ないとされている<sup>9)</sup>が、16-15-6 合金について W. E. Ellis ら<sup>10)</sup>は C を 0.08% 以下に制限するよう

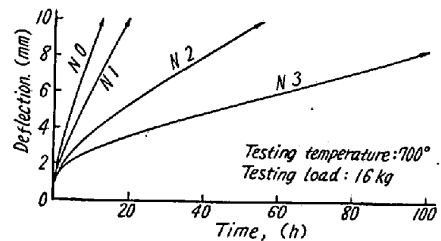


Fig. 6. Effect of nitrogen addition on the bending creep curves of hot-cold worked 16-15-6 type alloys. (Hot-cold working: 20% at 700°C).

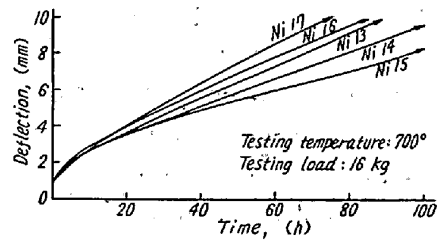


Fig. 7. Effect of nickel content on the bending creep curves of hot-cold worked 16-15-6 type alloys. (Hot-cold working: 20% at 700°C).

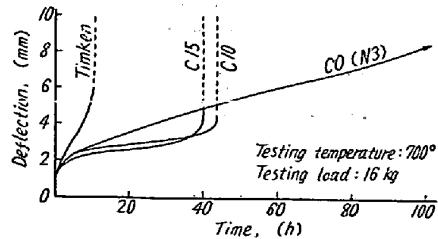


Fig. 8. Effect of carbon addition on the bending creep curves of hot-cold worked 16-15-6 type alloys. (Hot-cold working: 20% at 700°C).

クリープ特性などの見地からCはすくない方がよいことが結論される。

なお Fig. 8 には標準 Timken 16-25-6 試料のクリープ曲線も併記したが、同一実験条件でもかなりクリープ速度が早く、かつ 10h あまりで破断しており、こゝで取扱った合金のいずれよりもかなり弱いようである。

つぎにクリープ特性におよぼす熱冷加工の効果をしらべるために Ni 17 および Timken 16-25-6 の 1200°C × 1h 水冷の溶体化試料と 700°C 20% の熱冷加工を施したのちについて上記と同一条件で曲げクリープ試験をおこなった。それらの測定曲線は Fig. 9 に示すように Ni 17 が Timken 16-25-6 合金にくらべていちじるしく強く、かつ両者とも明らかに 700°C 20% の熱冷加工によつてクリープ速度は減少し、高温強度を増すことが認められた。このように熱冷加工によつてクリープ特性がいちじるしく向上するのは、前述のように熱冷加工にともなう加工硬化と析出硬化とがたがいに相助けて鋼の変形抵抗を増すためであると考えられる。

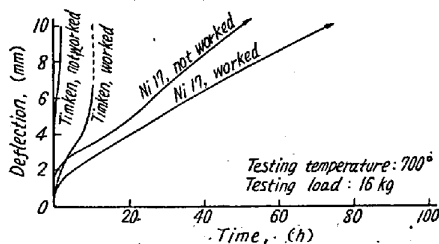


Fig. 9. Effect of hot-cold working on the bending creep curves of 16-15-6 type alloy Ni 17 and Timken 16-25-6 alloy.

なお 16-15-6 合金と Timken 16-25-6 合金の高温クリープ破壊強度の優劣については W. E. Ellis ら<sup>10)</sup>によれば溶体化処理状態では両者ほぼ同等であるが、熱冷加工-焼戻試料では 16-15-6 合金がやゝ劣るとのべている。鋼の高温強度に対しては溶解原料、溶解方法などを初めとする試料の調製方法や、実験方法などが複雑か

つ微妙に影響することはもちろんであるが、すくなくとも本実験の範囲では Fig. 8 および 9 から明らかなように、16-15-6 合金は溶体化処理状態でも 700°C 20% の熱冷加工状態でも Timken 16-25-6 合金よりすぐれているものと考えられる。

Table 2 は以上の各試料の曲げクリープ試験における撓み 8mm までの時間を示したものである。

#### IV. 結 論

低 Ni Timken 16-25-6 型合金の熱冷加工ならびに曲げクリープ特性について研究し、つぎの結果を得た。

1. 本系合金ではN添加量の多いほど溶体化硬度、圧延硬度ともに高く、また 600~800°C の範囲では温度の高いほど圧延による硬化はすくないが、概して熱冷加工は常温加工よりも高い硬度をもたらす傾向があり、かつ N および C 量の多いほどこの傾向がいちじるしい。したがって本系合金の熱冷加工は単なる加工硬化のみでなく、窒化物ないし炭化物などの析出硬化をもともなっているものであると考えられる。

2. 700°C で 500h まで時効せしめても熱冷加工試料は溶体化試料よりなおかなり高い硬度を保つ。加工により析出硬化が促進されるが、時効軟化も早められ、700°C × 500h ではすでに過時効となり始めることから本系合金の熱冷加工は 700°C 以下で使用する場合にのみ有効であるといえる。

3. 熱冷加工により合金の断面硬度は不均一となり表層の硬度はいちじるしく大となるが中心部はかなり低く、この傾向は 700°C × 500h の時効後もなお維持される。

4. 700°C 20% の熱冷加工によつて溶体化処理のままよりも明らかにクリープ速度は減少し、高温強度が改善される。

5. 700°C 20% 加工試料の 700°C における曲げクリ

Table 2. The time required for deflection of 8 mm in the bending creep test of 20% hot-cold worked 16-15-6 alloys.  
Testing temperature: 700°C, load: 16kg.

Alloy	Time (h)	Alloy	Time (h)
N 0	9.0	Ni13	66.5
N 1	14.5	Ni14	78.5
N 2	40.0	Ni15	93.0
N 3	93.0	Ni16	62.0
Timken 16-25-6	10.5 h, 7.5 mm rupture	Ni17	54.5
Timken 16-25-6 (not hot-cold worked)	1.5	C 10	43.5 h, 4.1 mm rupture
Ni17 (not hot-cold worked)	37.5	C 15	40.0 h, 4.2 mm rupture

ープ特性はN添加量とともにいちじるしく改善される。Nを0.3%に一定してNi 13~17%の範囲では15% Niが最もすぐれ、これよりNiが多くてもすくなくともクリープ速度は増大するが、Ni量の影響はNほどには顕著でない。一方、Cの添加はクリープ速度をすこしく減少するがいちじるしく靱性を害し、比較的短時間で破断するようになる。しかしこの実験の範囲では本系合金はいずれも標準のTimken 16-25-6合金よりもかなり強い。

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の御好意に深甚の謝意を表します。

#### 文 献

- 1) G. T. Harris and W. H. Bailey: High Temperature Steels for Gas Turbines, Sp. Rep. No.43, July, 1952, p. 60

- 2) 武田, 永井, 花井: 日本鉄鋼協会第43回講演大会講演大要, (1952), 182
- 3) C. L. Clark, M. Fleischmann and J. W. Freeman: T. ASM, 44 (1952), 89
- 4) M. Fleischmann: Iron Age, 170 (1952), No.21, Nov. 20, 123
- 5) 浅野: 鉄と鋼, 38 (1952), 41, 43 (1957), 713
- 6) 長谷川, 落合, 稻生: 鉄と鋼, 41 (1955), 1112, 43 (1957), 1013
- 7) 長谷川, 落合, 稻生: 鉄と鋼, 42 (1956), 44, 116, 573, 43 (1957), 812, 1127
- 8) 末永: 日本金属学会誌, 17 (1953), 492
- 9) 玉置, 出口: 日本金属学会誌, 16 (1952), A-172
- 10) W. E. Ellis and M. Fleischmann: T. ASM, 46 (1954), 1039

## M252 の機械的性質におよぼす熱処理の影響\*

(Ni 基耐熱合金に関する研究—III)

長谷川 太郎\*\*

### Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties of M252.

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

Taro Hasegawa

#### Synopsis:

The optimum temperature of solution-treatment to get high stress-rupture life is 1065°C. Solution-treatment at temperature higher than 1065°C causes grain coarsening and overaging during long-time testing, and decreases the resistance of creep rupture.

Specimens solution-treated at 1065°C have superior creep rupture life to the specimens solution-treated and aged at 750°C. But the life of stress-rupture testing of the former becomes inferior to the latter in longer testing time.

The stress-rupture strength at 750°C of specimens heat-treated by H, which contains aging of 24 hours at 840°C, 16 hours at 760°C and 16 hours at 816°C is superior to other heat treatment. But at 816°C stress-rupture strength of specimens heat-treated by H is inferior to other heat treatment, because at higher testing temperature, heat treatment H causes overaging during stress-rupture testing.

The heat treatment B which contains water cooling after solution-treatment gives higher short-time tensile strength and stress-rupture strength than other heat treatment. This forms a contrast to Nimonic 80A on the effect of heat treatment.

#### I. 緒 言

前報では Ni-Cr 系耐熱合金の代表として Nimonic 80A の機械的性質におよぼす熱処理の影響についての

\* 昭和32年4月, 同10月本会講演大会にて発表

\*\* 住友金属工業株式会社製鋼所