

γ 型 Fe-Co-Cr-Ni 基耐熱合金, LCN-155 の時効硬化特性におよぼす添加元素の影響*

(γ 型耐熱合金の焼戻過程に関する研究—II)

今井勇之進**・増本 健**

Effects of Additional Elements on Characteristics of Age-Hardening of the Gamma Type Fe-Co-Cr-Ni-Base Heat-Resisting Alloy, LCN-155.

(Tempering process of the γ type heat-resisting alloys—II)

Yunoshin IMAI and Tsuyoshi MASUMOTO

Synopsis:

Individual or combined effects of additional elements (N, Cb, Mo, and W) on the hardness as solution-treated, the characteristics of age-hardening, and the rates of age-hardening and softening due to over aging of the Fe-Co-Cr-Ni base heat-resisting alloy were investigated by measurement of hardness.

The excellent properties on age-hardening of LCN-155 alloy were due to the combined effect of nitrogen together with molybdenum and tungsten in addition due to the effect of carbon, and the effect of nitrogen together with columbium was available in the presence of molybdenum and tungsten.

The advantageous effects of such elements on the age-hardening should be presumably due to change of a dispersion state, shape, or transition process of precipitates.

I. 緒 言

LCN-155 耐熱合金は時効硬化性合金である。この時効硬化は耐熱強度を改良する重要な現象であるが、本合金では焼戻第 2 段階、すなわち約 650°C 以上の温度で認められ、添加元素や溶体化処理温度によつて敏感に影響される。

従来、本合金中の各元素が時効硬度に対してどのような影響をあたえるかについて若干の報告がある^{2)~5)}。しかし各元素の単独の効果ばかりでなく複合の効果の点も

考えると非常に複雑である。したがつて本報において時効硬度に対する C, N, Mo, , W, Cb の各元素の効果をも再検討すると同時に各元素の複合の効果をあきらかにした。

II. 試料および実験方法

使用した試料の化学成分は Table 1 に示す。No. 8 は実用 LCN-155 材で、他の 7 種は C, N, Mo, W, Cb の添加配合の組合せをかえた試料である。各試料とも高周波炉で普通溶解し、40mm 角に鑄造したのち、12

Table 1. Chemical composition of specimens.

Number of specimens	Weight %								
	Cr	Ni	Co	C	N	Mo	W	Cb	Fe
1	19.87	20.10	19.75	0.11	0.011	—	—	—	Bal.
2	20.71	20.01	19.64	0.13	0.012	—	—	0.92	//
3	19.76	20.00	20.26	0.15	0.085	—	—	—	//
4	19.75	20.11	19.90	0.17	0.080	—	—	1.10	//
5	19.23	20.52	20.24	0.15	0.015	3.83	2.56	—	//
6	19.21	19.79	20.37	0.15	0.008	3.25	2.90	0.76	//
7	20.09	19.74	19.92	0.14	0.068	3.75	2.54	—	//
8	19.63	20.24	19.93	0.15	0.060	3.22	2.52	0.90	//

* 昭和31年10月および昭和32年4月本会講演大会にて発表 ** 東北大学金属材料研究所 工博

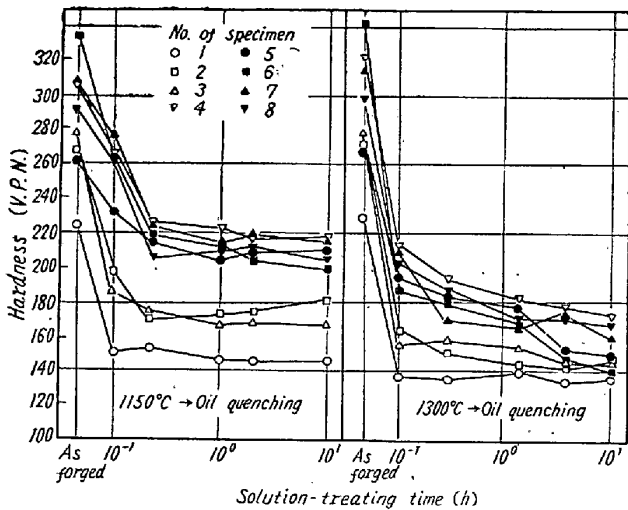


Fig. 1. Relation between the hardness and the solution-treating time at temperatures of 1150°C and 1300°C.

mm直径に熱間鍛造した。その後 10mm φ × 5mm寸法の硬度および組織検査用試片を切り出した。硬度測定は荷重 10kg のピッカース硬度計をもちい、各試験に対し一種につき 3 個の試料を使用して各 5 点平均をもつて測定値とした。

III. 実験結果

1. 溶体化硬度——時効硬度を測定する前にまず溶体化処理後の硬度および組織におよぼす温度、保持時間、添加元素の効果をしらべた。Fig. 1 は 8 種の各試料を 1150°C と 1300°C に 10 時間まで保持した場合の硬度の変化を示している。この図から、ほぼ一定硬度におちつく時間は 1150°C で約 12 分、1300°C で約 6 分である。溶体化硬度は 1150°C の場合、No. 1 が最も低く、つぎに N あるいは Cb を含む No. 2, No. 3 で同じ程度の硬度を示している。これらに対し Mo, W を含む試料の No. 5~No. 8 溶体化硬度はどれも高く、各試料による差は少ない。最も溶体化硬度が高い試料は Cb と N のみを含む No. 4 である。顕微鏡組織の検討によると、No. 1 および No. 3 の試料では一次析出物は約 30 分で地に溶解するが、他の試料では 10 時間保持後でも溶解せず、凝集した状態で粒界、粒内に残留する。とくに Cb を含む試料の No. 2, 4, 6, 8 では末腐蝕状態でも観察できるところの相当量の Cb 化合物が残留している。No. 4 の試料の硬度が高い原因はこれらが多量地に分散し、結晶粒がこまかいためである。また 1300°C で溶体化硬度は 1150°C の場合と同じく、やはり Mo, W を含まない No. 1, 2, 3 の試料で最も低く、10 時間保持後では No. 1, 6, 3, 2, 5, 7, 8, 4 の順に高くな

っている。ただ各試料間の差は 1150°C の場合ほどいちじるしくはない。この 1300°C の溶体化処理温度では Cb を含まない各試料の一次析出物は大部分地に溶け込み、均一なオーステナイト組織になり、また Cb を含む試料に見られる Cb 化合物も 1150°C の場合にくらべ非常に少なくなっている。ただ例外として No. 4 の試料のみはまだ一次析出物が多い。すなわち Cb は難溶な一次析出物を多量生成せしめ、(特に N を同時に含む場合いちじるしい。) また Mo, W も多少同じ傾向をもつ。また Mo, W, N の各元素は地に対する硬化作用をもつ。Cb は Mo, W を含まぬ場合 N と同程度の硬化をあたえるが、Mo や W を含む場合は逆にやや軟化させる。しかし Cb と N を同時に含む場合は単独よりも地の硬度を上げ、とくに Mo, W を含まぬ場合にいちじるしい。

以上の結果から時効硬度に対する各元素の効果を知らるには一次析出物を十分溶解し得る溶体化処理を必要とし、少なくとも 1300°C で 30 分以上保持しなければならないことがわかる。

2. 時効硬度——Fig. 2 は実用溶体化処理すなわち、1150°C × 1h および均一なオーステナイト組織になしうる 1300°C × 30mn の溶体化を行なつた 8 種の試料を常温から 1100°C まで 50°C おきの各温度に 1 時間焼戻し、後空冷した常温硬度の変化を示す。この図の各焼戻硬度曲線からわかるように、いずれの場合も約 650°C 附近から硬化がはじまり、750~800°C 附近で最高値を示した後軟化する。これらの硬度曲線から各元素の効果

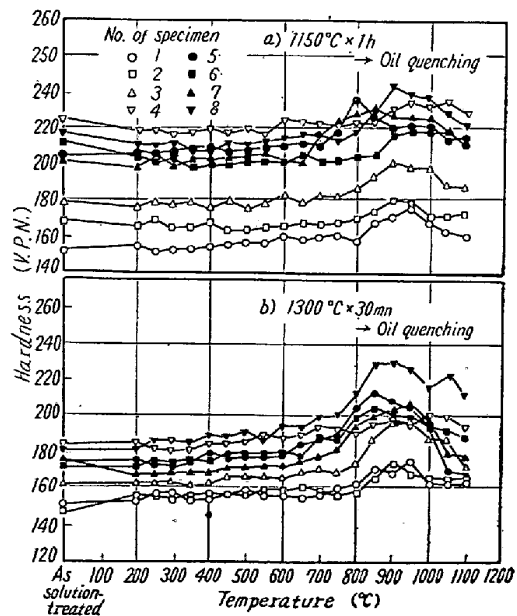
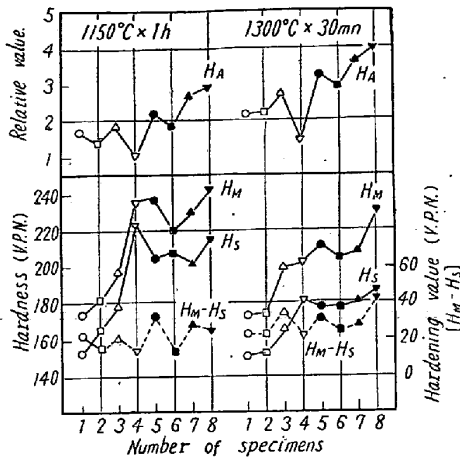


Fig. 2. Hardness-temperature curves of alloys as solution-treated at 1150°C or 1300°C.



Hs: Hardness at as solution-treated state
 H_M: Maximum hardness at as-aged state
 H_M-H_s: Maximum hardening value
 H_A: Hardening amount

Fig. 3. Summary of the hardening characteristics of each alloy obtained from the hardness-temperature curves.

を知ることはむずかしいので各試料の最高硬度H_M, 溶体化硬度 H_s, この硬度差すなわち硬化値 (H_M-H_s) および 650°C から 1100°C までの硬化値の積分, すなわち硬化量 H_A をもつて比較して見ると Fig. 3 のごとくなる. 最高硬度は一般に溶体化硬度と同様な傾向を示し, 1150°C の場合は No.1 の硬度が最も低く, つぎに No.2, 3, 6, 7, 4, 5, 8 の順に高くなる. また 1300°C の場合は地の硬度が低いために一般に 1150°C の場合よりも最高硬度はやや低いが, しかし各試料の傾向は No.4 を除いて 1150°C の場合と同じである. 硬化値は 1150°C の場合, No.4, 6, 2, 3, 1, 8, 5, 7 の順に, また 1300°C の場合, No.4, 2, 1, 6, 7, 3, 5, 8 の順に大きくなり, 一般に溶体化温度の高い方が大きい. つぎに硬化量は 1150°C で No.4, 2, 1, 6, 3, 5, 7, 8, 1300°C で No.4, 2, 1, 3, 6, 5, 7, 8 の順に増加し, 硬化値と同様に 1300°C の方がいちじるしく大きい. その他軟化程度は Cb と N を同時に含む No.4, 8, とくに後者がいちじるしく遅い.

以上の結果から各元素の効果をまとめるとつぎのようになる.

i) Mo, W を含まぬ場合——Cb は最高硬度, 硬化値, 硬化量に対してあまり影響しない. しかしNは最高硬度および硬化量をやや増加せしめる. さらに Cb と N の共存はいちじるしく溶体化硬度を上昇せしめるので最高硬度も高くなるが, しかし硬化値や硬化量はきわめて少ない.

ii) Mo, W を含む場合——Cb は硬化のすべての特性をややわるくするかまたはかえない. しかしNは硬化

量を増加せしめる. さらに Cb と N の共存はいちじるしく硬度特性を改良する.

iii) Mo, W の効果は Cb や N の有無にかかわらず硬度特性をいちじるしく改良する.

つぎに上記の各合金を 650°C から 950°C までの各温度で約 1000 時間以上時効したさいの硬度の変化をしらべた. なおこのさいの溶体化処理は炭化物を十分に溶けこまらう, 1300°C × 30mn であつた. Fig. 4 ~ 11 はこの結果を示す. またこれら各試料の時効硬化を比較するための各温度での最高硬度およびその時の時効時間を Fig. 12 に示す. なおこの図中で上向きの矢印が附してある値は, 1000 時間時効しても最高硬度に達していない場合で, その時の硬度を示している. また Fig. 4 ~ 11 からわかるように試料によつて単純な硬度曲線を示さず二段あるいはそれ以上の硬度の山を生じて複雑なので, その場合は初期の山の値を持つて示している.

Fig. 12 からわかるように, 各試料とも 500°C ではほとんど硬化せず, 650°C 以上で急激に硬化する. また最高硬度はある温度をこすとしだいに低下する. C のみを含む No.1 および C, Cb を含む No.2 は他の試料にくらべ硬化が少く, 最高硬度は約 210 VP.N 程度にしか達せず, 750°C 以上では低下し, 900°C で 190 VP.N のみである. また C, N を含む No.3 は前者にくらべいちじるしい硬化を示し, 700°C で 280 VP.N にも達するがしかしその後急激に軟化し, 900°C で 230 VP.N にしか達しない. さらに N, Cb を含む No.4 では No.1 にくらべ最高硬度は高く, 750°C で 240 VP.N 程度であるが硬化値はむしろ少ない. 以上の Mo, W を含まぬ試料にくらべ, Mo, W を含む No. 5, 6, 7, 8 の各試料では (Fig. 8 ~ 11) いずれも最高硬度が高く, 750°C で No.5 は 290 VP.N, No.6 は 275 VP.N, No.7 は 305 VP.N 以上, No.8 は 300 VP.N で, 900°C でも相当高い硬度を保持する. しかし 950°C の時効では No.8 を除いて他は急激に軟化し, Mo, W を含まぬ試料との差はあまりなくなる. これら各試料のうちとくに注目すべきは No.7 の試料で, 850°C でもなお 300 VP.N 近くの硬度を示している. つぎに最高硬度に達する時効時間は Fig. 12 の上図のごとく, C, Mo, W を含む No.5 および C, Cb, Mo, W を含む No.6 の試料が最も早く, つぎに Mo, W を含まぬ No.1, 2, 3, 4 の試料, さらに C, N, Mo, W, Cb を含む No.8 および C, N, Mo, W を含む No.7 の試料の順におそくなり, ほぼ三つの群に分類することができる. 最もおそい試料は No.7 である. このように硬化速度は添加元素により変化するが

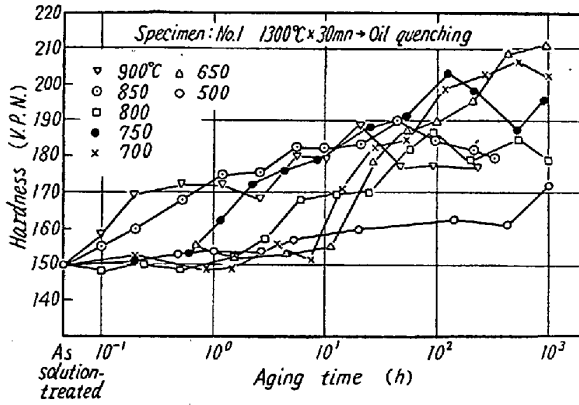


Fig. 4. Age-hardening curves of No.1 alloy at various temperatures designated.

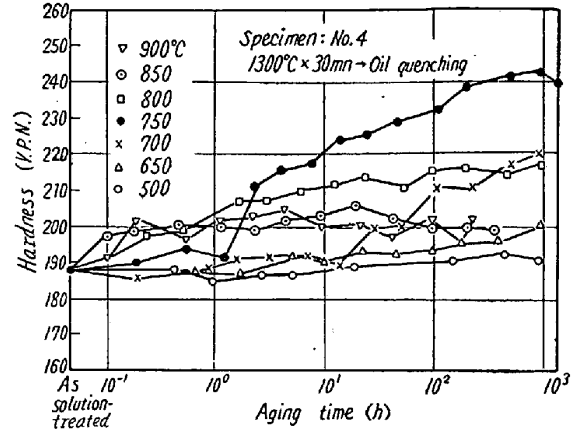


Fig. 7. Age-hardening curves of No. 4 alloy at various temperatures designated.

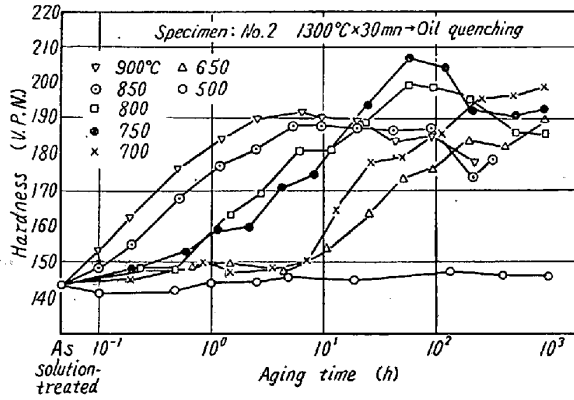


Fig. 5. Age-hardening curves of No.2 alloy at various temperatures designated.

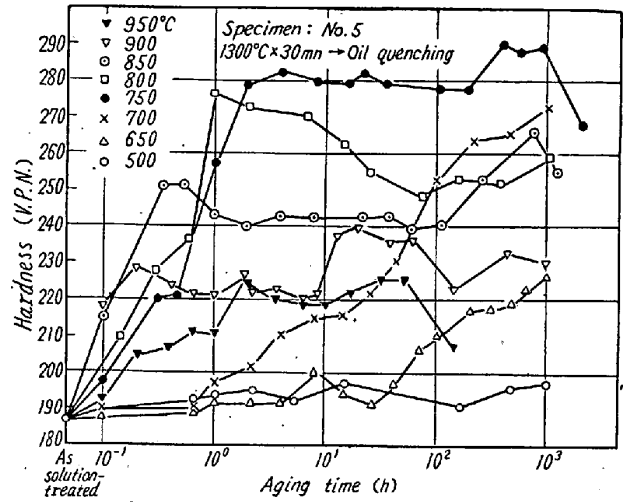


Fig. 8. Age-hardening curves of No. 5 alloy at various temperatures designated.

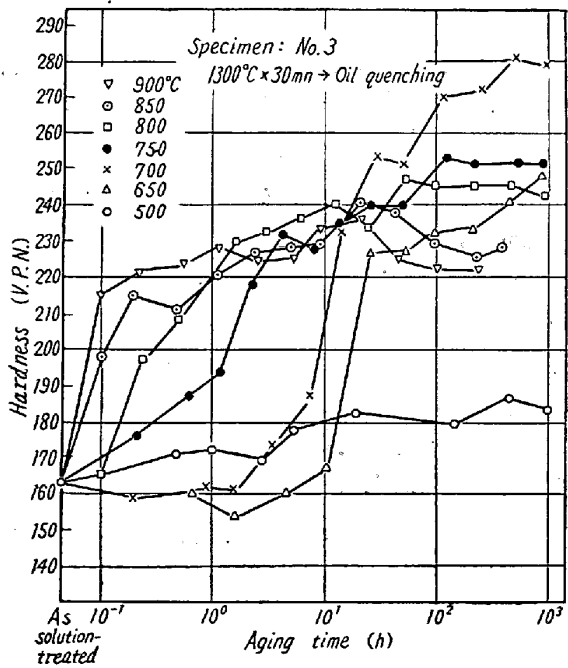


Fig. 6. Age-hardening curves of No. 3 alloy at various temperatures designated.

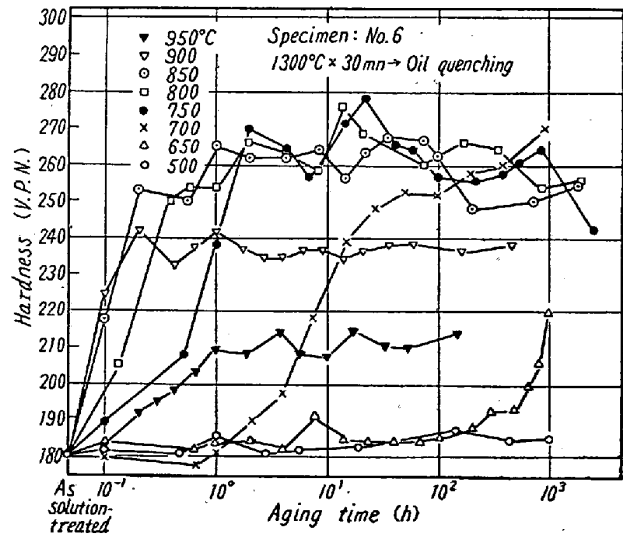


Fig. 9. Age-hardening curves of No. 6 alloy at various temperatures designated.

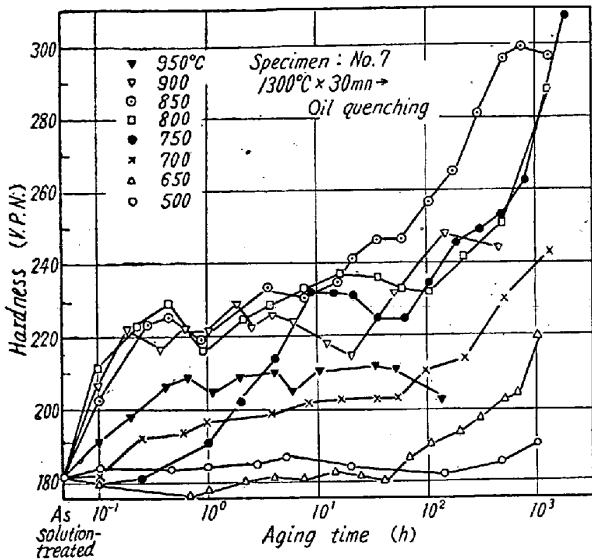


Fig. 10. Age-hardening curves of No. 7 alloy at various temperatures designated.

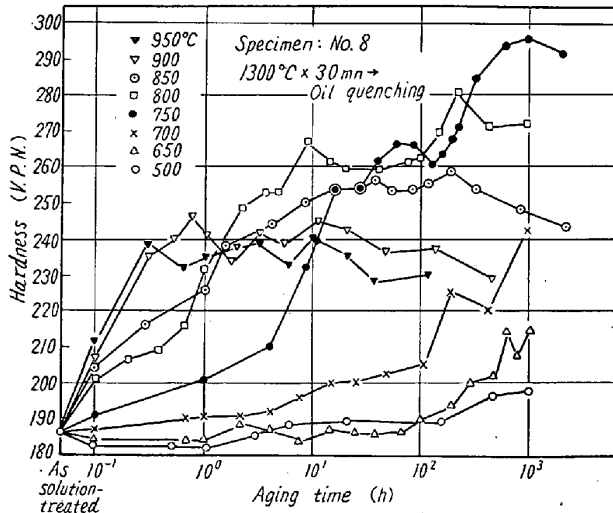


Fig. 11. Age-hardening curves of No. 8 alloy at various temperatures designated.

とくに興味深いのは Mo, W を含まぬ No. 1, 2, 3, 4 の試料にはほとんど差がないにもかかわらず, Mo, W を含む No. 5, 6, 7, 8 の間にいちじしい差を生じていることである。

以上の時効硬化性および硬化速度に対する各元素の効果をまとめるとつぎのようになる。

i) Mo, W を含まぬ場合—Cb は時効硬度, 硬化速度に対しあまり関与しない。N は最もいちじしい硬化を与える。Cb と N の共存は硬化性を悪化せしめる。硬化速度に対する Cb, N の影響は少ない。

ii) Mo, W を含む場合—Cb はやや最高硬度を下げるが, 硬化速度にはあまり影響しない。これに対して N は最も硬化を与え, しかも硬化速度を非常におそくするこのましい効果を持つ。さらに Cb と N の共存は N

のみの場合よりもやや最高硬度を下げ, 硬化速度もやや早くするが, 良い時効性を示す。また軟化も非常におそい。すなわち Mo, W の含まぬ場合にくらべ Cb, N の複合の効果はいちじるしく, Mo, W の存在が重要であることを示している。

iii) Mo, W はいちじるしい硬化性を与え, 軟化もおくらせ, とくに N を含む場合いちじるしい。しかし硬化速度におよぼす Mo, W の影響は N の有無により変化し, N を含まぬ場合は Mo, W は硬化速度をいちじるしく大とするが, 含む場合は逆に非常に小とする。

以上の時効硬化性に対する各元素の効果は焼戻の温度—硬度曲線からの結果と同様な傾向を示している。ただ No. 7 の試料の焼戻温度—硬度曲線では割合低い硬度値を示して, 硬化特性がわるいが, これは上述したようにこの試料の硬化速度が非常におそいために十分硬化せぬうちに軟化したためと考えられる。

なお Fig. 4~11 の時効硬化曲線からわかるように, 試料によつて複雑な曲線を示し, 硬度の測定誤差を考慮しても数段の硬度の山を認めることができる。No. 1, 2, 3, 4 の各試料では単純な析出に見られる S 型硬化曲線を示している。しかし No. 7, 8, とくに No. 8 は短時間側で一時硬化した後ほぼ一定硬度をたもち, その後長時間側でいちじるしく硬化する。すなわち単純な S 型硬化曲線を示さず二次硬化が認められる。これは多分, 時効中の析出物の変化によるものと考えられるが, この点については次報の析出相の検討のさいあらためて考察することにする。

IV. 考 察

以上の実験結果から得た溶体化処理硬度, 時効硬化特性 (最高硬度, 硬化値, 硬化量), 硬化速度, 軟化速度に

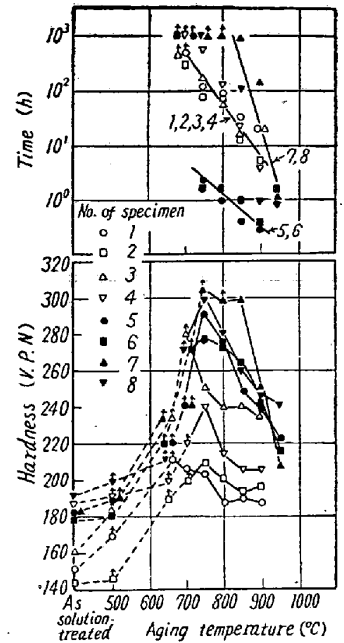


Fig. 12. Relations between the maximum hardness value and the aging time at maximum hardness, and the aging temperature.

Table 2. Summary of effect of alloying elements on age-hardening properties of the LCN-155 alloy.

Base alloys	Additional elements	Solution-treating hardness	Characteristic of age-hardening	Rate of hardening	Rate of softening
C-Cr-Co-Ni-Fe	Cb	++	-	±	-
	N	+	+++	-	+
	Cb-N	+++	--	±	--
	Mo-W	+++	+++	+++	--
C-Cr-Co-Ni-Fe -Mo-W	Cb	± or -	-	±	-
	N	+	+++	---	-
	Cb-N	+	++	--	--

Remarks: $\left\{ \begin{array}{l} + : \text{Increasing} \\ - : \text{Decreasing} \\ \pm : \text{No change} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} +++, --- : \text{Large.} \\ ++, ++ : \text{Middle.} \\ +, - : \text{Small.} \end{array} \right.$

対する各元素の効果をまとめると Table 2 に示すごとくなる。なおこの表は各性質の増減に対する各元素の効果を示しており、溶体化処理硬度が高く、硬化特性が良く、また硬化および軟化速度が小さいほど耐熱強度が良いと予想し得る。

まず溶体化硬度に対する各元素の効果を見ると、Cb, N, Mo, W はともに地を硬化する作用を持っている。しかし Cb あるいは N の効果は Mo, W を含まぬ時にいちじるしく、共存する場合少ない。この固溶体硬化現象は、一般に考えられているように、Fe, Cr, Co, Ni 原子からなる固溶体中に原子半径の大きい Mo, W, Cb が置換型として固溶し、あるいは N が浸入型として固溶するためである。しかし Mo, W が存在する場合は（実用材では Mo+W=6% である）この効果が大きく効き、Cb, N の添加による固溶体硬化作用は少なくなると考えられる。

時効硬化性に対する各元素の効果において、Cb は Mo, W の有無にかかわらずほとんど影響しないか、あるいはむしろ多少低下せしめる効果を持つが、しかし N は逆に時効硬化性をいちじるしく増大し、特に Mo, W の共存の下で最高の硬化性を示す。しかしさらに Cb と N が同時に共存する場合は Mo, W の無い時には硬化性はいちじるしく低下するが、含む時は逆に増大し、N のみを含む場合よりややわるい程度で、良い性質を示す。すなわち Cb, N の同時添加の時効硬化性に対する効果は Mo, W の共存によつて有効になることを示している。

BINDER²⁾ および REYNOLD³⁾ らによると、ラプチャー試験、クリープ試験の結果から、N および Cb は Mo, W が共存し、[Mo+W+Cb] の総量が 4% 以上の時とくにいちじるしい高温強度を与えることを報告しており、また出口⁴⁾によると Mo, W を含む場合、N は高温強度を増加し、Cb はやや減少させ、さらに Cb と N

の同時添加は同等かあるいはやや増加させるとしている。本報の結果からも C, N, Cb, Mo, W の複合の効果により良好な高温強度を得ることができると予想される。とくに Mo, W, C, N の複合の効果は注目すべき問題で、LCN-155 合金の時効硬化の主役をなしていると考えられる。

前報¹⁾の研究結果によると、Cb および N は析出量を減少させ、とくに Cb, N の同時添加は減少がいちじるしい。これらに対し Mo, W は析出量にはほとんど影響しない。出口氏は時効硬化性に対する Cb や N の効果を析出量で説明している。すなわち Cb は C や N との結合力が強く溶解しがたい Cb 炭化物あるいは窒化物を形成するために析出物形成の C や N 量を減少せしめて時効硬化性を悪化し、また N は C と同様析出量を増加せしめるので時効硬化性を改良すると考えている。しかしもし時効硬化性が析出量のみで支配されるものとするれば Mo, W および N の効果を説明することはできない。むしろ硬化特性に対し析出物の分散状態や形状が重要であると考えられる。

また上述のごとく硬化速度に対する Cb, N の効果は Mo, W の有無によりかわり、Mo, W を含まぬ場合はほとんど Cb, N により影響されないが、含む場合は N の存在によりいちじるしく小さくなる。この傾向は前報の熱膨脹測定の結果と一致している。この硬化速度に対して N が Mo, W の共存の下で特異な影響を与えることは、この合金が単純な析出硬化曲線を示さず複雑な硬化過程を経ることとともに興味深い問題である。

V. 結 言

LCN-155 合金の時効硬化特性におよぼす添加元素の個々および複合の効果を硬度の点からしらべた。

LCN-155 合金の時効性の優秀性は C, N, Mo, W

の複合の効果によるものであり、とくにNの効果がいちじしい。Cb, Nの複合の効果はMo, Wの存在の下で有効である。Mo, Wを含む場合、NあるいはCb, Nの添加は析出量を減少せしめるにもかかわらず硬化性を改良し、またこれら合金の硬化は単純なS型析出曲線を示さず二次硬化することから、析出物の分散状態、形状時効変化の点を考慮しなければならないと考えられる。

(昭和36年3月寄稿)

文 献

- 1) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961), 139
- 2) W. O. BINDER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 167(1951), 121
- 3) E. E. REYNOLD, J. W. FREEMAN, A. E. WHITE: J. Metals, 4 (1952), 946
E. E. REYNOLD, J. W. FREEMAN, A. E. WHITE: NACA Tech. Note, No.2449 (1952)
- 4) 出口: 鉄と鋼, 38 (1952), 95; 38 (1952), 133; 40 (1954), 1119
- 5) 長谷川, 落合, 桑, 山本: 鉄と鋼, 39 (1953), 780

鑄鉄の高温度における各種硫黄ガスによる腐食について*

中 井 弘**

On the Corrosion of Cast Iron by Various Sulphuric Gases at High Temperature.

Hiroshi NAKAI

Synopsis:

Sulphidation of iron and steel at high temperatures is lately discussed in many literatures. The author has experimented on the sulphidation of cast iron at high temperature. In this report, he dealt with the corrosion of cast iron at high temperature in S vapour, CS₂ vapour, H₂S gas and SO₂ gas. The following results were obtained:

(1) The sulphidation product of cast iron was composed of pyrrhotite Fe_{1-x}S. And from the X-ray analysis, it was found that the outer layer was composed of FeS and FeS₂ in S vapour, FeS in CS₂ vapour, FeS in H₂S gas and that FeS and Fe₃O₄ in SO₂ gas. In the outer layer C and P did not diffuse, on the contrary Mn diffused freely and Si did a little.

(2) The sulphidation rate was controlled by the parabolic rate law, and the following formula was obtained:

$$\begin{aligned} \text{S vapour: } W^2 &= 0.36 \times 10^{-8} t \\ \text{CS}_2 \text{ vapour: } W^2 &= 0.64 \times 10^{-7} t \\ \text{H}_2\text{S gas: } W^2 &= 1.15 \times 10^{-6} t \\ \text{SO}_2 \text{ gas: } W^2 &= 0.12 \times 10^{-7} t \end{aligned}$$

W: sulphidation rate, g/cm²
t: sulphidation time, s.

(3) In this experiment, the sulphidation rate of cast iron in H₂S gas was superior to those in other gases, which followed in order of CS₂ vapour, SO₂ gas and S vapour.

I. 緒 言

鋼や鑄鉄の高温度における硫化腐蝕についての報告は近年各方面で発表せられている。また硫黄蒸気、硫化水素ガス、亜硫酸ガスなどの硫黄ガスおよびこれらを含む雰囲気といるの金属との反応についても、古くから多くの研究者たちによつて報告されている。しかしながら同一金属について系統的に各種硫黄ガスによる腐食現象を検討したものはほとんど見られない。

筆者は鑄鉄の高温度における硫化腐蝕についてさきに報告したが¹⁾、今回はS蒸気、CS₂蒸気、H₂SガスおよびSO₂ガスによる鑄鉄の腐蝕について比較検討を試みた。

II. 試料調製および実験方法

試料はキューボラで熔解し、32φ×300mmの乾燥砂型に鑄込んで作製した。その化学組成はTable 1のごとくである。

試料の組織は鼠銃であつた。

この鑄造試料から25φ×50mmの丸棒と10×10×10mmの立方体をつくり、表面をエメリー紙1—0番まで研磨して硫化試験に供した。

* 昭和35年10月本会講演大会にて発表

** 早稲田大学理工学部