

Fig. 10. Effect of Mo, Si and Cu contents on corrosion loss of 30Ni-20Cr stainless steel in boiling solution of 65% HNO<sub>3</sub>.

Cu 量 1% で少なくなるが、それ以上では Cu 量が増加するほど腐食量も増加する。

#### IV. 結 言

以上の諸結果を要約するとつぎの通りである。

(1) 溶体化温度が機械的性質におよぼす影響については、Mo 量 10% の鋳物では温度が高くなるにつれて硬度がいちじるしく低下し、伸びは大きくなるが、引張強さ、耐力、弾性限は 1,150°C まで漸減し、それ以上の変化は認められない。Si 量 5% の鋳物は 1,100°C 以上ではほとんど変化がない。

果を Fig. 10 に示す。

Mo の影響については 4% から 7% の間で腐食量は少なく、10%以上で再び増加する。Si の影響については、Si 量が増加するほど腐食量は少なくなるが、Mo 量 4~7% の場合よりも多い。Cu の影響については

(2) 機械的性質におよぼす Mo の影響については、鍛造材では Mo 量が増加するにつれて引張強さ、耐力、弾性限および硬度は、次第に向上し、とくに Mo を 13% 含んだものはまだ鍛造加工も十分可能で、これらの性質がいちじるしく大きくなる。また鋳物では引張強さは Mo 量 8.8% で最大となり、それ以上ではかえって低下するが硬度はさらにいちじるしく高くなる。

(3) Si の影響については、Mo ほど顕著な影響はないが、鍛造材、鋳物のいずれも Si : 4~5% で引張強さ、耐力、弾性限および伸びを向上するのに役立つ。また Cu の影響については 5% までほとんど変化がなく、それ以上になるとかえって機械的性質はかなり低下する。

(4) 腐食量に対する Mo の影響については、溶体化処理のもので、5% 沸騰硫酸、5% 沸騰塩酸中では Mo : 3~4% で最小値を示し、それ以上 Mo を増しても改良されずやや増加の傾向を示す。また粒界腐食試験(Huey Test) では、650°C で焼鈍したものは Mo : 3~7% でかなり減少する。

(5) 腐食量に対する Si および Cu 添加の影響は Si : 約 5% で粒界腐食をやや減少せしめ、Cu : 1% で耐塩酸性を若干改良する程度であまり効果はない。

(昭和 36 年 5 月寄稿)

## γ 型 Fe-Co-Cr-Ni 基耐熱合金, LCN-155 の時効析出相の化学組成および時効による各元素の挙動について\*

(γ 型耐熱合金の時効過程に関する研究—IV)

今井勇之進\*\*・増本 健\*\*

On Chemical Composition of Secondary Phases and Behavior of Each Element by Aging in the Gamma-Type Fe-Co-Cr-Ni Base Heat-Resisting Alloy, LCN-155.

(Study on tempering process of γ-type heat-resisting alloys.—IV)

Yūnoshin IMAI and Tsuyoshi MASUMOTO

#### Synopsis:

In the present study, the chemical compositions of secondary phases and the behavior of each element by aging after solution-treatment with the LCN-155 type heat-resisting alloys were examined by chemical analyses of residues extracted electrolytically.

\* 昭和 33 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

The results obtained were as follows:

(1) The metallic constituents in the secondary phases after aging consisted mainly of Cr, at a lower temperature and consisted of Cr and Mo, W, and Cb with a larger atom radius at a higher temperature. With the duration of aging, the ratio of concentrations of metallic elements to C and N in the precipitates increased.

(2) The C, N, Cr, Mo, W, and Cb in the alloys were concentrated into the precipitates with the duration of aging, e. g., in the state as aged at 900°C for 168 hours the most parts of Cb, about 50% of each C and N, about 10% of each Mo and W, and about 4% of Cr in the alloy.

(3) Additions of Cb or/and N induced the changes in the partial distributions of elements, especially C, Mo, and W, into the matrix and the precipitates.

(4) In the alloys containing Cb, the undissolved Cb compound after solution treatment consisted of  $(Cb, Cr, Mo, W)_4(C, N)_3$ . The precipitates in the fully age-hardened alloys were presumed to be as follows:

C-Fe-Co-Cr-Ni-Mo-W alloy  $(Cr_{21}Mo_{1.5}W_{0.5})C_6$ : [ $M_{23}C_6$  carbide]

C-Fe-Co-Cr-Ni-Mo-W-Cb alloy  $(Cr_{18}Mo_2W_1Cb_2)C_6$ : [ $M_{23}C_6$  carbide]

C-Fe-Co-Cr-Ni-Mo-W-N and C-Fe-Co-Cr-Ni-Mo-W-N-Cb alloys  $(Cr, Co, Fe, Ni)_x(Mo, W, Cb)_y(C, N)_z$ : [X phase]

## I. 結 言

著者らはさきに LCN-155 耐熱合金の時効性に関する研究結果を 3 報にわたって報告した<sup>1)~3)</sup>。すなわち物理的性質の測定、硬度試験、X線解析によりこの合金の焼戻過程<sup>1)</sup>、時効硬化性<sup>2)</sup>、析出相<sup>3)</sup>およびこれらに対する添加元素 C, N, Mo, W, Cb の効果を明らかにした。しかし時効性および各添加元素の効果を知らるためにはさらに時効中の各含有元素の挙動を検討する必要がある。一般に析出物の化学組成を知るには電解抽出した残渣物を化学分析しなければならない。しかし本合金のように耐熱合金の場合には鉄鋼の場合よりもいろいろの問題が生じる。すなわち本合金中の析出物は量が少くしかも細かいために完全に析出物のみを抽出し、析出物の分解や結晶粒の混入を防止することがむづかしく、試料も多量必要とする。またそのほかの電解上の問題のために今日まで、耐熱合金中の析出物の化学組成についての報告は非常に少なく、本合金系については LANE および GRANT<sup>4)</sup>の報告のみしか見当らず、しかも極簡単な結果を示しているに過ぎない。そこで著者は電解上のいろいろの問題点を検討し、一応信頼し得る結果を得たのでこ

こに報告する。

## 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。

電解抽出の方法および条件は前報<sup>3)</sup>の場合とほぼ同様で、電解中に生ずる陰極の霧状水素ガスを利用した密閉型の電解槽を用い、10%塩酸水溶液（少量のクエン酸を含有）中で 5~10mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で行った。電解抽出で最も問題な点は前に指適したように、結晶粒の混入防止や完全な析出相の抽出のむづかしさで、とくに本実験のような化学分析ではX線解析の場合より多量の残渣量を必要とするから（一元素分析につき最低 0.5g の残渣量を使用）細心の注意と日数を要する。なお残渣物の採取はガラスフィルターによらず、すべて沈殿法により行なった。

電解試料の熱処理としては、時効中の析出相への各元素の挙動を知るために一次析出物を十分に溶解込ましうる溶体化処理、1300°C × 0.5 h を選び、その後第1段の変化<sup>1)</sup>に相当する温度、500°C と第二段の変化、すなわち時効硬化を生ずる温度、650°C と 900°C とを選んで最高 168 時間まで時効した。また時効硬化のいち

Table 1. Chemical composition.

Number of specimens	Elements (weight per cent)								
	Cr	Ni	Co	C	N	Mo	W	Cb	Fe
1	19.23	20.52	20.24	0.15	0.015	3.83	2.56	—	Bal.
2	19.21	19.79	20.37	0.15	0.008	3.25	2.90	0.76	//
3	20.09	19.74	19.92	0.14	0.068	3.75	2.54	—	//
4	19.63	20.24	19.93	0.15	0.060	3.22	2.52	0.90	//

じるしい 750°C を選んで 500 時間あるいは 1,000 時間時効した。ここでとくに高温時効温度として 900°C を選んだのは低温短時間時効では析出物が非常に微細で分離し難いからである。

各試料から採取した残渣物についてまずその重量を測定し、その後一元素につき 2 回化学分析を行った。つぎにこの残渣量および各元素の分析値から各元素の析出物への分配率および二次析出相の化学成分を次式より求めた。

各元素の析出物への分配率, %

$$= \frac{\text{残渣重量} \times \text{残渣中の各元素の濃度 (wt\%)}}{\text{電解材中の各元素の重量} \times \text{電解材の重量 (wt\%)}} \times 100$$

時効による二次析出相中の各元素の化学成分

$$= (\text{残渣重量} \times \text{残渣中の各元素の濃度}) \text{時効材}$$

$$- (\text{残渣重量} \times \text{残渣中の各元素の濃度}) \text{溶体化処理材}$$

なお残渣中の各元素の重量率の総計は 100% とならないが、(分光分析の結果によると化学分析元素のほかに Mn, Si を約 1% 前後含んでいる。) 残りは主として母材中の非金属介在物として考えた。また溶体化処理後残留する一次析出物 (とくに Cb を含む場合には Cb 化合物が多く残留する。) は時効により変化しないものと仮定した\*。

### III. 実験結果および考察

#### 1) 残渣量

Table 2 は各試料の電解残渣量 (wt%) を示す。

実用 LCN-155 材 (No. 4) の残渣量は溶体化処理後

Table 2. Amount of residues extracted by electrolytic method.

Heat treatment	Weight per cent			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
1,300°C × 30mn → O.Q.	0.00	0.29	0.01	0.72
〃, 500°C × 1 h	—	—	—	0.99
〃, 500°C × 10 h	—	—	—	0.95
〃, 500°C × 111 h	—	—	—	0.92
〃, 500°C × 500 h	—	—	—	1.06
〃, 650°C × 168 h	—	—	—	1.59
〃, 900°C × 1 h	2.27	2.20	0.07	1.39
〃, 900°C × 3 h	—	—	—	1.75
〃, 900°C × 50 h	—	—	—	2.85
〃, 900°C × 168 h	3.40	3.29	1.17	3.23

約 0.72wt% である。500°C 時効では約 0.9% 前後で時効時間に無関係にほぼ一定である。650°C × 168 h 時効では約 1.5% でやや増加し、900°C ではさらに時効とともに増加し、168 時間で 3.23% となる。これに対し Cb, N の添加組合せを変えた No. 1~3 の試料の場合では、溶体化処理後、No. 2 のみ 0.29% の残渣を得て、ほかはほとんど得られない。また 900°C 時効では 1 時間で No. 1~No. 3 の残渣量は 2.27%, 2.20%, 0.77% となり、168 時間で 3.40%, 3.29%, 1.17% となる。すなわち時効により析出した量は 900°C × 168 h で No. 1 が 3.40%, No. 2 が 3.00%, No. 3 が 1.16%, No. 4 が 2.50% となり、No. 5, No. 6 では析出量が多く、No. 7 で最も少い。この析出量は析出速度によつても影響されるので一概にいえないが前報<sup>1)</sup>の熱膨脹測定結果とほぼ同じ傾向を示している。

Table 3. Chemical composition of extracted residues.

No.	Heat treatment	Weight per cent									
		C	N	Cr	Ni	Co	Mo	W	Cb	Fe	Total
4	1,300°C × 30mn → O.Q.	4.12	3.00	6.29	—	—	0.91	0.86	60.23	—	75.41
	〃, 500°C × 1 h	3.45	2.99	4.31	—	—	0.88	1.02	63.10	—	75.75
	〃, 500°C × 10 h	3.30	3.08	1.35	0.17	Trace	1.20	1.00	64.80	2.45	75.90
	〃, 500°C × 111 h	3.81	3.47	6.73	—	—	0.88	0.98	58.05	—	73.92
	〃, 500°C × 500 h	4.03	3.22	9.86	—	—	2.11	2.04	55.55	—	80.89
	〃, 650°C × 168 h	4.38	3.38	16.71	—	—	3.01	4.23	49.18	—	80.89
	〃, 900°C × 3 h	3.59	3.67	12.85	2.16	3.75	7.43	9.00	43.09	2.64	87.19
	〃, 900°C × 50 h	2.96	2.68	19.52	—	—	13.21	9.36	40.98	—	88.70
〃, 900°C × 168 h	2.44	1.83	19.50	—	—	10.26	10.17	40.33	—	84.53	
1	1,300°C × 30mn, 900°C × 168 h	2.85	<0.05	27.13	—	—	38.25	26.78	—	—	95.01
2	1,300°C × 30mn → O.Q.	6.69	<0.05	3.14	—	—	0.75	0.66	65.32	—	76.56
	〃, 900°C × 168 h	8.12	0.00	25.72	—	—	7.16	6.03	47.07	—	94.10
3	〃, 900°C × 168 h	4.39	1.39	40.63	7.51	8.20	10.53	9.36	—	4.40	86.40

\* 前報に述べたように実際には一次析出物の Cb(C, N) は 750~850°C 付近で不安定で消失する<sup>3)</sup>。

Table 4. Atomic percentage composition of extracted residues.

No.	Heat treatment	Atomic per cent									Formula [M]/[C, N]
		C	N	Cr	Ni	Co	Mo	W	Cb	Fe	
4	1,300°C × 30mn → O.Q.	25.59	15.97	9.02	—	—	0.71	0.35	48.36	—	1.4
	〃, 500°C × 1 h	22.49	16.71	6.49	—	—	0.72	0.43	53.16	—	1.5
	〃, 500°C × 10 h	21.47	17.18	1.80	0.23	Trace	0.98	0.42	54.49	3.43	2.1
	〃, 500°C × 111 h	23.78	18.57	9.70	—	—	0.69	0.40	46.85	—	1.3
	〃, 500°C × 500 h	24.21	16.59	13.67	—	—	1.59	0.80	43.13	—	1.5
	〃, 650°C × 168 h	24.14	15.97	21.26	—	—	2.08	1.52	35.03	—	1.5
	〃, 900°C × 3 h	20.27	12.92	16.76	2.50	4.33	5.25	3.32	31.45	3.20	2.0
	〃, 900°C × 50 h	17.08	13.26	26.01	—	—	9.54	3.53	30.57	—	2.3
〃, 900°C × 168 h	15.57	10.00	28.73	—	—	8.19	4.24	33.26	—	2.9	
1	1,300°C × 30mn → O.Q., 900°C × 168 h	18.21	—	40.03	—	—	30.59	11.17	—	—	4.5
2	1,300°C × 30mn → O.Q.	41.82	—	4.54	—	—	0.59	0.27	52.78	—	1.4
	〃, 900°C × 168 h	37.89	—	27.71	—	—	4.18	1.84	28.39	—	1.6
3	1,300°C × 30mn → O.Q., 900°C × 168 h	20.86	5.66	44.58	7.29	7.94	6.26	2.90	—	4.50	2.7

2) 時効による No.4 実用材の析出相の化学組成の変化

熱処理した各 No. 4 の電解残渣物の化学分析値を Table 3 に、またその原子率換算値を Table 4 に示す。1,300°C で溶体化処理した試料中の一次析出物はおもに C, N, Cb によりしめられ、[M]/[C, N] の値は約 1.4 である。C と N の比はおよそ 3:2 で金属原子間の比は Cb が大部分をしめ 83% で、残りは Cr 15% Mo 1%, W 1% である。(Table 5 に示す。) X線の解析の結果では CbC の回折線しか認められないから溶体化処理後の一次析出物は (Cb, Cr, Mo, W)<sub>4</sub>(C, N)<sub>3</sub> の組成を持つ Cb 化合物で、この中に多少の Cr, Mo, W を含んでいると考えられる。つぎに焼戻第一段階の 500°C に 500 時間まで時効した場合、試料中の各元素原子率は時効の初期において溶体化処理材に較べて C, Cr, Mo, W がやや増加し N, Cb が減少する傾向を示している。しかしこの温度での残渣量が少なく、500°C 時効による変化が少ないことから 500°C 時効では析出しないと考えてよい。また 650°C に 168 時間時効した場合は残渣中の C の原子率はほとんど変化しないが、Cr, Mo, W, とくに Cr の原子率が增加し、Cb, N は逆に減少する。さらに 900°C 時効の場合は時効時間とともに Cr, Mo, W の原子率が增加し、C, N, Cb が減少する。この温度ではとくに Mo, W の増加がいちじるしい。また金属原子 [M] と C, N 原子 [C, N] の比率は時効温度 500°C および 650°C では 1.5 前後であるが 900°C ではしだいに増加し 168 時間で 2.9 の比率を示す。Fig. 1 は No.4 の試料を 500°C, 650°C, 900°C に 168 時間時効した場合の残渣中の各元素の原

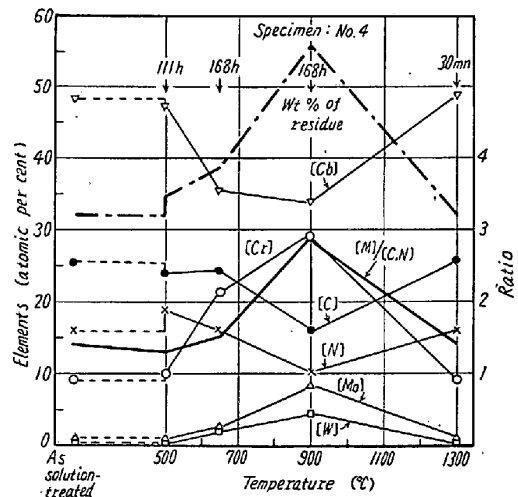


Fig. 1. Atomic percentage of elements in extracted residues from alloys aged at various temperatures.

子率の変化を示している。

以上の結果は時効材の電解残渣物中の各元素量について述べたものであるが、しかしこの中には溶体化処理後も残渣する未溶解析出物をも含んでおり、時効により析出する二次析出物のみを化学組成を示しているのではない。そこで時効中に未溶解析出物が分解しないものとして時効による二次析出相中の各元素の原子率を求めた。Fig. 2 はその結果を示す。500°C 時効では Cb 約 43%、Cr 13% の金属原子と C 16%、N 28% から成る相が析出するように見える。しかし前述したように残渣量の変化が非常に少ないからこの値は信頼し得ず、むしろ析出しないと考えるべきであろう。650°C × 168 h では析出相中の原子率は Cr 49%、Cb 7%、Mo 3%、W 2

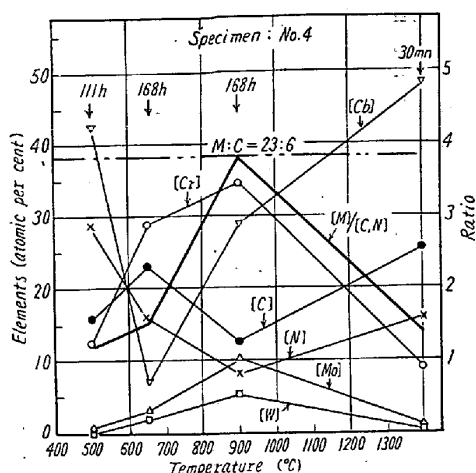


Fig. 2. Atomic percentage of elements in precipitates of alloys aged at various temperatures.

%, C 24%, N 16% で  $[M]/[C, N]$  は約 1.5 である。すなわち主として Cr より成り、原子半径の大きい Cb, Mo, W の少ない相と考える。この残渣物の X 線解析結果では Cb 化合物のほかに  $d \text{ \AA}$  が 2.8, 2.5, 2.0, 1.4 の位置に薄い回折線が認められる。これら回折線のうち 2.0  $\text{\AA}$  は  $M_{23}C_6$  炭化物の (333)-(511) の面の回折線とほぼ一致する。しかし分析結果では  $[M]/[C, N]$  が 1.5 であるら  $M_{23}C_6$  と考えるよりもむしろ  $M_4C_3^*$  と考えた方がよい。さらに 900°C で時効した場合、析出相中の各元素の原子率は時効時間の増加とともに Cr, Mo, W 量が増加し、逆に Cb が減少して、168 時間で Cr 35%, Cb 29%, Mo 10%, W 5%, C 13%, N 7% となる。この組成は 650°C に較べて Cr 原子が少なく、原子半径の大きい Cb, Mo, W が多く、C+N が少ない。また、 $[M]/[C+N]$  の比率は丁度  $M_{23}C_6$  炭化物の比率と近い 4.0 の値を示す。X 線解析によると、900°C 時効とともに未溶解析出物の Cb(C, N) のほかに  $M_{23}C_6$  および X 相\*\*が現われ、168 時間ではさらに Laves 相があらわれる。このように残渣中の析出相は常に単相ではなく 2 相以上が共存するので各元素の原子率や  $[M]/[C, N]$  の値から析出相の化学成分を推察することはできない。なお Table 5 に 900°C に時効した際の析出相の C と N の原子比、金属原子の比および X 線解析結果を示してある。

以上の実験結果から低温では Cr 原子を、また高温で

\* HAGEL ら<sup>6)</sup>によると低温、短時間時効で  $M_{23}C_6$  の遷移析出物として  $M_4C_3$  が析出するとしている。

\*\* 前報<sup>3)</sup>にも記してあるが、この相は未知の析出相である。この相に関しては後報する予定である。<sup>6)</sup>を参照

は Cr 原子の他に原子半径の大きい Cb, Mo, W を含む相が析出し、高温、長時間になるにしたがつて  $[M]/[C, N]$  の値が大、すなわち金属原子の多い析出相になると定性的にいえる。

つぎに時効による各元素の析出相への分配率を求めると、500°C の場合は Fig. 3, 900°C の場合は Fig. 4 のごとくなる。溶体化処理材中には未溶解析出物として Cb の約 45%, C および N のおのおの約 20% が固定されており、残りが母地中に固溶している。500°C 時効では Fig. 3 に示すようにほとんど分配率に変化がない。しかし 900°C 時効では Fig. 4 に見られるごとく各元素の析出相への分配率は時効時間とともに増加する。とくに Cb の分配率は急激に増加し、168 時間で試料中の大部分が析出相中に行ずる。また C, N もしだいに析出相中に濃縮し、50 時間で C 58%, N 75% が析出相へ、残りが地に分配した状態になる。しかし 168 時間で

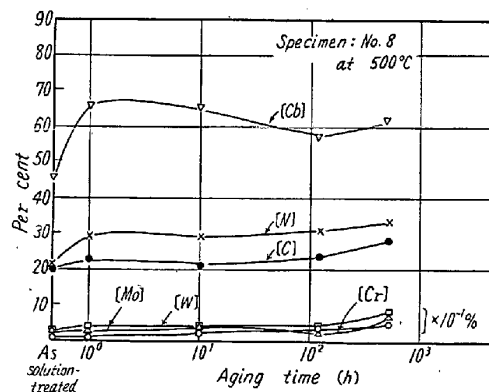


Fig. 3. Change of percentage distribution of elements into extracted residues by aging at 500°C.

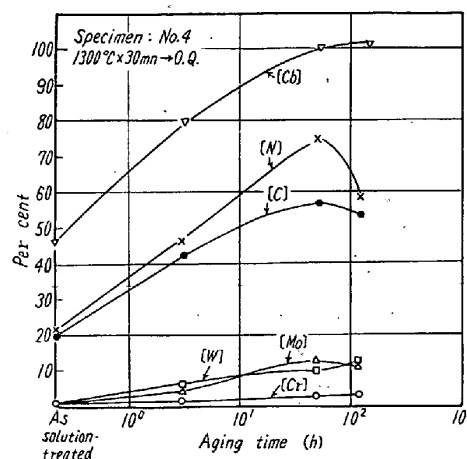


Fig. 4. Change of percentage distribution of elements into extracted residues by aging at 900°C for 168 hours.

Table 5. Atomic ratio of each element in precipitates.

No. of specimen	Heat treatment	Ratio (at%)		Ratio (at%)					Identified phases by X-ray analyses
		C	N	Cr	Mo	W	Cb	Others*	
1	1,300°C × 30 mn → O.Q. 900°C × 168 h	100	—	48.1	37.4	13.7	—	—	κ(a), L(r)
2	1,300°C × 30 mn → O.Q.	100	—	7.8	1.0	0.5	90.7	—	CbC(a) CbC(a), η(m), κ(vr), L(vr)
	" , 900°C × 168 h	100	—	55.8	8.5	3.7	32.0	—	
3	1,300°C × 30 mn → O.Q. 900°C × 168 h	78.6	21.4	60.7	8.5	3.9	—	26.9	κ(m), X(a)
4	1,300°C × 30 mn → O.Q.	61.5	38.5	15.4	1.2	0.6	82.8	—	CbC(a) CbC(a), κ(r), X(r) CbC(a), X(m)κ(r) CbC(m), X(m), κ(vr), L(r)
	" , 900°C × 3 h	60.6	39.4	38.4	14.2	8.9	38.4	—	
	" , 900°C × 50 h	53.8	46.2	42.7	16.8	6.0	34.5	—	
	" , 900°C × 168 h	60.7	39.3	43.8	13.1	6.7	36.4	—	

{ κ...M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, η...M<sub>6</sub>C, L...Laves phase, X...X phase (unknown)  
a...abundant, m...medium, r...rare, v...very.

\* Mainly containing Fe, Co, and Ni

はNが析出物中から減少し始める傾向がある。これら元素に対し Cr, Mo, W も時効とともに析出相中に移行するが、析出相への分配率は Mo, W おおの 10%前後、Cr 約 2~3% 程度に過ぎない。すなわち 900°C 時効では大部分の Cb が析出する。前報<sup>3)</sup>のX線解析によると Cb 化合物は未溶解析出物として残留するのでこの析出期は明瞭ではなかつたが、850°C 以上で回折線が強くなることからこの温度以上で析出するだろうと予想した。上記の分析結果はこの推測を裏付けている。

3) 析出相の化学組成および元素の析出相への分配率におよぼす添加元素の影響

Cb, N の配合を変えた No.1, 2, 3 の 900°C × 168 h 時効材の残渣物中の化学成分を Table 3 にその原子率を Table 4 に、また二次析出相中の C と N の比および金属原子間の比を Table 5 に示す。

すなわち各試料の残渣物の化学組成は Cb, N の有無により多少変化する。No.1 の Cb, N を含まない試料では析出物はおもに Cr, Mo, W の金属原子によりしめられ、[M]/[C, N] は約 4.5 である。この残渣物のX線解析結果によると M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> のほかに微量の Laves 相が認められる。No.2 の Cb を含む試料では一次析出相の化学組成は Cb が大部分をしめ、そのほか約 Cr 8%, Mo 1%, W 0.5% を含む。また [M]/[C, N] は約 1.4 である。すなわち No.4 の場合と同様 (Cb, Cr, Mo, W)<sub>4</sub>C<sub>3</sub> の Cb 炭化物と考えられる。さらに 900°C × 168 h 時効では二次析出相の組成は Cb 28%, Cr 28%, Mo 4%, W 2% で、その [M]/[C, N] は約 1.7 である。X線解析結果によると多量の CbC と少量の M<sub>6</sub>C が認められ、そのほか M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Laves 相も微量存在する。ここで[M]/[C]が小さいのは CbC が多量

のためであり、この温度で CbC が析出するものと推測される。また No.3 の N のみを含む試料では析出相の化学組成はおもに Cr がしめ、ほかに Mo 8.5%, W 3.9% および Ni, Co, Fe を含む。[M]/[C, N] は約 2.7 で、C と N の比は約 4:1 である。X線解析の結果によると M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> および X 相が認められる。ここで興味深いのは、No.1, 2 では Fe+Ni+Co 量がせいぜい 5% 以下であるのに対し、N を含む No.3 では約 20% も含まれることである。このように炭化物形成能力の低い

元素を多量に含む理由はオーステナイト結晶粒の混入によるものではないかと思われるが、しかしX線回折によつてもその回折線を認めることができないことから大部分は炭化物中に固溶していると考えらるべきであろう。この傾向は後述する750°C 時効の場合も同じで、N を含む No.3, 4 の合金にのみ見られる。(この事実に関しては LANE ら<sup>4)</sup>も指摘している。)

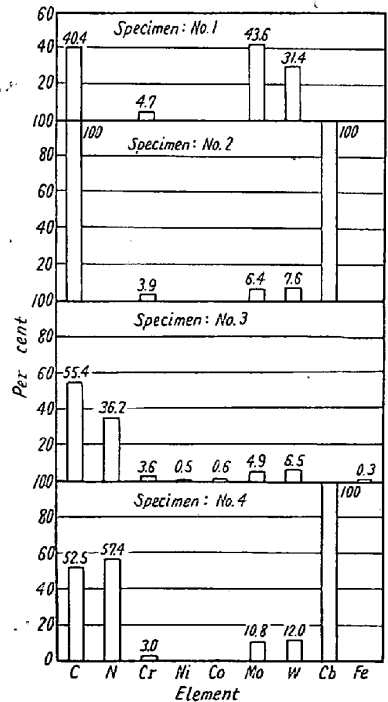


Fig. 5. Percentage distribution of elements into extracted residues of each alloy aged at 900°C for 168 hours.

また Fig. 5 は各試料を 900°C × 168 h 時効した場合の残渣物中への各元素の分配率を示す. No. 1 の Cb, N を含まぬ試料では C は試料中の約 40%, Mo, W はおのおの 44%, 31% 析出相に分配されているのに対し, Cr は約 5% である. また Cb のみを含む No. 2 の試料では Cb および C はほとんど析出相に濃縮せられており, Mo, W はおのおの 6.5%, 7.5% 程度, Cr は 4% である. さらに N を含む No. 3 の試料では C 55.5%, N 36.2%, Cr 3.6%, Mo 5%, W 6.5%, そのほか多少の Fe, Ni, Co が析出物へ濃縮する.

以上の結果と No. 4 の結果との比較からつぎのことが定性的にいえる.

(i) N は Cb の有無により多少変るが析出相へ約 50% 前後濃縮し, 析出相の N 量は約 20~30 at% である. X 線で窒化物を認めることができないので N は炭化物中に固溶して carbonitride として析出する. また N は析出相への Fe, Cr, Co の固溶量を増加させる.

(ii) Cb は大部分析出相へ濃縮し, 析出物の Cb 量は約 35 at% である. この Cb は大部分 Cb(C, N) を形成し, (900°C において) 一部ほかの炭化物中に固溶している.

(iii) Cb, N の有無により析出相中の各元素の割合および析出相への分配率が変化する. Cr に対してはほとんど影響が無いが, Mo, W に対してはいちじるしく, Cb あるいは N の添加によりいずれも減少する. また C は Cb のみを添加した場合大部分が析出相に濃縮される. すなわち C, Mo, W の地への固溶限が Cb, N の有無により変化すると考えられる.

(4) 最高の時効硬化を示す試料中の析出相の化学組成各試料を最も時効硬化のいちじるしい 750°C で長時間時効\* してその電解残渣物を化学分析した. その化学

分析値を Table 6 に, 原子率に換算した値を Table 7 に, C と N の比および各金属原子間の比を Table 8 に示す.

750°C × 500 h 時効材 No. 1 中の析出相は X 線分析の結果  $M_{23}C_6$  単一相であるからその化学組成は Table 8 より (Cr<sub>21</sub>, Mo<sub>1.5</sub>, W<sub>0.5</sub>) C<sub>6</sub> である. また Cb を含む No. 2 の試料も 750°C × 500 h で  $M_{23}C_6$  単一相で Cb 化合物は認められない. すなわちこの合金での  $M_{23}C_6$  の化学組成は (Cr<sub>18</sub>, Mo<sub>2</sub>, W<sub>1</sub>, Cb<sub>2</sub>) C<sub>6</sub> である\*\*. No. 3 の 750°C × 1,000 h 時効材中には X 相と  $M_{23}C_6$  が混在するゆえに析出相の化学組成を決めることはできない. この析出相中の N は約 6.86 at% で, C と N の比は 3:1 である. 又金属原子は Cr+Mo+W の約 70 at% のほかに Fe+Co+Ni の約 30 at% から成る. No. 4 の実用材では 750°C × 1,000 h 時効で大部分が X 相で, ほかに少量の Laves 相, Cb(C, N),  $M_{23}C_6$  を含んでいる. この場合も単一相でないので X 相の化学組成を決定することはできないがおおよその組成を予想し得る. すなわち X 相は N を約 10 at% 含み, C : N が 1:1 であり, また No. 3 と同様に金属原子が Cr+Mo+W+Cb の約 70 at% のほかに約 30 at% の Co+Fe+Ni から成つていると考えられる. それ故に X 相は Cr を主成分とし, Co, Ni, Fe の炭化物形成能力の低い元素を含む carbonitride であると推定しうる. この No. 4 時効材の析出相への各元素の分配率は Fig. 6 のごとくなる. すなわち C の 37%, N の 66%, Cb の 77%, Mo 19%, W の 5%, Cr の 3%, Co の 1.5%, Ni の 1%, Fe の 1% が析出相に分配されている.

前報の時効硬度<sup>2)</sup>, 析出相<sup>3)</sup>の研究により, 本合金系のいちじるしい時効硬化は C, Mo, W, N の共存により生じ, この析出相は X 相であること, 時効硬化に対す

Table 6. Chemical composition of extracted residues.

No. of specimens	Heat treatment	Elements (weight per cent)									Total wt %
		C	N	Cr	Mo	W	Cb	Co	Ni	Fe	
1	1,300°C × 30mn → O.Q. 750°C × 500 h	4.25	—	71.04	10.02	6.83	—	—	—	—	91.14
2	"	3.13	—	49.83	13.12	12.62	12.31	—	—	—	91.09
3	1,300°C × 30mn → O.Q. 750°C × 1,000 h	2.48	1.64	39.83	15.53	7.06	—	8.50	10.72	5.01	90.77
4	"	1.82	2.24	19.55	20.57	4.90	24.57	9.77	7.83	5.05	96.30

\* 2 報<sup>2)</sup>から 750°C での最高硬化時効時間は No. 1, 2 は約 500 時間, No. 3, 4 は約 1,000 時間である,

\*\* 一般に  $M_{23}C_6$  中への Mo, W, Cb のような原子半径の大きい元素の固溶量は最高 20 wt% といわれているから, Cb がすべて  $M_{23}C_6$  に固溶しているか疑問である. しかし 900°C 時効の場合と異つて 750°C では Cb は不安定でむしろ Cb は  $M_{23}C_6$  中に固溶すると考えられる.

Table 7. Atomic percentage composition of extracted residues.

No. of specimens	Heat treatment	Elements (atomic per cent)									[M]/[C, N]
		C	N	Cr	Mo	W	Cb	Co	Ni	Fe	
1	1,300°C × 30mn → O.Q. 750°C × 500 h	15.22	—	76.82	5.87	2.09	—	—	—	—	4.3
2	"	16.68	—	61.33	8.75	4.39	8.48	—	—	—	4.9
3	1,300°C × 30mn → O.Q. 750°C × 1,000 h	12.10	6.86	44.88	9.49	2.25	—	8.45	10.71	5.26	3.3
4	"	9.57	10.11	23.76	13.55	1.68	16.71	10.48	8.43	5.71	4.1

Table 8. Atomic ratio of each element in precipitates.

No. of specimens	Heat treatment	Ratio (at%)		Ratio (at%)						Identified phases by X-ray analyses	
		C	N	Cr	Mo	W	Cb	Co	Ni		Fe
1	1,300°C × 30mn → O.Q. 750°C × 500 h	100	—	90.61	6.93	2.46	—	—	—	—	κ
2	"	100	—	73.93	10.55	5.30	10.22	—	—	—	κ
3	1,300°C × 30mn → O.Q. 750°C × 1,000 h	63.82	36.18	55.38	11.71	2.78	—	10.43	13.22	6.49	κ (m), X (a)
4	"	48.6	51.4	29.6	16.9	2.0	20.8	13.1	10.5	7.1	X (a), [CbC, κ, L]

{ κ...M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, L...Laves phase, X...X phase (unknown)  
a...abundant, m...medium.

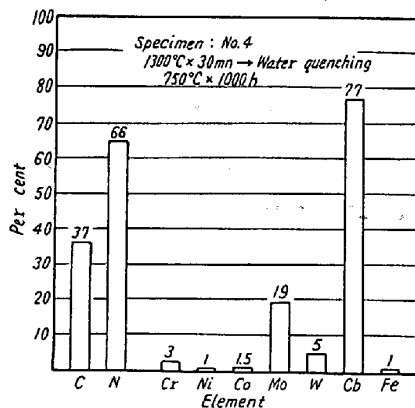


Fig. 6. Percentage distribution of elements into extracted residues No. 4 alloy aged at 750°C for 1,000 hours.

る Cb と N の複合の効果は Mo, W の存在の下で有効であることを明らかとした。本研究の結果から考えると時効硬化に重要な働きをなす X 相は (Cr, Mo, W)<sub>x</sub>(Fe, Co, Ni)<sub>y</sub>(C, N)<sub>z</sub>\* の carbonitride と考えられる。また Cb, N の複合の効果は Mo, W の存在の下で有効になる原因は Cb が CbC あるいは CbN として析出するためよりも\*\*, Mo, W の存在の下で Cb が炭化物

\* X 相単一相の化学組成については後報する予定である。なお講演概要<sup>2)</sup>を参照されたい。

\*\* CbC は 850°C 以上で析出し、この時効硬化能は少ない。Mo, W を含まぬ場合は CbC あるいは CbN として析出する。

中に固溶し時効硬化性の主役をなす C や N 量を増加させるためであると説明しうる。

#### IV. 結 言

LCN-155 耐熱合金中の時効による各元素の挙動を知る目的で Cb, N の配合のことなる 4 種の試料の時効材の電解抽出物を化学分析し、析出相中の各元素の原子率および相への各元素の分配率を検討した。その結果はつぎのように要約される。

1. 本合金では時効によつて低温で Cr 原子を、また高温で Cr, Cb, Mo, W 原子を主体とした炭化物が析出し、次第に長時間側になるにしたがつて [M]/[C, N] の比率が大となり、金属原子のうちとくに原子半径の大きい Mo, W, Cb の多い析出相に変化する。また C, N, Cr, Mo, W, Cb の各元素の析出相への分配率は時効時間とともに増加し、とくに Cb はその大部分が、また C, N は約 50% 前後が析出相に移行する。これに対し Mo, W はおのおの約 10%, Cr は約 4% に過ぎない。

2. Cb, N の有無により析出相中の各元素の割合および析出相への分配率が変化する。とくに C, Mo, W の変化がいちじるしい。Cb は大部分析出相へ濃縮し、850°C 以上で Cb 炭化物として析出するが、その温度以下では析出相中に固溶する。また N は Cb の有無により多少変わるが析出相へ約 20~30% 濃縮し、窒化物として



析出するのではなく carbonitride を形成する。

3. 溶体化処理材の Cb 化合物は  $(Cb, Cr, Mo, W)_4(C, N)_3$  で CbC の中に少量の Mo, W, Cr および C とほぼ同量の N を固溶する。最高硬度を示す時効材中の  $M_{23}C_6$  炭化物は Cb, N を含まぬ試料では  $(Cr_{21}, Mo_{1.5}, W_{0.5})C_6$ , また Cb のみを含む試料では  $(Cr_{18}, Mo_2, W_1, Cb_2)C_6$  の組成を持つ。N および Cb, N を含む試料では単一相でないが、大部分は X 相がしめる。その X 相は Co, Ni, Fe の多い, Mo, W の少ない Cr car-

bonitride と推測される。(昭和 36 年 4 月寄稿)

#### 文 献

- 1) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 139~145
- 2) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1607~1613
- 3) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1689~1696
- 4) J. LANE, N. J. GRANT: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952) p. 113
- 5) 今井, 増本, 鉄と鋼, 45 (1959) p. 387~390
- 6) W. C. HAGEL, H. J. BEATTIE: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957) p. 978

## Ni 基耐熱合金の析出物におよぼす成分および熱処理の影響\*

小柴定雄\*\*・九重常男\*\*\*・木村 伸\*\*\*

### Effect of Elements and Heat-Treatment on the Precipitation of Ni-Base Heat-Resisting Alloys.

Sadao KOSHIBA, Tsuneo KUNOU and Shin KIMURA

#### Synopsis:

This report deals with the effect of additional elements such as Mo, Al, W, V and Nb on the precipitation, and with the behavior of the precipitation due to the heat-treatment in the Ni-base heat-resisting alloys.

The precipitates were isolated electrolytically from specimens, and chemical composition and crystalline structure of the isolated precipitates were determined by chemical analysis and X-ray diffraction, and the shape of the precipitates were observed by electron microscopy.

The results obtained were as follows:

(1) The precipitates of aging-treated specimens which were added with several elements consisted of  $Ni_3(Al \cdot Ti)$ ,  $M_{23}C_6$  and  $Ti(C \cdot N)$  usually, and the most portion of the precipitates was  $Ni_3(Al \cdot Ti)$ .

Among the added elements, especially, in the case of Al or Nb addition,  $Ni_3(Al \cdot Ti)$  or  $Nb_4(C \cdot N)_3$  was precipitated plentifully, and the amount of precipitates, as-aged hardness and strength at high temperature of the alloys were increased conspicuously.

(2) The insoluble precipitates in solution-treated states were only  $Ti(C \cdot N)$ .

The amount of precipitates were influenced by aging temperature, but the effect of solution-treatment temperature were hardly observed.

The amount of precipitates was increased with the rise of aging temperature, and it showed the highest value when the specimens were aged at  $800^\circ C$ , but precipitates were decreased rapidly in the specimens by aging treatment at above  $850^\circ C$ .

Presumably, it should be the result of precipitation or dissolution of  $Ni_3(Al \cdot Ti)$  due to the degree of aging temperature.

#### I. 緒 言

耐熱合金の高温強度に大きく影響するといわれている析出物についての研究は数多く報告され、Timken<sup>1)2)</sup>, LCN-155<sup>3)</sup>, Nimonic<sup>4)~6)</sup> 系統など各種耐熱合金の析出物について究明した文献があり、また析出物の硬度に

ついて測定した報告<sup>7)</sup>, さらに最近の耐熱材料一般についての解説もなされているが<sup>8)</sup>, 合金の組成の変化による析出物の変化, あるいは熱処理による析出物の挙動に

\* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

\*\* 日立金属工業株式会社安来工場 工博

\*\*\* 日立金属工業株式会社安来工場