

析出するのでなく 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、Timken¹⁾²⁾, LCN-155³⁾, Nimonic^{4)~6)} 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⁷⁾, 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⁸⁾, 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

ついて詳細な研究はあまり見当たらない。

著者らは Ni 基耐熱合金の析出物について、その本質ならびに挙動を明らかにするために、Ni 基耐熱合金の基準成分の試料およびこの試料に Mo あるいは Al を増量した各試料ならびに W, V, Nbなどを単独または複合添加した各試料、さらに基準成分の試料について溶体化処理温度、時効温度および時効時間をいろいろ変えた各熱処理試料の析出物を電解分離法によつて分離定量し、化学分析、X線回折などによつて析出物の化学組成、種類および形態などを明らかにして、析出物におよぼすこれら成分元素および熱処理の影響を究明するとともにさきに報告⁹⁾¹⁰⁾した諸性質との関係についても検討した。

II. 実験方法

(1) 試料

実験に用いた試料は、Ni 基耐熱合金で、その化学成分を Table 1 にしめす。

表において、M-3 が基準成分の耐熱合金で、M-7, A-8 はそれぞれ Mo, Al を増量した試料であり、W-2, W-7, V-2, V-3 および N-1, N-3 はそれぞれ W を 2% および 7%, V を 2% および 3%, Nb を 1% および 3% 単独に添加した試料である。さらに S-1 および S-2 は、W, V および Nb を同時に添加した試料である。

(2) 熱処理

各試料を 10mm φ × 80mm l に仕上げて熱処理した。

(a) 成分の影響を検討する実験試料の熱処理条件

溶体化処理：1,150°C × 1h 水冷、時効：750°C × 20h 空冷

(b) 熱処理の影響を検討する実験試料の熱処理条件

(i) 溶体化処理温度の影響

溶体化処理のみの場合

1,100, 1,150 および 1,200°C × 1h 水冷

時効処理した場合

1,100, 1,150 および 1,200°C × 1h 水冷後
各 750°C × 20h 空冷

(ii) 時効温度の影響

1,150°C × 1h 水冷、溶体化処理後 750, 800, 850,
および 900°C × 20h 空冷

(iii) 時効時間の影響

1,150°C × 1h 水冷、溶体化処理後
750°C × 2, 10, 20, 50 および 100h 空冷
800°C × 2, 10, 20, 50 および 100h 空冷
850°C × 2, 20 および 50h 空冷

(3) 析出物の電解分離法

前述の各熱処理試料を表面研磨し、炭化物電解分離装置¹¹⁾を用いて、つぎの電解条件にて析出物を電解分離した。なお電解によつて得た析出物は真空乾燥の後、化学分析、X線回折および電子顕微鏡観察の試料とした。

電解条件：

電流密度 10~20 mA/cm²

電解液 3% HCl+5% クエン酸溶液

電解時間 40~50h

(4) 析出物の化学分析

電解抽出して真空乾燥した粉末状析出物について、析出物中に存在すると思われる各元素を微量化学分析法によつて定量した。(各元素の分析方法は省略す)

(5) 析出物のX線回折

粉末状析出物のX線回折は、Norelco X線回折装置を使用し、対陰極として Mo (filter Zr) および Cu (filter Ni) を用い、45 KV, 15 mA で、回折X線の角度、強度を直接チャートに記録し、結晶の面間隔を求め、A.S.T.M. X-ray diffraction data card そのほかによつて比較検討して各物質を判定した。

なお実験は、光学顕微鏡にて組織を観察して析出状態を知るとともに各試料の硬度を測定し、さらに抽出した析出物を電子顕微鏡で観察してその形態をしらべた。

Table 1. Chemical composition of specimens (%).

| No. | C | Si | Mn | Ni | Cr | W | Mo | V | Co | Nb | Al | Ti |
|-----|------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|
| M-3 | 0.03 | 1.03 | 1.23 | 37.76 | 17.86 | — | 3.06 | — | 21.38 | — | 0.20 | 2.36 |
| M-7 | 0.03 | 1.02 | 1.12 | 37.86 | 17.95 | — | 6.75 | — | 22.00 | — | 0.20 | 2.28 |
| A-8 | 0.06 | 1.17 | 1.13 | 37.24 | 18.72 | — | 3.16 | — | 20.00 | — | 0.70 | 2.68 |
| W-2 | 0.04 | 1.24 | 1.25 | 37.27 | 18.10 | 1.54 | 3.16 | — | 21.38 | — | 0.22 | 2.35 |
| W-7 | 0.04 | 0.92 | 1.23 | 37.79 | 18.11 | 6.35 | 3.06 | — | 21.75 | — | 0.21 | 2.38 |
| V-2 | 0.05 | 0.98 | 1.14 | 37.47 | 17.96 | — | 3.06 | 1.53 | 21.75 | — | 0.20 | 2.38 |
| V-3 | 0.06 | 1.02 | 1.23 | 37.47 | 17.99 | — | 2.96 | 2.39 | 20.88 | — | 0.23 | 2.43 |
| N-1 | 0.04 | 1.10 | 1.05 | 38.04 | 17.82 | — | 2.92 | — | 20.00 | 1.04 | 0.22 | 2.40 |
| N-3 | 0.05 | 1.00 | 1.08 | 37.44 | 17.93 | — | 2.91 | — | 20.50 | 3.34 | 0.22 | 2.39 |
| S-1 | 0.16 | 1.09 | 1.02 | 37.30 | 18.47 | 2.64 | 3.00 | 0.98 | 21.38 | 1.16 | 0.17 | 2.80 |
| S-2 | 0.15 | 1.21 | 1.19 | 36.50 | 18.17 | 1.52 | 3.20 | 1.12 | 21.88 | 2.15 | 0.17 | 2.80 |

III. 実験結果および考察

(1) 析出物におよぼす成分の影響

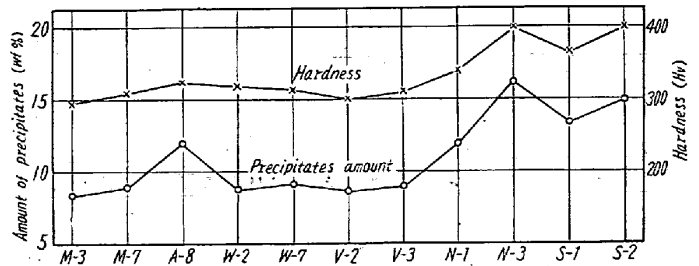
本報の試料は Ni 基に属し、これに Al および Ti を添加して Ni との金属間化合物を析出させ、また W, V および Nb などを添加して炭化物を形成させて両者の複合効果ならびに Ni の一部を Co で置換して炭化物の固溶を高めることなどによつて高温強度を増大するために吹製したもので、これら添加元素が析出物および耐熱性におよぼす影響について検討した。以下に実験結果および結果にもとづく考察をのべる。

Table 2 に、前述の各試料を電解して得た析出物の化学分析結果をしめす。

析出物の化学組成は、Ni が主成分で、W, V, Nb などを添加した試料の析出物中には W および V の一部、Nb では大部分が存在し、これらの元素が炭化物を形成しやすいことから、これらは炭化物として存在することが推察される。なお析出物中には Ti が 10~14% 存在するが、Ti+Al 量を Ni 含有量と比較すれば、Ni₃(Al·Ti) の組成割合に近い比率となつている。この金属間化合物は従来の文献^{5)12)~14)}によつても γ' 相として各種耐熱合金に見出されている。さらに析出物は N 含有量も高く、各種合金元素との窒化物も少量存在すると思われる。

析出物量は、Mo の増量、W, V の添加によりわずかに増加するが、とくに Al の増量および Nb の添加によつて増加がいちじるしい。これは Al の増量によつて Ni との金属間化合物が、また Nb の添加により炭化物の析出がいちじるしいためと考えられる。

Fig. 1 に、各試料の硬度と析出物量との関係をしめし



Specimens (1,150°C×1h W.C.→750°C×20h A.C.)
Fig. 1. Relation between the amount of precipitates from electrolytic isolation and hardness of aging specimens.

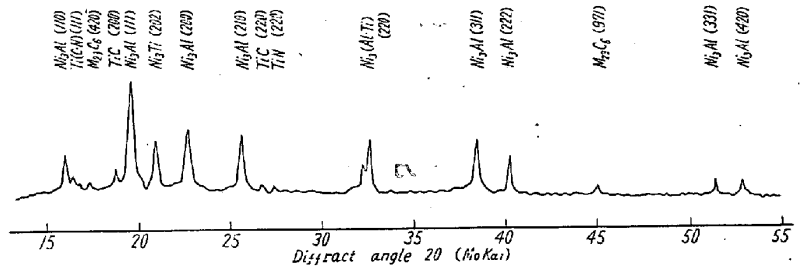


Fig. 2. X-ray scanning data of Norelco diffractometer. Sample: electrolytic isolated precipitation taken from M-3 (1,150°C×1h W.C.→750°C×20h A.C.)

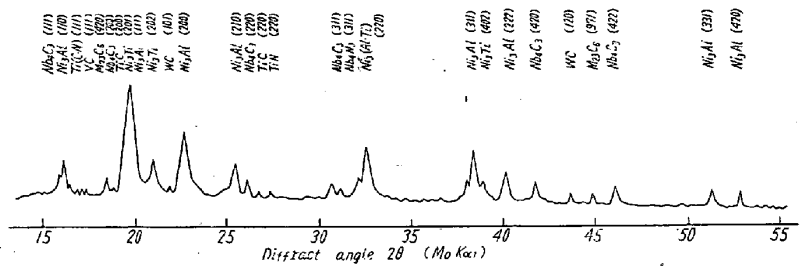


Fig. 3. X-ray scanning data of Norelco diffractometer. Sample: electrolytic isolated precipitation taken from S-2 (1,150°C×1h W.C.→750°C×20h A.C.)

た。図より明らかなごとく、析出物量の多い Al を増量した試料および Nb を添加した試料は、時効硬度も高い。これは析出物の種類にもよるが、前述のごとく、一

Table 2. Chemical composition of electrolytically isolated precipitates.

| No. | Amount of precipitates (wt%) | Chemical composition (%) | | | | | | | | | |
|-----|------------------------------|--------------------------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| | | C | Ni | Cr | W | Mo | V | Co | Nb | Al | Ti |
| M-3 | 8.30 | 2.84 | 49.24 | 3.92 | — | 1.08 | — | 4.90 | — | 0.90 | 12.51 |
| M-7 | 8.96 | 2.32 | 53.92 | 2.13 | — | 2.35 | — | 4.80 | — | 1.01 | 12.92 |
| A-8 | 11.95 | 2.57 | 55.00 | 2.25 | — | 0.99 | — | 5.15 | — | 1.49 | 14.01 |
| W-2 | 8.85 | 2.68 | 45.50 | 3.13 | 0.99 | 1.35 | — | 4.20 | — | 0.98 | 12.90 |
| W-7 | 9.15 | 3.10 | 47.30 | 2.57 | 4.40 | 1.38 | — | 4.40 | — | 0.87 | 13.38 |
| V-2 | 8.75 | 2.73 | 49.32 | 3.21 | — | 1.15 | 0.60 | 4.40 | — | 0.99 | 13.17 |
| V-3 | 8.97 | 2.75 | 49.00 | 2.27 | — | 1.20 | 3.31 | 5.60 | — | 0.92 | 11.56 |
| N-1 | 12.04 | 2.54 | 44.81 | 2.40 | — | 1.08 | — | 4.80 | 4.65 | 0.88 | 11.41 |
| N-3 | 16.33 | 2.47 | 34.75 | 1.54 | — | 2.72 | — | 5.25 | 14.19 | 0.85 | 10.86 |
| S-1 | 13.27 | 2.92 | 40.75 | 1.95 | 1.85 | 1.54 | 0.22 | 6.85 | 7.97 | 1.27 | 11.43 |
| S-2 | 14.93 | 3.03 | 34.50 | 1.29 | 0.52 | 2.50 | 0.25 | 6.60 | 10.59 | 1.28 | 10.30 |

Table 3. X-ray analysis of electrolytically isolated precipitates.

| No. | α -phase (Fe-Cr) | Ni ₃ (Al·Ti) (Al-rich) | G phase | Laves phase | M ₆ C | M ₂₃ C ₆ | WC | Mo ₂ C | V C | Ti(C·N) (C-rich) | Nb ₄ (C·N) ₃ (C-rich) |
|-----|----------------------------|--------------------------------------|------------|----------------|------------------|--------------------------------|--------|-------------------|--------|---------------------|--|
| M-3 | × | ◎ (85) | × | × | × | ○ (5) | × | × | × | ○ (10) | × |
| M-7 | × | ◎ (85) | × | × | × | ○ (5) | × | ○ (Tr) | × | ○ (10) | × |
| A-8 | × | ◎ (85) | × | × | × | ○ (5) | × | × | × | ○ (10) | × |
| W-2 | × | ◎ (85) | × | × | × | ○ (5) | ○ (Tr) | × | × | ○ (10) | × |
| W-7 | × | ◎ (85) | × | × | × | ○ (5) | ○ (Tr) | × | × | ○ (10) | × |
| V-2 | × | ◎ (85) | × | × | × | ○ (5) | × | × | ○ (Tr) | ○ (10) | × |
| V-3 | × | ◎ (84) | × | × | × | ○ (5) | × | × | ○ (1) | ○ (10) | × |
| N-1 | × | ◎ (80) | × | × | × | ○ (5) | × | × | × | ○ (10) | ○ (5) |
| N-3 | × | ◎ (75) | × | × | × | ○ (5) | × | × | × | ○ (10) | ○ (10) |
| S-1 | × | ◎ (75) | × | × | × | ○ (5) | ○ (Tr) | × | ○ (Tr) | ○ (10) | ○ (10) |
| S-2 | × | ◎ (75) | × | × | × | ○ (5) | ○ (Tr) | × | ○ (Tr) | ○ (10) | ○ (10) |

Note : ◎ Present (especially evident), ○ Present, × Absent.

般に基質よりも硬度の高い金属間化合物あるいは炭化物の析出によつて硬度が高くなるものと考えられる。

つぎに、分離した析出物の Norelco X線回折装置による回折線走査結果の一例を Fig. 2 および Fig. 3 にしめし、これらを解析してもとめた析出物のX線分析結果を Table 3 にしめす。

一般に定量は各物質の回折線の最強線の面積(半高×巾)比と絶対強度比によつておこなうのであるが、本報における析出物では、金属間化合物と炭化物および窒化物など形態をことにする物質が多数存在し、これらの間の絶対強度比が不明であるため比較が困難であり、Table 3 にしめた数値は、いずれも絶対強度を便宜上同一として、各物質の最強線の強度比によつて求めた概略の組成比である。

析出物のX線分析結果は、前述の化学分析結果にもとづく推定を裏付けるもので、各試料とも γ' 相と称されている金属間化合物 Ni₃Al~Ni₃(Al·Ti) が主成分でいずれの試料にも、このほか炭化物として M₂₃C₆ (Cr を主成分とする炭化物) および TiC~Ti(C·N) (C rich) が少量析出している。なおW, Vを添加した試料では、WC および VC が若干析出しており、Moを増量した試料では Mo₂C がわずかに析出しているが、これらは少量にすぎず、析出物に対するこれら元素の影響は顕著ではなく、前述のごとく時効硬度、析出物量もわずかに高い程度である。しかしNbを添加した試料では、析出物中に前述の金属間化合物および炭化物とともに相当量の NbC~Nb₄(C·N)₃ (C rich) が析出しており、析出物量を増加し、時効硬度をいちじるしく増大させる。

さらにX線分析にあつて、以上の金属間化合物および炭化物のほかにはほかの金属間化合物、たとえば σ 相、G相、Laves相など、また炭化物として M₆C そのほ

かの化合物について解析したが、いずれも検出できなかった。

なお実験は、前述の化学分析、X線回折および硬度測定のほか、各試料の光学顕微鏡組織、分離した析出物の電子顕微鏡写真を撮影して析出物の析出状態および抽出した析出物の形態を観察したが、その結果いずれも結晶粒界に多く析出し粒界の巾が大きくなり、析出物量の多い試料では基地中にも金属間化合物および炭化物が多く見出され、Nb添加試料ではとくにいちじるしい。抽出した析出物は、粒界に存在していたと思われるものは細長い薄片状で、基地中に点在していたと考えられるものは粒状をなしているが、これらがいかなる物質であるかその判定は電子顕微鏡による観察のみでは困難である。この解明には抽出レプリカ法、制限視野電子回折あるいは電子線微少分析計などを駆使する方法がある。抽出レプリカ法によつて、Nimonic 80の時効試料では、炭化物は主として結晶粒界に樹枝状に成長し、結晶粒内の析出相は主として Ni₃Al が存在しているという報告¹⁰⁾もある。また Fig. 4 に前述の各試料の析出物量と、前報⁹⁾¹⁰⁾に述べた各試料の高温強度との関係をしめす。

図から高温における引張り強さおよびラプチャー強度は析出物量と密接な関係をもつことが推察され、析出物量の多い試料ほど高温強度が増大し、析出物量と時効硬度との関係と同様に Alを増量した試料および Nbを添加した試料は、硬度および高温強度が増大する。これは前述の実験結果から、Alの増量によつて Niとの金属間化合物が析出し、また Nbの添加によつて炭化物が多く析出するためであり、耐熱合金の諸性質におよぼす析出物の影響が大きく、かつ析出物におよぼす成分として金属間化合物および炭化物を形成、析出する Ni, Al, Ti および Nb などの影響が大である。

(2) 析出物におよぼす熱処理の影響

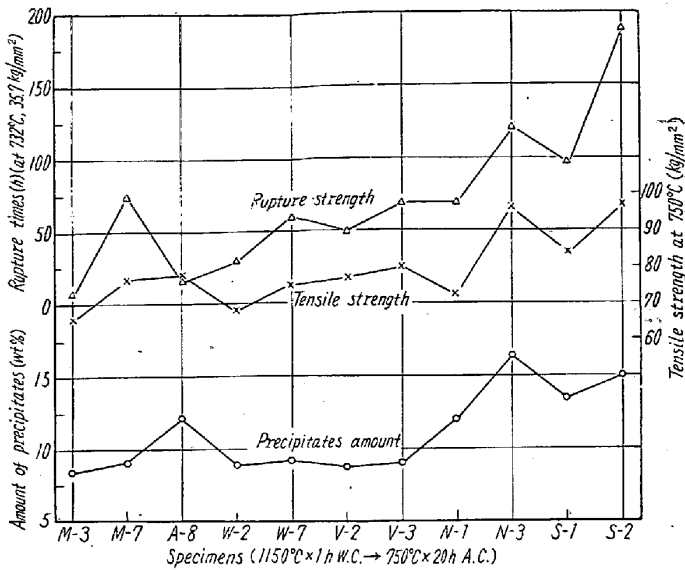


Fig. 4. Relation between the amount of precipitates from electrolytic isolation and the strength at high temperatures.

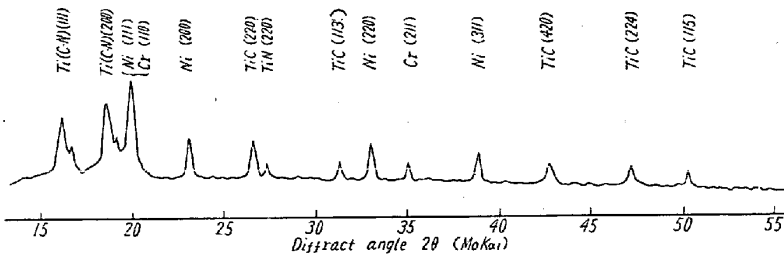


Fig. 5. X-ray scanning data of Norelco diffractometer. Sample: electrolytic isolated precipitation taken from No. 296 (1, 150°C × 1 h W.C.)

基準成分の Ni 基耐熱合金についていろいろ熱処理条件を変えて析出物の挙動を究明し、あわせて諸性質との関係についても検討した。

Table 4 に基準成分の試料 (M-3) を用い、溶体化処理温度、時効温度および時効時間をいろいろ変えた各試料から電解分離して得た析出物の化学分析結果をしめす。また、これら各試料の析出物を X 線回折したさいの回折線走査結果の一例を Fig. 5 にしめし、X 線分析結果を Table 5 にしめした。

以上の化学分析、X 線回折の結果から

(a) 溶体化処理によつて、析出物はほとんど基質に固溶し、約 0.5% が残存しているにすぎない、この残存析出物は、同一試料を時効した場合の析出物が γ' 相、 $M_{23}C_6$ および $Ti(C,N)$ であつた (Fig. 2 参照) のに対し、 $TiC \sim Ti(C,N)$ のみである。(Fig. 5) なお Fig. 5 において Ni, Cr の回折線が見受けられるが、これは化学組成にもみられるごとく電解のさい混入した基質の一部であると考えられ、X 線分析より $Ti(C,N)$ は約

30% であるから、実際の析出物量は約 1/3 となる。

(b) 1,100~1,200°C で溶体化処理後 750°C で時効した場合、(溶体化処理温度の影響)析出物量は試料の 8.15~8.58% が存在し、溶体化処理温度が高くなるほど析出物は若干固溶して減少するが大差ない。化学組成は Ni が主成分で、時効によつて析出する物質はいずれも γ' 相が主体をなし、少量の $M_{23}C_6$, $Ti(C,N)$ が存在している。

(c) 1,150°C × 1 h 溶体化処理後、750~900°C で時効した場合、(時効温度の影響)析出物量は時効温度に左右され、800°C までは温度の上昇とともに析出量が増加するが、850°C 以上では急激に減少する。これは主として γ' 相の析出あるいは固溶に原因し、 $Ti(C,N)$ は熱処理によつて変化しないといわれている¹⁵⁾¹⁶⁾。

(d) 同一時効温度で時効時間をいろいろ変えた場合、(時効時間の影響)時効温度 750°C および 800°C では 2 h 保持した場合は析出量が若干低い、750°C における 10~50 h および 800°C における 10~20 h 保持の場合は析出量に変化がなく、化学組成、析出物の組成比も変化がない。しかし、X 線分析の結果から、750°C における 2 h および 100 h の場合ならびに 800°C における 2 h および 50 h 以上では γ' 相の組成比が若干低い。これは短時間の場合、 γ' 相の析出が不十分で、長時間の場合の析出量減少は、 γ' 相が長時間の高温加熱によつて逆に一部が基質に固溶するものと推察され、このために $Ti(C,N)$ の組成比が若干増加していると思われる。さらに時効温度が高くなり、850°C の場合は、とくに最初から析出量が少なく γ' 相の組成比が低く、かつ 50 h 保持で上記の傾向がみられる。

(e) 顕微鏡組織によれば、溶体化処理のままでは析出物が認められず、時効処理によつて、前述のごとく、主として粒界に上記金属間化合物および炭化物が析出して粒界の中が広がっている。しかし 900°C で時効した試料では析出物量が極めて少なく、基質中および結晶粒界にそつてわずかに点在している程度である。また電子顕微鏡によつて析出物を観察したが、その結果析出物には粒状のものあるいは樹枝状のものが見受けられ、前者は基質内に点存する析出物と思われ、後者は結晶粒界に析出したものと考えられる。しかしその組成、種類などについては前述のごとく電子回折、電子線微量分析計などによらなければならない。

Table 4. Chemical composition of electrolytically isolated precipitates. (Specimen M-3)

| No. | Heat treatment | Amount of precipitates (wt%) | Chemical composition (%) | | | | | | |
|-----|--|------------------------------|--------------------------|-------|------|------|------|------|-------|
| | | | C | Ni | Cr | Mo | Co | Al | Ti |
| 301 | 1, 100°C × 1 h W.C. | 0.59 | 5.33 | — | — | — | — | — | — |
| 296 | 1, 150°C × 1 h " | 0.50 | 5.95 | 39.78 | 5.32 | Tr | 4.73 | Tr | 24.50 |
| 306 | 1, 200°C × 1 h " | 0.37 | 5.45 | — | — | — | — | — | — |
| 246 | 1, 100°C × 1 h W.C., 750°C × 20 h A.C. | 8.58 | 2.92 | 47.76 | 4.01 | 1.00 | 4.95 | 0.97 | 12.83 |
| 248 | 1, 150°C × 1 h W.C. " | 8.30 | 2.84 | 49.24 | 3.92 | 1.08 | 4.90 | 0.90 | 12.51 |
| 250 | 1, 200°C × 1 h W.C. " | 8.15 | 2.58 | 48.08 | 3.88 | 0.99 | 5.01 | 0.91 | 12.53 |
| 248 | 1, 150°C × 1 h W.C., 750°C × 20 h A.C. | 8.30 | 2.84 | 49.24 | 3.92 | 1.08 | 4.90 | 0.90 | 12.51 |
| 252 | " 800°C × " | 8.62 | 2.87 | 52.15 | 3.96 | 1.10 | 4.72 | 0.95 | 12.24 |
| 254 | " 850°C × " | 4.33 | 3.61 | 48.44 | 4.37 | 0.91 | 4.51 | 0.74 | 14.80 |
| 256 | " 900°C × " | 2.08 | 5.17 | 43.28 | 4.06 | 0.94 | 4.17 | 0.58 | 20.33 |
| 270 | 1, 150°C × 1 h W.C., 750°C × 2 h A.C. | 7.20 | 3.37 | 47.66 | 4.12 | 1.05 | 5.14 | 0.84 | 15.42 |
| 272 | " " × 10 h A.C. | 8.44 | 2.79 | 50.42 | 3.75 | 1.06 | 4.83 | 0.98 | 12.30 |
| 248 | " " × 20 h A.C. | 8.30 | 2.84 | 49.24 | 3.92 | 1.08 | 4.90 | 0.90 | 12.51 |
| 274 | " " × 50 h A.C. | 8.28 | 2.86 | 49.36 | 3.93 | 1.10 | 4.91 | 0.89 | 12.55 |
| 276 | " " × 100 h A.C. | 8.15 | 2.99 | 49.65 | 4.09 | 1.20 | 4.98 | 0.87 | 12.84 |
| 278 | 1, 150°C × 1 h W.C., 800°C × 2 h A.C. | 7.75 | 3.29 | 49.01 | 3.90 | 1.12 | 4.25 | 0.91 | 14.11 |
| 280 | " " × 10 h A.C. | 8.89 | 2.78 | 52.56 | 3.74 | 1.02 | 4.08 | 1.02 | 12.07 |
| 252 | " " × 20 h A.C. | 8.62 | 2.87 | 52.15 | 3.96 | 1.10 | 4.72 | 0.95 | 12.24 |
| 282 | " " × 50 h A.C. | 8.57 | 2.90 | 52.23 | 4.08 | 1.21 | 4.65 | 0.96 | 12.10 |
| 284 | " " × 100 h A.C. | 8.60 | 2.88 | 51.27 | 4.07 | 1.20 | 4.73 | 0.85 | 12.47 |
| 286 | 1, 150°C × 1 h W.C., 850°C × 2 h A.C. | 4.91 | 3.48 | 45.72 | 4.05 | 0.90 | 4.08 | 0.75 | 14.05 |
| 254 | " " × 20 h A.C. | 4.33 | 3.61 | 48.44 | 4.37 | 0.91 | 4.51 | 0.74 | 14.80 |
| 290 | " " × 50 h A.C. | 3.98 | 3.93 | 42.70 | 4.25 | 0.99 | 4.41 | 0.81 | 14.60 |

Table 5. X-ray analysis of electrolytically isolated precipitates. (Specimen M-3)

| No. | Heat treatment | σ phase (Fe-Cr) | Ni ₃ (Al-Ti) (Al rich) | M ₆ C | M ₂₃ C ₆ | Ti(C,N) (C rich) |
|-----|--|------------------------|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| 301 | 1, 100°C × 1 h W.C. | × | × | × | × | ○ (30) |
| 296 | 1, 150°C × 1 h W.C. | × | × | × | × | ○ (30) |
| 306 | 1, 200°C × 1 h W.C. | × | × | × | × | ○ (30) |
| 246 | 1, 100°C × 1 h W.C., 750°C × 20 h A.C. | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 248 | 1, 150°C × 1 h W.C., " | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 250 | 1, 200°C × 1 h W.C., " | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 248 | 1, 150°C × 1 h W.C., 750°C × 20 h A.C. | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 252 | " 800°C × " | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 254 | " 850°C × " | × | ◎ (80) | × | ○ (5) | ○ (15) |
| 256 | " 900°C × " | × | ◎ (77) | × | ○ (3) | ○ (20) |
| 270 | 1, 150°C × 1 h W.C., 750°C × 2 h A.C. | × | ◎ (80) | × | ○ (5) | ○ (15) |
| 272 | " " × 10 h A.C. | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 248 | " " × 20 h A.C. | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 274 | " " × 50 h A.C. | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 276 | " " × 100 h A.C. | × | ◎ (80) | × | ○ (5) | ○ (15) |
| 278 | 1, 150°C × 1 h W.C., 800°C × 2 h A.C. | × | ◎ (80) | × | ○ (5) | ○ (15) |
| 280 | " " × 10 h A.C. | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 252 | " " × 20 h A.C. | × | ◎ (85) | × | ○ (5) | ○ (10) |
| 282 | " " × 50 h A.C. | × | ◎ (80) | × | ○ (5) | ○ (15) |
| 284 | " " × 100 h A.C. | × | ◎ (75) | × | ○ (5) | ○ (20) |
| 286 | 1, 150°C × 1 h W.C., 850°C × 2 h A.C. | × | ◎ (80) | × | ○ (5) | ○ (15) |
| 254 | " " × 20 h A.C. | × | ◎ (80) | × | ○ (5) | ○ (15) |
| 290 | " " × 50 h A.C. | × | ◎ (75) | × | ○ (5) | ○ (20) |

Note : ◎ Present (especially evident), ○ Present, × Absent.

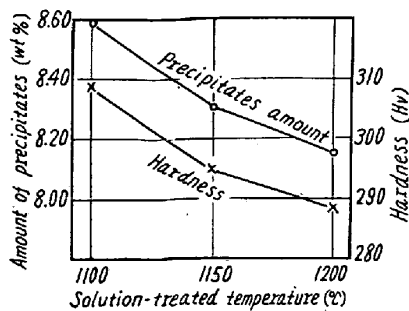


Fig. 6. Relation between solution-treated temperature versus amount of precipitates and hardness of specimens. (aging : 750°C×20 h A.C.)

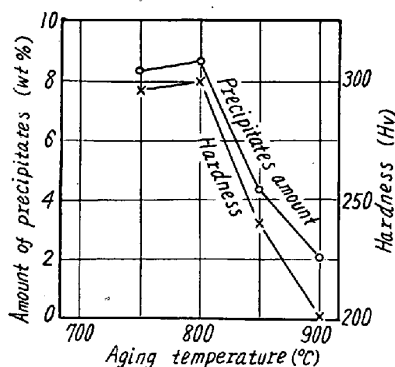


Fig. 7. Relation between aging temperature versus amount of precipitates and hardness of specimens. (1, 150°C×1 h W.C., aging time: 20h)

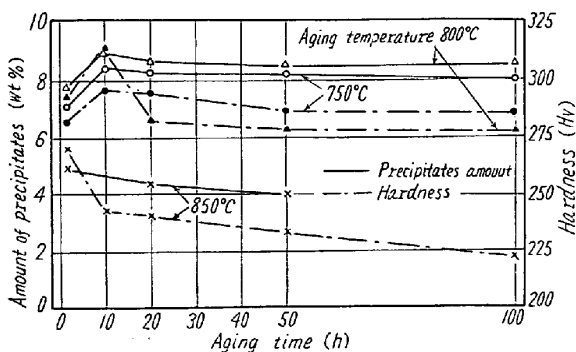


Fig. 8. Relation between aging times at each temperature versus amount of precipitates and hardness of specimens. (1, 150°C×1 h W.C.)

(f) つぎに前述の各熱処理を行つた場合の析出物量と試料の硬度との関係を Fig. 6, Fig. 7 および Fig. 8 にしめす。

これらの結果から、析出物量は硬度に比例し、基質よりも硬度の高い金属間化合物および炭化物の析出によつて硬度が増大することが推定され、前述の結果から、熱処理のさいの析出物量は主として金属間化合物の析出の

多少に左右されるから、金属間化合物の析出量は試料の硬度に大きな影響をおよぼすものと考えられる。なお前報¹⁾において述べた機械的性質と析出物量との関係を Fig. 9 にしめす。

IV. 結 言

以上 Ni 基耐熱合金について、析出物におよぼす成分元素の影響ならびに各種熱処理の影響について究明し、諸性質との関係を検討したが、その結果を要約すれば。

(1) 析出物におよぼす成分の影響

a) 基準成分の Ni 基耐熱合金およびこれに Al, Mo を増量した各時効試料ならびに W, V, Nb など単独または複合添加した各時効試料の主析出物はいずれも金属間化合物 $Ni_3(Al \cdot Ti)$ であり、このほか $M_{23}C_6$ および $Ti(C \cdot N)$ が少量存在する。また W, Vなどを添加した各試料ではそれぞれ WC, VC がわずかに析出しており、とくに Nb を添加した試料では $Nb_4(C \cdot N)_3$ が多く析出している。

b) W および V の添加は析出物に大きな影響をおよぼさないが、Al および Nb の影響は大きく、Al を増量した試料、Nb を添加した試料では析出物量の増加がいちじるしい。これは前者が Ni, Ti との金属間化合物を形成し、後者が炭化物を多く析出するためであり、これらの試料では時効硬度、高温強度がいちじるしく増大する。

(2) 析出物におよぼす熱処理の影響

a) 溶体化処理によつて残存する析出物は、 $Ti(C \cdot N)$ のみで、時効処理によつて析出する物質は $Ni_3(Al \cdot Ti)$ が主体で、 $M_{23}C_6$, $Ti(C \cdot N)$ が少量共存する。 $Ni_3(Al \cdot Ti)$ は熱処理によつて固溶または析出しやすく、試料の硬度と密接な関係がある。

b) 析出物量は、溶体化処理温度には影響なく、時効温度に左右され、時効温度 800°C までは温度の上昇と

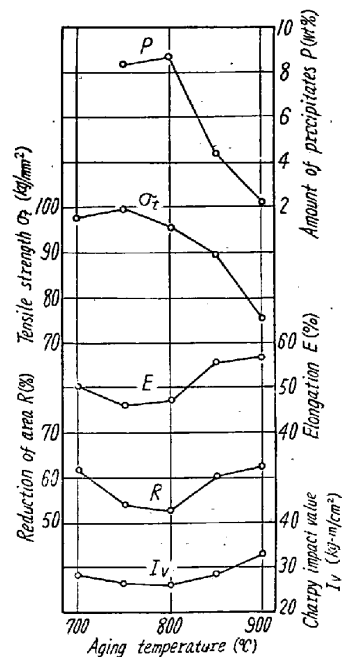


Fig. 9. Relation between aging temperature versus amount of precipitates and mechanical properties. (1, 150°C×1 h W.C.)

ともに析出物量が増加するが、850°C 以上では急激に減少する。これは主として金属間化合物の析出または固溶に原因するものである。なお時効時間が 2h では析出不十分であり、かつ 50h 以上では γ' 相が一部固溶して析出量が減少する。この傾向は時効温度が高いほど顕著である。

終りに本実験に御援助いただいた日立製作所、中央研究所ならびに日立金属工業株式会社の関係各位に深甚の謝意を表する。
(昭和36年5月寄稿)

文 献

- 1) 今井, 田野崎, 鉄と鋼, 42 (1956), 1132
- 2) 浅野: 鉄と鋼, 43 (1957), 1318
- 3) 今井, 増本: 鉄と鋼, 44 (1958), 452, 454, 1154
- 4) 武田, 湯川: 日本金属学会講演概要集, 第43回 (1958), 48
- 5) 武田, 湯川, 森本: 日本金属学会講演概要集第44回 (1959), 56, 第45回 (1959), 57

- 6) 武田, 湯川: 日本金属学会講演概要集, 第46回 (1960), 67
- 7) J. H. WESTBROOK: J. Metals, 9 (1957), 898
- 8) 藤田: 鉄と鋼, 47 (1961), 53
- 9) 小柴, 九重: 鉄と鋼, 46 (1960), 487
- 10) 小柴, 九重, 木村: 鉄と鋼, 46 (1960), 1421
- 11) 佐藤, 金子, 西沢: 日本金属学会誌, 19 (1955), 336, 385
- 12) R. F. WILDE, N. J. GRANT: Metals, 9(1957) 865
- 13) J. R. MIHALISIN: Trans. A.I.M.E. 212 (1958), 349
- 14) W. BETTERIDGE, A.W. FRANKLIN: J. Inst. Metals, 85 (1956), 473
- 15) W. C. HAGEL, H. J. BEATTIE: Trans. A.I. M. E., 215 (1959), 967
- 16) M. KAUFMAN, A. E. PALTY: Trans. A.I.M.E. 218 (1960), 107