

て御援助賜りました金属材料技術研究所第1部耐熱合金研究室長依田連平博士ならびに同研究室の吉田平太郎氏に厚く御礼申し上げます。 (昭和36年12月寄稿)

文 献

1) 岡本, 田中, 伊藤: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1405

- 2) W. TOFAUTE, H. SCHOTTKY: Stahl u. Eisen, 14 (1940), p. 71
 3) H. H. UHLIG: Trans. Amer. Electrochem. Soc., 87 (1945), p. 193
 4) 田中(小高): 日本金属学会誌, 18(1954), p. 396
 5) 木島, 原: 日本金属学会講演概要(昭和32年春) p. 55

Zr 添加 18-12 ステンレス鋼におよぼす熱処理の影響*

(Zr 添加 18-12 ステンレス鋼の研究—I)

盛 利貞**・時実正治***・安達 豊****

Effect of Heat-Treatment on 18-12 Stainless Steel Containing Zirconium.

(Study of 18-12 stainless steel containing zirconium—I)

Toshisada MORI, Masaharu TOKIZANE and Yutaka ADACHI

Synopsis:

Thirteen kinds of austenitic 18-12 stainless steels containing zirconium up to 2.81% were melted in vacuum. The behaviors of carbide, nitride and some other phases in the forged specimens of these steels during heat treatments were studied by examining the austenite grain size, hardness and microscopic structures.

At the same time, these phases were extracted from these specimens electrolytically and identified by the X-ray analyses or electron-diffraction method. Results obtained are as follows;

(1) Austenite grain size of 18-12 stainless steel is refined by the addition of a small amount of zirconium such as 0.02%.

(2) The microstructures of each ingot containing zirconium shows the precipitation of ZrC and the quantity of ZrC is increased as the content of zirconium is increased. An intermetallic compound Fe_2Zr is found in the steels containing zirconium higher than 1.15%. In addition to these phases, some zirconium nitrides of cubic structure are found in each steel.

(3) In the specimens solution-treated at 1100°C for 3 h, $M_{23}C_6$ dissolves into the matrix, but, even in steels containing a small amount of zirconium, a part of ZrC remains as the undissolved carbide.

Though the solution treatment at higher temperature such as 1300°C causes the austenite grain growth and decreases hardness, it is impossible to dissolve ZrC completely.

(4) Burning structures are found on the austenite grain boundaries and the intermetallic compound Fe_2Zr is dissolved by the solution treatment at 1300°C for 3 h.

(5) The precipitation of $M_{23}C_6$ is observed in the specimens containing a small amount of zirconium by annealing at 600°C for 100 h, but the quantity of this precipitant is decreased as the content of zirconium is increased, and this carbide is not observed microscopically in the specimen containing 0.87% zirconium.

(6) The precipitation of $M_{23}C_6$ is accelerated by annealing at 900°C and the carbide is already observed at this annealing temperature within 5 h.

(7) $M_{23}C_6$ cannot be observed in the specimens annealed at 1000°C while ZrC seems to be precipitated at this temperature within 100 h.

(8) This carbides $M_{23}C_6$ is identified to be $(Fe-Cr)_{23}C_6$ from the results of electron-diffraction pattern.

* 昭和35年10月本会講演大会にて発表 ** 京都大学工学部, 工博 *** 京都大学工学部
 **** 防衛庁技術研究本部

Table 1. Chemical composition of ingots. (%)

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Zr	ΣO	ΣN
1	0.096	0.67	1.96	0.008	0.012	0.01	12.04	17.62	0	0.0057	0.0056
A	0.067	0.60	1.76	0.011	0.010	0.02	11.96	17.08	0.02	0.0032	0.0058
2	0.077	0.59	1.79	0.010	0.013	0.02	11.99	16.95	0.02	0.0056	0.0062
3	0.089	0.66	1.69	0.011	0.014	0.02	12.04	17.00	0.04	0.0028	0.0049
B	0.076	0.63	1.76	0.010	0.014	0.01	12.09	17.05	0.21	0.0053	0.0039
4	0.114	0.63	1.74	0.010	0.012	0.02	12.03	17.05	0.20	0.0026	0.0049
5	0.100	0.71	1.85	—	0.013	0.02	12.02	17.57	0.56	—	—
6	0.091	0.68	1.84	0.009	0.009	0.01	12.17	16.64	0.87	0.0049	0.0030
7	0.092	0.71	1.84	—	0.012	0.01	12.09	17.70	1.15	—	—
8	0.053	0.74	1.88	—	0.016	0.03	11.82	18.16	1.73	—	—
9	0.076	0.70	1.80	—	0.011	0.01	12.17	17.84	2.39	—	—
10	0.099	0.70	1.81	—	0.012	0.02	11.89	17.82	2.75	0.0023	0.0039
C	0.070	0.70	1.74	0.011	0.012	0.02	12.14	17.72	2.81	0.0038	0.0039

I. 結 言

鋼の諸性質におよぼす Zr の影響に関する研究は GILLETT, MACK¹⁾²⁾ならびにその後 2, 3 の研究者^{3)~5)}により行なわれ, Zr 添加が鋼の機械的性質その他を改善することが知られている。しかしながら Ni-Cr ステンレス鋼についてこのような点を検討した報告はほとんど見られない。

Zr は Ti や Nb と同様に鋼において脱酸元素であると同時に炭化物生成元素であり, オーステナイト系ステンレス鋼に添加した場合に炭化物安定化の機能が考えられる。18-8 ステンレス鋼における粒間腐食性, 溶接性, 高温強度などを改善する目的で, Ti または Nb を添加した鋼 (AISI 321 ならびに 347) については従来多くの研究が行なわれている。本研究はこれらの鋼とほぼ同じ組成をもとにし, Ti や Nb の代わりに Zr を添加したオーステナイト系ステンレス鋼を真空溶解鑄造法により溶製し, この種の鋼の高温における機械的性質について研究することを目的とし, 本報においてはまず鍛造材について各種の熱処理を行ない, それらの過程における炭化物, 窒化物その他の諸相の変化について検討した。

II. 供 試 材

純鉄, 電解 Ni, 低炭素フェロクローム, 電解 Mn, 金属 Si 金属 Zr を用いて高周波誘導加熱式 5kg 真空溶解鑄造装置により Table 1 に示すごとき種々の Zr 量を含む試料 5kg 鋼塊 (65mm φ × 160mm) を溶製した。試料 No.1 は比較材として同じ方法で溶製した AISI 304 鋼である。

III. 実 験 方 法

鋼塊は押湯部分を切断した後 20mm φ に鍛造したが,

このうち試料 No.1, 5, 7, 8, 9 は鋼塊上部を切断し鑄造組織の検討に供した。鍛造試料は中心線を通って鍛造方向に 2 分し, 1100°C × 3h ならびに 1300°C × 1h 溶体化処理を行ない, 1100°C × 3h 溶体化処理を行なつた試料については, 600°C × 100h および 1000h, 1000°C × 100h の焼鈍を行ない, それらの試片について結晶粒度, ロックウエル硬度, 顕微鏡組織を観察しさらに一部の試片についてはカーボン抽出しプリカ法による電子線回折を行ない, 析出物諸相の確認を行なつた。結晶粒度の測定は一定長の線分 (100mm) が切る結晶粒の個数 (倍率 100 あるいは 250 による) を 1 視野について縦横 1 本ずつ 25 視野計 50 本について算え, これを平均して粒度番号に換算する方法⁶⁾をもちいた。

試料 A, B, C についてはさらに 12mm φ に鍛造後同様の溶体化処理を行なつたのち, 1100°C × 3h 溶体化処理を行なつた試料については Table 2 に示すごとき焼鈍を行ない, これらの試片を 10mm φ × 長さ 50mm に旋削し, 堅型電解槽⁷⁾を用いて 10% 塩酸アルコール溶液, 電流密度 20~25mA/cm² で約 70h 電解分離を行ない, 電解分離残渣について X 線回折を行なつた。

Table 2. Heat-treatment of specimens.

Annealing temp. °C	Annealing periods (h)	Note
600	5, 20, 100, 500, 1000	Air-cooled
900	5, 20, 100,	//
1000	5, 20, 100,	//

IV. 実験結果および考察

1. 鋼塊の組織

鋼塊のマクロ組織は Photo.1 にみられるごとく, Zr 添加にともないオーステナイト一次晶がやや微細化して

いる。Photo. 2 の顕微鏡組織においては Zr 含有量の増加とともに粒界に Zr 炭化物の析出が多くなっているのがわかる。高 Zr の試料 No. 7, 8, 9 においてはさらに粒界に Fe_2Zr と考えられる多量の金属間化合物が認められ ZrC は主として金属間化合物相内に見出される。これらの諸相の他に Zr を含む試料ではいずれも少量の ZrN が主として粒内に認められた註。

なおフェライトは高 Zr の試料にいたるまで生成しない。また Zr の酸化物は顕微鏡的には認められなかった。

2. オーステナイト結晶粒度

Fig. 1 に示すごとく Zr を含まない試料では鍛造状態で平均粒度番号 6 を示しているが、Zr 0.02% ですでに結晶粒の微細化が明瞭にあらわれ粒度番号 8 を示す。さらに Zr 含有量が増加するにともない多少の微細化が進むがあまり変化はない。1100°C × 3h 溶体化処理により各試料はいずれも鍛造状態に比し粒度番号で 2 程度粗大化しているが、その後に行なつた 600°C × 1000h の焼鈍により結晶粒度はほとんど変化していない。焼鈍時間 1000h では結晶粒度はやや微細化を示しているが、これは焼鈍過程における粒界への炭化物析出の進行により溶

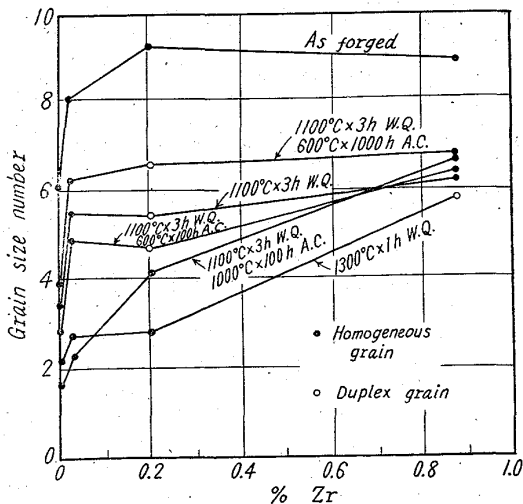


Fig. 1. Relation between zirconium content and grain size after various heat treatments.

註) 顕微鏡下では炭化物は灰白色不定型であるが窒化物は橙色角型を示し区別されるが写真では明らかでない。

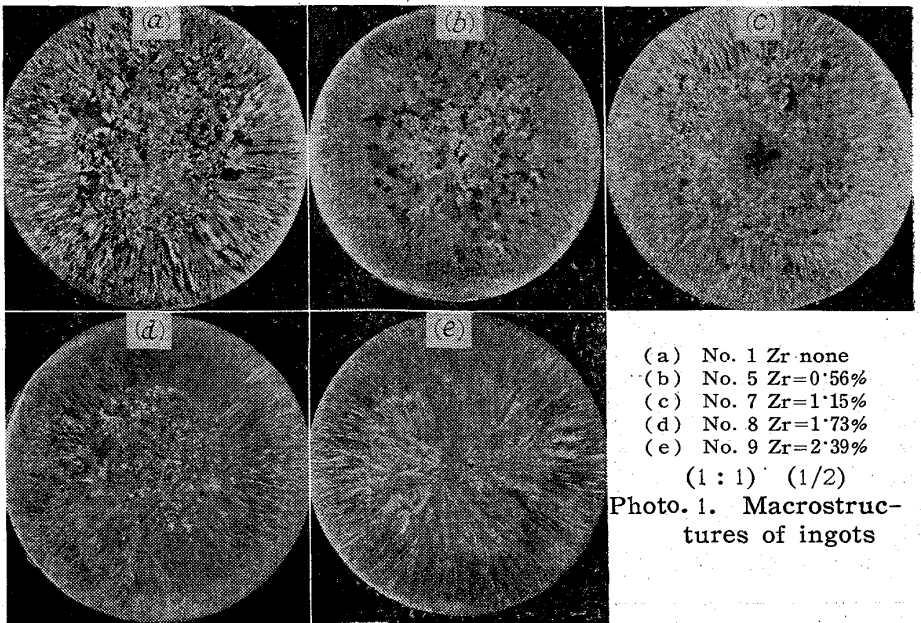
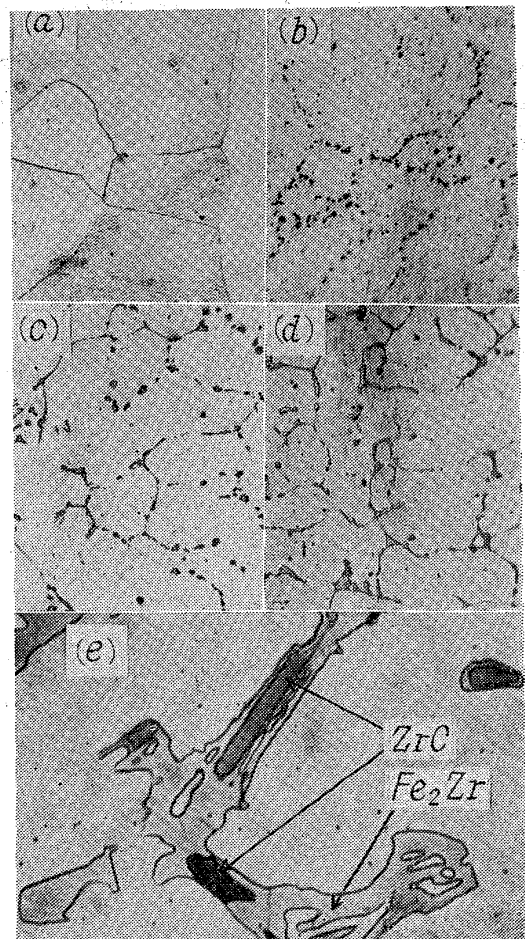


Photo. 1. Macrostructures of ingots



(a) Sample No. 1 Zr none, etched by kingwater+glycerine, ×100
 (b) Sample No. 5 Zr=0.56%, unetched, ×100
 (c) Sample No. 7 Zr=1.15%, unetched, ×100
 (d) Sample No. 8 Zr=1.73%, unetched, ×100
 (e) Sample No. 9 Zr=2.39%, etched by kingwater+glycerine, ×1000 (2/3)

Photo. 2. Microstructures of as-cast specimens.

体化処理状態ならびに 100 h 焼鈍の場合に見落した粒界が計算されたために多少細かい結果が出たのではないかと考えられる。なお Zr 0.2% の試料においては結晶粒の頻度曲線は 2 峯分布を示し、偏在型の混粒となっていた。

1000°C × 100 h 焼鈍の場合 Zr を含まない試料および微量 Zr の試料では溶体化処理状態よりいちぢるしく粗大になっているが、Zr 含有量が多くなると溶体化処理状態と変らなくなる。

1300°C × 1h 溶体化処理を行なった場合には Zr 0.87%

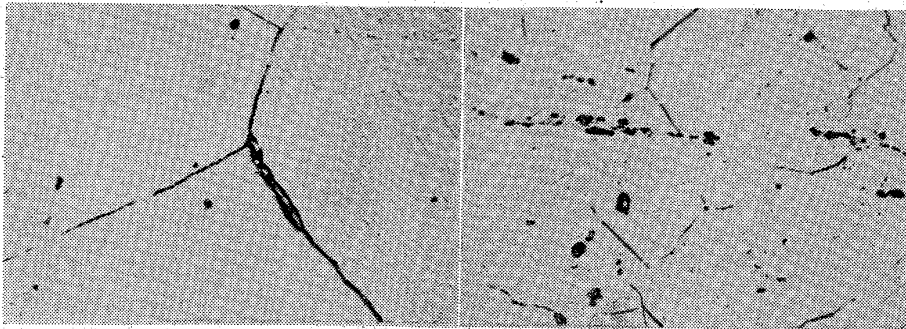
の試料をのぞき、いずれの試料においても 1100°C × 3 h 溶体化処理の場合よりもかなり粗大化を示し、微量 Zr 添加による結晶粒の微細化はほとんど認められなくなっている。

高 Zr の試料 No. 10 においては熱処理のいかんを問わず、いずれも結晶粒度はきわめて細かく粒度番号 8 以上であるが、多量の Fe₂Zr 相が混在しているために切断法によるオーステナイト結晶粒度の測定は不可能であつた。

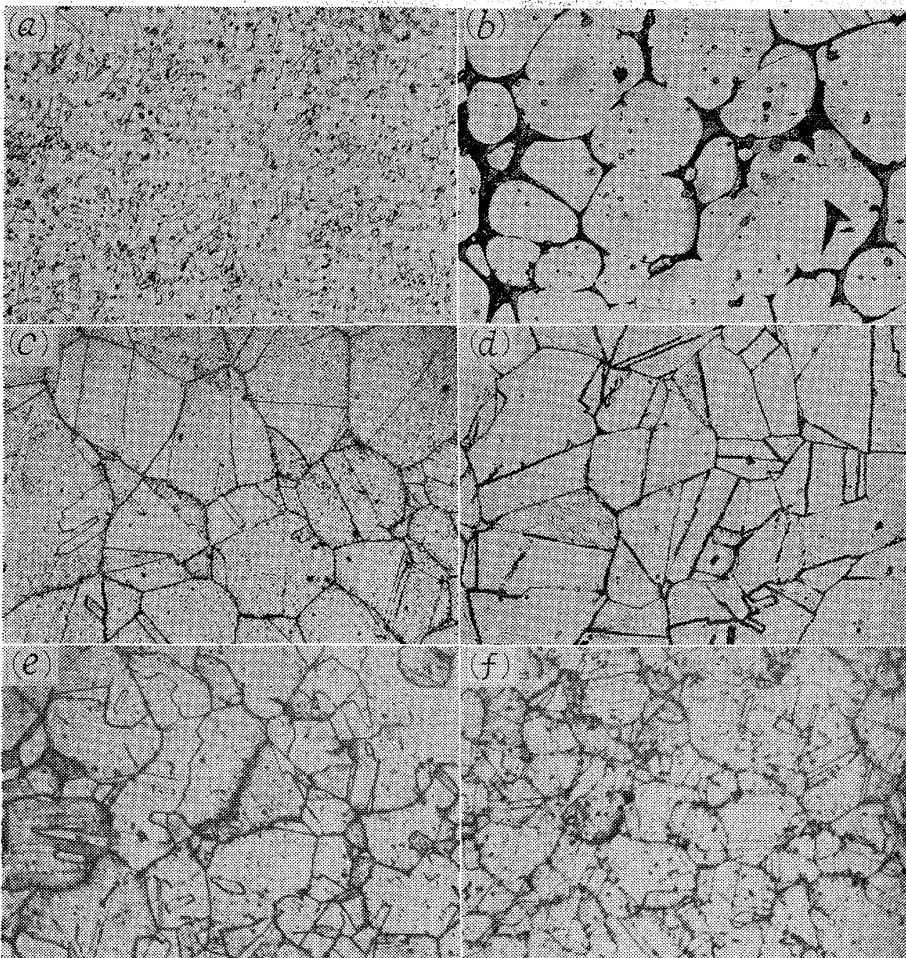
3. 顕微鏡組織

Zr を含まない試料では鍛造状態で Photo. 3(a) に示すごとく粒界に Cr 炭化物が網目状に析出しているが、Zr を含む試料ではこれらの網目状炭化物は少なくなり、粒界粒内に ZrC と考えられる微細な析出物があらわれる。C 含有量の比較的高い試料 No. 4 においては炭化物の析出が顕著であり、Photo. 3(b) に示すごとく粒界粒内の微細な析出物の他に鍛造温度範囲で溶解しなかつた大型の Zr 炭化物が鍛造方向に砕かれて随所に散在しているのが認められた。さらに Zr 含有量が増加すると (Zr > 1.15%) これらの大型炭化物は増加し同時に Fe₂Zr 相があらわれる。

1100°C × 3 h 溶体化処理により粒界の網目状炭化物は全く消失し、粒界粒内の微細な析出物もほとんど溶解するようであるが、前述の大型炭化物は残留するようである。これらは溶体化処理温度を 1300°C にしてもほとんど変化しない。高 Zr の試料 No. 9, 10,



(a) Steel No. 1 (Zr=none) × 750 (b) Steel No. 4 (Zr=0.20%) × 750
Photo. 3. Microstructures of forged specimens. (2/3)



(a) Solution-treated at 1100°C for 3 h (Zr=2.75%) × 200
(b) Solution-treated at 1300°C for 3 h (Zr=2.75%) × 200
(c) Annealed at 600°C for 500 h after solution treatment at 1100°C (Zr=0.02%) × 200
(d) Annealed at 600°C for 1000 h after solution treatment at 1100°C (Zr=0.02%) × 200
(e) Annealed at 600°C for 500 h after solution treatment at 1100°C (Zr=0.20%) × 200
(f) Annealed at 600°C for 1000 h after solution treatment at 1100°C (Zr=0.20%) × 200
(2/3)

Photo. 4. Microstructures of heat-treated specimens.

Cでは、 $1100^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 溶体化処理によつてほとんど変化せず Photo. 4 (a) に示すごとく大型炭化物と多量の Fe_2Zr が認められるが $1300^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 溶体化処理を行なうと Photo. 4 (b) に示すごとくオーステナイト粒界がパーニングをおこし金属間化合物相は全く溶解し粒界粒内に Zr 炭化物ならびに少量の窒化物のみが認められた。

$1100^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 溶体化処理後 $600^{\circ}\text{C} \times 100\text{h}$, 500h ならびに 1000h 焼鈍の場合には Zr 含有量の少ない試料はいずれも Zr を含まない試料と同様に粒界に優先して多くの Cr 炭化物を析出するが (Photo. 4 (c), (d), (e), (f)), Zr 0.87% 以上の試料ではこれらの析出物は全く認められず, ZrC あるいは Fe_2Zr と考えられる介在物のみが認められた (Photo. 5 (a)). なお Zr 0.87% の試料では $600^{\circ}\text{C} \times 1000\text{h}$ 焼鈍の場合に Photo. 5 (b) 示す (矢印) ごとく粒界に異なつた析出物が認められた。この析出物については後述する。

焼鈍温度が 1000°C の場合は Cr 炭化物は全く析出しない。なお Zr 窒化物は溶体化処理ならびにその後の焼鈍過程において、ほとんど変化しないようである。

4. 硬度

Fig. 2 に示すごとく $1100^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 溶体化処理で鍛造状態に比しいずれもいちじるしく軟化し、溶体化処理温度が 1300°C になると硬度はさらに低下する。これは炭化物その他の溶体化の進行にもよるが、主として結晶粒の生長に関連するものと考えられる。

鍛造状態では Zr 含有量が増加するにしたがい硬度は高くなるが、硬度の増加は Zr 含有量の小なる範囲でいちじるしい。 $1100^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ および $1300^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 溶体化処理でもほぼ同様な傾向を示すようである。

600°C 焼鈍における焼鈍時間にもなう硬化の程度を Fig. 3 に示した。この温度における焼鈍では焼鈍時間 100h までに Zr を含まない鋼は M_{23}C_6 の析出によつてほとんど硬化が進行し、その後 1000h まであまり変

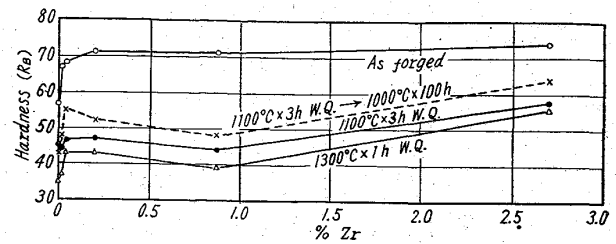


Fig. 2. Relation between zirconium content and hardness after various heat treatments.

化しないが、Zr を含む試料では 100h までの硬化よりはその後 1000h までの硬化の方が顕著であり、Zr 含有量の増加にもなつて硬化の程度は大になる。とくに試料 No. 6 ($0.87\% \text{Zr}$) は 1000h における硬化がいちじるしく、金属間化合物相 (Fe_2Zr あるいは σ 相) の析出によるものではないかと考えられる。なお試料 No. 10 は 100h まででは変化しないが、その後 1000h までに硬化を示している。

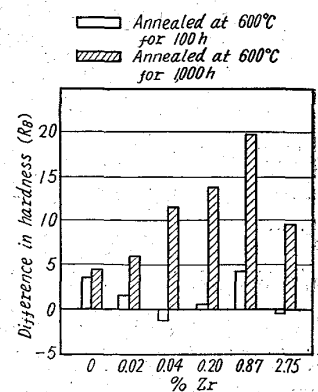


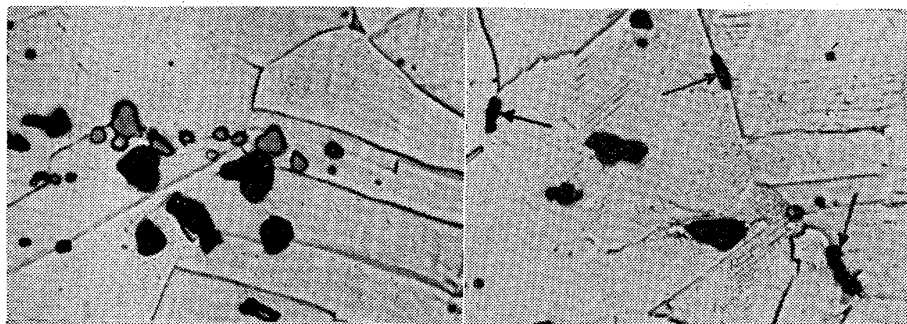
Fig. 3. Differences in hardness by annealing at 600°C after solution treatment at 1100°C for 3h .

5. X線回折

試料 A, B, C について行なつた電解分離残渣の X 線回折 (Cu 対陰極, 30kV , 10mA) 結果を Table 3 に示す。 1100°C 溶体化処理状態ではいずれの試料においても Cr 炭化物は認められないが微量 Zr を含む試料 A では ZrO_2 , ZrN が認められ Zr が増加すると B 試料では ZrC , ZrN が認められさらに高 Zr の試料 C では金属間化合物相 Fe_2Zr に相当する η 相⁸⁾ が認められる。

これらの ZrO_2 , ZrN ならびに ZrC は溶体化処理温度が 1300°C の場合にも未溶解のまま存在するが Fe_2Zr 相はほとんど消失している。

600°C 焼鈍により微量 Zr の鋼では焼鈍時間 20h までは溶体化処理状態に比し変化は認められないが、 100h 程度になると M_{23}C_6 があらわれ、さらに長時間になるにしたがつて M_{23}C_6 は増加する



(a) $1100^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ W.Q.

$600^{\circ}\text{C} \times 100\text{h}$ A.C. $\times 1000$ (2/3)

(b) $1100^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ W.Q.

$600^{\circ}\text{C} \times 1000\text{h}$ A.C. $\times 1000$ (2/3)

Photo. 5. Microstructures of annealed specimens containing 0.87% zirconium.

Table 3. X-ray analysis of residues extracted.

Sample No.	A (Zr=0.02%)	B (Zr=0.21%)	C (Zr=2.81%)
Heat treatment			
1300°C × 1 h. W.Q.	ZrN, ZrO ₂	ZrC, ZrN	ZrC
1300°C × 3 h. W.Q.	// //	// //	η (Fe ₂ Zr), ZrC
1100°C × 3 h. W.Q.	// //	// //	// //
1100°C × 3 h. W.Q., 600°C × 5 h. A.C.	// //	// //	// //
// 600°C × 20 h. A.C.	// //	// //	// //
// 600°C × 100 h. A.C.	ZrN, ZrO ₂ , M ₂₃ C ₆	ZrC, ZrN, M ₂₃ C ₆	// //
// 600°C × 500 h. A.C.	M ₂₃ C ₆ , ZrN	// // //	// //
// 600°C × 1000 h. A.C.	// //	ZrC, M ₂₃ C ₆	// //
// 900°C × 5 h. A.C.	// //	// //	// //
// 900°C × 20 h. A.C.	M ₂₃ C ₆	// //	// //
// 900°C × 100 h. A.C.	// //	// //	// //
// 1000°C × 5 h. A.C.	ZrN, ZrO ₂	ZrC, ZrN	// //
// 1000°C × 20 h. A.C.	// //	// //	// //
// 1000°C × 100 h. A.C.	// //	// //	// //

が ZrC は 1000 h においても認められない。すなわちオーステナイト中における Zr の酸素、窒素、炭素との熱力学的平衡⁹⁾より考察すると、この程度の微量 Zr の場合にはほとんどが、より安定な ZrO₂, ZrN となっているものと考えられる。Zr 量が多くなると(試料B)溶体化処理状態でも未溶解の ZrC が認められるが、焼鈍時間 100 h 以上ではこの相対強度が次第に強くなり同時に M₂₃C₆ があらわれ、これら両種の炭化物は 1000 h にいたるまで次第に増加するものと考えられる。高 Zr の試料では 1000 h にいたるまで析出相は溶体化処理状態とほとんど変わらず、いずれも Fe₂Zr, ZrC, ZrN など認められるが M₂₃C₆ は全く認められない。

900°C で焼鈍を行なった場合 A, B 両試料とも 600°C 焼鈍の場合より M₂₃C₆ の析出はかなり早く、焼鈍時間 5 h ですでに明瞭に認められる。これはオーステナイトに固溶した Cr の拡散速度の増大によるものと考えられる¹⁰⁾。

1000°C 焼鈍においては A, B 両試料とも M₂₃C₆ は全くあらわれない。顕微鏡組織の観察ならびに熱処理過程にもなう硬度変化に照らし、1000°C 焼鈍では Cr 炭化物は全く析出せず、むしろ溶体化がより一層進行するが、これに反し ZrC はこの温度における平衡⁹⁾に達するまで析出するものと考えられる。

X線回折結果から ZrN ならびに ZrC の格子定数を計算すると、ZrN は 4.600~4.616 Å となり格子定数の多少の変動が認められたが、これは ASTM カードに示された ZrN の格子定数の範囲 (4.567~4.63 Å) 内にある。また ZrC は 4.693~4.699 Å となり ASTM カードの ZrC の格子定数 (4.693 Å) とほぼ一致している。鋼中において一般に ZrN ならびに ZrC は相互に固溶し、いわゆる炭窒化物 Zr(CN) を形成するといわれているが^{9),11)} 上述の結果から本研究に用いた試料の

窒素ならびに炭素の濃度範囲ならびに熱処理条件においては ZrN ならびに ZrC が別個に析出し、Zr(CN) としては析出しないものと考えてよいと思われる。

なお試料 C については焼鈍温度による差はほとんど認められなかった。これらの試料において認められた Fe₂Zr 相はいずれも WALLBAUM⁹⁾が MgNi₂ 型六方晶 (η 相) として示したものと近似した格子定数を有するものであった。

6. 電子顕微鏡電子線回折

顕微鏡組織の観察結果を確認する目的で、析出物をカーボン抽出プリカ法により取り出し制限視野電子線回折を行なった。析出物の電子顕微鏡像ならびに電子線回折結果の例を Photo. 6 に示す。(a) は試料 No. 9, 1100°C × 3 h 溶体化処理, 600°C × 100 h 焼鈍の試片より得た M₂₃C₆ であるが、これらの回折線は STEINER¹²⁾が透過法電子線回折結果において (Cr·Fe)₂₃C₆ として示した値と良好な一致を示した。M₂₃C₆ は前述のごとく Zr 含有量が増加すると (0.87%), 600°C 焼鈍過程において顕微鏡的には全く認められなくなるが、電子顕微鏡的には 100 h 程度までのような焼鈍過程の比較的初期においては多少の析出が認められる。すなわちこれらの試料における含有 Zr は明らかに炭化物安定化作用を有するが、オーステナイト基地中の Cr % はなお Zr % よりはるかに高く、同時に拡散速度が大であるため¹⁰⁾ 溶体化処理によつてオーステナイト中に炭素が固溶すると焼鈍過程でそれが Cr 炭化物を形成するものと考えられる。しかしながら同じ試料について 600°C × 1000 h 焼鈍した試片においては M₂₃C₆ は電子顕微鏡観察においても全く認められず、Photo. 6 (b) および 6 (c) に示すごとき ZrC あるいは ZrN のみが認められた。このことにより同じ試片について顕微鏡組織 (Photo. 5 (b) 参照) で認められたオーステナイト粒界の異なつた

析出物が σ 相である可能性が考えられるが、このような析出物はいずれも電子線によつて透過し得ないために確認することはできなかつた。KOCH, SCHRADER¹⁸⁾は安定化オーステナイト系ステンレス鋼においては焼鈍過程で一旦析出した $M_{23}C_6$ が、さらに長時間焼鈍すると平衡状態に近づき、より安定なMC型(この場合はZrC)炭化物に変化するために分解し、局部的にCrが富化されて σ 相が形成されるとしており、これによるとある程度のZrの存在は σ 相の生成を促進することが考えられる。

V. 結 言

Zr 添加 18-12 ステンレス鋼の熱処理過程における炭化物、窒化物その他の諸相の挙動について検討した結果次のごとき結論を得た。

(1) 18-12 ステンレス鋼のオーステナイト結晶粒度は0.02%程度の微量のZr添加によつて、明らかに微細化を示す。

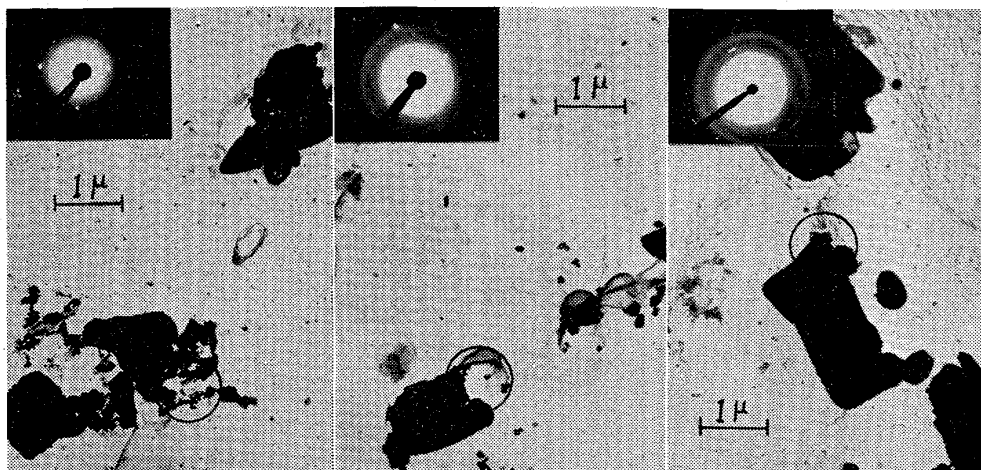
(2) 鋼塊の顕微鏡組織においてZrを含む試料はいずれもZrCが認められ、Zr含有量の増加にともなつて増加する。1.15%以上のZrを含む試料ではZrCとともに金属間化合物 η (Fe_2Zr)相が認められた。なおZrを含む試料においてはいずれもこれらの諸相のほか少量の角型のZrNが確認された。

(3) 1100°C×3h溶体化処理を行なうと $M_{23}C_6$ は完全に溶解するがZrCはZrの含有量が微量の場合でも完全には溶解しない。溶体化処理温度を1300°CにしてもZrCの溶体化は完全でないが結晶粒は大になり硬度は低下する。

(4) Zr 2.39%以上を含む試料においては1300°C×3hの溶体化処理でオーステナイト粒界のパーニングが起り、同時に金属間化合物相はほとんど溶解する。

(5) Zr含有量の少ない試料においては600°C焼鈍でいずれも100h程度で $M_{23}C_6$ が析出しているがZr含有量が0.87%程度になると、その量はきわめて少なく顕微鏡的には認められなくなる。

(6) 900°C焼鈍では $M_{23}C_6$ の析出はいちじるしく



(a) $(Fe \cdot Cr)_{23}C_6$
1100°C 3h. W.Q.
600°C 100h. A.C.
(b) ZrC
1100°C 3h. W.Q.
600°C 1000h. A.C.
(c) ZrN
1100°C 3h. W.Q.
600°C 1000h. A.C. (1/2)
Photo. 6. Electron-diffraction patterns of carbide and nitride precipitates extracted by carbon extraction replica method from annealed specimens containing 0.87% zirconium.

速くなりZr含有量の少ない試料では5h程度で析出が認められた。

(7) 1000°C焼鈍では $M_{23}C_6$ は全く析出しないが硬度変化からZrCは100h程度で析出するものと考えられる。

(8) 電子線回折結果から、これらの鋼に見られる $M_{23}C_6$ はFeを固溶したCr炭化物 $(Fe \cdot Cr)_{23}C_6$ であることがわかつた。

本研究は文部省特殊研究費の援助を受けたことを付記し深甚の謝意を表す次第である。

(昭和36年11月寄稿)

文 献

- 1) H. W. GILLETT, E. L. MACK: Bureau of Mines Bull., 199 (1922), p. 81
- 2) H. W. GILLETT, E. L. MACK: Trans. Amer. Electrochem. Soc., 43 (1923), p. 231~259
- 3) 長谷川正義: 鉄と鋼, 37 (1951), p. 277~283, p. 579~588
- 4) 三島徳七, 三橋鉄太郎: 鉄と鋼, 37 (1951), p. 345~352
- 5) W. J. PENNINGTON: Metal Progress, 73 (1958) No. 3, p. 82~86
- 6) 鶴野達二, 国武隼人: 学振 19 委 4206 (1956) 6, p. 21
- 7) 佐藤知雄, 金子秀雄, 西沢泰二: 日本金属学会誌 19 (1954), p. 336~340
- 8) H. J. WALLBAUM: Archiv Eisenhüttenw, 14 (1941), p. 521~526
- 9) 沢村 宏, 盛 利貞, 鉄と鋼, 43 (1957), p. 31~38
- 10) H. J. WIESTER: Archiv Eisenhüttenw, 30 (1959), p. 299~309

- 11) A. M. PORTEVIN, R. CASTRO: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 135 (1937) No. 1, p. 223~254
 12) R. O. STEINER: Metal Progress, 72 (1957) No. 1, p. 108~110
 13) W. KOCH, A. SCHRADER, A. KRISCH, H. ROHDE: Stahl u. Eisen, 78 (1958), p. 1251~1262

γ' 析出型耐熱合金の時効処理による析出過程について*

(γ' 析出型耐熱合金の系統的研究—II)

加 藤 正 一**

On the Precipitation Process during Aging of Gamma-Prime Precipitated Heat-Resisting Alloys.

(Systematic studies on gamma-prime precipitated heat-resisting alloys—II)

Shoichi KATOH

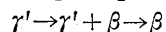
Synopsis:

In the previous reports, the author introduced the age-hardenable characteristics and high temperature load-carrying ability of the various gamma-prime precipitated alloys varied from Ni-base alloys to Fe-base alloys

In this investigation, the author studied the precipitation process during aging of these alloys by X-ray diffraction tests and electron metallography.

By the X-ray diffraction tests on the electrolytic extracts from the various specimens after up to 1,000 h aging, MC, M_7C_3 , $M_{23}C_6$, γ' , σ and β phases were identified. High-Ni alloys precipitated M_7C_3 besides MC, $M_{23}C_6$ and γ' phase. On the other hand, high-Fe alloys precipitated the massive β phases. The matrix, γ' lattice parameters and γ' -matrix lattice mismatch of the alloys comprising no β phase were hardly changed in the precipitation process during 1,000h aging. The γ' -matrix lattice mismatches were increased with the Co contents, and were decreased with the Fe contents. γ' particle sizes were increased with aging time, but the growth of γ' particles were retarded as the Co and Fe contents of matrix composition were enhanced. The amount of γ' particles were increased with the aging time and the Co contents, but were decreased as the Fe content of matrix composition was raised.

It was presumed that these precipitated β phases changed as follows by aging:



I. 緒 言

第1報¹⁾においては、 γ' 析出型耐熱合金の高温特性におよぼす基質組成の影響と題して、Ni基合金からFe基オーステナイト系合金にいたるまで、Fe、Coを単独および複合添加し基質組成を変化させた各種合金にTi、Alいずれも2%一定量添加した場合の析出硬化特性と高温強度特性の関係および1,000h時効処理材の析出挙動についての2、3の観測結果について報告した。

その際Fe基合金にCoを10、20%と加えると、高温強度に害をおよぼす β 相なる新たな析出相を認め、またその他基質と析出相との間に高温強度に関すると思はれる与味ある事柄を認めたので、今回は、なをこれら諸

現象の詳細を追究するために、時効処理による析出過程について調査した。

II. 試料と実験方法

試料は前報¹⁾で報告したものと同一のもので、その化学組成はTable 1に示す。

これら各試料は、いずれも15mm ϕ ×60mmおよび15mm ϕ ×10mmの試片を用いて、1180°C、2h水冷の固溶化処理後732および815°Cの2種の時効処理温度にて4、32、128、512および1,024h時効処理を行

* 昭和36年10月本会講演大会にて発表

** 日本冶金工業株式会社川崎製造所研究課