

は認められなかつた。また、焼入のためのオーステナイト化処理による炭化物の基地への溶けこみの挙動や焼入硬度などにも溶解方法によるいちじるしい差は認められなかつた。

(3) スラスト型寿命試験機によつて行なつた寿命試験で、寿命にいたるまでの繰返数の平均値は、大気溶解鋼の 1.65×10^6 が真空誘導溶解鋼(2 溶解)では 2.33×10^6 , では 2.88×10^6 とややよくなつてゐるが、真空アーク溶解鋼(2 溶解) 2.01×10^7 , 6.66×10^6 と非常によくなつてゐる。そして、ばらつきは真空誘導溶解鋼ではむしろ増加するが、真空アーク溶解鋼では減少する。この結果からみて、軸受鋼においては、真空アーク溶解鋼は大気溶解鋼および真空誘導溶解鋼よりもかなりすぐれてゐると考えられる。

(4) 非金属介在物の内、硫化物系やシリケート系の介在物よりもアルミナ系、酸化物系の介在物の方が寿命に悪影響をおよぼすものと考えられるが、非金属介在物以外の寿命におよぼす因子も十分考えるべきである。

(昭和37年6月寄稿)

文 献

- 1) 上野, 中島: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 506~511
- 2) 上野, 中島, 池田: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 124~129
- 3) J. H. MOORE: Iron Age, 171 (1953) 14, p. 154~156
- 4) L. B. COBB: Private Communication.
- 5) H. C. CHILD, G. T. HARRIS: J. Iron & Steel Inst., (U.K.), 190 (1958), p. 414~431
- 6) R. F. JOHNSON, J. F. SEWELL: J. Iron & Steel Inst., (U.K.), 196 (1960), p. 414~444

耐熱鋼 A 286 の高温強度におよぼす熱処理の影響*

長谷川太郎**・寺崎富久長***

Effect of Heat Treatment on High-Temperature Strength of A286 Alloy.

Taro HASEGAWA and Fukunaga TERASAKI

Synopsis:

In order to improve the high-temperature strength of the heat-resistant alloy A286, it was suggested from the previous work (Zairyo Shiken, 10 (1961) No. 90, p. 70; Tetsu-to-Hagané, not yet published) that grain boundary precipitates such as G phase ($Ni_{13}Si_6Ti_3$) and η phase (Ni_3Ti) had to be eliminated by proper selections of heat treatment and/or chemical composition. From a point of view as abovementioned, the effect of heat treatment on the high-temperature strength was investigated in the present work. Solution temperatures were varied from $900^\circ C$ to $1100^\circ C$ and aging temperatures were selected at $650^\circ C$ and $718^\circ C$. Creep rupture tests and short-time tensile tests at $650^\circ C$ were carried out. X-ray diffraction was tested and an electron-microscope was used for the study of microstructures.

The results obtained showed that the grain boundary precipitates diminished with increasing solution temperature and decreasing aging temperature, and the high-temperature strength was increased with disappearance of grain boundary precipitates. In the microstructures as heat-treated with using a solution-temperature higher than $1040^\circ C$ and an aging temperature of $718^\circ C$, precipitations of TiC with various flake-type morphology were observed at grain boundaries. These precipitates, however, seemed to have little effect on the high temperature strength.

I. 緒 言

耐熱鋼 A286 はすでに報告したごとく強析出硬化型合金であり、熱処理によつて高い強度を得る合金である。したがつてこの種合金では組織と高温強度の間には密接な関係があるものと考えられる。このような見地から今迄時効組織について種々の検討を加えて来た¹⁾²⁾。その

結果析出硬化に寄与するものは主として微細分散析出相である γ' 相 ($Ni_3(Ti, Al)$) であること、また高温クリープ破壊は主として粒界破断であり、この粒界弱化には

* 昭和37年4月本会講演大会にて発表
 ** 住友金属工業株式会社技術部, 工博
 *** 住友金属工業株式会社中央技術研究所

G相 ($\text{Ni}_{13}\text{Si}_6\text{Ti}_3$) や η 相 (Ni_3Ti) などが重要な役割を果たしていることを推論した。すなわちより高い高温強度を得るためにはG相や η 相の析出を避け γ' 相のみを析出せしめることが望ましい²⁾。また高温強度の検討³⁾からこのような組織の影響は切欠をつけた条件でより顕著な効果をもつことが推定された。

このような時効組織を得る方法には2通りの方法が考えられる。その1つは成分の選択であり、他の1つは熱処理法の改良である。本報では後者すなわち熱処理の影響について報告する。

熱処理の影響の1つは固溶化処理であり、他の1つは時効処理の影響である。規格では現在まで2種のものがある。各々の熱処理符号をP, Nとすると、P熱処理は $900^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 油冷、またN熱処理は $980^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ 油冷の固溶化処理である。しかしながらこの程度の固溶化処理では析出相は完全に固溶せずG相などはもちろん微細 γ' 相でも若干量は残存しており、これが以後の時効処理に顕著な効果を与えることが考えられる。したがってG相などの完全固溶化を期するためにはさらに高い温度で固溶化処理を行なう必要がある。時効処理についてはG相など有害な析出相の生成を阻止するためにはより低い温度で時効する必要がある。規格の場合にはP熱処理で $705^\circ\text{C} \times 16\text{h}$ 空冷、N熱処理では $718^\circ\text{C} \times 16\text{h}$ 空冷と定められている。このような処理では前に述べたごとく、G相などの析出は顕著には生成しないと考えられるが若干の生長が認められること、またさらに試験中での変化を考慮すれば、 γ' 相の析出する範囲でより低い温度での時効処理が有効と期待される。

以上のような観点から熱処理法に検討を加え、種々の熱処理材について、高温引張およびクリープ破断試験を行なった。また時効組織についてもX線回折および電子顕微鏡などを利用して析出相の状態を観察した。本報では以上の結果について報告する。

II. 供試材と実験方法

供試材としては真空中で消耗電極溶解したE23を用い化学成分は次のとおりである。C 0.045%, Si 0.55%, Mn 1.38%, P 0.014%, S 0.012%, Ni 26.15%, Cr 15.33%, Mo 1.18%, V 0.38%, Ti 1.95%, Al 0.23%, B 0.003%, O₂ 0.0038%, N₂ 0.007%, H₂ 3×10^{-5} %。

試料は25 kgの鋼塊を15 mm ϕ に鍛伸して実験に供した。熱処理はP, Nの規格熱処理の他にX1~7の7種のものを選んだ。すなわち次のごときものである。

P: $900^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ O.Q. + $705^\circ\text{C} \times 16\text{h}$ A.C.

N: $980^\circ\text{C} \times 1\text{h}$ O.Q. + $718^\circ\text{C} \times 16\text{h}$ A.C.

X1: " \times " " + $650^\circ\text{C} \times 210\text{h}$ "

X2: $1040^\circ\text{C} \times$ " " + $718^\circ\text{C} \times 16\text{h}$ "

X3: " \times " " + $650^\circ\text{C} \times 210\text{h}$ "

X4: $1100^\circ\text{C} \times$ " " + $718^\circ\text{C} \times 20\text{h}$ "

X5: " \times " " + $650^\circ\text{C} \times 420\text{h}$ "

X6: $1040^\circ\text{C} \times$ " " + $650^\circ\text{C} \times 20\text{h}$
+ $720^\circ\text{C} \times 20\text{h}$ A.C.

X7: " \times " " + $720^\circ\text{C} \times 20\text{h}$
+ $650^\circ\text{C} \times 20\text{h}$ A.C.

上記の熱処理では、固溶化処理温度を従来の熱処理より高い 1040°C , 1100°C の2種を加え、また時効処理温度は従来のものより低いが、 γ' 相などの析出を考え 650°C 1種を加えた。X6, X7は実用化の観点から、短時間で長時間と同様の効果の検討に供するため行なったものである。時効時間に種々の差異があるのは抗張カレレベルを揃えるためのものである。

試験方法は 650°C で短時間引張(引張速度 $1\text{mm}/\text{mn}$)およびクリープ破断試験を行なった。クリープ破断試験は平滑試験片の他にCV1切欠³⁾(応力集中係数 2.5)およびCV3切欠³⁾(応力集中係数 3.6)をつけたものについても実験した。また時効組織はX線による回折および電子顕微鏡、光学顕微鏡などによつて組織を観察した。

III. 実験結果

(1) 650°C 短時間引張試験

短時間引張試験結果をTable 1に、また熱処理の影響を見るためにFig. 1に示す。Fig. 1の結果を要約すると次のようになる。

(a) 抗張カレレベルを $75\text{kg}/\text{mm}^2$ を目標としたがX5のみ若干高くなった。これは時効時間が長過ぎたことによるものであるが全般に抗張力は低温時効の方が高くなった。これに反して降伏応力は低温時効の方が低い傾向にあり、したがってこのような範囲では抗張力と必ずしも対応しない。降伏応力におよぼす固溶化処理温度の影響は温度が高くなるにつれて降伏応力は低下する傾向にある。このことは未固溶析出相の減少によるものと考えられ、 1100°C での降伏応力の増加は、時効時間を長くしたことによるものと考えられる。このことは 1040°C の固溶化処理温度によつても、2段時効したものである顕著な降伏応力の増加がみられることから容易に推定し得る。

(b) 延性の目安となる伸び絞りの値も同様にFig. 1に図示してあるが、伸び量については必ずしも一定の傾向を示していないが $1000\sim 1040^\circ\text{C}$ の固溶化処理温度の

Table 1. Mechanical properties at 650°C.

Charge No.	Tensile test				Creep rupture test								R.T.R		Heat treatment
	1.0mm/mn				Plain 45.7 kg/mm ²				CV 1 Notch		CV 3 Notch		CV1/P	CV3/P	
	T.S. kg/mm ²	Y.P. kg/mm ²	El. %	R.A. %	Rupture time h	El. %	R.A. %	Creep rate %/h	Stress kg/mm ²	Rupture time h	Stress kg/mm ²	Rupture time h			
E23P	75.4	62.6	25.4	41.5	70.7	19.2	24.8	0.06	55.0	—	55.0	86.4	—	1.22	900°C × 2h O.Q. 705°C × 16h A.C.
E23N	73.4	63.1	37.6	46.0	51.8	16.7	26.7	—	198.2	198.2	126.6	3.82	2.44	980°C × 1h O.Q. 718°C × 16h A.C.	
E23X1	76.1	61.0	38.6	51.2	88.4	20.2	26.1	0.016	316.8	316.8	223.8	3.58	2.53	980°C × 1h O.Q. 650°C × 210h A.C.	
E23X2	74.7	55.9	47.7	58.2	154.3	19.1	25.0	0.01	1248.0	1248.0	1802.0	8.09	11.68	1040°C × 1h O.Q. 718°C × 16h A.C.	
E23X3	76.2	53.6	37.5	60.0	161.4	9.4	19.5	0.008	1664.0	1664.0	934.7	10.31	5.79	1040°C × 1h O.Q. 650°C × 210 A.C.	
E23X4	75.7	61.7	30.0	51.0	180.0	15.0	21.0	0.005	2040.0	2040.0	1420.0	11.33	7.89	1100°C × 1h O.Q. 718°C × 20h A.C.	
E23X5	80.2	56.2	34.3	60.2	198.4	8.7	23.4	0.005	2109.9	2109.9	1968.2	10.63	9.92	1100°C × 1h O.Q. 650°C × 420h A.C.	
E23X6	75.6	60.3	38.6	56.6	229.1	10.0	16.6	0.003	1409.7	1409.7	816.1	6.15	3.56	1040°C × 1h O.Q. 650°C × 20h +720°C × 20h A.C.	
E23X7	75.2	65.2	34.2	55.2	261.0	15.3	18.1	0.004	987.0	987.0	955.3	3.78	3.66	1040°C × 1h O.Q. 720°C × 20h +650°C × 20h A.C.	

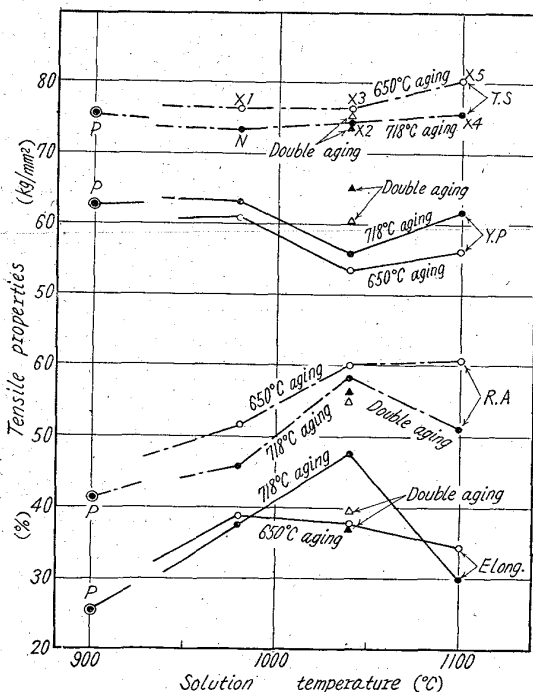


Fig. 1. Effect of heat-treatments on the short-time tensile properties at 650°C.

範囲で最高値を示すようである。絞り値によれば、低温時効したものの方が常に良好な値を示しており、また低温時効の場合には固溶化処理温度が高いほど大となる傾向を示しているが、高温時効の場合には固溶化処理温度

が1040°C のところで最高となり 1100°C の場合には低下することを示している。

(c) 二段時効処理したものは他に比して顕著な差異はみられないが降伏応力が若干増加している。

(2) クリープ破断試験

Table 1 に示したクリープ破断試験結果を Fig. 1 と同様に図示すると Fig. 2 のごとくなる。その結果を要約すると次のようになる。

(a) 全ての熱処理で切欠強化性を示している。

(b) 平滑クリープ破断時間は全般に固溶化処理温度が高くなるほどまた時効処理温度の低い方が長くなる。ただしP熱処理は若干例外的な存在である。平滑試験片では時効処理の効果より固溶化処理の効果の方がより顕著な改良を示している。

(c) CV1 切欠試験片の場合にもこの傾向は平滑材の場合と同様であり、その度合はさらにいちじるしくなっている。すなわち固溶化処理温度の高いほどまた時効処理温度の低い方が破断時間を長くする効果を示し、またその度合いも前者がよりいちじるしい。

(d) CV3 切欠の場合にはこの傾向は若干異なる。すなわち低温時効材の場合には固溶化処理温度の影響はいちじるしく、固溶化処理温度が高くなると破断時間は長くなる。高温時効の場合には 1040°C まではこれと同様

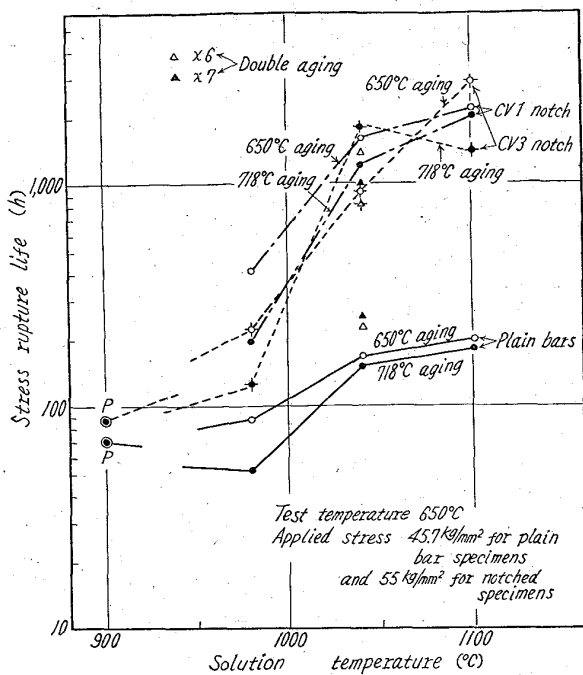


Fig. 2. Effect of heat-treatments on the creep rupture life at 650°C.

の傾向にあるが 1100°C になると若干の低下を示している。これらの傾向は短時間引張試験での絞り値とよく似た傾向である。

(e) 二段時効処理したものは他に比して平滑クリープ破断時間はかなり長くなっているが切欠材の場合には若干の低下を示している。

(3) X線廻折による析出相の調査

650°C のクリープ破断試験では顕著な組織変化を示さないで X 線廻折および組織観察にはクリープ試験前の組織についてのみ行なった。X 線廻折は Koch-Sundermann 型電解抽出装置により抽出した残滓を用いた。電解液は 10% 塩酸アルコール溶液を用い、電流密度は 30 mA/cm² として 48 h 抽出し、残滓をエチルアルコールにて洗浄した後、遠心分離機で捕集し実験に供した。X 線廻折はターゲットを Co とし、フィルターには Fe を用い電圧 40kV、電流 18mA の条件の下で 30mn 間露出した。廻折線は TiC の線が強く、他の析出相の線は弱く出るので測定がかなり困難であった。この原因は試料中には TiC が圧倒的に多く、他の析出相は微量しか含まないために生ずるものと考えられる。したがって析出相の存在に対する熱処理の影響を X 線廻折の結果からもとめるのは困難であった。すなわち大部分が TiC ($a = 4.326 \text{ \AA}$) であり、わずかに G 相の存在が比較的固溶化処理温度の低いところでみとめられ、また全般に new phase⁴⁾ の存在を考慮すべき程度である。

(4) 電子顕微鏡による組織の観察

光学顕微鏡による組織の観察を行なったが、結晶粒度に若干の変化が認められることおよび粒界析出相が P 熱処理にやや多く、次いで N 熱処理に多い程度で詳しいことは判らないので主として電子顕微鏡抽出レプリカにより調査を行なった。その結果の一例を Photo. 1 に示す。電子顕微鏡による組織観察の結果を要約すれば次の通りである。

(a) Photo. 1 の P 熱処理組織に見られるとき massive な相は主として粒界に析出するが (Photo. 1 P)、双晶境界 (Photo. 1 N) や粒内にも析出する。電子廻折の結果この相は主として G 相から成り、一部は TiC、 η 相、また new phase らしきものなどが存在することが判った。この種の組織は Photo. 1 に示すごとく固溶化処理温度の低いものほど、また時効処理温度の高いものの方が顕著に析出していることがわかる。

(b) Photo. 1 X2, X4, X5, X6, X7 に見られるごとく、粒界より連続的に析出する薄い析出相は種々の形態で析出するが全て TiC である。この種の TiC は粒界近辺の他双晶境界などにも析出する。この種 TiC は固溶化処理温度が 1040°C 以上でしかも時効処理温度が、718°C のときにのみ顕著に析出している。固溶化処理温度が高くなるほどこの組織は顕著にみられる傾向がある。650°C の時効ではほとんどみられないが固溶化処理温度が 1100°C になると若干量の析出が認められる。(Photo. 1 X5)

(c) その他の析出相としては Photo. 1 X4 にみられる数ミクロン程度にまで達する massive な相がありこの相は全ての試料に random に存在する。電子線が十分に通らない大きさであるが X 線廻折の結果を考えると TiC と推定される。また粒界近辺に η 相の微細な析出も認められ、まれに M₂₃C₆ 型の析出も認められた。X 線廻折では new phase の廻折線はかなり明瞭に見られたが電子廻折では判然としなかつた。これらの他に未だ同定し得ない相も 2, 3 存在したのでさらに検討を要するが、本合金の高温強度には粒界近辺の析出相が重要と考えられるので²⁾、本報ではこの程度にとどめたい。

IV. 検 討

以上の実験結果より組織と高温強度の対応性について考えると、予期したように粒界などに連続して析出する G 相などの析出が少くなるほどクリープ破断時間も長くなり引張試験での絞り値も向上する。このような粒界析出相は固溶化処理温度が高いほどまた時効処理温度が低いほど少ない。このことは低い固溶化処理温度の場合に

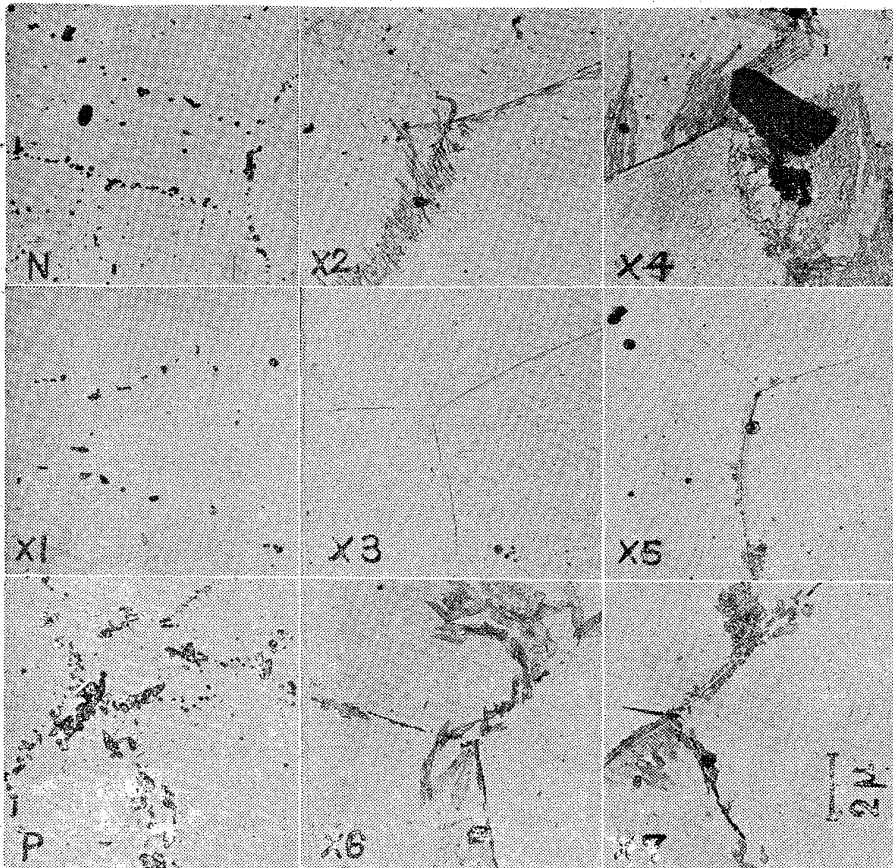
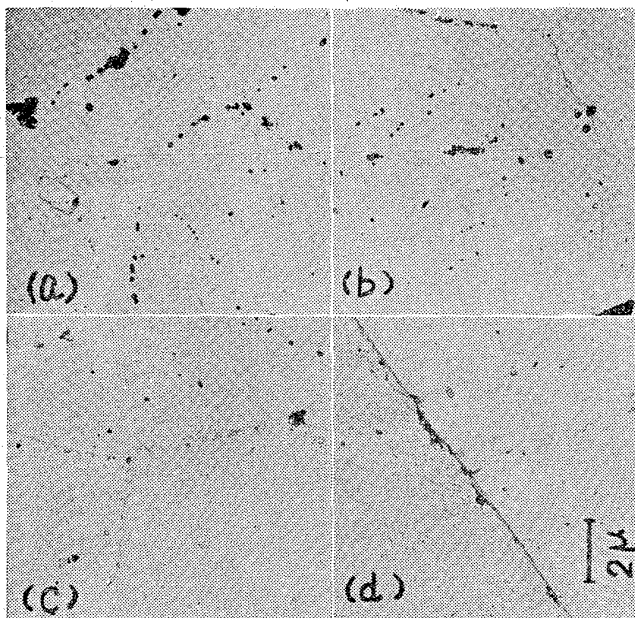


Photo. 1. Microstructures after various heat-treatments.
Each heat-treatment is marked in the photographs.

(供試材の残材がなかつたのでこの組織はP熱処理材について各種の固溶化処理を行なったものであるが本質的な差異はないものと考えられる。) Photo. 2 から明らかなごとく低い固溶化処理温度ではG相などの固溶に十分でないことがわかる。このような固溶化処理温度の影響はこれら粒界析出相のみでなく、例えば硬度に寄与すると考えられるγ'相(Ni₃(Ti, Al)) についても同様であり、参考のため Fig. 3 に固溶化処理温度と硬度との関係を示す。このような観点からみて固溶化処理温度を高くして、またG相などの析出が生長しないほど低い時効処理を行なえば本合金の高温強度は向上することになる。

しかしながら固溶化処理温度を上げることによって別種の薄い析出相が主として粒界近辺に析出してくる。この析出相は全て TiC であり、また固溶化処理状態ではみられない

ところから溶解鍛造過程で析出する TiC の一部が固溶化処理によつて固溶し、時効処理で再析出するものと思われる。観察によればこの薄片状 TiC は massive な TiC の周囲にも再析出しており、このような点を考慮



(a) 900°C×2h O.Q. (b) 980°C×1h O.Q.
(c) 1040°C×1h O.Q. (d) 1100°C×1h O.Q.

Photo. 2. Microstructures after solution-treatments.

はこの種析出相の固溶化が十分でないことによるものと考えられる。Photo. 2 は固溶化処理後の組織である。

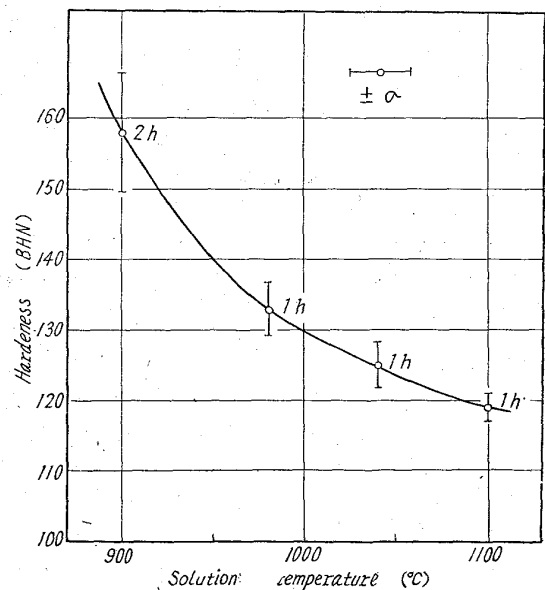


Fig. 3. Brinell hardness after solution-treatment.

すると本合金の固溶化処理の規格は安定な TiC を得る範囲に限定されていることが判る。

しかしながらこのような TiC の再析出の高温強度におよぼす影響については本実験結果から次のように考えられる。すなわちこのような析出相は 718°C 時効で顕著であり 650°C の時効ではほとんど析出しない。この両者の高温強度を比較すると 650°C 時効の方が良好な性質を示している。このような観点からみてこれらの相は高温強度に対して有害と考えられるが、他方 G 相などの減少や固溶化処理に比し時効処理の高温強度におよぼす影響の小なることをあわせ考えると、いずれにしてもこのような TiC は高温強度に対して僅少な影響しか与えないものと考えられる。しかしながらこれらの TiC がさらに生長すれば有害な影響をもたらすことは、二段時効材や X4 などの絞り値や CV3 切欠クリープ破断時間などに若干の低下が見られることから推定することが出来る。Allegheny Ludlum Steel 社の data sheet⁵⁾によれば高い固溶化処理温度は平滑クリープ破断値の増加をもたらすが切欠脆弱化を招くこと、また高温での固溶化の後 980°C × 4 h の処理ではこのような切欠脆弱化は生じないと述べている。本実験結果は必ずしもこの結果と一致しないが、おそらく溶解条件などの差異によって TiC などの析出状態に差異があるものと考えられる。

二段時効処理は実用化の面を考慮して短時間処理で低温長時間処理と同様の効果を検討するために行なった。EICHELBERGER⁶⁾によれば A286 型の合金を 1063°C の固溶化処理後種々の時効処理を行ない時効サイクルの影響を検討している。彼の結論は低温長時間の時効が最もよく、それと同種の効果をあげるために γ' 相の生成と生長過程を考慮して低温短時間 + 高温短時間の二段時効が効果があると述べている本実験では二段時効の順序を逆にしたものとあわせ行ない両者を比較して彼の結果を確認しようとした。しかしながら Table 1 に示すごと

く両者ではいちじるしい差異も示さずまた他に比して本質的な差異もないようである。これらの点についてはさらに検討しなければならない。

V. 結 言

A286 の時効組織の検討の結果、適量の γ' 相を析出せしめ強度を確保する範囲内で粒界などに連続して析出する G 相などの析出を抑制する熱処理を行なうことによつて高温強度の改良を試みた。その結果を要約すると次の通りである。

(1) 固溶化処理温度を 900°C ~ 1100°C, 時効処理温度を 650°C ~ 718°C の範囲で実験を行なった。この範囲では固溶化処理温度を高くし、時効処理温度を低くすれば G 相などの連続した析出相は少くなり、また高温クリープ破断強度—特に切欠クリープ破断強度を顕著に改善し得、また靱性も向上することが判った。

(2) 固溶化処理温度を規格の処理温度より高く、1040°C 以上に上昇せしめると 718°C 時効の場合には、粒界近辺に薄い TiC の析出相が顕著に析出するが、本実験の範囲では高温強度にいちじるしい影響は持たない。したがって本合金の熱処理として 1100°C まで固溶化処理温度を上げることが望ましいと考えられる。

終りに本実験を行なうに当り有益な御助力を戴いた製鋼所落合治および中央技術研究所数井良一の両氏に感謝の意を表す。

(昭和37年7月寄稿)

文 献

- 1) 長谷川・寺崎: 材料試験, 10 (1961) 90, p. 70
- 2) 3) 長谷川・寺崎: 鉄と鋼, 48(1962)12, p. 1586
- 4) H. J. BEATTIE and W. J. HAGEL: J. Metals, (1957), p. 911
- 5) "Precipitation from Solid Solution" Amer. Soc. Metals., Publication (1959), p. 306
- 6) T. W. EICHELBERGER: Trans. Amer. Soc. Metals., 50 (1958), p. 738