

オーステナイト系 Fe-Co-Cr-Ni 基耐熱合金の 時効硬化性と析出過程との関連性*

(オーステナイト系耐熱合金の焼戻過程に関する研究—VII)

増 本 健**

Correlation between Age-Hardenability and Precipitation Process of the Austenitic Fe-Co-Cr-Ni Base Heat-Resisting Alloys.

(Studies on tempering process of the austenitic heat-resisting alloys—VII)

Tsuyoshi MASUMOTO

Synopsis:

The present investigation aims at establishing the correlation between the age-hardening behaviour and the process of precipitation in austenitic age-hardenable Fe-Co-Cr-Ni base alloys, in order to obtain a useful information on the precipitation strengthening. In several stages of aging, measurements of mechanical properties and X-ray analysis of precipitates were made and microstructures were observed by means of the optical and electron microscopes. The results may be summarized as follows:

The age-hardenability and the behaviour and dispersion characteristic of precipitates are markedly affected by the minor additional elements such as Mo, W, Cb and N. The precipitates detected by X-ray analysis are CbC or Cb(C,N), $M_{23}C_6$, M_6C , π and Laves phases, among which $M_{23}C_6$ and π phase play the main role in the age-hardening.

There are two types of hardening, that is, one-stepped and two-stepped hardening. The former is observed in alloys with only one phase of either $M_{23}C_6$ or π as precipitate, the degree of hardening being principally affected by the volume fraction of the precipitates rather than the properties of precipitates. On the other hand, the two-stepped hardening is remarkable in alloys containing simultaneously Mo, W and N, and it is related with the transition of precipitates from $M_{23}C_6$ to π . The mechanical properties of these alloys are superior to those of single phase precipitation hardening alloys. Such high precipitation strengthening seems to be induced by favorably combined dispersion of $M_{23}C_6$ and π phases.

(Received 4 Mar. 1963)

I. 緒 言

一般に合金の高温強度は主に析出硬化と固溶体硬化に支配されることが良く知られているが、オーステナイト系時効硬化性合金ではとくに前者が重要な働きをしており微量元素の添加や熱処理条件によりいちじるしく増加する。これは時効により合金中に析出する粒子の性質や分散特性などの複合効果に左右されるためである。

今日一般に広く使用されているオーステナイト系時効硬化性 Fe-Co-Cr-Ni 基合金 (LCN-155 型合金) に関しては 1950 年頃から、合金元素や熱処理条件と機械的性質との関係が研究されている^{1)~9)}。一方この合金中の析出物についても若干の報告がある^{10)~13)}。しかし本合

金の時効硬化性におよぼす各種元素の単独、複合の効果は極めて複雑で、その原因はいまだ明らかでない。またこの合金の時効析出物についても実験結果がまちまちである。

本報は Fe-Co-Cr-Ni 基オーステナイト系時効硬化性合金に関する一連の研究の結果の考察であり、熱処理条件および N, Mo, W, Cb のごとき微量元素の合金成分の複合効果を変えることにより合金中の析出物の挙動および分散特性と時効硬化性との関連性を検討した結果

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表
昭和38年3月4日受付

** 東北大学金属材料研究所, 工博

Table 1. Chemical compositions of alloys used in present work.

Number of alloys	Designation	Compositions of alloys (wt %)								
		C	N	Cr	Co	Ni	Mo	W	Cb	Fe
1	A-O	0.11	0.011	19.87	19.75	20.10	—	—	—	Bal.
2	A-Cb	0.13	0.012	20.71	19.64	20.01	—	—	0.92	//
3	A-N	0.15	0.085	19.76	20.26	20.00	—	—	—	//
4	A-Cb-N	0.17	0.080	19.75	19.90	20.11	—	—	1.10	//
5	B-O	0.15	0.015	19.23	20.24	20.52	3.83	2.56	—	//
6	B-Cb	0.15	0.008	19.21	20.37	19.79	3.25	2.90	0.76	//
7	B-N	0.14	0.068	20.09	19.92	19.74	3.75	2.54	—	//
8	B-Cb-N	0.15	0.060	19.63	19.93	20.24	3.22	2.52	0.90	//
9	B-N'	0.095	0.183	19.99	19.92	19.66	3.41	2.53	—	//

である。

II. 試料および実験方法

本研究に用いた合金は Table 1 に示す 9 種で、その合金のうち No.1 から No.4 までの合金は記号 A で示す Fe-Co-Cr-Ni-C 系合金、また No.5 から No.9 までは記号 B で示す Fe-Co-Cr-Ni-C-Mo-W 系合金である。各合金はすべて大気中で約 5 kg 高周波溶解した。窒素の添加には低炭素-高窒素フェロクロム合金を使用した。溶解後 40mm 角に鑄込後 12mm 直径の丸および角棒に鍛伸し、これから所定の試片を切り出した。各試験片は 1300°C で 30mn 溶体化処理後油冷した後種々の温度で時効して主に次の実験を行なった。すなわち機械試験では常温における硬度、衝撃抵抗 (U 型ノッチシャルピー)、引張特性 (試料寸法: 5mm 直径, ゲージ長さ 30mm), および 700°C におけるクリープ破断特性 (試料寸法: 7mm 直径, ゲージ長さ 30mm) を調べ、また析出相の挙動を調べる試験では Debye-Scherrer 法による X 線回折 (Cr および Cu ターゲット)、光学および電子顕微鏡によるミクロ組織の観察を行なった。なお時効析出相の同定は 10% 塩酸水溶液中で 0.5~1A/dm² の電流密度で抽出した残渣物を沈殿法により採取し、後充分洗浄、乾燥したものを X 線分析して行なった。

III. 実験結果および考察

1. 時効による硬度変化

高温用 Fe-Co-Cr-Ni 基耐熱合金は溶体化処理後高温で時効することによりいちじるしく硬化する¹⁴⁾。すなわち、1300°C で 30mn 溶体化処理し油冷した後、500°C から 900°C までの範囲の各 50°C おきの温度で時効した合金の硬度変化を調べた結果の一例を Fig. 1 に示す。Fig. 1 (a) は 750°C で時効した合金の硬度-時間曲線を、また Fig. 1 (b) は種々の各時効温度での最高硬

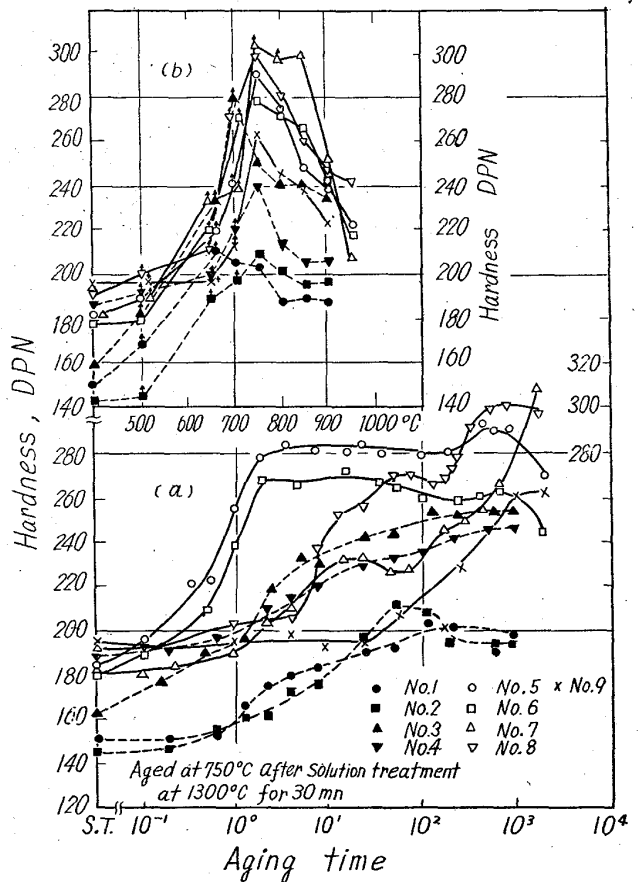


Fig. 1. Hardness-time curves during aging at 750°C (a) and the values of maximum hardness at various aging temperatures (b).

度値を示す。なおこの図中の矢印は 1000h 時効しても最高硬度に達せず、さらに時効すれば増加することを示している。Fig. 1 (b) から判るように硬化は約 650°C 以上でいちじるしく、最高硬度を示す温度は合金により異なるが約 650°C ~ 800°C の温度範囲にある。時効硬化特性におよぼす種々の添加元素の効果の点について考えると、時効硬化性は微量元素 Mo, W, Cb, C, N によりいちじるしく影響され、とくに Mo, W, N, C の同時添

Table 2. Summary of precipitates and their transition during aging.

Num-ber of alloys	Designation	Precipitated phases during aging					Transition of precipitates during aging
		M ₂₃ C ₆	π	M ₆ C	CbC or Cb(C,N)	Laves phase	
1	A-O	0*	—	—	—	—	M ₂₃ C ₆
2	A-Cb	0*	—	—	0#	0?	M ₂₃ C ₆ → M ₂₃ C ₆ + (Laves) : <850°C M ₂₃ C ₆ + CbC → M ₂₃ C ₆ + CbC + (Laves) : >850°C
3	A-N	0*	—	—	—	—	M ₂₃ C ₆
4	A-Cb-N	0*	—	—	0#	—	M ₂₃ C ₆ → M ₂₃ C ₆ : <850°C M ₂₃ C ₆ + Cb(C,N) : >850°C
5	B-O	0*	—	—	—	0	M ₂₃ C ₆ → M ₂₃ C ₆ + Laves
6	B-Cb	0*	—	0	0#	0	M ₂₃ C ₆ → M ₂₃ C ₆ + Laves + (M ₆ C) : <850°C M ₂₃ C ₆ + CbC → CbC + M ₆ C + Laves : >850°C
7	B-N	0*	0*	—	—	0	M ₂₃ C ₆ → M ₂₃ C ₆ + π → π + M ₂₃ C ₆ + Laves
8	B-Cb-N	0*	0*	0	0#	0	M ₂₃ C ₆ → M ₂₃ C ₆ + π → π + Laves + (M ₆ C) + (M ₂₃ C ₆) : <850°C M ₂₃ C ₆ + π → π + Cb(C,N) + Laves + (M ₆ C) : >850°C
9	H-N'	—	0*	—	—	—	π

Remarks; 0.....Phase identified by X-ray analysis

*.....Phase contributing to hardening

#.....Remaining phase after solution-treatment

Table 3. Results of X-ray analysis of residues separated from alloys aged at 750°C for 1000 h.

Number of alloys	Designation	Lattice parameters (Å) and abundances				
		CbC or Cb(C,N) f.c.c.	M ₂₃ C ₆ f.c.c.	M ₆ C f.c.c.	π f.c.c.	Laves phase h.c.p.
1	A-O	—	10.54 (a)	—	—	—
2	A-Cb	4.42 (a)	10.58 (m)	—	—	? (tr)
3	A-N	—	10.55 (a)	—	—	—
4	A-Cb-N	4.43 (a)	10.57 (m)	—	—	—
5	B-O	—	10.64 (a)	—	—	? (r)
6	B-Cb	?	10.65 (a)	—	—	{ a ₀ =4.69 (mr) b ₀ =7.71 (mr)
7	B-N	—	10.67 (m)	—	10.78 (a)	? (r)
8	B-Cb-N	4.40 (r)	10.64 (r)	11.08 (r)	10.83 (a)	{ a ₀ =4.72 (m) c ₀ =7.70 (m)
9	B-N'	—	—	—	10.75 (a)	—

Remarks: a.....Abundant; m.....Medium; r.....Rare; tr.....Trace

加が硬化性の増加に対して最も有効であるといえよう。

Fig. 1 (a)で興味深いことは合金により硬化曲線の形が異なることである。一般に単純な析出による硬化はNo.1~No.6 (A-O, A-Cb, A-N, A-Cb-N, B-O, B-Cb) および No.9 (B-N') 合金の場合のごとくほぼS型曲線の形で進行する。すなわち一段硬化すると考えられる。しかし一方 No.7 (B-N) および No.8 (B-Cb-N) の合金では硬化の挙動は単純ではない。すなわち時効時間の増加とともに硬度は明らかに二段に変化し、しかも初期の硬化に較べ後期の硬度がいちじるしいという、いわゆる二次硬化現象が認められる。

2. 時効による析出物の挙動

No.1~No.8 合金に析出する微小相の時効による挙動についてはすでに報告した¹⁵⁾が、No.9 (B-N') 合金の結果を加えて纏めると Table 2 のごとくなる。一例

として 750°C で 1000 h 時効した合金の X 線分析結果を Table 3 に示す。すなわち Mo, W を含まない A 型合金 No.1~No.4 (A-O, A-Cb, A-N, A-Cb-N) および Mo, W を含む B 型合金 No.5 (B-O), No.6 (B-Cb) では約 650°C 以上で主に M₂₃C₆ 型炭化物が多量に析出する。一方 Mo, W を含む合金の No.7 (B-N) および No.8 (B-Cb-N) 合金では M₂₃C₆ 型炭化物がまず析出し、次いで π 相* という新しい型の炭窒化物が析出する。例外として No.9 (B-N') 合金では π 相が M₂₃C₆ 炭化物の先行を伴わずに析出し、長時間時効後でも比較的安定である。

高温-長時間の時効後期では種々の相が認められた。すなわち Table 2 に見られるように No.2 (A-Cb),

* 早期の論文では“X”と一時的に記した¹⁵⁾がその後“π”と名付けた¹⁶⁾。

No.5~No.8 (B-O, B-Cb, B-N, B-Cb-N) 合金には金属間化合物の Laves 相が、また No.6 (B-Cb), No.8 (B-Cb-N) 合金には $M_{23}C_6$ が析出する。なお Cb を含む各合金 (No.2, No.4, No.6, No.8) では Cb 炭化物 (CbC または Cb(C,N)) が溶体化処理によつても地に溶解しがたいために次の時効処理に関係なく認められる。このために時効中のこの Cb 炭化物の正確な析出温度を決めることはむずかしい。しかしこの相の X 線回折線の強度の測定結果からすると、この炭化物は約 850°C 以上の温度で時効することにより析出すると予想されるが、この温度以下では析出しないと考えられる。

一方各合金に析出する相の時効による変化は Table 2 に示すごとく複雑である。とくに添加元素の比較的多い No.8 (B-Cb-N) 合金では 5 種類の相, Cb(C,N), $M_{23}C_6$, M_6C , π 相, Laves 相が析出するので最も複雑である¹⁵⁾。すなわち時効初期に $M_{23}C_6$ 炭化物がまず析出するが、しかし 750°C 以上では不安定になり、時効とともにしだいにその量が減少する。さらに時効すると $M_{23}C_6$ の減少につれて π 相が増加する。すなわち析出相の遷移が生じる。この π 炭窒化物の X 線回折線はこの粒子が非常に細かいためにいちじるしくぼけている。高温-長時間時効では Laves 相および M_6C 炭化物がほぼ同時に析出する。これら相は多分最終安定相で、塊状に容易に凝集し易い。

3. 析出物の挙動と硬度変化との関連性

上述したようにオーステナイト系 Fe-Co-Cr-Ni 基合金では時効中に析出物が複雑に遷移し、その析出過程は合金により異なっている。このような微小構成物の挙動

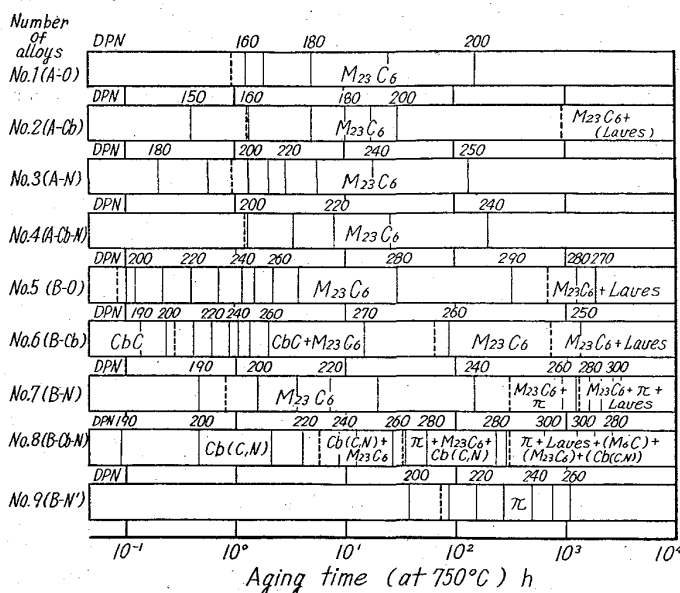


Fig. 2. Relations between the precipitated phases and the changes of hardness during aging for alloys Nos. 1~9.

は硬化に対して敏感に影響することが認められている¹⁵⁾。そこで時効中での析出物の挙動と硬度の変化との関連性を再検討してみた。

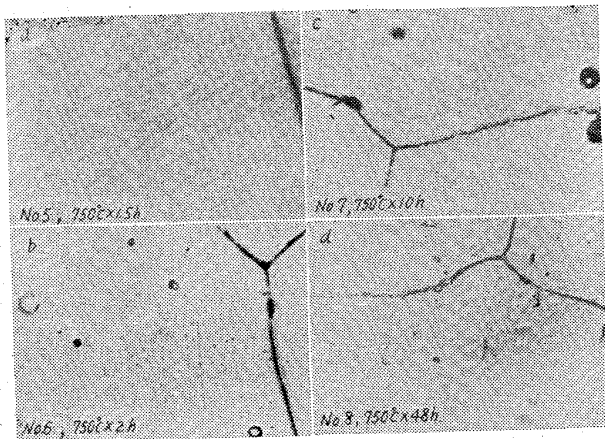
Fig. 2 は 750°C で時効した際の析出相の種類と硬度との相互関係を示す図である。この図においてわかるように時効とともに S 型曲線で硬化する No.1~No.6 (A-O, A-Cb, A-N, A-Cb-N, B-O, B-Cb) 合金の場合には $M_{23}C_6$ 型炭化物が、また No.9 (B-N') 合金では π 相が析出する範囲でいちじるしく硬化することがわかる。一方時効により二段硬化する No.7 (B-N) および No.8 (B-Cb-N) 合金の場合には $M_{23}C_6$ 炭化物および π 炭窒化物の析出範囲で各々一次および二次硬化を生じる。しかし Cb 炭化物, M_6C あるいは Laves 相の析出する時効範囲ではすべての場合軟化、すなわち過時効の状態である。

以上の結果から本研究に用いた Fe-Co-Cr-Ni 基合金の硬化性に対して重要な役割をはたす析出相は主に $M_{23}C_6$ および π 相であるといえる。すなわち $M_{23}C_6$ 型炭化物は本系合金では No.9 (B-N') を除いていずれも時効初期にまず析出する。この炭化物は Mo, W, N を含まない合金では安定相で、時効硬化の主役をなす。一方 Mo, W, N を含む合金では $M_{23}C_6$ 型炭化物に引続き、または直接に π 相が析出して時効硬化に寄与する。とくに $M_{23}C_6$ 型炭化物に引続き π 相が析出する場合には明らかな二段硬化を生ずるが、これは X 線回折で認めたとように析出物の遷移に基因するといえよう。

4. 析出過程と機械的性質との関連性

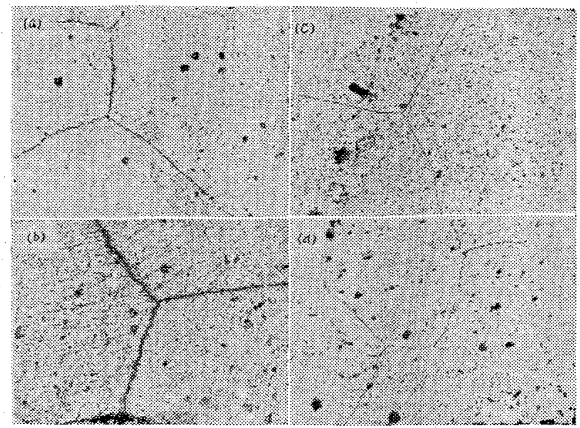
析出過程に関してさらにくわしく検討するために光学および電子顕微鏡によつて各合金の時効組織を観察した。

析出速度および析出形態は合金によりやや異なるがすべての合金で時効初期にまず粒界析出を生じ、次いで粒内のある結晶面にそつて coherent と考えられる小さい析出核が形成される。これらの析出相は No.1~No.8 (A-O, A-Cb, A-N, A-Cb-N, B-O, B-Cb, B-N, B-Cb-N) 合金では $M_{23}C_6$, No.9 (B-N') 合金では π 相である。かかる時効初期では各合金とも Widmanstätten 状の組織を示す。その代表的写真を Photo. 1 に示す。しかし時効後期では粒界や粒内の析出の様相は合金により明らかに異なり、2つのグループ、すなわち Type I および Type II に分けられる。Photo.2 (a), (b) は Type I の代表的組織を示し、粒界に多量の析出物が認められるとともに、粒内にはある特定結晶面にそつて凝集した粒子の偏在を示す。その程度は合金によりやや異なるが No.1~



(a) No. 5; Aged at 750°C for 1.5 h
 (b) No. 6; Aged at 750°C for 2 h
 (c) No. 7; Aged at 750°C for 10 h
 (d) No. 8; Aged at 750°C for 48 h

Photo. 1. Optical microstructures of alloys Nos. 5~8 at early stages of aging at 750°C after solution-treated at 1300°C for 30 mn. (Etched electrolytically in 10% chromic acid; $\times 500$)



(a) No. 5, (b) No. 6, (c) No. 7, (d) No. 8

Photo. 2. Optical microstructures of alloys Nos. 5~8 aged for 1000 h at 750°C after solution-treated at 1300°C for 30 mn. (Etched with acidic cupric chloride solution; $\times 200$)

No. 6 (A-O, A-Cb, A-N, A-Cb-N, B-O, B-Cb) および No. 9 (B-N') 合金は Type I に属する. 一方 No. 7 (B-N) および No. 8 (B-Cb-N) 合金の組織は Photo. 2 (c), (d) に示すように少量の粒界析出物とともに粒内に均一に粒子が分散した Type II に属する.

このような明らかな組織上の差は機械的性質と密接に関連すると考えられる. そこで Type I の組織を示す No. 5 (B-O) および No. 9 (B-N') 合金および Type II の組織を示す No. 7 (B-N) および No. 8 (B-Cb-N) 合金について常温の機械試験を行なった. Fig. 3 は 1300°C で 30mn 溶体化後油冷した後, 750°C で種々の時間

時効した際の硬度, 抗張力, 降伏力 (0.2% offset), 絞り, 伸び, 衝撃抵抗の各曲線を示す. この図から Type I の合金と Type II の合金の機械的性質との間に明らかな差があることがわかる. すなわち Type I の合金, No. 5 (B-O) および No. 9 (B-N') では Fig. 3 (a), (b) に見られるように時効硬化の初期に抗張力および降伏力が増加し, 伸び, 絞り, 衝撃値が急激に減少する. 抗張力および降伏力は No. 5 (B-O) 合金では約 30~90 h, No. 9 (B-N') 合金では約 500 h で最大値に達し, その後靱性, 延性のやや回復とともに減少する. 一方 Type II の合金 No. 7 (B-N) および No. 8 (B-Cb-N) では Fig. 3 (c), (d) に見られるように初期の段階の一次硬化する時効時間で抗張力, 降伏力のわず

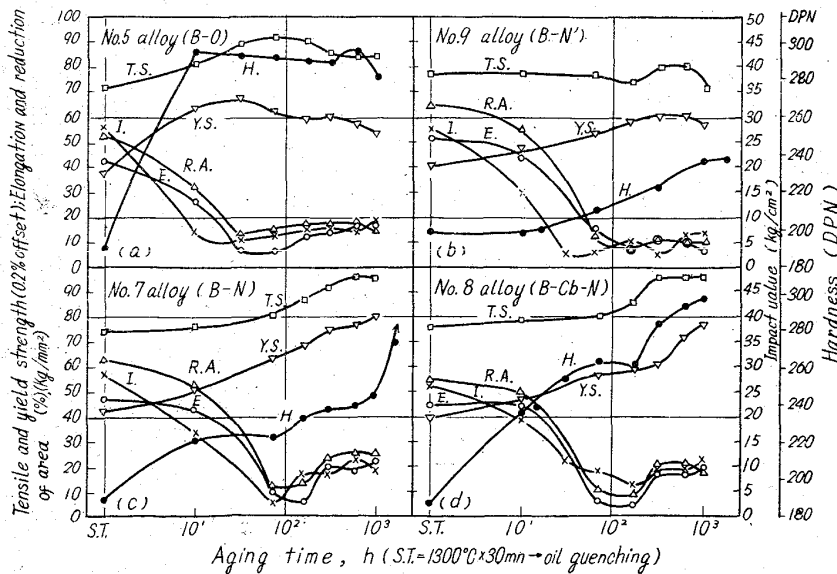
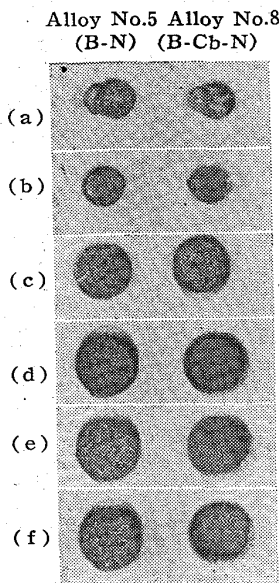


Fig. 3. Changes of mechanical properties of alloys, measured in various stages of aging at 750°C.

かな増加とともに靱性, 延性が急激に減少する. その後二次硬化の範囲では再び靱性, 延性の回復をともなつていじめるしい抗張力, 降伏力の増加を生ずる. 一般的にいえば Type I の合金の場合のごとく, 粒界, 粒内析出により靱性, 延性の減少とともに強度が増加すると思われるが, Type II 合金の場合には二次硬化の範囲で強度, とくに降伏力の増加とともに延性, 靱性が回復するという, 特殊な現象が認められる. Photo. 3 は 750°C で種々時効した No. 5 (B-O) および No. 8 (B-Cb-N) 合金の抗張試験後の破断面の組織を示す. この写真から No. 5 (B-O) 合金の破断面は時効とともに粗くなり, 1000 h 時効で脆性破面組織を示す. 一方 No. 8 (B-Cb-N) の合



(a) As solution-treated
 (b) Aged for 10 h at 750°C
 (c) Aged for 80 h at 750°C
 (d) Aged for 250 h at 750°C
 (e) Aged for 500 h at 750°C
 (f) Aged for 1000 h at 750°C

Photo. 3. Aspects of fractured surface, broken in the tensile test at room temperature.

金の破断面は 80 h 時効まで粗くなるが、さらに時効すると微細になり 1000 h では靱性となる。

以上のような時効による組織、機械的性質および破断面組織の差の原因は前報¹⁷⁾の電子顕微鏡による析出過程の観察の結果から考えて次のように説明しよう。

すなわちまず時効の初期には化合物は要易に核を形成し易い位置である結晶粒界、双晶境界およびオーステナイト相の (111) 面のごときある特定結晶面に優先析出する。もし $M_{23}C_6$ または π 相の単一相のみの析出により硬化する合金の場合は粒内および粒界析出物はその特定位置にそって愈合、成長を起して、Type I の組織のごとき Widmanstätten 状の組織になる。このような合金では粒界析出により靱性、延性の減少とともに脆性破面となり、一方粒内析出により強度が増加する。しか

し $M_{23}C_6$ から π 相へのような析出物の遷移を生じる合金では、後に析出する化合物の核は、すでに前に析出した化合物のために核発生の要易な位置が減少しているので、粒界、粒内の初期析出物をさけて主に粒内に形成され、あたかも均一な分布を示す。また初期の靱性、延性の減少および脆性破面を生じせしめる粒界析出物も、析出相の遷移のためにしだいに減少する。かかる組織上の特殊な変化は時効後期における靱性、延性の回復および靱性破面を生じせしめるとともに降伏力、抗張力のいちじるしい増加を生じせしめると考えられる。とくに降伏点の増加がいちじるしいのは遷移する化合物 (π 相) が粒内に細かく、かつ均一に分散しているためといえよう。

次にさらに析出過程と高温におけるクリープ破断特性との関係を調べた。Table 4 は 1300°C で 30mn 溶体化処理後油冷し、750°C の各時間時効した合金を 700°C、28.6 kg/mm² の応力の下でクリープ試験した結果を示す。試験した合金のうち No. 5 (B-O) および No. 9 (B-N') は析出相の種類が異なるが単一相により一段硬化し、Type I の組織を示す合金であり、また No. 7 (B-N) および No. 8 (B-Cb-N) は析出相の遷移が生じて二段硬化し、Type II の組織を示す合金である。とくに No. 7 (B-N) および No. 9 (B-N') 合金は C, N の合金成分がやや異なるだけにすぎないにもかかわらず析出過程が明らかに違う合金である。この表からわかることは、常温での機械的性質の変化ほどの明らかな差はないが、No. 5 (B-O) および No. 9 (B-N') 合金の場合は、時効時間が長くなるとともに破断時間が長くなり、No. 5 (B-O) で約 50 h、No. 9 (B-N') で約 500 h 時効で最高値を示した後しだいに減少する。一方 No. 7 (B-N) および No. 8 (B-Cb-N)、とくに前者の合金では 750°C で 1000 h 時効材でもまだ破断時間が増加する傾向があり、しかも破断伸びもやや No. 5 および No. 9 合金より大きい。すなわち No. 7 および No. 8

Table 4. Results of creep-rupture test at 700°C for alloys Nos. 5, 7, 8 and 9 aged at 750°C for various lengths of time.

Heat treatment	Creep-rupture at 700°C under 28.6 kg/mm ²							
	Rupture time (h)				Elongation (%)			
	No. 5	No. 7	No. 8	No. 9	No. 5	No. 7	No. 8	No. 9
As solution-treated (1300°C × 30mn → oil quench.)	6.2	22.7	29.5	21.3	3.8	9.1	7.9	11.2
Aged for 750°C × 50 h → Air cool.	127.5	65.0	110.0	29.5	9.1	8.4	12.6	7.7
Aged for 750°C × 188 h → Air cool.	68.7	135.0	194.0	28.2	26	14.9	15.8	9.2
Aged for 750°C × 500 h → Air cool.	57.3	111.0	201.3	39.2	32.1	13.6	17.0	9.0
Aged for 750°C × 1000 h → Air cool.	48.7	272.2	129.5	33.0	29.0	23.7	19.1	12.6

合金の方が、高温強度におよぼす時効硬化の効果が大きいと推測される。

5. 時効硬化性を支配する因子についての考察

以上の実験の結果から Fe-Co-Cr-Ni 基合金の時効硬化性に影響する因子は次の項であるといえる。

すなわち

- (a) 微量元素…Mo, W, N, C
- (b) 析出物…… $M_{23}C_6$ 炭化物, π 相
- (c) 析出相の遷移…… $M_{23}C_6 \rightarrow \pi$

一般に析出粒子が分散した、いわゆる分散強化合金では強度は次の因子により支配されると考えられる。

- (1) 粒子の分散性: 粒子寸法, 粒子間距離, 分散粒子の地に対する体積率, など
- (2) 粒子自身の性質: ヤング率, 強度, 硬度, 形状など
- (3) 母地と粒子間の界面特性: 界面エネルギー, coherency, など

それ故にこのような観点から析出硬化におよぼす添加元素, 析出相の種類, 析出相の挙動を考えねばならない。Table 5 は 750°C で 1000 h 時効した各合金の時効硬化性, 析出相の種類および遷移, 組織の形態を要約した結果を示す。この表から析出相が同一相である場合でさえ硬化量, $H_1 - H_0$ の値が異なることがわかる。かかる場合には合金の強度を支配する重要な因子は上記の項のうち (2) および (3) よりむしろ (1) であろう。Fig. 4 は 750°C で 1000 h 時効した場合の各合金の硬化量 ($H_1 - H_0$) と析出相の体積率 ($f_1 - f_0$) との関係を示す。ここで H_0 は溶体化処理した時の硬度, H_1 はその後時効した時の硬度を示し, また f_0 および f_1 は溶体化処理後および時効後の析出物の体積率を示す。な

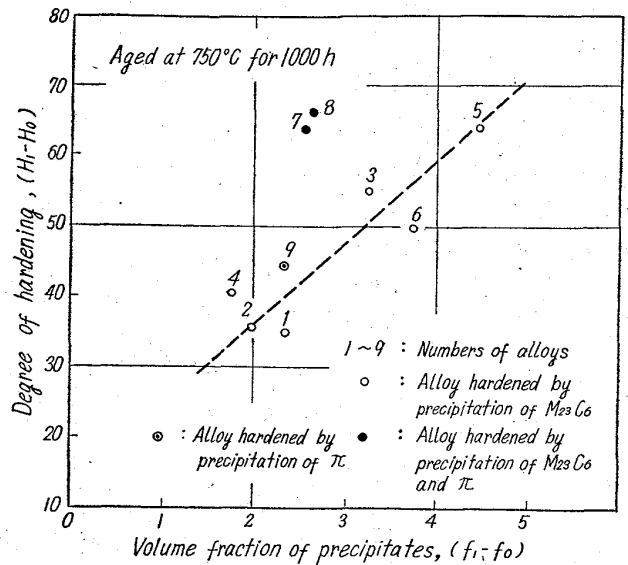


Fig. 4. Relation between the degree of hardening and the volume fraction of precipitates on aging.

H_0, f_0 ……As solution-treated
 H_1, f_1 ……As aged at 750°C for 1000 hours after solution-treatment.

おこの体積率は電解抽出した残渣物の重量および比重から計算した値である。この図から No.7 (B-N) および No.8 (B-Cb-N) を除いたすべての合金では硬化量と体積率との間にほぼ単純な直線関係が成立つことが判る。このことは一段硬化する合金の時効硬化性は分散粒子が $M_{23}C_6$ か π 相かの種類に関係なく、主に体積率に支配されているといえよう。一方 No.7 (B-N) および No.8 (B-Cb-N) 合金ではこの直線関係からいちじるしく高い方にずれており、体積率が小さくても硬化量が大きい。この原因は π 相で硬化する No.9 (B-N') 合金ではほぼ直線関係に乗ることから π 相自身のすぐれた

Table 5. Summary of results on the degree of hardening, precipitates contributing to age-hardening, their transition, and micro-structure after aging at 750°C for 1000 hours.

Number of alloys	Designation	Hardness, DPN			Precipitate contributing to hardening	Transition of precipitates during aging	Mode of Precipitation
		H_0	H_1	$H_1 - H_0$			
1	A-O	150	200	50	$M_{23}C_6$	—	Localized (weak); Type I
2	A-Cb	143	195	52	$M_{23}C_6$	—	Localized (weak); Type I
3	A-N	162	252	90	$M_{23}C_6$	—	Localized (very weak); Type I
4	A-Cb-N	188	249	61	$M_{23}C_6$	—	Localized (weak); Type I
5	B-O	182	290	108	$M_{23}C_6$	—	Localized (strong); Type I
6	B-Cb	180	260	80	$M_{23}C_6$	—	Localized (strong); Type I
7	B-N	182	290	108	$(M_{23}C_6), \pi$	$M_{23}C_6 \rightarrow \pi$	Homogeneous; Type II
8	B-Cb-N	187	300	113	$(M_{23}C_6), \pi$	$M_{23}C_6 \rightarrow \pi$	Homogeneous; Type II
9	B-N'	193	262	69	π	—	Localized (mild); Type I

H_0 : Hardness after solution-treatment

H_1 : Hardness after aging at 750°C for 1000 hours

性質によるとは考えられない。また体積率のみでも説明できない。それ故に前記因子(1)の項のうち粒子寸法や粒子間距離も重要な因子であると考えられる。このことは組織の観察からもうなずける。また先に Table 4 の高温クリープ試験の結果で、No.7 (B-N)の方がNo.9 (B-N')よりいちじるしく高温強度が高い点は、Fig. 4からもわかるように両者の析出相の体積率がほぼ同じであることから、やはり析出相の分散状態の相違によると説明し得る。

以上の結果から No.7 (B-N) および No.8 (B-Cb-N) 合金の時効硬化性がとくにすぐれているのは、単に析出相や、析出物の量ではなく、析出相の遷移により生じた細かい π 相の均一な析出によるものと結論し得る。ここで相の遷移が合金の強度に密接な関係があることは注目すべきことである。

IV. 結 言

オーステナイト系時効硬化性 Fe-Co-Cr-Ni 基合金を用いて時効硬化性と析出過程との関係を研究し、析出強化に関して有用な知識をえた。その結果は次のように要約される。

(1) 時効硬化性、析出物の挙動および分散特性は Mo, W, Cb, N のごとき微量元素によりいちじるしく影響される。

(2) 本合金系の硬化に寄与する主な析出物は $M_{23}C_6$ および、新たに名付けた π 相である。

(3) 硬化には二つの型、すなわち一段硬化および二段硬化がある。前者は一般の場合で $M_{23}C_6$ あるいは π のいずれかの一つの相が析出し硬化する時に生じ、その硬化は主に粒子の体積率により影響される。一方後者は Mo, W, C, N を同時に含む合金にとくに認められ、 $M_{23}C_6$ から π 相への析出相の遷移により生じる。

(4) 時効硬化性、強度、靱性などの点からすると二段硬化合金の方がすぐれている。この原因は析出相の遷

移により細かい π 相が均一に分散するためである。

(5) 合金の強度を支配する因子として析出相の遷移も重要であり、この点からも耐熱合金の高温強度を検討する必要がある。

最後に本研究を行なうに当たつて御指導を頂いた東北大学教授今井勇之進先生に深く感謝する。

文 献

- 1) J. W. FREEMAN, E. E. REYNOLD, A. E. WHITE: Amer. Soc. Test. Mat., 49 (1949), p. 618
- 2) J. W. FREEMAN, H. C. CROSS: NACA Technical Note No. 1230, (1947)
- 3) J. W. FREEMAN, E. E. REYNOLD, D. N. FREY: NACA Technical Note No. 1867, (1949)
- 4) D. N. FREY, J. W. FREEMAN, A. E. WHITE: NACA Technical Note No. 1001, (1950); No. 2385, (1951); No. 2472 (1952)
- 5) E. E. REYNOLD, J. W. FREEMAN, A. E. WHITE: NACA Technical Note No. 2449, (1951)
- 6) W. O. BINDER: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 167 (1951), p. 121
- 7) E. E. REYNOLD, J. W. FREEMAN, A. E. WHITE: J. Metals, 171 (1952), p. 946
- 8) 出口: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 95; 38 (1952), p. 133; 40 (1954), p. 1119
- 9) 長谷川, 落合, 桑, 山本: 鉄と鋼, 39 (1953), p. 780
- 10) B. M. ROSENBAUM: NACA Technical Note No. 1580 (1948)
- 11) J. LANE, N. J. GRANT: Trans. Amer. Soc. Metals, 44 (1952), p. 113
- 12) H. J. BEATTIE, F. L. VER SNYDER: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953), p. 397
- 13) W. C. HAGEL, H. J. BEATTIE: Trans. Amer. Soc. Metals, 49 (1957), p. 978
- 14) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1607~1613
- 15) 今井, 増本: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1689~1696
- 16) 増本: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 959~967
- 17) 今井, 増本: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 696~703