

高 Mn 耐熱鋼の研究*

依田連平**・吉田平太郎***・小池喜三郎***

Study of High Manganese Heat Resisting Steels.

Renpei YODA, Heitaro YOSHIDA and Kisaburo KOIKE

Synopsis:

In order to acquire the economical, easy-to-forge alloy, having an excellent creep rupture life, various kinds of alloys were prepared. That is, N-155 alloys with one part of Nickel and Iron N-155 alloy, replaced by Manganese and Chromium respectively, the ones with one part of Cobalt replaced by Chromium and the ones containing various amounts of Chromium, Nickel, Molybdenum, Tungsten, Niobium, Nitrogen etc, with Cobalt totally eliminated.

The effects of these elements on the high temperature properties were tested. Results obtained are as follows.

The alloys containing $\gamma + \alpha$ phases showed a more remarkable age hardening property and a considerably poorer creep rupture life at 700°C than the ones having γ single phase.

The stable γ phase was found to be the indispensable condition for acquiring an austenite steel having an excellent creep rupture strength.

In 6% Nickel+10% Manganese type alloys containing no Cobalt, the stable γ phase could be obtained if the Nitrogen content was increased up to about 0.8%. The residual alloying composition showing the maximum creep rupture life in this type alloys was about 20% Chromium, 2.5% Tungsten, 2% Molybdenum, 1% Niobium, 0.23% Carbon, and the creep rupture life of the alloy having the above mentioned composition was superior to that of N-155 alloy. Furthermore, this alloy was easily forged and proved economical, it was named 10M6N alloy.

(Received 8 July 1964)

1. 緒 言

先に N-155 合金中の Ni 20% のうち 10% を同量の Mn で置換えても適量の C, N を添加すれば N-155 合金に比べすぐれたクリープ特性を有し、鍛造容易でしかも経済的な合金が得られること、およびその原因は Mn 添加によるすぐれた時効硬化性と変形抵抗の減少にあること²⁾を報告した。現在この合金は No.11 合金と呼称され特許が認可されている。(特公: 昭38-12155)

そこでさらにこの合金を発展させるため、No.11 合金を基準組成とし、高温特性におよぼす Mn, Cr の影響を、また Co を全く除き Mo, W, Nb, Ni, N などの諸元素の影響を検討したところ、Co を全く除いても諸元素の適量を選ぶことにより、700°C のクリープ破断寿命は No.11 合金に匹敵し、しかもはるかに経済的かつ鍛造容易な合金を見出した。

2. 試料と実験方法

高周波溶解で得られた約 3 kg の鋼塊を 1200°C ~ 1000°C で鍛造し、1200°C × 1hr 加熱水冷の溶体化処理をして、700°C, 800°C, 900°C で 100hr ~ 1,000hr の時効

硬化試験を、また溶体化処理後、800°C × 4hr 加熱空冷した試料のクリープ破断試験を 700°C では 26 kg/mm²、800°C では 14 kg/mm²、900°C では 8 kg/mm² の条件で適宜行なった。その他鍛造性試験、常温高温引張試験、残渣の X 線回折、組織の検討などを必要に応じて行なった。試料の分析値を Table 1 に示す。いずれの合金も C は 0.2% 前後としたが、グループ 2 は N-155 合金を基準組成とし、Ni+Mn=20%, Fe+Cr=53% として、Mn を 10~15%, Cr を 20~30% の範囲で変えたもので、グループ 3 は 10%Ni, 10%Mn で Co+Cr=40% で Cr を 20~28% の範囲で変えたものである。またグループ 4, 5 は Co を全く除いたもので、4A は Mo を 6% とし N を 0.4% に増し、Cr を 15~20% の範囲で変えたもの、4B 中 No.41B~No.44B は 4A と同じく Mo を 6% とし、W を 1~6% の範囲で変えたもの、No.46B~No.49B は W を 2.5% 一定とし、

* 昭和38年10月本会講演大会にて発表

昭和39年7月8日受付

** 金属材料技術研究所 工博

*** 金属材料技術研究所

Table 1. Chemical compositions of alloys.

Group	Alloys	Mn	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	C	N	Fe
2	No. 21	1.15	19.30	20.12	20.2	3.41	2.50	0.91	0.19	0.201	Bal
	No. 22	9.82	25.67	9.88	20.6	3.07	2.38	0.99	0.19	0.233	//
	No. 23	8.88	29.0	9.34	20.6	2.97	3.06	0.72	0.16	0.231	//
	No. 24	11.64	19.25	4.79	20.6	3.05	2.84	0.85	0.22	0.187	//
	No. 24	14.23	25.24	4.91	21.4	2.76	2.99	0.80	0.17	0.185	//
3	No. 30	9.24	19.49	9.96	20.64	3.42	2.86	0.85	0.28	0.309	//
	No. 31	9.12	20.24	10.46	19.44	3.20	2.01	1.05	0.25	0.324	//
	No. 32	9.13	23.50	10.05	17.15	3.11	2.04	0.93	0.25	0.351	//
	No. 33	9.40	25.72	10.16	15.88	3.03	1.82	0.85	0.24	0.384	//
	No. 34	9.00	27.58	10.24	13.15	3.01	2.28	1.05	0.24	0.369	//
4 A	No. 43	9.77	14.60	9.92	—	6.48	2.17	0.32	0.23	0.389	//
	No. 44	9.94	17.37	9.93	—	6.04	2.23	0.23	0.26	0.424	//
	No. 45	9.70	19.83	9.87	—	6.23	2.82	0.53	0.27	0.372	//
4 B	No. 41B	9.86	19.32	9.60	—	6.01	1.69	0.54	0.25	0.44	//
	No. 42B	9.83	19.36	10.11	—	5.97	2.13	0.70	0.21	0.64	//
	No. 43B	10△	20△	10△	—	6.03	3.69	0.39	0.30	0.612	//
	No. 44B	10△	20△	10△	—	6.00	6.05	0.48	0.30	0.634	//
	No. 46B	10.17	20△	10△	—	1.00	2.5△	0.6△	0.22	0.5△	//
	No. 47B	10.42	19.16	10.01	—	2.02	2.5△	0.60	0.22	0.62	//
	No. 48B	10.00	19.18	9.87	—	4.04	2.46	0.51	0.25	0.63	//
	No. 49B	9.60	19.56	9.60	—	7.86	2.20	0.73	0.27	0.52	//
	5 A	No. 50	10.06	19.96	6.59	—	0.89	2.39	0.62	0.25	0.745
No. 52		10.19	19.30	6.55	—	2.78	2.87	0.58	0.24	0.859	//
No. 53		10.31	20△	6.0△	—	3.88	2.5△	0.46	0.22	0.936	//
No. 54		9.10	20.30	6.42	—	4.91	2.31	0.59	0.23	0.760	//
No. 54'		8.85	19.44	6.60	—	5.96	2.27	1.12	0.26	0.553	//
No. 55		10△	20△	6△	—	2△	2.5△	0.3△	0.25	0.8△	//
No. 56		10.23	20△	6△	—	2.03	2.5△	0.71	0.20	0.872	//
No. 57		10.49	20△	6△	—	2△	2.5△	0.90	0.24	0.810	//
No. 58		10△	20△	6△	—	2△	2.5△	1.20	0.25△	0.8△	//
5 B		No. 50B	10.24	19.27	6.00	—	1.00	2.5△	1.0△	0.28	0.8△
	No. 51	10.03	19.85	6.46	—	1.89	2.44	0.95	0.23	0.906	//
	No. 52B	10.31	19.17	6.03	—	2.99	2.5△	0.90	0.25△	0.764	//
	No. 53B	9.87	19.20	5.90	—	4△	2.5△	0.94	0.25△	0.764	//
Note	N-155	1.5	20-22	18-22	18-22	3	2.5	1.0	0.15	0.15	//
	No. 11	9.76	19.96	9.52	20.13	3.01	2.79	0.97	0.21	0.465	Bal

△: Charged composition

Mo を 1~8% の範囲で変化させたものである。さらにグループ 5 は Ni を 6% に下げる代わりに N を 0.8% 前後まで高めたもので、そのうち 5A 中の No. 50~No. 54' は 2.5% W, 0.5% Nb 一定として Mo を 1~6% に、また No. 55~No. 58 は 2% Mo, 2.5% W 一定として Nb を 0.3~1.2% に変化させ、グループ 5B は 2.5% W, 1% Nb 一定として Mo を 1~4% の範囲で変えたものである。

3. 実験結果と考察

3.1 Ni+Mn=20%, Fe+Cr=53% 系合金における Cr, Mn の影響 (グループ 2 試料)

3.1.1 時効硬化性試験

Fig. 1 は 700°C の結果を示したもので、Cr 含量はほぼ一定ならば Mn 含量のますほど、また Mn 含量ほぼ一定ならば Cr 含量のますほど時効硬化性が高まり、1000 hr 時効しても、いずれの試料も軟化を示さず。むしろ硬化の途上にあることが知られる。Fig. 2 は 800°C の結果で 100 hr 以内で最高硬度に達し以後軟化せずほぼ一定の硬度を示す。しかし 900°C の試験結果では約 10 hr 以内に最高硬度に達しその後の加熱により軟化することが知られた。

Photo. 1 (a)~(e) は 700°C × 1000hr 時効後の No. 21 (1.15%Mn, 19.30%Cr), No. 22 (9.82%Mn, 25.67%

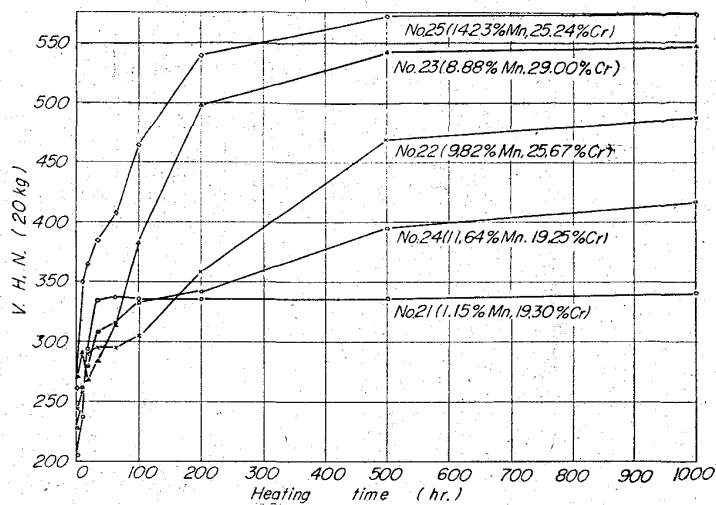


Fig. 1. Effects of manganese and chromium on age hardness of Ni+Mn=20%, Fe+Cr=53% type alloys at 700°C.

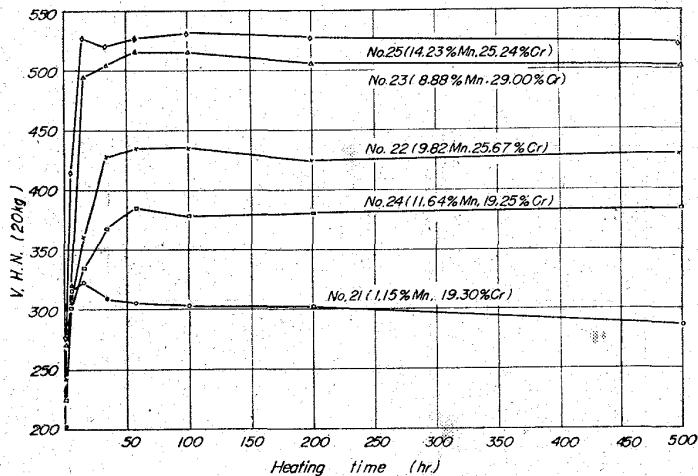


Fig. 2. Effects manganese and chromium on age hardness of Ni+Mn=20%, Fe+Cr=53% type alloys at 800°C.

%Cr), No. 23(8.88%Mn, 29.00%Cr), No. 24(11.64%Mn, 19.25%Cr) No. 25 (14.23%Mn, 25.24%Cr) 各試料の組織で, Mn 含量ほぼ一定ならば Cr 含量のますほど, また Cr 含量ほぼ一定ならば Mn 含量のますほど, 析出が多いことが認められる. Photo. 2(a)~(c) は 800°C×500hr, Photo. 3(a)~(c) は 900°C×500hr 時効後のそれぞれ No. 21, No. 23, No. 25 試料の組織で高温ほど, 各試料とも析出物が凝集成長するが, No. 23, No. 25 試料ではこの傾向が顕著である. Photo. 4(a), (b) は 1200°C×1hr 加熱水冷の溶体化処理した No. 21, No. 23 試料の組織で, No. 21 試料はオーステナイト組織であるが, No. 23 試料にはオーステナイト結晶粒界にフェライトと炭化物が共存して認められる. この共存相は No. 22 試料では少なく, No. 25 試料では逆に多い. また No. 24 試料はオーステナイト単

相であるが, 双晶は認められない. したがって No. 21, No. 24, No. 22, No. 23, No. 25 の各試料の順に時効硬化性が高まるのは, この順に素地の安定度が低下するためと考えられる.

Fig. 3 は 800°C×500 hr 加熱した No. 23 試料の残渣の X 線回折図で, Nb(C,N), $M_{23}C_6$ の他に $CrMn_3$ (75.5at%Mn) の σ 相が認められる. また同じ処理をした No. 25 試料も同様の回折図を示す.

これらの共存相のうち σ 相は 800°C×100hr, 900°C×100hr, 900°C×500 hr の No. 23, No. 25 の両試料にも認められる. 熊田⁵⁾は Cr, Mn 二元系の合金では, 16~24% の Cr を含む $CrMn$ の σ 相が形成されることを 1000°C の焼鈍処理で示している. W. P. REES⁴⁾は 650°C, 850°C の Fe-Ni-Cr 合金の γ と $\gamma+\sigma$ の境界は 10~20% Ni 範囲では Cr 約 18~21% にあり, 高温では高 Cr 側にずれることを示した. また乙黒⁶⁾は Mn はオーステナイト形成元素でありながら Cr-Ni 鋼の δ フェライトの生成を促進する場合もあるとし, その原因は Mn が素地中の Cr 濃度を減少するためであるとしている. さらに J. J. GILMAN⁶⁾ は Fe-Ni-Cr 合金の σ 相形成におよぼす諸元素の影響を検討し, Mo, Si, Mn, Co は σ 相の形成を促進するが, N, C は抑制しその序列は下記のごとくであるとしている.

Mo \approx Si>Mn>Co (促進)

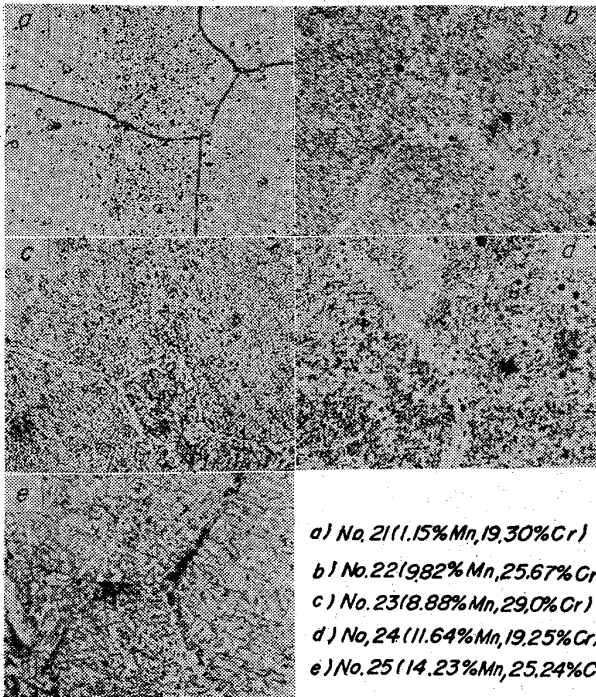
N<C (抑制)

しかしながらこのグループ 2 では Ni+Mn=20% で Mn 含量を増せば Ni 含量は減少し, γ を不安定にするから, Mn の σ 相形成に対する影響については Mn 単独のものではないが, いずれにしても Cr を 20% 以上, Mn を 10% 以上とすることは時効硬化性を高める. Fig. 4 は No. 21~No. 25 試料について最高硬度 H_{max} , および硬度上昇 ΔH と時効温度の関係を示したもので, いずれの試料も時効温度が高くなるにつれ, H_{max} , ΔH ともに減少する.

3.1.2 鍛造性試験

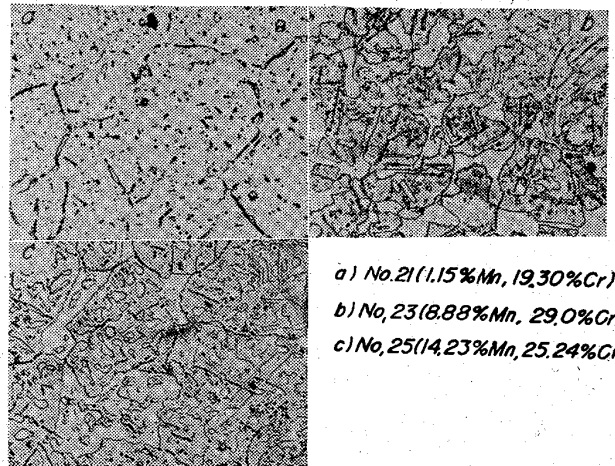
1200°C における鍛造性試験結果を Table 2 に示す. Mn 含量ほぼ一定ならば Cr 含量のますほど, Cr 含量ほぼ一定ならば Mn 含量の減るほど変形抵抗が高まる. そして Cr を約 30% も含む No. 23 合金が鍛造可能であるのは, Mn を約 10% 近くも含むために, その変形抵抗値が N-155 合金の組成をもつ No. 21 合金とほぼ同じためである.

3.1.3 耐酸化性試験



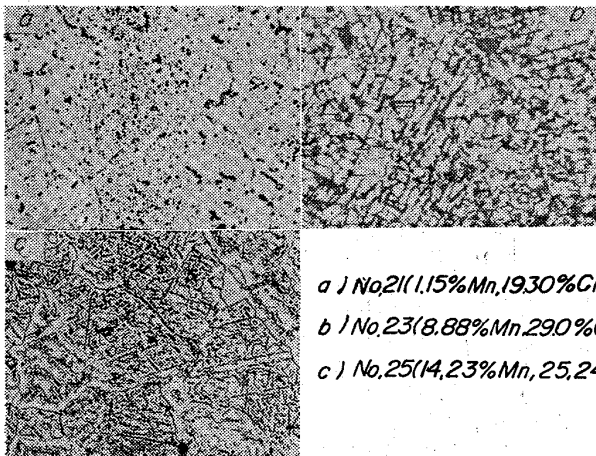
a) No. 21 (1.15% Mn, 19.30% Cr)
 b) No. 22 (9.82% Mn, 25.67% Cr)
 c) No. 23 (8.88% Mn, 29.0% Cr)
 d) No. 24 (11.64% Mn, 19.25% Cr)
 e) No. 25 (14.23% Mn, 25.24% Cr)

Photo. 1. Microstructures of alloys aged for 1000hr at 700°C. ×400 (2/3)



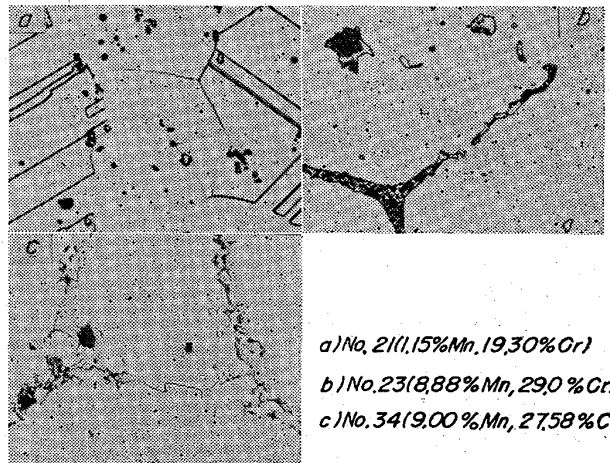
a) No. 21 (1.15% Mn, 19.30% Cr)
 b) No. 23 (8.88% Mn, 29.0% Cr)
 c) No. 25 (14.23% Mn, 25.24% Cr)

Photo. 3. Microstructures of alloys aged for 500hr at 900°C. ×400 (2/3)



a) No. 21 (1.15% Mn, 19.30% Cr)
 b) No. 23 (8.88% Mn, 29.0% Cr)
 c) No. 25 (14.23% Mn, 25.24% Cr)

Photo. 2. Microstructures of alloys aged for 500hr at 800°C. ×400 (2/3)



a) No. 21 (1.15% Mn, 19.30% Cr)
 b) No. 23 (8.88% Mn, 29.0% Cr)
 c) No. 34 (9.00% Mn, 27.58% Cr)

Photo. 4. Microstructures of solution treated alloys. ×400 (2/3)

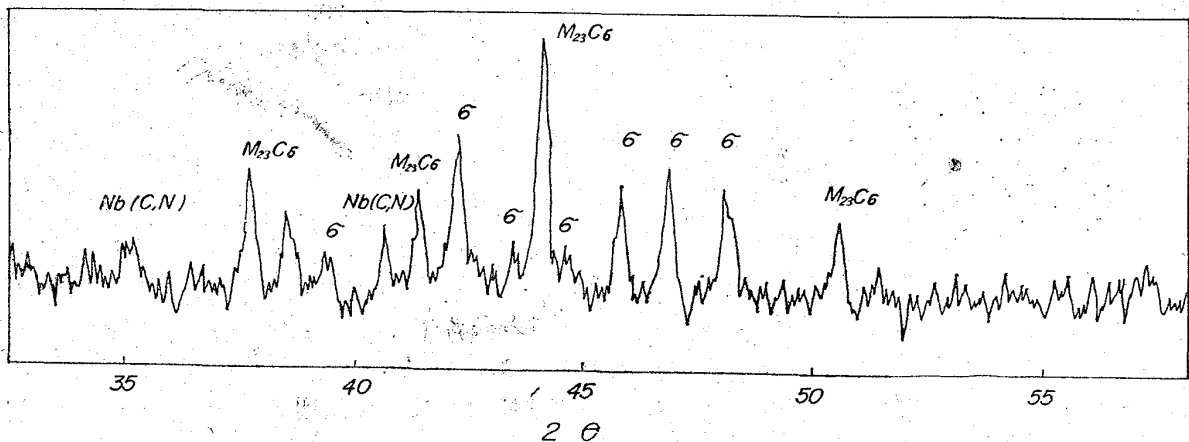


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of electrolytically extracted residues of No. 23 alloy aged for 500hr at 800°C.

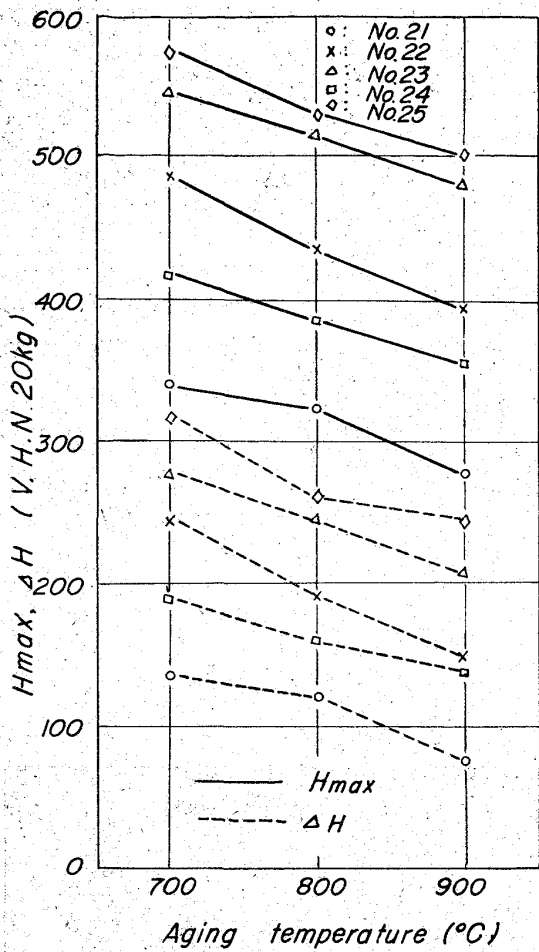


Fig. 4. Relation between H_{max}, ΔH and aging temperature of No. 21~No. 25 alloys.

Table 2. Effects of manganese and chromium on deformation resistance. Testing temperature; 1200°C Impact energy; 5.5kg-m

Specimen	Deformation resistance (kg/mm ²)	Degree of working (%)
No. 21 (1.15%Mn, 19.30%Cr)	34.0	18.52
No. 22 (9.82%Mn, 25.67%Cr)	30.3	20.49
No. 23 (8.88%Mn, 29.0%Cr)	33.9	18.96
No. 24 (11.64%Mn, 19.25%Cr)	26.6	22.98
No. 25 (14.23%Mn, 25.24%Cr)	23.4	26.13

Table 3に 1000°C × 100hr 加熱後の重量増加と Mn, Cr 含量の関係を示す。Cr 含量ほぼ一定ならば Mn 含量のますほど、Mn 含量ほぼ一定ならば Cr 含量の減るほど耐酸化性が劣化する。No. 24, No. 25 試料の重量増加はいずれも 100mg/cm² 以上で、Mn を 10% 以上

Table 3. Effects of manganese and chromium on the oxidation resisting property. (1000°C × 100hr)

Specimen	Weight increase by oxidation (mg/cm ²)
No. 21 (1.15%Mn, 19.30%Cr)	25.52
No. 22 (9.82%Mn, 25.67%Cr)	29.34
No. 23 (8.88%Mn, 29.0%Cr)	6.14
No. 24 (11.64%Mn, 19.25%Cr)	101.97
No. 25 (14.23%Mn, 25.24%Cr)	134.71

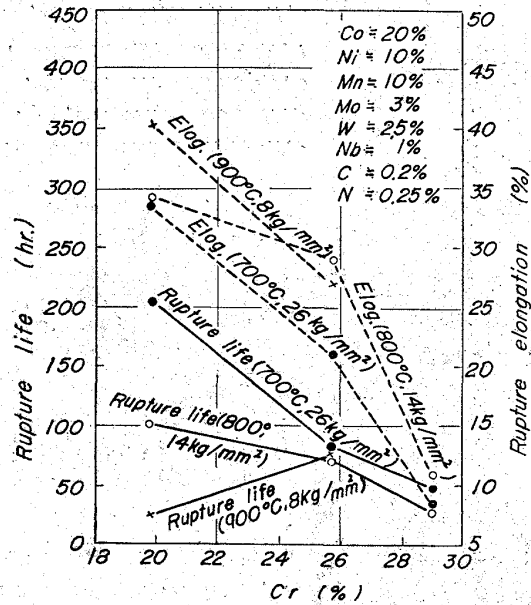


Fig. 5. Effect of chromium on the creep rupture life and elongation.

含むことは耐酸化性の面からも好ましくないことが結論づけられる。

3.1.4 クリープ破断試験

Fig. 5は 700°C, 800°C, 900°C のクリープ破断時間と破断伸びにおよぼす Mn 含量約 10% 一定の場合における Cr の影響を示したもので、いずれの温度においても Cr 含量のますほどクリープ破断時間、破断伸びともに低下する傾向がある。ただし図中 20%Cr のデータは前報から転載した。このように Cr 含量が増すにつれ破断寿命の低下がみられるのは溶体化処理状態で γ 単相でなく、α が生じ易くなるため、炭化物、σ 相などが急速に析出するためと考えられる。また Mn 含量のさらに高い No. 24, No. 25 試料も Cr 含量がますと、クリープ破断寿命の低下が認められた。

以上の結果からクリープ破断寿命に対し、Mn を 10%

より多くすること、Fe を Cr で 20% より多く置換えることは好ましくないで、次に Co を 2% づつ Cr で置換え、N を高めた合金について検討した。

3.2 Cr+Co=40% 系合金における Cr の影響 (グループ3 試料)

3.2.1 時効硬化性試験

Fig. 6 に 700°C での試験結果を示す。Cr 含量がますにつれ、時効硬化性が高まる。Photo. 5 (a), (b), (c) は No. 30 (19.49%Cr), No. 32 (23.50%Cr), No. 34 (27.58%Cr) の各試料の 700°C × 500 hr 時効後の組織を示したもので、Cr 含量がますにつれ析出物が増加し、これが硬化に寄与していることがわかる。Fig. 7 は No. 34 試料のクリープ破断後の試験片の残渣の X 線回折図で $M_{23}C_6$ の炭化物、Nb(C, N) の他に $CrMn_3$ の σ 相が認められる。また Photo. 4 (c) は溶体化処理した No. 34 試料の組織で γ 单相で

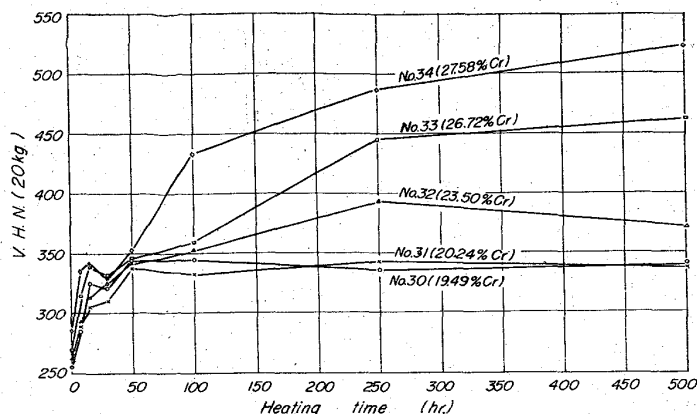


Fig. 6. Effect of chromium on age hardness of Cr+Co=40% type alloys at 700°C.

ないことがわかる。No. 33 (26.72%Cr) にもごく少量の α が認められ、この組成附近に γ と $\gamma + \alpha$ の相境界があることがわかる。Fig. 8 は No. 30~No. 34 の各試料について 700°C, 800°C, 900°C の時効による最高硬度 H_{max} と硬度増加 ΔH を示したもので、いずれの試料も H_{max} , ΔH ともグループ2 試料の場合と同様時効温度が上昇するにつれ低下する傾向が認められる。

3.2.2 常温および高温引張試験

Table 4 に常温および 700°C, 800°C の抗張力と破断伸びを示す。常温の抗張力は 90~94 kg/mm² の範囲にあり、Cr 含量が増すにつれて増加する傾向がみられるが、700°C では 56~59 kg/mm² の範囲にあつて Cr 含量との関連があまり認められぬのに対し、800°C では 35~42 kg/mm² の範囲で Cr 含量が増すと低下する傾向が見られる。破断伸びは常温では 10~18%, 700°C では 15~30%, 800°C で 30~40% と高温ほど増大する。

3.2.3 クリープ破断試験

Fig. 9 はクリープ破断時間、破断伸びにおよぼす Cr

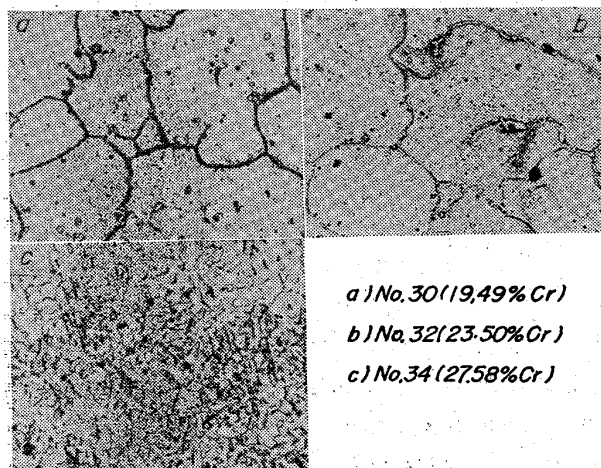


Photo. 5. Microstructures of alloys aged for 500hr at 700°C. ×400 (2/3)

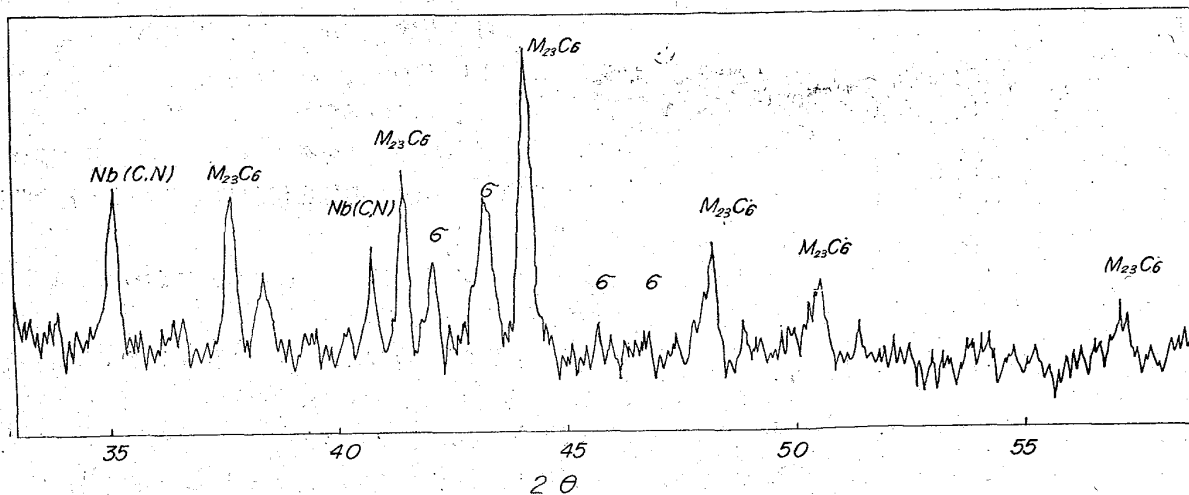


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of electrolytically extracted residues of No. 34 alloy creep ruptured at 700°C.

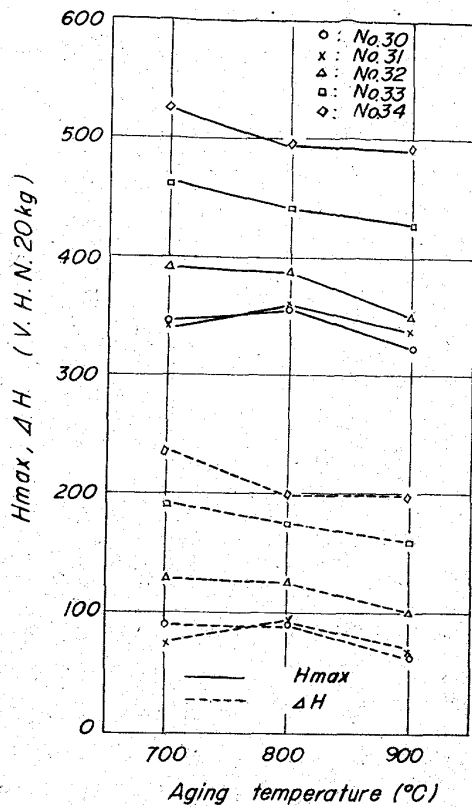


Fig. 8. Relation between H_{max} , ΔH and aging temperature of No. 30~No. 34 alloys.

Table 4. Tensile test results at room temperature and at high temperature.

(a) Tensile test at room temperature

Specimen	T.S. (kg/mm ²)	Elog (%)
No. 30	90.4	13.0
No. 31	90.6	18.2
No. 32	93.3	12.2
No. 33	93.8	15.3
No. 34	91.7	10.9

(d) Tensile test at 700°C

Specimen	T.S. (kg/mm ²)	Elog (%)
No. 30	58.7	14.3
No. 31	57.9	31.4
No. 32	55.9	22.7
No. 33	56.3	15.2
No. 34	58.4	23.8

(c) Tensile test at 800°C

Specimen	T.S. (kg/mm ²)	Elog. (%)
No. 30	42.3	42.3
No. 31	36.7	36.7
No. 32	40.8	40.8
No. 33	33.5	33.5
No. 34	36.2	36.2

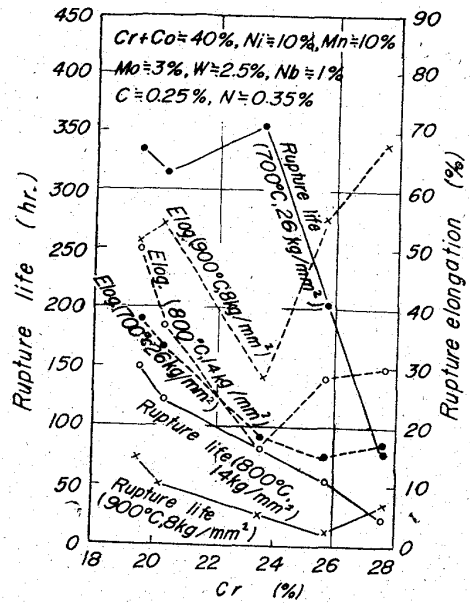


Fig. 9. Effect of chromium on the creep rupture life and elongation of Co+Cr=40% type alloys.

の影響を示したもので破断時間は 700°C では Cr 24% 附近まではほとんど変りないが、それ以上になると急激に低下する。そして 800°C 以上の試験では Cr 含量に比例して破断時間は低下する。これらの挙動は Cr 含量の増加が溶体化処理でも少量の δ フェライトの生成を促し高温のクリープ破断試験では γ の不安定化を助長するためである。なお 800°C のクリープ破断後の No. 21~No. 25, No. 30~No. 34 各試料の硬度と 800°C の時効硬度曲線から推定されるクリープ破断時間に相当する硬度を比較し、応力の有無が硬度におよぼす影響を調べたが、あまり差は認められなかった。

3.3 Co を全く含まぬ合金系における諸元素の高温特性におよぼす影響 (グループ 4, 5 試料)

Fig. 10 に 700°C, 26 kg/mm² のラプチャー時間におよぼす合金元素の影響を示す。点線は 10% Ni 系合金、実線は 6% Ni 系合金である。また説明の都合上図中各曲線に①~⑥の番号を付記し同時に試料名を曲線上に記しておく。

3.3.1 6%Mo, 0.4% N 合金系における Cr の影響 (グループ 4A 試料)

Co を全く除いたため、素地強化の目的でグループ 3 試料の約 3%Mo, 0.35%N を約 6%Mo, 0.4%N と増かせしめ、20%以下の場合の Cr の影響について検討した。クリープ破断寿命におよぼす Cr の影響は Fig. 10 中の①の曲線で示すように Cr が 15% から 20% になるにつれ改善される。この 3 種の合金について 700°C ×

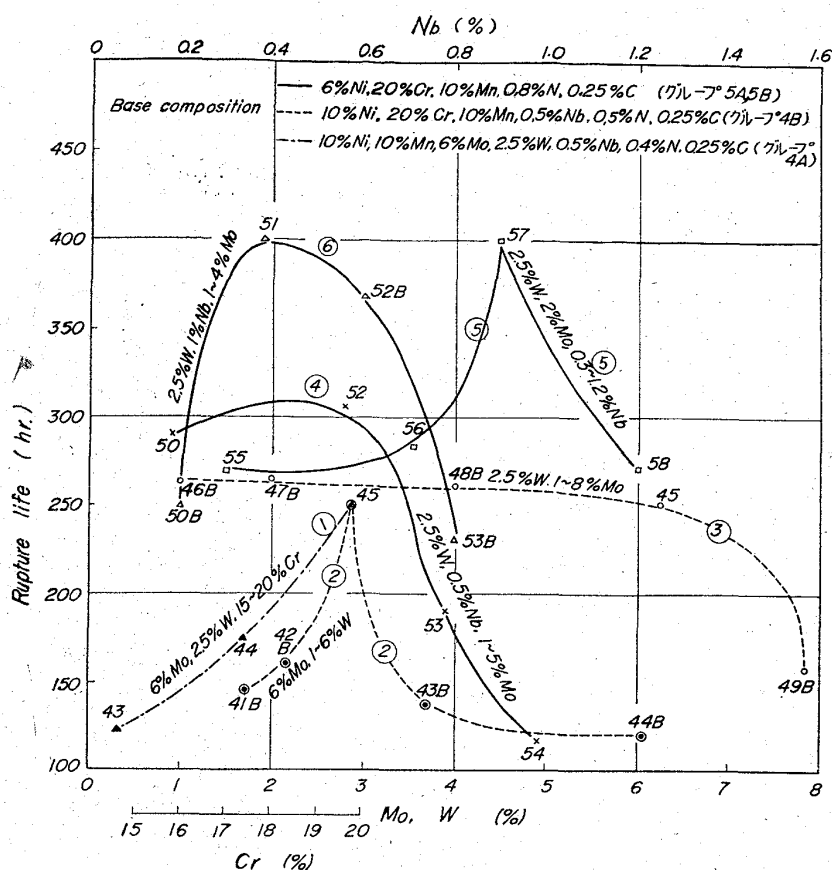


Fig. 10. Effect of alloying element on the creep rupture life at 700°C, 26kg/mm².

100 hr までの時効試験を行なったが Cr 含量がますます時効硬化性は高まる。時効後の組織をみるといずれの試料も微細な析出物が全面に分布しており、Cr 含量の相違による組織の差はあまり認められなかつた。ところで Cr 20% を含む No. 45 試料の 700°C × 100hr 時効後の残渣の X 線回折図からは σ 相と思わる線が認められた。

Co を全く除いても Mo を 6% 含有させれば Cr 約 20% で破断時間は 250 hr となり N-155 合金よりもすぐれたものになる。

またクリープ破断後の組織も同様微細な析出物が分布している。このように Cr 含量の増大とともにクリープ破断時間が改善されるのは、Cr 含量が増すにつれ素地が強化され、また炭化物以外に σ 相が微細に分布するためと考えられる。しかし Cr を 20% より高めることは前述の Co を含む試料についての結果からみて好ましくないことが推測される。

3.3.2 0.5~0.6%N を含む合金系における W, Mo の影響 (グループ 4 B 試料)

Mo, W はフェライト形成元素であるためにさらに N を 0.5~0.6% と増しこの系の合金における Mo, W の

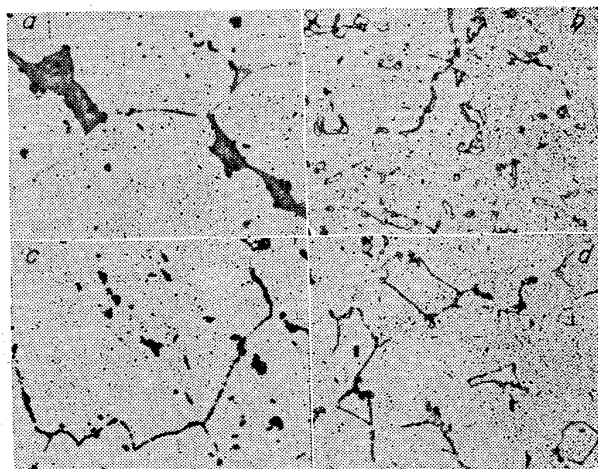
影響を検討した。

Photo. 6 (a)(b)(c) は溶体化処理した No. 43B, No. 44B, No. 49B 試料の組織でいずれも γ 単相でなく異相の存在が認められる。そして 6% Mo, 6% W を含む No. 44B の 700°C におけるクリープ破断試験片の残渣の X 線回折図から、Fig. 11 に示すように Fe(Cr, Mo) 型の σ 相が認められる。したがって Fig. 10 中の曲線②において W 2.8% 附近にクリープ破断寿命の山があるのは、それ以下の含量ならば W がますます γ を強化するが、約 2.8% 以上になれば δ フェライトが形成しやすく素地の γ を不安定にするからである。そこで W を 2.5% にして Mo 濃度を変えた曲線③では 6% Mo 付近まではクリープ破断寿命はほとんど変わらないが、Mo 含量がさらに高まると δ フェライトが存在してくるため破断寿命は急速に低下してしまう。

3.3.3 6%Ni, 0.8%N 合金系における Mo, Nb の影響 (グループ 5 A,

5 B 試料)

Fig. 10 中の曲線④は 2.5%W, 0.5%Nb で 1~5% Mo の影響を示す。Photo. 6 (d) は溶体化処理した 4.91% Mo を含む合金の組織で δ フェライトが認められるが、曲線④, ⑤, ⑥の他の合金は γ 単相である。曲



a) No. 43B (6.03% Mo, 3.69% W)
b) No. 44B (6.00% Mo, 6.05% W)
c) No. 49B (7.86% Mo, 2.20% W)
d) No. 54B (4.91% Mo, 2.31% W)

Photo. 6. Microstructures of solution treated alloys. ×400 (2/3)

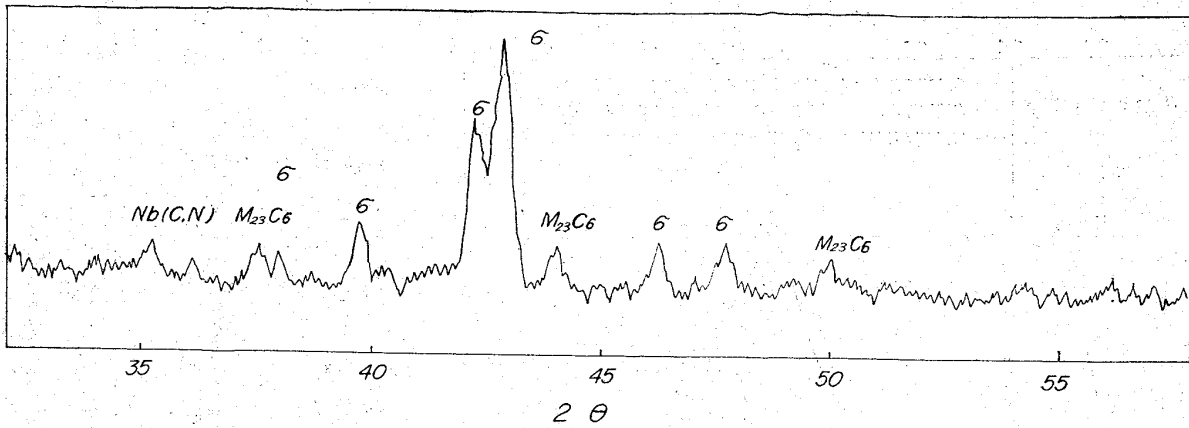


Fig. 11. X-ray diffraction pattern of electrolytically extracted residues of No. 44B alloys creep ruptured at 700°C.

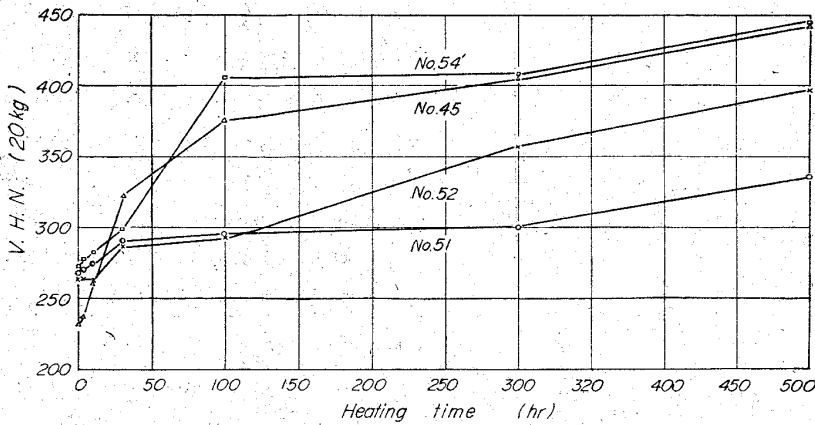


Fig. 12. Age hardness of No. 51, No. 52, No. 45, and No. 54' alloys at 700°C.

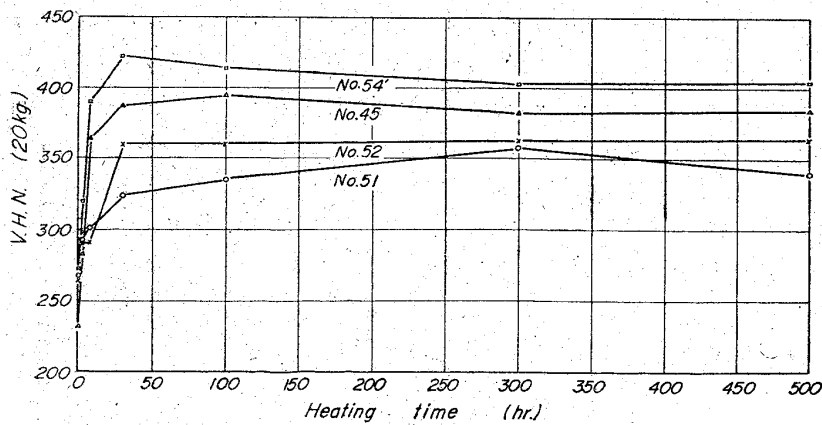


Fig. 13. Age hardness of No. 51, No. 52, No. 45 and No. 54' alloys at 800°C.

線④で Mo 2% 附近にクリープ破断寿命の山が認められたので、次に 2.5% W, 2% Mo 一定とし、0.3~1.2% の範囲で Nb の影響を調べたのが曲線⑤であり、Nb 1% 附近に山が見られたので次に 2.5% W, 1% Nb 一定とし、1~4% の範囲で Mo の影響を示したのが曲線⑥である。これから Mo 2% 附近にクリープ破断寿命の

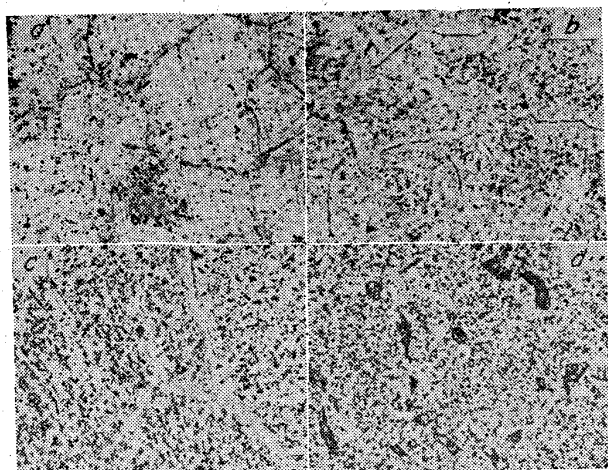
山があることが知られる。この合金のクリープ破断寿命は約 400 hr で同じ試験条件下では N-155 合金に比べてはるかに長くこのようにして Co を全く除いても諸元素の適量を選ぶことにより優秀な耐熱鋼を見出し、これを 10M 6N 合金と呼称することにした。

3.4 10M6N, No. 52, No. 45, No. 54' 合金の高温特性

Fig. 10 中の曲線⑥, ④, ②中の破断寿命の最もすぐれたおのおの No. 51(すなわち 10M6N合金, 400hr), No. 52(306hr), No. 45(250hr) および 6% Ni 系で N 含量 0.553%, Mo 5.96% を含む破断寿命の著しく悪い No. 54'(54hr) の各試料を 700°C, 800°C で 3, 9, 30, 100, 300, 500 hr 加熱後の硬度と組織を検討した。Fig. 12, Fig. 13 はそれぞれ 700°C, 800°C の硬度曲線でクリープ破断寿命のすぐれたものほど時効硬化性が少ないことが知られる。

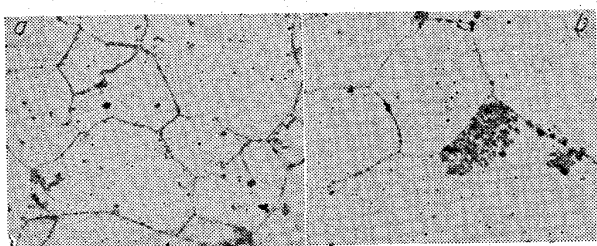
Photo. 7 (a)~(d) はそれぞれ 700°C 500 hr 時効後の No. 51, No. 52, No. 45, No. 54' 試料の組織を示す。上記の順に析出の量が多くなり、特に No. 54' 試料では粒界に σ 相が認められ、溶体化処理時に δ

フェライトであつたことが確められ、時効硬度の挙動が組織の上からも関連づけられる。また Photo. 8 (a), (b) および Photo. 9 (a) (b) (c) はそれぞれ No. 51 合金の 700°C および 800°C でおのおの 500 hr までの時効後の組織を示したもので、700°C × 30 hr では粒界から層状の析出 (boundary reaction 以後 b, r と略



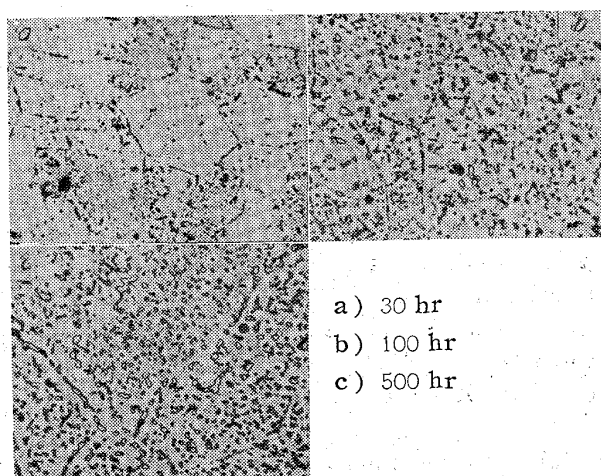
- a) No. 51 (6.46%Ni, 1.89%Mo, 0.906%N)
- b) No. 52 (6.55%Ni, 2.78%Mo, 0.859%N)
- c) No. 45 (9.87%Ni, 6.23%Mo, 0.372%N)
- d) No. 54 (6.60%Ni, 5.96%Mo, 0.553%N)

Photo. 7. Microstructures of alloys aged for 500hr at 700°C. ×400 (2/3)



- a) 30hr
- b) 100hr

Photo. 8. Microstructures of No.51 alloy aged at 700°C. ×400 (2/3)



- a) 30 hr
- b) 100 hr
- c) 500 hr

Photo. 9. Microstructures of No.51 alloys aged at 800°C. ×400 (2/3)

す) がわずかに認められるが、800°C × 30hr では相当進行しており粒内での析出 (general precipitation, 以後 g. p. と略す) もかなり認められる。800°C では 3hr でも b.r. が生じている。そして 100hr の加熱により 700°C では b.r. が、800°C では g.p. が相当進行する。

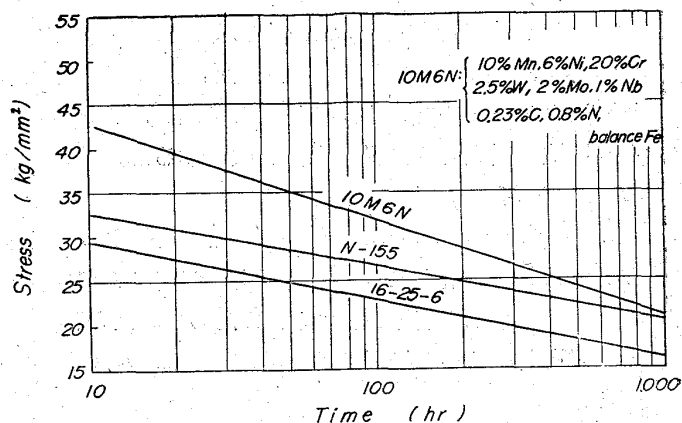


Fig. 14. Creep rupture strengths of various iron base heat resisting alloys.

Chi-Mei HSIANO ら⁷⁾は Cr-Mn-C-N 鋼の時効組織を検討し、高N鋼では b.r. が g.p. よりまた低N高C鋼では g.p. が b.r. より優先し、また高温では低N鋼でも b.r. が優先するであろうと述べている。ところで本結果において興味ある事実は b.r. をしている領域の先端附近では析出物の球状化が g.p. よりも大きく進行していることである。500 hr 時効の場合、700°C では Photo. 7(a) に示したように g.p. が広範囲にみられ、800°C × 500hr では 100 hr に比べ g.p. が一層行なわれている。

これらの事実から、b.r. が g.p. に優先して生じ、ある程度進行した後その先端が球状化し残りの合金濃度の高いγ相素地から g.p. が急速に進むことが知られる。その他の試料も 800°C × 500 hr 時効後の析出物の形態はいずれも類似して来る。

Fig. 14 は 10M6N 合金の 700°C のラプチャー強さを代表的な Fe 基耐熱合金である Fe-Ni-Cr-Co 系の N-155 および Fe-Ni-Cr 系の Timken 16-25-6 の両者と比較したもので 16-25-6 はもちろん、N115に比べても 1000 hr までのクリープ破断強度は劣るものではないことがわかる。

4. 結 言

経済的で鍛造が容易でありしかもクリープ破断強度がすぐれた鋼種を求めするために、N-155 合金中の Ni 20% を Ni+Mn=20%, Fe+Cr=53% とし Mn 含量を 10~15%, Cr を 20~30% にかえたもの、さらに Co+Cr=40% として Cr 含量を 20~28% の範囲でかえたもの、また Co を全く除き Cr, Ni, Mo, W, Nb, N などの組成をかえた各種合金を溶製して高温特性におよぼすこれら元素の影響を検討して次の結果を得た。

- 1) Ni+Mn=20%, Fe+Cr=53%系合金で Mn を

669.14.018.8 : 669.14.018.44 : 669.15-194
: 669.85/.86

10% 以上, Cr を 20% 以上とすることは γ に異相を生じ, 時効により CrMn₃ の σ 相が析出し著しく硬化を促進し, クリープ強度の上から好ましくない. また Cr は変形抵抗を増大させ, 耐酸化性を改善するが, Mn は逆の作用がある.

2) Co+Cr=40% 系合金で Cr を 20% より多くすると Cr 含量の増大につれ時効硬化性が高まるがこれも CrMn₃ の σ 相が析出しやすくなるためと考えられ, クリープ強度の点から好ましくない. Cr は 20% 以下が望ましい.

3) $\gamma + \alpha$ の二相を有するものは γ 単相のものに比べて 700°C のクリープ破断寿命が著しく劣化する. Co を全く除いた合金系では γ の安定化と高温強度の向上のために N 含量を高めなければならない. 10%Ni+10%Mn 系合金で N を 0.4~0.5% に高めた場合, クリープ破断寿命のピークは Cr 20% 附近, W 2.5% 附近で得られ, Mo は 1~6% 附近まで大差ないことが知られた. これらはいずれも γ 素地の安定度に関係している.

4) Co を全く除き Ni をさらに低めた 6%Ni+10% Mn 系合金は N 含量をさらに 0.8% 附近まで高めれば安定な γ 単相が得られる. この合金系において 700°C のクリープ破断寿命のピークは Cr 20%, W 2.5%, Mo 2%, Nb 1%, C 0.23% 附近で得られ, N-155 合金よりすぐれた高温強さを示す. しかもこの合金は鍛造が容易で経済的であり, これを 10M 6N 合金と呼称することにした

文 献

- 1) 依田, 吉田, 佐藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 166
- 2) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2198
- 3) 熊田: 日本金属学会会報, 2 (1963), p. 261
- 4) W. P. REES, B. D. BURNS and A. J. COOK: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 162 (1949), p. 325
- 5) 乙黒, 河部, 中川: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1087
- 6) J. J. GILMAN: Trans. Amer. Soc. Metals., 43 (1951), p. 161
- 7) Chi-Mei HSIANO and E. J. DULIS: TRANS. Amer. Soc. Metals., 50 (1958), p. 773

ステンレス鋼および耐熱鋼に対する希土類元素処理*

長谷川正義**・佐野正之***・田辺伊佐雄****

Modification of Stainless and Heat-Resisting Steels

by Means of Rare-Earths Addition.

Masayoshi HASEGAWA, Masayuki SANO and Isao TANABE

Synopsis:

The authors have made a study of some effects of rare earths addition to steel for these several years. In this report, the influences of addition of the RE (rare earth)-Ca-Si complex alloys (of domestic commercial product) to stainless steels (AISI type 201, 202, 304 and 430), stainless alloy (20 series, equivalent to Carpenter 20) and heat resistant alloys (Iron-base Ni-Cr-Mo, equivalent to Timken 16-25-6; Ni-base, to Nimonic 90; and Fe-Cr-Al alloys) are summarized. The ingot weights of type 304 and 20-series alloy were 30~50 kg, and those of other laboratory-made ones were about 4kg, and 0.15~0.6 wt% of RE-alloys were added in the furnace just before casting. Besides, to check up the influence of calcium and silicon contained in RE alloy, comparative specimens (added 0.2-0.5 wt% of Ca-Si alloy) of type 201, 202 and 430 steels were melted, respectively.

The authors investigated mainly the effects of RE-alloys upon microstructure, mechanical properties, ductility at high temperature, anticorrosion and oxidation properties: particularly, on the subject of ductility at high temperature, sub-size impact, impact-bending, torsion, bending and tensile tests were carried out elaborately.

Main results of experiments obtained are as follows:

(1) Treatment with RE-Ca-Si decreased the non-metallic inclusions in alloys, especially A-series (ductile sulphides and silicates) and B-series (alumina), and it appears better to use RE-Ca-Si than to use RE metals or Ca-Si alloy alone.

* 昭和37年4月, 10月, 昭和38年10月本会講演大会にて発表 昭和39年7月6日受付

** 早稲田大学理工学部 工博 *** 早稲田大学理工学部 **** 東化工株式会社 工博