

Fig. 2. Calculated vs experimental value of yield strength of check melts.

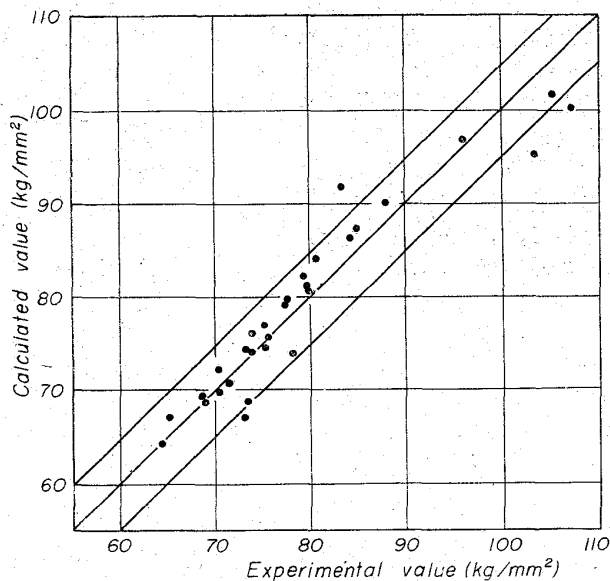


Fig. 3. Calculated vs experimental value of tensile strength of check melts.

つたこと、さらに組織上の要因を組み入れていないこと、Sの挙動に不可解な点が多いこと、またこれらが重なりあつて衝撃特性に関する推定式の精度が十分得られなかつたことなどがあげられる。

なお本報では、各元素の効果を1%当りの変化で評価したが、実際にはこれに添加量をかけたものがその元素の寄与として現われるので、一部の微量元素については、一見過大な評価が行なわれているような感じがするが、実際には妥当と思われる線に落ちついている点に注意されたい。

#### 4. 結 言

解析の結果、種々の機械的性質を化学成分、焼戻し温度から定量的に推定し得る式が得られた。一部にはまだ問題が残されているが、かなりの精度で調質鋼の諸性質を推定することが可能であるとの結論が得られた。

#### 文 献

- 1) C. E. SIMS and H. M. BANTA: *Welding J.*, (1949), April, p. 178
- 2) J. A. RINEBOLT and W. T. HARRIS: *Trans. Amer. Soc. Metals*, (1951), p. 1195
- 3) J. A. RINEBOLT and W. T. HARRIS: *Welding J.* (1951), April p. 202
- 4) 木原, 鈴木: “高張力鋼の溶接”, (1958), p. 9
- 5) 三好, 邦武, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 1080
- 6) 中村, 内木, 栗山: 石川島播磨技報, 23 (1965) May, p. 5

### (136) 5Ni-2Al系時効硬化鋼の時効挙動

金属材料技術研究所 ○金尾正雄・青木孝夫  
 東京大学, 工学部 工博 荒木 透  
 金属材料技術研究所 沼田 英夫  
 Aging Behaviour of 5Ni-2Al Age Hardening Steels.

Masao KANAO, Takao AOKI,  
 Dr. Tōru ARAKI and Hideo NUMATA.

#### 1. 緒 言

時効硬化を利用した低合金鋼の開発に必要な基礎資料を得る目的で、前報<sup>1)</sup>において、著者らは5% Ni, 2% Alを含む単純な鉄合金を用い、主として硬化におよぼすオーステナイト化温度および焼もどし条件の影響について報告した。その際、本合金は焼入れ後変態点以下の約700°C前後の温度に焼もどしすることにより、フェライト中においても固溶量が大で、溶体化処理を兼ねうることを示した。今回は、前回と同様に、5% Ni, 2% Alを含み、0.2% Cを添加したもの、および添加しない鉄合金を用いて、焼入・焼もどし後種々の条件で時効して、硬化曲線を求め、本合金に見出した2種類の析出物を電子回折等で同定し、とくに粒界反応型析出物の挙動について検討した。

#### 2. 供試材および実験方法

再電解鉄、電解Ni、高純度AlおよびFe-C母合金を原料として、真空高周波誘導炉で約50kgのFe-5Ni-2Al合金、およびこれに0.2% Cを添加した合金を溶製した。また比較のため0.037%のBを添加した約7kgの合金も真空溶解した。インゴットは1,200°Cに加熱して、10mmφ丸棒に鍛圧した。試料は1,000°C×1hr W. Q., 680°C×2hr W. Q.の熱処理をほどこしたのち、種々の条件で時効した。Table 1に分析結果を示す。

時効により生じた析出物を同定するため、電解残渣のX線回折、抽出レプリカ、薄膜による直接観察および回折を行なった。電解残渣のX線回折は、10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液中で、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で電解した試料を用いた。直接観察は、熱処理した10mmφの試料より圧延方向に直角に約1mmの薄片を機械的に切り出し、エメリーと化学研磨(弗酸5%, 過酸化水素水85%, 水10%)で約50μに予備研磨したのち、氷酢酸135cc, CrO<sub>3</sub> 25g, 水7ccの電解液を用いて、Bollmann法で電解研磨した。

Table 1. Chemical composition of alloys (wt%).

Sample No.	System	C	Ni	Al	Si	Mn	P	S	Cu	$\Sigma N$	B
1	Fe-Ni-Al	0.004	4.93	2.42	0.004	<0.001	0.001	0.004	0.001	0.0010	—
2	Fe-Ni-Al-C	0.17	4.74	2.35	0.003	<0.001	0.001	0.004	0.002	0.0012	—
3	Fe-Ni-Al-B	0.002	4.79	2.25	—	—	—	—	—	—	0.037

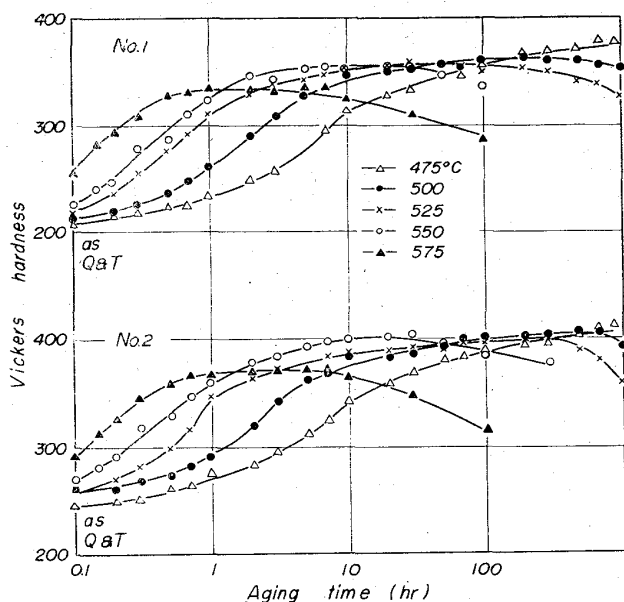


Fig. 1. The change in hardness with time during aging at 475°C~575°C.

### 3. 実験結果

#### 3.1 時効硬化曲線

1,000°C×1 hr 加熱水冷し, 680°C×2 hr 焼もどした試料を, 時効した結果を Fig. 1 に示す. 試料 1, 2 と同じ傾向を示しており, この鋼種では C が硬化の主要な因子ではないといえる. ただし, C の添加により時効速度をやや遅らせている傾向がみられる. それぞれの温度における硬さの増加量の, 1/2 の増加に要する時間の対数と絶対温度の逆数の関係を図示すると, 試料 1 と 2 はほぼ平行な直線となるが, C を添加した試料 2 が長時間側に平行移動している. この直線の傾斜より, 一応本合金の時効硬化の活性化エネルギーを計算すると, 約 47,000 cal/mol が得られた. これは三島ら<sup>2)</sup>の Alnico 合金における 46,000 cal/mol, 古川<sup>3)</sup>の 17-7 pH ステンレスにおける 47,700 cal/mol とほぼ等しく, Fe-Ni, Al 系の硬化機構に共通点があることが考えられる.

#### 3.2 析出相

試料 1 に存在する析出物の同定を, 電顕, X線回折等で試みた. 現在までに, general precipitation と考えられる電顕像と, grain boundary reaction によるものと考えられる粒界より粒内に繊維状に発達した析出物を見出した. Photo. 1 は 575°C×10 hr 時効した材料の結晶粒内に存在した析出物と思われる透過電子顕微鏡像と, その制限視野電子回折像の 1 例である. この回折像は, 規則格子を有する b. c. c 構造を示している. 本組成の合金のマトリックスが order 状態であるという文献は見当らず, A. J. BRADLEY の状態図<sup>4)</sup>によれば,  $\alpha$  (b. c.

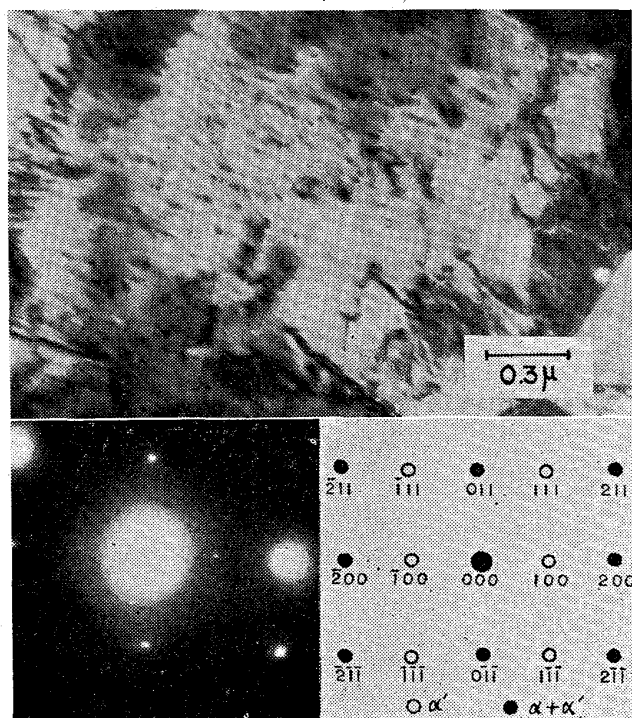


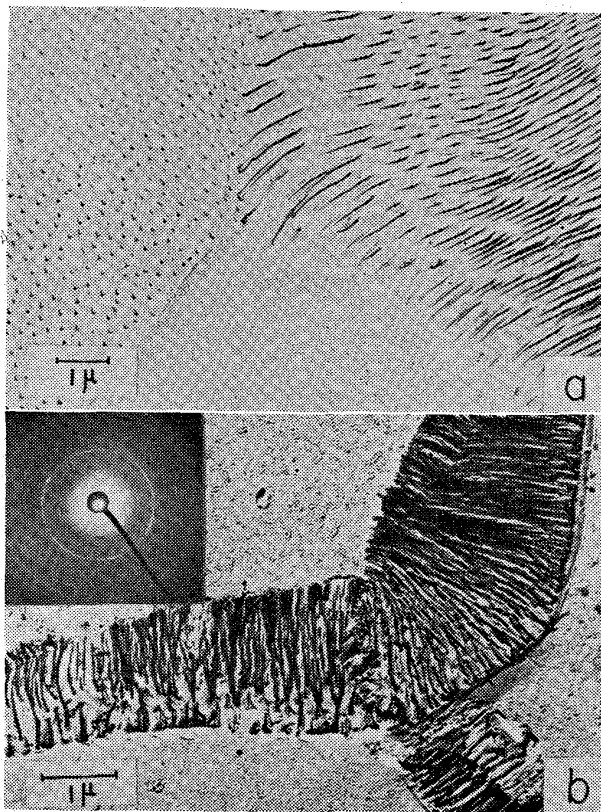
Photo. 1. Transmission electron micrograph of aged alloy No. 1. and electron diffraction pattern obtained from this structure.

c) と  $\alpha'$  (b. c. c 規則格子) の 2 相領域にある. したがってこの規則格子の回折斑点は析出物によるものと考えられる. 一方マトリックスのフェライトと, 析出相と想定される Ni<sub>3</sub>Al<sup>5)</sup> の格子定数<sup>6)</sup>との差はごくわずかなので, 両者の b. c. c 構造の回折斑点が重なったものと考えられる. すなわち, 格子定数約 2.9 Å の CsCl 型の析出物がマトリックスと coherent な状態で存在しているものといえよう. 他の合金では, E. HORNBOGEN<sup>7)</sup>らが Ni-Cr-Al 合金について,  $\gamma$  から  $\gamma'$  の析出時に同様に重なった例を示しており, 対比して興味深いものがある. しかし, この型の析出物が時効硬化に占める役割については, 今後の研究が必要である.

Photo. 2 は粒界反応型析出のレプリカ (a) および抽出レプリカ (b) の電顕像とその回折像である. これも b. c. c 規則格子で, 格子定数約 2.9 Å の CsCl 型の Ni<sub>3</sub>Al と考えられる. Photo. 2 a は析出物を直角およびややななめに切断したもの, 2 b は試料面に平行にのびたものを抽出したものである. 本合金の時効した試料の電解残渣の X線回折でも, 同じ相を認めたが, これはこの型の析出物によるものであろう.

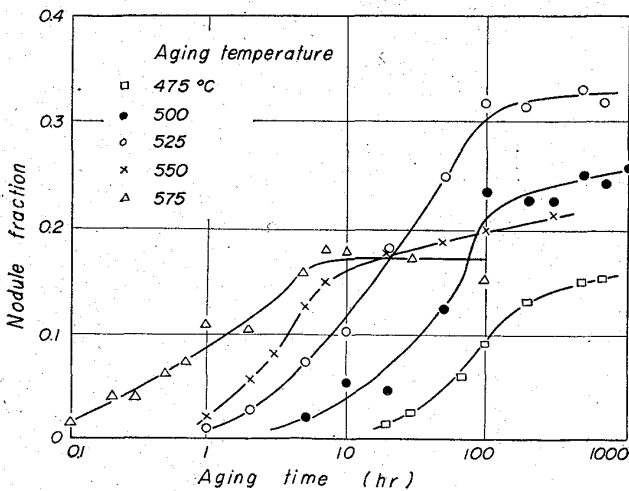
#### 3.3 粒界反応型析出の挙動

Fig. 2 に試料 1 の粒界反応型析出物の nodule fraction におよぼす温度と時間の影響を示した. 時効温度が



(a) Carbon replica; (b) extraction replica.

Photo. 2. Electron micrographs of grain boundary precipitate in aged alloy No. 1.



[ Fig. 2. Effect of aging temperature and time on nodule fraction of grain boundary reaction product.

高いほど粒界反応はより速やかに生じた。そして反応は完全には進行しないで、かなり早い時期で次第に停止するようである。525°Cが最も進行し、その上下の温度では低い値を取り、釣鐘型の曲線が得られた。

Fig. 3 に 550°C で時効した場合の、試料 1~3 に生じた粒界反応の nodule fraction, および Vickers 硬さを示した。B の添加が粒界反応を抑制することが、一般にいられているので、0.037% の B を添加した試料 3 を

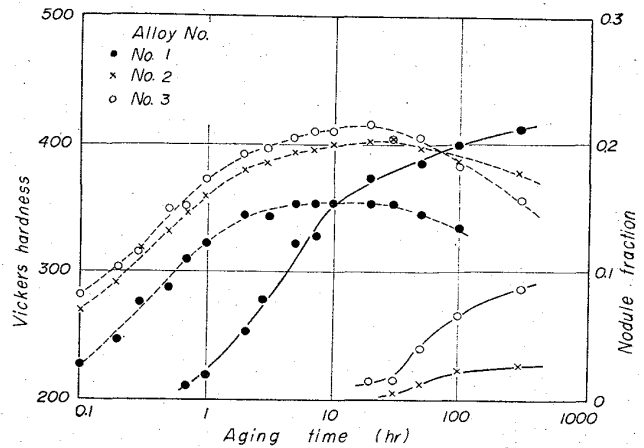


Fig. 3. Effect of C and B on nodule fraction of G. B. R product (full line) and hardness (dotted line) of specimens aged at 550°C.

溶製したものである。B と同じく C も著しく抑制した。過時効に対する影響を見るため、時効硬化曲線をあわせて記載したが、この型の析出が軟化のすべての原因であるようには見うけられない。No. 2, 3 は軟化と粒界反応の発生とはほぼ同一時期であるが、No. 1 はすでに硬化途中から生じている。微小硬度計で測定すると、nodule の部分は一定温度では、時間が異なってもあまり変化しないが、マトリックスは時間とともに、通常の硬度計で測定した硬さとはほぼ比例して変化した。nodule の部分はマトリックスの最高硬さよりかなりやわらかいので、そのしめる量がふえることにより影響されることは確かであるが、その量が少ないことからいつでも、マトリックスにおける変化も大きな効果を示すと考えられる。

これらの general precipitation に比較して巨大な粒界反応型析出物が、フェライト中に再固溶することができるかどうかを確かめるために、550°C で 20 hr 時効した No. 1 の試料を、700°C 以下の種々の温度で、種々の時間保持したのち水冷し、光学顕微鏡で組織の観察を行なった。その結果、例えば 700°C では 5 min, 675°C では 10 min 程度で観察されなくなり、また硬さも焼入・焼もどし時の硬さに低下した。そしてこれらを再び時効すると時効硬さを回復した。すなわち、この繊維状の大きな析出物も容易にフェライト中に再固溶して、G. C. GOULD<sup>5)</sup>らのいわゆる時効の再現性に影響を与えないものと考えられる。

#### 4. 結 言

以上の結果を総括すると、次のようになる。

(1) Fe-5 Ni-2 Al 合金および Fe-5 Ni-2 Al-0.2 C 合金の時効硬化曲線を求めた。C は時効速度をやや遅らせる以外に本質的な影響はわずかであった。

(2) Fe-5 Ni-2 Al 合金の時効試料中に、マトリックスと整合状態にある、粒内に分散した CsCl 型の析出と、同じ結晶系の粒界反応型析出を認めた。

(3) 粒界反応の nodule fraction は 525°C 時効で最大を示した。また C と B は粒界反応を著しく抑制する。しかし、このことが過時効に対し、著しく効果的であるとは考えられず、マトリックスの変化も過時効軟化に大きな影響を示した。

(4) 粒界反応により生じた大きな析出物も時効の再現性に影響を示さなかつた。

文 献

- 1) 金尾, 青木: 鉄と鋼, 51 (1965) 5, p. 1097
- 2) 三島, 橋口, 木村: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 187
- 3) 古川: 日本金属学会誌, 28 (1964) 3, p. 121
- 4) A. J. BRADLEY: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 163 (1949), p. 19
- 5) G. C. GOULD, H. J. BEATTIE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961), p. 893
- 6) A. J. BRADLEY, A. TAYLOR: Proc. Roy. Soc. (London), A 159 (1937), p. 56
- 7) E. HORNBÖGEN, M. MUKHERJEE: Z. Metallkunde, 55 (1964) 1, p. 36

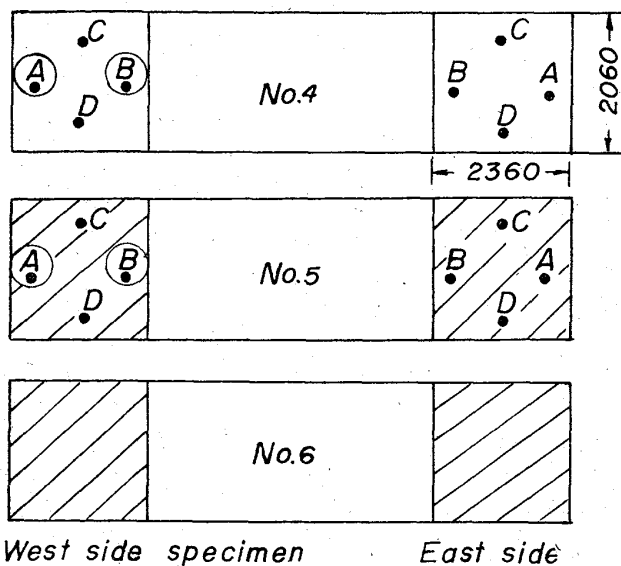


Fig. 1. Collecting positions of No. 2 battery tube.

(137) 均熱炉タイルレキュペレーターチューブの使用後の損傷原因調査

住友金属工業, 中央技術研究所

理博 鈴木和郎・○平岩 修・花田千昭

Investigation of Cause of Failure on the Used Tile Recuperator Tube at the Soaking Pit.

Dr. Kazurō SUZUKI, Osamu HIRAIWA and Chiaki HANADA.

1. 結 言

小倉製鉄所分塊工場均熱炉は昭和 37 年 3 月から操業されたのであるが, この均熱炉はアームコ型タイルレキュペレーターが使用されている。しかるにタイルレキュペレーターチューブ (以下チューブ) が予想外の短期間に亀裂, 破損した。このため解体修理した No. 2 バッテリー均熱炉より使用後の損傷したチューブを採取し, 損傷原因について調査検討を行なった。

2. 供 試 料

試料の採取位置は Fig. 1 に示すごとくである。

3. 試 験 結 果

3.1 外観並びに切断面観察

損傷状態はほとんど縦方向に亀裂がみられ, 亀裂面は空気の当る側⊙, もしくは空気の逃げる側⊕が多い傾向であつた。切断面の内面は付着物により上段はうぐいす色を呈し, 下段は薄緑色を呈していた。

切断面の内部側は No. 4 ピット, No. 5 ピットの A 列はいずれもうぐいす色を呈し, 浸透は上段より下段に向つて少なくなつていた。B 列では A 列よりいずれも着色は少なく, また下段では No. 4 ピット; No. 5 ピットともに原煉瓦の切断面に近い状態であつた。

3.2 化学成分

3.2.1 チューブ内面付着物

No. 4 ピット西側 A 列および No. 5 ピット西側 A 列の供試チューブ内面に付着せる粉末を採取し, 化学分析を行なった結果は Table 1 に示すごとくである。

No. 4 ピットの排ガス温度の高い 1 段目, 2 段目では付着物はなかつた。付着物の主成分は SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S であつて, チューブの成分以外の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S の含有が比較的多くみられた。とくに S はチューブ上段よりは下段に多い傾向であつて, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は中段の 3 段

Table 1. Chemical composition of depositions on inner surface of tube (%).

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	S	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
No. 4 pit west side A line	1	no deposition							
	2	"							
	3	6.78	10.02	10.38	0.47	0.65	0.55	1.80	15.42
	4	3.41	5.40	9.39	0.41	0.39	0.40	14.54	12.71
	5	4.47	5.16	4.59	0.76	0.60	0.20	18.20	3.04
	6	9.42	12.41	6.59	0.18	0.37	0.14	14.30	1.52
No. 5 pit west side A line	2	42.53	27.89	3.39	0.15	0.43	0.78	1.68	1.65
	3	6.92	8.42	14.57	0.38	1.16	0.93	10.58	21.84
	4	5.77	8.86	8.98	0.18	0.57	0.58	13.65	12.71
	5	4.15	3.65	5.19	0.56	0.68	0.13	17.11	4.43
	6	3.94	14.70	2.40	0.15	0.18	0.25	15.82	0.66