

効硬化性が著しく抑制されるものと思われる。

それに対して、Ti と N を同時に添加した場合は析出物はある方向性を持つて微細に析出する。この析出物は電子回折によると $M_{23}C_6$ であり、また Nb(C·N) の場合とは逆に、Ti(N·C) の格子常数は TiN のそれに近く、N/C の比は相当高いと思われる。このことから、C は Ti(N·C) の中にはあまり入らず微細に $M_{23}C_6$ が析出するため、時効硬化性が著しく増大するものと思われる。このように両者の場合とも NbN, TiN などの相析出により時効硬化性が変化を受けるのではなく、 $M_{23}C_6$ の析出形態に変化を与えることにより時効硬化性に影響をおよぼすものと思われる。

4. 結 言

18Cr-12Ni-0.2C オーステナイト系耐熱鋼の高温性質におよぼす合金元素の影響、とくに複合添加による相互作用の原因を検討するため、カーボン抽出レプリカにより微細組織を調べ、X線回折により析出物の同定を行なった。その結果、クリープラプチャー強さに対する Mo と N の複合添加による相互作用は CrMoNx 窒化物の析出により、Mo と B の相互作用は炭化物の核発生を促進しその成長、凝集を抑制することによるものであることを明らかにした。また、時効硬化性に対する Nb と N および Ti と N の複合添加による相互作用は $M_{23}C_6$ 炭化物の析出形態におよぼす影響とよく対応していることも明らかにした。

文 献

- 1) 河部, 中川: 鉄と鋼, 53 (1967) 1, p. 46
- 2) H. J. BEATTIE and F. L. VERSNYDER: Trans. Amer. Soc. Metals, 45 (1953), p. 397

(185) 高 Mn 耐熱 10M6N 系合金の高温特性におよぼす熱処理の影響

金属材料技術研究所

吉田平太郎・○小池喜三郎・工博 依田連平
Effects of Heat Treatment on the High Temperature Properties of High Manganese Heat Resisting 10M6N Type Alloys

Heitaro YOSHIDA, Kisaburo KOIKE
and Dr. Renpei YODA

1. 緒 言

著者らはクリープ強度がすぐれ、鍛造も容易で経済的な耐熱合金を得る目的で研究を進めた結果、N-155 合金の改良型 No. 11 合金, No. 11 合金中の Co を全く

除き、多量の Mn と N を併用した 10M6N 合金 (10% Mn, 6%Ni, 20%Cr, 2%Mo, 2.5%W, 1%Nb, 0.2%C, N>0.6%, 残 Fe), およびこれに少量の B を添加した 10M6NB 合金を見出した^{1)~3)}。そこで本研究では、この系の合金に対するすぐれた熱処理条件を追求するため、高温特性が熱処理によつていかに影響されるかを検討するとともに、この系の合金の高温強度を支配する因子について考察を加えた。

2. 試料および実験方法

10M6N 合金 50 kg を大気中高周波誘導炉を用いて溶解し、その 20 kg を鋳込み、残りの溶湯に 0.01% の B を取鍋添加して鋳込んだ。合金の分析値を Table 1 に示す。両合金はそれぞれ 1200°C, 1150°C で溶体化し、800°C×4hr 空冷したものについての化学組成である。ただし * は配合組成である。

クリープ破断特性におよぼす熱処理の影響を検討するため、溶体化温度として、1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 時効処理として、750°C×4hr, 800°C×4hr, 800°C×20hr を選び、両合金に対して溶体化のまま、および溶体化処理と時効処理を適宜組み合わせ、700°C, 26 kg/mm² と 20 kg/mm² の条件でクリープ破断試験を行なった。また熱処理条件とクリープ破断特性との関連を考察するため、上記の熱処理を必要に応じてほどこした両合金の時効硬化性試験、衝撃試験、短時間引張試験、硬度測定を 700°C で行ない、また適宜残査の X 線回折を行ない。さらに時効により生成する grain boundary reaction (以後 G. B. R. と略す) 量におよぼす溶体化温度の影響および組織についても検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 時効硬化性試験

1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1hr 加熱水冷の溶体化処理をほどこした 10M6NB 合金の 700°C における硬度変化を Fig. 1 に示す。溶体化温度が高まるにつれ溶体化処理状態の硬度は低下するが、これは未固溶の $M_{23}C_6$, X 相等が素地に固溶するためである。図から知られるように 3hr 以降の加熱により、1300°C で溶体化した合金は硬度上昇が著しい。そして 1000hr 加熱による硬化量は溶体化温度の高いものほど大となることが知られる。同様の現象は 10M6N 合金にも見られるが、溶体化温度が同じならば 10M6NB 合金は 10M6N 合金に比べ概して硬化量が少なく、B により時効硬化性は溶体化温度のいかんにかかわらず抑制される傾向のあることが認められた。また 1200°C 溶体化後、800°C×4hr 加熱水冷した 10M6NB 合金の時効硬度を Fig. 1 に併記したが、変化はほとんど認められない。

3.2 G. B. R. 量におよぼす溶体化温度の影響

Fig. 2 は 800°C×4hr, 900°C×1.5hr 加熱した 10M

Table 1. Chemical composition of alloys.

Alloy	C	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Nb	N			B	Fe
								S.N.	I.N.	T.N.		
10M6N	0.20	10*	5.95	20*	2.0	2.5*	1.1	0.571	0.169	0.740	—	Bal.
10M6NB	0.21	10*	6*	20*	2*	2.5*	1*	0.497	0.187	0.684	0.0083	Bal.

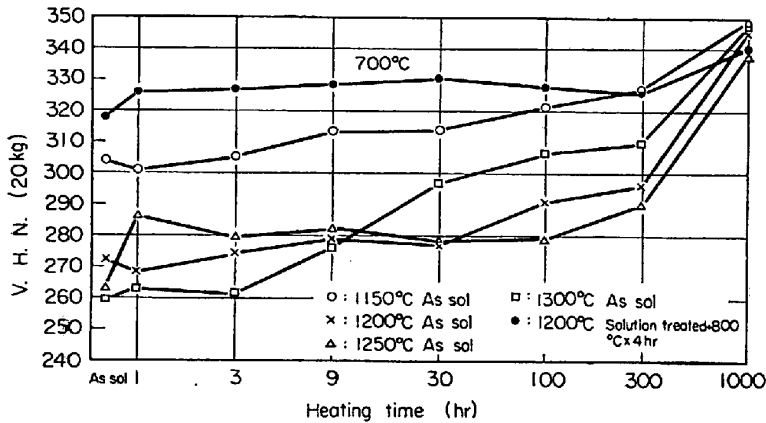


Fig. 1. Effect of heat treatment on the age hardening properties of 10M6NB alloy.

6N合金の G. B. R. 量と溶体化温度の関係を示したもので、1200°Cで最大となることがわかる。

この系の合金の G. B. R. は合金の N 量が増せば生成し易く、また溶体化温度の上昇に伴ない、S. N. の増大、I. N. の減少、T. N. の増大の傾向が見られて 1300°C の溶体化処理による合金の脱窒現象は生じない。また Nb を含まぬこの系の合金の溶体化温度を 1050°C から 1100°C へと高めると未固溶相の大部分が素地に固溶し、900°C x 30 min 加熱により生成する G. B. R. 量が増加することを著者等は認めている。したがって 10M6N 合金の体溶体化温度を 1150°C から 1200°C と高めると G. B. R. 量が増大するのは、未固溶相の一部固溶とそれに伴う S. N. の増加によるものであろう。

前報で G. B. R. は三重点、双晶と粒界の交点などの格子の乱れている所で生成し易いことを述べたが、溶体化温度を 1200°C 以上に高めると G. B. R. 量が減少するのは、結晶粒がさらに成長し、より安定なエネルギー状態に移行することにより、各結晶粒の方位差は低下し、粒界の歪エネルギーが減少するためと考えられる。したがって G. B. R. が 1200°C で最大を示すのは

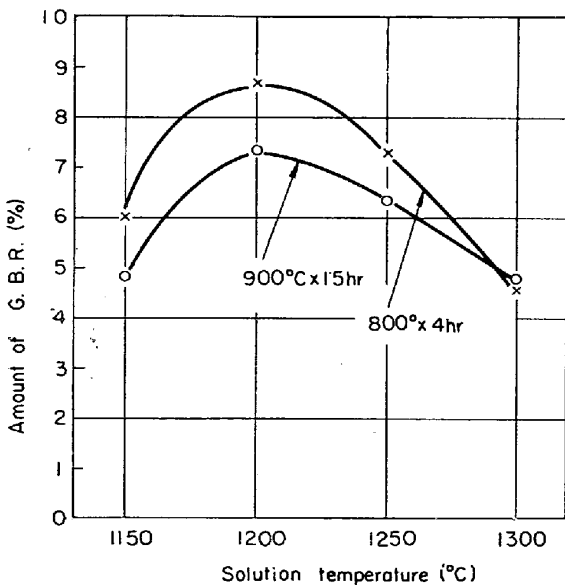


Fig. 2. Effect of solution temperature on the amount of G. B. R. of 10M6N alloy.

溶体化温度の上昇による未固溶相の素地への固溶とそれに伴う S. N. の増加、および粒界の歪エネルギーの減少の両因子の兼合いによるものであろう。

3.3 高温短時間引張試験

Fig. 3 は 1150°C ~ 1300°C を 50°C 間隔で溶体化し、700°C で 20hr 時効した 10M6NB 合金の 700°C における試験結果で、溶体化温度が高まるにつれ抗張力はわずかではあるが上昇の傾向を示すのに対し、0.2% の永久変形の降伏応力は明らかに増大し、1300°C では顕著である。一方破断伸び、断面減少率は減少する。

Photo. 1 (a)~(c) は 1150°C, 1250°C, 1300°C で溶体化処理し、700°C x 20hr 時効した 10M6NB 合金の引張試験後の電顕組織である

が、溶体化温度が高まるにつれ粒内の析出は微細に数多く認められるようになる。これは C, N などの諸元素が溶体化温度の上昇とともに素地中に固溶するため析出核の発生頻度が増すことによるものであろう。溶体化温度の上昇による 700°C での時効硬化性と降伏応力の増大、破断伸びの減少、とくに 1300°C 溶体化試料にこれらの現象が顕著に認められるのは上記の析出挙動が関連するものと考えられる。

3.4 高温硬度試験

Table 2 は種々の熱処理をほどこした 10M6N 系合金の 700°C における硬度を示したもので、A 処理の場合両合金とも溶体化温度の高いものは低いものに比べ明らかに高硬度を示すが、B + A 処理では幾分低硬度となること、熱処理条件が同じならば、10M6NB 合金は 10M6N 合金に比べ硬度が高い傾向のあることが知られる。

3.5 衝撃試験

Table 3 は 700°C の衝値撃におよぼす熱処理の影響を示したもので、溶体化温度が同じ場合、B + A 処理材は A 処理材より衝撃値が低下し、また熱処理条件が同じ

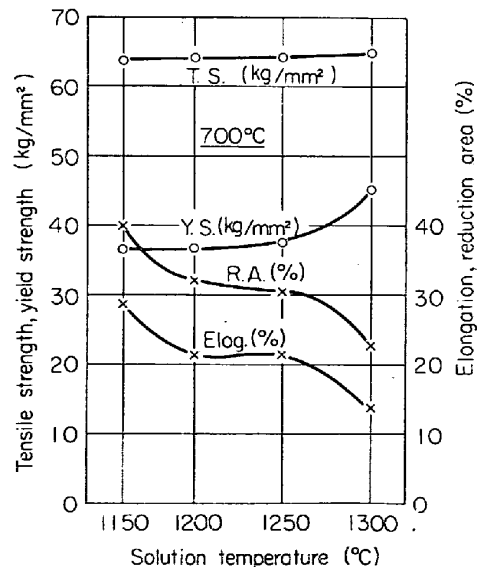


Fig. 3. Effect of solution temperature on the short time tensile properties of 10M6NB alloy.

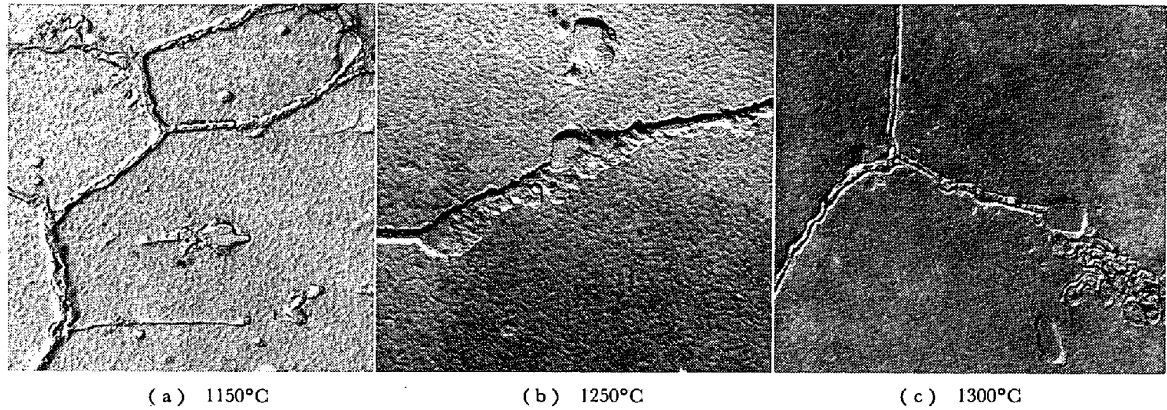


Photo. 1. (a)~(c) Microstructures of 10M6NB alloy aged for 20hr at 700°C. ×3000 (9/10)

Table 2. Effect of heat treatment on the hardness of 10M6N type alloys at 700°C.

Alloy	Sol. temp. (°C)	Aging	Hardness at 700°C
10M6N	1200	A	176
	1300	A	198
	1200	B + A	182
	1300	B + A	174
10M6NB	1150	A	195
	1300	A	222
	1150	B + A	190
	1300	B + A	184

Table 3. Effect of heat treatment on the impact values of 10M6N type alloys.

Alloy	Sol. temp. (°C)	Aging	Impact value (kg-m)
10M6N	1200	A	5.64
	1300	A	4.99
	1200	B + A	3.40
	1300	B + A	3.19
10M6NB	1150	A	6.17
	1300	A	6.07
	1150	B + A	3.76
	1300	B + A	3.38

Note A: 700°C×20hr→w.q.
 B: 800°C×4hr→a.c.

ならば溶体化温度の高いものは低いものに比べ、また 10M6N 合金は 10M6NB 合金より衝撃値が劣化することが知られる。溶体化温度を高めることによる衝撃値の低下は結晶粒の成長が一因であろう。

3.6 クリープ破断試験

Fig.4 は 10M6N 系合金のクリープ破断特性におよぼす溶体化温度の影響を示したもので、Bの有無にかかわらず溶体化温度の上昇に伴ない破断寿命は改善されるが、破断伸びは逆に低下すること、および 10M6NB 合

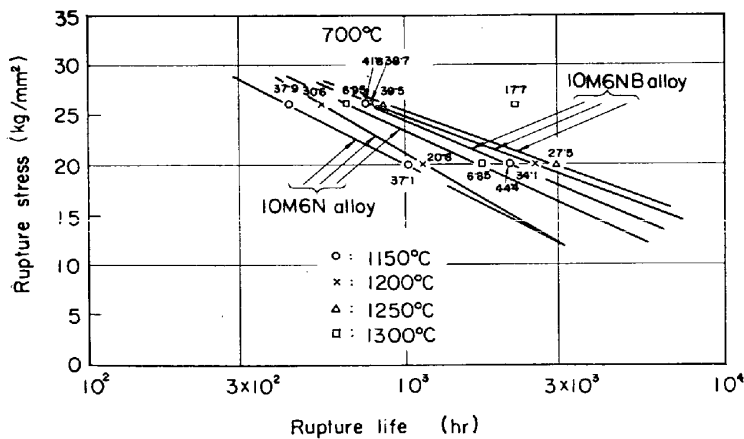


Fig. 4. Effect of solution temperature on the creep rupture properties of 10M6N type alloys.

金では 1150°C, 1200, 1250°C と溶体化温度を高めるにつれ長時間側の破断強度が改善される傾向が認められる。なお 1300°Cで溶体化した 10M6N 合金の破断伸びは、26 kg/mm², 20 kg/mm² いずれの試験条件においても 7% 以下であるが、同温度で溶体化した 10M6NB 合金の 26 kg/mm² の破断寿命は約 2200hr で、1150°Cで溶体化した 10M6N 合金の 433hr に比べ約 5 倍となり、しかも破断伸びは約 18% で相当の靱性を有している。同試料を現在 20 kg/mm² で試験中であるが、約 4000hr で伸びは約 4% である。

Table 4 は 700°C, 1000hr のクリープ破断応力におよぼす熱処理の影響を示したもので、* は推定値である。1300°Cで溶体化処理した 10M6NB 合金は 1150°Cで溶体化処理した 10M6N 合金に比べ破断応力が約 50% も改善されることがわかる。ところで溶体化した 10M6NB 合金の 700°C, 1000hr のクリープ破断応力と Fig.3 中に示される降伏応力との間には関連が認められ、降伏応力の約 2/3 が破断応力となることが知られるが、時効材についてはそのような関連は明らかではない。また時効時間一定ならば時効温度の高いほどまた時効温度一定ならば時効時間の長いほど、1000hr の破断力は減少することが知られるが、破断伸びは改善される傾向がある。そしてこの破断応力の減少は時効硬化性の劣化によるものと考えられる。これらの事実からこの系の合金の時効処理としてクリープ破断試験温度以上での時効や

Table 4. Effect of heat treatment on 700°C, 1000hr rupture stress (kg/mm²) of 10M6N type alloys.

Sol. temp. (°C)	Aging	10M6N	10M6N B
1150		20.2	24.3
1200		21	24.7
1250		—	25.1
1300		23.8	*29~31
10M6N : 1200	750°C×4hr	19.5	23.3
10M6N B : 1150	800°C×4hr	18.4	22.6
	800°C×20hr	17.5	21.4
1300	800°C×4hr	19.3	*24~25

* Inferred value

長時間の時効は好ましくないことが知られる。

4. 結 言

10M6N 系合金の高温特性におよぼす熱処理の影響を検討するとともに、この系の高温強度を支配する因子について考察を加えて次の結果を得た。

1) この系の合金は溶体化温度を高めるにつれ、クリープ破断寿命は増大し、破断伸びは減少するが、1300°C 溶体化処理材で顕著である。たとえば 1150°C で溶

体化した 10M6NB 合金の 700°C, 1000hr のクリープ破断応力は約 24 kg/mm² であるが、1300°C で溶体化したものは約 30 kg/mm² にも改善される。これは時効硬化性が溶体化温度の上昇とともに増大することに原因している。700°C, 20hr 時効した 10M6NB 合金では溶体化温度 1300°C のものは多数の微細な析出物が生成し、これが降伏応力を著しく高める原因となっており、700°C, 1000hr のクリープ破断強度は降伏応力の約 2/3 となることが認められた。また時効処理条件が同じならば B の有無にかかわらず溶体化温度を高めると衝撃値は減少し、また溶体化温度 1200°C 以上ならば温度の上昇につれ、800°C×4hr, 900°C×1.5hr 時効による G. B. R. 量は減少するが、これは粒界の歪エネルギーの低下によるものと考えられる。

2) 時効温度一定ならば時効時間の長いほどまた時効時間一定ならば時効温度の高いほどクリープ破断寿命は低下する。これは 700°C での時効硬化性の劣化を招くことによるものと考えられる。

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, 49 (1963), p.1559
- 3) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 51 (1965), p.982
- 4) 吉田, 小池, 依田: 鉄と鋼, 52 (1966), p.1569