

高 Mn 耐熱 10M6N 系合金の高温特性におよぼす熱処理の影響*

70544

吉田平太郎**・小池喜三郎**・依田連平***

Effect of Heat Treatment on the High Temperature Properties of High Manganese Heat Resisting 10M6N Type Alloys

Heitaro YOSHIDA, Kisaburo KOIKE, and Renpei YODA

Synopsis:

Effect of heat treatment on the high temperature properties of high manganese heat resisting 10M6N alloy and 10M6NB alloy (10M6N type alloy containing a small amount of boron) were examined.

Results obtained are as follows:

1) These two alloys show more intense age hardenability, more excellent creep rupture life and poorer rupture elongation, as solution temperature becomes higher. It is probably considered to be due to the fact that the finer precipitates tend to distribute. Especially, creep rupture strength in 1 000 hr at 700°C of 10M-6NB alloy solution treated at 1 300°C, is improved up to about 30 Kg/mm², which belongs to the strongest group in Ni-Cr austenitic steels. Its rupture elongation is about 20%, and the creep rupture strength of notched specimen is higher than that of smooth specimen. That is, the high temperature strength of the alloy can be improved by this heat treatment, still keeping enough ductility.

2) Creep rupture strength becomes inferior, as the aging process proceeds in pre-aging after solution treatment. This is considered to be due to two functions; the first, carbon and nitrogen dissolved in the matrix precipitate as carbide and nitride, and so, solution strengthening becomes inferior, because of deconcentration of these two elements and the second, precipitates formed in pre-aging treatment more easily grow and coagulate in the process of creep rupture testing. Consequently this type alloys are preferred to be used as solution treatment.

(Received May 27, 1969)

1. 緒 言

著者らは、多量の Mn と N とを併用した強力なオーステナイト系 10M6N 合金を見出したこと、およびこの合金に少量の B を添加すればいつそう高温特性のすぐれた合金が得られることを報告した¹⁾。

ところで熱機関の発達につれ、使用される材料は、ますます苛酷な条件に耐えるものが要求され、そのためすぐれた材料が開発されてきたが、第 2 次大戦のジェットエンジン、ガスタービンのめざましい発展は、これらの開発された材料によるところが大きい。

一方熱処理によりすぐれた強さが得られることが、Nimonic 80 について報告されており、山崎は 18-12 オーステナイト鋼に二段溶体化処理を施し、粒界をジグザグ化させ、通常の溶体化処理に比べクリープ破断強さを著しく向上させようこと²⁾およびこの熱処理が有効な諸条件について検討し報告している³⁾。

また既存の広く使用されている材料においても適切な熱処理が必要であつて、たとえば過熱管として用いられる AISI 321 がしばしば破損を生じ問題となつたが、調査の結果は、いずれも ASTM 粒度 No 8 またはそれ以

上の細粒であり、これら細粒材を 1 090°C 以上で再加熱するとクリープ強さが高くなり、この種の破損を防止できたとの報告がある⁴⁾。

本報告では、10M6N 系合金の高温特性が熱処理によりいかに影響されるかを検討し、適当な熱処理条件を選定する一助とするとともに、この系の合金の高温強さ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により溶解し、その 20 kg を鋳込み、残りの溶湯に 0.01% B を添加して鋳込み 10M6NB 合金とした。10M6N、10M6NB 合金の分析値を Table 1 に示す。この表は 1 200°C × 1hr (10M6N 合金)、1 150°C × 1hr (10M6NB 合金) 加熱水冷の溶体化処理後、800°C × 4hr 加熱空冷したものについての分析値である。なお両合金の高温特性と比較するため市販の N-155 合金を用いたが、その分析値を

* 昭和42年4月本会講演大会にて発表

昭和44年5月27日受付

** 金属材料技術研究所

*** 金属材料技術研究所 工博

Table 1. Chemical compositions of alloys (+ charged composition).

| Alloy | C | Mn | Ni | Cr | Co | Mo | W | Nb | N | | | B | Fe |
|--------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|------|
| | | | | | | | | | S. N. | I. N. | T. F. | | |
| 10M6N | 0.20 | 9.22 | 5.95 | 18.9 | — | 2.02 | 2.90 | 1.1 | 0.571 | 0.169 | 0.740 | — | Bal. |
| 10M6NB | 0.21 | 9.22 | 5.95 | 18.9 | — | 2+ | 2.94 | 1.1 | 0.497 | 0.187 | 0.684 | 0.0083 | Bal. |
| N-155 | 0.12 | 1.34 | 19.40 | 20.50 | 20.26 | 3.05 | 2.32 | 0.98 | | | 0.15 | — | Bal. |

Table 1 に付記した。

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 の 4 温度で 1hr 加熱水冷の溶体化処理, また前時効処理として, 750°C × 4hr, 800°C × 4hr, 800°C × 20hr 空冷の条件を選び, 溶体化処理と前時効処理を適宜組み合わせ, 主として 700°C, 26 kg/mm² および 20 kg/mm² の条件でクリープ破断試験を行なった。さらにクリープ破断特性と熱処理条件との関連を組織学的見地から考察するため, 上記熱処理をほどこした両合金の時効硬化性試験, 高温衝撃試験, 短時間引張試験および硬度の測定を 700°C で行ない, また適宜抽出残査の X 線解析, 組織の検討を併せ行なった。なお衝撃試験は JIS 3 号試験片を用い, 700°C に 10 min 保持して試験し, また短時間引張試験には, G. L. 50 mm のツバ付き試験片を用い, 試験温度に数 min 保持したのち 1.44 mm/min の引張速度で行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 時効硬化性

1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C × 1hr 加熱水冷の溶体化処理した両合金の 700°C 加熱による硬度変化を Fig. 1, Fig. 2 に示す。溶体化温度の高まるにつれ, 両合金とも溶体化処理状態の硬度は低下するが, これは未固溶の M₂₃C₆, Z 相⁹⁾などが素地に固溶するためである。

両図から明らかなように溶体化温度の高まるにつれ, 時効硬化性は増大する。とくに 1300°C で溶体化処理した合金は 3hr まではほとんど硬化しないが, これは析出に対する潜伏期をより必要とするためであろう。しかし 3hr 以降の硬化は著しい。

1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C の各温度で溶体化処理した 10M6N 合金の 1000hr 時効による硬化量は, Hv でそれぞれ 52, 52, 89, 105 であり, また 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C の各温度で溶体化処理した 10M6NB 合金の 1000hr 時効による硬化量は

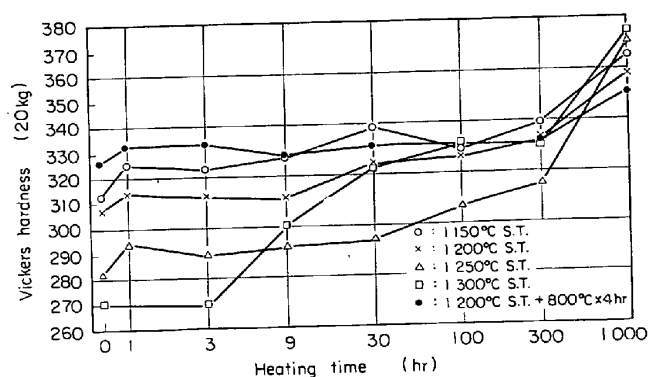


Fig. 1. Effect of heat treatment on change in hardness of 10M6NB alloys aged at 700°C (S. T. means solution treatment).

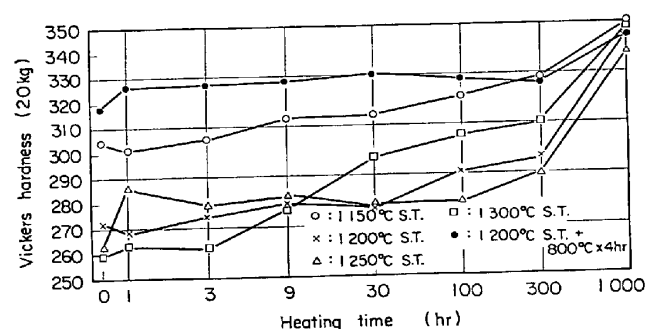
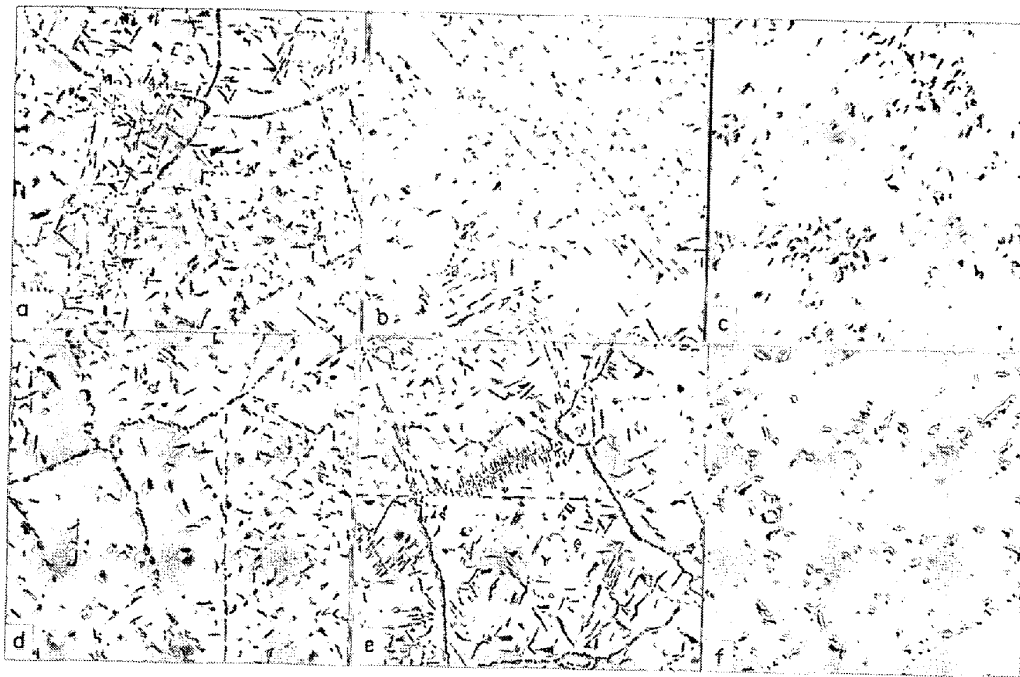


Fig. 2. Effect of heat treatment on change in hardness of 10M6NB alloys aged at 700°C (S. T. means solution treatment).

Hv でそれぞれ 45, 70, 75, 90 である。また興味あることは, 溶体化硬度のもつとも低い 1300°C 溶体化試料が, 1000hr 時効後に最高の硬度を示す。これらの事実から溶体化温度の高いものほど時効硬化性が顕著であり, また溶体化温度が同じならば, 10M6NB 合金は 10M6N 合金に比べて硬化量が少なく, 時効硬化速度は溶体化温度のいかにかわらず, B により抑制される傾向がある。また 800°C × 4hr 加熱の前時効処理した両合金の 700°C × 1000hr 加熱による硬化はきわめて少ない。

Photo. 1 (a), (b), (c) は, 1150°C, 1200°C, および 1300°C で溶体化処理した 10M6N 合金の 700°C ×



- a) 10M6N, solution treated at 1150°C b) 10M6N, solution treated at 1200°C
 c) 10M6N, solution treated at 1300°C d) 10M6N, solution treated at 1200°C and heated for 4 hr at 800°C
 e) 10M6NB, solution treated at 1150°C f) 10M6NB, solution treated at 1300°C.

Photo. 1. Electron-micrographs of replica from 10M6N type alloys heated for 1000 hr at 700°C after heat treated as above. $\times 3000$ (3/4)

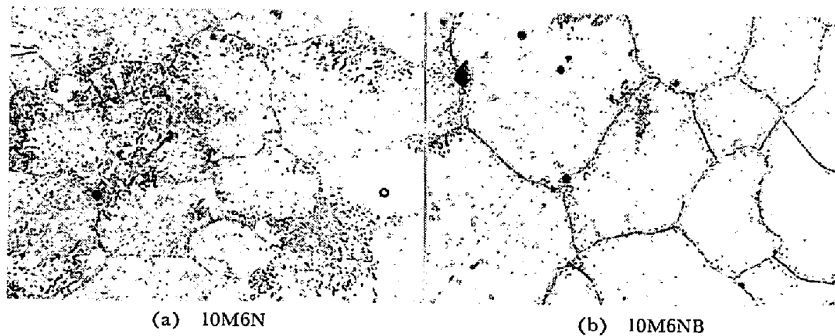


Photo. 2. Microstructures of alloys heated for 1000 hr at 700°C after solution treated at 1300°C. $\times 400$ (3/4)

1000hr 時効後の組織で、溶体化温度の高いものほど析出物は微細に分布する傾向がある。また Photo. 1(e), (f)は 1150°C および 1300°C で溶体化処理後、700°C \times 1000hr 時効した 10M6NB 合金の組織で、10M6N 合金と同様、1300°C 溶体化試料は 1150°C 溶体化試料に比べ、析出物は微細に分布している。また 800°C \times 4hr 時効処理後、700°C \times 1000hr 時効した 10M6N 合金の組織は、Photo. 1(d)に示すように、析出物は凝集成長している。すなわち時効硬化の著しいものは、析出物が微細に分布するが、硬化の少ないものは凝集成長する傾向が認められる。

Photo. 2 (a), (b) は、1300°C で溶体化処理した 10M6N, および 10M6NB 合金の 700°C \times 1000hr 時効

後の組織で、前者には粒界反応型析出(G. B. R.) が著しく生成するが、後者ではほとんど生じていない。本系合金の G. B. R. の硬度が素地に比べて高いことはすでに報告したが、10M6N 合金の硬化量が 10M6NB 合金に比べて大きいことの一因は、G. B. R. が多いためと考えられる。

Table 2 は酸可窒素(S. N.) と酸不溶窒素(I. N.) におよぼす熱処理の影響を示したもので、溶体化温度の高まるにつれ、S. N. は増大し、I. N. は減少しているが、時効による影響はあまり認められない。著者らは、1200°C で溶体化処理した 10M6N 合金の時効硬化性が、N約 0.6%~0.7% の範囲では、あまり差のないことを認めている。したがって溶体化温度の相違、前時効処理

の有無による両系合金の硬化挙動の顕著な相違は、S. N., I. N. の相違よりは、Photo. 1(a)~(f)に示すように、析出物の分布、形状、大きさなどの析出挙動が異なるためと考えられる。

3.2 短時間引張特性

Fig. 3は1150°C~1300°Cを50°C間隔で溶体化処理し、700°C×20hr加熱した10M6NB合金の引張試験結果で、溶体化温度の高まるにつれ、引張強さはわずかではあるが上昇の傾向を示すのに対し、0.2%耐力は明らかに増大し、1300°Cでは顕著である。一方伸び、絞りは低下する。

Photo. 3(a)~(c)はそれぞれ、1150°C、1250°Cおよび1300°Cで溶体化処理し、700°C×20hr時効後700°Cで試験した10M6NB合金の引張破断後の破断面付近の組織であるが、溶体化温度の高まるにつれ、応力と直角方向のくさび型のクラックが明りように認められるようになる。

Table 2. Effect of heat treatment on S. N. and I. N. of 10M6N type alloy.

Note: numbers in column mean soluble nitrogen (upper) and insoluble nitrogen (lower).

| Alloy | Sol. temp. | As sol. | 750°×4hr | 800°×4hr | 800°×20hr |
|--------|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 10M6NB | 1150° | 0.499 0.177 | 0.487 0.178 | 0.497 0.187 | 0.499 0.182 |
| | 1200° | 0.534 0.146 | | | |
| | 1250° | 0.544 0.136 | | | |
| | 1300° | 0.570 0.135 | | 0.539 0.151 | |
| 10M6N | 1200° | | 0.581 0.165 | 0.571 0.169 | 0.573 0.163 |
| | 1300° | | | 0.601 0.150 | |

Photo. 4(a)~(c)はPhoto. 3(a)~(c)の電顕組織で、1250°C溶体化材の析出物の間隔は、およそ0.1μ程度であり、1150°C溶体化材は、1250°C溶体化材に比べいくらか大きい。一方1300°C溶体化材は微細な析出物がわずかに認められるにすぎない。

一般に、合金の降伏強さは、析出物間距離の小さいものほど大きく、また最大硬度を与える析出物間隔は、約50原子間距離とされている。McLEAN⁸⁾によれば一定体積率の析出物が合金中に存在するときは、粒子間隔

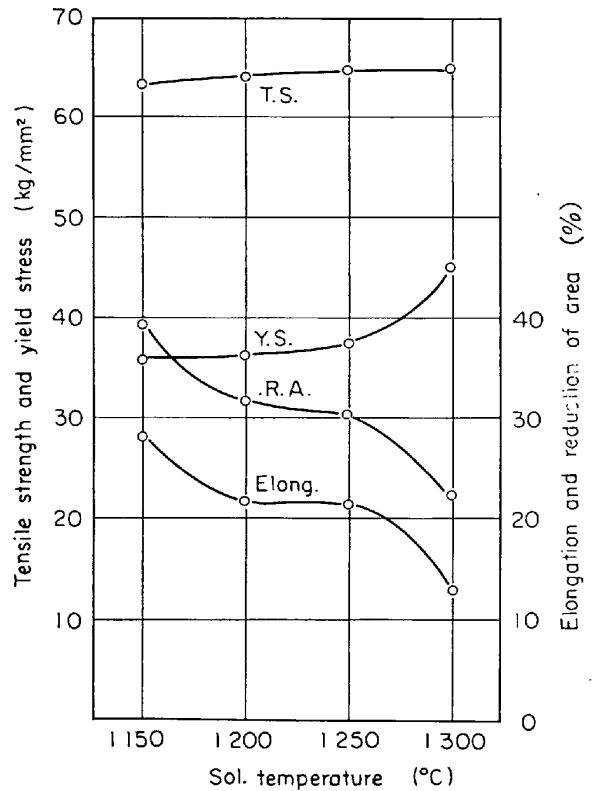


Fig. 3. Effect of solution temperature on the short time tensile properties of 10M6NB alloy at 700°C.

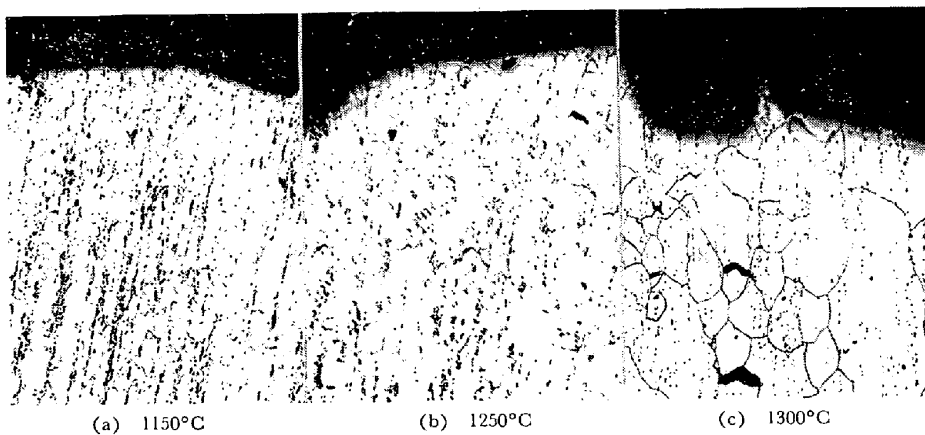


Photo. 3. Microstructures near the fractured parts of 10M6NB alloy after short time tensile test at 700°C. ×100 (3/4)

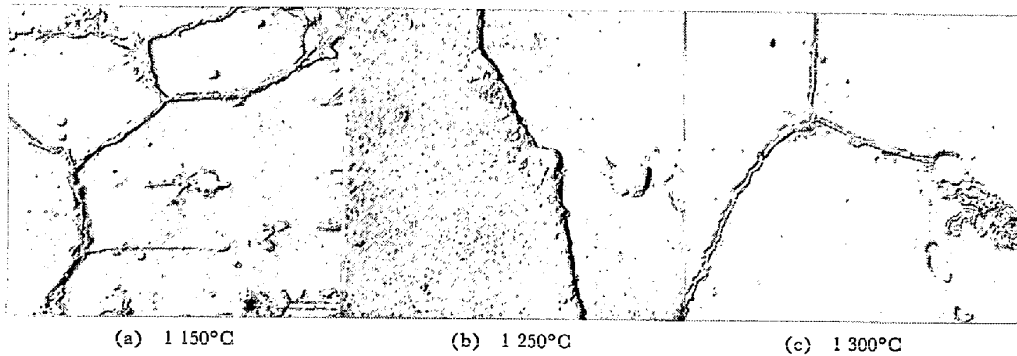


Photo. 4. Electron-micrographs of replica from 10M6NB alloy heated for 20 hr at 700°C. $\times 3000$ (3/4)

Table 3. Effect of heat treatment on short time tensile properties of 10M6N type alloys.
A : 700° \times 20hr B : 800° \times 4hr

| Alloy | Sol. temp. | Aging | Tensile strength (kg/mm ²) | Yield strength (kg/mm ²) | Elongation (%) | Reduction of area (%) | Temp. |
|--------------|------------|-------|--|--------------------------------------|----------------|-----------------------|-------|
| 10M 6N | 1 200° | A | 64.5 | 36.9 | 24.9 | 21.1 | 700° |
| | 1 300° | A | 63.0 | 37.8 | 20.1 | 18.7 | // |
| | 1 200° | B + A | 61.4 | 36.4 | 30.8 | 28.8 | // |
| | 1 300° | B + A | 60.2 | 35.7 | 19.7 | 17.0 | // |
| 10M 6 N B | 1 150° | A | 63.6 | 36.4 | 28.6 | 39.9 | // |
| | 1 200° | A | 64.2 | 36.7 | 21.4 | 31.9 | // |
| | 1 250° | A | 64.2 | 37.4 | 21.6 | 30.5 | // |
| | 1 300° | A | 64.6 | 45.1 | 13.5 | 22.3 | // |
| | 1 150° | B + A | 61.1 | 39.1 | 25.6 | 24.2 | // |
| | 1 300° | B + A | 61.1 | 37.8 | 15.0 | 18.6 | 700° |
| | 1 150° | — | 110.5 | 66.1 | 34.6 | 51.7 | R T |
| | 1 300° | — | 90.3 | 51.2 | 37.4 | 36.8 | R T |
| | 1 150° | — | 64.8 | 34.8 | 19.7 | 26.4 | 700° |
| | 1 300° | — | 67.2 | 37.2 | 26.9 | 25.3 | 700° |

が原子直径の $10^2 \sim 10^3$ 程度でクリープ速度が最小になる。

1 300°C 溶体化材では、3 000 倍の電顕組織で明りようには認められないが、1 200°C 溶体化材に比べ、より微細な析出が生じており、これが降伏強さの上昇の原因と考えられる。したがって Photo. 3(c) に示す明りような応力と直角方向の“くさび”型のクラックは、粒内強化され、粒内に比べ脆弱な粒界に応力が集中するためであろう。

Table 3 は種々の熱処理を施した 10M6N 系合金の短時間引張特性を示したもので、熱処理 A は溶体化処理後 700°C \times 20hr 時効、熱処理 B + A は溶体化処理後 800°C \times 4hr 時効しさらに 700°C \times 20hr 時効したものである。700°C \times 20hr 時効は 700°C でクリープ破断試験をする場合、同温度に 20hr 保持後苛重をかけるので、荷重開始前の状態に揃えるため行なつたものである。

A 処理した 10M6N 合金は、10M6NB 合金と同様、溶体化温度を 1 200°C から 1 300°C に高めると降伏強さの増大と破断伸びの減少が認められるが、これも 10M

6NB 合金と同様の理由によるものである。

ところで 1 300°C で溶体化処理後 A 処理した 10M6N 合金は、A 処理した 10M6NB 合金に比べ降伏強さはかなり低い。この原因を追求するため電顕組織を検討したが、Photo. 4(c) の 10M6NB 合金と同様ほとんど析出物は認められない。しかし後に述べるように 10M6NB 合金の 700°C の硬度は、10M6N 合金に比べ著しく高い。したがって 10M6NB 合金は、10M6N 合金に比べより微細な析出物が生成し、そのため著しく高い降伏強さと硬度とを示すものと考えられる。

また同一温度で溶体化した 10M6N 合金の B + A 処理材は、A 処理材に比べ、引張強さ、降伏強さは低下する。Table 2 から時効による S. N., I. N. の変化は 1 150°C で溶体化した 10M6NB 合金では明りようには認められないが、1 300°C で溶体化処理した場合は、800°C \times 4hr 加熱により S. N. は減少し、I. N. は増加することがわかる。したがって B + A 処理材が A 処理材に比べ高温強さが劣化するのは、素地中に固溶している C, N などの溶質元系濃度の低下と、800°C \times 4hr 加熱後、700

°C × 20hr 加熱による析出物が分散強化として役立たず、B + A 処理は A 処理に比べ高温強さの点から好ましくないことがわかる。

また A 処理、B + A 処理した 10M6N 合金の伸びと絞りの比は 1 より大きく、10M6NB 合金では逆に 1 より小さい。すなわち本系合金は、B を含むことにより絞りが著しく向上するが、これは B が 700°C における粒界の強さを改善するからである。

さらに 10M6NB 合金の常温の引張強さ、降伏強さは、1 150°C 溶体化材が、1 300°C 溶体化材に比べ大きい。これは 1 150°C 溶体化材が、1 300°C 溶体化材に比べ結晶粒が微細であることによる強化と、窒化物などの未固溶相などがより多く残存することによる分散強化との両因子によるものと考えられる。そして試験片表面には著しい凹凸を伴う“orange peel”が 1 300°C 溶体化材には生じ、1 150°C 溶体化材には認められなかったが、これは前表の結晶粒が著しく大きいためである。

ところで 700°C の引張強さ、降伏強さは、1 300°C 溶体化材が 1 150°C 溶体化材に比べ高く、常温引張の場合同と逆の結果を示すが、結晶粒の大きいこと、素地に固溶している C, N 量が多いことによる固溶強化が原因と

考えられる。

溶体化温度を高めると、700°C での時効硬化性、引張強さ、降伏強さの増大、破断伸びの減少が認められ、1 300°C 溶体化材ではこれらの現象が顕著である。これは未固溶相が溶体化温度の上昇につれて素地に固溶し、C, N などの溶質元素濃度が試験温度でより過飽和となり、析出物がより微細に分布するようになるためと思われる。

3.3 高温硬度と衝撃値

Table 4 は A 処理および B + A 処理した 10M6N, 10M6NB 合金の 700°C の硬度 (Hv) を示したもので、両合金とも A 処理したものは、溶体化温度の高いほうが低いほうに比べ高硬度を示し、とくに 1 300°C で溶体化処理した 10M6NB 合金は 222 ともつとも高く、また熱処理条件が同じであれば、10M6NB 合金は 10M6N 合金に比べ硬度が高い。そしてこれらの硬度値は Table 3 に示す降伏強さとの対応がみられる。さきに Photo. 4 (a)~(c) において 700°C × 20hr 加熱による析出物は、溶体化温度の高いほど微細になることを示した。さらに Table 2 から同一熱処理条件では、10M6NB 合金の S. N. は 10M6N 合金に比べ少ないことが推定される。また 0.01% 程度の B 量を含有しても固溶強化としては役立たないと考えてよいであろう。したがってこれら硬度値の相違は、素地中の C, N, B 量の多少によつて生ずるものではなく、各試料の熱処理履歴による析出挙動によつて生ずるものと考えられる。

Table 5 は両合金の衝撃試験結果であるが、A 処理、B + A 処理いずれの場合も溶体化温度を高めると衝撃値が低下するが、これは結晶粒の粗大化が一因と考えられる。

また熱処理条件が同じ場合、10M6NB 合金は、10M6N 合金に比べ衝撃値が高いが、これは B を含有することにより、粒界での析出が抑制されるためである。

3.4 耐軟化性

Fig. 4 は 10M6NB 合金の冷間加工試片を再加熱したときの耐軟化性におよぼす液体化温度の影響を示したもので、400°C 時効では若干硬さを増すが、450°C では明らかに硬化が見られ、また 1 300°C 溶体化試料は、軟化過程で常に 1 150°C 溶体化試料に比べ、高硬度を示し、軟化の勾配がゆるやかである。因に 700°C, 26kg/mm² の条件下でのクリープ破断時間は、1 300°C 溶体化試料は約 2 200hr, 1 150°C 溶体化試料は約 750hr である。

Fig. 5 は 10M6NB 合金の耐軟化性におよぼす時効の影響を示したもので、溶体化材は時効材に比べ、軟化過程で高硬度を示し、1 300°C 溶体化材の T_{1/2} が約 870°

Table 4. Effect of heat treatment on hardness of 10M6N type alloy at 700°C.
A : 700°C × 20hr, B : 800°C × 4hr

| Alloy | Sol. Temp. | Aging | Hardness |
|--------|------------|-------|----------|
| 10M6N | 1 200°C | A | 176 |
| | 1 300°C | A | 198 |
| | 1 200°C | B + A | 182 |
| | 1 300°C | B + A | 174 |
| 10M6NB | 1 150°C | A | 195 |
| | 1 300°C | A | 222 |
| | 1 150°C | B + A | 190 |
| | 1 300°C | B + A | 184 |

Table 5. Effect of heat treatment on the impact value (kgm) of 10M6N type alloy at 700°C.
A : 700°C × 20hr, B : 800°C × 4hr

| Alloy | Sol. temp. | Aging | Impact value |
|--------|------------|-------|--------------|
| 10M6N | 1 200°C | A | 5.6 |
| | 1 300°C | A | 5.0 |
| | 1 200°C | B + A | 3.4 |
| | 1 300°C | B + A | 3.2 |
| 10M6NB | 1 150°C | A | 6.2 |
| | 1 300°C | A | 6.1 |
| | 1 150°C | B + A | 3.8 |
| | 1 300°C | B + A | 3.4 |

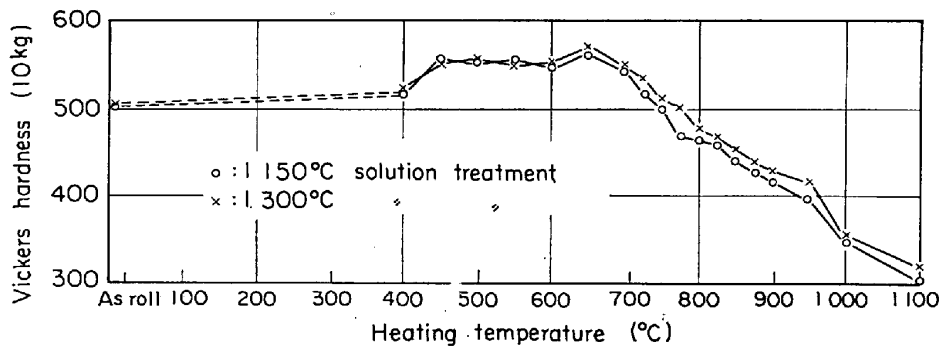


Fig. 4. Effect of solution temperature on change in hardness of 10M6NB alloy heated for 1 hr at various temperatures after cold rolling to reduction ratio of 60%.

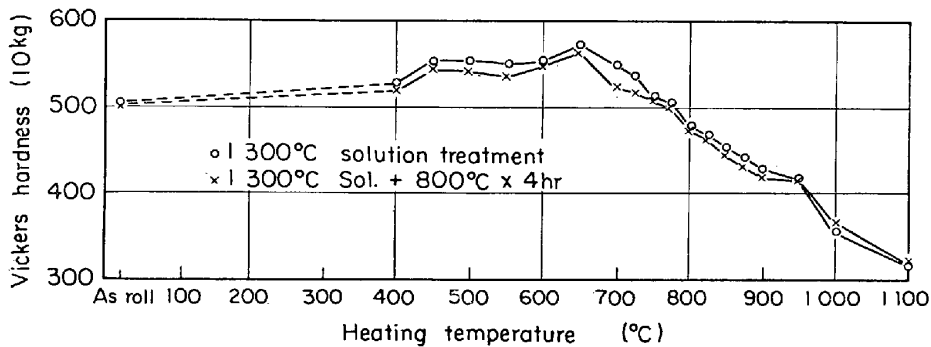


Fig. 5. Effect of solution temperatures on the creep rupture properties of 10M6NB alloy at 700°C.

Cがであるのに対し、時効材は約 850°Cであり、700°C、26 kg/mm² の条件における時効材のクリープ破断時間は約 640hr で、破断時間の長短と T_{1/2} は対応することがわかる。

ところで著者らは種々のC量を含む 304 系、および 316 系オーステナイト鋼の軟化曲線の比較から、主として固溶強化で高温強さの改善に働く Mo が含有されると、軟化曲線はほぼ平行に高温側に移動し、固溶強化と析出強化の両因子が作用するCの適量が含有されれば、軟化曲線は高硬度側に移動するとともに、軟化の勾配がゆるやかになるとなるが、過剰のCが含有され、残留炭化物が存在すると、軟化曲線は高硬度側にずれるとともに、軟化の勾配は再び大きくなり、これら各試料の T_{1/2} と 600°C、700°C および 800°C での 1000hr 破断応力は、ほぼ対応することを認めている⁹⁾。

本実験で熱処理を変えた場合も、10M6N 合金も 10M6NB 合金と同様クリープ破断時間の長短と T_{1/2} はほぼ対応するが、いずれにしても軟化曲線の傾向は Fig. 4, Fig. 5 と同様、軟化開始までは曲線はほぼ変わらず、軟化開始後の勾配が変化する。すなわち 10M6N 系合金において、熱処理を変えた場合に見られるクリープ破断時間の長短は、析出挙動によつてかなり影響されるとい

よう。

3.5 クリープ破断特性

Table 6 および Table 7 は種々の熱処理を施した 10M6N および 10M6NB 合金の 700°C のクリープ破断特性を示したもので、得られた知見につき列挙すればつきのごとくである。

1) 溶体化温度を高めるにつれ、10M6N および 10M6NB 合金のクリープ破断時間は増大し、破断伸び、絞り、最小クリープ速度は低下する。

2) 溶体化温度が同じならば、10M6NB 合金は、10M6N 合金に比べ、破断時間、破断伸びおよび絞りがすぐれている。

3) 両合金とも、前時効処理において時効過程の進行しているものほど破断時間は低下し、最小クリープ速度は増大する傾向がある。さらに 1150°C で溶体化処理した 10M6NB 合金、1200°C で溶体化処理した 10M6N 合金の前時効処理材の破断靱性は溶体化材とあまり変わらないが、1300°C で溶体化処理後、前時効処理した両合金の破断靱性は、時効過程の進行しているものほど増大する。

⁹⁾ Fig. 6, Fig. 7 はそれぞれ 10M6N 合金および 10M6NB 合金の応力-破断時間曲線におよぼす溶体化温度の

Table 6. Effect of heat treatment on the creep rupture properties of 10M6N alloy at 700°C.

| Heat treatment | Rupture life (hr) | Elong. (%) | Reduction of area (%) | Min. creep rate (%/hr $\times 10^{-3}$) | Stress (kg/mm ²) |
|----------------|-------------------|------------|-----------------------|--|------------------------------|
| A | 433.0 | 37.9 | 45.7 | 7.4 | 26 |
| B | 547.3 | 30.6 | 42.6 | 5.8 | 26 |
| C | 566.9 | 17.9 | 31.5 | 5.4 | 26 |
| D | 646.9 | 7.0 | 11.9 | 3.1 | 26 |
| A | 1027.4 | 37.1 | 41.9 | 4.1 | 20 |
| B | 1133.4 | 20.6 | 37.6 | 2.7 | 20 |
| C | 1162.9 | 19.4 | 30.4 | 2.9 | 20 |
| D | 1719.2 | 6.9 | 9.5 | 1.5 | 20 |
| B + E | 335.9 | 25.3 | 40.2 | 9.8 | 26 |
| B + E | 921.7 | 26.5 | 41.0 | 3.8 | 20 |
| B + F | 283.1 | 33.7 | 46.8 | 7.8 | 26 |
| D + F | 379.7 | 15.7 | 21.8 | 3.6 | 26 |
| B + F | 744.5 | 29.3 | 36.6 | 6.0 | 20 |
| D + F | 903.0 | 9.6 | 15.2 | 1.8 | 20 |
| B + G | 247.0 | 29.5 | 44.0 | 15.2 | 26 |
| B + G | 675.4 | 26.7 | 46.8 | 7.9 | 20 |

Note: A) water quenched after heating for 1 hr at 1 150°C (A), 1 200°C (B), 1 250°C (C) and 1 300°C (D)
 B) }
 C) }
 D) }
 E) air cooled after heating for 4 hr at 750°C (E), 4 hr at 800°C (F) and 20 hr at 800°C (G)
 F) }
 G) }

Table 7. Effect of heat treatment on the creep rupture properties of 10M6NB alloy at 700°C.

| Heat treatment | Rupture life (hr) | Elong. (%) | Reduction of area (%) | Min. creep rate (%/hr $\times 10^{-3}$) | Stress (kg/mm ²) |
|----------------|-------------------|------------|-----------------------|--|------------------------------|
| A | 751.2 | 41.6 | 62.1 | 3.1 | 26 |
| B | 769.8 | 38.7 | 65.3 | 2.2 | 26 |
| C | 846.7 | 39.5 | 65.2 | 2.1 | 26 |
| D | 2 200.4 | 17.7 | 37.1 | 1.4 | 26 |
| A | 2 116.8 | 44.4 | 65.7 | 1.8 | 20 |
| B | 2 530.0 | 34.6 | 67.7 | 1.4 | 20 |
| C | 2 948.2 | 27.5 | 69.7 | 0.8 | 20 |
| D | 9 788.5 | 26.2 | 40.3 | 0.5 | 20 |
| A + E | 561.3 | 35.9 | 61.0 | 6.6 | 26 |
| A + E | 1 913.6 | 26.9 | 63.0 | 3.9 | 20 |
| A + F | 538.6 | 41.9 | 62.1 | 6.4 | 26 |
| D + F | 637.8 | 28.8 | 56.5 | 3.3 | 26 |
| A + F | 1 571.8 | 29.1 | 64.1 | 6.2 | 20 |
| D + F | 2 829.4 | 24.0 | 57.5 | 1.8 | 20 |
| A + G | 509.2 | 54.4 | 68.8 | 10.2 | 26 |
| A + G | 1 213.3 | 37.5 | 62.5 | 6.2 | 20 |

Note: A) water quenched after heating for 1 hr at 1 150°C (A), 1 200°C (B), 1 250°C (C) and 1 300°C (D)
 B) }
 C) }
 D) }
 E) air cooled after heating for 4 hr at 750°C (E), 4 hr at 800°C (F) and 20 hr at 800°C (G)
 F) }
 G) }

影響を示したもので、すでに述べたように、溶体化温度の高まるにつれ、破断時間の増大と破断伸びの減少がみられるが、溶体化温度が 1 250°C から 1 300°C に高まると、その傾向がいつそう顕著に認められ、また 10M6NB 合金では、10M6N 合金に比べ著しく長時間の破断応力が改善される。

さきに 3.2 において、溶体化温度を高めれば、700°C における短時間引張強さの向上と破断靱性の劣化をきたし 1 300°C で溶体化処理した 10M6NB 合金では、これが顕著であることを述べたが、これはクリープ破断特性の傾向と一致している。

ところで、著者らは 304 系オーステナイト鋼の C の析

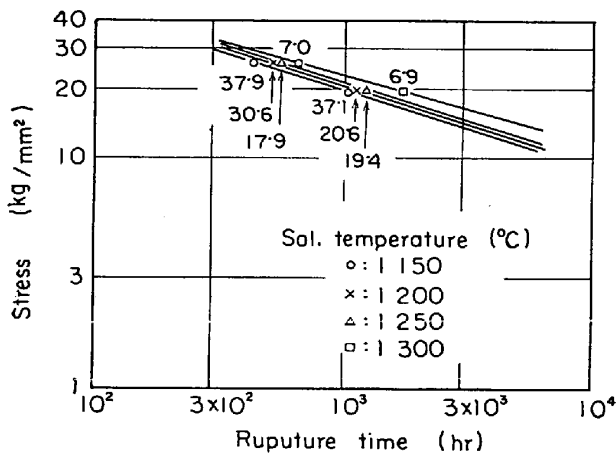


Fig. 6. Effect of solution temperature on the creep rupture properties of 10M6N alloy at 700°C.

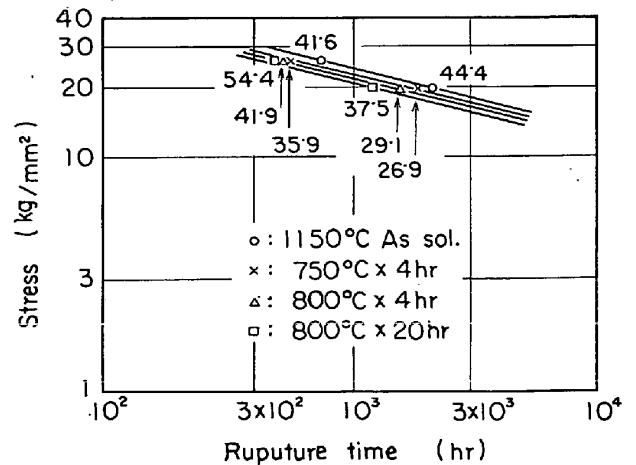


Fig. 8. Effect of aging treatment on the creep rupture properties at 700°C of 10M6NB alloy solution treated at 1150°C.

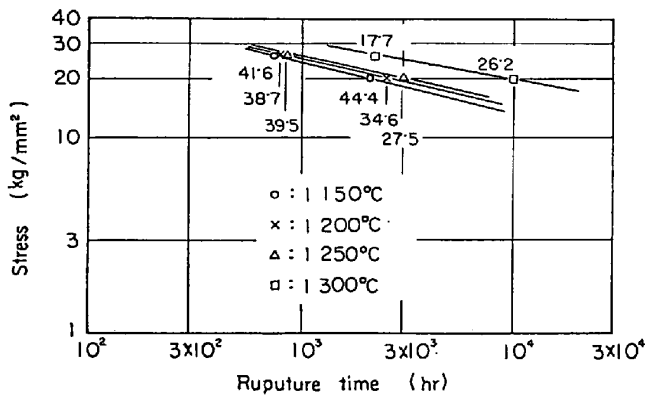


Fig. 7. Effect of solution temperature on the creep rupture properties of 10M6NB alloy at 700°C.

Table 8. Effect of solution temperature on the creep rupture properties of 10 M6NB alloy.

| Testing temperature and stress | Solution temperature (°C) | |
|--------------------------------|---------------------------|----------------------|
| | 1150 | 1300 |
| 650°C, 30 kg/mm² | 3 321.3 hr, 34.3% | 8 898.3 hr, 15.3% |
| 750°C, 16 kg/mm² | 431.2 hr, 45.5% | 1 235.0 hr, 33.2% |

Note: Numbers in column mean time to rupture (upper) and rupture elongation (lower).

出速度は、 γ +炭化物の二相のものは、C固溶量がほぼ同じ γ 単相のものに比べ著しく速く、素地中のC濃度の急速な低下と過時効をもたらすが、これは残留炭化物周辺の顕著な析出によるものであることを認めている。

それゆえ本系合金においても、溶体化温度の低い場合には、未固溶相が多く、逆に素地中に固溶しているC、Nの固溶量は少なく、固溶強化の点で高温溶体化材に劣り、さらにクリープ破断試験中に、この残留未固溶相の周辺で析出が促進され、析出物の凝集成長を速め、高温強さの劣化を招くのである。Photo. 1 (a)~(c), (e), (f) に示す溶体化温度の相違による時効組織の違いは、上記の事実を裏づけるものといえよう。

つぎに溶体化処理温度が同じ場合、10M6NB合金のクリープ破断時間、破断伸びとも10M6N合金に比べずぐれており、1300°C溶体化材では顕著であるが、Table 3からわかるように、A処理した1300°C溶体化材の高温短時間引張強さも、10M6NB合金が10M6N合金

に比べずぐれており、またTable 4からA処理材の700°Cにおける硬度は、両系合金とも溶体化温度を高めれば増大し、溶体化温度が同じならば10M6NB合金は10M6N合金より硬度の高いことがわかる。

したがって、700°C×20hr加熱後の、すなわちクリープ荷重をかける前の機械的性質は、10M6NB合金が10M6N合金に比べずぐれている。700°C×20hr、700°C×1000hr時効後の組織から両合金の機械的性質の差違を説明しうる組織上の差違を明らかにすることはできなかったが、3.1に述べたようにBにより時効硬化性が抑制され、また700°C×20hr加熱後の機械的性質を向上させることから、Bは高温強さを改善するような析出挙動を生ぜしめるものと考えられる。

Fig. 8は1150°Cで溶体化処理した10M6NB合金の応力-破断時間曲線におよぼす前時効処理の影響を示したものである。Table 7からもわかるように、時効材のクリープ破断時間と最小クリープ速度の劣化は、時効過程の進行しているものほど顕著になる。これは溶体化材においてその温度の低いほどクリープ破断特性が劣化し

ていること、および Photo. 1 (b), (d) に示す時効組織の相違から、溶体化材の場合と同様、時効過程の進行しているものほど素地の溶質元素濃度の低下と、前時効処理による析出物が凝集成長しやすいためである。

Table 8 は 1150°C および 1300°C で溶体化処理した 10M6NB 合金の 650°C, 30 kg/mm² および 750°C, 16 kg/mm² の条件でのクリープ破断時間と破断伸びを示したもので 1300°C 溶体化材は、1150°C 溶体化材に比べ破断時間がすぐれ、破断伸びは小さいが、これは試験温度 700°C の場合と同様である。

Table 9 は、比較のため 1100°C, 1200°C, 1300°C 溶体化および溶体化後 800°C × 4 hr 加熱空冷した市販の N-155 合金のクリープ破断試験結果で、溶体化温度を高めるにつれ、クリープ破断時間が増大することは、10M6N 系合金と同様である。しかし 800°C × 4 hr 加熱の前時効処理によるクリープ破断時間は、溶体化材に比べほとんど変わらないが、これは 800°C × 4 hr 加熱による析出が、10M6N 合金に比べ、きわめて少ないためと考えられる。

Table 10 は 1200°C および 1300°C で溶体化処理した 10M6N 合金、1150°C および 1300°C で溶体化処

Table 9. Effect of heat treatment on the creep rupture properties of N-155 alloy at 700°C, 20 kg/mm².

| Heat treatment | Rupture life (hr) | Rupture elongation (%) |
|----------------|-------------------|------------------------|
| A | 432.5 | 34.3 |
| B | 983.7 | 21.0 |
| C | 1569.3 | 6.1 |
| A + D | 332.7 | 39.9 |
| B + D | 472.5 | 17.8 |
| C + D | 1752.3 | 5.8 |

Note: A) water quenched after heating for 1hr
 B) at 1100°C (A), 1200°C (B) and 1300°C (C)
 C) °C (C)
 D, air cooling after heating for 4hr at 800°C

Table 10. Creep rupture properties of 10M6N and 10M6NB alloys of notched specimens at 700°C, 26 kg/mm².

| Alloy | Sol. temp (C°) | Creep rupture life (hr) | RA (%) |
|---------|----------------|---------------------------|--------|
| 10M6N | 1200 | 1119.8 (547.3 hr, 30.6%) | 7.0 |
| | 1300 | 75.4 (649.9 hr, 7.0%) | 1.9 |
| 10M6N B | 1150 | 3786.2 (751.2 hr, 41.6%) | 12.4 |
| | 1300 | 8985.3 (2200.4 hr, 17.7%) | 4.4 |

Note: $ak=3.7$ R. A.: reduction of area
 numerical numbers in parenthesis mean creep rupture life and elongation of plain specimen

理した 10M6NB 合金について、切欠後数 3.7 の切欠試験片を用い、700°C, 26kg/mm² の条件下で行なったクリープ破断試験結果で、()内は平滑材の破断時間と破断伸びであるが、1300°C で溶体化した 10M6N 合金を除き、いずれも切欠強化を示している。切欠材のクリープ破断時間に対しては、切欠底における応力集中が十分緩和されるのに必要な延性を持っているかどうか大きな影響を与えるため平滑材の破断靱性の大きいものは切欠強化、逆に小さいものは切欠弱化となりやすい。

ところで 10M6N 合金に対する添加は少量でも靱性の改善にきわめて有効であり、これが 1300°C で溶体化処理しても、10M6NB 合金が切欠強化を示す原因となっている。

Table 11 は、700°C, 1000hr のクリープ破断強さ、応力におよぼす熱処理の影響を示したもので、溶体化温度を高めるにつれ、10M6N 合金および 10M6NB 合金のクリープ破断強さは改善され、1300°C で溶体化処理した 10M6NB 合金は約 30kg/mm² となるが、これは Ni-Cr 系オーステナイト鋼では最強の強さに属するものである。しかも B を含有するため、クリープ破断伸びは約 20%あり、靱性の点でもすぐれている。また前時効処理において、時効過程の進行しているものほど 1000hr 破断強さ応力は低下する。

Ni-Cr 系および Ni-Cr-Co 系オーステナイト鋼の

Table 11. Effect of heat treatment on 700°C, 1000 hr rupture stress (kg/mm²) of 10M6N type alloy.

| Solution temperature | Aging | 10M6N | 10M6NB |
|------------------------------------|---------------|-------|--------|
| 1150°C | — | 20.2 | 24.3 |
| 1200°C | — | 21.0 | 24.7 |
| 1250°C | — | 21.2 | 25.1 |
| 1300°C | — | 23.8 | 29.3 |
| 10M6N : 1200°C 10M6N B : 1150°C | 750°C × 4 hr | 19.5 | 23.3 |
| | 800°C × 4 hr | 18.4 | 22.6 |
| | 800°C × 20 hr | 17.5 | 21.4 |
| 1300°C | 800°C × 4 hr | 19.3 | 24.2 |

650°C, 1 000hr のクリープ破断強さは, その温度での 0.2% 耐力にほぼ等しく, また 750°C では耐力の約 1/2 に低下するといわれているが¹⁰⁾, 本系合金の 700°C, 1 000hr のクリープ破断強さは, Table 3 を参照すると約 2/3 となる.

4. 結 言

1) 10M6N 系合金の時効硬化性は, 溶体化温度を高めるにつれて増大し, 溶体化温度が同じならば, B によりその硬化速度は抑制される傾向がある. そしてクリープ破断時間の増大と破断伸びの低下をきたすが, 1 300°C 溶体化化材では, それが顕著である. これは溶体化温度の上昇に伴い, 析出物が微細に分布するようになるためである.

1 150°C で溶体化処理した 10M6NB 合金の 700°C, 1 000hr のクリープ破断応力は約 24kg/mm² であるが, 1 300°C で溶体化処理したものは約 30kg/mm² にも改善され, Ni-Cr 系オーステナイト鋼では最高の強さに属するものとなる. しかも破断伸びは約 20% と靱性の点でもすぐれており, そのため切欠強化を示す.

また 700°C, 1 000hr のクリープ破断強さは, 溶体化材では 0.2% 耐力の約 2/3 となる.

2) 前時効処理材のクリープ破断時間は, 時効過程の進行しているものほど劣化するが, これは素地中に固溶する C, N などの溶質元素濃度が低下し, 以後の加熱による析出物が凝集成長しやすくなるからで, 本系合金に対し, 前時効処理は好ましくなく, 溶体化のまま用いることが望ましい. また熱処理条件の相違によるクリープ破断強さの優劣と耐軟化性の大小はよく対応する.

文 献

- 1) 依田, 吉田, 小池: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1979
- 2) 山崎: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 1032
- 3) 山崎: "Proceedings of the International Conference on the Strength of Metals and Alloys", Supplement to Trans. of J. I. M., 9 (1968), p. 162
- 4) 三島: 火力発電, 14 (1963), p. 375
- 5) 吉田, 小池, 依田: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 69
- 6) 吉田, 小池, 依田: 鉄と鋼, 投稿中
- 7) 吉田, 小池, 依田: 金材技研報告, 9 (1966), p. 27
- 8) D. McLEAN: "Mechanical Properties of Metals" (1962) 田中布村訳 "金属の機械的性質" 共立出版 (1966), p. 329
- 9) 吉田, 依田, 小池, 松尾: 鉄と鋼, 投稿中
- 10) H. G. BRANDT and K. BEUSCHER: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1965), p. 447