

Ni 基 20 Cr-20Co-Ni 合金の焼戻時効におよぼす 第 4 元素添加の影響

末永勝郎*・若原 稔*

EFFECT OF Fe, Cu, Si, Mn, Mo AND W ON THE PROPERTIES OF 20 Cr-20 Co-Ni AUSTENITIC ALLOYS

Katsuro SUENAGA, Minoru WAKAHARA

Effect of Cu, Si and Mn on the aging characteristics was not significant, but the addition of Mo or W promoted the age hardening.

Recrystallization temperature of the alloys was somewhat elevated by Si and Mn, and remarkably by Mo.

The addition of Fe lowered the recrystallization temperature with its concentration.

The bending creep properties at 700°C were deteriorated by Fe, and improved by Si, Mo and W.

The corrosion resistivity at high temperature was improved Si, while deteriorated by Cu and Mo.

Received May 31, 1962.

1. 緒 言

多くの工業用超耐熱合金の基礎系をなすとみられる Ni 基 Cr-Co-Ni 合金への添加元素の種類と濃度とが、その焼戻時効性におよぼす影響を知ることは極めて重要なことである。Ni-Cr 基および Ni-Cr-Co 基合金の再結晶軟化におよぼす添加元素の影響について Jellinghaus らの報告があるが、彼らが実験に供したのはかなり複雑な組成の試料であつて、個々の添加元素が単独でいかなる影響を与えるかについての系統的实验は行っていない。彼ら自身も指摘しているごとく、単一添加元素の作用についての詳細な報告はいまだ見当らない。本報告は Cr, Co の濃度をそれぞれ 20% に一定した Cr-Co-Ni 合金に Fe, Cu, Si, Mn, Mo, W の 6 種の第 4 元素を単独に添加した場合、これらの単独添加元素が合金の諸性質にいかなる影響をおよぼすかを、溶体化水冷と溶体化水冷後冷間圧延の二つの状態について段階的昇温焼戻、一定温度における焼戻時効、曲げクリープ特性、大気中高温耐蝕性などの諸試験結果を中心にして系統的に検討した。

2. 試料と実験方法

試料は第 1 表に示すような配合組成の 21 種の純度

第 1 表 試料の配合組成

Mark	Ni %	Cr %	Co %	Fe %	Cu %	Si %	Mn %	Mo %	W %
0	60	20	20	—	—	—	—	—	—
Fe-10	50	20	20	10	—	—	—	—	—
Fe-20	40	20	20	20	—	—	—	—	—
Fe-30	30	20	20	30	—	—	—	—	—
Fe-40	20	20	20	40	—	—	—	—	—
Cu-1	59	20	20	—	1	—	—	—	—
Cu-2	58	20	20	—	2	—	—	—	—
Cu-3	57	20	20	—	3	—	—	—	—
Cu-4	56	20	20	—	4	—	—	—	—
Si-1	59	20	20	—	—	1	—	—	—
Si-2	58	20	20	—	—	2	—	—	—
Si-3	57	20	20	—	—	3	—	—	—
Mn-5	55	20	20	—	—	—	5	—	—
Mn-10	50	20	20	—	—	—	10	—	—
Mo-1	59	20	20	—	—	—	—	1	—
Mo-2	58	20	20	—	—	—	—	2	—
Mo-3	57	20	20	—	—	—	—	3	—
Mo-4	56	20	20	—	—	—	—	4	—
W-1	59	20	20	—	—	—	—	—	1
W-2	58	20	20	—	—	—	—	—	2
W-3	57	20	20	—	—	—	—	—	3

の高い合金を高純アルミナ質坩堝中タンマン炉で急速に熔解してシェル型に鑄造した。原料金属として、Ni, Cr, Co, Fe, Cu, Mn はそれぞれ電解精製したものを、Si, Mo, W も高純度のものを使用し、熔湯総量に対し 0.5% の Mn で脱酸を行なつた。鑄塊はこれを 900°C で 20% の圧延加工の後 1200°C, 4 hr 水冷の溶体化処理を施して、充分な均一化と溶体化を

* ** 機械工学教室

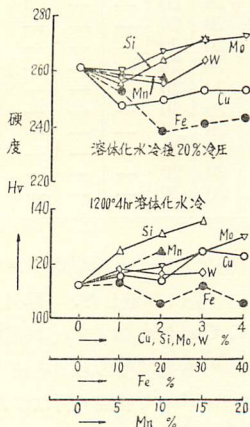
はかつた。溶体化の後一部は 20% の冷間圧延を施して試料とした。

第 4 元素を添加しない記号 0 のものを基準にとり、第 4 元素の添加が溶体化材の析出硬化性に、また冷間圧延材の軟化抵抗性、時効性にいかなる影響を与えるかを知るために、溶体化水冷と溶体化水冷後 20% 冷間圧延の二つの状態の試料について、500°C より 1200°C まで段階的に昇温各温度 1 hr 水冷の繰返し焼戻しを行なつて硬度の変化を測定し、また 600°C, 700°C, 800°C の各温度で 200 hr まで焼戻し時効せしめて硬度の変化を測定した。さらに高温強度に対する影響を知るため、溶体化水冷および溶体化水冷後 20% 冷間圧延の二つの状態の試料について、700°C, 8 kg 荷重下(最大曲げ応力 18.7 kg/mm²) で 100 hr までの曲げクリープ特性の測定を行つた。更にクリープ強度と同時に耐熱合金に対して、要求される高温耐蝕性におよぼす添加元素の影響をみるために、溶体化水冷後 20% 冷間圧延材について、大気中で 800°C, 100 hr 保持後の重量増を測定した。

3. 実験結果とその考察

3-1. 添加元素が溶体化硬度および圧延硬度におよぼす影響

本実験に供した試料はいずれも熱間圧延、冷間圧延ともに容易であつて、格別加工に困難を感ずるときことはない。また鍛造状態においては樹枝状晶の発達をみるが、熱間圧延後 1200°C, 4 hr 水冷の溶体化処理を施すことにより、いずれも均一固溶体の一相組織となる。第 1 図は 1200°C, 4 hr 溶体化水冷材と溶体



第 1 図 添加元素が溶体化硬度および冷間圧延硬度におよぼす影響

化水冷後 20% 冷間圧延材の硬度におよぼす添加元素の種類と濃度の影響を示す。溶体化水冷材においては、Fe の添加は合金を軟化せしめる傾向がみられるが、Fe 以外の元素の添加は合金を硬化し、その添加濃度の増加とともに硬度は上昇する。そしてその硬化作用は Si がもつとも大きく、ほぼ Mo, Cu, W, Mn の順に小さくなる。溶体化後冷間圧延材においては、第 4 元素を添加したものは基準試料 0 に較べて、冷間圧延による硬化量は小さいが、硬度そのものは Si, Mo あるいは W の添加の場合それらの濃度の増加とともにほぼ増加する。また Cu は 4% まであまり影響なく、Mn と Fe とでは却つて低い硬度を示す。

3-2. 焼戻し時効時の硬度変化におよぼす添加元素の影響

溶体化水冷後冷間圧延材をある特定の温度以上に焼戻すときは、加工歪の回復ならびに再結晶による軟化が起るが、この他に析出硬化性の合金においては、析出による硬化に次いで析出物の凝集、母相への再溶解による軟化が重畳してきて遂には加工前の状態に戻る。そして高温強度を要求する耐熱合金においてはこの焼戻軟化抵抗の出来るだけ大きいことが望ましい。ここでは焼戻時効硬化性および焼戻軟化抵抗性におよぼす添加元素の影響をみるために、1200°C, 4 hr 溶体化水冷材および溶体化水冷後 20% 冷間圧延材について、500°C より 1200°C まで段階的に昇温各温度 1 hr 繰返し加熱水冷の焼戻しを行なつて、その間の硬度変化を測定した。また同じく溶体化材と溶体化水冷後 20% 冷間圧延材とをそれぞれ 600°C, 700°C, 800°C の各温度で 200 hr まで焼戻し時効せしめて硬度の変化を測定した。

溶体化材を焼戻すことによつて、いずれの試料もわずかながら時効硬化性を有することが知られた。すなわち段階的に昇温して焼戻す場合、焼戻温度の上昇につれてわずかながら硬化して 700°C~850°C で最高硬度に達し、以後焼戻温度の上昇とともに軟化する。また 600°C, 700°C, 800°C で焼戻し時効せしめるとき、程度の差はあるがいずれもわずかながら硬化し、800°C 焼戻でもつとも硬化量が少なく、Fe, Cu, Si, Mn 添加の場合 600°C 焼戻で、Mo, W 添加の場合は 700°C 焼戻でもつとも硬化量が多い。

溶体化して冷間圧延したものを段階的に昇温して焼戻すとき、最初ひずみ時効による硬化を示すが、次いで加工ひずみの回復にともなう軟化が起り、引続き再

結晶による急激な軟化を示す。また同じく溶体化水冷後冷間圧延材を 600°C, 700°C, 800°C の各温度で焼戻時効せしめるとき、600°C 時効では加工ひずみの除去による最初の軟化に引続き時効硬化が起り、次いで緩慢なる軟化に転ずる。700°C 時効では 600°C 時効とはほぼ同じであるが、温度が高いため最初の軟化に続く硬化が著しくない。800°C 時効では加工ひずみの除去と再結晶による軟化が徐々に起り、50~100 hr で加工の影響は全く失われ、溶体化材を焼戻時効せしめたときとはほぼ同程度の硬度になる。

次に各添加元素毎に焼戻時効性に対する影響について述べる。

(a) Fe の影響

第 2 図は Fe 添加合金の段階的昇温焼戻による硬度変化を、第 3 図~第 5 図はおのおの 600°C, 700°C, 800°C における焼戻時効硬度の変化を示す。

溶体化材を焼戻するとき Fe 濃度の増加とともに最大硬化量はやや減少し、時効硬化性が少なくなる。Fe-10 は基準試料 0 よりむしろ軟化抵抗は大きい、Fe 濃度の増加とともに軟化抵抗は小さくなる。

(b) Cu の影響

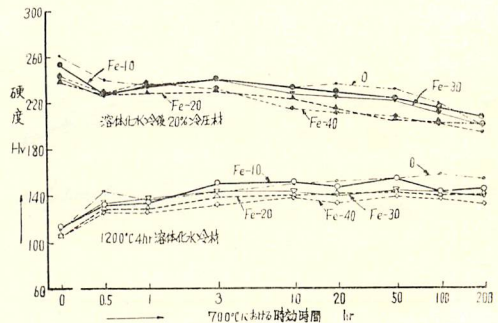
第 6 図は Cu 添加合金の段階的昇温繰返し焼戻による

硬度変化を、また第 7 図~第 9 図はおのおの 600°C, 700°C, 800°C の各温度で焼戻時効せしめたときの硬度変化を示したものである。

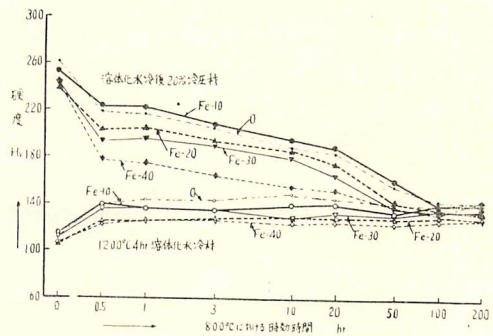
Cu もわずかながら時効硬化性を与えるが、Cu 濃度の増加は時効硬化性の大勢を左右するほどの影響は与えない。また Cu の添加により溶体化水冷後冷間圧延材の焼戻軟化抵抗が幾分小さくなるのが認められる。

(c) Si の影響

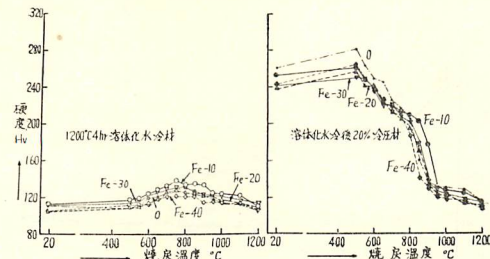
第 10 図~第 13 図は Si 添加合金についての結果を示したものである。



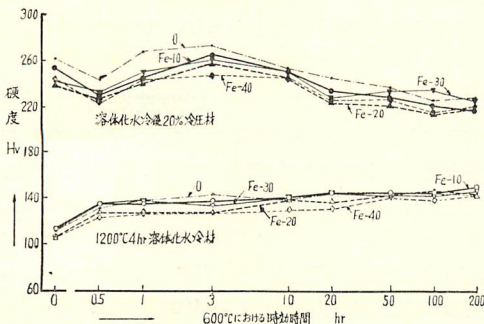
第 4 図 Fe 添加合金を 700°C で焼戻時効せしめるときの硬度変化



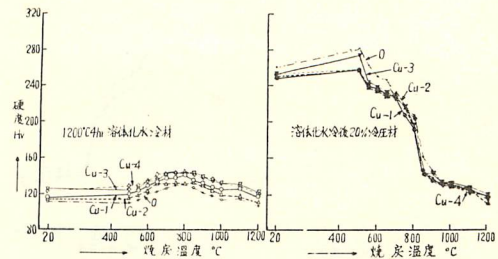
第 5 図 Fe 添加合金を 800°C で焼戻時効せしめるときの硬度変化



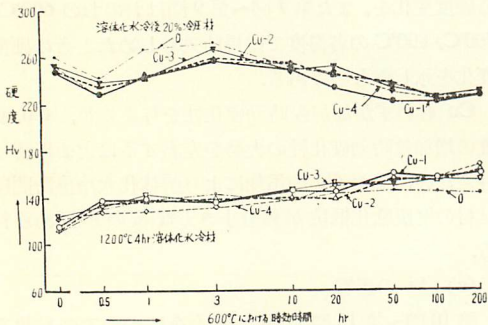
第 2 図 Fe 添加合金を段階的に昇温各温度 1 hr 繰返し焼戻水冷するときの硬度変化



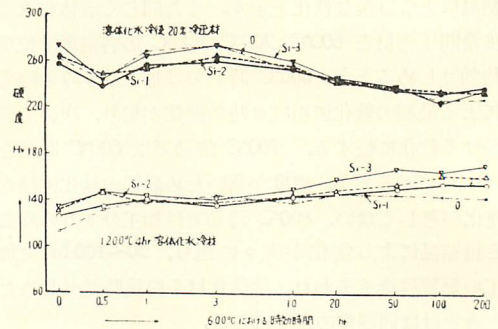
第 3 図 Fe 添加合金を 600°C で焼戻時効せしめるときの硬度変化



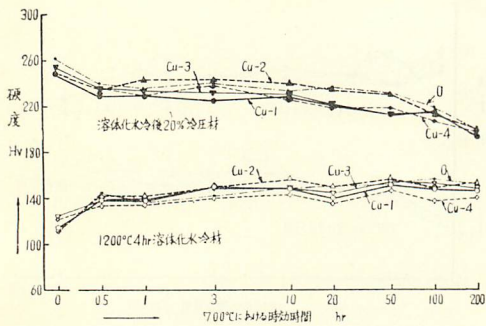
第 6 図 Cu 添加合金を段階的に昇温各温度 1 hr 繰返し焼戻水冷するときの硬度変化



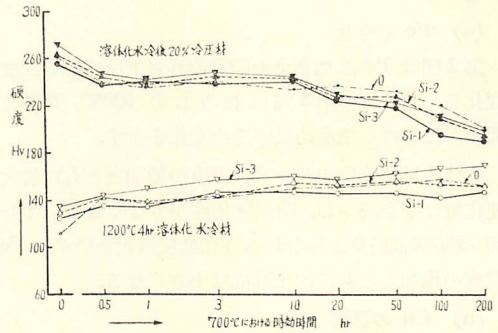
第7図 Cu 添加合金を 600°C で焼戻し時効せしめるときの硬度変化



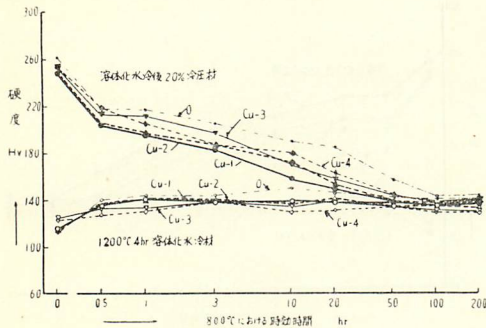
第11図 Si 添加合金を 600°C で焼戻し時効せしめるときの硬度変化



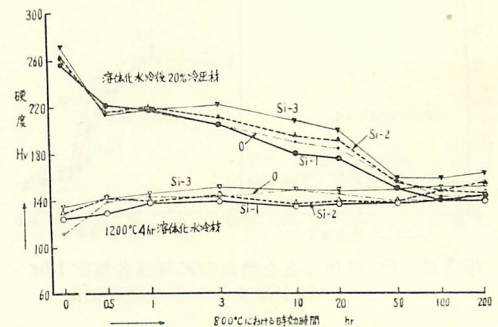
第8図 Cu 添加合金を 700°C で焼戻し時効せしめるときの硬度変化



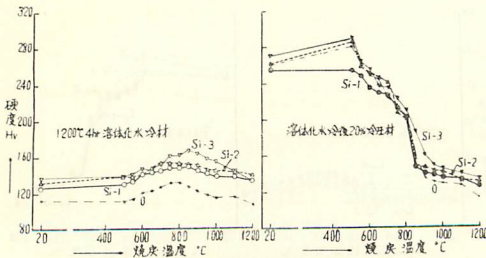
第12図 Si 添加合金を 700°C で焼戻し時効せしめるときの硬度変化



第9図 Cu 添加合金を 800°C で焼戻し時効せしめるときの硬度変化



第13図 Si 添加合金を 800°C で焼戻し時効せしめるときの硬度変化



第10図 Si 添加合金を段階的に昇温各温度 1hr 繰返し焼戻し水冷するときの硬度変化

Si の添加は前述のごとく溶体化硬度を高める効果は非常に大きいですが、時効硬化に対する影響は Si-3 がやや大きいほかはきわめて微弱である。溶体化水冷後冷間圧延材の焼戻し軟化抵抗性は、Si-1 の場合基準試料 0 と同程度であるが、Si 濃度が増大すると大きくなり、Si-3 の軟化完了温度は約 950°C にあつて、基準試料の 0 のそれに較べておよそ 100°C 高い。

(d) Mn の影響

第14図～第17図は Mn 添加合金についての結果

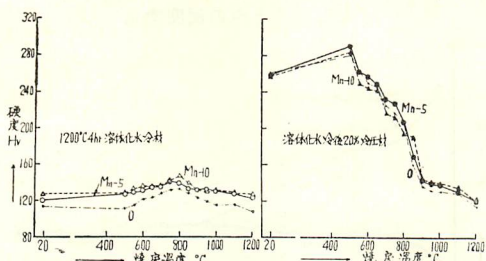
を示したものである。

Mn濃度の相違による時効硬化性の差はほとんど認められない。溶体化水冷後冷間圧延材の焼戻軟化抵抗性は、Mn濃度の低い場合基準試料の0と同程度もしくはやや小さい程度であるが、Mn濃度が増加すると軟化抵抗は少し増加する。

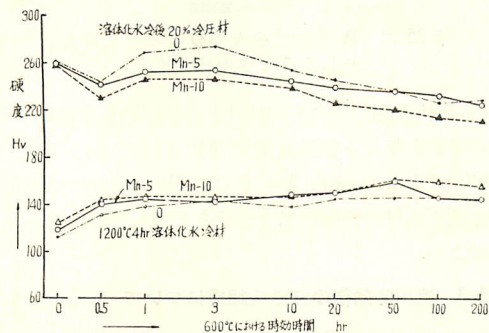
(e) Moの影響

第18図～第21図はMo添加合金についての結果を示したものである。

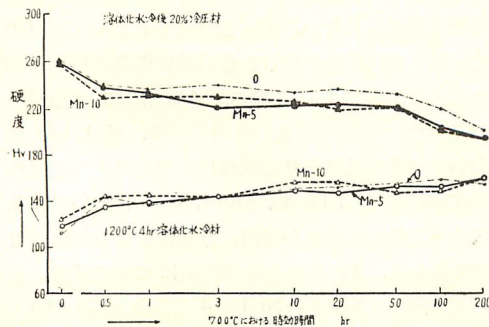
溶体化材の焼戻による硬化量はFe, Cu, Si, Mnを



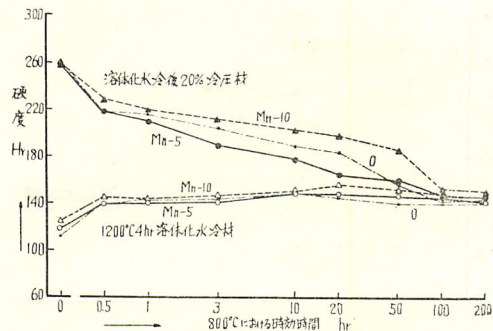
第14図 Mn添加合金を段階的に昇温各温度1hr繰返し焼戻水冷するときの硬度変化



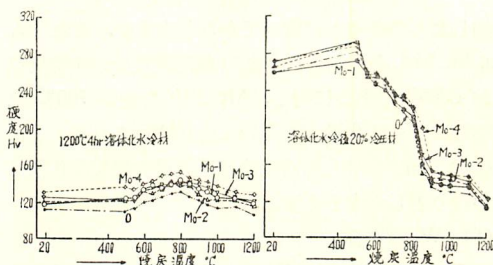
第15図 Mn添加合金を600°Cで焼戻時刻せしめるときの硬度変化



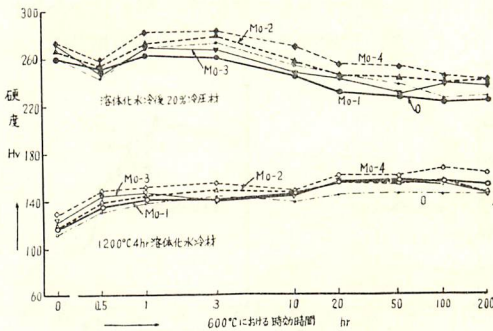
第16図 Mn添加合金を700°Cで焼戻時刻せしめるときの硬度変化



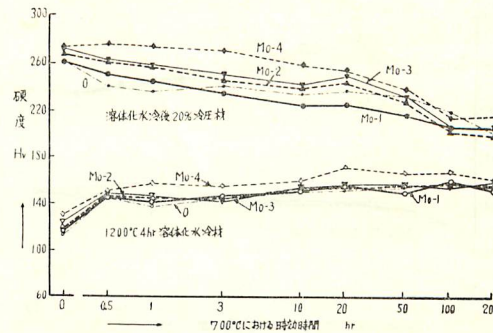
第17図 Mn添加合金を800°Cで焼戻時刻せしめるときの硬度変化



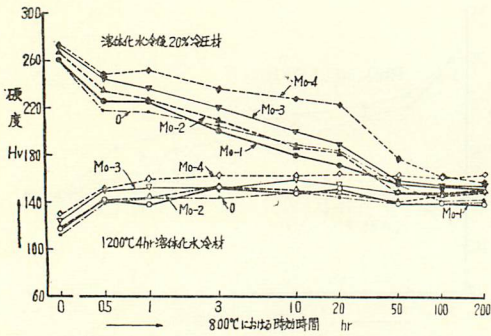
第18図 Mo添加合金を段階的に昇温各温度1hr繰返し焼戻水冷するときの硬度変化



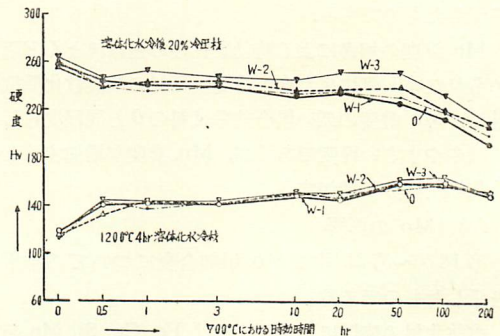
第19図 Mo添加合金を600°Cで焼戻時刻せしめるときの硬度変化



第20図 Mo添加合金を700°Cで焼戻時刻せしめるときの硬度変化



第21図 Mo 添加合金を 800°C で焼戻時刻せしめるときの硬度変化



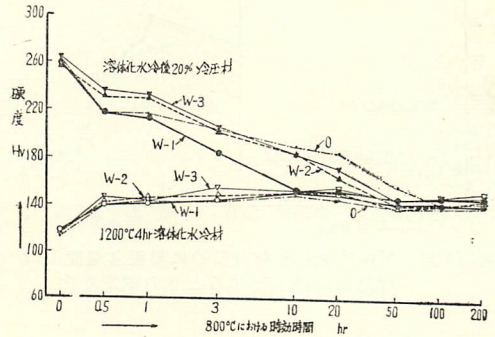
第24図 W 添加合金を 700°C で焼戻時刻せしめるときの硬度変化

添加したもののそれに較べてかなり大きい。また Fe, Cu, Si, Mn を添加した合金の最高硬度を示す焼戻温度が 600°C であるに対し、Mo 添加合金は 700°C 焼戻でもつとも硬化量が多いことが注目される。また Mo の添加は溶体化水冷後冷間圧延材の焼戻軟化抵抗をかなり著しく大きくする。

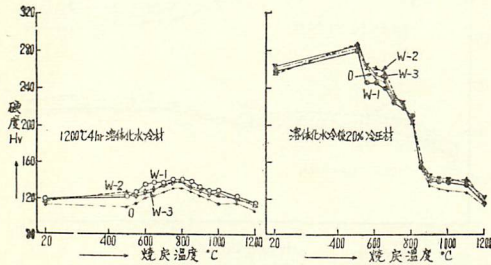
(f) W の影響

第22図～第25図は W 添加合金についての結果を示したものである。

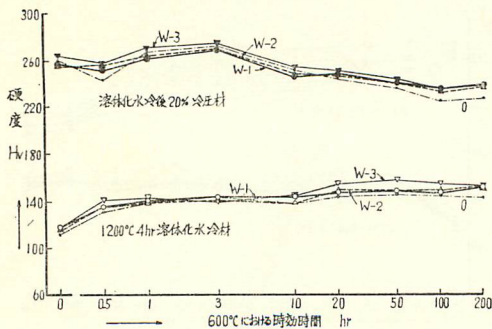
溶体化材を焼戻するときの硬化量は Mo 添加合金より少しく小さい程度であつて、W 濃度の相異による



第25図 W 添加合金を 800°C で焼戻時刻せしめるときの硬度変化



第22図 W 添加合金を段階的に昇温各温度 1hr 繰返し焼戻水冷するときの硬度変化



第23図 W 添加合金を 600°C で焼戻時刻せしめるときの硬度変化

差は Mo 添加の場合と同様ほとんど認められない。最高硬度を与える焼戻温度は Mo 添加合金と同じく 700°C である。また 3% までの W の添加は溶体化後冷間圧延材の焼戻軟化抵抗をあまり左右しないといつてよい。

3-3. 焼戻時刻後の顕微鏡組織について

焼戻時刻後の顕微鏡組織をみるに、Fe, W, Mo を添加した合金においては粒内、粒界に析出物が認められるが、Si Mn を添加した合金においてはほとんど析出物は認められない。Cu 添加合金においては Cu 濃度が高く焼戻時刻温度が比較的低い場合に析出物が認められる。写真1は 1200°C, 4hr 溶体化水冷材の 600°C, 200hr 焼戻時刻後の組織を示す。Si-3, Mn-10 においては基準試料の 0 と同様析出物はほとんど認められないのに対し、Fe-40, Mo-4, W-3 においては粒界に沿うての析出のほか粒内に方向性をもつた析出物が認められる。Fe 添加合金の析出について武田、花井、湯川²⁾³⁾は Co-Cr-Ni-Fe 4元合金 (Co=Cr=Ni, Fe 0~40%) において σ 相の析出を認め、Fe 濃度の増加とともに析出量の減少することを報告してい

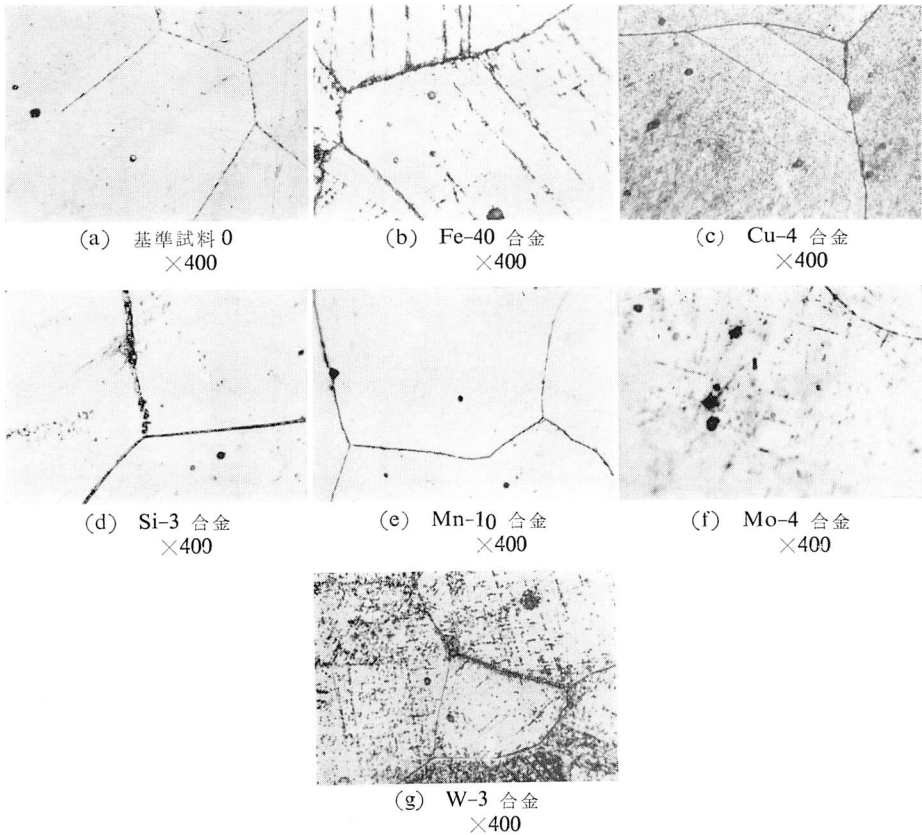
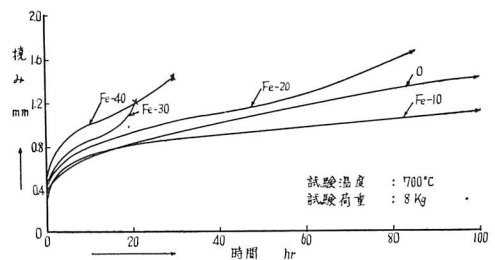


写真 1 溶体化水冷材の 600°C 200 hr 時効後の顕微鏡組織
10% 磷酸水溶液中電解腐蝕

る。本研究においても Fe 濃度の増加とともに焼戻時効硬度，時効硬化量が減少しており，かつ Fe 濃度の増加とともに時効析出物の減少する傾向が認められるが，Fe 濃度の増加とともに σ 相の素地固溶体への溶解度が増すためとみられる。Cu-4 においては粒内全面に分散した微細な析出が認められるが，この析出物は 17-4 PH ステンレス鋼にみられると同様 Cu に富む相と考えられる。

3-4. 添加元素が曲げクリープ特性におよぼす影響について

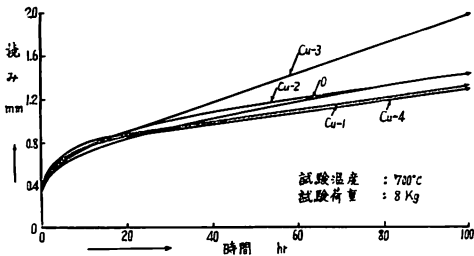
曲げクリープ特性におよぼす合金元素の影響をみるため，1200°C，4 hr 溶体化水冷後 20% 冷間圧延材について 700°C，8 kg 荷重下の 100 hr までの曲げクリープ試験を行なった。第 26 図は Fe 添加合金の曲げクリープ特性を示したものである。わずかの Fe の添加は基準試料 0 に対し曲げクリープ特性を幾分改善するが，Fe 20% 以上になると基準試料 0 より弱くな



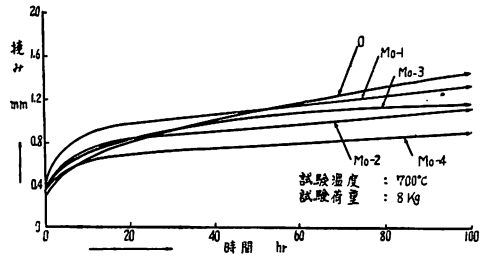
第 26 図 溶体化後冷間圧延材の曲げクリープ特性におよぼす Fe 添加の影響

り，かつ Fe 濃度の増加とともに著しく抗クリープ性の劣化するのが認められる。その原因は Fe 濃度の増加とともに焼戻軟化抵抗が小さくなり，また硬度が低下することにあるものとみられる。

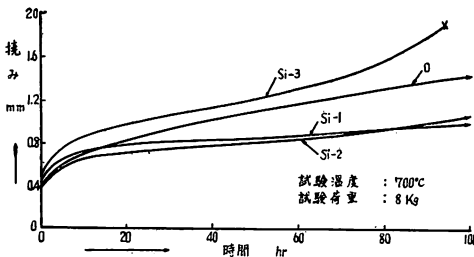
第 27 図は Cu 添加合金についての結果である。Cu の添加は Cu-3 の撓み速度がやや大きい以外は撓み量，撓み速度にはほとんど影響を与えないとみてよい。



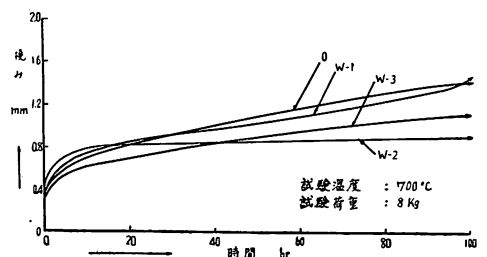
第27図 溶体化後冷間圧延材の曲げクリープ特性におよぼすCu添加の影響



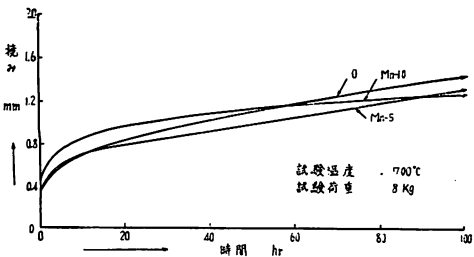
第30図 溶体化後冷間圧延材の曲げクリープ特性におよぼすMo添加の影響



第28図 溶体化後冷間圧延材の曲げクリープ特性におよぼすSi添加の影響



第31図 溶体化後冷間圧延材の曲げクリープ特性におよぼすW添加の影響



第29図 溶体化後冷間圧延材の曲げクリープ特性におよぼすMn添加の影響

第28図は Si 添加の場合の結果を示す。2%までの Si の添加はその濃度の増加とともに溶体化硬度、冷間圧延硬度を高め焼戻軟化抵抗を大きくするので曲げクリープをもかなり改善するが、Si-3 はもつとも硬度が高く軟化抵抗も大きいにもかかわらず撓み速度が著しく大きくなる。

第29図は Mn 添加合金についての結果であつて、Mn 添加合金の曲げクリープ特性は基準試料0のそれとほとんど差はないが、焼戻軟化抵抗の大きい Mn-10 が Mn-5 より撓み速度がやや小さい。

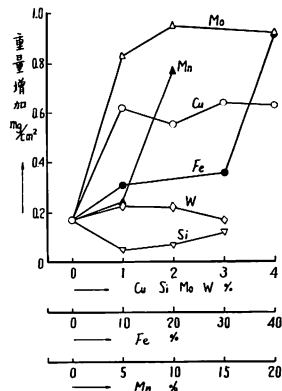
第30図は Mo 添加合金についての結果を示したものであるが、Mo の添加がその濃度の増加に伴なつて硬度を高め焼戻軟化抵抗を大きくすることに対応して、曲げクリープ特性を著しく改善する。

第31図は W 添加の場合の結果を示したものであ

つて、W の添加は前述のごとく特に焼戻軟化抵抗を大きくする傾向は認められないが、Mo 添加の場合と同程度に曲げクリープ特性を改善する。

3-5. 添加元素が高温耐蝕性におよぼす影響について

大気中高温腐蝕抵抗におよぼす合金元素の影響をみるために、1200°C、4 hr 溶体化水冷後 20% 冷間圧延した試料を 3.5×5.6×35.0 mm の寸法にエメリーパー03 まで仕上げ、大気中で 800°C に加熱、同温度に 100 hr 保持した後炉中放冷して加熱前後の重量変化を測定した。この場合いずれの試料も重量増加を



第32図 添加元素が高温耐蝕性におよぼす影響

示した。これは大部分酸化によるものであるが、酸化のほかに窒化もある程度考えられる。第32図に単位面積当りの重量増加におよぼす合金元素の種類と濃度の影響を示す。

Siの添加は大気中加熱による重量増加を少なくし、高温耐蝕性を改善することを示す。Fe, Mn, Wの添加は高温耐蝕性にほとんど影響を与えないが、Fe, Mnについてはその添加濃度の高いところでは耐蝕性を著しく悪くする。Cu, Moの添加は高温耐蝕性を著しく悪くし、特にMoの場合顕著である。これはMoの添加が軟化抵抗を高め、抗クリープ性を著しくよくする事実ときわめて対照的である。但しCu, Moの濃度の変化による影響はきわめて小さい。

4. 総 括

20Cr-20Co-Ni合金にFe, Cu, Si, Mn, Mo, Wの6種の第4元素を単独に添加したとき、これらの添加元素が焼戻軟化抵抗、焼戻時効性、顕微鏡組織、曲げクリープ特性および高温耐蝕性におよぼす影響について実験的研究を行なつて次の諸点を明らかにした。

(1) Feの添加は溶体化硬度、溶体化後の冷間圧延硬度を低くするが、Cu, Si, Mo, Wの添加はその濃度の増加とともに合金を硬化する。Mnの添加によつて溶体化硬度は大きくなるが、溶体化後の冷間圧延硬度はかえつて小さくなる。

(2) いずれの組成の試料も溶体化状態では γ 単相であるが、これを焼戻すときわずかながら時効硬化性が認められ、Mo, Wの効果は比較的大きい。Fe, Cu, Mo, Wを添加した合金には焼戻時効後微細な析出物が認められるが、Si, Mnを添加したものには析出物

は認められない。

(3) 溶体化後の冷間圧延材を焼戻すときの焼戻軟化抵抗性はFeの添加によりかなり小さくなり、Cuの添加によつてもやや小さくなる。Si, Mnの添加はその濃度が高くなると軟化抵抗を大きくする。Moの添加はかなり著しく軟化抵抗を高めるが、Wは3%の範囲ではあまり影響を与えない。

(4) 溶体化水冷後冷間圧延材の抗クリープ性を、Feの添加はその濃度の増加とともに著しく劣化する。その原因はFe濃度の増加とともに焼戻軟化抵抗が小さくなり、また硬度も低下することにあるとみられる。Si, Mo, Wを添加したものは曲げクリープ特性が優れている。Cu, Mnの添加は抗クリープ性に特別な影響は与えない。

(5) 大気中高温腐蝕抵抗はSiの添加により改善されるが、Cu, Moの添加により著しく劣化する。Fe, Mn, Wの添加は高温耐蝕性に余り著しい影響は与えないが、Fe, Mnの場合は添加濃度が高くなると高温耐蝕性を劣化せしめる。

終りに本研究遂行に当り、終始御懇篤なる御指導御援助を頂いた東京工業大学教授岡本正三先生に深甚なる謝意を捧げる。

文 献

- 1) W. Jellinghaus, W. Wink: Arch. Eisenhütten., 29 (1958), 559.
- 2) 武田, 花井, 湯川: 鉄と鋼, 41 (1955), 320, 43 (1957), 299.
- 3) 武田, 花井, 湯川: 日本学術振興会耐熱金属材料研究委員会報告集, 1960-11, 197.