

耐 熱 鋼 の 研 究 (III)

(Timken 16-25-6 耐熱鋼のホット・コールド・ワーク及び
コールド・ワーク後の焼戻と歪の變化との關係)

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

淺 野 榮 一 郎*

HEAT-RESISTING ALLOY (III)

Eiichiro Asano

Synopsis: In this report, the effect of "hot-cold work" and "cold work" of Timken 16-25-6, the heat-resisting alloy for gas turbine material, was studied.

There are four different compositions in the specimens. Three of them were analysed in the author's first report. (Tetsu to Hagane 1952, Vol. 38, No. 5) Another one was Timken 16-25-6, but it contained 0.16% nitrogen.

After hot forged, these samples were solution-treated at 1150°C for 1 hour. The work was made at three states of temperature, 650°C, 900°C and 1000°C, by the Amsler's tensile test machine.

The ratio of work was computed as the ratio of reduction of area. After measuring of hardness and microstructure, these samples were tempered at 650°C or 800°C. Then changes of hardness were measured. From the view point of components, when Timken 16-25-6 alloy contained nitrogen, there was effect of "hot-cold work" or "cold work". Material worked at 650°C had the highest hardness, that worked at 900°C had next hardness, and that worked at 1000°C had hardly any effect of work.

From the view point of the temperature at which the material was to be used, work-strain (effect of work) did not remain at 800°C, but it remained at 650°C. It seemed that the "cold work" sample kept its high hardness by work-strain chiefly, with acceleration of precipitation-hardening. On the other hand, the "hot-cold work" sample kept its high hardness by the work-strain plus precipitation-hardening.

I. 緒 言

Timken 16-25-6 耐熱合金の製造に關する文献¹⁾によるとその方法には焼鈍材, ホット・コールドワーク材, コールド・ワーク材の3種が示してある。その製造法は焼鈍材は熱間鍛造品を 1150°C で 1hr 固溶化處理後空冷したものであり, ホット・コールド・ワーク材は固溶化處理後 950°C にて約 25% 加工し, 650°C にて歪取りを 1hr したものである。コールド・ワーク材とは固溶化處理後 650°C にて約 20% 加工し更に 650°C にて歪取りを行つたものである。その強度は第1表に示す如く常温, 高温共に Cold work 材が尤もホット・コールド・ワーク材がこれに次ぎ, 焼鈍材が一番低い。

しかしながら, このホット・コールド・ワーク及びコールド・ワークによる材料の變化に關する諸現象については記されていないし, 我國の文献にも餘り見受けられ

第1表¹⁾

状態	ブリネル 硬度	温 度 °C	抗張力 kg/mm ²	断面收 縮率%
Ann	207	室 温	84.39	51.0
Hw	279	室 温	97.01	33.1
Cw	326	室 温	113.89	34.0
Ann		650	57.99	20.3
Hw		650	65.03	36.4
Cw		650	74.87	28.2

但 { Ann: 焼鈍材
HW: ホット・コールド・ワーク
CW: コールド・ワーク

ない。一方 Timken 16-25-6 をはじめ或種の耐熱合金はホット・コールド・ワーク或いはコールド・ワークをすることによつて, その特性を發揮し得ると云われてい

* 東都製鋼 K. K. 技術部

第2表

成分 記 號	C%	Si%	%Mn	Ni%	Cr%	Mo%	N%	Fe
# B 1	0.06	0.71	1.30	26.52	15.17	6.53	添加セズ	Remain
# B 4	0.08	0.67	0.74	23.57	18.06	2.88	"	Remain
# B 3	0.08	0.67	0.72	23.18	17.88	0	"	Remain
# B 4	0.10	0.54	1.24	24.82	16.00	5.89	0.016	Remain

るので、著者は本耐熱材料についてホット・コールド・ワークについて実験を行い、その現象の變化を觀察しその本質に關する考察を加えた。

II. 試料及びその製作

實驗に使用せる試料は4種類で、その成分は第2表の如くである。#B1~#B3については第1報に詳しく述べた。#B4はガスタービン製造研究委員會の依頼により、新扶桑金屬 K. K. に製造して載いた材料の一部である。試料は20mm 丸棒に熱間鍛造後1150°Cにて1hr加熱を行つて固溶化處理をなし、これを空氣中放冷後引張試験片を作つた。

III. 實驗方法

(1) Hot-cold work 及 Cold work

前記の引張試験片は、これを650°C、900°C及び1000°Cにて引張試験を行い切斷した。文献¹⁾による950°Cの温度の上下側を知る意味で、上の3種の温度で行つたわけである。試片は試験温度迄約30minかけて昇らせて後、その温度に15min保つてから引張り切斷を行つた。これにより試片は絞られて断面收縮を行うわけで、これを以て該温度に於ける加工作業とし、加工度は断面收縮率より推定することとした。切斷を終つた試片は断面收縮による直径の變化とその破断面からの距離との關係を求めた。次に、試料を夫々表面より0.5mmづつ研磨して、組織を檢鏡し、ヴィツカース硬度を測つた。

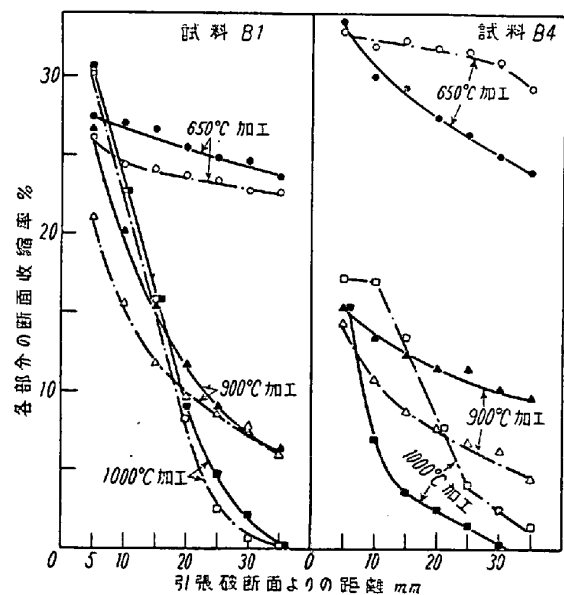
(2) 焼戻による加工歪、析出等による硬度の變化

以上の試料は650°C及び800°Cにて焼戻を行い、加熱によつて生ずる加工歪の除去と析出による硬度の變化を調べた。即ち、650°Cとはガスタービンの實際の使用温度としてであり、800°Cとは著者の實驗(第1報)²⁾で最も析出硬化量の大きいと認められた温度である。加熱後は冷却の際の歪の影響を減らし、且一定とするために焼戻温度よりの冷却は油中とした。又加熱中の酸化を避けるため、800°Cの方のは眞空中で焼戻をした、

IV. 實驗結果及び考察

1. ホット・コールド・ワーク及びコールド・ワーク後の材料について

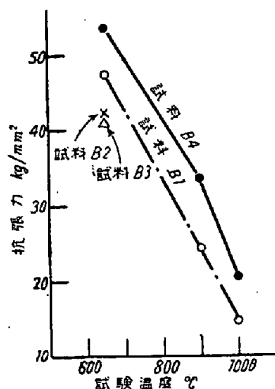
前記の方法によつてホット・コールド・ワーク及びコールド・ワークした材料を引張破断面より判斷すると、650°Cに於けるものが3種の温度の内で最も靱性よく、900°C、1000°Cに於けるものは相當に靱性の悪い破断面を示していた。これを各部分での断面收縮率と引張試験後の破断面よりその個處迄の距離との關係として表わしてみると第1圖の如くなる。第1圖は#B1、#B4の2種



第1圖

の試料について、夫々の加工温度に於けるものである。B1、B4 何れについても650°Cの引張試験に於いては各部分の断面收縮率は相當大きく、且つ破断面からの距離による收縮率の差は少い。一方、900°C、1000°Cになると破断面からはなれるにつれ、各部の断面收縮率は急激に小さくなつてゐる。一方各試験片についての顯微鏡組織を檢鏡したところ、3種の温度の試験片の加工組織には明かに相異が見出された。例えば試料#B4については650°Cにて引張試験を行つて切斷したものは粒内に多くのミリが見られ、これは双晶と思われる。双晶は相當に細かい部分までゆきわたつてゐる。破断面より5mmの部分の組織は25mmの部分の組織より加工歪の多い

爲か、蝕刻によつて多少強く侵されているが結晶粒については兩者共大差なく、又その形状は普通であつた。一方 900°C にて破断せる試料の組織を見ると、650°C の場合の如き双晶は認められずに、結晶粒は壓延方向に細長くなつて居り、その程度は、破断部に近い程激しく且結晶粒の大きさも細かい。且結晶粒の内部には、明かにしわが認められた。これに對して 1000°C にて引張破断をした試料では、高温の爲に、短時間で粒内に一面に析出が行われて居り、前者の如き双晶或は粒内のしわ等は見えなかつた。かように組織より判断しても、同一材料で 650°C, 900°C, 1000°C の加工組織に明かな相異があり、引張切断乃至變形の機構にも當然夫々の別個の内容が想像される。上述せる如き引張試験片の各部に於ける断面収縮率の勾配が、加工温度によつて異つてゐる理由もその破断乃至變形機構の相異によるものではないかと思われる。本実験では、高温加工を行う爲の手段として、引張試験を行つたわけであるが、その際に得られた高温抗張力を第 2 圖に示す。高温抗張力を得る事が本実験の目的ではなかつたので第 2 圖は多數の試験の平均



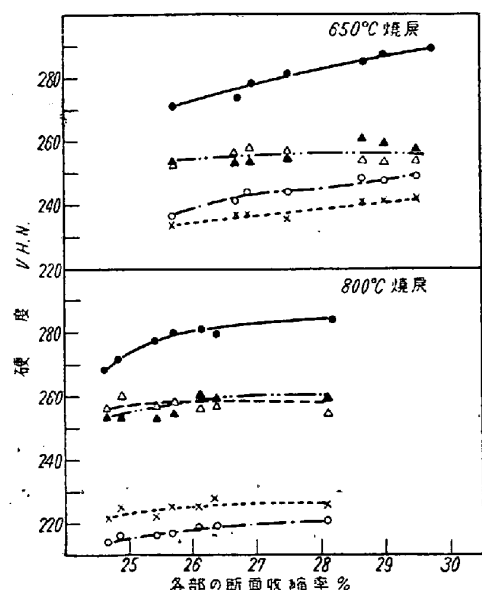
第 2 圖

値ではないが、参考として報告する。しかしながら第 2 圖の内で #B4 につき 650°C にて引張試験を行つたものは米國の文献より示した第 1 表の Ann 650°C のテストに相當するが兩者は大體一致している。又次に示す硬度についても、加工率の意味に多少の違いはあるにしても大體の値は同じ傾向を示している。又第 2 圖に於ける熱間強度及び第 1 圖に於ける断面収縮率のデータより、若し断面収縮率の大きいものは伸も大で、鍛造性がよいと假定すれば #B4 については、650°C では硬いが鍛造割れは出来にくく、900°C, 1000°C では軟いが割れが入り易い事が想像出来る。以上の試料について硬度を測定し、各部分の断面収縮率と硬度との關係を求めたところ、前述の如く材料の種類及び引張試験温度により、

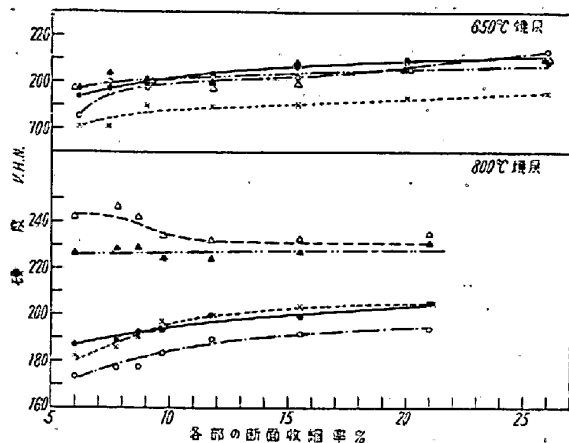
夫々異つた範圍の加工度が結果として求められた爲、此等を一括して比較することは出来ないが大體の傾向を掴むことが出来る。同一材料についても加工度により、破断面より同一距離の個所でも断面収縮率は變るが、とにかく低温度で加工したもの程硬度が高い。亦同一温度について比較すると、含 N Timken 材 (#B4) が最も硬く、次に N を含まぬ Timken 材 (#B1), Mo の半分のもの (#B2), Mo を含まざるもの (#B3) の順で軟くなつてゐるが #B1, #B2, #B3 は比較的近い値であるのに對し #B4 は著しく硬い値を示している。この事は 900°C, 1000°C に於ける加工について、#B1, #B4 を比較した場合にも云えるが、ホット・コールド・ワーク及びコールド・ワークに際しては、材料中の N の影響が著しい効果をもつと云えよう。650°C に於ける引張試験では、各個所の断面収縮率が 20~35% の範圍に變化してゐたので、それ以下の加工率の時の硬度は判らなかつたが、加工率を考えなければ、この温度で最高の硬度が得られている。又 900°C 及び 1000°C の引張試験では各個所の断面収縮率と硬度は約 5~26% 及び 0~30% の範圍のデータが得られたが、これによると加工率が異なる割に硬度の差が比較的少いことが判り、これは加工温度が相當高い爲加工歪の除去が多少行われた結果と思われるが再結晶温度が未決定なので何ともきめ難い。

2. 加熱による加工歪の變化に就いて

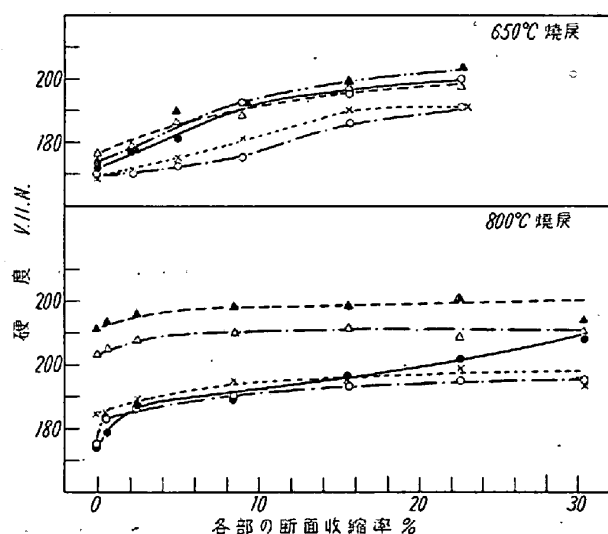
以上述べて來た試料を 650°C 及 800°C に加熱してその加工歪の變化をヴィッカース硬度によつて 25hr 迄測定した。これを第 3~10 圖に示す。本加工材の加熱によつて考えられる二つの現象は、加熱による歪の減少



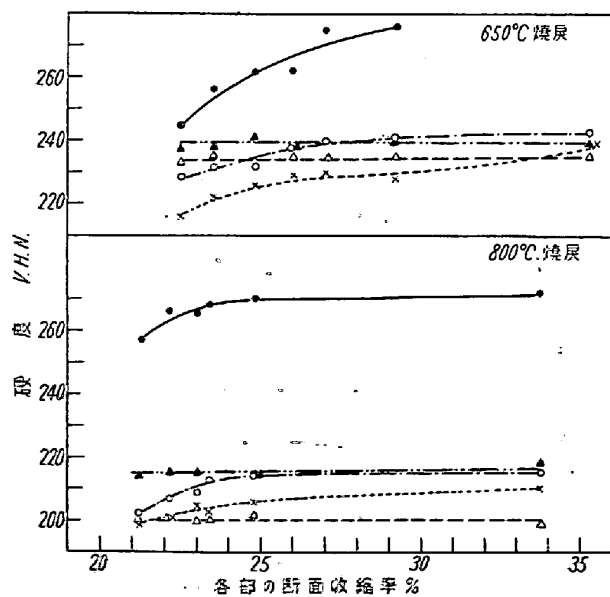
第 3 圖 試料 B1, 650°C にて加工



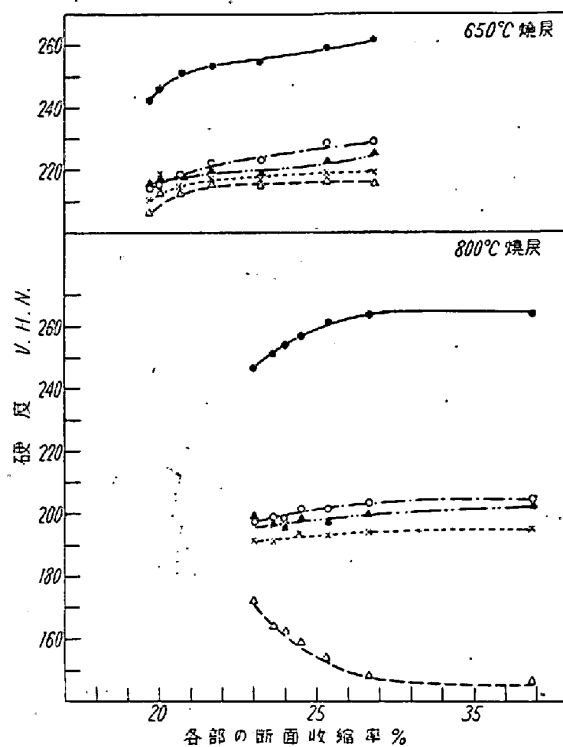
第4圖 試料 B1, 900°C にて加工



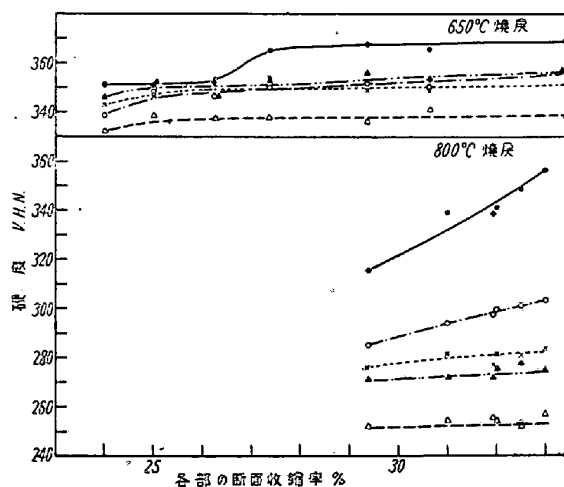
第5圖 試料 B1, 1000°C にて加工



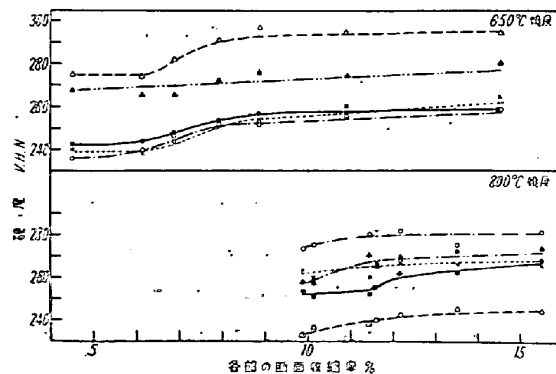
第6圖 試料 B2, 650°C にて加工



第7圖 試料 B3, 650°C にて加工



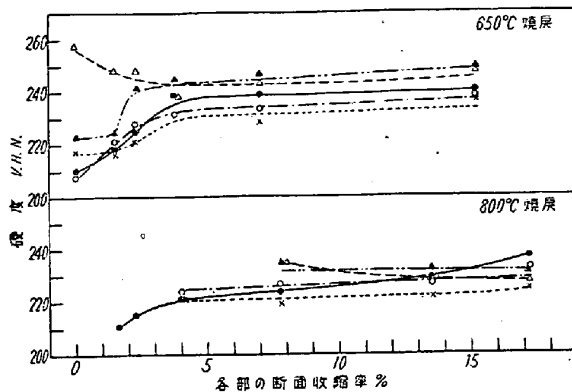
第8圖 試料 B4, 650°C にて加工



第9圖 試料 B4, 900°C にて加工

乃至除去による軟化と析出による硬化でデータは此等の合成された結果が得られたものと思われる。……

(a) 650°C 焼戻について



第 10 圖 試料 B4, 1000°C にて加工

650°C で加熱した場合の歪除去による軟化は 800°C の時程激しくはないが一方析出の速度もおそいから、析出による硬化も少い。先づ N を含まざるものについてみると 650°C にて加工した後の 1hr の加熱で、硬度は或量だけ急に下り #B1 では 10hr となると、逆に硬化を示しているが、これは加工歪の爲に析出硬化が促されて来た故かと思われる。#B2, #B3 については軟化が認められず一方 1hr 以後の軟化の速度もおそくなっている。#B1 について 900°C 乃至 1000°C で加工したものは、加工温度より低い 650°C で焼戻しても硬度の降下は大して認められず或時間では、硬化さえ認められた。これ等は、加工温度が高い爲に、夫より可成低い 650°C で焼戻しても新に歪除去が起る餘地が餘りないのに反し析出の方は 650°C の加熱でも起るのでこの結果が重つて硬化が認められたものと思われる。#B1, #B2, #B3 について比べると Mo 6% の Timken 材が、Mo 3% のものより、加熱前、加熱後共に多少硬度が高いが Mo を含まない #B3 は硬度が落ち、焼戻加熱中に軟化するだけである。これは (第 1 報)²⁾ に報告せる如く #B3 では加熱による析出硬化がない爲と考えられる。N を含む Timken 材 #B4 についてみると先づ 650°C で加工したものは初から硬度が最も高く、これを 650°C にて 25hr 加熱しても餘り硬度は下らず、相當の硬さを保持している。この硬度は析出硬化によつて得られると思われるものよりずっと高い硬度であり、Cold-work の効果がこの温度では完全には消失しないものと考えられる。900°C で加工したものの 650°C に加熱すると加熱による軟化は殆んどなく、逆に硬化が認められる。この硬化は 650°C の加熱で析出が進んだ爲と思われる。しかしながら、この時の硬度も析出硬化のみで得られると思われものより可成高いものである。これに對して 1000°C にて加工した #B4 は 650°C で加熱しても硬度の變化量は少く、900°C 加工の場合の如き硬化も認められぬ一方、

加工率の少い部分が 25hr 後には逆に硬度の高い傾向を示す。これは著者の見解によると 1000°C の加工の場合には加工硬度が高過ぎる爲に、加工の効果が残り難いと同時に析出が進行し、その析出も破断部附近では加工度の大きい事及び他の部に比し多少温度が高い爲最も早く進む爲に、試料の破断面に近い部分では析出の餘地がなくなつて 650°C に加熱しても硬化が殆どなく、一方破断部から離れた個所では多少の析出硬化の餘地が残っているのではないかと想像する。

(b) 800°C 焼戻について

800°C にて加熱したものは、加工歪の除去が著しく、一般に 25hr 後は加工歪の影響が殆んど認められなくなつてしまう。且つ 650°C の場合より、析出硬化の速いのも當然で #B1 ではまづ歪がとれて軟化してから、硬化しているが、これは析出硬化による硬度上昇と思われる。#B4 については 650°C で加工したものは 800°C の加熱で 25hr 迄下つてゐるが、これは低温加工の加工歪がかなり残つていて初めの硬度が高かつたのが 800°C の加熱で歪除去による軟化が大きく、析出硬化と重つても及ばない爲と考えられる。900°C で加工したものは、一度硬化後軟化しているが、これも歪除去と析出の合成結果で説明できよう。1000°C で加工したものは、硬度に大きな動きのないのは、加工硬度の高い爲、加工歪の残る事が少く、且析出の方も、加工中に大體完了してしまつてゐる爲 800°C では新たな變化が餘り起らない爲と思われる。

3. ホット・コールド・ワーク及びコールド・ワークの効果について

650°C, 900°C 及び 1000°C で加工したものについて加工直後及び高温焼戻後の状態を硬度その他より判断すると Hot-cold work 及び Cold work の効果は次の如く考えられる。先づ温度については 650°C のものが最も硬度高く、強度の點からは効果的に思える。これを成分の點よりみると含 N Timken が最も優秀で N を含まないものは硬度がぐつと落ちる。Mo 3% のものは Mo 6% のものと比べて硬度は大して低くはない。Mo を含まないものも加工直後の硬度では少し低いだけである。これを 650°C にて加熱すると、やはり含 N Timken が最も優秀で、これに比べて N を含まぬものは硬度が相當低い。又 Mo 3% のものは Mo 6% のものに比して、焼戻中の析出硬化が少いので、Mo 6% のものに比して硬度はぐつと下つてゐるし、Mo を含まざるものは析出硬化が殆どなく、硬度が一番低い。又、これを 800°C で加熱すると、何れも 650°C の加熱の時よ

り低い硬度を示しているが、これは 800°C 加熱によつて 650°C に於ける加工の効果が消失したことを示している。この場合も硬度の高低の順は前の場合と同じである。以上の事を逆に見れば N を含まない Timken の材料の硬度は、ホット・コールド・ワークの効果が殆んどなく、むしろ析出硬化の効果によつていゝものといえよう。Mo 3% 及び Mo を含まないものでも加工の効果は餘り見受けられない。さて 900°C にて加工したものは 650°C で加工したものよりも硬度はぐつと落ちるがやはり含 N Timken の方が硬度は高い。これを 650°C にて加熱すると、N を含まざるものでは 25hr 迄には硬度の變化は餘りなく、硬度も低い。従つてその硬度を高めるものは、爾後の析出にまつ他はなく逆に見れば 900°C での加工の効果が殆ど認められないことになる。これに對して、含 N Timken では 10hr 後には硬化が現われ、25hr 後には V. H. N. 300 近くに達する。これは析出硬化により達し得ると思われる硬度より高目であると考えられるから 650°C の時程ではないにせよ、加工の効果が認められる。800°C 加熱では 25hr 迄で軟化を示していることについては、900°C の加工中に析出が進みこれが更に 800°C の加熱で先え進行して軟化をした爲とも考えられる。1000°C にて加工せるものは、その硬度は 900°C の場合より稍低目となり、しかも #B1, #B4 共に 650°C, 800°C 何れの加熱にても軟化或いは析出硬化は餘り認められない。この事は 1000°C にて析出が既に完了してしまつたと共に加工歪も加工中に同時に失われ、加工効果が残らぬことを示すと思われる。以上をまとめて考えてみると加工は 650°C に於けるコールド・ワーク、900°C に於けるホット・コールド・ワーク共に Timken 材中の N によつて効果を發揮し得るもので、加工の効果は N を含まぬ Timken には餘り認められない。加工温度としては著者の行つた 3 種のものについて 650°C が最も効果が著しく、900°C でも多少の効果は認め得るが 1000°C ではその効果は殆ど認め難い。加工せる試料を高温で使用する場合に 650°C ではコールド・ワーク及びホット・コールド・ワークの効果が残るが 800°C にてはその効果は餘り認められなかつた。ホット・コールド・ワーク或はコールド・ワークの効果が高温にさらされる材料(此の場合は 650°C) 及ぼす作用を著者の行つた實驗の範圍で想像すれば、コールドワークはその加工歪によつて材料の強度を保ち、これを補うに適當な析出硬化を促すにあり、又ホット・コールド・ワークは加工歪による硬度自體と、その歪によつて促進された析出硬化の作用とが加わつて材料を高い硬度

に達せしめるのではないかと思われる。なほ加工温度、加工歪と再結晶温度との關係、及び加熱温度による加工歪の失われる状況等については、今後更に實驗を進めてゆく豫定である。

V. 總 括

以上の實驗を要約すれば次の通りである。

(1) 含 N Timken 材, N を加えざる Timken 材及びその Mo の半分のもの Mo を添加せざるものについて固溶化處理後、引張試験機によつて 650°C, 900°C, 1000°C にて熱間變形を行つてホット・コールド・ワーク或いはコールド・ワークに代へ、夫等の各部分の断面收縮率を求めて加工度とした。

(2) 破斷せる試料より先づその高温抗張力の傾向を知つた。その各部分の断面收縮率と破斷面から距離との關係を求める一方、顯微鏡組織を檢鏡して同一材料でも變形温度が異なると、加工組織が異なることを知つた。かように同一材料でも、變形温度の相異により、各部分の断面收縮率の勾配が異り、且、其の組織も異なる點より、これを變形温度の相異による破斷乃至變形機構の違いではないかと考えた。

(3) 試料の硬度と各部分の断面收縮率との關係を求めホット・コールド・ワーク及びコールド・ワークには材料中の N が著しい効果をもつことを認めた。

(4) 以上の試料を 650°C 及び 800°C にて 1hr から 25hr 迄焼戻を行いその硬度變化を求めた。ホット・コールド・ワーク及びコールド・ワークにつき次の如き結論を得た。

(5) 加工温度は、650°C のコールド・ワークのものが硬度が最も高く、強度の點から効果的のようであり、900°C のホット・コールド・ワークでも加工効果は多少残るが 1000°C となると、其の加工効果は殆ど認め難い。

(6) 成分の點からみるとホット・コールド・ワーク及びコールド・ワーク共に Timken 16-25-6 材料中の N によつて効果を發揮し得るもので N を含まぬ Timken 材では加工の効果は認め難い。

(7) 材料の使用温度に對するホット・コールド・ワーク及びコールド・ワークの効果を焼戻温度のデータより考えてみると 650°C では加工の効果が残るが 800°C ではその効果は餘り認められなかつた。ホット・コールド・ワーク及びコールド・ワークの効果が焼戻 (650°C) に作用する影響を本報で得られたデータの範圍内で考えてみればコールド・ワークはその加工歪によつて材料の強度

を保ち、これを補うに適当な析出硬化を促すことにその効果があり、一方ホット・コールド・ワークは加工歪による硬度自體とその歪によつて促進された析出硬化の作用とが加わつて材料を高い硬度に達せしめているのではないかと思われる。

終りに當り、本實驗に際して種々の御指導をいただいた東大芥川助教授、同綜合試験所三島助教授並に機械試

驗所三橋鐵太郎氏に厚く御禮申し上げる次第である。

(昭和 26 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) J. W. Freeman, E. E. Reynolds & A. E. White: Symposium on Material for Gas Turbines (A.S.T.M.) (1946) 52
- 2) 著者: 鐵と鋼 38 (1952) No. 5.

高爐滓及び平爐滓の硫黄迅速分析法

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

森 本 武 生*

RAPID DETERMINATION OF SULPHUR IN BLAST-FURNACE SLAGS AND OPEN-HEARTH SLAGS

Takeo Morimoto

Synopsis: In determining the sulphur in B. F. slags and O. H. slags by the combustion method, we break the combustion tube frequently, by heating at temperatures above the melting point of slag (1400°C). In order to remove this weak point from this method, the author improved this method to be carried out at lower temperature (1200°C) by adding iron powder and B_2O_3 powder to the slags.

I. 緒 言

從來硫黄の燃焼法に依る分析は銑鐵、鋼、鑛石の一部に限られていた。製鐵所の硫黄の作業分析は上記の試料以外に數多くの高爐滓、鹽基性平爐滓、燒結鐵等があつて、之等は從來の燃焼法に依る分析では試料の熔融點が高く、又試料組成が異なる爲に燃焼爐温を過度に高めねばならず、其の爲に實驗裝置が容易に破損し實用化されずに重量法に依つていた。此の重量法は所要時間がかかる爲に試料に燃焼補助劑並に熔劑を加え、低温度に於ける燃焼分析法を検討し實用化に供し硫黄の分析時間の短縮に努めた。

II. 研 究 方 針

酸素氣流中で銑鐵、鋼等の金屬鐵を高温度に加熱する時、金屬鐵の酸化發熱反應が起ると同時に試料中の S が SO_2 に瓦斯化する事は既に良く知られている。然るに高爐滓、平爐滓、燒結鐵等の酸化物は酸化發熱反應が起きない爲に夫々の熔融點以上の温度に加熱せねばならぬ。即ち、一般に高爐鐵滓は 1300°C 以上、平爐滓は

1400°C 以上、燒結鐵は 1300°C 以上に加熱せねばならない。其の爲に實驗裝置の電氣爐、爐管、破裂ポートを徒らに傷める結果となる。そこで筆者は此等酸化物の試料に鐵粉を加えその酸化熱を利用し試料の温度を上げると同時に又熔劑として B_2O_3 粉末を加えた。試料は添加された鐵粉が一部 FeO と化合物を作り融點は降るけれども更に融點を下げる爲に熔劑の添加は効果的と考えた。

鐵粉は勿論硫黄の含有量の少い電解鐵の粉末を用い熔劑も硫黄が少く實驗室に入手し易い B_2O_3 粉末を用いた。

之等の添加補助劑の使用量と加熱温度、酸素量を定めるために以下の實驗を行つた。

III. 實 驗 項 目

1. 高爐鐵滓の分析
 - i) 補助劑を添加せぬ場合の検討
 - ii) 添加補助劑の量の検討。

* 富士製鐵室蘭製鐵所