

動、並びに地鉄表面状態に及ぼす影響は次の通りである。約 800°C 加熱により地鉄及び生成スケールの界面に合金の粒或は被覆層として沈積し始め、その傾向は高温となり酸化が進むに従つて顕著となる。鋼中 Ni/Cu 比が小さいほど合金層の生成温度は低く地鉄表面層の結晶粒間に侵入し鋼組織を異常になし易い。生成する合金層の厚さを鋼中両元素の含量、酸化增量、両元素の密度及び生成スケールの化学組織等との間の関係として表わせる関係式を誘導し、又合金層の厚さ、含量及び加熱条件等の関係に就て論述した。

7) 高温酸化実験結果から加熱速度 6 及び 20°C/min の場合の酸化增量対温度の実験式を求めた。

本研究に対し御懇切なる御指導と御鞭撻を賜つた菊池浩介所長に深甚な感謝の意を表する。(昭.29-2月寄稿)

文献その他

- 1) A. Preece, A. T. Richardson & J. W. Cobb: First Report of the Alloy Steels Research Committee, 1936, p. 213
- 2) 本文註: 本文に記した実験と別個に大型試片を用い実験し明かにできた酸化鐵層の化學組成は、黒色酸化膜 $FeO = 54 \sim 63$, $Fe_2O_3 = 45 \sim 36\%$, 青黒色スケール $FeO = 41 \sim 42$, $Fe_2O_3 = 56 \sim 57\%$, 薄片狀スケール $FeO = 2 \sim 15$, $Fe_2O_3 = 96 \sim 85\%$ であつた。
- 3) 池島, 森島: 第 42 回日本鐵鋼協會講演大要錄, 昭和 26 年 10 月, p. 52
- 4) 沖: 第 40 回, 第 41 回日本鐵鋼協會講演大要錄 昭和 25 年 9 月, p. 17, 昭和 26 年 4 月, p. 57
- 5) 河合: “鐵と鋼”, 昭和 27 年, 第 38 年, 第 10 號 P. 8, 同志, 昭和 28 年, 第 39 年, 第 3 號, p. 182
- 6) Schottky, Schichtel & Stolle: Arch. Eisenhüttenwes. 1930/31, 4, S. 541.
- 7) P. B. Michailoff-Michejoff: Nachr. Metallind., Moskou, 1932, Heft. 6 u. 8.
- 8) G. H. Clamer: Proc. Amer. Soc. Test. Mat. Bd. 10, 1910, p. 267
- 9) Nehl: St. u. Ei, 1933, 53, S. 773.
- 10) R. E. Cech & D. Turnbull: Journ. of Metals 1951, March, p. 242.

ガスターイン用耐熱鋼の研究(III)

(昭和 28 年 10 月本會講演大會に講演)

小柴 定雄*・九重 常男**

INVESTIGATION OF HEAT-RESISTING STEEL FOR GAS TURBINES (III)

Sadao Koshiba, Dr. Eng., and Tsuneo Kuno

Synopsis:

The authors studied the effect of carbon, silicon and manganese contents on the aging of Ni-Cr-Co austenitic heat-resisting steel containing 15% Ni, 20% Cr and 15% Co.

The authors first examined the change of their hardness due to various heat treatments of each sample: i.e., a solution-treatment and aging, and then observed the microstructure.

As the results of these experiments, they gave most moderate composition and heat treatment for Ni-Cr-Co austenitic heat-resisting steel, concluding that (1) C 0.3~0.4%, Si 0.5~1.0%, Mn 1.5~2.0%. (2) The solution-treatment at 1200~1250°C, and the aging temperature at 700~750 °C, the aging time being 6~12 hours.

I. 緒言

ガスターイン用耐熱鋼の重要性は先¹⁾にも述べた如くガスターインの性能は耐熱材料に左右されるとまで言わ

れる。又最近その使用温度は益々高温となる傾向にあり

* 日立製作所安來工場 工學博士

** 日立製作所安來工場

従来の耐熱鋼ではその用をなさず Co 等を含んだ高性能の耐熱鋼が研究されて来た。Co を添加すれば高温強度を増し、クリープ抵抗を増大し耐熱材料として優秀であるが、一方鍛造性は悪くなり、加工が甚だ困難となる。そこで著者等は Co を含んだ耐熱鋼の実用化を計る為実験を始めたが、先ず Ni-Cr-Co (15-20-15%) 系耐熱鋼の時効に及ぼす各種元素の影響について実験を行つた。本実験はその中 C, Si 及び Mn についての結果である。

II. 試料の作製並に実験方法

Ni-Cr-Co 系の基準成分を C 0.4, Si 1.0, Mn 1.5, Ni 15.0, Cr 20.0, Co 15.0% とし先ず C 0.1~0.5, Si 0.5~2.0 及び Mn 1.0~3.0% の範囲に変化し、その影響を調べた。

熔解原料としては金属 Ni, 金属 Cr, 金属 Mn, 金属 Co, Fe-Si, 白紙二号及び電磁軟鋼を用い、これをタンマン炉にて 150gr 熔解し、 $10 \times 10 \times 100$ mm の金型に鋳込んだ後 $10 \times 10 \times 10$ mm に切断して試料とした。実験は溶体化処理、再加熱硬度及び時効硬度の研究を行つた。

III. 炭素の影響

(1) 溶体化処理温度と硬度との関係

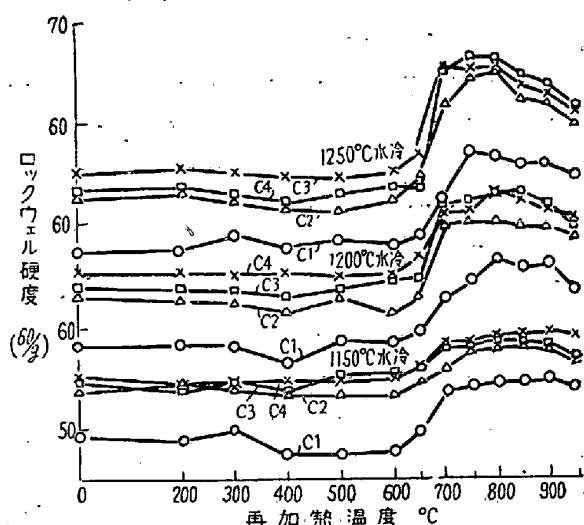
C 0.1~0.5% の影響を見る為第1表の如き試料を調整した。上記試料について 1150~1250°C の溶体化処理温度に於ける硬度の変化を調べた。尙各溶体化処理温度に於ける保持時間は 30 分間とした。その結果 C 量の増すに従つて各溶体化処理温度に於ける硬度は高くなり、又各 C 量の試料共溶体化処理温度の高くなるに従つて硬度は低くなる。

第 1 表

元素 試料	C	Si	Mn	Ni	Cr	Co
C 1	0.12	1.09	1.62	16.02	20.50	12.73
C 2	0.24	0.83	1.44	16.16	20.40	13.17
C 3	0.41	1.12	1.41	16.27	20.97	13.54
C 4	0.52	1.31	1.53	16.17	20.10	13.84

(2) 再加熱温度と硬度との関係

溶体化処理温度 1150°, 1200° 及び 1250° より水中冷却した試料の 3 種について、再加熱温度を 950°C 迄変え硬度の変化を調べた。これを第1図に示す。尙各再加熱温度に於ける保持時間は 1 時間とし、1 個の試料にて 950°C 迄階段的に再加熱を行い硬度を測定した。又各溶体化処理温度の曲線は 10 目盛づつとして図示した。図に示す如く各溶体化処理温度共 C 量の高い試料程概ね高い再加熱硬度を示す。1150°C 水冷の場合は各試料共再加熱温度 600°C 迄硬度に大差はないが、650°C より稍々硬度は高くなる。1200°C 水冷の場合は 1150°C 水冷の場合と略々同様の傾向を示すが 1150°C 水冷の場合に比し 650°C 附近よりの硬度上昇は顕著となる。これは溶体化処理温度の高くなるに従つてオーステナイト中に固溶される炭化物の量は多くなり従つて再加熱に依りオーステナイト中から析出する炭化物が多い為と考えられる。1250°C 水冷の場合は 650°C よりの析出硬度は最も著しい。又各試料共溶体化処理温度の高くなるに従つて、最高硬度の得られる再加熱温度は多少低温側に移動する傾向に見える。而して炭素量の多い試料程この傾向は著しい。これは炭素量の多くなるに従つて Cr を主体とした炭化物 (W 及び Mo も含むであろう) が多くなり、従つて基地中の Cr 量が減少しオーステナイトから炭化物の析出を容易ならしめる為と考えられる。

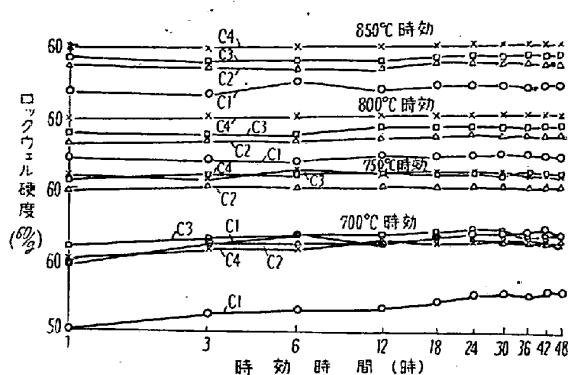


第1圖 再加熱温度と硬度との関係 (Cの影響)
化処理温度の曲線は 10 目盛づつとして図示した。図に示す如く各溶体化処理温度共 C 量の高い試料程概ね高い再加熱硬度を示す。1150°C 水冷の場合は各試料共再加熱温度 600°C 迄硬度に大差はないが、650°C より稍々硬度は高くなる。1200°C 水冷の場合は 1150°C 水冷の場合と略々同様の傾向を示すが 1150°C 水冷の場合に比し 650°C 附近よりの硬度上昇は顕著となる。これは溶体化処理温度の高くなるに従つてオーステナイト中に固溶される炭化物の量は多くなり従つて再加熱に依りオーステナイト中から析出する炭化物が多い為と考えられる。1250°C 水冷の場合は 650°C よりの析出硬度は最も著しい。又各試料共溶体化処理温度の高くなるに従つて、最高硬度の得られる再加熱温度は多少低温側に移動する傾向に見える。而して炭素量の多い試料程この傾向は著しい。これは炭素量の多くなるに従つて Cr を主体とした炭化物 (W 及び Mo も含むであろう) が多くなり、従つて基地中の Cr 量が減少しオーステナイトから炭化物の析出を容易ならしめる為と考えられる。

(3) 時効時間と硬度との関係

1250°C より水冷した試料を 700°C, 750°C, 800°C 及び 850°C の 4 種の温度に 4, 時間時効して硬度を測定した。この結果を第2図に示す。尚、時効時間は同一試料にて最初 1 時間次に 2 時間並に 3 時間、次に 6 時間を 7 回計 10 段階に分けて各段階に於て硬度を測定した。尚、図の横軸は対数目盛とした。

700°C の時効に於ては C 1 は時効時間の長くなるに従つて硬度は次第に高くなり、C 2, C 3, C 4 の各試料は時効時間 6 時間迄は時間の長くなるに従つて硬度は次第に高くなるが、6 時間以後時間が長くなつても硬度は殆んど変らない。750°C 及び 800°C 時効の場合には各試料共

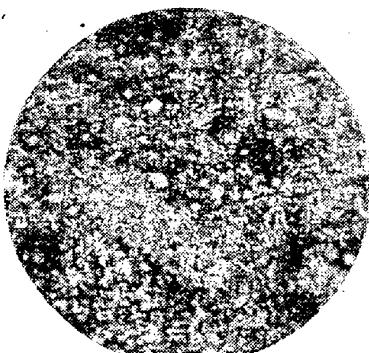


第2図 時効時間と硬度との関係の影響

時効時間が長くなつても殆んど硬度に差はなく、 850°C 時効の場合 C1 は時効時間 12 時間迄硬度に多少の変動が認められるが、他の試料は 750°C 及び 800°C 時効の場合と同様の傾向を示す。

(4) 顯微鏡組織

1250°C より溶体化処理を行い、 800°C に 1 時間再加熱を行つて組織を調べた。第3図に C3 の組織を示す、各試料共の如くオーステナイトの地に炭化物の析出した組織を示すが C 量の高くなるに従つて炭化物の量は多くなり且大きさも次第に大きくなる。

第3図 C3 $\times 400$
 1250°C 水冷 800°C 1hr 時効

以上の結果より適当な炭素量を考察するに Ni-Cr-Co 系はオーステナイト耐熱鋼で C 量が高くなれば析出硬化は著しく強度は増すが、余り炭素量が高くなると、高温に於けるクリープ強さを低下させる。然し Ni 及び Co 含有量並に W 及び Mo 等の含有量と相関連して C は $0.3\sim0.4\%$ が適当と思考される。然し熔接を必要とする場合には C $0.1\sim0.2\%$ を選ばねばならぬ。

VI. 硅素の影響

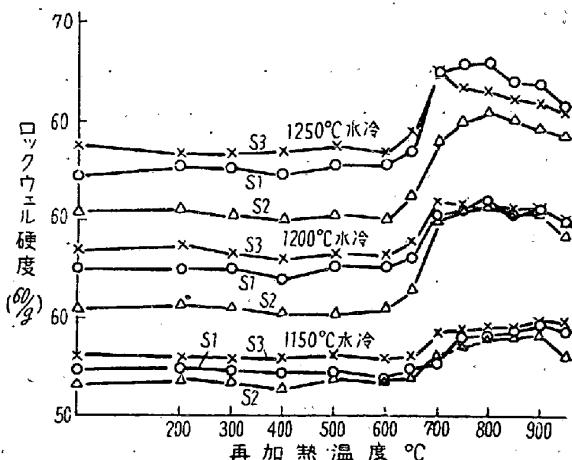
(1) 溶体化処理温度と硬度との関係

Si $0.5\sim2.0\%$ の影響を見る為第2表の如く試料を調製した。前述と同様 $1150\sim1250^{\circ}\text{C}$ の溶体化処理温度に

於ける硬度の変化を調べた。S1 及び S2 は温度の高くなるに従つて硬度は低くなるが S3 は逆の傾向を示す。

第2表

元素 試料	C	Si	Mn	Ni	Cr	Co
S1	0.41	1.47	1.36	14.39	19.37	15.24
S2	0.37	1.37	1.51	14.19	19.57	15.41
S3	0.44	2.11	1.60	14.61	20.06	14.97



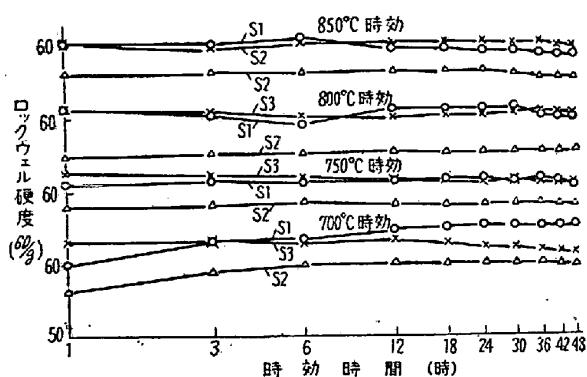
第4図 再加熱温度と硬度との関係(Si の影響)

(2) 再加熱温度と硬度との関係

前述と同様 950°C 迄の再加熱温度に於ける硬度の変化を調べた。これを第4図に示す。 1150°C 水冷の場合は各試料共 650°C 再加熱温度に依り硬度に変化なく、 700°C より稍々硬度は高くなる。 1200°C 水冷の場合は 1150°C 水冷の場合と同様 650°C より稍々急激に硬度は高くなり、S1 及び S2 は 800°C 、S3 は 700°C の再加熱温度で夫々最高硬度を示す。又最高硬度の得られる温度以上加熱温度が上昇すれば硬度は低下するがこの傾向は Si 量の多い試料程著しい。 1250°C 水冷の場合は 1200°C 水冷の場合と全く同様の傾向を示すが、加熱温度 700°C 以上に於ては S1 が最も高い硬度を示し、S2 が最も低い。以上より各試料について最高硬度の得られる溶体化処理温度を調べると、概ね各試料共 1250°C となる。又各試料共溶体化処理温度の高くなるに従つて最高硬度の得られる再加熱温度は低温側に移動する。而して Si の高い試料程此の傾向は著しい。

(3) 時効時間と硬度との関係

前述と同様 1250°C より溶体化処理した試料を 700 , 750 , 800 及び 850°C に夫々 48 時間時効して硬度を測定した。これを第5図に示す。 700°C 時効の場合 S1 は時効時間 24 時間迄時間の長くなるに従つて硬度は高く



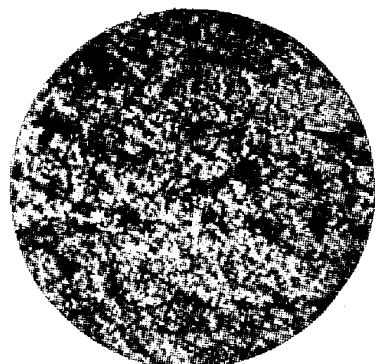
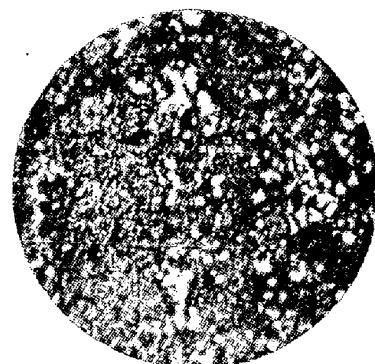
第5圖 時効時間と硬度との関係 (Si の影響)

なり24時間以後は時間が長くなつても硬度は変わらない。S₂ は時効時間6時間迄時間の長くなるに従つて硬度は次第に高くなり、6時間より30時間迄硬度に大差なく30時間以後は時間の長くなるに従つて硬度は低くなる傾向にある。S₃ は時効時間12時間迄硬度に変化なく12時間以後時間の長くなるに従つて硬度は次第に低くなる。750°C 時効の場合 S₁ 及び S₂ は時効時間により硬度に大差なく、S₃ は時間の長くなるに従つて硬度は低くなる。800°C 時効の場合 S₁ は時効時間6時間迄硬度は低くなり、6時間より12時間迄は逆に硬度は高くなり12時間以後は大差ない。S₂ は時効時間により硬度に大差なく、S₃ は時間の長くなるに従つて硬度は低くなる。850°C 時効の場合 S₁ は0時間迄高くなり、以後時間の長くなるに従つて硬度は低くなる。S₂ 及び S₃ は時効時間により硬度は殆ど差はない。

(4) 顯微鏡組織

各試料を1250°C に溶体化処理し S₁ 及び S₂ は、800°C, S₃ は700°C に夫々1時間加熱して組織を調べた。尙試料により再加熱温度の異なるのは、最高硬度を示す再加熱温度が試料により異なる為であり、上記の再加熱温度は夫々各試料の最高硬度を示す温度である。第6図及び7図に S₁ 及び S₃ の組織を示したが S₁ は細い炭化物の他に稍々大きな炭化物が点存し、S₂ は細い炭化物が一様に分布されており、S₃ は炭化物が可成り大きい。

以上の実験結果を総合検討すれば Si 量に依る差異は Si 1.3% 附近を除けば熱処理による硬度に大差ないが、然し Si 量の高い試料程高い硬度を示す。又 Ni-Cr-Co 系の耐熱鋼に Si を添加すれば、高温に於て酸化抵抗を増し、即ち耐酸化性は著しく良好となる。しかし Si はフェライトとなる範囲を拡げる為高温に於けるクリープ強さを阻害するものと考えられ、Si 量を多くすればオーステナイトとする為 Mn 及び Ni 等を多量添加する必要が

第6圖 S₁ ×400
1250°C 水冷 800°C 1hr 時効第7圖 S₃ ×400
1250°C 水冷 700°C 1hr 時効

あり、種々の不都合を生ずるので Si は 0.5~1.0% が適當と思われる。

V. マンガンの影響

(1) 溶體化處理温度と硬度との関係

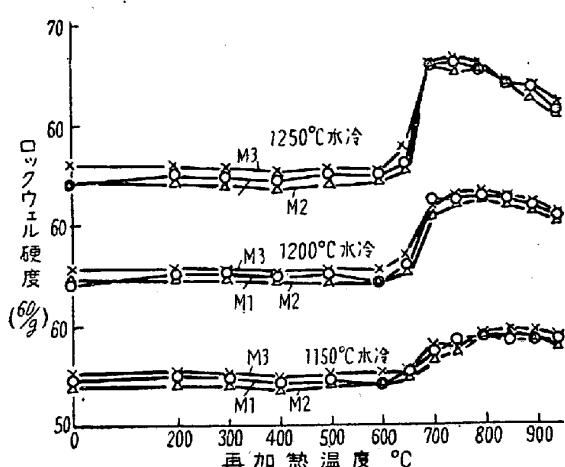
Mn 1.0~3.0% の影響を見る為第3表の如き試料を調整した。前述と同様溶体化処理硬度を調べたが、各試料共温度により硬度に大差ない。

第3表

元素 試料	C	Si	Mn	Ni	Cr	Co
M 1	0.47	0.85	0.82	16.22	20.15	13.95
M 2	0.50	1.09	1.72	13.98	20.67	15.05
M 3	0.47	0.70	2.62	13.78	20.50	14.07

(2) 再加熱温度と硬度との関係

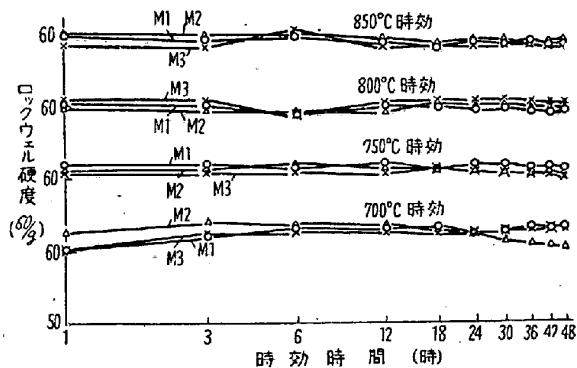
前述と同様再加熱硬度を調べた。これを第8図に示す 1150°C 水冷の場合は各試料共再加熱温度 600°C 遠硬度に大差なく 650°C より稍々硬度は高くなる。1200°C 水冷の場合は 1150°C 水冷の場合と略々同様の傾向を示すが 650°C よりの硬度は一層著しく 800°C で最高硬度を示す。而して Mn の高い試料程高い硬度を示す。1250



第8図 再加熱温度と硬度との関係(Mnの影響)

°C 水冷の場合も 1200°C 水冷の場合と同様の傾向を示すが 650°C よりの硬化は最も著しく、750°C で最高硬度を示す。以上より溶体化処理温度が高くなれば最高硬度の得られる加熱温度は低温側に移動する事が窺知出来る。而して Mn 量の差異により最高硬度の得られる加熱温度には差が認められない。

(3) 時効時間と硬度との関係



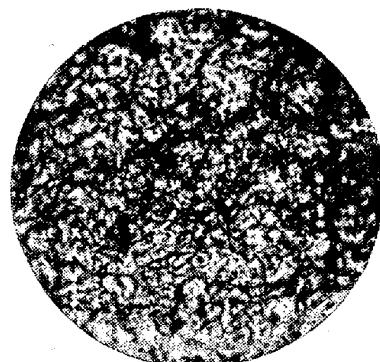
第9図 時効時間と硬度との関係(Mn影響)

前述と同様 700~850°C の時効による硬度の変化を調べた。これを第9図に示す。700°C 時効の場合 M1 は時効時間 6 時間迄又 M2 及び M3 は 3 時間迄夫々硬度は高くなり以後 M1 及び M3 は時間が長くなつても硬度に大差ない。750°C 時効の場合 M1 は 12 時間迄硬度に多少の変動があるが、これを除けば各試料共時間の長くなるに従つて硬度は低くなる傾向にある。800°C 時効の場合は M1 及び M3 は時効時間 6 時間迄硬度は稍低くなり、6 時間より 12 時間迄は逆に高くなり

12時間以後硬度に大差ない。M2 は 12 時間迄硬度は稍稍低くなり、12時間より 18 時間迄は逆に高くなり、以後硬度に大差ない。850°C 時効の場合は M1 及び M2 は時効時間の長くなるに従つて硬度は次第に低くなる。M3 は 6 時間迄稍高くなり、6 時間以後時間の長くなるに従つて硬度は次第に低くなる。

(4) 顕微鏡組織

各試料共 1250°C に溶体化処理を行い、750°C に 1 時間再加熱を行い組織を調べた。各試料共オーステナイト地中に炭化物の析出した組織であり、Mn 量により判然たる差異は認め難いが、M2 は他の試料に比し炭化物が稍々大きく、粒界も認め易い。M3 は最も腐蝕され易い。第10図に M2 の組織を示す。

第10図 M2 ×400
1250°C 水冷 750°C 1hr 時効

VI. 結 言

上述の研究結果を要約すると次の通りである。

(1) Ni (15%)-Cr (20%)-Co (15%) 系耐熱鋼の時効に及ぼす各種元素の影響の中 C, Si 及び Mn の影響を調べた。

(2) 溶体化処理、時効温度及び時効時間の硬度に及ぼす影響並に顕微鏡組織を観測した。

(3) C, Si 及び Mn の最も適当な組成を次の如く提示した。即ち C 0.3~0.4, Si 0.5~1.0, Mn 1.5~2.0

(4) 溶体化処理温度は 1200~1250°C、時効温度は 700~800°C、時効時間は 10~20 時間が適當である。

(昭和 29. 1 月寄稿)

文 献

- 小柴、九重：鐵と鋼, 39 (1953) p. 608