

- 2) 高寺: 鉄と鋼, 29 (1943) 176.
 3) Herbert Buchalts: Stahl und Eisen, 72
 (1953)
 4) 中川: 鉄と鋼, 38 (1952) 54
- 5) 佐々木: 鉄と鋼, 40 (1954) 499
 6) 沢村: 鉄と鋼, 38 (1952) 557
 7) 池島: 鉄と鋼, 41 (1955) 17
 8) 田島: 鉄と鋼, 40 (1954) 232

Ni-Cr 系合金におよぼす窒素の影響*

(耐熱材料における合金元素としての窒素の作用について—I)

岡本正三**・依田連平***

Effect of Nitrogen on Ni-Cr Alloys

(Nitrogen as an alloying element in heat-resisting materials—I)

Masazō Okamoto, Dr. Eng. and Renpei Yoda, Dr. Eng.

Synopsis:

The effect of nitrogen on nichrome and Nimonic alloys were investigated. These alloys were prepared in the following manners by using raw metals of high purity by melting rapidly in a Tammann furnace: (a) melted in air, (b) melted in air and added nitrogen in the form of nitrided chromium.

The nitrogen content of all alloys melted in air was in the range of 0.03~0.04%N. Chemical analyses of these alloys showed large amount of "soluble" nitrogen (soluble in hydrochloric acid: water=1:1) in nichrome and of "insoluble" nitrogen (insoluble in hydrochloric acid but soluble in fuming sulphuric acid) in Nimonic alloys. Hence, nitrogen in the former was presumed to be contained as solid solution, and that in the latter as both aluminium nitride and titanium nitride.

Small amount of nitrogen in Nichrome modified various properties a little: it strengthened the material without decreasing the ductility so much, increased the electrical resistance, decreased a temperature coefficient and increased the expansion coefficient. The limit of nitrogen to obtain the sound alloy safely was presumed to be about 0.055%N.

The age-hardening of Nimonic alloys was promoted by a small addition of nitrogen, but decreased by a large addition of it. As the nitrogen content in Nimonic alloys was increased, the alloys tended to show over-aging and to decrease both the high temperature hardness and the creep strength. The function of nitrogen was detrimental to Nimonic alloys. Its vacuum melting was recommended for the purpose of preventing the melt from the contamination by both oxygen and nitrogen.

I. 緒 言

オーステナイト鋼の合金元素としてのNは近年次第に注目されてきた。その主な理由はこの元素の添加によりオーステナイト相が安定化せられ、高温強度が一段と高くなるのみならずNiの節減にも役立つことにある。Nを合金元素として利用することの研究はNi資源に乏しいソ連や独乙において行われてきた¹⁾のであるが、今日ではNi資源の豊かな米英においてもNの合金元素としての効果が注目されるようになつてきた^{2), 3)}。Nの効果については以上のほかに σ 相生成の範囲を高Cr側へ移

動させること⁴⁾、高温強度を附与するに有効なMo等のフェライトを生成する元素を数%加えるときにもNの適量が合金化されれば、高温度でオーステナイトの分解はいちじるしく起り難いこと⁵⁾等が挙げられる。

Ni基、Co基の耐熱合金においてもNが合金元素として如何なる影響をおよぼすかはかなり重要な問題とみられるが、これについては研究が見当らない。大気中で熔製したNimonic系合金の組織を観察していると、と

* 昭和33年4月本会講演大会にて発表

** 東京工業大学金属工学教室、工博

*** 金属材料技術研究所、工博

きおり窒化物と思われる異物の存在が認められる。熔解時間が長くなつたり、熔製方法によつてはこの異物がかなり多くなることがある。原料金属を厳選してC濃度の低い合金を熔製しても、この異物の有無によつて結晶粒度やクリープ性が変つてくる。Nimonic系合金は比較的多くのAlとTiとを含むから窒化物が現われ易いことも容易に推測されることであり、もしかような窒化物が現われれば耐熱強度に影響することも考えられる。著者らはここ数年来各種合金の耐熱性におよぼす合金元素としての窒素の作用を調べているが、ここではまずNi-Cr系合金に対するNの影響について報告する。

II. 試料と実験の方法

基本組成としてTable 1に示す4種の合金をとり、これらのものにNを添加するときの影響をみた。Nの添加は高純度の英國製Crを65~100meshに粉碎したものをN気流中で1000°Cに加熱して得た3.5~5.1%Nを含むN化Crによつて行なつた。原料金属は電解Niと前記の英國製Crで、前者は99.9%，後者は99.2%の純度をもつてゐる。また、これら原料金属のC含量はそれぞれ0.015%と0.087%である。Nimonic系合金に加えたTi, Al, Moはいずれも単体金属であり、Coもベルギー製のものによつた。これらの試料はタンマン炉でアルミナ坩堝中急速に熔解して金型あるいはシェル型に铸造した。金型試料は断面減少率50%の冷間圧延を施したが、この際の加工を容易にするために1000°Cで1時間加熱後水冷の処理を中間にはさんだ。冷圧後のものを1150°Cで15時間加熱後水冷し、この試料から7×7×10mmおよび3×5×100mmの試片を切り出し、前の寸法のもので700°C~1000時間までの時効硬度の変化とこの加熱処理後の高温硬度を求め、後の寸法の試片で700°Cにおける曲げクリープ試験を行なつた。このクリープ試験は700°Cで30分間保持した試片の支点間距離70mmの中央部に初荷重1kgをかけて15分間保ち、次にNichromeの場合は総荷重を6kgとし、Nimonic系の場合は総荷重を21kgとし、これらの荷重下で700°C~100時間保持する間の撓み変化を求めた

Table 1. Base chemical compositions of alloys.

Alloys	Ni%	Cr%	Al%	Ti%	Co%	Mo%
Nichrome	80.0	20.0	—	—	—	—
Nimonic 80	76.5	20.0	1.0	2.5	—	—
Nimonic 90	58.0	20.0	1.5	2.5	18.0	—
Nimonic 100*	54.0	20.0	1.5	2.5	18.0	4.0

* C<0.3%，Cr 10~12%，Al 4~6%，Ti 1~2%，Mo 4.5~5.5%，Si<0.5%，Fe<2%，Co 18~22%，Bal. Ni.

ものである。また、溶体化処理した試料を10%磷酸水溶液で電解腐蝕し、その顕微鏡組織と結晶粒度を調べ、さらにJISの水蒸気蒸溜滴定法でNの濃度を分析した。別にシェル型に鋳込んだ直径5mm、長さ70mmの試料をNichromeでつくり、24°C~900°Cまでの熱膨張挙動、この温度範囲の平均の熱膨張係数、比抵抗、強度等が微量のN含量によつて如何に変化するかを明らかにした。なお、現用のNimonic 100はTable 1の註に掲げた組成⁵⁾をもつが、この研究ではいずれの合金もCrをほぼ20%と選んだので便宜上Cr%が高くてMoを含有するものをNimonic 100と呼ぶことにした。

III. 結果とその考察

1. 合金中の窒素の状態

合金中の窒素の存在状態はNichrome合金とNimonic系合金とで異なることが予想されるが、Table 2の分析結果は両者間にいちじるしい相違があることを示している。すなわち、Nichrome合金では窒素添加の多少にかかわらず常に溶解窒素は不溶解窒素よりもはるかに多いが、Nimonic系合金ではこれと全く逆で、明らかにAlやTiで窒素が固定されている。この場合、先の窒素は稀塩酸に溶解するもので主として合金中に溶け込んでいる窒素と考えられ、後の窒素は残渣中に含まれるもので、主としてAINやTiNである。また、文献⁶⁾によればCrの窒化物にはCrNとCr₂Nがあるが、このうちCr₂Nは稀塩酸に可溶であるから、Nichrome

Table 2. N content in alloys melted in a Tammann furnace.

Added Analysed Alloys	0%N			0.07%N			0.15%N		
	Soluble N%	Insoluble N%	Total N%	Soluble N%	Insoluble N%	Total N%	Soluble N%	Insoluble N%	Total N%
Nichrome	0.0304	0.0020	0.0324	0.0472	0.0080	0.0552	0.0536	0.0108	0.0644
Nimonic 80	0.0034	0.0269	0.0303	0.0031	0.0521	0.0552	0.0070	0.1344	0.1414
Nimonic 90	0.0028	0.0359	0.0387	0.0018	0.0606	0.0624	0.0003	0.1137	0.1140
Nimonic 100	0.0005	0.0441	0.0446	0.0054	0.0761	0.0815	0.0054	0.1150	0.1204

合金中の少量の不溶解窒素は主として CrN とみてよい。窒素を故意に添加しなくても大気中の熔解では、いずれの合金も窒素を 0.03~0.04% N 程度含むようになる。窒素を故意に添加する場合をみると、Nichrome 合金では 0.15% N の添加で合金中の全 N は Nimonic 系の場合の半分以下となり、かつ窒素の添加が増すにつれて Nichrome 合金では溶解窒素も不溶解窒素もともに増すが、Nimonic 系合金では後者の窒素が常に増すのに対して前者の窒素は必ずしも増加を示さない。なお、Nimonic 90, Nimonic 100 は Nimonic 80 よりも窒素の無添加あるいは窒素の少量の添加の際に N % が高くなるが、これは Nimonic 90 および Nimonic 100 の方が Nimonic 80 よりも Al 濃度が高いことによるためと推測される。

2. 合金の炭素濃度

Ni-Cr 系合金の不純分の影響として前報²⁾で著者等は C の作用について述べ、この種の合金の耐熱強度に対して 0.1% 以上の C は好ましくないことを報告したが、この研究では原料金属に純度の高いものを使用して短時間で熔製したので、C は Table 3 に示すとくいずれも 0.025~0.051% 程度となり、その影響については無視してよいと考える。

Table 3. C content in alloys melted in a Tammann furnace.

Alloys	Added	0 % N	0.07% N	0.15% N
	Analysed	C %	C %	C %
Nichrome		0.039	0.032	0.032
Nimonic 80		0.025	0.041	0.046
Nimonic 90		0.044	0.051	0.050
Nimonic 100		0.032	0.050	0.046

3. 結晶粒度と硬度

窒素のいちじるしい作用は結晶粒度にあらわれる。Fig. 1 に示すとく N % がある程度増すと粒度がきわめて細かくなるが、さらに増すと再び粗くなる。この傾向はいずれの合金にもみられる。Nichrome 合金と Nimonic 80 合金についてその顕微鏡組織を Photo. 1 a~c と Photo. 2 a~c に示した。铸造組織でもこれと同じ傾向がみられ、窒素がもつとも多い Nimonic 系合金が例外なしに Photo. 2 c にみられるような窒化物の集団をところどころに生ずることから、結晶粒度を支配する因子が熔湯中および凝固過程で生ずる種々の窒化

物の核作用にあると思われる。これらの核が適量均一に分布している場合に結晶粒度は細かくなるのである。このような組織の変化は硬度にも影響し、Fig. 2 に示すとく窒素がある程度増すと結晶粒が細かくなつたところで硬度の極大がみられる。しかし、Nichrome 合金では Nimonic 系合金と異なり溶解窒素の増加がいちじるしいから、こ

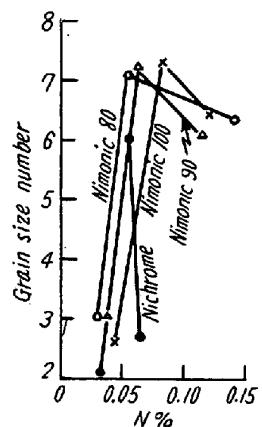


Fig. 1. Grain size number of solution-treated Nimonic alloys

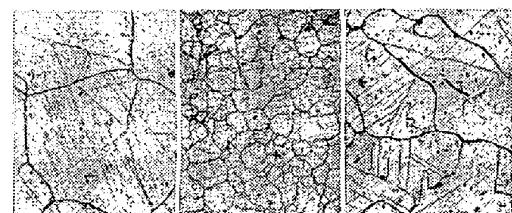


Photo. 1. a~c Microstructure of solution-treated Nichrome alloys. $\times 100(1/2)$

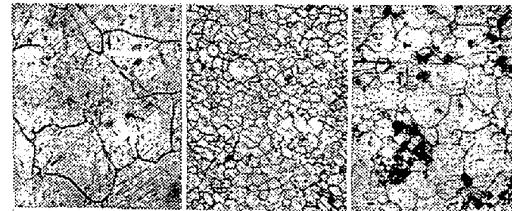


Photo. 2. a~c Microstructure of solution-treated Nimonic 80 alloys. $\times 100(1/2)$

のような硬度の極大は示さない。

4. 時効硬化性

窒素の作用は時効硬化性にも認められる。Fig. 3 に示すとく Nichrome 合金では窒素が増しても硬化現象はわずかであるが、Nimonic 系合金では Al と Ti によるいちじるしい析出硬化および過時効による軟化の挙動が N % によって変る。すなわち、窒素がある程度増すと初期の硬化は高まるが軟化が早くなり、窒素がさらに増すと時効硬化がいちじるしく妨げられる。このような現象は次のとく説明できる。窒素が少

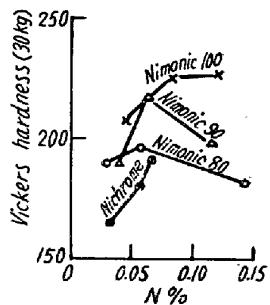


Fig. 2. Hardness of solution-treated Nichrome and Nimonic alloys.

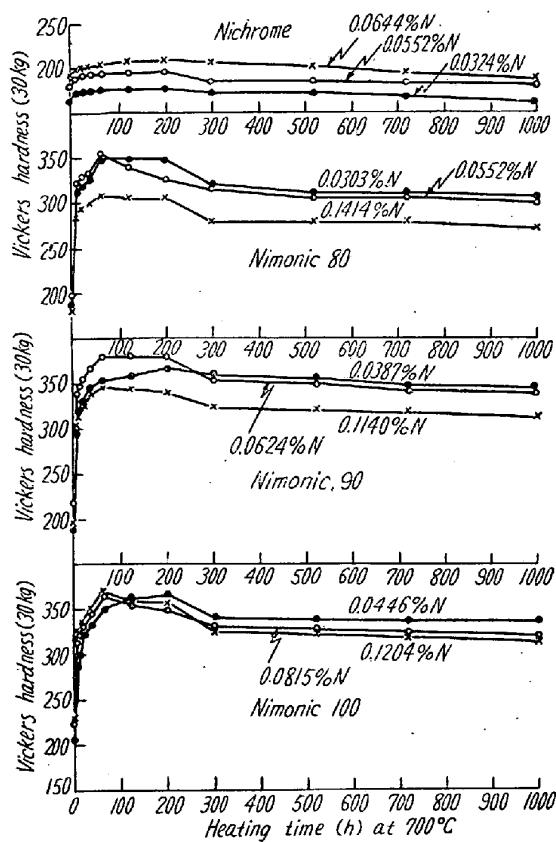


Fig. 3. Hardness versus heating time at 700°C of Nichrome alloys and Nimonic alloys.

し増した試料は結晶粒が細かいから Ni₃Al や Ni₃Ti の析出が容易になり短時間で硬化するが、同時にそれらの成長も速くなり、また少量の Al や Ti が窒素で固定されているために軟化し易い。窒素がさらに多いときは窒素の固定作用で析出硬化に働くべき Al や Ti の量がさらに減少するから全体的に硬度が低下する。いずれの Nimonic 系合金も 300 時間以上加熱すると窒素の多い順に硬度の低下が大きくなるが、Nichrome 合金では窒素のほとんどが溶解窒素の形で存在するから硬度は窒素量に比例して高く、析出硬化はほとんどみられない。

5. 高温硬度

700°C で 1000 時間時効処理後の各試料の 700°C における高温硬度は Fig. 4 に示すごとく常温硬度に比べていずれもビッカース硬度で 50~60 低いが、窒素量を一定とすると Nichrome が最低で、Nimonic 80, Nimonic 90, Nimonic 100 の順に高くなり、また同種の合金では Nichrome 合金以外は窒素量に比例して低くなっている。

6. 曲げクリープ性

Nichrome 合金で荷重 6 kg, 700°C の曲げクリープ強度をみると Fig. 5 に示すごとく、窒素をわずかに増

すと結晶粒が細かくなるので撓み易くなるがさらに窒素が増すと結晶粒の粗大化と溶解窒素の増加のために撓み強さがいちじるしく高まる。これに対して荷重 21 kg, 700°C の曲げクリープ強度を Nimonic 系合金でみると Fig. 6, 7, 8 に示すごとく、窒素量の増すほど結晶粒の微細化や

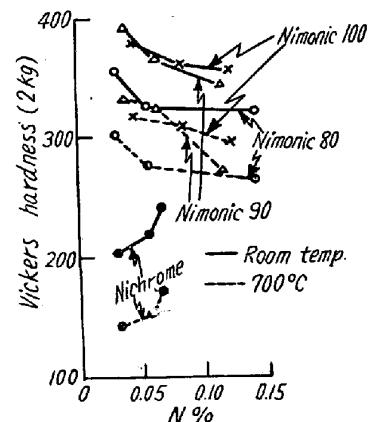


Fig. 4. High temperature-hardness of Nimonic alloys aged 100hrs at 700°C.

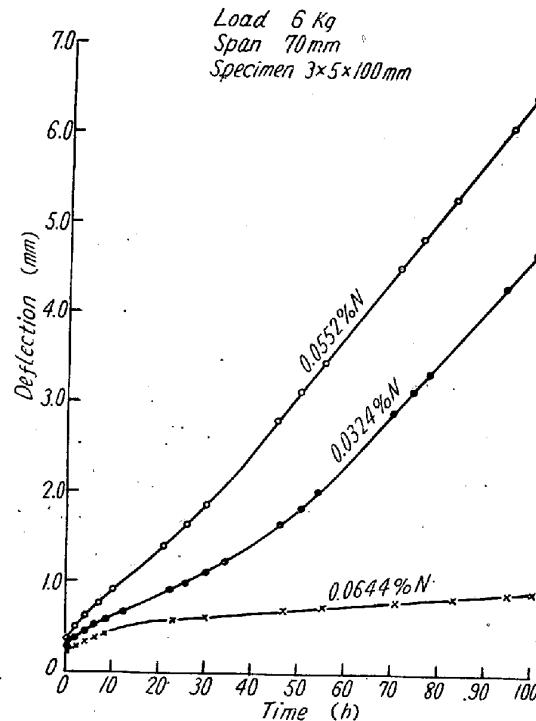


Fig. 5. Creep curves of Nichrome alloys at 700°C.

窒化物の存在のために撓み易くなり、かつ 100 時間以内にラプチューするようになる (Photo. 3)。このラプチュー時間を各 Nimonic 合金について求めると Table 4 に示す如く、同じ合金系では N 濃度が増すに従つてラプチュー時間は短時間側に移る。すなわち、このときも Nimonic 80, Nimonic 90, Nimonic 100 の順にクリープ強度が次第に高くなるが、その強度は N の添加によって劣化するのである。

7. Nichrome の諸性質と窒素含量

Nichrome 中の窒素は Nimonic 中のそれと異つて酸に可溶のものが多い。窒素は少量しか固溶しないが、

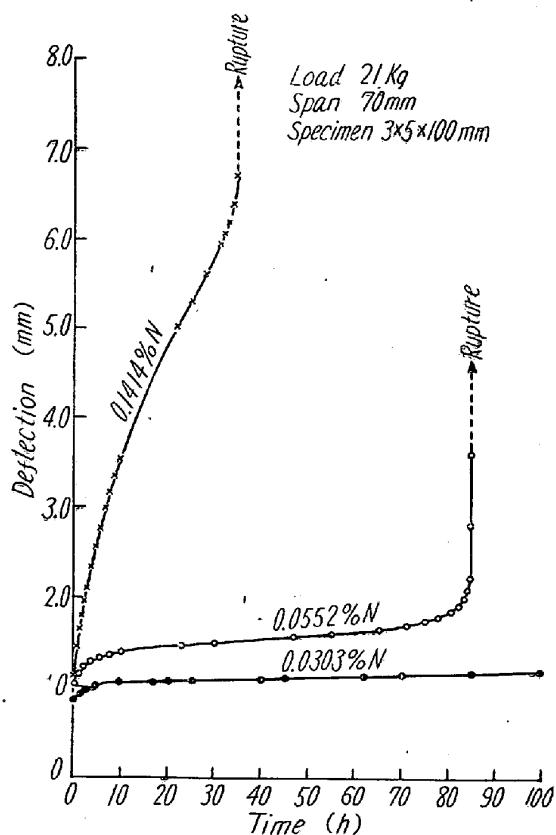


Fig. 6. Creep curves of Nimonic 80 alloys at 700°C.

先の Fig. 5 にも見るように固溶濃度の比較的多いところではクリープに対していちじるしく強くなる。元来、周知のように Nichrome は電熱体として広く使用せられるものであるが、市販のものは 19~20% Cr を含むほか不純物として 1.0% 以下の Fe, 2.5% 以下の Mn, 0.25% 以下の C, 0.75~1.5% Si を含んでおり、その諸性質がこれら不純物によって影響されることも大きい。ここでは高純度の Nichrome に窒素を添加する場合の諸性質の変化を調べた。試料は Table 5 に示す 4 種のもので、窒素の添加は 5.18% N を含む窒化クロームによつた。脱酸は 0.1% Mn を使用し、溶解後は直ちにシェル型に鋳造してその後熱間圧延して 1000°C に加熱し、700°C まで 2 時間を要して炉中冷却し、その後は空冷した。鋳造状態ではいづれの試料も有芯組織を残した多角状粒よりなつており、その後の圧延と焼鈍とによつてこれらの有芯組織は消失して均一なものを得た。結

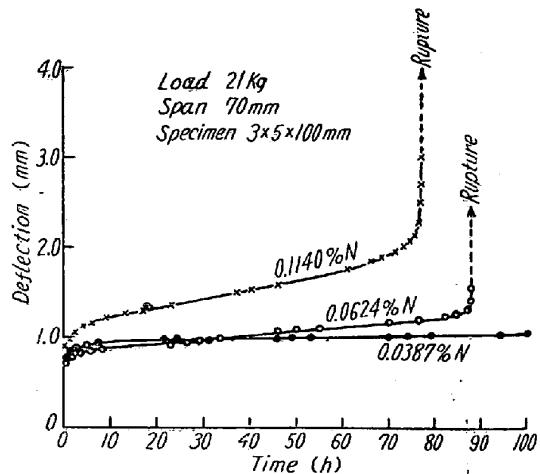


Fig. 7. Creep curves of Nimonic 90 alloys at 700°C.

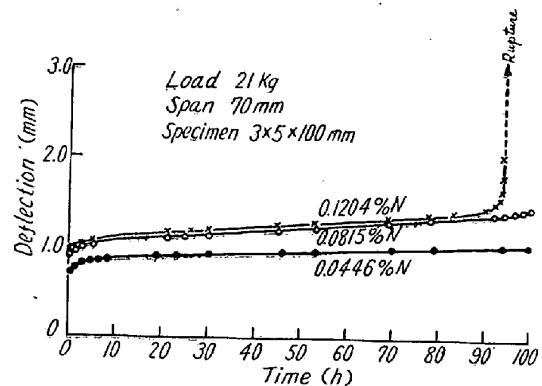


Fig. 8. Creep curves of Nimonic 100 alloys at 700°C.

晶粒の大きさは先に述べたような大きな変化を認められなかつたが、窒素の比較的多いところで粒は決して微細化しないと云うことができる。Table 5 の NC-15 では鋳塊に僅かながら気泡の存在を認めた。窒素の分析値からもわかるように添加した窒素が湯中に合金化する歩留りはかなり低い。NC-10 の試料で約 50% となり 0.053% N が固溶する。

圧延、焼鈍の処理後 1 kg の荷重下で VPN を求めると、

Table 4. Rupture life of Nimonic alloys during heating at 700°C (Load: 21 kg).

Alloys	Nimonic 80			Nimonic 90				Nimonic 100		
	N%	0.0303	0.0552	0.1414	0.0387	0.0624	0.1140	0.0446	0.0815	0.1204
Rupture life (h)		>100	84.7	34.5	>100	87.9	77.0	>100	>100	93.8

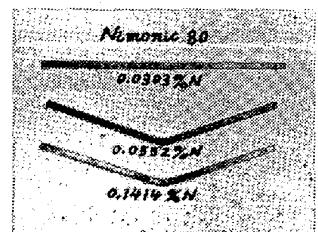


Photo. 3. Bend-crept specimens of Nimonic 80 alloys heated at 700°C. Cf. Table 4.

Table 5. Nichrome containing nitrogen.

Alloy mark	Cr	N-addition	N analysed	Ni
NC-0	20.0	Not added	0.036	Balance
NC-05	20.0	0.05	0.044	"
NC-10	20.0	0.10	0.053	"
NC-15	20.0	0.15	0.059	"

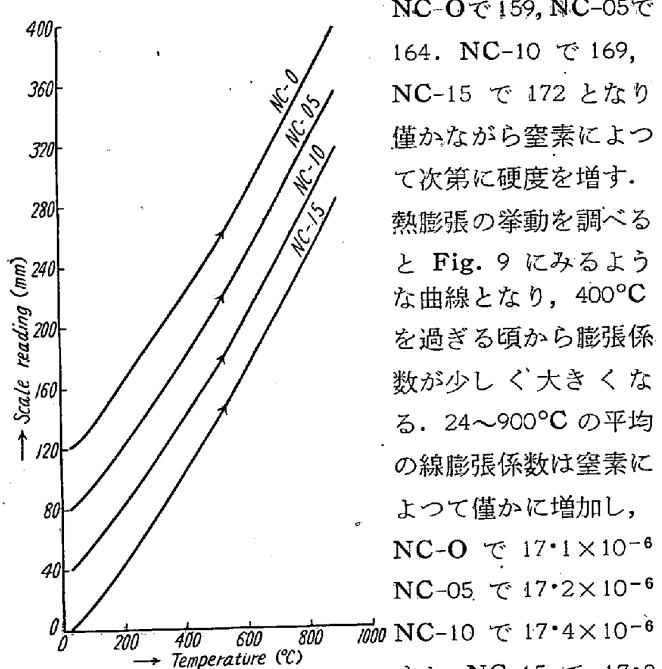


Fig. 9. Expansion behavior due to heating of Nichrome containing nitrogen.

NC-0 で 159, NC-05 で 164, NC-10 で 169, NC-15 で 172 となり僅かながら窒素によつて次第に硬度を増す。熱膨張の挙動を調べると Fig. 9 にみるような曲線となり、400°C を過ぎる頃から膨張係数が少しう大きくなる。24~900°C の平均の線膨張係数は窒素によつて僅かに増加し、NC-0 で 17.1×10^{-6} NC-05 で 17.2×10^{-6} NC-10 で 17.4×10^{-6} また NC-15 で 17.8×10^{-6} となる。因みに現用 Nichrome の膨張係数は 70~1000°C

である。Al や Ti のような酸化し易く同時に窒化し易い合金元素を含んでいる Nimonic では、窒素の僅かの増加がそのクリープ特性に対してかなり有害な影響をもつてゐる。こ

れに対して Al や Ti を含まない Nichrome ではその反対に少量の窒素の添加によつて強度が増し、靭性はほとんど減少せず、また電気比抵抗がわずかに増し、その温度係数は減少する。そのほか熱膨張係数は僅かながら増加する。ただ 20%Cr の Nichrome に安全に窒素を合金せしめ得る限界は 0.055%N 程度にとどまるとみられる。

Nimonic 系合金に対する窒素の有害な影響はその組織をみるとことによつてよく知られる。すなわち、窒素が合金すると結晶粒が微細化したり、窒化物を主とした非金属介在物が増加してくる。Nichrome では窒素の大部分が合金中に固溶状態で存在しているので、Nimonic 系合金の場合とはその作用はいちじるしく趣きを異にしている。Ni-Cr 系の合金は Nichrome でも、Nimonic でも、実験室的に注意して原料金属を選び急速熔解しても大気中の熔解では常に 0.03~0.04%N の入つてくることを免れ得ない。この固溶した窒素は Nimonic 系合金でクリープ強度を劣化させるからこの種の合金では大気中の熔解よりも、酸素と窒素の双方の害を除く目的で真空中の熔解がよい。しかし、Nichrome の場合には固溶した窒素が有害であると即断することはできない。むしろ、そのある程度の存在は好ましいものようである。(昭和 33 年 6 月寄稿)

IV. 結論

耐熱材料の合金元素としての窒素の作用を Ni-Cr 系の種々の合金について検討した。これらの合金を改良するには、合金の種類に応じて熔解雰囲気の調整が必要

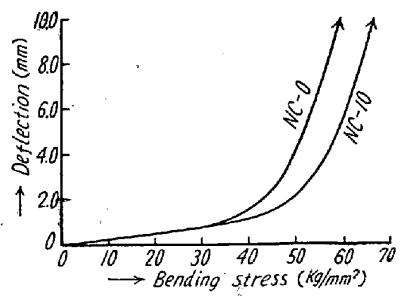


Fig. 10. Bending test of Nichrome containing nitrogen.

文 献

- 1) F. Rapatz: St. u. Ei., 61 (1941) 1073
- 2) W. E. Ellis and M. Fleischmann: Trans. A.S.M., 46 (1954), 1039
- 3) V. F. Zackay, J. F. Carlson, and P. L.

- Jackson: Trans. A.S.M., 48 (1956), 509
 4) G. F. Tisinai, J. K. Stanley, and C. H. Samans: Journal of Metals, 6 (1954), 1259
 5) Metallurgia, 54 (1956), No. 326, 290
 6) E. J. Dulis and G. V. Smith: Journal of Metals, 4 (1952), 1083
 7) 岡本, 依田: 鉄と鋼, 44 (1958), No. 1, 53
 8) Metals Handbook, 1948, A.S.M. 1060

Ni 基耐熱合金の時効硬化特性について*

(Ni 基耐熱合金に関する研究—I)

長谷川 太郎**

Age-Hardening Characteristics of Nickel-Base Heat-Resisting alloys

(Studies on Nickel-Base Heat-Resisting Alloys—I)

Taro Hasegawa

Synopsis:

Age hardening characteristics of nickel-base heat-resisting alloys were studied comparing with carbide precipitation type heat-resisting alloys. Age-hardening of nickel-base heat-resisting alloys is much faster and more remarkable than carbide-precipitation-type alloys.

Hardness after aging is above B.H.N. 300 within 10 hours at 750°C, though solution-treated hardness is below B.H.N. 230. Maximum aging hardness is attained at 750°C, and above this aging temperature the coagulation of precipitates becomes remarkable and aging hardness falls down.

As the amount of Ti, Al and Nb increases, hardness after aging or solution-treatment increases. Addition of Mo increases aging-hardness of Ni-Cr-Co alloys, though it does not affect to Ni-Cr alloys. Co, also, does not affect the hardness after aging or solution-treatment.

I. 緒 言

Ti, Al を析出硬化元素として含む Ni 基耐熱合金はニクロム合金より発展したもので、1940 年 Mond Nickel 社の特許¹⁾に端を発する Nimonic 75, Nimonic 80A よりはじまつたものなることは周知のことである。今日ではこれらの合金に Co あるいは Mo を添加した合金が発明されているが、これらはいずれも 700°C 以上の高温のみならず低温でも高い強度をもち、熱膨張係数が小で、耐酸化性良好等の長所をもつため、今やジェットエンジンおよびガスタービン用タービン翼材としては最も広く実用されている。

本研究ではこれらの実用合金の数種についての機械的性質を調査し、それぞれの特徴を把握しましたこれらに影響する二、三の要因についてのべたい。

本報にとりあげる合金は Ni-Cr 系合金としては、Nimonic 80A, Inconel X-550, Inco 739 の 3 種で、Nimonic 80A は代表的な Ni-Cr 系合金で Ti, Al の

みを硬化元素として含むが、Inconel X-550 はその他に Nb を含有し、Inco 739 は Mo を含有するのが特徴である。また Ni-Cr-Co 系合金としては代表的な Nimonic 90, これに Mo を加えた Inco 700, M252 をとりあげた。各合金の代表的化学成分は Table 1 を参照とせられたい。

本報ではこれら各合金の時効硬化特性についてのべる。

II. 供試材および実験法

各合金の時効硬化特性を調べるために用いたのは Table 1 に化学成分を示す試料で、50 kg 真空熔解炉（マグネシア坩堝使用）にて熔製し 35 kg 鋳塊に鋳込み、これを 16 mm φ に鍛伸したものである。試料はいずれも 1065°C × 8 h 一水冷なる固溶化処理後 750, 800, 850°C に

* 昭和 31 年 9 月本会講演大会にて発表

** 住友金属工業株式会社製鋼所