

- 3) 多賀谷, 田村, 杉本: 鉄と鋼, 43 (1957) 1, 61
4) 多賀谷, 田村: " 44 (1958) 6, 668

- 5) 多賀谷, 田村: 金属表面技術 7 (1956) 7, 261

38% Ni 耐熱合金の諸性質におよぼす Mo, W, V および Nb の影響*

小 柴 定 雄**・九 重 常 男**

Effect of Mo, W, V and Nb on the Properties of 38% Ni Heat-Resisting Alloy.

Sadao Koshiba and Tsuneo Kunou

Synopsis:

The Ni-Cr-Co-Mo heat resisting alloy which contains Ti and Al except for Mo, W, V and Nb shows superior heat-resistance due to precipitation of both intermetallic compounds of Ni and Ti, Al and carbides of Cr and Mo.

This report concerned the effect of Mo, W, V and Nb on the various properties of this alloy, and contained the experimental results on hardness as solution-treated and as aged, mechanical properties at room and high temperature, rupture strength, oxidation resistance and resultant microstructures.

The results obtained were as follows:

(1) As the added element was increased, hardness after solution-treatment, as-aged hardness, tensile strength at room and high temperature, and then rupture strength was increased.

(2) Elongation, reduction of area, Charpy impact value and oxidation resistance were gradually decreased in parallel with the increase of added elements.

(3) Among the added elements, Nb was the most effective and Mo was the next, but the effect of W and V was hardly observed.

I. 緒 言

Ni-Cr-Co-Mo (38-18-20-3) 耐熱合金はこのほか Ti および Al も含有し, Ni と Ti, Al の金属間化合物ならびに Cr および Mo の炭化物両者を析出し, 優れた耐熱性を示す. 今回は炭化物生成元素である Mo, W, V および Nb をそれぞれ単独に添加し, 溶体化処理硬度, 時効硬度, 常温ならびに高温機械的性質, ラプチャー強度, 耐酸化性および顕微鏡組織におよぼす影響について実験を行なった.

II. 試料および実験方法

基準成分を Ni 38, Cr 18, Mo 3, Ti 2.8, Al 0.2 %とし. Mo 約 3~10, W 約 2~7, V 約 1~3, Nb 約 1~3% をそれぞれ単独に添加して高周波電気炉にて 30 kg 鋼塊を吹製し, 15mm 角に鍛伸して試料とした. その化学成分を Table 1 に示す.

溶体化処理硬度, 時効硬度は 15×15×15mm の試料で, 溶体化処理硬度は 1100~1200°C の温度より水冷して硬度を測定し, 時効硬度は 1100, 1150°C および 1200°C 水冷の試料を 500~900°C に各 1 時間時効して硬度を測定した. 時効時間と硬度との関係は 1150°C より水冷後 750~850°C の時効温度に 100 時間まで累計的に時効し硬度を測定した.

常温機械的性質は平行部 7mm φ の引張試験片ならびにシャルピー衝撃試験片を 1150°C より水冷後, 600~900°C に各 1 時間時効して機械的性質を測定した. 高温機械的性質は常温と同様の試験片を 1150°C より水冷後 750°C に 20 時間時効して 600~900°C の試験温度にお

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて発表

** 日立金属工業株式会社安来工場, 冶金研究所長 工博

*** 日立金属工業株式会社安来工場, 冶金研究所

Table 1. Chemical composition of specimens.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Co	Nb	Al	Ti
M 3	0.03	1.03	1.23	0.014	0.009	37.76	17.86	3.06			21.38		0.20	2.36
M 5	0.03	0.93	0.99	0.015	0.015	37.71	17.98	5.16			21.75		0.19	2.39
M 7	0.03	1.02	1.12	0.010	0.013	37.86	17.95	6.75			22.00		0.20	2.28
M10	0.04	1.21	1.19	0.009	0.020	37.90	18.00	9.50			21.13		0.21	2.41
W 2	0.04	1.24	1.25	0.011	0.016	37.27	18.10	3.16	1.54		21.38		0.22	2.35
W 4	0.03	1.00	1.16	0.011	0.011	37.27	18.21	2.96	4.16		20.88		0.20	2.36
W 7	0.04	0.92	1.23	0.008	0.018	37.79	18.11	3.06	6.35		21.75		0.21	2.38
V 1	0.03	1.08	1.19	0.009	0.016	37.47	17.81	3.06		0.87	21.13		0.23	2.28
V 2	0.05	0.98	1.14	0.011	0.024	37.47	17.96	3.06		1.53	21.75		0.20	2.38
V 3	0.06	1.02	1.23	0.011	0.016	37.47	17.99	2.96		2.39	20.88		0.22	2.45
Nb 1	0.04	1.10	1.05	0.010	0.013	38.04	17.82	2.92			20.00	1.04	0.22	2.40
Nb 2	0.04	1.10	1.08	0.009	0.013	37.64	17.51	2.96			20.50	2.26	0.21	2.41
Nb 3	0.05	1.00	1.08	0.009	0.008	37.44	17.93	2.91			20.50	3.34	0.22	2.39

ける機械的性質を測定した。ラプチャー試験は前述と同様の熱処理を行い 732°C の試験温度で 35.7 kg/mm² の応力をあたえ破断にいたる時間を測定した。耐酸化試験は 10φ×20mm の試料を前述と同様の熱処理を行ない管状電気炉で 700~900°C の温度に 50 時間加熱して

酸化増量を化学天秤で秤量した。

III. 実験結果

(1) 溶体化処理温度と硬度との関係

1100~1200°C の溶体化処理温度の範囲内では Mo,

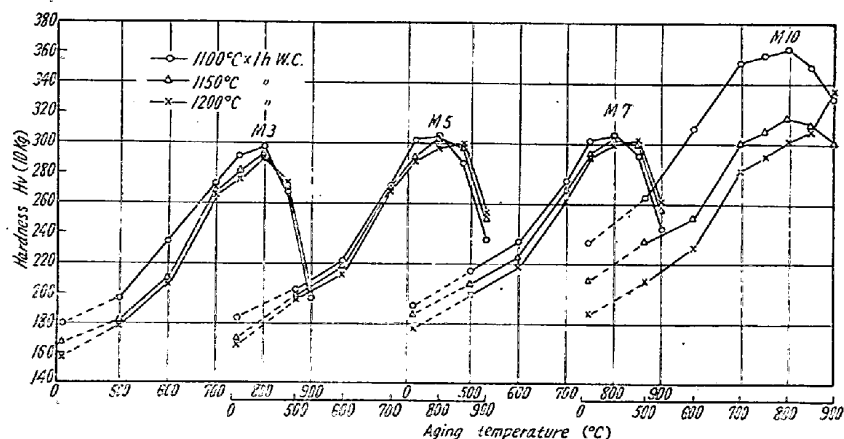


Fig. 1. Relation between aging temperature and hardness (Effect of Mo)

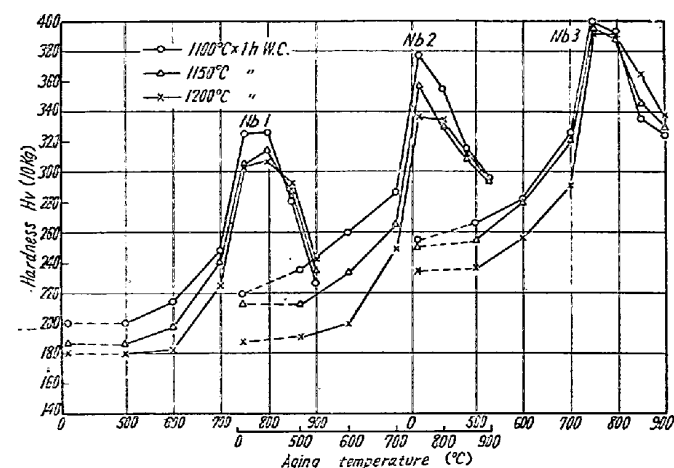


Fig. 2. Relation between aging temperature and hardness (Effect of Nb)

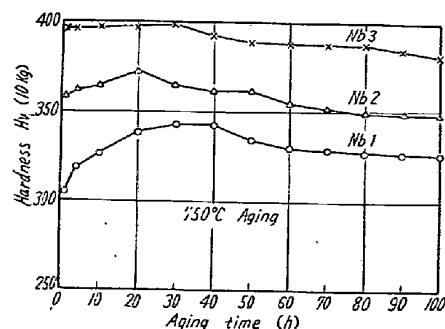


Fig. 3. Relation between aging times and hardness. (Effect of Nb 1150°C x 1h water cool.)

W, V および Nb とその量を増すにしたがい溶体化処理硬度を増大する。また溶体化処理温度の上昇によつては硬度を減少する。

(2) 時効温度と硬度との関係

Fig. 1 および Fig. 2 に Mo および Nb の場合の時効硬度を示した。他の W, V の場合も Mo および Nb の場合とほぼ同様の傾向を示し時効温度の上昇にしたがい急激に硬度を増大し、おおむね 750~850°C の時効温度で最高硬度を示す。なお各元素とも溶体化処理温度の上昇にしたがい、最高硬度の得られる時効温度は高温側に移動する。また各元素ともその量を増すにしたがい時効硬度を増大する。

(3) 時効時間と硬度との関係

Fig. 3 に Nb の場合の 750°C 時効の硬度を示した。この場合 Nb 1 は 50 時間, Nb 2 は 20 時間, Nb 3 は

30時間まで硬度を増し、以後時効時間の増加にしたがい硬度を減少する。しかし800°C、850°Cと時効温度が上昇すれば硬度の増加は短時間で終了すると同時に以後の硬度低下がいちじるしくなる。Mo, W および V の場合は Nb の場合と多少の差異があるがほぼ同様の傾向を示す。

(4) 常温機械的性質

Fig. 4 に Mo の場合の常温機械的性質を示した。引張強さは各試料とも時効温度 750°C で最大値を示すが、Mo の増加にしたがい引張強さを増大する。伸び、絞りおよびシャルピー衝撃値は引張強さと逆の傾向を示し、Mo の増加にしたがい減少する。他の W, V および Nb の場合も Mo とほぼ同様の傾向を示す。また最大引張強さの得られる時効温度は Mo の場合は 750°C、他の W, V および Nb は 800°C の時効温度である。引張強さにおよぼす元素の影響では Nb が最も顕著で Nb 3 の最高引張強さは 131 kg/mm² におよぶ。

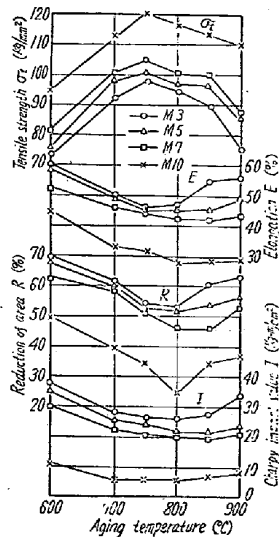


Fig. 4. Relation between aging temperature and mechanical properties. (Effect of Mo, 1150°C×1h W.C.)

(5) 高温機械的性質

Fig. 5 および Fig. 6 に Mo ならびに Nb の高温機械的性質を示した。Mo の場合は Fig. 5 に示すごとく、引張強さは試験温度の上昇にしたがい減少するが、Mo の増加にしたがい引張強さを増大する。伸びは 800°C まで試験温度の上昇にしたがい減少し、850°C 以上温度の上昇にしたがい増大するが、900°C での増加はいちじるしい。Mo 量による差異は引張強さと逆にその増加にしたがい減少する。絞りは伸びとほぼ同様の傾向を示す。シャルピー衝撃値は試験温度 800°C までかく試料とも温度により大差はない。850°C 以上温度の上昇にしたがい増大する。

Nb の場合は Fig. 6 に示すごとくでほぼ Mo の場合と同様の傾向を示す。なお Nb 2 および Nb 3 は試料僅少のため一部の温度のみ試験を行なった。

W および V も Mo と同様の傾向を示す。

(6) ラプチャー強度

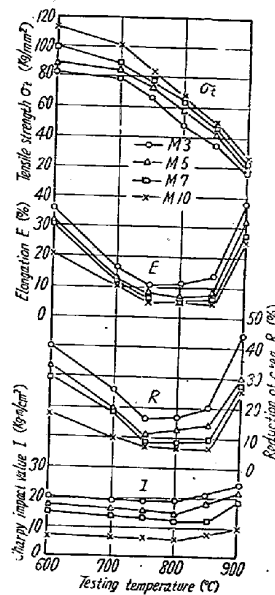


Fig. 5. Relation between testing temperature and mechanical properties. (Effect of Mo, 1150°C×1h W.C., 750°C×20h A.C.)

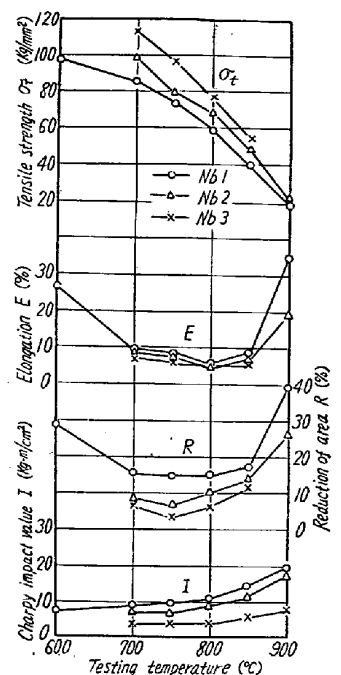


Fig. 6. Relation between testing temperature and mechanical properties. (Effect of Nb, 1150°C×1h water cool, 750°C×20 aging)

Table 2. Rupture times of specimens (730°C, 35.7 kg/mm²)

M 3	M 5	M 7	M10	W 2	W 4	W 7
8°40'	50°20'	75°12'	107°16'	30°10'	49°41'	60°33'
V 1	V 2	V 3	Nb 1	Nb 2	Nb 3	
40°05'	50°47'	70°40'	72°20'	100°36'	121°14'	

Table 2 に各試料の 732°C, 35.7 kg/mm² の応力における破断時間を示した。各元素ともその量を増加するにしたがいラプチャー時間を増大する。

(7) 酸化増量

各試料とも試験温度の上昇にしたがい、酸化増量を増大するが、各元素ともその量を増すにしたがい酸化増量を増大する。特に V の場合この傾向がいちじるしい。

(8) 顕微鏡組織

各試料を 1150°C×1h 水冷, 750°C×20h 時効して顕微鏡組織を調べた。Photo. 1 に M 3, M10, V 3, Nb 3 の組織を示す。M 3 は他の試料に比べ腐食され易く、基地中全般にわたり微細な析出物が認められる。M 5 は M 3 とほぼ同様の組織を示す。M 7 は M 3 と異なり腐食がし難い。M10 には白色のやや巨大な析出物が認められる。W 2 には基地中に浮びあがった小

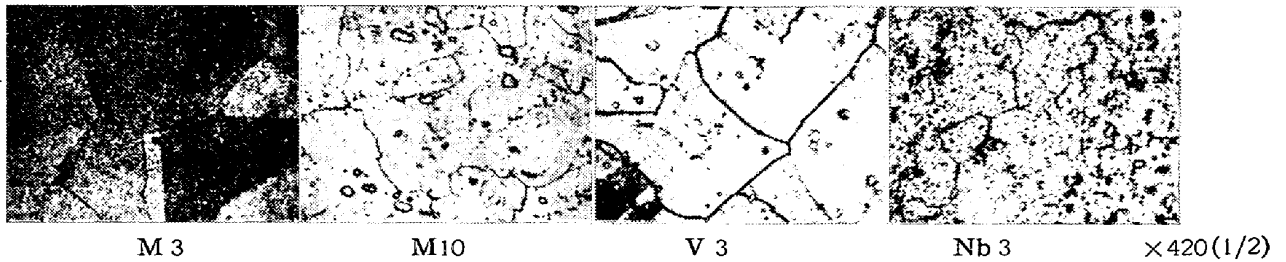


Photo. 1. Microstructure of M3, M10, V3 and Nb3.
(1150°C×1h W. C., 750°C×20h A. C.)

さな析出物が認められるが、W7 には全体に析出物がある。V3 には基地中の微細な析出物以外にやや巨大な析出物の点在しているのが認められる。V1 および V2 は V3 と特にいちじるしい差異が認められない。Nb1 および Nb2 の両試料にはともに微細な析出物が多量に認められるが、Nb3 には粗大な析出物が認められる。

(9) 各試料の高温特性の比較

Table 3 に各試料の常温、高温機械的性質、ラプチャー強度、酸化増量を示した。Table にみられるごとく高温強度には Nb が最も効果的でついで Mo が有効である。W および V の間には大差が認められないが、V がやや優っている。

IV. 考 察

Ni 基耐熱合金は一般に金属間化合物の析出によりそ

の耐熱強度の増大を計っているが、Ni 基は炭化物の固溶度が小さいため、炭化物生成元素を多量に加え飛躍的に耐熱強度の増大を企画することができない。一方 Co はかなりの炭化物を固溶することができ、最近の Ni 基耐熱合金は Ni の一部を Co で置換して、金属間化合物および炭化物両者の複合効果により強度の増大を計る傾向にある。

本研究に用いた Ni-Cr-Co-Mo (38-18-20-3) 耐熱合金は Ni 基に属し、Ni の一部を Co にて置換した新しい型の耐熱合金である。この合金を改良することにより高 Ni の Nimonic, Inconel 系耐熱合金に匹敵する合金を得るため研究に着手し、先ず炭化物生成元素たる Mo, W, V および Nb 単独添加の影響について実験を行なった。

実験結果より Mo を添加すれば溶体化処理硬度、時効

Table 3. Comparison of the characteristic properties at high temperature.

	Mechanical properties at high temperature*												Rapture time h 732°C 35.7 kg / mm ²	Increase of wt. after oxidation ×10 ⁻⁵ g/cm ² 800°C×50h heat.
	Room temperature**				750°C ***				800°C ***					
	σ_t	ϵ	R	I	σ_t	ϵ	R	I	σ_t	ϵ	R	I		
M 3	97.3	46.0	54.0	26.0	65.3	10.0	15.1	18.0	48.0	8.6	14.0	18.2	8°40'	27.2
M 5	100.8	44.2	52.5	24.1	74.6	7.8	10.0	15.1	58.0	6.3	11.8	13.6	50°20'	31.0
M 7	115.0	43.5	50.8	20.2	75.7	6.1	8.2	12.8	63.2	5.3	7.2	11.2	75°12'	36.9
M10	119.8	31.0	34.1	5.4	83.0	4.9	6.9	6.4	66.1	5.1	5.4	5.1	107°16'	42.1
W 2	101.8	41.6	48.7	20.0	66.5	9.2	9.0	13.9	58.8	9.0	9.5	16.1	30°10'	32.0
W 4	103.9	35.5	40.3	12.8	70.0	6.3	6.2	11.7	61.5	7.8	7.5	14.8	49°41'	34.1
W 7	105.8	31.7	38.8	11.2	73.8	5.0	6.3	10.8	63.0	5.9	5.4	14.0	60°33'	39.4
V 1	102.0	39.0	49.1	16.0	70.0	11.2	12.0	11.0	55.3	13.7	12.5	13.1	40°05'	45.3
V 2	103.7	36.2	43.5	11.5	77.5	9.3	8.5	9.8	57.1	11.5	7.5	12.1	50°47'	138.7
V 3	111.3	34.2	39.0	9.2	80.1	8.0	6.9	8.7	60.5	8.0	5.6	10.8	70°40'	157.3
Nb 1	103.9	30.5	33.8	11.7	72.6	8.1	14.5	9.7	58.6	5.2	15.2	10.8	70°20'	28.5
Nb 2	122.0	26.9	30.2	6.2	78.8	6.8	6.4	6.5	68.1	4.1	9.8	8.8	100°36'	53.4
Nb 3	131.0	19.8	26.1	2.5	96.5	5.6	2.9	3.7	77.0	3.9	5.7	3.9	121°14'	84.7

* σ_t : Tensile strength kg/mm², ϵ : Elongation %, R: Reduction of area %, I: Charpy impact value kgm/cm²

** Heat treatment before testing: M mark specimen 1150°C×1h W.C.-750°C×1h A.C.,
W, V & Nb mark specimens 1150°C×1h W.C.→800°C×1h A.C.

*** // : 1150°C×1h W.C.→750°C×20h A.C.

硬度がいちじるしく増大し、強度にも大きく影響する。これは主として Mo の添加により生ずる M_6C の炭化物の生成に基因するものと思われる。 M_6C は M 252 (C 0.1, Ni 54, Cr 20, Co 10, Mo 10, Ti 2.5, Al 0.75), Inco 700 (C 0.1, Cr 15, Co 29, Mo 3, Ti 2.5, Al 3.0, Fe 4.0, Ni Bal.), Waspaloy (C 0.05, Ni 58, Cr 18, Co 14, Mo 3, Ti 2.5, Al 1.2) の析出物の電解分離より明らかにされている¹⁾。実験結果の Photo. 2 に認められる巨大な析出物は M_6C なる炭化物と推定される。

つぎに Fig. 1 の時効硬度で溶体化処理温度の上昇にしたがい最高時効硬度を減少するが、これは溶体化処理温度の上昇にしたがい炭化物および金属間化合物の固溶が安定化し、これらの析出に時間を要するためと考えられる。これにつ

いては M 5 試料で溶体化処理温度を 1100, 1150 °C および 1200 °C の 3 温度にかえ 750 °C で 80 時間まで時効して硬度を測定したが、Fig. 7

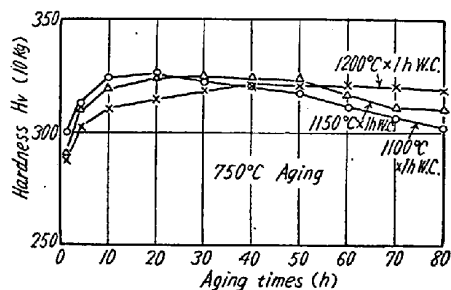


Fig. 7. Relation between aging times and temperature. (M 5 sample)

に示すごとく 60 時間以上の時効では溶体化処理温度の上昇にしたがい硬度を増大する。また時効温度 850 °C 以上で急激に硬度を減少するのは金属間化合物 (Ni_3 , (Ti, Al)) がこの温度以上で急速に固溶するためといわれる²⁾。

Mo の添加により引張強さおよびラプチャー強度が増大するのは前述の M_6C のためと考えられるが、M 252 の析出物を電解分離すると TiC と M_6C でその容量比は丁度 50:50% で多量の M_6C が存在する¹⁾。M 10 試料には M 252 と同様かなり多量の M_6C が存在するものと思われる。

Fig. 5 の高温引張強さにおいて低温側では Mo 量によりいちじるしい差異が認められるが、高温になるにしたがいその差が減少する。これは M 252 にも現われる Mo 特性といわれる³⁾。

酸化増量については一般に Mo は耐酸化性に悪影響をおよぼすといわれるが、900 °C の試験温度において試料間に V のごとき大差が認められない。これは酸化増量を秤量しているため、Mo の酸化物が一部蒸発⁴⁾したためと思われる。

W は Mo と同様焼戻軟化抵抗を大にし、また高温における強さを高める元素であるが、比重の大きい偏析し易く多量の添加は望めない。

W の増加にしたがい溶体化処理硬度、時効硬度、常温高温引張強さ、ラプチャー強度を増大する。これは W の炭化物の生成に基因するものと考えられる。炭化物の電解分離は実験中であるが、電解分離した W 7 試料の電解残渣中に 4.4% の W が検出されることにより推定できる。

V は一般に C, N を強く安定化する元素であると同時に、V の炭化物は微細で粗大化することが少ない特徴を有している。V を添加すれば溶体化処理硬度、時効硬度を増大するが、これは V の炭化物が生成されるためと考えられる。なお実験中であるが V 2 試料の電解分離残渣中に V 0.6% が検出されることにより推定できる。常温ならびに高温引張強さおよびラプチャー強度が V の増加にしたがい増大するのは前述の V 炭化物の生成に基因するものと考えられる。V の増加にしたがい酸化増量がいちじるしく増大するのは、加熱中に生ずると思われる V_2O_5 および MoO_3 が酸化を促進するためといわれ、とくに V_2O_5 にこの傾向がいちじるしい⁴⁾。

Nb は炭化物、窒化物を強く安定化することにより耐熱強度をいちじるしく改良する。Nb の添加により溶体化処理硬度、時効硬度、常温、高温引張強さおよびラプチャー強度を増大するが、これは Nb の carbo-nitride の析出におうところが大きい。Nb の carbo-nitride, Nb (C, N) は LCN-155 の析出相より確認されている⁵⁾。実験中の Nb 1 試料の電解分離残渣中より Nb 4.65%, N 0.228% を検出しており Nb (C, N) の存在は確実と考えられる。

V. 結 言

以上の実験結果を要約するとつぎのごとくなる。

(1) Ni-Cr-Co-Mo (38-18-20-3) 耐熱合金の溶体化処理硬度、時効硬度、常温ならびに高温機械的性質、ラプチャー強度、耐酸化性および顕微鏡組織におよぼす Mo, W, V および Nb 単独添加の影響について実験を行なった。

(2) Mo, W, V および Nb とも本実験の範囲内ではいずれもその量を増大するにしたがい熱処理硬度、常温ならびに高温引張強さおよびラプチャー強度を増大する。一方伸び、絞り、シャルピー衝撃値および耐酸化性は減少する。

(3) 添加元素のうちでは耐熱強度に Nb が最も効果

的で、ついで Mo が有効である。W および V の効果には大差が認められないが V がやや優れている。

終りに本実験に終始熱心に従事された冶金研究所田中康平、山根吉長君に謝意を表す。(昭和 34 年 12 月寄稿)

文 献

1) R. F. Wilde, N. J. Grant: Journal of Me-

tals 9 (1957) 865

2) A. Taylor and R. W. Floyd: Journal of the Institute of Metals 53 (1952) 81

3) 長谷川 : 鉄と鋼 44 (1958-3) 447

4) 芥川, 藤田: 鉄と鋼 39 (1953-3) 184

5) 今井, 増本: 鉄と鋼 44 (1958-3) 452

塩基性鋼滓中のリン、クロムおよびバナジウムの定量*

(塩基性鋼滓の化学分析法の研究—IV)

若 松 茂 雄**

Determination of P, Cr and V in Basic Slag.

(Study on chemical analysis of basic slag—IV)

Shigeo Wakamatsu

Synopsis:

This investigation was undertaken to find a rapid and accurate chemical method for the analysis of basic slag. In the report (IV), a simple spectrophotometric method was described for determination of the P_2O_5 , Cr_2O_3 and V which were contained in basic slag.

Determination of P_2O_5 : Dissolve the sample (0.5g.) with HCl and $HClO_4$, and evaporate to fume. Dilute, and transfer the solution to a 250ml volumetric flask, filtering off any residue. Dilute to the mark. Pipet an aliquot 25 to 50ml of solution into a 100ml volumetric flask. Add vanadate and molybdate. Dilute to the mark and mix well. After 5 mn., measure the absorbance at $430m\mu$ against the water.

Determination of Cr_2O_3 : 2g. of sample mixed with 20g. of Na_2O_2 is fused, the product is extracted with water. Make up to 100ml with water. Pipet an aliquot 5 to 10ml of solution into a 100ml volumetric flask. Dilute to the mark and mix well. Measure the absorbance at $380m\mu$ against the water.

Determination of V: pipet an aliquot 10ml of solution from among 100ml of solution of the sample described above. Neutralize any excess base with $HClO_4$. Add $(NH_4)_2S_2O_8$, PAN, and acetone. Adjust to pH 3.0 to 3.5 with $HClO_4$ or ammonium acetate. Transfer the solution to a 50ml volumetric flask and dilute to the mark. After 5 mn., measure the absorbance at $560m\mu$ against the blank.

I. 緒 言

塩基性鋼滓中の全成分を定量するための簡易、迅速な化学分析法の確立について研究し、前 3 回^{1)~3)}にわたり SiO_2 , Total Fe, FeO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO, CaO, MgO, S および TiO_2 の定量法を発表した。今回は P_2O_5 , Cr_2O_3 および V_2O_5 の定量法について報告する。

P_2O_5 は Total Fe, Al_2O_3 , MnO など定量した残りの溶液から、リンバナドモリブデン酸による吸光光度法によつて定量し、 Cr_2O_3 は、多量の場合は容量法、少量の場合はクロム酸の近紫外部における吸収を利用した吸光光度法によつて定量し、 V_2O_5 は Cr_2O_3 を定量した残りの溶液から、著者の考案した α -ピルジル- β -アゾナフトールによる吸光光度法により定量する。

II. P_2O_5 の定量

従来塩基性鋼滓中の P_2O_5 の定量法には、標準法⁴⁾としてリンモリブデン酸アンモニウムによる容量法があり、迅速法⁵⁾としては測砒法があるが、前者は分析に長時間を要する不便があり、後者は精度的に難点があつて、ともに不適當である。そこで最近吸光光度法の応用が試みられている⁶⁾⁷⁾。これには鉄鋼の場合と同様、モリブデン青法およびリンバナドモリブデン酸法が主として用いられている。しかし、前者は呈色感度が鋭敏すぎて塩基性鋼滓のように P_2O_5 を比較的少量に含有しているものには却つて利用が困難であり、呈色の安定性の悪

* 昭和 34 年 11 月本会講演大会にて発表

** 東都製鋼株式会社技術部、工博