日本金屬學會誌

第 19 卷

第 11 號

技術論文

Vitallium 系耐熱鑄造合金に関する研究*

岡 本 正 三** 末 永 勝 郎***

Masazo Okamoto and Katsuro Suenaga: Study on the Cast Heat-Resisting Alloy "Vitallium". This investigation was conducted to evaluate "Vitallium" consisting of 26 Cr, 6 Mo, 66 Ni+Co (Co>20) and 1.0 C, or and 0.4C, from the following aspects: variation in room temperature and high temperature-hardness and in short-time bending creep strength at 900° up to 7 hrs in cast alloys of varying analysis in as-cast or annealed state; interrelation of age-hardening properties, thermal expansivities, scaling and decarburization, and the chemical composition. The 31% Ni specimens provide the best as-cast creep strength, while the materials annealed at 1000° for 2 hrs exhibit the highest creep strength at 16% Ni.

(Received June 10, 1955)

I. 緒 言

Gas turbine などの耐熱材料を目標として發展した數多くの合金中であつて Vitallium 系合金は、精密鑄造法の發達とともに次第に注目されるに至つた。この種の合金は最も高級な耐熱鑄造合金の一つとされており、Co-Cr-Ni を主體としこれに Mo, W などを配したものであるが、なお文献に乏しく特に本邦においては未だほとんどとりあげられていない現状に鑑み、その化學組成と耐熱性との關係について二三實驗的検討を試みた。その結果をここに報告したい。

II. 試料および實驗方法

C および Ni, Co などの濃度の大小が耐熱性に如何なる影響をおよぼすかを明らかにする目的で、試料は Ni+Co を 66% に一定して Ni, Co 濃度を種々に變え、high carbon series として 1.0% C を、low carbon series として 0.4% C をとり Table 1 に示すとき配合組成のものをタンマン爐にて熔製し生砂型に鑄造した。原材料に Ni は Mond Ni, Co はベルギー製純 Co, Cr は市販の純度 98% 程度のものを、Mo は比較的純度の高い板状のものを細片に切斷したものを、また加炭のためには高周波誘導電氣爐で黒鉛坩堝中で熔製した 4.61% C, 56.76% Cr, 38.63% Co の母合金を用いた。

耐熱性は室温ならびに高温度の硬度、測定短時間 creep

Table 1 Composition of specimens.

Mark	Ni %	Co %	Cr %	Mo %	C %	Si %	Mn %
A-1	2	64	25.70	5.92	1.0	0.69	0.69
A-2	16	50	"	"	"	"	"
A-3	31	35	"	"	"	"	"
A-4	46	20	"	"	"	"	"
B-1	2	64	26.15	6.04	0.4	0.705	0.705
B-2	16	50	"	"	"	"	"
B-3	31	35	"	"	"	"	"
B-4	46	20	"	"	"	"	"

試験、熱膨張性、酸化脱炭性などについて吟味した。すなわち、硬度は室温乃至 900° で測定し、creep 試験は 900° で總荷重 11 kg を吊つてより 1 hr 後の撓み量と 5.0 mm 撓みに要する時間を比較した。これらの試験に用いた裝置はさきに報告⁽¹⁾したものと同じである。creep 試験は曲げによる creep 強さの測定で、その試験要領は前と同様、3×5×約 100 mm に仕上げた試片を span 70 mm の edges の上に載せ 45 min にて 900° に加熱、その温度にそのまま 30 min 保持して span 中央に 1 kg の豫備荷重を吊り 15 min 保ち、その上で總荷重 11 kg になる如く荷重を掛け 5 min 毎に撓みを dial gauge で読み、6 hr 後に初荷重 1 kg を残して荷重を降し更に 30 min 撓みの回復をみた。この場合温度は ±3° の範圍に保持した。熱膨張試験には本多式熱膨脹計を使用した。

一方、この種合金の時効硬化性を明らかにする目的から 1200° 1 hr 加熱後水中急冷した 10 mm φ×6 mm の試料

** 東京工業大學 *** 鹿児島大學工學部

* 1955 年 4 月本會東京大會に發表

(1) 末永、本誌、17(1953)、491.

を 730° で焼戻し、焼戻時間と硬度との関係を調べた。大気中長時間高温加熱による酸化脱炭試験は 9mm φ×9mm の圓筒状に、emery 03 まで仕上げたものを 1000° の爐中に装入し 1hr 後爐外に取り出し放冷し、更に爐中に戻し 1hr 保持して爐外に取り出し放冷する事を 5 回繰返し、加熱前と 5 回の加熱後との間の重量變化を測定、次いで断面につき表面層よりの硬度變化を微少硬度計 (荷重 200g) によつて測定し、それらの變化について考察した。

III. 結果とその考察

1. 硬度について

室温および高温における硬度の測定結果は Table 2 に示

Table 2 Room temperature and high temperature hardness of as-cast and annealed specimens.

Treatment	Mark	C %	Ni %	Hardness (Hv)				
				at room temp.	at 400°	at 600°	at 800°	at 900°
As-cast	A-1	1.0	2	481	432	379	325	301
	A-2	"	16	476	409	349	321	296
	A-3	"	31	426	361	338	298	284
	A-4	"	46	403	361	323	290	272
	B-1	0.4	2	376	305	271	240	233
	B-2	"	16	337	262	244	213	209
	B-3	"	31	310	250	232	209	209
	B-4	"	46	287	244	224	204	206
Heated at 1000°-2hr and slowly cooled	A-1	1.0	2	520	465	410	337	296
	A-2	"	16	486	404	360	309	289
	A-3	"	31	430	372	332	299	277
	A-4	"	46	387	345	328	280	273
	B-1	0.4	2	435	375	341	293	273
	B-2	"	16	406	326	307	257	253
	B-3	"	31	355	310	283	244	247
	B-4	"	46	352	308	284	256	247

す通りである。Fig. 1 は室温硬度を Ni 濃度について示したものであつて、Ni 濃度が増すにつれて、すなわち Co 濃度

Fig. 1 Relation between room temperature hardness and Ni content.

1000° 2hr 保持緩冷した試料との硬度差は 1.0% C にあつてはきわめて小さく、0.4% C にあつてはかなり大きく、何れも焼鈍したものの方が硬度が高い。また 1.0% C のものが 0.4% C より硬度大きくかつその硬度差は鑄造のままのものが焼鈍したものよりも大きい。高温硬度も Co に富

む側で、また高 C の材料において高い。また 1000° 2hr 焼鈍は 0.4% C の合金群に對しては高温硬度を高めるが 1.0% C の合金群に對してはその効果が認められない。

2. 短時間の creep 性質

Fig. 2, Fig. 3 はそれぞれ鑄造のままと 1000° 2hr 保

Fig. 2 Influence of chemical composition of alloys as cast on time-deflection curves in creep strength.

Fig. 3 Influence of chemical composition of alloys heated at 1000° for 2hr on time-deflection curves in creep strength.

持緩冷したものと

の時間-撓み曲線である。

1hr 後の撓み量で比較するに、鑄造のままで

は 1.0% C でも 0.4% C

でも 31% Ni 附近に creep

に對し強いところ

がある

が、焼鈍材ではその強さの

最大が 16% Ni 附近に移る。

すなわち強さの順序としては鑄造のままで

は 46% Ni, 2% Ni, 16% Ni, 31% Ni の順に強

くなつて

16% Ni の順に強

くなつて

16% Ni の順に強

くなつて

16% Ni の順に強

くなつて

16% Ni の順に強

くなつて

16% Ni の順に強

くなつて

16% Ni の順に強

くなつて

16% Ni の順に強

いる。荷重除去後の撓み回復量は Co, Ni の濃度変化に比例するか否かは明らかでない。

3. 熱膨脹性

Fig. 4 は鑄造のままの 1.0%C, 2% Ni, 64% Co の試料の示差膨脹曲線を例示したもので突発的な相変化は認められない。加熱の場合 800° 附近より収縮の目立つのは偏析元素の擴散によるものと考えられる。

Fig. 4 Differential dilatation curve of specimen A-1 (1.0% C 2% Ni 64% Co) as cast.

1.0% C, 0.4% C の試料の 950° で焼準したものについての全膨脹曲線も何れも 900° までの範囲では突発的な相変化を示さないで, Ni, Co, Cr を主體とする固溶體素地における異相の溶解析出に基く漸進的な変化のみが起り, 曲線は加

Table 3 Thermal expansivities of specimens.

		Coefficient of thermal expansion $\times 10^{-6}$							
Mark		A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
C %		1.0	"	"	"	0.4	"	"	"
Ni %		2	16	31	46	2	16	31	46
		Cr base-alloy Cr 60-Mo 15-Fe25							
		0.2 0 % % C, C							
30~200°		12.8	12.2	12.1	12.5	13.8	13.5	12.8	13.0
~400°		13.4	13.1	12.9	13.2	14.2	14.1	13.6	13.4
~600°		14.0	13.7	13.5	13.8	15.0	14.9	14.5	14.4
~800°		14.9	14.7	14.5	14.8	16.1	16.0	15.6	15.5
~900°		15.3	15.1	14.9	15.2	16.7	16.6	16.2	16.1

熱冷却でほとんど可逆的である。Table 3 は熱膨脹係数を示したものであつて, これらの数値は Cr 基の耐熱鑄造合金に比べてやゝ大きい。大體 イ-301 と同程度の膨脹係数とみられる。また, Cr 基の耐熱鑄造合金と同様 C 濃度の高い方が熱膨脹係数は小さい。また Ni 濃度が増すにつれてわずかながら膨脹係数は減る傾向にある。

4. 時効硬化性について

Co 基合金は鑄造のままよりも溶體化時効処理を行つたものの方が粘靱性こそ小となるが, rupture 強度が大となり creep 速度が小となることが知られている⁽²⁾。Table 4 は 1200° で加熱後水中急冷した試料を 730° に 30 hr まで種々の時間時効せしめた場合の硬度を示したものである。すなわちこの種合金はわずかながら時効硬化性をもち Co 側で Ni 側よりもそれが強く現われている。少量の Ni の添加によつて合金の高硬度が

保たれ, しかも脆化の傾向が減少することはすでに Badger の述べている通りである⁽³⁾。全體として時効硬化性があり顯著に現われないのはこの種合金の素地硬度がすでに高

Table 4 Relation between hardness and aging duration.

		Hardness (Hv)							
Mark		A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
C %		1.0	"	"	"	0.4	"	"	"
Ni %		2	16	31	46	2	16	31	46
Solution treated at 1200°		488	430	399	379	393	363	317	312
Duration of aging at 730°	10 min	506	449	427	403	413	372	341	332
	30 min	501	450	426	398	413	365	327	314
	1 hr	485	437	414	394	389	358	325	323
	3 hr	516	465	438	400	404	393	348	342
	10 hr	528	492	451	404	439	429	381	354
	30 hr	544	496	450	402	459	432	383	368

くかつ合金中の析出相の温度による固溶度の變化が小さいことによる。時効硬化挙動よりみて析出は 2 段に進行し, 第 1 段の析出後の軟化に續いて第 2 段の析出が始まるとみられる。

5. 酸化脱炭について

Fig. 5, Fig. 6 はそれぞれ 1.0% C と 0.4% C の試料について, 1000° 1 hr 加熱を 5 回繰返した場合の表面層よりの硬度變化を示したものである。なお, 圖中に記入してある mg/mm² の數値は加熱前と 1000° 1 hr 5 回加熱後との間の重量變化を示したものである。重量變化は, 生成される scale のため全體的には C の擴散脱出による重量減を補つて餘りある結果重量増として現われている。この場合, 酸化と同時に窒化が起る可能性がある⁽⁴⁾。生成される scale は脱落するものがほとんど無いほど緻密である。表面層よりの硬度變化をみるに表面層は硬度が低くわずかに内部にはいつたところに硬度の山があり, 次いで硬度の谷があつて中心部の硬度になつている。かような變化の明確な

Fig. 5 Relation between hardness and depth from surface of 1.0%C after 5 times repeated heat at 1000° for 1 hr in air.

(3) F. S. Badger, Mat. and Meth., 24(1946), Oct.

(4) G. Bandel, Ar. E., 11(1937~1938), 139.

(2) ASM, Metals Handbook, 1948 Ed., 579.

説明には Co-Cr-Ni 系状態図⁽⁵⁾とこれにおよぼす C その他の元素の影響を知ることがまず必要である。従つていま

が高くなるほど初晶固溶體が少くなり共晶部分が多くなる。Ni 濃度の高い合金では、本性の明らかでない第三の

Fig. 6 Relation between hardness and depth from surface of 0.4% C after 5 times repeated heat at 1000° for 1 hr in air.

のところ不確実な推測に過ぎないが、脱炭層の範囲において表面よりわずかにいつたところでは炭化物は存在しないが、素地固溶體の變態によりあるいは窒化物の存在によつて硬度が最高となり、それより内にはいると變態を起さぬために硬度が低下し、更に内部に入ると無脱炭部分に入るから硬度は再び大となるとみられる。1.0% C の方が 0.4% C よりも脱炭層がかなり深く、また最小硬度と中心硬度の差も大きい。重量増加も 1.0% C の方が少い傾向にある。また Ni 濃度の低い Co 濃度の高い側で脱炭層の深さおよび最小硬度と中心硬度の差がわずかながら大きいのが注目される。恐らく Co 基固溶體の方が Ni 基固溶體よりも C の溶解度が大きいことによるものと考えられる⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾。

6. 顕微鏡組織について

鑄造のままでは樹枝状晶の發達が激しい。また Ni 濃度

Photo. 1 ×300 Photo. 2 ×300
A-1 1.0% C 2% Ni 64% Co A-4 1.0% C 46% Ni 20% Co
As-cast Electrolytically As-cast Electrolytically
etched in HCl 15% HNO₃ 5% aq. sol. etched in HCl 15% HNO₃ 5% aq. sol.

Photo. 3 ×300 Photo. 4 ×300
A-1 1.0% C 2% Ni 64% Co B-1 0.4% C 2% Ni 64% Co
Co Heated at 1000° 2hr Heated at 1000° 2hr and
and slowly cooled Elec- slowly cooled Electro-
trolytically etched in ytically etched in HCl
HCl 15% HNO₃ 5% aq. sol. 15% HNO₃ 5% aq. sol.

相が現われる。0.4% C の試料は 1.0% C の試料に比べて初晶固溶體がきわめて多く共晶の網目が切れてくる。

Photos. 1, 2 は 1.0% C 群の 2% Ni と 46% Ni の鑄造のまま、Photos. 3, 4 は 1000° 2hr 保持緩冷したもの組織で、後の二つの寫真では初晶内部における析出が認められる。0.4% C では共晶組織成分に近い位置で特に異相析出が激しい。

IV. 總 括

26% Cr, 6% Mo, 0.7% Si, 0.7% Mn, Ni+Co 66% (Co>20%) の組成で Co と Ni との濃度を種々に變化した 1.0% C 系統と 0.4% C 系統の一連の Vitallium 系鑄造合金について、900° の高温硬度、900° における 7hr までの短時間 creep 性質、熱膨脹性、時効硬化性、酸化脱炭性などを検討して次の結果を得た。

(1) Ni % の少いとき、また C % の多いとき硬度大である。鑄造のままと焼鈍したものとは 1.0% C のものはほとんど硬度差はないが、0.4% C のものは鑄造のままの方がかなり大である。温度上昇に伴う硬度低下の度合は小で 900° の硬度はなお Hv 200 以上である。

(2) 900° 7hr までの曲げによる creep 強さの試験結果によれば、鑄造のままでは 31% Ni 附近に、1000° で焼鈍したものでは 16% Ni 附近に強度の大きいところがある。

(3) 1000° 附近までの加熱では突發的な相變化は認められない。熱膨脹係数は C % の多い方が大きく、Ni % が増すにつれてわずかに減る傾向にある。その數値は Cr 約 60% の Cr-Mo-Fe 鑄造合金に比しやや大きく、イ-301 と同程度である。

(4) 1200° で急冷したこの種合金はわずかながら時効硬化性を持ち、溶體化後の析出は 2 段に進行する。また、Co 側合金は Ni 側合金よりも時効硬化性が強い。

(5) 大氣中高温長時間加熱による脱炭は、C の多い方が大きくかつ Co 側の合金が Ni 側の合金よりわずかに多

(5) 武田、永井、日口、本會講演概要、(1955)、April, 50.

(6) G. Boecker, Metallurgie, 9(1912), 296.

(7) O. Ruff, Wolmann, Z. anorg. Chem., 88(1914), 386.

(8) O. Ruff, F. Keilig, Z. anorg. Chem., 88(1914), 410.

(9) T. Kase, Science Report, Tohoku Univ., 14(1915), 178.

(10) 橋本、金屬の研究, 9(1932), 57.

い、Co に富む素地固溶體は Ni に富む素地固溶體よりも C の溶解度が大とみられる。生成される scale は脱落するものがほとんどないほど緻密である。

この研究は文部省の昭和 29 年度耐熱材料に関する総合研究の一部として行われたもので、名大武田修三教授その他この委員会の方々の有益なお助言を感謝いたします。

Cr 基耐熱鑄造合金に関する研究 (第2報)*

末 永 勝 郎**

Katsuro Suenaga: Study on Cr Base Heat Resistant Alloys (Report 2). Studies on the influences of both the preparing methods and chromium as raw material upon the properties of Cr 60%: Mo 15%: Fe 25% base alloys were made. The alloys were melted in the following manners: (a) Covered with a flux of Al_2O_3 and CaO. (b) Fe_2O_3 or Cr_2O_3 was added with the intention of decarburizing under the same condition with a). (c) Ferro-vanadium was added with the intention of deoxidizing and denitrogenizing under the same condition with a). Under these conditions, alloying was always considerably difficult. Among the alloys made from different chromium as raw materials, almost no difference was found in hardness but some difference in creep strength at 900°. When the Mo content was 15% with various ratios of Cr/Fe, high hardness both at room temperature and at high temperatures and low creep strength were found at certain ratio of Cr/Fe, presumably due to the process of σ precipitation. The bending strength at room temperature is considerably low probably due to low ductility in correlation with high hardness. Further studies on the subject is highly necessary, but the purity of the chromium as raw material available in this country being too low for preparation of these alloys, further research on the industrial production of chromium of high purity is urgently required.

(Received May 21, 1955)

I. 緒 言

Cr 60%-Mo 15%-Fe 25% を基礎配合とする合金の大気中、熔製が材質によらず影響ならびに合金中に含有される少量の C, Si の影響については前報で報告⁽¹⁾した。この種合金の特徴を生かし發展せしめて實用化に導く研究は、高価な Co, Ni を使用せぬ点よりしても、資源に恵まれぬ我が國においては急務であつて、そのためには熔解法、鑄造法の諸条件を詳細に検討することが肝要であるが、同時に重視せねばならぬことは原料金屬であつて、その中 Fe, Mo には何ら問題はないのであるが、Cr⁽²⁾⁽³⁾はこの種合金の原料として我が國のものでは充分とはいえず、純度の高い Cr の工業的製造に関する研究が急がねばならぬ現状

である。従つて本報告では、更に大氣中熔製方法、原料 Ce が材質によらず影響、および Mo% を一定とし Cr, Fe の割合を變えた場合の組成の變化が、材質によらず影響などについて、實驗的検討を加えたのである。

II. 試料と實驗方法

試料は Table 1, Table 2 に示す配合組成とし、原料としては、Cr は Table 3 に示す分析値のものをを用い、そのうち 1B は Table 1 の試料調製に、また 2A は Table 2 の試料調製に用いた。純鐵は市販の電解鐵を、Mo は板狀の比較的純度の高いものを、フェロカーボンは 4.89% C, 0.257% Si, 0.37% Mn, 0.069% P, 0.0108% S および 4.67% C, 0.09% Si, 0.099% Mn, 0.040% P, 0.039

Table 1 Composition of specimens.

Number of specimens	Cr %	Mo %	Fe %	C %	V %	As ferro carbon (4.89% C) %	As ferro vanadium (45% V) %	Added to 100melt before casting					Flux		Note
								Si %	Mn %	Al %	Fe_2O_3 %	Cr_2O_3 %	Al_2O_3 %	CaO %	
No. 23F1	60	15	24.8	0.2	—	4	—	0.2	0.2	0.1	—	—	2.25	0.75	Dried sand mold cast
No. 23F2	"	"	"	"	—	"	—	"	"	"	1	—	1.5	1.5	"
No. 23F3	"	"	"	"	—	"	—	"	"	"	—	1	"	"	"
No. 23FV1	"	"	24	"	0.8	"	1.78	"	"	"	—	—	"	"	"

** 鹿児島大學工學部

* 1954 年 4 月本會東京大會に發表

(1) 末永, 本誌, 17(1953), 491.

(2) A. H. Sully & others, J. Inst. Metals, 81(1952~53), 569/598

(3) H. L. Gilbert, H. A. Johansen, Iron Age, 173 (1954), 3, 93/96

% S, フェロバナジウムは 45% V, 0.85% Si, 0.15% Mn のものをを用いた。

試料は高耐熱アルミナ質タンマン管を用い、タンマン爐で熔製し、これを乾燥砂型鑄造したものから採取した。

室温および高温の硬度は前報⁽¹⁾と同じ装置で、ビッカースダイヤモンド壓子を用い荷重 2 kg で測定した。クリー