ニッケル基二元合金の耐熱に関する二三の研究

岡 本 正 三* 岡 田 千 里*

Masazô Okamoto, Senri Okada: Studies on the Heat-Resistant Properties of Nickel Solid Solution Binary Alloys. The paper presents data of solid solution hardening, work hardening recrystallization softening temperature and oxidation resistance for Ni-binary solid solution. The samples made from Mond nickel (99.85 %) with metallic additions of highest grades by means of a Tammann furnace melting were used for the above examinations, the results being as follows: (1) The alloying elements were as listed hereunder in order of decreasing potency of solid solution hardening in water quenched alloys; Ti, Si, Mo, Al, Mn, Cr, W, Fe, Cu and Co. (2) The solid solution hardening is caused by the distortion of Ni-lattice, so that the greater the difference in atomic radius between the added element and Ni, the greater the hardening effect. (3) The less the hardness of alloy before cold-working, the greater the work-hardening effect, that is, the larger the amount of the alloying element and the greater the difference in atomic radius between the added element and Ni, the less the work-hardening effect. (4) In most cases the softening temperature is raised by the increase of the amount of alloying elements, especially by small amount of Ti- or Al-addition. The softening temperature is raised up to 800° in the alloys with above 10 % of Mo, above 15 % of W or above 18 % of Cr, while it is lowered by Cu-addition. (5) The oxidation resistance is generally reduced by alloying elements, especially by Fe or Mo, but Cu or Si scarcely affects it. In alloys with above 10 % of Cr the oxidation resistance is extremely improved.

(Received May 12, 1957)

I. 緒 言

第二次世界大戦を契機として耐熱材料の目覚ましい発展があり、Ni 基合金についても注目すべき合金が現れるようになった。Ni は元来その稀少性から使用が制限を受ける傾向は強いが、Stellite 系の Co を主体とする耐熱材料と較べれば稀少性の程度は少く、将来の実用材料として大きな期待をかけられているものの一つである。

今日各種の耐熱材料は実用面からすれば一応種類は出尽した感があつて、目下はそれらの材料の基本的な事柄を新しく振り返つてみようとするところに来ている。Fe 基二元合金については、C. R. Austin⁽¹⁾⁽²⁾は硬度の測定から Fe の α 固溶体で結晶の歪の大きいほど硬化は激しいと述べ、Fe の原子半径と固溶元素のそれとの差の大きいほど、それら固溶元素の α 固溶体に対する硬化作用は強く、また軟化温度は Mo, Cr, Mn などの添加によつて上昇し、固溶範囲でのその上昇度は添加元素濃度の少いときに激しく、多くなるとさほど変化しなくなるとし、軟化温度に対して Ni, Co はあまり関係がないとした。また佐藤氏⁽³⁾も低炭素鋼の再結晶軟化におよぼす各種合金元素の影響を研究し、Nb, Ti, Mo, W, V, Cr および Co はその軟化温度を上昇さすが、Ni, Mn, Si, Al, Sn および P はあまり影響を与えないと述べて

いる。一方、Ni 合金については C. E. Rausley 等⁽⁴⁾によつて Mn, Mg, Fe との二元合金の細線で研究が行われ、これらの添加がいずれも抗張力、再結晶温度を著しく上昇すると述べている。他の基礎的なことの詳細はなお不明である。本研究では耐熱合金として必要な諸特性のうちで、再結晶軟化性、耐酸化性などを Ni 基の各種二元合金について詳細に追求した。これが Ni 基実用合金の耐熱性を論ずる場合の参考となるであろうと考えて報告する次第である。

II. 試料および実験方法

試料の配合組成は Table 1 の通りで、使用した Ni は純度 99.85 %, 0.087 % of specimens. C, 0.006 % S の mond

Alloying element	wt % (Rem. Ni)	nickel で、これに配合する元素は総て単体金属のまゝで添加した。
none	0	とくに Cr, Ti, Si などの純度については注意
Al	1, 2, 4	して、Cr としては英国製純度 99.4 % Cr を、
Si	1, 2, 4	Ti としては英国製 99.5 % のスポンジ状
Ti	1, 2, 4	
Cr	3, 6, 10, 14, 18	
Mn	4, 7, 10	
Fe	6, 10, 14, 18	
Co	6, 10, 14, 18	
Cu	4, 7, 10	
Mo	6, 10, 14, 18	
W	10, 15, 20, 25	

Ti を、また Si としては 98.7 % 純度のものを使用した。各

* 東京工業大学金属工学教室

(1) C. R. Austin, Trans. ASM, **31**(1943), 321.

(2) C. R. Austin, Trans. ASM, **35**(1945), 446.

(3) 佐藤, 西沢, 本田, 鉄と鋼, **40**(1954), 1115.

(4) C. E. Rausley & C. J. Smithells, J. Inst. Metals, **49**(1932), 286.

試料は 60 g とし、溶解はタンマン炉を用い、酸化を防ぐため表面を水素で覆うようにして急速に溶解し、1×1 cm の金型に鋳込んだ。

次に均一化のため 1250° 1 hr 加熱後、1250° より厚さ減少率 35 % の鍛造を行い、最後に 1000° で 15 min 加熱後水冷し、これを標準状態とした。まず標準状態での硬度を Rockwell B で測定し、次に常温で厚さ減少率 28 % の鍛造を行い、この加工面の表面約 0.5 mm を削り、加工面で硬度測定を行い、以後 500° より 800° の間で段階的に 30 min づつ加熱して各段階で加工面の硬度を測定した。次に耐酸化性を検討するため 1000° に保ったニクロム炉内の静止空气中で 64 hr まで繰返し加熱し、途中時間において空冷後粗布でこすつて落しうる酸化膜を剝離させ、その時々重量変化を測定した。

III. 結果とその考察

標準状態の各試料の硬度と添加元素量との関係を Fig. 1 に示す。同図より Ti, Si など少量で硬化作用著しく、Cu, Co などの硬化作用は極く僅かであることがわかる。なお、この状態での顕微鏡観察を行ったが、いずれも均一な固溶体であつた。粒度はすべてが著しく大きい、特に

Fig. 1 Effect of alloying elements on the hardness of various binary alloys of nickel quenched from 1000° into water.

Fig. 2 Effect of alloying elements on the hardness of the alloys reduced 28 % in thickness by cold hammering.

Al, Si, Ti 添加合金が粗大で 1 個の粒の平均直径が 0.5~0.8 mm もあつた。他に顕著な特徴はみられなかつた。

Fig. 3 Relation between reheating temperature and Rockwell B hardness for the alloys reduced 28 % in thickness by cold hammering.

次に 28 % 常温加工したときの硬度と添加元素との関係を Fig. 2 に示す。これを標準状態の Fig. 1 と比較すると、各元素間の順序は殆んど同じであるが、各元素相互の差は少くなっている。常温加工後加熱していつた場合の硬度変化は一般に添加量の増すほど軟化温度は上昇し、とくに Mo, Cr, W でその傾向が著しい。これに反し Cu では軟化が非常に早くなる。こうした硬度変化の代表的なものとして Ti, Co, Cu, Mo, Cr をそれぞれ単独に添加した試料についての結果を Fig. 3 に示した。なお Al, Si, Mn, Fe は Ti, Co と類似しており、W は Mo, Cr と類似しているため省略した。

酸化実験における試料の重量変化と時間との関係のうち特徴的なものを Fig. 4 に示した。Si, Cu の添加は酸化重量変化にさして影響を与えないが、一般に合金元素の添加は耐酸化性を劣化する傾向があり、とくに Mo, Fe の添加がよくない。たゞし Cr では 10 % 以下の添加が著しい悪影響をおよぼすにもかかわらず、それ以上の添加では極めて良好な耐酸化性を示すことが注目される。なおこれら試料

Fig. 4 Weight change of the various binary alloys heated in still air at 1000°.

の 1000° 64 hr 加熱後の表面の酸化膜の状態は次の如くである。

純 Ni: 外層は黒灰色の Ni_2O_3 の如き緻密な層で内側に NiO らしい層。

Al 添加合金: 黒灰色の緻密な $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ の如き酸化膜が生ずるが、殆んど剥離。

Si 添加合金: 灰色のつやのない酸化膜で、1%, 4% の添加では僅か剥離。

Ti 添加合金: つやのある黒色酸化膜殆んど剥離し、下層に NiO らしい層。

Cr 添加合金: 3%, 6% では外側の黒灰色の酸化膜殆んど剥離し、その下に緑色の層。10% 以上添加ではつやのない暗灰色の強固に密着した酸化膜。

Mn 添加合金: つやあるも粗い酸化膜、4% では僅かに剥離。

Fe 添加合金: 表面の灰色酸化膜完全に剥離し、下は Fe_2O_3 の如き赤褐色層。

Co 添加合金: 外層は暗灰色のつやある緻密な層、その下に茶色の Co_2O_3 を混在すると思われる層。6% では外層の酸化膜殆んど剥離。

Cu 添加合金: すべての添加量で黒色のつやある酸化膜が密着。

Mo 添加合金: 灰色酸化膜すべて剥離し、下層は緑色層。

W 添加合金: 粗い灰色層僅か剥離し、下層は緑色層。

次に以上の結果を考察してみる。標準状態での各元素がその Ni 固溶体の硬度におよぼす影響を考えるに、Fig. 1 の各添加元素量を wt% より at% に換算すると、各元素の固溶体硬化の強さが違って来るのは当然であるが、いま添加量 4% における Ni 固溶体に対する硬化作用の強いものより配列すると次の順序ようになる。すなわち wt% では Ti, Si, Mo, Al, Mn, Cr, W, Fe, Cu, Co. また at% では W, Mo, Ti, Mn, Si, Cr, Al, Fe, Cu, Co となる。この順序は加工やその後の再加熱によってあまり変化しない。添加元素が Ni に固溶するときは Ni の結晶格子に歪を与え、この歪の大きいほど硬化の程度が大となる。この関係は Ni に第二元素が固溶したときの Ni の格子常数の変化⁽⁵⁾と、本実験における硬度変化とがほぼ比例することより明らかである。Austin⁽⁴⁾は Fe 基二元固溶体で Fe と原子半径の差の大きいものほど硬化作用は強く、また結晶構造の異なるもの、および固溶限の少ないものは硬化作用が強いと主張している。ここに問題としている Ni 合金での関係はどうであろうか。いま各元素の原子直径⁽⁶⁾、結晶構造⁽⁶⁾およびおおよその固溶限を纏めてみると、Table 2 となる。同表よりその原子直径が Ni のそれに近い元素より配列すると、(Ni), Co, Cu, Fe, Cr, Mn, Mo, W, Al, Ti, Si となる。いまこの順序で元素を横に配列し、各元素を 4 wt% 添加したときの標準状態 (1000° 15 min 水

冷), 加工状態 (28% 冷間加工), 加工後再加熱状態 (600° 30 min) の各状態での硬度を縦軸にとると Fig. 5 になり、添加元素の原子半径と合金の硬度との関係が見出される。しかし硬度の順序は必ずしも規則的でない。その順序を乱す因子としては、

Table 2 Crystal structure, atomic diameter and solid solubility of various alloying elements in nickel.

Element	Crystal structure	Atomic diameter (10 ⁻⁸ cm)	Solubility at	
			Room temperature	600°
Al	f. c. c.	3.16	uncertain	~5%
Si	diamond	3.37	"	~5%
Ti	c. p. h. (other forms)	3.23	"	~4%
Cr	(c. p. h. b. c. c.)	2.84	"	~35%
Mn	cubic (other forms)	2.87	~10%	~30%
Fe	(b. c. c. f. c. c.)	2.82	ordered structure at 14.4%	~85%
Co	(c. p. h. f. c. c.)	2.80	100%	100%
(Ni)	f. c. c.	2.76	—	—
Cu	f. c. c.	2.82	100%	100%
Mo	b. c. c.	3.10	~18%	~20%
W	b. c. c.	3.12	uncertain	~30%

Fig. 5 Hardness of 4 wt% alloy in the indicated treatment.

(1) 非金属介在物の存在することがあること、

(2) 結晶粒度の相違することがあること、

(3) Ni 固溶体は同じ結晶構造であつても添加元素の種類による結晶構造の相違が何んらかの影響を持つと考えられること、

(4) 溶質原子は固溶体内で統計的に均一に分布し、溶媒原子を置換していると考えられるが、局部的には原子の偏在が可能とみられること；などが挙げられる。

冷間加工を施した時の加工硬化の割合を Fig. 6 に示す。同図は添加量の増すほど硬度増加が少く、Ni の原子半径に近い原子半径を持つ元素ほど加工硬化の割合が大きいことを示しており、結局加工硬化は加工前に持っている歪の少ないほど大きいといえる。

次に再結晶軟化であるが、いま便宜的に加工後の硬度と 1000° 水冷の標準状態の硬度との丁度中間の硬度を示す再加熱温度を再結晶軟化温度と仮定すると、再結晶軟化温度と添加元素量との関係として Fig. 7 が得られる。一般に添

(5) T. H. Hazhett & E. R. Parker, Trans. ASM, 46 (1954), 703.

(6) 金属便覧による。

加量の増すほど再結晶軟化温度は上昇する。Moでは10%より、Wは15%より、またCrでは18%以上で800°以上にも上昇した。たゞしCuでは軟化温度は一時低下し、またMnは7%に最高値がある。こうした再結晶軟化温度上昇の度合をみるに、概して添加元素の原子半径とNiのそれとの差の大きいものほど上昇程度が大きい。かような再結晶温度上昇の原因は未だ説明されておらず、また再結晶温度と金属の融点とはほぼ比例するとする説もあるが、これも純金属ではたとえそうした傾向はみられても合金については全くそうした関係は見られない。

Fig. 6 Relation between alloying elements and hardness-increase after cold hammering of 28% reduction in thickness.

Fig. 7 Effect of alloying elements on the recrystallization-softening-temperature after cold hammering of 28% reduction in thickness.

最後に酸化実験で64 hr加熱後の重量変化量と添加元素量との関係をFig. 8に示した。重量減少を示す合金は増加するものに比べ、その変化量が非常に多い。これは酸化膜が合金に密着する場合にそれが保護層となることを示す

ものである。一般に合金が酸化するとき生ずる酸化層の組成は地合金の組成と異り、電陽性成分の方が電陰性成分

Fig. 8 The weight change of the various Ni-binary alloys by heating at 1000° 64 hrs.

よりも優先的に酸化すると考えられている。添加元素がNiよりも電陽性の場合には、その酸化層には合金元素の酸化物がより多く混在し、それらが或る場合には緻密な保護層を形成して、良好な耐酸化性を呈する。一方また、こうした酸化物と地合金との容積比が大となつて剥離し易い酸化膜を生ずる場合もある。その他耐酸化性を左右する因子として、合金中への酸素の拡散速度、または酸化層中での金属の拡散速度があり、これらの拡散速度の遅いときに良好な耐酸化性を示すと考えられる。またMoの添加で耐酸化性が劣化する主な原因は、Mo酸化物の融点が790~795°と低いことに起因するとみられ、結局耐酸化性はこうした多くの因子の相互作用によつて決定されるものである。

IV. 結 論

Ni基二元固溶合金において固溶体硬化、再結晶軟化温度及び耐酸化性に及ぼす各種添加元素の影響をしらべて次の結論を得た。

(1) 合金元素の添加量をwt%でとつて、固溶体の硬度に及ぼす合金元素を硬化作用大なるものより示すと、Ti, Si, Mo, Al, Mn, Cr, W, Fe, CuおよびCoの順序になる。

(2) この硬化作用は添加元素がNiの結晶格子に歪を与えるため生ずるもので、添加元素の硬化作用はNiと添加元素との原子半径の差が大きいほど強い。

(3) 加工硬化する率は加工前の硬度の小さいほど大きい。すなわち、一般には添加元素量が増すほど加工硬化少く、Niと添加元素との原子半径の差が大きい合金ほど加工硬化は少い傾向がある。

(4) 再結晶軟化温度は一般に添加元素量が増すと上昇しMoは10%以上で、Wは15%以上で、Crは18%以上の添加でいずれも800°以上にもなる。Ti, Alも少量で顕

しく軟化温度を上げるが、Cu は一時低下させる。

(5) 1000° の静止空気中での酸化において、Cu, Si の添加はさして影響を与えないが、一般に添加元素は耐酸化性に悪影響を及ぼし、とくに Fe, Mo の添加は悪い。ただし Cr 10 % 以上の添加では極めて良好な耐酸化性を示すよう

になる。

この研究は昭和 30 年度文部省耐熱材料研究班の研究の一部として行つたもので、費用の援助を仰いだ文部省に感謝すると共に、常に指導と鞭撻とをいただいた名大の武田修三教授に厚くお礼を申し上げます。