

- 14) A. KOHN, J. PLATEAU & G. POMPEY: Compt Rend, 242 (1956), 2, 256  
 15) 今井, 斎藤: 日本金属学会, 第45回講演大会講演  
 16) C. DE BEAULIEU & A. KOHN: Compt. Rend, 245 (1957), 1244  
 17) R. G. WARD: J. Iron & Steel Inst (U.K.) 188 (1958), 337  
 18) W. JOHNSON & M. ANDREWS: Iron & Steel, 31 (1958), 437

## M252 の機械的性質におよぼす Ti, Al, C, Mo の影響\*

(Ni 基耐熱合金に関する研究—VII)

長谷川太郎\*\*・落合 治\*\*\*

### Effect of Ti, Al, C and Mo on Mechanical Properties of M252.

(Studies on nickel-base heat-resisting alloys—VII)

Taro Hasegawa and Osamu Ochiai

#### Synopsis:

Effects of Ti, Al, C and Mo contents on stress-rupture properties of alloy M252 were investigated.

There seemed to be a peak stress-rupture life at 1.2% Al when Ti was 3.1%, and stress-rupture life was decreased in the case of specimens containing over 1.2% Al. Ti+Al atm. %=6.5 gave the peak of stress-rupture and creep ductility.

Effect of Ti and Al on stress-rupture characteristics was clear in the case of heat treatment B (1065°C×8h W.Q., 800°C×2.5h A.C. and 700°C×18h A.C.) but it was not clear in the case of heat treatment G (1065°C×8h. A.C., 760°C×15h. A.C.).

Carbon did not affect the short-time stress-rupture test, but it did so in the long time stress rupture test, and stress rupture life was decreased by the increase of carbon. Hardness after heat treatment was increased by carbon and nitrogen, but it seemed that overaging at high temperature was promoted by them and the decrease of long time stress rupture life was affected by overaging.

Ultimate strength of short-time tensile test between room temperature and 750°C, and stress-rupture strength less than 500 hours of the alloy containing 11% Mo was higher than those of the alloy containing 10% Mo. But strength was not increased by increasing Mo content up to 15%, although these values were higher than the alloy containing 10% Mo. The effect of Mo on increasing strength of alloy was not clear in the case of testing temperature of 816 and 850°C.

There was no embrittling effect by increasing Mo content in these test. But the net work which precipitates at grain boundaries was increased by heating 11% Mo alloy for 1000 hours at 850°C, and it lowered Charpy's impact value.

The resistance to oxidation in the air below 900°C was good enough, and it was not affected by increasing the Mo content.

#### I. 緒 言

耐熱合金 M252 は Ni-Cr-Co 系合金に Ti, Al を添加した点では nimonic 合金と類似しているが, C 含有量がやや高く Mo を多量に含んでいる点が特徴といえよう. 本報では nimonic 80A について第Ⅶ報でのごとく Ti, Al 含有量, さらに C 量の機械的性質におよぼす影響についてのべ, また標準成分より以上の Mo を含有した場合の効果についてのべたい.

#### II. 供 試 材

Ti, Al 含有量の影響をしらべる試料としては熔解条件を一定にするため真空熔解した M252 素材を原料として 50% 配合し, 3kg 高周波熔解炉にて Ti 3.58~2.55

\* 昭和33年10月および昭和34年4月本会講演大会にて発表

\*\* 住友金属工業株式会社車輛鑄鍛事業部, 工博

\*\*\* 住友金属工業株式会社車輛鑄鍛事業部

Table 1. Chemical composition of specimens tested.

| No. Charge | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cr    | Ni    | Co    | Mo    | Ti   | Al   | Ti+Al atm. % | N $\times 10^{-3}$ |
|------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------------|--------------------|
| N19        | 0.06 | 0.28 | 0.57 | 0.012 | 0.002 | 19.95 | 53.57 | 10.28 | 10.02 | 2.73 | 1.09 | 5.64         | 15                 |
| N20        | 0.07 | 0.27 | 0.63 | 0.010 | 0.002 | 19.86 | 53.92 | 9.91  | 9.86  | 2.90 | 1.00 | 5.77         | 14                 |
| N24        | 0.16 | 0.31 | 0.50 | 0.011 | 0.011 | 19.18 | 56.20 | 10.20 | 9.85  | 2.55 | 1.73 | 5.87         | 20                 |
| N25        | 0.17 | 0.29 | 0.56 | 0.019 | 0.010 | 19.14 | 55.63 | 10.29 | 10.10 | 2.84 | 1.07 | 5.85         | 18                 |
| N26        | 0.15 | 0.33 | 0.54 | 0.012 | 0.011 | 18.99 | 55.50 | 10.28 | 9.83  | 3.38 | 1.08 | 6.52         | 23                 |
| N27        | 0.16 | 0.25 | 0.55 | 0.015 | 0.010 | 19.32 | 55.48 | 10.64 | 9.13  | 3.10 | 0.94 | 5.89         | 21                 |
| N28        | 0.15 | 0.36 | 0.47 | 0.013 | 0.008 | 19.01 | 55.93 | 10.16 | 9.97  | 3.15 | 0.69 | 5.42         | 25                 |
| N29        | 0.15 | 0.33 | 0.54 | 0.015 | 0.012 | 19.27 | 56.05 | 10.37 | 9.20  | 3.15 | 0.86 | 5.77         | 22                 |
| N30        | 0.15 | 0.31 | 0.51 | 0.015 | 0.010 | 18.90 | 55.71 | 10.27 | 9.73  | 3.15 | 1.18 | 6.46         | 25                 |
| N31        | 0.15 | 0.28 | 0.54 | 0.017 | 0.014 | 18.95 | 55.51 | 9.99  | 9.67  | 3.25 | 1.58 | 7.42         | 14                 |
| N32        | 0.15 | 0.35 | 0.48 | 0.017 | 0.012 | 19.21 | 55.55 | 10.06 | 10.33 | 3.05 | 1.07 | 6.09         | 18                 |
| N39        | 0.16 | 0.30 | 0.48 | 0.016 | 0.012 | 19.04 | 56.62 | 10.94 | 9.50  | 2.71 | 1.16 | 5.81         | 37                 |
| N40        | 0.16 | 0.32 | 0.52 | 0.018 | 0.010 | 19.21 | 55.42 | 10.79 | 9.80  | 3.07 | 1.19 | 6.28         | 32                 |
| N41        | 0.15 | 0.31 | 0.39 | 0.017 | 0.010 | 19.21 | 55.31 | 10.79 | 10.00 | 3.58 | 1.26 | 7.07         | 22                 |
| N21        | 0.11 | 0.42 | 0.35 | 0.008 | 0.005 | 19.27 | 55.76 | 10.81 | 9.37  | 2.98 | 0.81 | —            | —                  |
| N35        | 0.16 | 0.27 | 0.28 | 0.012 | 0.007 | 19.05 | 55.95 | 10.25 | 9.90  | 2.94 | 1.23 | —            | —                  |
| N48        | 0.18 | 0.09 | 0.08 | 0.003 | 0.008 | 19.01 | 52.74 | 12.04 | 11.50 | 3.02 | 1.32 | —            | —                  |
| N49        | 0.15 | 0.13 | 0.10 | 0.003 | 0.010 | 19.09 | 54.42 | 12.01 | 10.80 | 3.01 | 1.32 | —            | —                  |
| N50        | 0.15 | 0.09 | 0.08 | 0.004 | 0.014 | 19.01 | 53.87 | 11.53 | 11.27 | 3.07 | 1.32 | —            | —                  |
| N51        | 0.16 | 0.09 | 0.10 | 0.004 | 0.008 | 19.18 | 54.01 | 11.75 | 10.90 | 3.08 | 1.31 | —            | —                  |
| N52        | 0.13 | 0.08 | 0.13 | 0.014 | 0.012 | 19.66 | 50.63 | 10.54 | 14.80 | 3.05 | 1.22 | —            | —                  |

Table 2. Heat treatment of material tested.

| Symbol | Heat treatment                            |
|--------|-------------------------------------------|
| G      | 1065°C×8h-AC, 760°C×15h-AC                |
| B      | 1065°C×8h-WQ, 800°C×2.5h-AC, 700°C×18h-AC |

%, Al 1.73~0.69% の間でそれぞれの含有量をかえた試料 12 熔解を製作した。また炭素量の影響をしらべるため C<0.1% の試料を同じく 3kg 熔解にて 2 熔解製作した。

つぎに Mo の影響を調べるため Mo 9~15% の試料を真空熔解により 40kg 熔製した。この場合他の元素の影響をさけるため特に Ti, Al 含有量を一定にする注意を払った。

Table 1 に各試料の成分を示す。試料はいずれも 15 mm  $\phi$  に鍛伸したが、Mo 含有量の高い時多少鍛造に困難があつたが、いずれも鍛造は可能であつた。

供試材は Table 2 に示す熱処理を施した後機械試験に供した。

### III. Ti, Al の影響

クリープ破断試験条件としては 750°C, 29.9 kg/mm<sup>2</sup> をえらび、クリープ破断時間および破断時の伸び、絞りと比較した。以下に試験結果についてのべる。

(1) Fig. 1 は Ti 3.05~3.58% の場合の Al 量のクリープ破断時間におよぼす影響を示す。図によれば、ばらつきはあるが 1.2% Al までは Al 量の増加とと

もにクリープ破断時間は増加し、これ以上では減少する傾向がみとめられる。G 処理では固溶化処理後空冷するので、nimonic 80A の場合と同様に Al 量が多くなると固溶化処理後の冷却中の析出硬化がはなはだしくなり、時効後の Al の影響が滅殺される。したがって

Al の高温機械的性質におよぼす影響は不明瞭となる。

(2) Fig. 2 は Ti+Al atm. % とクリープ破断時間の関係を示したもので、熱処理 G の場合は前述の理由で Ti+Al atm. % の効果が不明瞭となるので熱処理 B の場合のみを掲げた。図によれば Ti+Al atm. % 6.5% までは Ti+Al atm. % の増加にともなつてクリープ破断時間は増加し、これ以上になると破断時間は減少する。

(3) クリープ破断後の絞りは Ti+Al atm. % の増加によりわずかに減少することが Fig. 2 よりわかる。

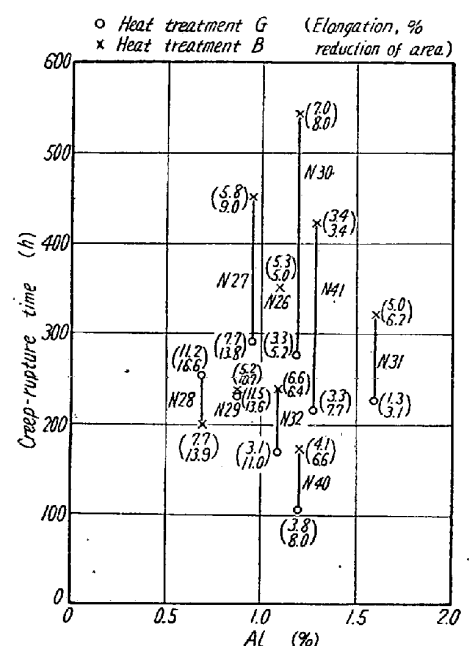


Fig. 1. Effect of Al content on creep-rupture life at 750°C and 29.9 kg/mm<sup>2</sup>.

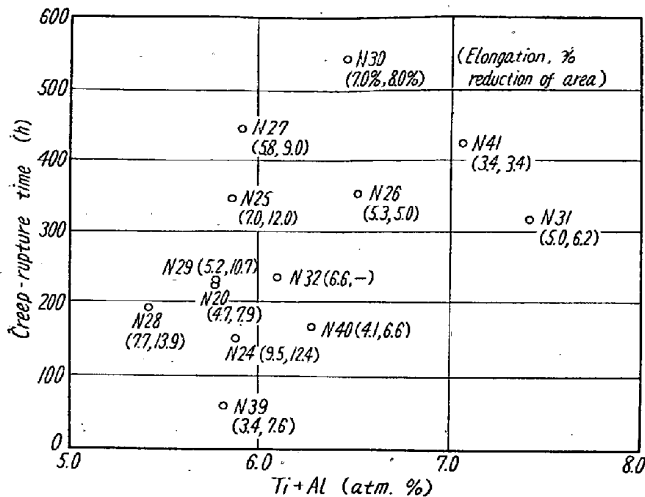


Fig. 2. Effect of Ti+Al content on creep-rupture life at 750°C and 29.9 kg/mm<sup>2</sup>, (Heat treatment B)

また熱処理Gでは Ti+Al atm. % 6.5% 以上では伸び絞りともに低下することが認められた。

(4) Fig. 2 によれば同一 Ti+Al atm. % でもクリープ破断時間のいちじるしく短い N39, N40 は Table 1 の成分表より他より窒素含有量が高いことがわかる。すなわち M252 でも nimonic 80A と同様に窒素がクリープ破断時間に影響していることが考えられる。

#### IV. C の 影 響

Fig. 3 は炭素量の低い N19 および N20 と対応する Ti+Al atm. % をもつ N24~39 のクリープ破断試験結果を比較して示す。750°C, 29.9 kg/mm<sup>2</sup> の試験条件では正常の炭素量の試料のクリープ破断時間にばらつきがあり、低炭素の試料のクリープ破断時間はその中間の値となつている。

しかるに 750°C, 26.8 kg/mm<sup>2</sup> の条件では明らかに炭素量の低い試料のクリープ破断時間は長い。すなわち比較的短時間では炭素量の影響は明らかでないが、長時間では炭素量が低い方がクリープ抵抗は高くなると考えられる。またクリープ靱性では低炭素の方がわずかに絞りが低い程度で炭素量の影響は明らかでない。

炭素量の低い N19, 20 の熱処理後の硬度は Fig. 3 に示すごとく正常炭素量の場合より低いだが、750°C, 26.8 kg/mm<sup>2</sup> のクリープ破断試験中の軟化は認められない。また 750°C, 29.9 kg/mm<sup>2</sup> の条件では窒素量の高い N39 を除き、正常炭素量の場合も試験中に硬化しているが、より長時間の試験では C 量が高い時は軟化している。

すなわち炭素および窒素は比較的短時間の時効で硬度

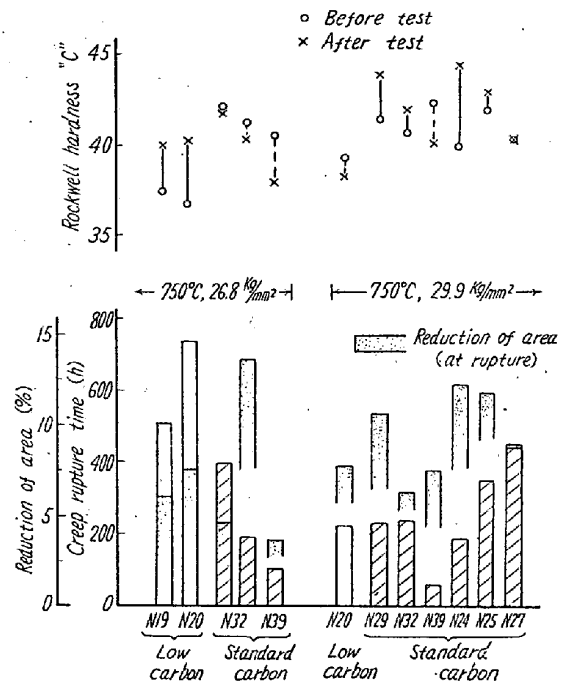


Fig. 3. Effect of carbon content on hardness and creep rupture life at 750°C. (Heat treatment B)

を高くするが、高温試験中に容易に軟化してクリープ抵抗を減ずるものと考えられる。

また顕微鏡組織の観察によれば低炭素の場合は熱処理後の結晶粒度がいちじるしく大で、また析出量が少ないことが明らかである。

#### V. Mo の 影 響

##### (1) 短時間引張試験結果

Fig. 4 に常温および 750, 816°C における引張試験結果と常温硬度を示す。

Mo 量 11% までは熱処理状態での硬度は Mo 量が

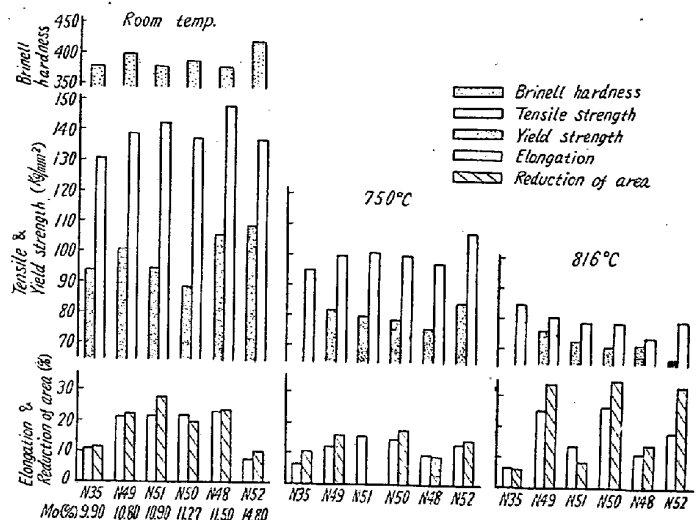


Fig. 4. Short-time tensile properties of M252 (Heat treatment B)

多くなると高くなるものもあるが、いちじるしい影響をうけない。しかるに Mo 15% の N52 では BHN 420 を示し明らかに Mo により硬度は高くなっている。

抗張力、耐力は常温では Mo 11% 以下では高くなるが、Mo 15% では正常成分の Mo 量の場合よりわずかに高いが、Mo 11% の場合より低下している。750°C では Mo 10, 11, 15% と高くなれば抗張力、耐力は高くなっている。816°C では Mo 含有量の増加によりむしろ強度は低下している。

つぎに、伸び、絞りを見ると常温では Mo 11% で高くなり、Mo 15% ではいちじるしく低くなる。750°C では Mo 11% ではやや高くなり、Mo 15% で若干下るが、標準成分のものよりなお高い値を示す。816°C でも同様に Mo の増加によりむしろ伸び、絞りは向上している。

以上の結果より短時間引張試験結果では Mo 15% まですることは 750°C 以下の強度の向上に有効で、伸び、絞りも高くなるが、816°C では Mo による強度の向上は望めないことがわかる。また Mo 15% とすれば常温硬度をいちじるしく高くし機械加工性を害した靱性も低下する。

## (2) クリープ破断試験結果

Fig. 5 は 750, 816, 850°C における 100, 500 h のクリープ破断応力および破断時の伸びを示したもので、Mo 量のそれぞれの値におよぼす影響を比較した。

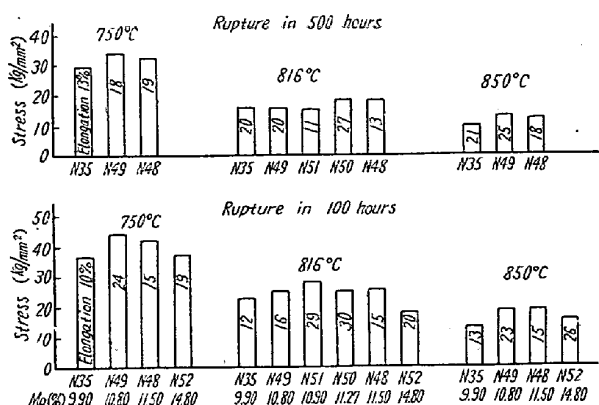


Fig. 5. Stress-rupture strength of M252.

750°C では Mo 11% とすればクリープ破断応力は高くなり、15% ではやや下るが Mo 9% の場合よりなお高い。また破断時の伸びも Mo の増加とともに高くなり、Mo 15% では 11% のときより低下するが、Mo 9% の場合よりなお高い。

816°C でも Mo 11% で最高の強度となり Mo 15% では低下している。破断時伸びは 816°C では Mo 11% のとき低いものととらざるものがあり、Mo の増加によ

りはなはだしく靱性が低下するとはいえない。

850°C でも Mo 11% で最高の強度となることは同様に、伸びは N48 のみ多少低目となつている。

以上のクリープ破断試験より Mo 量を 11% とすれば標準成分の場合よりクリープ破断強度は高くなり、さらに Mo 15% としても強度は向上しないこと、および Mo 11% としてもクリープ靱性はほとんど低下せず、むしろ向上することさえあることが知られた。またクリープ破断強度におよぼす Mo の効果は高温または長時間より低温または短時間の方が明らかであつた。

## (3) 長時間加熱による安定性

Fig. 6 は標準成分の N21 と Mo 11% の N51 の試料を固溶処理 (1065°C×8h W. Q.) 後 750, 800, 850, 900°C にて 1000 h まで時効したときの時効硬度を比較したものである。

いずれの試料も 750°C にて 10 h の時効にて急速に硬化し、その後は徐々に硬化しているが、Mo の多い N51 の方が硬化は明らかである。850°C にて 10 h 以後は軟化しているが、依然 Mo の高い N51 の硬度は N21 より高い。すなわち Mo 量が高くなれば時効硬度は明らかに高くなり、また時効温度が高いほど Mo の効果は明らかにあらわれている。

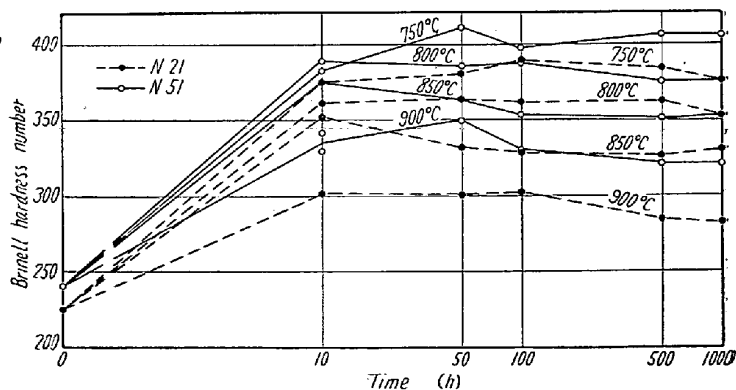


Fig. 6. Hardness of M252 after prolonged heating.

Fig. 7 は前述同様の固溶処理後両試料を 750°C および 850°C でそれぞれ 10 および 1000 h 加熱後常温シャルピー衝撃試験をおこなつて、高温加熱後の脆化性を比較したものである。長時間加熱による衝撃値の低下は 750°C より 850°C にていちじるしいが、850°C では Mo の高い N51

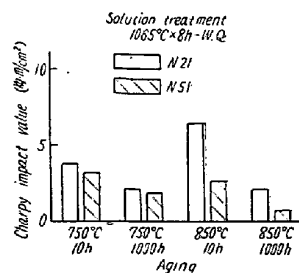


Fig. 7. Charpy's impact strength after prolonged heating.

850°C にていちじるしいが、850°C では Mo の高い N51

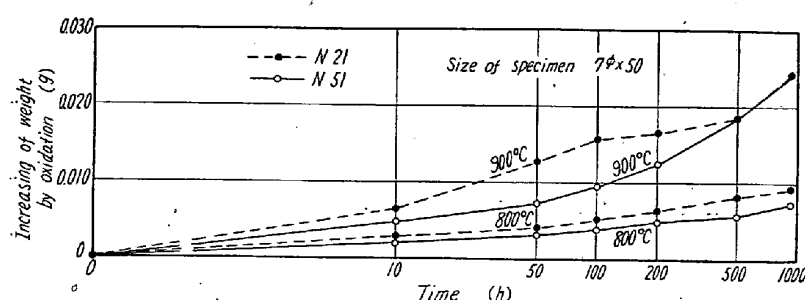


Fig. 8. Oxidation in air after prolonged heating.

より標準成分の N21の方が低下ははなはだしい。850°Cでは Moが高くなると標準成分の場合より衝撃値は低いが、750°Cでは両者の差はほとんどない。

Fig. 8は N21, N51を 800, 900°Cで 1000h, 空气中で加熱した場合の酸化増量により Moの耐酸化性におよぼす影響を比較したものである。いずれの温度でも酸化量は僅少で Moの影響もほとんど見られない。すなわち Moを 11%としても耐酸化性は標準成分のものと大差ないと考えられる。

顕微鏡組織を観察すると Moの増加により白色粒状の大型析出物が次第に増加し、またこの析出物は Moの増加にともなつて粒界に網状に析出する。Mo 14.8%となれば常温強度は比較的高いが、高温となれば低下しまた衝撃値も低下するのは網状析出物にもとづくものであろう。

## VI. 結 言

以上 M252について Ti, Al, C, Moなどの諸元素の影響についてしらべたところを要約するとつぎの結論がえられた。

(1) 本合金では Ti 3.1% のとき Al 1.2% で最高のクリープ破断強度がえられ、これ以上の Al 量では強度は低下する。

また Ti+Al atm. % では 6.5% が上記同様の最高強度がえられ、クリープ靱性もこれ以上の Ti+Al atm. %では低下する。このような効果は熱処理Bでもつともよくあらわれ、熱処理Gでは明らかでない。

(2) Cの効果は比較的短時間のクリープ破断試験では明らかでないが、長時間では低炭素の方がクリープ破断強度が高くなる。しかし低炭素の場合熱処理後の結晶粒が粗大となる。

(3) 炭素、窒素含有量が多いと熱処理硬度は高くなるが、高温で過時効を生じ軟化し易い。したがってクリープ破断強度は低下するものと考えられる。

(4) Mo 11% まで高くすれば Mo 10% の場合に比べ常温および 750°Cの短時間引張強度、500h以下のクリープ破断強度を高くできる。Mo 15% となると Mo 10%の場合よりなお高いが、Mo 11% の場合より強度は劣る。しかし Mo 増加による強度の上昇は 816°C, 850°Cでは少なくなる。

(5) Mo 増加による短時間引張および高温クリープ破断試験による靱性の低下は認められない。

(6) 本合金は高温長時間加熱により衝撃値は低下する。750°Cでの長時間加熱による衝撃値低下についての Moの影響は Mo 11% 以下ではみられない。しかし 850°Cでの長時間加熱では粒界に網状析出物が多くなるため Moがふえると衝撃値は低下する。

(7) 本合金の 900°C 以下で空气中の耐酸化性は良好で Mo 増加により耐酸化性は低下しない。

(昭和34年11月寄稿)