

iii) 溶体化処理温度の高い程耐硫酸性が悪いことから耐硫酸性は δ フェライトによつて悪影響を受ける。M系試料における σ 相はMo量の高いこと、硫酸中での電位が高いことからそれ自体は耐硫酸性に悪影響を与えない。

iv) δ フェライトは硫酸中での電位は地より卑であるが、硝酸中では貴の電位を示す。(昭和37年2月寄稿)

文 献

- 1) 乙黒, 中川: 鉄と鋼, 48 (1962) 6, p. 776
- 2) R. FRANKS: "Corrosion Data Survey", Shell Development Co., 1954.
- 3) M. STERN: Corrosion 13 (1952), 775 t / 781 t
- 4) T. P. HOER & K. W. J. BOWEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 45 (1953), p. 443~475.
- 5) H. T. SHIRLEY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 174 (1953), p. 242~249.

耐熱鋼 A286 の時効組織と高温破壊について*

長谷川太郎**・寺崎富久長***

On the Aged Structure of Heat-Resisting Alloy A286 and Its Fracture Process at Elevated Temperature.

Taro HASEGAWA and Fukunaga TERASAKI

Synopsis:

Relations of aged structures to the fracture process in the heat-resisting alloy A286 were studied by means of microscopic observation on the ruptured specimens at 650°C. The effect of melting procedures and natures of rupture tests on the fracture process also was investigated. The results obtained in the present experiment were summarized as follows:

Contributions of the surface between G phase and grain boundary to crack nucleation were significant. Although the contributions were also recognized with η phase, the contributions from η phase were less important than those from G phase. Intergranular precipitates such as TiC and Laves phase had no essential effect on the propagation of crack so long as these precipitates had no continuous arrangement.

Difference between creep rupture and tensile rupture was notable, that is, nucleation and propagation of crack was less structure-sensitive in the case of tensile rupture, while crack was much correlated with G phase, η phase, grain boundary and so on in the case of creep rupture.

Effect of melting procedure on the fracture process was remarkable, that is, the resistance to crack nucleation and propagation was more increased with the vacuum-melted alloy than with the air melted one. It was supposed that the phenomena as abovementioned might be due to an existence of boron atoms which had come into the solution from the crucible during the melting process.

I. 緒 言

耐熱鋼 A286 は強析出硬化型合金であり、金属組織と機械的性質の間には密接な関係があると思われる。この意味から本合金の高温強度を金属組織の面から調査することを試み、相の同定、析出相の生成と成長の概要および溶解法の時効特性におよぼす影響についてはすでに報告したり。その結果真空溶解材は大気中溶解材に比して時効現象が遅延することがわかった。特に粒界析出相で

ある G 相、 η 相などについてはこの傾向がいちじるしく、また析出初期段階ほどこの差異は明らかである。しかるに機械的性質については高温強度や延性において真空溶解材は非常に優れた性質を示すことはすでに報告した通りである²⁾。

* 昭和36年4月本会講演大会にて発表

** 住友金属工業株式会社技術部, 工博

*** 住友金属工業株式会社中央技術研究所

このような機械的性質の時効組織との関連を見出すために高温破壊について金属組織と微細亀裂の関係を観察してきたが、この種の微細亀裂の観察については2, 3の文献がある。DECKERら³⁾は Ni-Cr-Co 基合金について、クリープ試験中に生成する亀裂を観察し、結晶粒界に生成した炭化物と γ' 相の消滅した地との界面より亀裂が発生することを報告し、この粒界性質が高温強度に重要であると報告している。また WEAVER⁴⁾によると Nimonic 80A の場合粒界に析出する相が多い程亀裂発生に対して強い抵抗を示すと述べ脆性破壊に用いられた STROH⁵⁾の理論を適用して説明している。彼の結果は DECKER の結果とはむしろ逆であるがこの点不明な点も多い。

A286 型合金についてはこのような試みはないが、定性的な対応から METACARFE⁶⁾ は lamellae 型析出相の生成はクリープ破断強度一特に切欠付クリープ破断強度に有害であると述べている。また HEYDT⁷⁾はこの lamellae 型析出相が光学顕微鏡で見られるごとき大きさの場合には切欠感受性を示さないが、電子顕微鏡でのみ観られるがごとき析出初期段階の場合には切欠クリープ破断強度を低下させると報告している。

本報告では A286 の時効析出相が高温破壊にどのような寄与を行なっているかを調べるため、高温引張破壊、クリープ破壊を行なわしめた後の組織を観察することによつて、微細亀裂と析出相の関係を調査した。また溶解法や高温破壊試験法の差異がこれらの関係にどのような

影響を与えるかについてもあわせて調査したのでこれらの結果について報告する。

II. 供試材と実験方法

供試材は大気中で塩基性高周波炉溶解した E9 およびマグネシア坩堝で真空溶解した材料 E11 の2種で、化学成分は Table 1 に示す通りである。熱処理として固溶化処理 980°C × 1h 油冷の処理を行なった後、次の2種の時効処理を行なった。すなわち析出相と亀裂の関係の観察を便ならしめるため 800°C × 200h 空冷の過時効処理および実用熱処理として規格通りの718°C × 16h 空冷の処理を行なった。

実験方法は高温引張試験およびクリープ破断試験を行なったのち、破断面を長手方向に切断して、その面上で破断面近傍の組織を光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察した。

650°Cにおける高温機械的性質を Table 2 に示す。試料は機械的研磨の後、92% HCl-5% H₂SO₄-3% HNO₃ 溶液で腐食した。

III. 過時効処理材による実験結果

過時効熱処理材では析出相が大きく生長しており、これらの試料では主として析出相と微細亀裂の観察に供した。

観察結果を要約すると次のようになる。

(1) 破断部縦断面の光学顕微鏡による観察

Table 1. Chemical compositions of materials used (%).

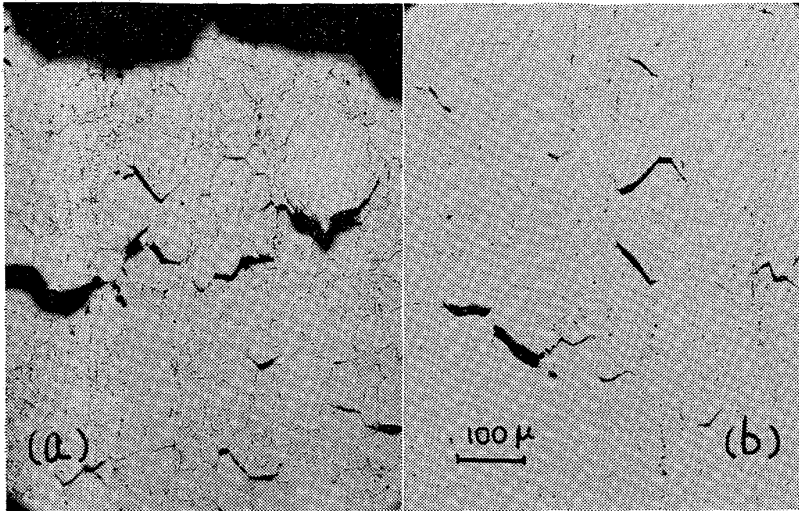
Charge No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
E 9	0.04	0.78	1.39	0.003	0.012	25.95	15.49	1.30
E 11	0.06	1.00	1.36	0.004	0.010	26.86	15.83	1.33
Charge No.	V	Ti	Al	B	N	O	H	Fe
E 9	0.32	1.92	0.28	3 × 10 ⁻⁴	28 × 10 ⁻³	—	—	Bal.
E 11	0.35	2.30	0.23	16 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻³	8 × 10 ⁻⁴	8 × 10 ⁻⁵	Bal.

Table 2. Mechanical properties at 650°C.

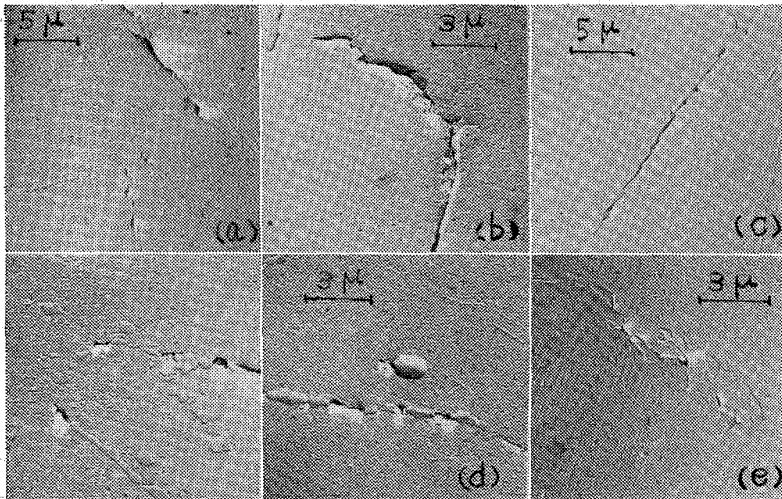
Charge No.	Tensile test			Creep rupture test of smoothed bar specimens			Creep rupture test of notched bar specimens	
	T. S. kg/mm ²	Elong. %	R. A. %	Stress kg/mm ²	Life h	Elong. %	Stress kg/mm ²	Life h
E 9(N)	82.5	7.1	10.8	43.9	38.8	12.5	43.9	29.9
E 11(N)	84.0	41.3	59.3	43.9	194.6	36.1	43.9	2846.1
E 9(O)	60.4	26.3	22.3	30.0	301.1	15.8	—	—
E 11(O)	59.0	69.0	60.4	39.0	75.4	50.9	—	—

(N) 980°C × 1h O.Q. 718°C × 16h A.C.

(O) 980°C × 1h O.Q. 800°C × 200h A.C.



(a) Neighbourhood of ruptured surface.
 (b) 2.5mm depth under ruptured surface of the same specimen.
Photo. 1. Cross section of the tensile ruptured alloy E9 at 650°C showing the grain boundary cracks.



(a), (b), (c) Tensile-ruptured alloy E9 at 650°C.
 (d) Tensile-ruptured alloy E11 at 650°C.
 (e) Creep-ruptured alloy E11 at 650°C.

Photo. 2. Electron microstructures of fractured specimens showing the nucleations and propagations of microcracks. Specimens were heat-treated for 200 h at 800°C after solutioning for 1 h at 980°C.

650°C 短時間引張およびクリープ破断試験では、いずれも粒界破断であつた。ただ E11 では結晶粒の変形がいちじるしく粒内破断に近いが、かなりの粒界亀裂が存在している。

光学顕微鏡による破断組織の一例を Photo. 1 に示す。Photo. 1 では粒界に多くの亀裂が認められるが、このような亀裂は破断面近傍のみでなく、かなり深い位置にも数多く認められる。このような事実から、破断は一つの亀裂が発達して破断にいたるのではなくに多数の微細亀裂の生長と結合によつて破断が生ずるものと考えられる。したがつて結晶粒の変形を含めて、このような

微細亀裂の生成と成長が本合金の高温強度に重要な働きを示すものと考えられる。このような亀裂の生成と成長に析出相がどのような寄与をしているかを調べるためには電子顕微鏡によつて調べる必要がある。電子顕微鏡観察の一例を Photo. 2 に示す。結果を要約すると以下ようになる。

(2) 微細亀裂と η 相 (Ni₃Ti)

METACARFE⁶⁾によれば lamellae 相はクリープ破断性質に有害であると報告しているが、この相は η 相である⁷⁾。電子顕微鏡によればいくつかの η 相から亀裂が生成し、また η 相にそつて伝播していることが観察される。Photo. 2 (a) は η 相末端から亀裂が発生した状態を示しているが、この場合のごとく大部分の η 相に関連した亀裂は縞状 η 相末端に生成し結合して生長している。Photo. 2 (b) は η 相にそつて亀裂の生長を示している。このような観察から η 相は亀裂の生成と成長に寄与しているものと推定され、また η 相の長手方向よりも η 相の直角方向末端がより高い亀裂感受性をもっていると思われる。また Photo. 2 (e) からわかるように η 相はかなりの変形を示している場合が多く観察されている。

(3) 微細亀裂と G 相 (Ni₁₃Si₆Ti₈)

以上述べたように η 相に関連した亀裂も存在するが大部分の亀裂は G 相と粒界に關係して生じている。Photo. 2 (c) は粒界に析出する G 相より亀裂が生成している様子を示している。Photo. 2 (d) は連続した G 相と粒界にそつて亀裂が伝播している一例である。このような連続した G 相と粒界にそつて亀裂がほとんどの試料について観察され、たとえば Photo. 2 (e) に示すように同じ視野にある G 相と η 相とでも亀裂は G 相に關係している場合が多い。

(4) 微細亀裂とその他の相

以上述べた η 相、G 相の他に TiC、Laves 相、γ' 相、非金属介在物など各種のものが存在するがこれらは連続して析出せず粒内にも分散して存在する。また γ' 相 (Ni₃(Ti, Al)) については微細析出のためこのような観察では不明である。本実験の結果では粒内を亀裂が伝播している例はほとんど観察されず粒界に比し粒内強度は

より強いことを示している。たとえば Photo. 2 (d) にみられるように粒界より少しはずれた相から亀裂の生成はみられるが大きく伝播しない。したがって粒内析出相から亀裂が生成されることはあつても、それが大きく生長するまでにはいたらず粒界亀裂の生長もしくは塑性変形により応力は緩和されるものと考えられる。このことは粒内の G 相についても同様で、この種粒内生成物相互の距離が大きいことと相まつて亀裂伝播には重要な寄与を示さないものと推定される。

(5) 過時効熱処理材の破断組織観察結果の総括

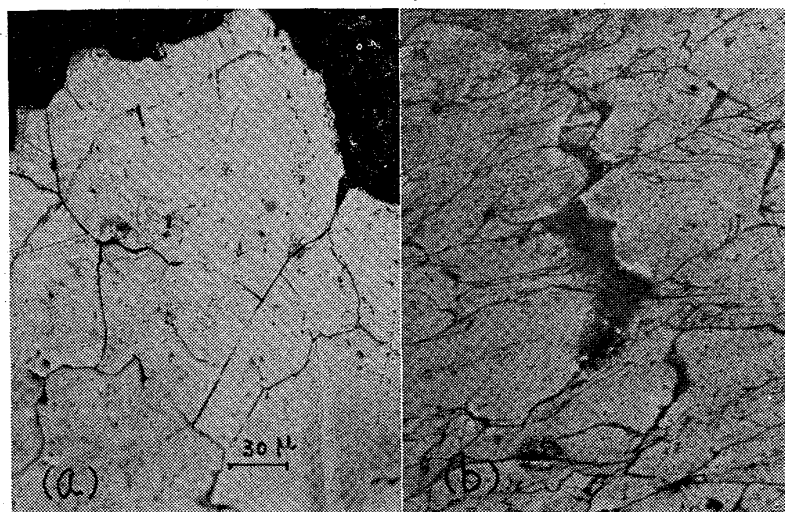
以上の結果を総括すると、微細亀裂は主として G 相の端から粒界へと生長し多数の亀裂が結合することによつて大きな割れに生長する。η 相も亀裂の生成源となり得るが、G 相に比しこの相は延性も大きく、亀裂は伝播し難いが地に比して伝播は容易と考えられる。その他の析出相も微細亀裂の生成源となり得るが地の亀裂伝播抵抗が高いため連続した形態で析出しない限り重要ではないと考えられる。

過時効熱処理材では溶解法の差異や破断方法の差異については顕著な影響がみられなかったが、実用熱処理材でこれらの影響について述べる。

IV. 実用熱処理材による観察結果

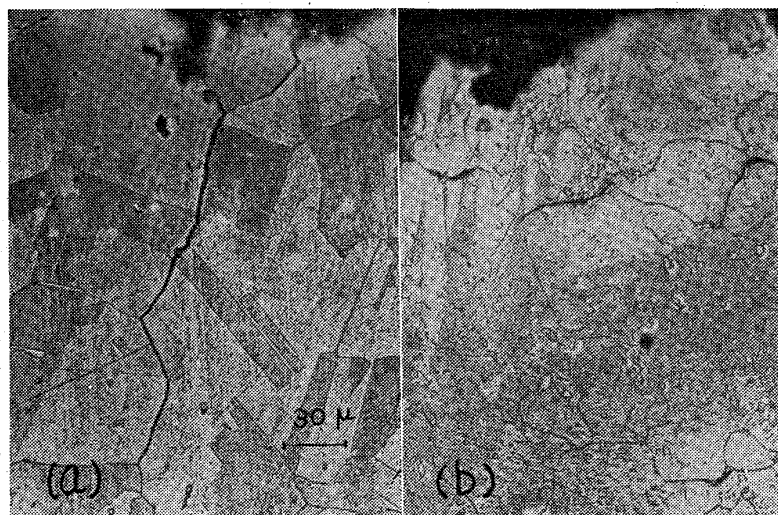
実用熱処理材では過時効処理材に比して時効組織の面で次のような差異がある。第一の特徴は G 相、η 相などは比較的析出の初期段階にあり、溶解過程の差異が顕著にあらわれる。たとえば実用熱処理材での η 相は大気中溶解材では析出しているが真空溶解材ではほとんど観察されない。また TiC 相は過時効処理材と大差がないが、Laves 相も認められず γ' 相は非常に小さく密に析出しているりので降伏点や抗張力も高い。その他、地と析出相との coherency や地の組成など種々の差異を生じているものと推定される。

実用熱処理材では析出相も小さく、これらと微細亀裂の関係を観察するには不十分であるが溶解法の影響や試験方法の差異が顕著に出てくるものと推定されるので、過時効処理材の観察結果を参照して、この点を中心に観察した結果を要約する。



(a) Air-melted alloy E9.
(b) Vacuum-melted alloy E11.

Photo. 3. Cross section of the creep-ruptured specimens in the form of a plain bar at 650°C.



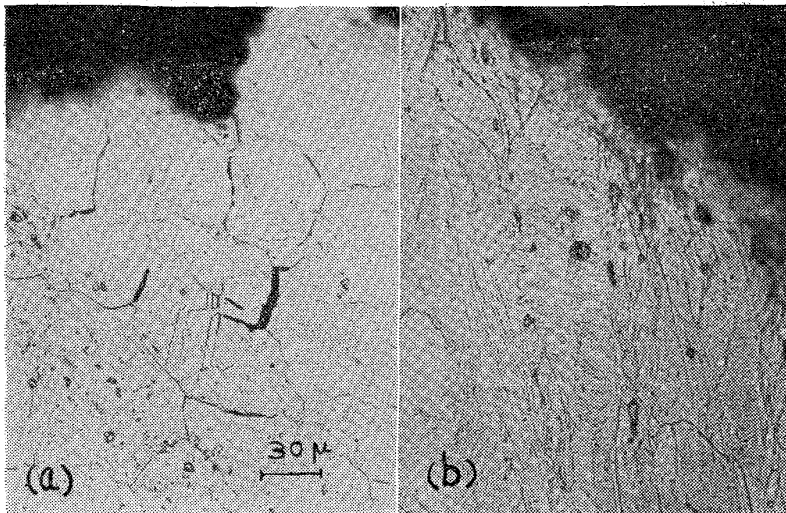
(a) Air-melted alloy E9.
(b) Vacuum-melted alloy E11.

Photo. 4. Cross section of the creep-ruptured specimens in the form of a notched bar at 650°C.

(1) 光学顕微鏡による破面の観察

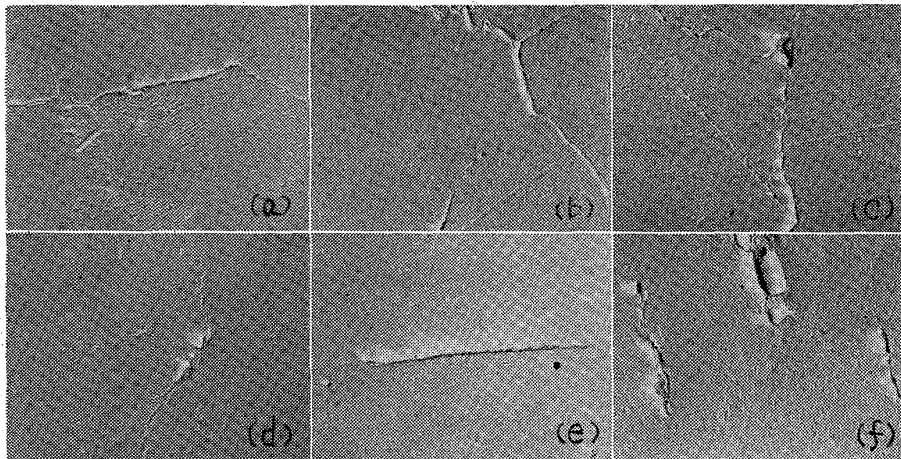
650°C 平滑クリーブ破断の破面を Photo. 3 にまた切欠クリーブ破断の断面を Photo. 4 に示す。これらの試料では破断はすべて粒界破断である。両者の破断では微細亀裂は全般に真空溶解材に多く、また塑性変型の度合いも大である。平滑材と切欠材の差異は、真空溶解材、大気中溶解材とも微細亀裂の数においても、また塑性変形の度合いにおいても切欠材の方が小となっている。これらの度合の一番少ない大気中溶解材の切欠材ではほとんど変形も生じておらず、また微細亀裂もほとんどなく、亀裂はかなり大きなものが観察される。

650°C 短時間引張の破断面を Photo. 5 に示す。この場合はクリーブ破断の場合と若干異なり、大気中溶解材では粒界破断であるが真空溶解材では粒内破断を示して



(a) Air-melted alloy E9
(b) Vacuum-melted alloy E11

Photo. 5. Cross section of the tensile-ruptured specimens at 650°C.



(a), (b) Creep-ruptured alloy E9 (plain bar) at 650°C
(c) Creep-ruptured alloy E11 (plain bar) at 650°C
(d) Creep-ruptured alloy E11 (notched bar) at 650°C
(e) Tensile-ruptured alloy E9 at 650°C
(f) Tensile-ruptured alloy E11 at 650°C

Photo. 6. Electron-microstructures of fractured specimens showing the microcracks. Specimens were heat-treated for 16 h at 718°C after solutioning 6 or 1 h at 980°C. $\times 3,000$

いる。また真空溶解材では結晶粒の変形もいちじるしくこの程度の観察では微細亀裂は判然としない。大気中溶解材では粒界や双晶境界で亀裂が生じている例も観られた。次に Photo. 6 に示すとき電子顕微鏡観察の結果を要約する。

(2) 電子顕微鏡による破面の観察

平滑クリープ破断面の写真を Photo. 6 (a)(c) に示す。この写真に見られるごとく析出相は小さいが、過時効組織の場合と同様に微細亀裂は粒界と G 相に關係して生じている。

大部分はこの形態であるが、大気中溶解材では Photo. 6 (b) にみられるように双晶境界にも亀裂の生成がみら

れる。また全般に微細亀裂は真空溶解材の方が多い傾向にあった。大気中溶解材では Photo. 6 (a) にみられるごとく lamellae 型の η 相が析出しているが本実験の範囲では η 相に關係した亀裂は認められなかつた。

切欠付クリープ破断試験後の破面観察によれば、大気中溶解材には本実験の場合微細亀裂はほとんど認められなかつた。しかしながら真空溶解材にはかなり存在し、その一例を Photo. 6 (d) に示す。この場合は破断までにかんがりの長時間を要したため G 相などの析出は、かなり生長しているが破断形態は過時効組織の場合と大差がなかつた。

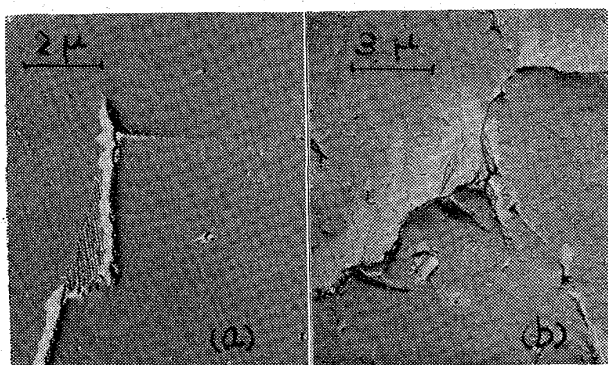
650°C 短時間引張試験の場合には過時効組織の場合と若干異なる。すなわち微細亀裂の数も比較的少なく、また全般に太くかつ短い亀裂が多い。また組織とは直接關係のない亀裂が粒界や粒内にも見られた。その一例を Photo. 6 (e) に示す。大気中溶解材の場合には (e) に示すとき粒界亀裂がかなり認められるが、真空溶解材の場合には、亀裂は大部分 (f) に示すときも過時効組織などで認められた亀裂と G 相粒界などの關係はほとんど認められない。

(3) 实用熱処理材破断組織観察結果の総括

クリープ破壊におよぼす析出相の役割は实用熱処理材の場合も過時効熱処理材の場合とほぼ同様の傾向を示した。すなわち亀裂は G

相および粒界に關係して生成し生長している。 η 相は实用熱処理の場合大気中溶解材に若干存在するのみで、また η 相に關係した亀裂も認められなかつたところから、 η 相は实用上高温強度に重要でないかと考えられる。微細亀裂の数は切欠クリープ破断よりも平滑クリープ破断の方が多い傾向にあり、また真空溶解材の方が大気中溶解材に比して多い傾向にある。また結晶粒の変形度も同様の傾向にある。

650°C 短時間引張破断では結晶粒の変形は最も大きい。亀裂の数も比較的少なく、また太く短い形態が多く、組織との関連性も少ない。この傾向は真空溶解材でより顕著にみられ、破断形態も粒内破断を示した。この



(a) After etching
(b) Before etching

Photo. 7. Electron microstructures of air-melted alloy tested by creep rupture test with a notched bar during half-life time at 650°C showing the microcracks.

ような結果から短時間引張のごとき変形速度が大きい場合には粒界やG相などの亀裂感受性は低下する傾向にあると考えられる。

V. 検 討

(1) 破断後の組織観察について

ここで観察に供した試料はいずれも破断後のものであるが、破断過程で同様な亀裂の生成と伝播が生ずるかどうかを調査する必要がある。この点に関しては現在検討中であるが、その一例を Photo. 7 に示す。Photo. 7 は大気中溶解材について切欠クリープ破断試験を行ない、その推定破断時間の約 50% の時間経過の後、試験片を切断して観察したものである。Photo. 7 によれば粒界とG相および η 相境界に亀裂が認められるが、亀裂の形態については破断後の組織と大差を示していない。このような亀裂発生の時期や組織との関係については今後さらに検討しなければならない。

(2) 溶解法の影響について

溶解法の影響は本実験の結果かなりの効果が認められた。すなわちクリープ破断試験では真空溶解材は大気中溶解材に比して微細亀裂の数も多くまた塑性変形の度合も大である。このことより真空溶解材では亀裂の発生伝播に対する抵抗が大なるものと考えられ亀裂が拡大して破壊にいたるまでに、他の部分での亀裂の発生や塑性変形が生じ得るものと思われる。短時間引張性質の場合には、大気中溶解材では粒界などに亀裂が見られるが、真空溶解材ではほとんど認められず亀裂も比較的太く短い。また破断も後者は粒内破断を示しており、亀裂発生伝播に対する抵抗が大なるとともに粒界などの欠陥部が強化されているように思われる。

この原因として、真空溶解材では大気中溶解材に比してG相や η 相などの亀裂感受性の高い相の析出が遅延することも重要な一因と考えられる。しかしながらこのような異なった溶解法の破壊過程の差異は単に金属組織のみでは満足な説明が出来ない。すなわち比較的組織感

受性を示さない短時間引張の場合にも粒界強度の差異や機械的性質の差異がみられ、また実用熱処理に比して溶解法の影響がいちじるしく組織に影響しない過時効熱処理材でも高温クリープ破断性質や靱性の差異は依然として残存するからである。これらの差異を生ずる原因として前報で述べたように溶解過程で坩堝より還元混入する固溶ボロンの影響も一因であろう。すなわち粒界などの局部応力を緩和し、析出の生成を遅延せしめると同時に粒界などの欠陥部の強化にも寄与していると考えられるからである。

VI. 総 括

(1) A286 合金の高温破壊後の組織の調査より微細亀裂発生に対する析出相の寄与を調査した。その結果G相と粒界が亀裂の生成と生長に最も多く寄与し、 η 相がこれに次いでいるが実用的には余り重要でない。また粒内析出相や非金属介在物なども亀裂の生成には寄与し得るが連続して析出しない限り高温破壊には重要でないと考えられる。

(2) 溶解法の影響は真空溶解することにより亀裂の生成と伝播に対する抵抗が増大するものと考えられ、このため高温強度や靱性が向上するものと思われる。この一因として溶解過程で還元混入する固溶ボロンが粒界などの欠陥部を緩和することにより、亀裂感受性の高い析出相の生成を阻止すると同時に、粒界などの欠陥部の強化に寄与する効果が考えられる。

(3) 高温破壊試験法の差異は、切欠クリープ破断では塑性変形量は最も少なく、平滑クリープ破断がこれに次いでおり短時間引張破断が最も大である。また切欠クリープ破断では平滑クリープ破断に比して亀裂の数も少なく、しかも破面近傍に局在している。両クリープ破断では微細亀裂は粒界やG相などに関係した場合がほとんどであるが短時間引張破断では組織感受性は低く、特に真空溶解材ではこの傾向は顕著であり破断も粒内破断を示している。

終りに本研究遂行に当り終始御助力を頂いた住友金属製鋼所落合治、桑一の両氏ならびに中央技術研究所数井良一氏に感謝の意を表す。(昭和37年1月寄稿)

文 献

- 1) 長谷川・寺崎: 材料試験, 10 (1961) No. 90, p. 70
- 2) 長谷川, 他: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1029
- 3) R. F. DECKER and J. W. FREEMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 277
- 4) C. W. WEAVER: Acta Met., 8 (1960), p. 343
- 5) A. N. STROH: Phil. Mag., 3 (1958), p. 597
- 6) J. K. METACARFE: Iron Age, (1958) July, p. 72
- 7) G. B. HEYDT: Trans. Quarterly. ASM (1961) June, p. 220