

© 1982 ISIJ

論 文

高温硫化腐食環境中の Ni 基耐熱合金のクリープ 破断特性におよぼす粒界性状の影響

吉葉 正行*・宮川 大海*²・藤代 大*³

Effect of the Nature of Grain Boundaries on the Creep Rupture Properties of a Nickel-base Superalloy in Hot Corrosive Environment

Masayuki YOSHIBA, Ohmi MIYAGAWA, and Dai FUJISHIRO

Synopsis :

The creep rupture tests of a nickel-base superalloy Inconel 751 were carried out at 800°C in static air for the specimens which were variously heat-treated and coated with synthetic ash mixture composed of 90% Na₂SO₄ plus 10% NaCl and the effect of the nature of grain boundaries on the creep rupture properties was investigated. In directly aged (DA) specimens which had zigzag boundaries with coarse titanium-rich carbides, a drop in the rupture strength due to hot corrosion was less pronounced than that in simply aged (SA) and triple heat treated (THT) specimens which had straight boundaries with chromium-rich carbides. The rupture ductility, however, lowered remarkably as a result of brittle fracture mode due to hot corrosion regardless of the nature of grain boundaries.

From the metallographic examination, it was clarified that the rupture life of Inconel 751 subjected to hot corrosion was chiefly determined by the behavior of aggressive intergranular penetration of sulfides, which depended strongly upon the grain boundary configuration and the boundary carbide constituents. It was also suggested that the zigzag boundaries and the existence of coarse titanium-rich boundary carbides would control the intergranular penetrations to obey a given kinetics by virtue of their beneficial effect on preventing both stress activation and chromium-depletion at grain boundaries, and therefore a decrease in the rupture life of DA specimen should be restrained appreciably as compared with SA and THT specimens.

1. 緒 言

Ni 基耐熱合金のクリープ破断強度は高温硫化腐食 (hot corrosion) によつて著しく低下することが最近の研究で明らかにされてきた^{1)~4)}。このうち著者らは前報⁴⁾において、Na₂SO₄-NaCl 溶融塩による高温腐食環境中では、Ni 基耐熱合金のクリープ破断はクリープ応力下で助長されたごく一部の優先的な粒界侵食によつて早期に引き起こされることを明らかにするとともに、腐食環境中でのクリープ破断特性に対しては粒界の性状、すなわち粒界炭化物の析出形態や粒界形状などが支配的役割を果たす可能性を示唆した。しかしながら、従来腐食環境中でのクリープ破断特性を組織学的因子と関連づけて調べた研究はほとんどない。

一方、粗大炭化物を析出したジグザグ状粒界はクリープ破断の発生ならびに成長を著しく抑制する効果をもつ

ため、大気中における耐熱鋼および耐熱合金のクリープ破断特性の改善に大きく寄与することが知られており^{5)~7)}、著者らのグループもこれについて報告している^{8)~11)}。このように、大気中では耐熱合金のクリープ破断特性に対して粒界性状が重要な因子であるが、実用上重要な高温腐食環境中での粒界性状の影響に関してはほとんど不明である。

そこで本研究では、Ni 基耐熱合金に種々の熱処理を施して、おもに粒界炭化物の析出形態や粒界形状などを変化させ、高温硫化腐食環境中でのクリープ破断特性におよぼすこれら粒界性状の影響を詳細に検討し考察を行った。

2. 供試材および実験方法

供試材は前報⁴⁾と同じく Inconel 751 (JIS NCF 751) であるが、粒界炭化物の影響をより明確にするため前報

昭和 54 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 8 月 17 日受付 (Received Aug. 17, 1981)

* 東京都立大学工学部 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1, Fukazawa, Setagaya-ku 158)

*² 東京都立大学工学部 工博 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University)

*³ 日鍛バルブ(株) (Nittan Valve Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of Inconel 751.
(wt%)

C	Si	Mn	S	Ni	Cr
0.09	0.20	0.53	0.007	Bal.	16.07
Ti	Al	Fe	Cu	Nb+Ta	
2.05	1.10	5.74	0.05	1.18	

の供試材 (0.06% C) よりやや高Cの合金を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。これに Table 2 に示す3種類の熱処理を施して粒界性状を種々に変化させた。すなわち Photo. 1 に示すように、単純時効処理 (simple aging, SA と略記) により微細な炭化物を析出した直線状粒界が、また二段時効処理 (この熱処理は溶体化処理をも含めて triple heat treatment と通称される, THT と略記) により粗大な炭化物を析出した直線状粒界が得られた。後者は本系合金のクリープ破断強度を対象とした標準熱処理に準じたものである。これに対して、直接時効処理 (direct aging, DA と略記) においては粗大な炭化物を析出したジグザグ状粒界が得られる。熱処理後の平均結晶粒径はいずれの場合も約 165 μ である。なお、THT 材と DA 材においてはそれぞれ 850°C と 900°C の高温時効によつて粗大な γ' 粒子が析出するため、粒内強度を表す硬さ (常温) は Table 2 に示したように SA 材に比べて若干低い。

クリープ破断試験片は平行部 $\phi 5 \times 30$ mm の平滑材で、表面を #500 までエメリー研磨し、アセトンにより完全に脱脂したのち合成灰を塗布した。合成灰組成は Na_2SO_4 90% + NaCl 10% (wt%)⁴⁾¹²⁾ である。合成灰塗布量は 40 mg/cm² を基本としたが、実機のタービン翼に付着堆積する灰分は 1~10 mg/cm² 程度であるので¹³⁾¹⁴⁾、実用的見地から 10 mg/cm² も一部採用した。さらに、前報において塗布量 40 mg/cm² の場合の腐食作用は 200 h 前後で著しく低下する傾向がみられたの

で、本研究では試験前に1回だけ塗布する方法に加え、40 mg/cm² の場合 200 h、10 mg/cm² の場合 50 h ごとに試験を中断して同量の合成灰の繰り返し塗布を行った。その際、転位構造などの微細組織変化をできるだけ避けるために試験荷重の約 1/2 を負荷した状態で冷却ならびに昇温させた。

合成灰塗布試験片のクリープ破断試験は 800°C の静止大気中で行った。また、比較のために同温度で合成灰を塗布しない試験片についての静止大気中の試験も平行して行った。以下、前者を「腐食環境中」、後者を「大気中」と呼ぶことにする。試験後、脱スケールした試験片について腐食減量を測定し、さらに縦・横断面組織観察および破面観察、EPMA 分析などを前報と同様に実施した。

3. 実験結果

3.1 大気中と腐食環境中でのクリープ破断特性

3種類の熱処理材における大気中と腐食環境中でのクリープ破断試験結果を Fig. 1 に示す。まず合成灰塗布条件の影響についてみると、とくに DA 材で明瞭であるが、40 mg/cm² と 10 mg/cm² 1回塗布の場合、それぞれ約 200 h と約 50 h を境としてそれより短時間側と長時間側で応力と破断寿命の関係が大きく変化し、長時間側での破断寿命は大気中のそれとほぼ同様の応力依存性を示す。このことは1回塗布の場合、腐食作用がほぼ上記の時間ではほとんど消失してしまうことを示している。これに対して、繰り返し塗布を行った場合の破断寿命は合成灰量にかかわらず様に減少し、しかも腐食による破断寿命の減少の割合は長時間になるほど著しい。

このような高温腐食による長時間側での破断寿命の著しい減少は、HUFF ら²⁾がジェット燃料油 JP-4 の燃焼ガス中 (ガス流速 250 m/s) で数種の Ni 基耐熱合金に

Table 2. Heat treatment conditions and the hardness after heat treatment.

Heat treatment conditions			Hv (20kg)
Simple Aging	(S A)	1 200°C×2h→WQ+750°C×24h→AC	330
Triple Heat Treatment	(THT)	1 200°C×2h→AC+850°C×24h→AC+750°C×20h→AC	317
Direct Aging	(D A)	1 200°C×2h→DA(900°C×6h)→AC+750°C×24h→AC	312

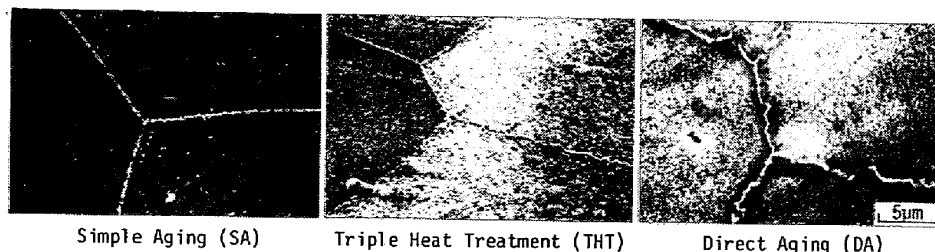


Photo. 1. Typical microstructures of Inconel 751 specimens after various heat treatments.

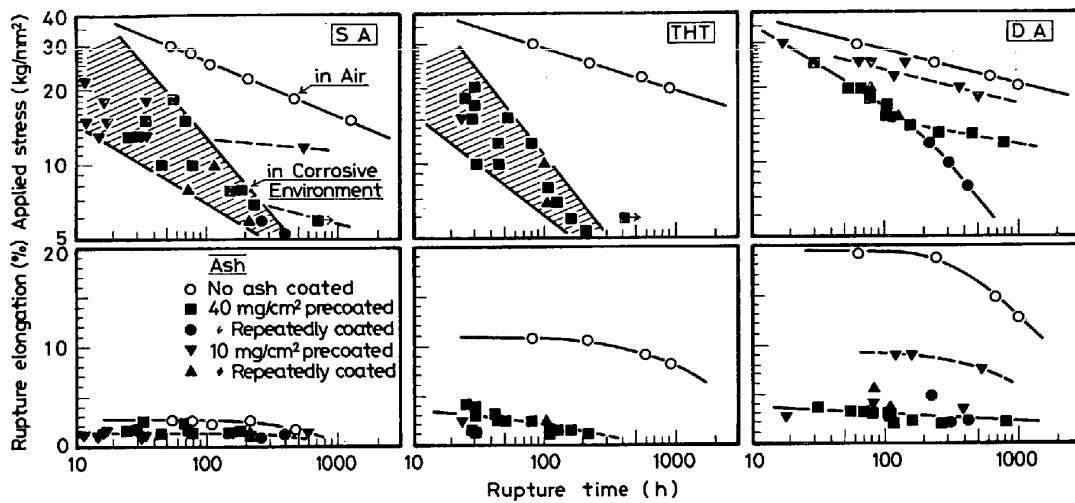


Fig. 1. Creep rupture properties of Inconel 751 specimens in air and in hot corrosive environment. Dashed lines imply a decreasing in the corrosive action of molten salt due to the prolonged creep rupture test without repeated coating of ash mixture.

Table 3. Effect of heat treatment on the creep rupture properties of Inconel 751 specimens in air and in hot corrosive environment.

Heat treatment	Rupture strength (kg/mm ²)			100 h -corrosion rupture strength ratio (B/A)	Ratio of accelerated creep period to rupture life (t ₃ /tr) (%)	
	In air		In corrosive environment* 100 h (B)		In air	In corrosive environment
	100 h (A)	1 000 h				
S A	26.0	15.2	6.9	0.27	18~40	2~17
THT	28.8	19.5	6.6	0.23	40~52	2~23
D A	27.8	20.0	15.6	0.56	44~64	2~25

* The lowest values in Fig. 1.

対して行ったクリープ破断試験においても同様に認められており、本研究の場合と同様、長時間側での寿命に対してはクリープ損傷よりも腐食による損傷の果たす役割が大きいことを示している。したがって、本研究のように適量の合成灰を一定時間ごとに繰り返し塗布すれば腐食効果が長時間持続して、灰分が少量ずつ連続的に付着堆積する実機腐食環境をかなりよくシミュレートできると考えられる。

さて Fig. 1 をみると、このように繰り返し塗布により腐食作用が持続する場合、SA 材と THT 材の腐食環境による破断寿命の減少は DA 材に比べて大きく、そのうえ腐食環境中では大きなばらつきを示すが、DA 材ではほとんどばらつきを生じない。

Fig. 1 の結果から、大気中と腐食環境中でのクリープ破断強度および腐食破断強度比⁴⁾への熱処理の影響を Table 3 に示す。大気中では全般的に THT 材と DA 材の破断強度が SA 材に比べて高く、また長寿命側においては DA 材が最も優れた破断強度をもつ。これは緒言でも述べたように、粒界に析出した粗大炭化物が粒界すべりに起因するクリープき裂の発生・伝播を抑制し、

またクリープ変形に対する粒界すべりの寄与が相対的に大きくなる¹⁵⁾¹⁶⁾低応力側ほどジグザグ状粒界の効果が顕著になることを示している。

一方腐食環境中では、THT 材と SA 材の 100 h 破断強度が大気中の 1/4 程度にまで低下しており、とくに THT 材は大気中での優れた破断強度とは対照的に最低の破断強度を示す。これに対して DA 材では腐食による強度の低下が著しく抑制され、腐食環境中においても他の熱処理材に比べて格段に優れた破断強度を保っている。後述するように、熱処理条件によつて優先的な粒界侵食の挙動が大きく相違するため、腐食環境中でのクリープ破断強度への粒界性状の影響は大気中の場合とは必ずしも対応していない。しかし、粗大炭化物をもつジグザグ状粒界が得られる直接時効処理は大気中と同様、腐食環境中でも破断強度の向上にきわめて有効であることが明らかにされた。

一方 Fig. 1 の破断伸びについてみると、大気中では SA 材、THT 材、DA 材の順に 2~3%、8~10%、12~20% と大きくなつており、直接時効処理が破断延性の改善に対しても有効¹⁰⁾であることを示している。しか

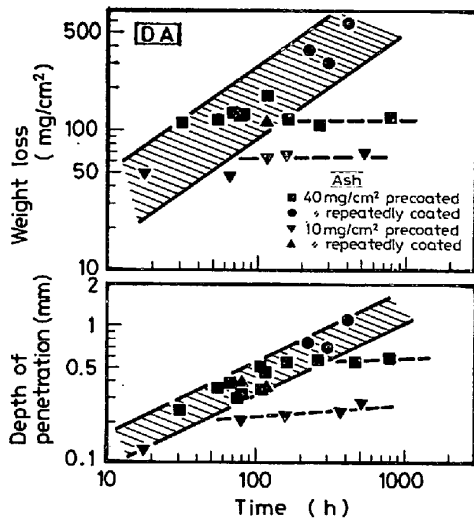


Fig. 2. Hot corrosion kinetics of directly aged Inconel 751 specimens under the creep conditions evaluated by means of gravimetric and metallographic methods.

しながら、腐食環境中（繰り返し塗布）では DA 材でさえ 5% 未満の低い値を示し、粒界性状にかかわらず破断延性は乏しいことがわかる。

つぎにクリーブ曲線について述べると、腐食環境中では熱処理条件や合成灰量によらず、前報⁴⁾で報告したように加速クリーブが大気中の場合に比べてかなり早期に開始するうえ、加速クリーブ期間も著しく短い。また破断寿命中加速クリーブ期の占める割合 (Table 3, t_3/tr) も腐食環境中の方がはるかに小さくなる。

3.2 腐食 kinetics

クリーブ破断材ならびに中断材について、通常の高温硫化腐食試験の場合と同様に腐食減量、および横断面組織観察に基づいて侵食深さ[†]を求め、これらとクリーブ時間の関係の代表例を DA 材の場合について Fig. 2 に示す。これら腐食減量と侵食深さの kinetics には熱処理条件による差はほとんどみられない。これによると、繰り返し塗布の場合、腐食減量、侵食深さとも、熱処理条件および合成灰量によらず一定の kinetics に従って増大する。すなわち、前者はクリーブ時間に対してほぼ直線則に従い、後者は放物線則に従う。このことから表面酸化スケール層は界面反応律速により成長する

† これは、前報⁴⁾ではそれ以前の報告¹²⁾¹⁷⁾の例にならって最大侵食深さ (maximum depth of penetration) と呼称したもので、通常無応力下の腐食試験において粒界侵食の程度を評価するために横断面上で測定された主要な粒界侵食の平均深さである。しかし、応力下では応力軸にはば垂直方向の粒界侵食が助長され、この侵食深さは横断面上で捕えられるものよりはるかに深い。このようなクリーブ破壊に直接関与する優先的な粒界侵食は縦断面上で認められ、これを前報では優先粒界侵食深さ (depth of predominant intergranular penetration) と呼んだ。したがって横断面上での侵食深さを最大侵食深さと呼ぶと混乱を招くおそれがあると考え、本報ではこれを単に侵食深さ (depth of penetration) と呼ぶことにする。

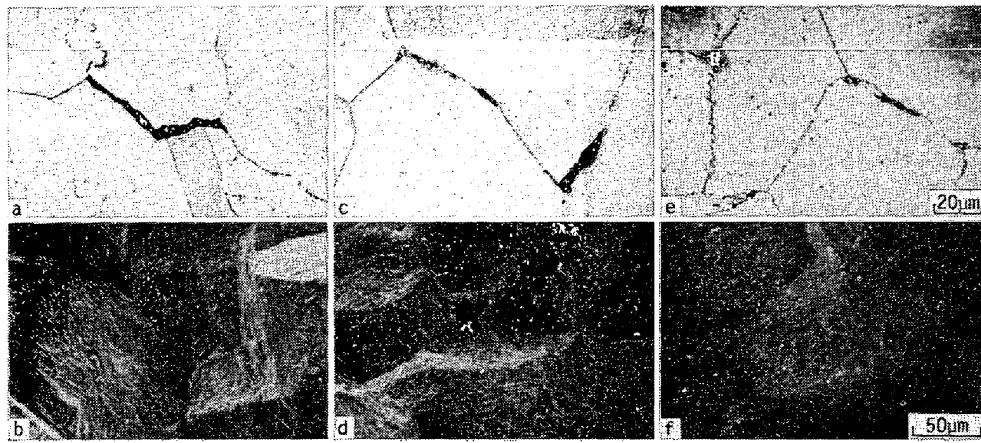
が、横断面上で捕えられる平均的な硫化物の粒界侵食は拡散律速により進行する⁴⁾ことが示唆される。

また Fig. 2 において、合成灰を 40 mg/cm^2 と 10 mg/cm^2 1 回塗布した場合には、それぞれ約 200 h と約 50 h 経過すると図中破線で示したように腐食減量、侵食深さともはや増大しなくなり、熔融塩による腐食作用がこれらの時間でほとんど消失する。このような繰り返し塗布の有無による腐食作用の持続性の相違は Fig. 1 で示した応力と破断時間の関係ときわめてよく対応している。したがって、これ以降では、合成灰を繰り返し塗布して腐食作用が持続する場合の結果にのみ着目して検討を進めることにする。

3.3 大気中と腐食環境中でのクリーブ破壊形態

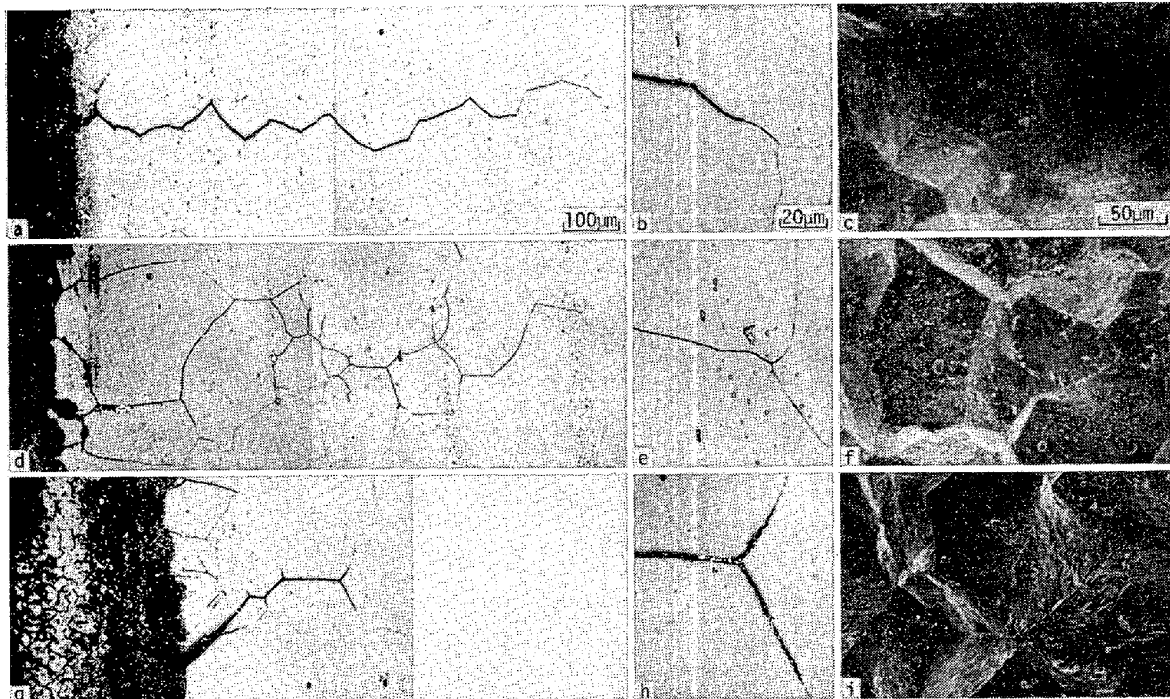
大気中でクリーブ破断した試験片の破断部近傍にみられる典型的な粒界き裂形態と破面組織を Photo. 2 に示す。大気中ではいずれの熱処理材においても試験片内部に多数の粒界き裂が存在するが、これらの形態は粒界炭化物の析出形態や粒界形状と密接な関連性⁸⁾⁹⁾をもっている。微細な炭化物が析出した直線状粒界をもつ SA 材では粒界き裂 (a) はすべてくさび型で、また破面 (b) もきわめて平滑な粒界ファセットを呈しており、これらくさび型き裂が発生すると急速に伝播してぜい性的粒界破壊を引き起こすことを示している。同じ直線状粒界でも粗大な炭化物が析出している THT 材の場合には空泡型キャビティ (c) が主体となり、これらがクリーブ変形につれて引張方向にかなり開口するため、破面 (d) は相当延性的な破壊の様相を呈する。これに対して、粗大炭化物が析出してジグザグ状粒界をもつ DA 材ではすべて孤立した空泡型キャビティ (e) であり、これらの成長・合体が徐々に起こるため著しく延性に富んだ破断様式 (f) を示している。大気中でのこのような粒界性状に基づく破壊形態の相違は Fig. 1 の破断伸びや Table 3 の破断特性にみられた相違とよく対応している。

つぎに、腐食環境中でクリーブ破断した試験片の縦断面ならびに破面の組織を Photo. 3 に示す。腐食環境中での破壊形態は大気中の場合とは著しく異なり、いずれの熱処理材においても試験片内部には粒界き裂が全く認められず、硫化物と酸化物の選択的な粒界侵食が表面から進行している⁴⁾。それゆえ、これらの粒界侵食のうちで最も優先的なものがクリーブ破断を直接引き起こすことは明らかである。そのうえ、各熱処理材における粒界侵食は粒界性状に依存してそれぞれ特徴的な形態を示している。すなわち、SA 材においては a) に示したように孤立した粒界侵食がごく短時間のうちに深部にまで達しており、前報で述べたように粒界侵食が局所的かつ優



(a)(b):S A (18kg/mm²-463.6h) (c)(d):THT (20kg/mm²-916.0h) (e)(f):D A (25kg/mm²-243.3h)

Photo. 2. Fracture morphologies of Inconel 751 specimens creep-ruptured at 800°C in air. Stress axis is vertical.



(a)(b)(c): SA (tr=33.2h), (d)(e)(f): THT (tr=53.7h), (g)(h)(i): DA (tr=116.9h)

Photo. 3. Typical morphologies of intergranular penetrations and fracture surfaces in Inconel 751 specimens creep-ruptured under 15 kg/mm² at 800°C in hot corrosive environment. Stress axis is vertical.

先に進展することを示している。一方 THT 材では d) に示したように、SA 材に比べて多くの粒界が侵食される傾向にあり、かなり繊細でネットワーク状の侵食形態を呈する。そして、やはりこのうちの一部のものが優先的に進展して早期破断を引き起こす。また両者の破面(c), (f)をみると、いずれも Photo. 2 の大気中の場合に比べてさらに平坦な粒界ファセットを呈する。それゆえ直線状粒界においては a), d) に示したような選択的な一部の粒界侵食が液相物質の生成を伴って急速に

進展し、これが粒界面のはく離¹⁰⁾を促進して早期にぜい性的粒界破壊を引き起こす可能性が唆される。

これに対して、ジグザグ状粒界を有する DA 材ではかなり多くの粒界が侵食を受けているが、SA 材や THT 材の場合ほど選択的で顕著な侵食は認められない。さらに h) に示したように粒界形状に従ってジグザグ状の侵食形態を呈し、また破面(i)にはデンドライト状の様相がみられる。この模様は粒界面上に成長した粗大炭化物の析出形態と対応している^{8)~10)}。したがって、DA 材で

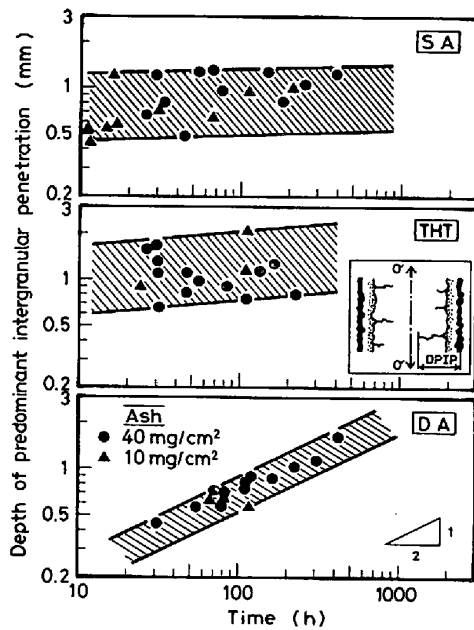


Fig. 3. Relationship between the depth of predominant intergranular penetration and creep time in creep-ruptured Inconel 751 specimens.

は粒界侵食の進展が抑制される傾向にあるが、本質的には SA 材や THT 材と同様に粒界炭化物と母相の界面を進展する侵食によって粒界面のはく離が促進されてぜい性的粒界破壊を生ずると考えられる。

3.4 優先的な粒界侵食挙動とそのクリープ破断寿命への影響

粒界侵食形態が粒界性状によって著しく異なることが前節において明らかになったので、ここでは Photo. 3 のようなクリープ破断材に対する縦断面組織観察に基づいて優先的な粒界侵食挙動を調べ、そのクリープ破断寿命への影響を検討した。

前報⁴⁾で定義した縦断面上での優先粒界侵食深さとクリープ時間の関係をクリープ破断材について Fig. 3 に

示す。これによると、SA 材と THT 材における優先粒界侵食深さは短時間のうちにほぼ一定値に達し、その後クリープ時間によつて変化しない。それゆえ、このような優先的な粒界侵食のクリープ時間依存性は粒界侵食を評価するのに通常用いられてきた横断面上での侵食深さ (Fig. 2) のそれとは全く異なる。これに対して DA 材においては、優先粒界侵食深さがクリープ時間に対して放物線的に増大し、侵食深さの kinetics (Fig. 2) とよく一致している。

このように、破断に直接関与し得る優先粒界侵食深さの kinetics は粒界性状によつて大きく相違し、その結果侵食深さの kinetics との対応性も変化する。これは、測定される侵食が両者において異質のものであることに起因する⁴⁾。すなわち、縦断面上での優先的な粒界侵食は応力によつて助長され、しかもその挙動が粒界性状に強く依存するのに対し、横断面上での侵食は Fig. 2 で示したように、おもにクリープ時間のみ依存して、応力や粒界性状にはほとんど影響されないためである。

Fig. 2, 3 の結果に基づいて、優先粒界侵食深さと侵食深さの関係を Fig. 4 に示す。まず SA 材と THT 材をみると、とくに短寿命側の侵食深さが浅い段階ですでに優先的な粒界侵食はかなり深部まで達している。このことは、直線状粒界においては、高応力短寿命側ほど応力の作用で一部の粒界侵食が優先的に発生・進展し、これによつて早期にクリープ破断が引き起こされる危険性を示唆している。したがつてこの場合の破断寿命は前報でも述べたように、優先的な粒界侵食の発生過程に支配されて著しく減少する可能性が強く、それゆえ確率過程論的解釈が要求されると考えられる。一方低応力長寿命になるほど優先粒界侵食深さが侵食深さに近い値を示すことから、粒界侵食はあまり優先的には進展せず、む

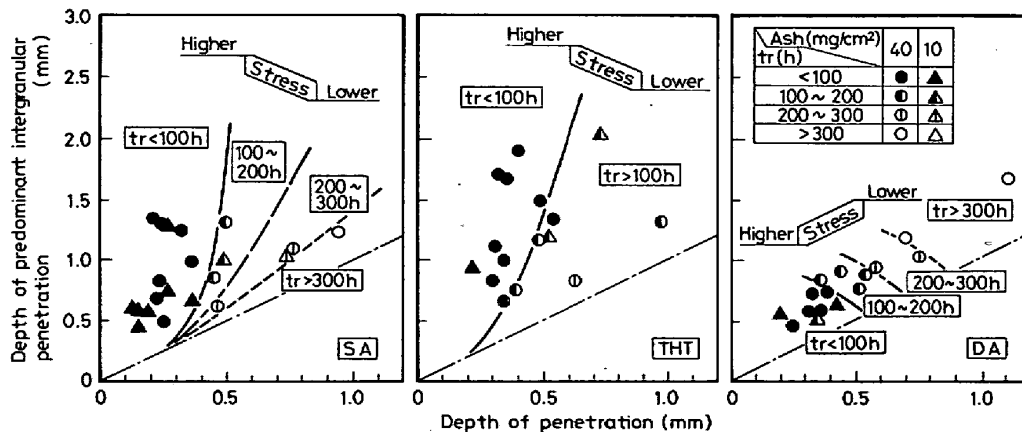


Fig. 4. Relationship between the depth of predominant intergranular penetration and the depth of penetration in creep-ruptured Inconel 751 specimens.

しる一様に進展する粒界侵食によつて破断する傾向が強くなると考えられる。

これに対して、DA 材における優先粒界侵食深さは侵食深さと常によく対応しており、いずれもクリープ時間に対して放物線則に従つて増大する。すなわち DA 材では、優先的な粒界侵食の進展が応力レベルにかかわらず、SA 材や THT 材に比べてはるかに遅く抑えられており、破断寿命は優先的な粒界侵食の進展過程に支配されることが示唆される。したがつてこの場合は速度論的取り扱いが可能である。Fig. 1 に示したような、SA、THT 材と DA 材の破断寿命におけるばらつきのある相違は上記のような優先粒界侵食深さの kinetics における本質的相違によつて説明できる。

4. 考 察

4.1 腐食環境中でのクリープ破断挙動

Fig. 1, Table 3 および Photo. 3 で示したように、腐食環境中では粒界性状によらずいずれもぜい性的なクリープ破壊を生じて破断伸びが著しく低い。これは前報でも述べたように、優先的な粒界侵食がみかけの定常クリープ段階で開口してこれ自体が主き裂となり、さらにこれが急速に伝播して早期破断を引き起こすという腐食環境中特有のクリープ破断挙動のためである。さらに Photo. 3 の破面から明らかなように、粒界侵食部の開口つまりクリープき裂の形成においては粒界すべりはほとんど関与せず、むしろへき開様式によるはく離 (de-cohesion)¹⁸⁾が主要な機構となる。

したがつて腐食環境中での破断伸びに対しては、大気中での破断伸びの大部分を占める多数の内部粒界き裂の発生・伝播に伴う伸びが全く期待されず、クリープ変形過程における塑性変形がわずかに関与するにすぎない。

結局、高温硫化腐食はクリープ破壊機構を根本的に変化させ、いかなる粒界性状においてもぜい性的な粒界破壊を助長する可能性が強い。すなわち、低融点 Ni 硫化物の生成⁴⁾を伴う優先的な粒界侵食が、たとえば応力腐食割れにおけるいわゆる“plane of weakness”¹⁹⁾のように、結合力の極端に低下した粒界面を提供することによりぜい性的なクリープ破壊をもたらすと考えられる。

4.2 粒界侵食挙動への粒界形状の影響

上述のように、腐食環境中ではいずれの熱処理材も粒界面のはく離によるぜい性的なクリープ破壊を起こすが、破断に直接関与する優先的な粒界侵食の挙動は直線状粒界をもつ SA、THT 材とジグザグ状粒界をもつ DA 材では全く異なる。このことは、粒界の形状が優先的な粒界侵食の挙動に対して重要な役割を果たすことを

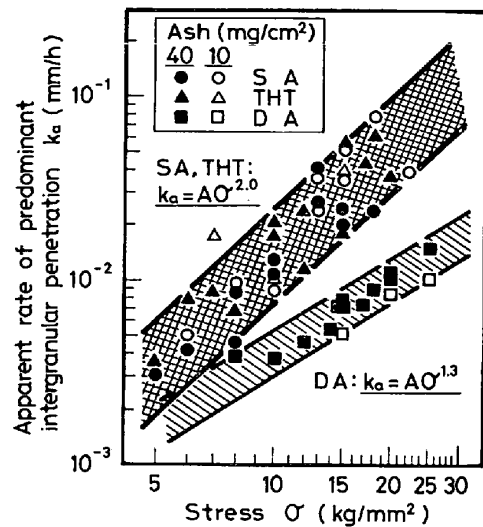


Fig. 5. Relationship between apparent rate of predominant intergranular penetration and applied stress in creep-ruptured Inconel 751 specimens.

示す。

そこで Fig. 3 の結果に基づいて、クリープ破断材における優先粒界侵食深さを破断時間で割つて、発生過程をも含めたみかけの優先粒界侵食速度 (k_a) を求め¹²⁾、これと負荷応力の関係を Fig. 5 に示した。これによると、いずれの熱処理材においてもみかけの優先粒界侵食速度と負荷応力 (σ) の間には次の関係式が成立する。

$$k_a = A\sigma^n$$

ここで A は定数である。応力指数 n は SA 材と THT 材においてはともに 2.0 で、DA 材の 1.3 に比べてかなり大きい。このことは、直線状粒界においては優先的な粒界侵食の挙動が応力により強く依存し、負荷応力が粒界侵食を著しく助長し得ることを示している。応力下での急速な粒界侵食がいかなる機構で起こるか、すなわち 1) その主原因である S の通常の粒界拡散に基づいて起こるのか、あるいは 2) クリープ変形に伴う空孔凝集により形成された粒界ポイドに沿つて S が侵入するため²⁰⁾なのか、さらには 3) 応力腐食粒界割れ²¹⁾の場合と同様に電気化学的因子が関与するのかなどについてはさらに詳細に検討する必要があるが、いずれにせよ直線状粒界は硫化物侵食に対して著しい応力活性化経路を提供する危険性が多いと考えられる。

これに対して、ジグザグ状粒界においては優先的な粒界侵食が応力によつてあまり助長されない。これは、おもに粒界のジグザグ形状に起因して、粒界すべりが直線

¹²⁾ 前述のように、DA 材における優先粒界侵食深さは放物線則に従うので、厳密にはこのような取り扱いは適切でないが、ここでは SA 材や THT 材との比較のためにあえて直線則を適用した。もし仮りに、DA 材に対してのみ放物線則を適用すれば n 値はさらに小さく ($n = 0.6$) なる。

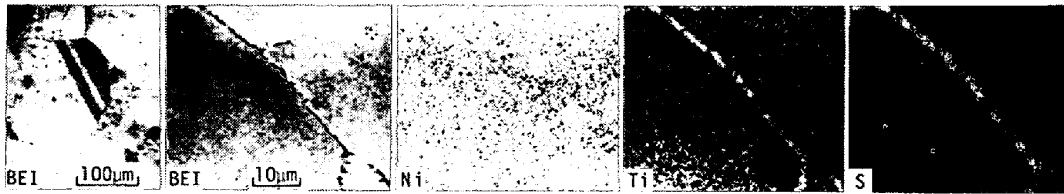


Photo. 4. Characteristic X-ray images at the tip of aggressive intergranular penetration in a directly aged Inconel 751 specimen (15 kg/mm^2 -116.9 h ruptured). Stress axis is horizontal.

状粒界の場合に比べて格段に抑制されるので⁹⁾¹⁰⁾、粒界が応力活性化経路になりにくいと考えられる。そのうえ、ジグザグ状粒界においては Photo. 4 に示すように、粒界侵食の進展がジグザグの一辺ごとに停滞しやすいので、SがTiなどのマトリックス中合金元素との反応⁴⁾によつて固定されやすくなり、そのためさらに内部への粒界侵食がいつそう抑制されるという副次的効果も期待される。

4.3 粒界侵食挙動への粒界炭化物組成の影響

上述のように、粒界の形状は粒界侵食挙動に重大な影響を与え、DA材におけるジグザグ状粒界は優先的な粒界侵食を抑制するうえできわめて効果的である。しかしDA材では、SA材やTHT材に比較して単に粒界形状が異なるだけでなく、粒界炭化物の組成や析出形態もかなり相違し、これらの相違もやはり粒界侵食挙動に影響を与えることが十分考えられる。そこで、ここでは各熱処理材の粒界侵食挙動を粒界炭化物の組成や形態とこれらに関連した粒界での合金元素濃度分布の相違に基づいて考察する。

侵食の有無による粒界近傍での主要元素濃度分布の相違をEPMA線分析によつて調べ、各熱処理材についてその結果を Fig. 6, 7, 8 に示す。まず、破断材の侵食を受けていない粒界についての結果をSA材 (Fig. 6a) とTHT材 (Fig. 7a) についてみると、熱処理およびクリーブ過程において析出する粒界炭化物はいずれもCr-rich $M_{23}C_6$ 型炭化物^{†3)}であるが、THT材では 850°C と 750°C の二段時効によつて炭化物が粗大かつ多量に析出するため、粒界炭化物として消費されるCr量はSA材よりも多く、それゆえ粒界近傍でのCr-depleted zoneの発達もTHT材の方が著しい。RAYMOND²²⁾は、Inconel X-750の 850°C 高温時効においてはCrが容易に拡散できるため、二段時効処理後のCr-depletionは単純時効処理の場合よりむしろ著しくないという本研究とは逆の結果を報告している。しかし、Inconel X-750はC量が少ない(0.03%)なので、炭化物

として消費されるCr量も相当少なく、したがつて本研究でのInconel 751(0.09%C)とはかなり異なつた傾向を示すことが十分考えられる。さらに本研究においては、Photo. 3の侵食形態から明らかなように、THT材の方が侵食を受けている粒界が多く認められ、このことは本材におけるCr-depleted zoneの著しい発達と関連していると考えられる。

これに対して、DA材においては Fig. 8a) に示したように直接時効によつて粒界にはTi-, Nb-rich MC型

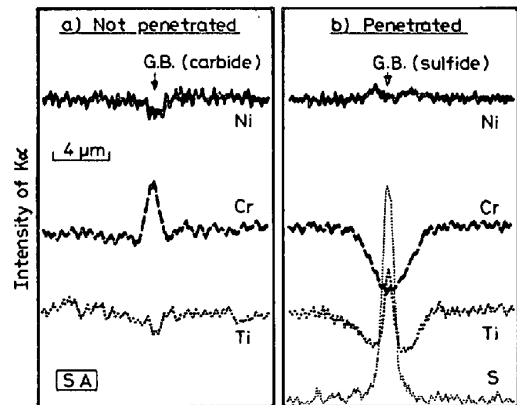


Fig. 6. X-ray profiles across the grain boundaries where penetration not occurred (a) and occurred (b) in a simply aged, creep-ruptured Inconel 751 specimen (15 kg/mm^2 -62.7 h).

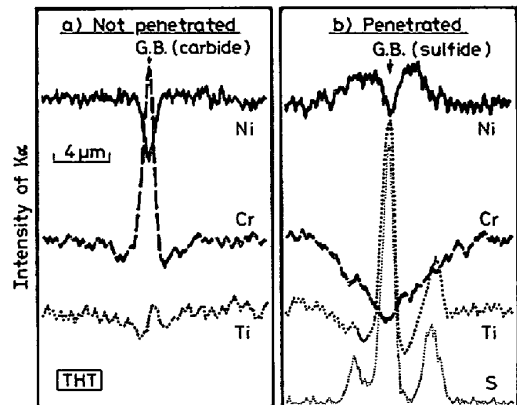


Fig. 7. X-ray profiles across the grain boundaries where penetration not occurred (a) and occurred (b) in a triple heat treated, creep-ruptured Inconel 751 specimen (7 kg/mm^2 -131.2 h).

†3 THT材では 850°C 高温時効においてTiをかなり多量に固溶した $M_{23}C_6$ 型炭化物²²⁾が粒界に析出したが、Fig. 7a) に示したように、これがクリーブ過程にさらなら安定なCr-rich $M_{23}C_6$ に変化する。

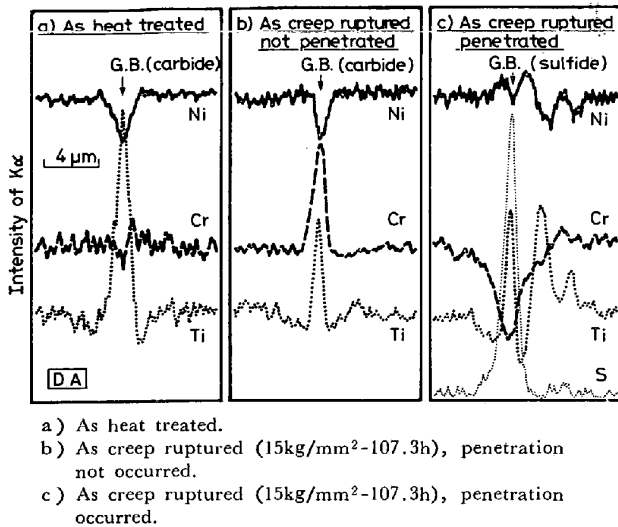
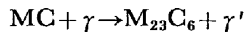


Fig. 8. X-ray profiles across the grain boundaries in directly aged Inconel 751 specimens.

炭化物が析出するが、その後のクリープ過程でこれがゆつくり分解して同図 b) のようにしだいに Cr-rich M₂₃C₆ 型炭化物へと変化する。その過程は以下に示す反応によつて進むと考えられる²³⁾。



このように、DA 材では熱処理以後クリープ過程で粒界炭化物の組成がしだいに变化するが、Fig. 8 から明らかのように、どの段階においても粒界近傍での著しい Cr depletion は観察されない。

一方、破断材の侵食を受けた粒界では Fig. 6b), 7b), 8c) に示したように、いずれの熱処理材においても Ti 硫化物が認められる。しかしながら、それと同時に Ni 濃度もかなり高く、そのうえ粒界近傍では Ti-depleted zone が著しく発達している。したがつて、前報で述べたように粒界侵食においてはむしろ Ni 硫化物が優先的に関与していた可能性が強い。

このように、粒界炭化物の組成や形態と密接に関連して、粒界近傍での Cr-depletion は THT 材において最も著しく、SA 材がこれに次ぐが、DA 材ではほとんど認められず、結局これらの相違がとくに Ni 硫化物による粒界侵食挙動に重大な差違をもたらすと考えられる。すなわち、THT 材の Cr-depleted zone のように粒界に沿つて Cr 濃度が急激に低下した領域においては、Ti の偏析が抑えられていることも相俟つて局所的に Ni 活量がかかなり増大していることで、たとえば Ni₃S₂ や Ni₃S₂-Ni 共晶体などの低融点 Ni 硫化物が優先的に生成されやすく²⁴⁾、応力下ではこれが液相状態で急速に侵食し得ると考えられる。これに対して、DA 材のおもに Ti-rich 炭化物の生成に起因して Cr-deple-

tion が起こりにくい場合には、Ni 活量の増大も抑えられるため、Ni 硫化物の優先的な生成に基づく急速な粒界侵食は著しく抑制されることが考えられる。

以上のように、直接時効処理の優れた粒界侵食抑制効果に対しては、前節で述べた粒界のジグザグ形状に基づく効果と本節での粒界炭化物組成に起因する効果の両方が考えられる。しかし、これらは直接時効処理条件に依存して互いに密接に関連し合っているため、両者の寄与の程度を分離して評価することはむずかしいが、少なくとも両効果があいまつて粒界侵食を著しく抑制し得ることは明らかである。

5. 結 言

Ni 基耐熱合金 Inconel 751 に種々の熱処理を施して粒界炭化物の析出形態や粒界形状などを变化させ、Na₂SO₄ 90%+NaCl 10% の合成灰を塗布して 800°C でクリープ破断試験を行い、高温硫化腐食環境中でのクリープ破断特性におよぼす粒界性状の影響を詳細に検討した。得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 高温硫化腐食を受けると、いずれの熱処理材においてもクリープ破断強度と破断伸びがともに著しく低下する。しかし、腐食による強度低下の度合は粒界性状に強く依存し、粗大炭化物を析出した場合、直線状粒界 (THT 材) では最大の強度低下を生ずるが、ジグザグ状粒界 (DA 材) ではこれが格段に抑制される。このような腐食環境中での破断特性への粒界性状の影響は大気中での傾向とは著しく異なる。

また合成灰量が 40 mg/cm² と 10 mg/cm² の場合、それぞれ 200 h と 50 h 程度で腐食作用が低下の傾向を示すが、それぞれの時間ごとに繰り返し塗布を行えば、合成灰量にかかわらず長時間まで腐食作用がほぼ一様に持続し、実機腐食環境をかなりよくシミュレートできる。

(2) 高温硫化腐食環境中でのクリープ破断挙動は大気中の場合とは全く異なり、いずれの熱処理材においてもクリープ変形に基づく内部粒界き裂は認められず、表面から優先的に進展した粒界侵食によつて粒界面ではなく離を生じ、ぜい性的に破断する。しかし破断に直接関与する優先的な粒界侵食の挙動は主に粒界形状によつて大きく異なり、結局これが腐食環境中での破断特性に著しい相違をもたらす。すなわち直線状粒界においては、優先粒界侵食深さはクリープ時間に依存せず、とくに高応力側では一部の侵食のみが優先的に進展し得る。したがつてこの場合の破断寿命はこのような優先的な粒界侵食の発生過程に支配される傾向が強く、これが破断寿命に

著しい低下とばらつきを生ずる。これに対してジグザグ状粒界においては、優先粒界侵食深さがクリープ時間に対して放物線的に増大し、優先的な侵食の進展は抑えられる。したがってこの場合の破断寿命は主にこれら優先的な侵食の進展過程に支配され、寿命低下が著しく抑制されるうえにばらつきも少ない。

(3) 以上のような粒界侵食挙動の相違を粒界形状や粒界炭化物組成と関連づけて考察した。直線状粒界は硫化物の侵食に対して著しい応力活性化経路を提供する危険性があるが、粒界のジグザグ化はこのような活性経路としての粒界の役割を減ずるうえできわめて有効と考えられる。また、Cr-rich 炭化物の粒界析出に伴って発達する Cr-depleted zone では Ni 活量が相対的に増大するため、低融点 Ni 硫化物による急速な粒界侵食を受けやすいが、Ti-rich 炭化物の粒界析出は Cr-depletion を妨げ、急速な粒界侵食の抑制に寄与すると考えられる。

このような観点から、DA 材ではジグザグ状粒界と Ti-rich 粗大粒界炭化物の析出による効果があいまつて優先的な粒界侵食が著しく抑制されるため、腐食環境中でも格段に優れたクリープ破断特性が得られることがわかった。

終わりに、EPMA 分析で御協力頂いた日本電子(株)の関係各位に深謝するとともに、実験に協力された鈴木茂、柴田 睦両工学士に謝意を表します。

文 献

- 1) 砂本大造, 西田 隆: 材料, 20 (1971), p. 381
- 2) H. HUFF and F. SCHREIBER: Werkstoffe Korrosion, 23 (1972), p. 370
- 3) KH.-G. SCHMITT-THOMAS, H. MEISEL and H.-J. DORN: 同上, 29 (1978), p. 1
- 4) 吉葉正行, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代 大: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 120
- 5) W. BETTERIDGE and A. W. FRANKLIN: J. Inst. Metals, 85 (1956/57), p. 473
- 6) C. W. WEAVER: 同上, 88 (1959/60), p. 296, p. 462
- 7) 山崎道夫: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 1032
- 8) 山本 優, 宮川大海, 持木良美: 学振 123 委研究報告, 17 (1976), p. 49
- 9) O. MIYAGAWA, M. YAMAMOTO, and M. KOBAYASHI: Proc. 3rd Internl. Symposium on Superalloys (1976), p. 246
- 10) 山本 優, 宮川大海, 小林光征, 藤代 大: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1848
- 11) 山本 優, 宮川大海, 小林光征, 藤代 大: 同上, 63 (1977), p. 1858
- 12) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 同上, 67(1981), p. 996
- 13) J. STRINGER: Proc. of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys, ed. by Z. A. FOROULIS and F. S. PETTIT, (1976), p. 513 [Electrochem. Soc.]
- 14) D. M. JOHNSON, D. P. WHITTLE, and J. STRINGER: Oxid. Metals, 12 (1978), p. 273
- 15) F. GAROFALO: 金属クリープの基礎(足立正雄訳) (1968), p. 138 [丸善]
- 16) 渡辺忠雄: 日本金属学会会報, 12 (1973), p. 883
- 17) P. A. BERGMAN, C. T. SIMS, and A. M. BELTRAN: ASTM STP 421, (1967), p. 38
- 18) J. K. TIEN and J. M. DAVIDSON: Advances in Corrosion Science and Technology, ed. by M. G. FONTANA and R. W. STAEBLE, 7(1980), p. 1 [Plenum Press]
- 19) A. S. TETELMAN and A. J. McEVILY, Jr.: Fracture of Structural Materials, (1967), p. 48 [John Wiley & Sons]
- 20) H. W. GRUNLING, B. ILSCHNER, S. LEISTIKOW, A. RAHMEL, and M. SCHMIDT: Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, ed. by I. KIRMAN et al., (1980), p. 869 [Metals Soc.]
- 21) たとえば, 滝沢貴久男, 志水康彦, 米田英作, 庄司戈止, 田村今男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 514
- 22) E. L. RAYMOND: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1415
- 23) R. F. DECKER and C. T. SIMS: The Superalloys, ed. by C. T. SIMS and W. C. HAGEL (1972), p. 56 [John Wiley & Sons]
- 24) E. ERDOES: Deposition & Corrosion in Gas Turbines, ed. by A. B. HART and A. J. B. CUTLER, (1973), p. 115 [Appl. Sci. Pub.]