論 説

Ni基合金のS偏析による高温脆化

今村元昭*

High Temperature Embrittlement of a Ni-Base Alloy
by Sulfur Segregation

Motoaki Imamura

Synopsis

Nimonic Alloy 75 (Ni-20Cr-0.5Ti-0.05C) containing 50ppm sulfur exhibited poor ductility in the vicinity of 1000°C. Auger spectrum from this fracture surface indicated that intergranular appearance areas were highly enriched in sulfur by a factor of 1600. Small amounts of added magnesium extremely reduced the level of free sulfur and improved the intergranular ductility. High temperature ductility also was improved with increase the spacing of grain boundary carbides. A small addition of boron seems to change the morphology of grain boundary carbides.

1. 緒 言

Ni 基合金の熱間加工性に及ぼす S の影響についてはよく知られており、最近では Auger 分析によって粒界における S の偏析状態^{1)~3)}も明かにされている。従来 S は粒界に偏析して低融点化合物を生成するとされてきたが、Ni-S の状態図上、20ppm の S では Ni_3S_2 を生じないにもかかわらず実際には著しい粒界脆化をひき起すことが報告されている²⁾。このように S は原子状態で粒界に偏析して粒界の表面エネルギーを下げ、ボイドの発生を容易にするものと考えられる。

しかし、実用合金で S 偏析による粒界脆化機構を研究した例は極めて少く、粒界炭化物や γ' の析出が関与するため、現象はかなり複雑である。

ここでは、Ni 基合金の中で最も単純な合金系の

Nimonic Alloy 75 (Ni-20Cr-0.5Ti-0.05C) をとりあげ、高温で発生させた粒界割れ表面のオーグエ分析を行い、高温延性低下の要因について検討した。

2. 実 験 方 法

実験に使用した合金 A、B の化学成分を Table 1 に示す。合金 A は高周波誘導炉溶解—真空アーク溶解を経た 2ton インゴットを 1200°C で 16h のソーキング後プレス鍛造によって $\phi 300$ まで鍛伸したものである。B は合金 A の一部を 50kg 真空誘導炉で再溶解する際に微量の Mg, Zr, B を添加した 30kg インゴットで、同様のソーキング処理を行った。

まず、熱間加工性は各素材から削り出した $\phi 6.4 \times 110$ の試験片 (Fig. 1a) を用いてグリーブル試験で評価した。グリーブル試験における熱サイクルは Table. 2 に示したように、昇温と降温方式とし、降温試験における最高加熱温度はソー

Table 1. Chemical compositions of investigated materials-Nimonic 75. (wt %)

Alloy desig.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Fe	Zr	Mg	B	O	N
A	0.12	0.55	0.61	0.004	0.005	Bal.	19.56	0.46	0.44	N.D.	N.D.	N.D.	0.0016	0.007
B	0.11	0.58	0.57	0.003	0.005	Bal.	19.78	0.43	1.38	0.03	0.019	0.0038	0.0016	0.006

Fig. 1. Geometry of test specimens (mm).

Table 2. Heat cycles for test specimens.

	Heating	Cooling
Gleeble tensile test	Rupture 60s	1200°C 10°C/s 60s Rupture 60s
AES analysis	—	1200°C 10°C/s Crack 60s initiation 60s Rapid air cool

キング温度と同じ1200℃とした。また、引張速度は50mm/sec (歪速度 約5/sec) 一定にした。

オージェ分析用の試験片はFig. 1b)に示すような切欠付きとし、切欠部に熱電対をスポット溶接できるよう側面を平らにした。グリーブルの降温試験の場合と同様の熱サイクルを与えた後、切欠部を10倍の拡大鏡で観察しながら、約1mm/secの速さで引張ることによって切欠底にクラックを発生させ、直ちに電流を切りエアを吹きつけ急冷した。両端を切り離してそのままオージェ分析装置に入れ、高真空下 (2.5×10^{-10} Torr), 液体窒素

Fig. 2. Comparison of hot ductility of Alloy A and B.

温度で破断させ、その新生破面についてオージェ分析を行った。分析装置はPhysical Electronics Model 590を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 熱間加工性

合金A及びBのグリーブル試験結果をFig. 2に示す。1000℃付近で合金Aの絞り値は著しく低下しており、とくに降温試験の場合に顕著である。これに対して合金Bは鑄塊であるにもかかわらず、全体に絞り値が高く、熱サイクルによる低下も見られない。Photo. 1にグリーブル試験後のミクロ組織を示すように、1000℃付近で絞り値の低い合金Aでは粒界に沿って割れが進展しており、合金Bの場合と異なり、粒界周辺の再結晶した領域は極く僅かである。これは、引張りによって生

Photo. 1. Typical microstructures of specimens after tensile tests.

じた粒界の応力集中が再結晶によって緩和されない間にクラックが伝播したことを示している。1150℃以上で合金Aの絞り値は合金Bと同程度にまで回復しており、ミクロ組織的にも合金Bとほとんど同様である。粒内全体に再結晶が進み、MC炭化物の周りに生じたボイドは先端が丸味を帯びて応力緩和されている様子がうかがわれる。

3.2 粒界偏析

Fig. 3に合金Aのクラック発生温度1050℃におけるオージェ分析結果を示す。粒界破面には明かにS(152ev)の他に、C(272ev), Ti(418ev), Cr(529ev), Ni(848ev)のピークが現れている。ピーク高さは表面の原子濃度に比例するものと仮

Fig. 3. Typical spectra of AES analysis for fracture surface of Alloy A (crack initiation at 1050℃).

定されるが、この前提に立てば合金Aの粒界にはSが著しく濃化していることになる。この表面にアルゴンイオンによるスパッタリング処理を5分間行くと、S、C、Tiのピークは著しく低下して、粒内破面のスペクトルとほとんど同様になる。このスパッタリング処理速さは200 Å/min (1000 ÅのTa₂O₃箔のスパッタリング所要時間10minより計算)とわかっているのを、これを基準にすると、Sの濃化深さは粒界表面から高々1000 Å程度となる。

スパッタリング時間に対して各元素のピーク高さをプロットすると、表面からの元素の濃度プロファイルが求められる。Fig. 4と5はクラック発生温度が1000℃～1150℃における濃度プロファイルを示している(各元素のピークはNiのピークとの比率で表わされている)。これらのプロファイルと比較してわかることは、クラック発生温度が低い程、粒界近傍におけるSの濃度勾配は急峻となるが、濃化深さは次第に浅くなる傾向が認められることである。粒界表面のSピークは1050℃で最大となり、高温になる程低下しているが、これはSのマトリクスへの固溶度が温度と共に増加することに対応するものと考えられる。

つぎに注目される点は、TiはSとの親和力が比較的大きいにもかかわらず、表面における濃化程

度がSに比べて小さいことである。このことは、Ni中へのTiの固溶度が大きく、Tiの活量が比較的小さいため、Sの固着作用が弱いこと、したがって0.5%程度のTiの添加では高温延性の向上はあまり期待できないものと考えられる。

3.3 粒界表面のS濃度と高温延性

合金Aのオーグեսペクトルのピーク高さから、相対感度係数⁴⁾を用いて表面の原子濃度を計算し、Fig. 6にグリーン試験の絞り値と対比し

Fig. 4. Concentration-depth profiles for alloying elements in Alloy A.

Fig. 5. Concentration-depth profiles for alloying elements in Alloy A.

Fig. 6. Relation between hot ductility and surface compositions for cracks.

Fig. 7. Typical spectra of AES analysis for fracture surfaces of Alloy A and B (crack initiation at 1050°C).

で示した。この図によると、1050°CでS、C、Ti、Crとも最も濃化割合が大きい、この温度附近で延性低下も大きいことから、高温延性にこれらの元素が関与していることは確かのようなのである。とりわけ、Sの濃化が著しく、表面濃度は14.2atom%でマトリックス(0.009atom%)の1600倍に達する。CrとCの原子濃度比は2:1と Cr_7C_3 の原子構成比2.3:1にほぼ近いこと、また後述の電子回折結果から、 Cr_7C_3 が析出しているものと推定される。Tiの濃度は3.3atom%にすぎず、TiSを

Fig. 8. Results of EPMA analysis and Auger images of inclusions in Alloy B.

形成するには不十分である。また、Fig. 2に示した引張強さはこの温度附近で特異な変化を示していないことから、熔融相の存在は考えにくい。

これに対して合金Bの場合は、Fig. 7にオージェ分析結果を示すように、Sのピークは全く表れていない。C、Ti、Crのピークが明かに見られることから粒界破面であると判断されるが、この破面を5分間スパッタリングすると、C、Ti、Crのピークは低下し、粒内破面の場合とほとんど同じになる。

Fig. 8は合金Bの粒内に見られた介在物のEPMA分析結果を示す。Zr、Tiの炭化物に隣合ってMgSとして存在していることから凝固時に生成したことが、うかがわれる。また、同図中に示したように、破面のオージェイメージ写真でも同様にMgSとしての存在が確認された。

以上の結果から、合金BのSはMgSとして固

Photo. 2. Fracture surfaces of Alloy A and B.

定化され、粒界（この場合は凝固時の粒界）ではSの偏析が存在しないため、高温脆化が生じないものと結論できる。

3.4 粒界析出相の形態と高温延性

Photo. 2はオージェ分析面とグリーブル試験後の破面を対比して示した。高温脆化を示す合金Aの1050℃における破面は、グリーブル試験およびオージェ分析の場合とも明かに粒界より破断している。合金Bの場合、グリーブル試験後の破面は典型的なディンプル・パターンを伴った延性破面であるが、オージェ分析面は粒界破面である。このことは、Sが固定されて高温脆化が生じない合金であっても、遅い歪速度でクラックを発生させれば、液体窒素温度で粒界破壊することを示しており、粒界への炭化物析出がこれを助長したものと考えられる。

合金Aのオージェ分析面から抽出した析出相のレプリカ電顕像とその電子回折パターンをPhoto. 3に示す。破面に短冊状に析出した相は、

Photo. 3. Extraction replica from the crack surface initiated at 1050°C for Alloy A.

M_7C_3 であり、マトリックスの電解抽出残渣のX線回折結果からも、稠密六方晶の M_7C_3 ($a = 13.982 \text{ \AA}$, $c = 4.506 \text{ \AA}$)であることが確認された。

Fig. 9は合金Aのグリーブル試験の絞り値に対する高温保持時間の影響を見たものである。1200℃から1050℃まで10℃/secで冷却した直後の絞り値は僅か10%と低い、その温度での保持

時間が長くなる程、向上する傾向を示し、600sec 保持後では約40%に達する。950℃の場合も同様の傾向を示す。Photo. 4 にグリーンブル試験後のミク

Fig. 9. Holding time and hot ductility.

ロ組織を示すように、1050℃×6sec では粒界に沿って割れが伝播しているが、600sec 保持後では粒界に点綴した炭化物の周辺に発生したボイドは連結しがたいように見える。これは、高温保持中に粒界炭化物が成長して、粒子間隔が広がったためと考えられる。

粒界割れに対する析出粒子の役割については、次の Stroh の式⁵⁾で説明される。

$$\sigma_s \geq (12\gamma G/\pi L)^{1/2}$$

ここで、 σ_s はクラックが生じるための最大剪断応力、 γ はクラックの表面エネルギー、 G は剛性率、 L はすべり面の長さで、粒界析出相のある場合は析出相の間隔と見なすことができる。この式から、粒界析出粒子間 L の増加によって σ_s が増大し、粒界割れを生じ難くするものと考えられる。

一般に不純物による延性の低下については粒界表面エネルギーから説明される。すなわち、応力の下で粒界に熱力学的に安定な半径 γ のボイドが生成するための条件は次式⁶⁾で表わされる。

Photo. 4. Crack propagation in tensile test and grain boundary carbide morphology after holding at 1050℃.

$$\gamma = 2\gamma_s / \sigma$$

ここで、 γ_s は表面エネルギー、 σ は引張応力である。不純物の吸着によって表面エネルギーが低下するほど発生するポイドは微細となる。つまり、微細なポイドが連結して大きなクラックに成長して破断しやすいことを意味する。

粒界炭化物が介在する場合には、マトリックスと炭化物間の表面エネルギーがSの吸着によって低下し、ポイドが発生しやすくなる。さらに、発生したポイドが連結して成長しやすいかどうかは、粒界炭化物の形態に左右され、フィルム状から点綴した粒子状になると割れの伝播は遅延するものと考えられる。

Johnson等⁷⁾によるとBはマレージング鋼の時効において粒界に析出したTiCとマトリックス間に偏析して結合力を弱めるとしているが、彼等のオージェスペクトルにはTiと同程度のSピークが認められることから、むしろS偏析によって脆化したことが考えられる。

Doherty等⁸⁾は60ppmのSを含むNi-12Al-4Ta合金の延性は微量のBの添加によって、粒界に析出したTa硫化物が球状化されるため向上するものと考えており、粒界析出相の形態制御という点からも、Bの添加は極めて重要であると考えられる。

4. 結 言

50ppmのSを含むNimonic 75を対象に高温で発生させた粒界割れ表面のオージェ分析を行い、高温延性低下要因について検討した結果は次の通りである。

(1) 高温脆化温度で引張り、内部クラックを発生させた後、低温で破断させた粒界破面にはSの偏析が著しく、他にC, Ti, Crの偏析も認められる。

(2) クラック発生温度が低い程、表面からの濃度勾配は急峻となり、偏析深さは浅くなる。粒界表面のS濃化割合は1050℃でマトリックスの約1600倍に達する。

(3) 高温延性は粒界の炭化物の形態がフィルム状から粒状となり、粒子間隔が広くなる程、向上する。

(4) 高温脆化材にMgおよびBを添加すると高温延性は著しく向上する。MgはMgSとしてSを固定して、粒界偏析を抑制し、Bは粒界炭化物の形態を粒状化する役割を持つものと考えられる。

(文 献)

- 1) S. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Matsumiya and S. Hayami; Met. Tech., 6 (1979), 170
- 2) C.L. White, J.H. Schneibel and R.A. Padgett; Met. Trans., 14A (1983), 595
- 3) C.L. White and D.F. Stein; Met. Trans., 9A (1978), 13
- 4) P.W. Palmberg, G.D. Riach, R.E. Weber and N.E. MacDonald; Handbook of Auger Electron Spectroscopy (1972) [Physical Electron Industries]
- 5) C.W. Weaver; Acta Met., 8 (1960), 343
- 6) G.B. Thomas and T.B. Gibbons; Met. Tech., 6 (1979), 95
- 7) W.C. Johnson and D.F. Stein; Met. Trans., 5 (1974), 549
- 8) J.E. Doherty, B.H. Kear, A.F. Giamei and C.W. Steinke; Grain Boundaries in Engineering Materials (1974), 619