インコネル600粗大柱状晶を用いた水素割れの 方位差依存性の研究*

佐藤 昭規** 昆 謙造**
辻川 茂男*** 久松 敬弘****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 10 (1984), pp. 989-995

Effect of Misorientation on Hydrogen induced Cracking of Inconel Alloy 600
with Coarse Columnar Crystals

Akinori Sato**, Kenzo Kon**, Shigeo Tsujikawa***
and Yoshihiro Hisamatsu****

The effect of misorientation on the intergranular cracking of cathodically hydrogen-charged specimens under the external tensile stress was investigated on Inconel alloy 600 with coarse columnar crystals. As the deviation of the growing direction from $\langle 100 \rangle$ orientation was within 10° , the grain boundaries were treated as simple tilt boundaries with $\langle 100 \rangle$ rotation axis. Misorientation of a grain boundary is described in terms of the three angles, relative tilt angle (ω), tilt angle (α) and symmetrical tilt angle (θ), determined with $\{100\}$ planes nearest to the grain boundary plane. The depth of intergranular cracking (D) of the specimens water-quenched and sensitized at 973 K for 7.2 ks changed over a wide range up to 200 μm . There is no clear relation between D and ω . It was found that D increased with decreasing α in classified cases of $\omega = 2^\circ \sim 10^\circ$ and $\omega = 40^\circ \sim 45^\circ$, and also with decreasing θ . This result shows that grain boundaries of which the planes are close to $\{100\}$ of adjacent crystals have higher susceptibility to cracking. Markedly lower susceptibilities of symmetrical coincidence boundaries such as $\Sigma 5$ and $\Sigma 13$ are recognized against the normal relation of D with θ . Shallower transgranular cracks compared with intergranular cracks were always observed along $\{100\}$ plane. The relationship between misorientation of grain boundaries and carbide precipitation is not clear, except the fact that symmetrical coincidence boundary and tilt boundary with $\omega = 2^\circ \sim 10^\circ$ are carbide-free.

(Received May 31, 1984)

Keywords: Inconel alloy 600, oriented pit, columnar crystal, grain boundary, hydrogen induced cracking, carbide precipitation, crystallographic orientation

** 一関工業高等専門学校 (Ichinoseki Technical College, Ichinoseki)

*** 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

**** 日新製鋼株式会社 (Nisshin Steel Co., Ltd., Tokyo)

* 1983年4月日本金属学会東京大会に発表

I. 緒 言

著者らはオーステナイト系ステンレス鋼およびニッケル基合金の粒界腐食や粒界割れを粒界特性と関連づけて説明しようと試みている。ところで粒界特性といってもこれを普遍的かつ一般的に表示する方法はない。現在提唱されている表示方法はいずれも特定の幾何学的特性に注目したものである⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。これらの代表的なものを **Table 1** に示した。すなわち粒界をはさむ成分結晶の特定結晶面を基準にした傾角・ねじれ角成分、および回転軸方位・回転角に注目している。著者らの前報⁽⁴⁾⁽⁵⁾における、粒界腐食および粒界割れ挙動の方位差依存性調査では対応粒界に注目したものであった。最近の知見として、対応粒界であっても粒界がどのような角度で入っているかによって、粒界面の原子配列が著しく異なることが観察され⁽⁶⁾、また低エネルギー粒界の1つである稠密面粒界がランダム粒界とは異った偏析状態を示すことが報告されている⁽⁷⁾。これらのことは粒界析出や粒界ぜい性破壊の方位差依存性に対しても重要な示唆を与えてくれるものと考えられる。**Fig. 1** は傾角粒界において傾角(ω)が同じ場合でも、粒界の入る角度によっ

て3つの異ったタイプの粒界が存在していることを示している。Aは成分結晶の等価な面(一般には低指数面)が非対称で、粒界面(紙面に垂直)も特殊な面方位をとらない。いわゆる一般の傾角粒界である。それに対してBは成分結晶の等価な面が粒界に対して同じ角度をもつ対称傾角粒界で、Cは非対称ではあるが、粒界面の一方が等価な面に一致している。いわゆる稠密面粒界⁽⁸⁾の1種であるといえる。B, C粒界はA粒界に比べて、粒界エネルギーが小さいと言われている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

本報で取り扱うインコネル 600 の水素ぜい化割れにおいてはこのような粒界の幾何学的特性に注目した解析がよく適用しうることがわかる。ここで用いる粗大柱状晶試片は(1)成長方向が特定の結晶学的方位をもつので、後述するようにねじれ角成分を無視できる。(2)粒界が直線的であるので傾角および粒界面方位をよく定義しうる。さらにこのような粒界を1試片中に多数含む粗大柱状晶試片は、粒界特性における個々の因子を変数とした調査——スペクトル分布の調査——を行う上で、従来の双結晶試片を圧倒する高い能率をもつ。これらの利点については304鋼試片⁽⁵⁾で先に実証した通りである。

Table 1 Representation of grain boundary misorientation.

Investigator	Reference orientation	Definition of misorientation	Application
Adams and Murray ⁽¹⁾	$\langle 100 \rangle$ $\langle 111 \rangle$	Twist angle and tilt angle	Sodium Chloride and Magnesia bicrystals Grain boundary sliding
Rath and Bernstein ⁽²⁾	$\langle 110 \rangle$	Orientation of rotation axis and rotation angle	Pure iron polycrystals Hydrogen cracking
Watanabe and Davies ⁽³⁾	—	Twist angle and tilt angle	Copper bicrystals Grain boundary sliding
Sato <i>et al.</i> ⁽⁴⁾	$\{111\}$	Orientation of rotation axis and rotation angle	Inconel 600 polycrystals Intergranular corrosion

Fig.1 Schematic representation of three different types of grain boundary with the same relative tilt angle, ω . Boundary A is a general tilt boundary, boundary B is symmetrical to $\{hkl\}$ planes in adjoining grains, and boundary C coincides with one of $\{hkl\}$ planes in adjoining grains.

II. 実験方法

用いた試料は、住友金属中央技術研究所のご好意による一方向凝固材(40 kg 合金塊)より切り出された粗大柱状晶部で、その化学成分を **Table 2** に示した。試片は **Fig. 2** に示すようなマクロ組織をもつ試料から、粒界が引張軸に対して直角となるよう長さ 60 mm, 幅 4 mm, 厚さ 2 mm の形状にワイヤーカット放電加工機により無歪的に切り出し、これに 1373 K-3.6 ks の水焼入れの溶体化処理後、973 K-7.2 ks の熱処理を施した。表面の加工層をエメリー研磨で除去し、さらにバフ研磨により鏡面に仕上げた。柱状晶の粒径は 2~3 mm であるので、試片の厚さはほぼ 1 結晶粒から成っている。

柱状晶の成長方向および粒界の方位差の測定は次の方法によった。すなわち、0.5 kmol/m³-H₂SO₄ 溶液中、+1.05 V(vs. SCE)に 1.8 ks 保持して過不働態皮膜を作った後、0.5 kmol/m³-H₂SO₄+2.5 mol/m³-NH₄SCN 溶液中、-0.1

Table 2 Chemical composition of Inconel Alloy 600 (mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al
0.020	0.37	0.38	0.009	0.001	73.5	16.0	0.21	0.13

Fig.2 Macrostructure of the columnar crystals.

V で 1.8 ks エッチングすることにより, $\{100\}$ facets で囲まれた数 $10\mu\text{m}$ の方位ビットを作成し, 面角を傾角顕微鏡で測定することにより決定した。

割れ試験は降伏点 (118 MPa) 以上の 147 MPa の引張応力を負荷しつつ, $0.5\text{ kmol/m}^3\text{-H}_2\text{SO}_4 + 10\text{ mg/l-As}_2\text{O}_5 + 2\text{ ml/l-CS}_2$ 溶液中, -10^3 A/m^2 の電流密度のカソード・チャージにより行った。346 ks の試験後, 割れ深さの測定を容易にするために試片に大気中で 196 MPa の応力を負荷する開口処理を行った。割れ深さは試片中心部を通る長さ方向断面を光学顕微鏡で観察し, 接眼マイクロメータで測定した。この深さは後述する $\langle 100 \rangle$ 回転軸に直角な方向のそれに相当する。Boos と Goux⁽¹⁰⁾ は Al 双結晶の粒界腐食速度が同じ粒界面でも回転軸に直角な方向とそれに平行な方向とは異なることを指摘しているが, 本研究では後者についての測定は行わなかった。

粒界析出物の有無は, 前述の方法で方位ビットを作成した後, 走査型電子顕微鏡で観察することにより決定した。すなわち粒界上にできた方位ビットの底面 ($\{100\}$ 面) を観察し, 同時にその方位ビットの向きから粒界の方位差を求めた。

粒界の結晶学的特性を表示する方法としてここでは次の

方法を採用した。後述するように試片の粒界は $\langle 100 \rangle$ を回転軸とする傾角粒界として取り扱えるので, Fig.3 に示すように成分結晶の $\{100\}$ 面を基準にとるのが合理的である。同左図に示す一般の非対称傾角粒界では, 粒界に近い側の $\{100\}$ 面のなす角 (相対傾角) を ω , また粒界面に近い方の $\{100\}$ 面と粒界面とのなす角 (傾角) を α とする。同右図に示す対称傾角粒界においては $\{100\}$ 面と粒界面とのなす角 (対称傾角) を θ として表示した。ここで ω のとりうる範囲は $0^\circ \sim 90^\circ$ であるが, 方位差としては 45° で最大となり以後減少し 90° で再びゼロとなるので, $0^\circ \sim 45^\circ$ で表示できる。 α は ω が 0° で粒界面が $\{100\}$ 面のとき 0° , 粒界面が $\{110\}$ 面のとき最大 45° である。また, ω が 45° のとき α は最大 22.5° までの値をとりうる。これらの図式的な説明は後述の Fig.6~8 に加えている。

III. 実験結果および考察

1. 柱状晶の成長方向

立方晶金属の融液からの凝固成長方向は $\langle 100 \rangle$ であるといわれている⁽¹¹⁾。そこでまず本研究に用いた一方凝固材の柱状晶の成長方向をそれに直角な断面で測定した。その結果を Fig.4 に示した。測定した 30 点の成長方向は

Fig.4 Growth direction of columnar crystals.

Fig.3 Misorientation of coarse columnar specimen.

ω : Relative tilt angle between $(100)_A$ and $(100)_B$ nearest to grain boundary.

α : Tilt angle between $(100)_A$ and grain boundary plane.

θ : Symmetrical tilt angle between (100) and grain boundary plane.

$\langle 100 \rangle$ から 10° 以内の範囲にあることがわかった。このバラツキは傾角成分のほかねじれ角成分も含むことを意味する。しかし、純鉄の水素割れの研究⁽²⁾によるとねじれ角が 10° 以下ではその影響が小さいこと、また純鉄の Sn の粒界偏析⁽¹²⁾ においてねじれ角の影響は明瞭に現われないことが報告されている。そこで以下の解析では、ねじれ角を考慮せずに粒界は $\langle 100 \rangle$ 回転軸をもつ単純傾角粒界として取り扱った。従ってこのとき粒界面のとりうる方位はステレオ三角形上の $\{100\}$ から $\{110\}$ まで変化する。

2. 水素ぜい化粒界割れ

非対称・対称傾角粒界を区別せず調査したすべての粒界 (計 71 個) における割れ深さ (D) を相対傾角 (ω) に対してまとめた結果を Fig.5 に示した。 D は同じ ω でも大きなバラツキを示した。また低エネルギー粒界といわれている対応粒界 ($\Sigma 13$, 17 および 5) においても D との間に明瞭な相関関係は認められない。すなわち相対傾角 (ω) のみでは D を記述しえないことがわかった。

Fig.5 Relation between the depth of intergranular cracking, D , and relative tilt angle, ω .

(1) 非対称傾角粒界における割れ深さの傾角 (α) 依存性

緒言で述べたように、 ω が同じ場合でも等価な面が粒界に対してどのように入っているかによって粒界の特性が異なり、従って割れ感受性も異ってくるものと考えられる。

そこでまず、Fig.6 に $\omega = 2^\circ \sim 10^\circ$ のときの割れ深さ (D) と、粒界面と $\{100\}$ 面とのなす角 (α) との関係を示した。この場合には、2つの成分結晶の粒界面はほぼ同じ面指数をもちつつ、 α が増加するにつれて $\{100\}$ 面から $\{110\}$ 面に変化することになる。図の上部には、このような粒界を $\{100\}$ 方位ピットの向きによって示した。また図中、実線で結んである点の角度差が ω に相当している。 α が 0° の黒丸は後述する粒内割れの平均深さをとったものである。 D は粒界面方位により変化し、 α が 0° 付近、つまり粒界面が両成分結晶の $\{100\}$ 面に近いとき最も大きく、 α の増加とともに次第に減少し、 α が $40^\circ \sim 45^\circ$ 、つまり粒界

Fig.6 Relation between the depth of intergranular cracking, D , and tilt angle, α .

Fig.7 Relation between the depth of intergranular cracking, D , and tilt angle, α .

面が両成分結晶の $\{110\}$ 面に近いとき最も小さくなった。

Fig.7 に $\omega = 40^\circ \sim 45^\circ$ のときの D と、粒界面とそれに近い一方の成分結晶の $\{100\}$ 面とのなす角 (α) との関係を示した。この場合には、 D は α が 0° 付近、つまり一方の粒界面が成分結晶の一方の $\{100\}$ 面に近い程大きく、 α の増加とともに小さくなった。

(2) 対称傾角粒界における割れ深さの対称傾角 (θ) 依存性

隣接する両成分結晶の $\{100\}$ 面が粒界に対して対称とみなせる対称傾角粒界における D と、粒界面と $\{100\}$ 面とのなす角 (対称傾角) θ との関係を Fig.8 に示した。図中、

Fig.8 Relation between the depth of intergranular cracking, D , and symmetrical tilt angle, θ .

実線で結んだ二点は両成分結晶の $\{100\}$ 面と粒界面との角度 θ_A, θ_B を示し、その角度差は $|\theta_B - \theta_A| < 5^\circ$ である。 D は θ が 0° 付近、すなわち粒界面が両成分結晶の $\{100\}$ 面に近いとき最も大きく、 θ の増加とともに次第に減少し、 θ が 45° 付近、つまり粒界面が両成分結晶の $\{110\}$ 面に近いとき最も小さかった。この両端のデータの一部は Fig.6 のそれと同じで、中間の α (Fig.6) と θ (Fig.8) については異なるものである。ここで Fig.8 のように整理したときの特徴として、対応粒界の効果が明瞭に認められる。すなわち粒界面が両成分結晶の $\{510\}$ 面に相当する $\Sigma 13$ および同 $\{210\}$ 面に相当する $\Sigma 5$ の対応粒界では D が著しく小さくなるが示される。

3. 粒界析出の方位差依存性

前報⁽⁴⁾において、インコネル 600 多結晶時効材の電顕レプリカ観察を行い、同じ時効条件においても、炭化物の存在する粒界と存在しない粒界があることから、粒界への析出が粒界の結晶学的特性に関する可能性を指摘した。本研究に用いた粗大柱状晶の粒界においても、その特性によって析出状態が異なるものと考えられる。Fig.9 は粒界近傍にできた $\{100\}$ 方位ピットを観察したもので、析出物の有無と同時に粒界とその両側の $\{100\}$ 方位ピットの稜の角度差から粒界の方位差が求められる。このような測定から求められる ω と α が析出におよぼす影響を Fig.10 に示した。○印は析出の認められた粒界、×印は析出の認められない粒界である。図のように種々の ω と α の組合せをもつ粒界が存在することがわかる。しかし析出におよぼす ω と α の間には明瞭な相関関係がないように見える。そこで、2. (1) および 2. (2) で述べた $\omega = 2^\circ \sim 10^\circ$ 、 $\omega = 40^\circ \sim 45^\circ$ および対称傾角粒界に注目してみた。 $\omega = 2^\circ \sim 10^\circ$ の場合、

(a) $\omega = 26^\circ$, (b) $\omega = 34^\circ$

Fig.9 Microstructures of the specimen water-quenched and sensitized at 973 K for 7.2 ks: (a) shows grain boundary (G.B.) with carbide, and (b) shows G.B. free from carbide in oriented pit.

Fig.10 Effects of relative tilt angle, ω , and tilt angle, α , on the grain boundary precipitation of the specimen water-quenched and sensitized at 973 K for 7.2 ks.

ほとんどの粒界で析出は認められなかった。また $\omega = 40^\circ \sim 45^\circ$ の場合、析出のある粒界とない粒界が存在するが α との相関関係は明らかではない。一方、 $\alpha = \omega/2 (= \theta)$ となる破線以上では対称傾角粒界を示し、 θ が 40° 付近および $\Sigma 5$ の対応粒界で析出が認められなかった。Fig.11 は Fig.5 のすべてのデータを割れ深さの範囲と ω および α との関係について再整理したものである。 $\omega = 2^\circ \sim 10^\circ$ および $40^\circ \sim 45^\circ$ における α の影響、破線以上での対称傾角 (θ) の影響については前述した通りである。その他の α と ω においては割れ深さとの間には相関関係は認められないが、Fig.

Fig.11 Effects of relative tilt angle, ω , and tilt angle, α , on the depth of intergranular cracking, D .

10 とともに全粒界特性との関係が一望できるという点で興味深い。以上述べてきたように、目下のところ割れ深さおよび粒界析出と粒界特性との関係をすべて明確に説明することはできないが、粒界特性と Cr 欠乏層の生成の有無や程度、両成分結晶の Schmid 因子の違い、さらには粒界偏析などとの関係も重要な因子と考えられる。

4. 水素ぜい化粒内割れ

試験後、試片表面には特定の方向に沿った多くの浅い粒内割れが認められ、その割れのトレースはすべり線の方とは異っていた。Fig.12 は表面でその割れを観察したもので $\{100\}$ 方位ピットの向きから $\{100\}$ トレースに沿っていることがわかる。Fig.13 はさらに断面で観察したもので、割れ深さは粒内の方位にそれ程依存せず、およそ $20\mu\text{m}$ 程度である。また、 $\{100\}$ 方位ピットの向きから割れが表面と同様に $\{100\}$ トレースに沿っていることがわかる。同じ試験を引張軸が $\langle 100 \rangle$ の単結晶を用いて行ったところ、同様に $\{100\}$ 面の割れが認められた。我々⁽¹³⁾は先に 304 鋼粗大柱状晶の塩化第二鉄溶液中での応力腐食割れ挙動を調べ、そのとき粒内での割れは特定の結晶面に沿うこと、さらにはこのような結晶面に粒界が平行なときには粒界割れ感受性も大きいことを報告した。また、安定オーステナイト系ステンレス鋼である 310 鋼単結晶の塩化物環境での応力腐食割れが $\{100\}$ または $\{110\}$ 面で起り、これらはそれぞれの電位域における溶け残り facet に一致する⁽¹⁴⁾という意味づけを行った。最近、Narita ら⁽¹⁵⁾は、これらの面を 310 鋼に認められる水素化物が $\{100\}$ 面に沿って割れる⁽¹⁶⁾ことに関係づけうとしている。

2. で述べてきたように、本実験条件では粒界面が少なくとも一方の成分結晶の $\{100\}$ 面に近いとき高い粒界割れ感受性を有する。このことは粒内割れ感受性が $\{100\}$ 面で高いという本項での観察事実と密接な関係をもつと思われる。

Fig.12 Transgranular cracks propagating along $\{100\}$ traces on the surface.

Fig.13 Transgranular cracks propagating along $\{100\}$ traces on the cross section.

IV. 結 論

$\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つインコネル 600 粗大柱状晶の熱処理材について水素ぜい化割れ試験を行い、粒界割れ深さ (D) と粒界の方位差との関係を傾角、対応粒界および粒界面方位などに注目して検討した。その結果は次のようにまとめられる。

(1) D と相対傾角 (ω) との間に明瞭な相関関係が認められなかった。しかし粒界面と $\{100\}$ 面とのなす角 (α) を新たに導入すると次のように整理できる。

(i) $\omega = 2^\circ \sim 10^\circ$ のとき、 α が小、すなわち粒界面が両成分結晶の $\{100\}$ 面に近いとき D は大きく、 $\{110\}$ 面に近い程小さい。

(ii) $\omega = 40^\circ \sim 45^\circ$ のとき、 α が小、すなわち粒界面が一方の成分結晶の $\{100\}$ 面に近いとき D は大きい。

(iii) 対称傾角粒界において $\theta (= \omega/2)$ が小、すなわち粒界面が両成分結晶の $\{100\}$ 面に近いとき D は大きく、 $\{110\}$ 面に近い程小さい。また、このような整理においてはじめて対応粒界では D が小さいという特性がみられた。

(2) 炭化物析出と粒界の方位差の間には、割れ感受性の小さい対称対応粒界および $\alpha \approx 40^\circ$ の粒界で析出物が認められなかった以外には、明瞭な関係は得られなかった。

(3) 柱状晶および単結晶のいずれの試片においても、深さ $20\mu\text{m}$ 程度の $\{100\}$ 面に沿った浅い粒内割れが常に認められた。

結論的に本研究結果は、粒界水素ぜい化における稠密面粒界の特異性、また従来、粒界特性の中であまり注目されていなかった粒界面方位、さらに粒内割れの結晶学的方位性と粒界割れとの間にも重要な関係があることを指摘した。

最後に本研究は昭和 58 年度文部省科学研究費補助金、奨励研究 (A) (佐藤) および総合研究 (A) (代表 東京大学生産技術研究所 石田洋一教授) の援助によって行われたことを付記し深く感謝の意を表する次第である。

文 献

- (1) M.A.Adams and G.T.Murray : J.Appl. Phys., **33**(1962), 2126.
- (2) B.B.Rath and I.M.Bernstein : Met. Trans., **2**(1971), 2845.
- (3) T.Watanabe and P.W.Davies : Phil. Mag., **A37**(1978), 649.
- (4) 佐藤昭規, 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘 : 日本金属学会誌, **43**(1979), 664.
- (5) 佐藤昭規, 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘 : 鉄と鋼, **68**(1982), 843.
- (6) 市野瀬英喜, 石田洋一 : 日本金属学会会報, **22**(1983), 165.
- (7) S.Suzuki, K.Abiko and H.Kimura : Scripta Met., **15**(1981), 1139.
- (8) 石田洋一, 市野瀬英喜 : 日本金属学会会報, **20**(1981), 487.
- (9) G.Hasson, J.Y.Boos, I.Herbeuval, M.Biscondi and C.Goux : Surface Science, **31**(1972), 115.
- (10) J.Y.Boos and C.Goux : Localized Corrosion, Ed. by R.W.Staehle, NACE-3(1974), 556.
- (11) G.Wasserman and J.Grewen : Tetxuremetallischer Werkstoff, (1962), 122.
- (12) T.Watanabe, S.Kitamura and S.Karashima : Acta Met., **28**(1980), 455.
- (13) 昆 謙造, 佐藤昭規, 辻川茂男, 久松敬弘 : 日本金属学会講演概要, (1983・4 月), 238.
- (14) 昆 謙造, 辻川茂男, 久松敬弘 : 日本金属学会誌, **45**(1981), 1043.
- (15) N.Narita, C.J.Altstetter and H.K.Birnbaum : Met. Trans. A, **13A**(1982), 1355.
- (16) A.Janko and A.Szumner : Bull.Acad. Polanaise Sci., **14**(1966), 885.