参考文献

- 1) J. H. Dudus, F. R. Collins: *Weld. J.*, 45-6 (1966), 241s-249s.
- 2) G. L. Petrov, A. G. Makarov: *Auto. Weld.*, 14-9 (1961), 18-24.
- 3) F. G. Gibbs: *Weld. J.*, 45-10 (1966), 445s-453s.
- 4) 杉山, 福井: 本誌, 35-11 (1966), 1122-1129.
- 5) 杉山, 福井: 本誌, 36-11 (1967), 1194-1202.
- 6) 福井: 軽金属, 18-6 (1968), 320-331.
- 7) 山本: 軽金属溶接, 71-11 (1968), 525-533.
- 8) J. G. Young: *Weld. J.*, 47-10 (1968), 451s-461s.
- 9) 田中, 吉田: 軽金属, 19-11 (1969), 470-480.
- 10) 田中, 吉田: 軽金属, 20-2 (1970), 77-87.
- 11) 松田, 中田, 西尾, 塚本, 成瀬: 本会論文集, 4-1 (1986), 115-120.
- 12) D. C. Brown, F. A. Crossley, J. F. Rudy, H. Schwartzbart: *Weld. J.*, 41-6 (1962), 241s.
- 13) 柴田, 浅井: 本会講義, 9 (1971), 231-232.
- 14) 松田, 中川, 中田, 綾仁: 軽金属溶接, 16-1 (1978), 8-20.
- 15) F. Matsuda, K. Nakata, Y. Miyahara, M. Kayano, K. Tsukamoto: *Trans. JWRI*, 7-2 (1978), 181-193.
- 16) F. Matsuda, M. Ushio, H. Nakagawa, K. Nakata: *Proceedings of International Conference on Arc Physics and Weld Pool Behavior*, The Welding Institute, London, 1979, 337-347.
- 17) V. P. Chernysh, V. A. Pakhareako: *Auto. Weld.*, 32-5 (1979), 12-14.
- 18) B. P. Pearce, H. W. Kerr: *Met. Trans. B*, 12B-9 (1981), 479-486.
- 19) 迎, 加藤, 西尾, 筒井: 軽金属溶接, 22-7 (1984), 299-309.
- 20) 大前, 若元, 流田: 本会論文集, 3-1 (1985), 117-123.
- 21) F. Matsuda, K. Nakata, K. Tsukamoto, T. Uchiyama: *Trans. JWRI*, 13-1 (1984), 57-66.
- 22) W. J. Johnston, G. R. Kotler, S. O'Hara, H. V. Ashcom, W. A. Tiller: *Trans. AIME*, 233-10 (1965), 1856-1860.
- 23) 岡本: 結晶成長と凝固, 金属学会セミナー, 1969, 58.
- 24) 桃野, 井川: 軽金属, 28-10 (1978), 499-505.
- 25) 伊藤, 岡島, 前出, 田代: 鉄と鋼, 67-7 (1981), 946-953.
- 26) 長谷川, 丸橋, 村中, 星, 衣笠: 鉄と鋼, 67-8 (1981), 1354-1362.
- 27) 仙田, 松田, 高野, 渡辺, 小林, 松坂: 本誌, 41-6 (1972), 709-723.
- 28) Y. Arata, F. Matsuda, K. Nakata, K. Shinosaki: *Trans. JWRI*, 6-2 (1977), 207-212.

インバー材溶接金属の延性低下割れに及ぼす 金属学的因子の検討*

—Fe-36% Ni 合金溶接金属の延性低下割れに関する研究 (第3報)—

松田 福久**, 中川 博二***, 張 月 嬌****

Study on Metallurgical Factors Causing Ductility-dip Crack in Weld Metal of Invar*

—Ductility-dip Cracking in Weld Metal of Fe-36% Ni Alloy (Report 3)—

by Fukuhisa Matsuda**, Hiroji Nakagawa*** and Yue-Chang Zhang****

Mechanism of ductility-dip cracking in weld metal of Invar (Fe-36%Ni alloy) reheated by following welding pass was studied from the viewpoints of grain boundary precipitation and grain boundary serration. Main conclusions obtained are as follows: (1) Temperature dependency of amount of precipitates on the fracture surface has good correlation with the characteristic of hot ductility. (2) The fracture surface of the specimen having low crack susceptibility has comparatively little amount of precipitates. (3) The features of intergranular fracture surface under different testing temperature and crosshead speed have intimate connection with that of grain boundary serration, and thus this suggests strongly that grain boundary serration has an important role on the ductility-dip crack. (4) Thus it is judged that both grain boundary precipitation and grain boundary serration cause cavity formation cooperatively accompanied by grain boundary sliding. (5) The mechanism of ductility-dip cracking was proposed synthetically from the viewpoints of grain boundary sliding, grain boundary serration, grain boundary precipitation, grain boundary migration, deformation stress and recrystallization.

Key Words: Weldability Tests, Hot Cracking, Controlled Expansion Alloys, Containers, Low Temperature, GTA Welding

1. 緒 言

第1報¹⁾において、Fe-36% Ni 合金(インバー)は、その溶接金属が次パス等によって再加熱を受けた場合に

延性低下割れが発生し易く、またこの割れの感受性は S, N, O および Al 等の不純物量を低減させることにより実用上問題のない程度にまで軽減できることを示した。さらに第2報²⁾において、上記の延性低下現象を再現高温延性試験法により検討し、その結果、800~900℃付近において粒界すべりにより粒界に空洞が形成し、これが成長して割れ発生となること、また空洞の形成には粒界析出物と粒界波状化が関与している可能性を示した。しかしその発生機構を詳細に解明するには到らなかった。

*原稿受付 昭和60年8月29日 昭和61年度春季全国大会論文発表講演

**正 員 大阪大学 Member, Osaka University

***正 員 大阪大学 Member, Osaka University

****正 員 大阪大学 (上海交通大学) Member, Osaka Univ. (Shanghai Jiao Tong University)

そこで本報告ではこの点についてさらに明解にすることを試みた。

2. 使用材料および実験方法

2.1 使用材料

使用した5種類の試作 Fe-36% Ni 合金の化学組成を Table 1 に示す。試片 No. 1, 9 および12は既報^{1,2)}で用いたものである。No. 1 は割れ難く、No. 9 と12は割れ易い材料であった。試片 No. 25 および26は S および Al をそれぞれ単独に添加したもので、いずれも割れ易い材料である。板厚は 3 mm である。

2.2 再現高温延性試験

破面、析出物および粒界の状態を詳しく検討するために第2報²⁾と同様の再現高温延性試験を行なった。試片形状は平行部が幅 6 × 厚さ 3 mm であり、溶接金属は試片の中央に位置していて溶接方向に直角に引張変形を与えた。溶接は GTA (DCEN, 溶加材なし) とし、溶接条件は 100~105 A, 11~13 V, 100 mm/min である。溶接時には試片裏面からも Ar シールドを行なった。

高温延性試験は高周波誘導加熱方式による加熱途中での引張りとした (Ar 雰囲気)。そのプログラムの詳細は第2報²⁾で示したごとくであり、試験温度は 500~1100 °C とした。試験温度に到達後 3 秒保持してからクロス

ヘッド・スピード (C.H.S.) $\dot{d}_h$ (13.3 mm/sec), $\dot{d}_m$ (0.56 mm/sec) で変形を与えた。延性は破断部における試験前後の試片幅の変化 $((W-W')/W \times 100(\%) \equiv \Delta W/W \times 100(\%)$, ここで W : 元の幅 (6 mm), W' : 試験後の幅) により評価した。

破面上および研磨面上での析出物は SPEED 法³⁾にて電解処理を行なった後に SEM で観察した。なお高温脆性には粒界の析出物の数が重要な役割りを果たすといわれている⁴⁾。そこで本報告でも破面上の析出物の数を測定したが、これには倍率 × 15,000 にて任意の約 10 個所の破面を観察し、EDX で確認しながら析出物数を測定してその密度 (個数/100 μm^2) を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 粒界析出と高温延性の関係

延性低下割れの発生し易い試片 No. 12 における 600, 900 および 1100 °C での破面の析出物を Fig. 1 に示す。延性の極小を示した付近である (b) 900 °C における破面上の析出物は、低温側で延性が上昇し始める (a) 600 °C および高温側で延性が再度上昇し始める (c) 1100 °C に比してかなり多かった。

延性低下割れの発生し難い試片 No. 1, S および Al をそれぞれ添加した試片 No. 25 および 26 の 900 °C における破面上の析出物を Fig. 2(a), (b) および (c) に示す。Fig. 2(a) の析出物は Fig. 1(b) に比してかなり少ない。試片 No. 25 と 26 の高温延性は No. 12 よりもさらに低下していたが、Fig. 2(b) および (c) に見られるように析出物も多量に形成していた。

次に試片 No. 1 と 12 について破面上の析出物の密度を測定した結果を Fig. 3 に示す。この図には延性 $\Delta W/W$ の測定結果も破線で併記した。密度の温度依存性は延性

Table 1 Chemical compositions of materials used

Item No.	Chemical composition (wt.%)								
	C	Si	Mn	P	S	N	O	Al*	Ni
1	0.031	0.20	0.50	0.002	0.0011	0.0008	0.0034	0.009	36.25
9	0.017	0.19	0.36	0.001	0.005	0.0017	0.0036	0.001	36.20
12	0.033	0.19	0.35	0.003	0.005	0.0035	0.0021	0.001	36.05
25	0.009	0.21	0.33	0.003	0.0249	0.0015	0.0133	0.002	35.29
26	0.013	0.25	0.34	0.001	0.0007	0.0016	0.0024	0.516	36.23

*soluble

(a) T_P : 600°C

(b) T_P : 900°C

(c) T_P : 1100°C

Fig. 1 Precipitates on intergranular fractured surface under different testing temperature (T_P), Material: Item No. 12, C.H.S.: $\dot{d}_m$

(a) Material: Item No. 1

(b) Material: Item No. 25

(c) Material: Item No. 26

Fig. 2 Precipitates on intergranular fractured surface of different materials, Testing temperature: 900°C, C.H.S.: $\dot{d}_m$

の温度依存性とほぼ逆の関係にあり、延性が極小値となる800~900℃付近で密度が最も高い。また割れ易い材料と割れ難い材料の密度の差も明瞭に見られる。なお、さらに実際に溶接割れ試験を行なって得られた破面についても検討を行なったが、再現高温延性試験の場合と同様に多数の析出物が観察された。

Fig. 4 は試片 No. 12 に対して900℃で高温延性試験を行なった後の研磨面での粒界の状態を示したものである。(a) は低倍率写真で、中央縦方向に見られる移動粒界は凝固時の粒界や樹枝状晶境界と交叉していないことが分る。(b) は(a)の中央部付近を拡大したもので、粒界上に微細な析出物が見られる。

Fig. 5 は試片 No. 25 に対して800℃での高温延性試験後の粒界の状態を示したものである。(a) は低倍率写真、(b) は(a)の中央の拡大および(c) は(a)の中央やや左上方を拡大したものである。(b) では粒界が樹枝状晶境界とほとんど一致していたために凝固時に形成した大きな介在物(EDXにより硫化物(MnS)と推定できた)と共に微細な析出物としての硫化物が見られた。(c) では移動粒界は樹枝状晶境界と交叉していないために微細な硫化物のみが見られた。なお析出物は粒界のみならず粒内でも見られた。

Fig. 3 Effect of testing temperature on density of precipitates on intergranular fractured surface, C.H.S.: $\dot{d}_m$

(a) low magnification

(b) high magnification

(c) high magnification

Fig. 5 Precipitates along grain boundary on polished and etched surface of Item No. 25 fractured at 900°C, C.H.S.: $\dot{d}_m$

またなお破面は凹凸が激しいためにレプリカ作製が不可能であったが、研磨面上の析出物をレプリカ法によりTEMで観察した結果によれば、MnS, MnO, AlN および Al_2O_3 が同定された。

3.2 粒界波状化と高温延性の関係

第2報²⁾で再現高温延性試験後には波状化した粒界がよく見られ、波状化粒界の周期にはほぼ対応して空洞が形成していることを述べた。このため粒界の波状化が延性低下の一要因となっている可能性を示唆した。したがって、ここでは粒界波状化と高温延性に関して検討を行なった。

Fig. 6 は試片 No. 12 に対する高温延性試験後の粒界を示したものである。(a) の500℃では粒界は滑らかである。(b) の900℃では粒界は顕著に細かく波状化して

(a) low magnification

(b) high magnification

Fig. 4 Precipitates along grain boundary on polished and etched surface of Item No. 12 fractured at 900°C, C.H.S.: $\dot{d}_m$

Fig. 6 Grain boundary serration under different testing temperature (T_P), Item No. 12, C.H.S.: d_m

Fig. 7 Feature of intergranular fractured surface under different testing temperature (T_P), Item No. 12, C.H.S.: d_m

Fig. 8 Effect of high strain rate on grain boundary serration and feature of intergranular fractured surface, Item No. 12, C.H.S.: d_m

いる。(c)の1100℃でも粒界は波状化しているが、長範囲の粒界移動の影響によると思われる波長の増加が見られる。これらに対応する破面を Fig. 7 に示す。いずれも粒界破面は第2報²⁾で述べたように凹凸の特徴(Type C)を示しているが、(a)の600℃ではその凹凸の寸法は

(b)の900℃に比して小さい。また(c)の1100℃では滑らかな階段状の部分が増加し、全体的な凹凸が(b)に比して粗くなっている。また Fig. 8 は試片 No. 12 に対して900℃で C.H.S. を d_h としたときの粒界と破面を示しており、Fig. 6(b) および 7(b) に比して粒界および破面のいずれも凹凸がやや細くなっている。さらに Fig. 9 は割れの発生し難い試片 No. 1 の900℃における粒界と破面を示したものであり、析出物はすでに述べたように少ないにもかかわらず、粒界の波状化および破面の凹凸の特徴は Fig. 6 および Fig. 7 とほぼ同様であった。また試片 No. 12 に対して割れの発生直後に変形を停止させた場合でも粒界は波状化していた。

上記のように破面の凹凸の特徴が粒界と対応していることは、粒界の波状化が延性低下の重要な要因になっていることを示している。

従来、粒界すべりによる応力集中によって空洞が形成する場所としては粒界上の析出物、結晶変形等によって生じた段(ledge)、亜粒界との交点で粒界に生じたカスプ(cusp)等がよく知られている。これらの中で粒界の段やカスプが顕著になったものが波状化粒界であり、Mulendore ら⁵⁾によって波状化粒界と空洞形成の関連等が詳しく検討されている。また最近堀内ら⁶⁾は析出物の存在しない Al-Mg 合金の高温延性試験において粒界が波状化することにより空洞が形成して延性が低下することを示した。そして、堀内ら⁶⁾は Raj と Ashby⁷⁾による粒界すべり時の応力解析式を用いて波状化粒界での応力集中係数が約2.5~5.0に達することを示し、さらにこの値は空洞形成時に必要な応力集中係数以上であることを示した。すでに Fig. 6(b) で示したインバー溶接金属の波状化粒界の波長および振幅などは堀内ら⁶⁾の Al-Mg 合金での波状化粒界とほぼ同様であり、このことよりイ

(a) grain boundary (T_p : 900°C) (b) fractured surface (T_p : 800°C)

Fig. 9 Grain boundary serration and intergranular fractured surface of Item No. 1 which has low crack susceptibility, C.H.S.: $\dot{d}_m$

Fig. 10 An example of grain boundary sliding accompanying grain boundary migration, grain boundary serration and cavity formation, Item No. 12, T_p : 800°C, C.H.S.: $\dot{d}_m$

ンバー溶接金属においても空洞形成に必要な応力集中が生じているものと考えられる。

これらのことからインバー溶接金属においても粒界波状化は延性低下を引き起こす一要因となっていることが十分に理解できる。なお1100°Cでの粒界は波長が長くなる傾向が見られたが、これはいわゆる通常の粒界移動の効果が影響したためと考えられ、そのため粒界への歪集中が緩和されて空洞が形成し難く延性を上昇させたものと考えられる。

粒界波状化の機構についてはいくつか提案がなされているが^{5,8-10)}、まだ十分解明されていない。すでに Fig. 6(a) に示したように500°Cでは変形が付与されても粒界は波状化しなかった。また単に熱サイクルのみを付与して変形が付与されない場合にも粒界は波状化しなかった。このことは、すでに一、二指摘されてきたよう

Fig. 11 An example of existence of two or more precipitates in intergranular dimple, Item No. 12, T_p : 900°C, C.H.S.: $\dot{d}_m$

に^{11,12)}、粒界波状化は熱活性化過程として起きる歪誘起粒界移動であることを示唆している。また粒界波状化は粒界すべりの動的過程と関係があることも指摘されているが⁵⁾、本研究でもそのことが観察された。すなわち Fig. 10 は試片表面における粒界波状化と空洞形成を示したものであるが(空洞: 矢印で表示)、粒界移動の痕跡と共に粒界すべりがよく見られる。

3.3 延性低下割れの発生に及ぼす粒界析出と粒界波状化の影響についての比較考察

以上述べたように粒界析出物および粒界波状化は共に延性低下を引き起こしているものと考えられた。以下ではこれらについて比較考察を加えた。

従来、高温延性等の研究において破面上に析出物が見られた場合、これが延性低下の原因と考えられることが多い。しかし Raji³⁾ は内部酸化により SiO_2 粒子を含ませた銅の高温破壊において、破面上に SiO_2 粒子が見られてもその間隔が空洞の間隔と一致しない場合には空洞はその粒子で形成したものではないことを示した。インバー溶接金属においては前報²⁾ の Fig. 15 で示したように波状化粒界の波長にほぼ相当して空洞が形成していた。またすでに Fig. 6~9 で示したように粒界の凹凸の特徴も波状化粒界との関連が強い。いっぽう延性低下の大きい試片 No. 12 では破面上の析出物の平均間隔は一般的に破面の凹凸の大きさより小さい。また試片 No. 12 において時折見られる粒界 dimple を Fig. 11 に示すが、一つの空洞に相当すると思われる dimple 内に複数の析出物が見られる。また不純物元素の極めて少ない試片 No. 1 においても Fig. 3 に示したように600~1000°Cの間で延性低下がかなり起きていることから粒界波状化の影響がよく理解できる。

Raji³⁾ によれば、高温粒界破壊の機構は低応力時の拡散支配型空洞成長と高応力時の塑性変形支配型空洞成長に大別できるが、応力がさらに高くなると粒界での粒内すべりの不適合によって粒界破壊が生じ、この場合の破面にはすべり帯が多数見られて破断時間は 30 sec 程度と非常に短い。インバー溶接金属においても第2報²⁾ の Fig. 13 に示したように破面上ですべり帯が見られることが多く、またすべり帯の形成が粒界波状化と関連がある可能性を指摘した。溶接時の延性低下割れは溶接熱サイクル時の短時間で生じるものであるから、これらのことからも粒界波状化の重要性を示唆するものと考えられ

る。なお実際に自拘束式溶接割れ試験を行なった場合にも粒界波状化が認められた¹⁴⁾。

いっぽう、試片 No. 1 においても粒界が波状化し、また破面の特徴も同様であるにもかかわらず、延性低下の程度が試片 No. 12 ほどには大きくないことは、粒界析出物も延性低下の重要な因子であることを示している。また前報²⁾において示したように延性の極小温度は C.H.S. にあまり依存しないが、このことも堀内¹⁵⁾の指摘のように粒界析出物の影響が無視できないことを示唆していると考えられる。これらのことを総合すると、インバー溶接金属においては粒界析出と波状化粒界の共同効果によって延性低下が起きるものと考えられる。

したがって次のような機構が推測される。まず粒界すべり時に粒界波状化によってその波長に相当するように応力集中の分布が生ずる。全体的な応力分布はこれによって決定されると考えられるが、析出物の部分ではこれによる応力集中が重畳されるかまたはさらに析出物とマトリックスの界面が剝離し易いために、波状化粒界における析出物の位置で空洞が発生し易い。したがって析出物が少ない場合は波状化粒界による応力集中があっても空洞が発生し難い。そして一旦空洞が形成すると、その成長合体によって割れに進展する。

3.4 延性低下割れに関係する諸因子の総合的評価

第2報²⁾と本報告で明らかになったことがらをもとにして、インバー溶接金属において延性低下割れに関係する諸因子を Fig. 12 に総合的に示した。800~900℃付近で延性の極小の見られる延性低下現象 (g) は粒界すべり (a) ならびに粒界析出 (b) と粒界波状化 (c) の共同効果によって空洞が形成することにより生ずる。600℃以下では粒界すべりが起き難いのみならず粒界析出物も少なく粒界も波状化し難いために延性は上昇する。また1100℃付近以上では粒界移動 (d) が活発になり、変形応力 (e) も低下するために空洞が発生し難く、また波状化粒界の波長も長い。また粒界析出も少ない。なお再

結晶 (f) によって歪の集中していた粒界そのものも消滅し易くなる。1100℃付近以上ではこれらの影響によって延性が上昇する。

なお不純物元素の粒界偏析はオージェ分析でもとくに見られなかったが、(i) Fig. 3 ならびに Fig. 6 および 7 で示したように延性の傾向は析出物および粒界波状化の挙動とよく対応していること、(ii) 粒界偏析による粒界強度の低下が原因であれば、C.H.S. を上昇させることにより延性は低下すると考えられるが¹⁶⁾、前報²⁾で示したように延性は逆に上昇すること等を考えても、粒界偏析の影響は小さいと思われる。

5. 結 言

インバー溶接金属の延性低下割れに及ぼす各種金属学的因子を検討した結果を要約すると次のとおりである。

1) 破面上の析出物量を測定し、試験温度との関連性を検討した結果、延性低下の温度依存性は析出物量とよい相関性がみられた。

2) 一定温度にて延性低下の大きい試片と小さい試片を比較した結果によれば前者の破面では析出物量が明らかに多かった。これらのことより粒界析出は延性低下の重要な原因であると考えられる。

3) 粒界の波状化と粒界破面の凹凸の特徴は密切に関連していた。また粒界の波状化の温度依存性も延性の傾向とよい相関性にあった。これらのことおよび他の文献等の比較検討の結果、粒界波状化も延性低下の重要な原因であろうことを指摘した。

4) 延性低下はしたがって粒界析出と粒界波状化の共同効果によって空洞が形成し、その合体成長によって起きるものと考えられた。

5) 粒界すべり、粒界析出、粒界波状化、粒界移動、再結晶等を総合してインバー溶接金属において900℃前後への再加熱で延性低下の起きる機構を総合的に考察した。

材料を提供していただいた川崎製鉄㈱および日新製鋼㈱に記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 松田, 他: 溶接学会論文集, 3 (1985), p. 532.
- 2) 松田, 他: 溶接学会論文集, 3 (1985), p. 539.
- 3) 黒澤, 他: 金属学会会報, 20 (1981), p. 377.
- 4) 須藤: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 696.
- 5) A.W. Mullendore and N.J. Grant: "Structural processes in Creep", Iron and Steel Inst., 1961, p. 44.
- 6) 大塚, 堀内: 金属学会誌, 48 (1984), p. 1143.
- 7) R. Raj and M.F. Ashby: Met. Trans., 2 (1971), p. 1113.
- 8) B. Chalmers, et al.: "Progress in Materials Science", Pergamon press, 16 (1972), p. 19.
- 9) A.E.B. Presland and R.L. Hutchinson: J. Inst. Met., 92 (1963-64), p. 264.
- 10) F. Garofalo, et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1460.
- 11) 日本金属学会編: "金属便覧" (改訂版), 昭46, p. 887.
- 12) F. Garofalo: "Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals", Macmillan Series in Materials Science, 1965, p. 144.
- 13) R. Raj: Acta Met., 26 (1978), p. 341.
- 14) 未発表
- 15) 堀内, 大塚: 鉄鋼基礎共同研究会高温変形部会報告書 "鋼の熱間加工の金属学", (昭57), p. 311.
- 16) 堀内: 鉄鋼基礎共同研究会高温変形部会報告書 "鋼の熱間加工の金属学", (昭57), p. 241.

Fig. 12 Comprehensive illustration of mechanism causing ductility-dip cracking