

JAERI-M  
7395

ハステロイ-Xおよびハステロイ-XRの  
応力時効効果

1977年11月

渡辺 勝利・菊地 正彦・近藤 達男

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

Hastelloy-X および Hastelloy-XR の応力時効効果

日本原子力研究所・東海研究所・燃料工学部  
渡辺勝利・菊地正彦・近藤達男

(1977年11月1日受理)

引張応力作用下の時効により材料の延性変化を調べる方法を考案し、Hastelloy-X その他の材料について試験を行った。時効条件は応力 0~22 kg/mm<sup>2</sup>、温度 500~1000 °C の間でいくつかの段階を選び組合せた。所定の時効のあと、試験素材から引張試験片を切り出して常温引張性質を調べた。さらに応力時効によってひき起された金属組織の変化について光学顕微鏡ならびに透過電子顕微鏡によって調べ、延性変化との関係について考察を加えた。

Hastelloy-X の時効による強度特性の変化は応力作用下では無応力の場合よりも促進され、しかも炭化物析出の量、形状、分布などの微細組織の変化と密接に関連していることを明らかにした。また合金間の比較検討を行い、不純物の管理を行って耐食性を高めた Hastelloy-XR の場合が応力時効に対する抵抗性が Hastelloy-X に比して大きく、しかも場合により応力の作用で延性が改善されることもあることも認めた。

JAERI-M 7395

Effects of Stress Aging on Changes in Mechanical Properties and Microstructures of Hastelloy-X and Hastelloy-XR.

Katsutoshi WATANABE, Masahiko KIKUCHI and Tatsuo KONDO

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received November 1, 1977)

Mechanical property and Microstructural changes of Ni-base super alloys after aging with and without tensile stress were observed in the temperature range of 500-1000°C for durations to 305 hr. The materials tested are Hastelloy-X and its modified heat (Hastelloy-XR).

Changes of the mechanical properties are appreciably enhanced by the application of stress during the aging. The changes are interpreted in connection with microstructural changes due to the enhanced carbide precipitation caused by the stress aging. Commercial grade Hastelloy-X is found to be more influenced by the stress than Hastelloy-XR.

Key Words : Hastelloy-X, Hastelloy-XR, Mechanical Property, Microstructure, Tensile Stress, Aging, Carbide Precipitation.

## 目 次

1. 序 .....	1
2. 実験方法 .....	3
2.1 供試材 .....	3
2.2 応力時効処理 .....	3
2.3 時効後の試験 .....	3
3. 実験結果および考察 .....	5
3.1 ハステロイ-X の応力時効効果 .....	5
3.1.1 時効特性におよぼす附加応力の影響 .....	5
3.1.2 応力時効による延性の変化と加工硬化指数の変化との関係 .....	6
3.1.3 各時効温度における延性の変化と組織変化との関係 .....	7
(a) 700 °C の結果 .....	7
(b) 900 °C の結果 .....	8
(c) 1000 °C の結果 .....	8
3.2 ハステロイ-XR およびハステロイ-X の応力時効結果の比較 .....	9
3.2.1 900 °C の結果 .....	9
3.2.2 1000 °C の結果 .....	10
4. まとめ .....	11
4.1 ハステロイ-X の応力時効 .....	11
4.2 ハステロイ-XR の応力時効 (ハステロイ-X の応力時効結果との比較) .....	11
5. 結 論 .....	12
6. 今後の課題 .....	12
謝 辞 .....	12
参考文献 .....	13

## CONTENTS

1. INTRODUCTION .....	1
2. EXPERIMENTAL PROCEDURES .....	3
2.1 Materials .....	3
2.2 Stress Aging Procedures .....	3
2.3 Post Stress Aging Tests .....	3
3. RESULTS AND DISCUSSION .....	5
3.1 Stress Aging Effects of Hastelloy-X .....	5
3.1.1 Effects of applied stress on aging behavior .....	5
3.1.2 Relation between ductility and work hardening exponent changes due to stress aging .....	6
3.1.3 Relation between ductility and microstructural changes at various aging temperatures .....	7
(a) 700°C Aging .....	7
(b) 900°C Aging .....	8
(c) 1000°C Aging .....	8
3.2 Comparison with stress-aged Hastelloy-XR and Hastelloy-X ...	9
3.2.1 900°C Aging .....	9
3.2.2 1000°C Aging .....	10
4. SUMMARY .....	11
4.1 Results of stress-aged Hastelloy-X .....	11
4.2 Results of stress-aged Hastelloy-XR .....	11
5. CONCLUSIONS .....	12
6. RESEARCH PROGRAM IN FUTURE .....	12
ACKNOWLEDGMENT .....	12
REFERENCES .....	13

## 1. 序

ニッケル基耐熱合金は一般に高温強度および耐食性に優れているとされている。しかし高温における相安定性、すなわち組織変化に着目すると700~900°Cの温度範囲にある時間以上保持されると炭化物の析出をはじめとしてLaves相、 $\mu$ 相および $\sigma$ 相といった複雑な結晶構造を有する中間相を形成する。これらの析出物の形成と機械的性質とは密接な関連性を有し、いわゆる中間温度脆性として知られ<sup>1)~4)</sup>、オーステナイト型合金の耐久性確保の上で克服しなければならない課題である。一方、純金属でもこれと似た変化とみられる結晶構造がオーステナイトと同様の面心立方であるAl, NiおよびCuなどがこれにあたり、いわゆる中間温度脆性というべきものがある。従ってこの種の脆化は必ずしも明瞭な析出相の出現が支配する効果のみではなく、むしろ結晶粒界偏析などもからむ複雑な機構をもつと考えられる。本研究はこれら相安定性を対象とし、しばしば問題とされる溶接部近傍の時効脆化やクリープをうけた材料の延性低下など実用上の重要性が大きい反面、原理機構の究明の遅れている現象について問題提起をするとともに、迅速で現実性の高い材料の評価法として技術的な確立を目指すものである。

### 構造材料の熱劣化過程と応力の関連性予測

原子炉用構造材料は高温下の応力場の中で用いられるので、上に述べた合金の熱的安定性は勿論のこと、これに応力が作用した場合の構造変化ないしは組織変化に伴う性質変化が実用上の問題となりうる。一般に材料は高温下では(1)原子の易動度は温度とともに増大し、拡散が重要な支配因子となる(2)上昇機構により転位の易動度が増大する(3)原子空孔の平衡濃度は温度とともに増加する。これに加えて応力が作用するならばクリープも当然起り固相内反応は促進効果をうけることが明らかである。(1)については塑性変形中の拡散係数の増加の観点からなされたBuffingtonら<sup>6)</sup>による $\alpha$ -鉄の結果およびWazzenら<sup>7)</sup>によるニッケルの結果などからも推論できる。(2)については転位の上昇運動は本来拡散律速であるから熱活性化過程であり、これに応力が作用することにより転位の応力場に変化が生じて上昇速度を高めることが知られている。(3)については熱平衡空孔に加えて応力下の過剰空孔の発生要因として、例えばジョグを有するらせん転位の運動による空孔の発生などが代表的なものとなろう。すなわち、らせん転位の交さにより生じたジョグの運動は点欠陥の生成を伴うなどであるが、応力場と熱の共存によってもたらされる固相内の変化が累積して材質を変える効果に注目する必要がある。

これらの事象に共通していることはいずれも拡散が重要な役割を演じている点である。このような観点でみるとクリープ中の材料では応力作用下の時効が進行していることになり、その変形上の特徴が、(1)亜結晶粒の形成(2)粒界すべり(3)微細すべりなどを含んでいるが、これらは拡散と密接に係わり合っている。

すなわち(1)についてはポリゴニゼーションによるものであるから転位上昇運動と直接に関係し、その速度は拡散速度に依存する。(2)についてはKe<sup>8)~10)</sup>らによれば多結晶アルミニウム、 $\alpha$ -鉄および $\alpha$ -黄銅のせん断弾性率を温度の関数として測定したところ、ある特定温度領域において弾性率の急激な低下が観測され、このことは粒界緩和過程にもとづくものとされた。この場合、粒界

すべりの活性化エネルギーは自己拡散のそれとほぼ等しことから、粒界すべりは亜結晶粒界の形成の場合と同様にある種の自己拡散過程によって支配されていることを示唆している。(3)については Weertman によるもので増殖転位源にもとづくクリープの微細すべりを説明するものである。この場合にも上昇機構によるものであるから、この運動は拡散によって支配されている。一方、先に述べた時効中ないしは応力作用下の時効中の組織変化について応力の作用により格子欠陥の密度は増加するから、核形成速度は増加し、また拡散速度の増加は核の成長を高めることが予想される。この場合、後者の拡散速度の増加は Cohen<sup>(12)</sup> によれば転位パイプ拡散によるものとして居り、従って再結晶温度以上では転位の消滅が起るのでこのような高温では拡散の促進効果はないとしていることに留意する必要がある。かくして生成された析出物が応力作用下の変形においてどのような役割をするかは極めて複雑で未だその機構については十分に明らかになっていないのが現状である。

これまでに述べたように高温下で固相の格子欠陥挙動および析出挙動は応力の作用によりさらに加速化ないしは促進化が起る。従って合金の中間温度脆性ないしは時効脆化は無応力の場合の高温時効に比して応力が作用する場合には性質変化が著しくなるものと予想される。

本研究は以上の理由をもとに、多目的高温ガス炉用構造材料として、その特性評価が注目されるニッケル基の Hastelloy-X 相当合金について検討を加えたものである。試料は素材(板状)の状態では応力時効したものから試験片を切り出す方法を取り、材料としてはすでに実施中の各種確性試験の系列の中から、市販材の典型的なものとして、Hastelloy-X ならびにこれと比較して放射化特性とヘリウム中の耐食性を改善するために Al, Si, Co の含有量を減らした Hastelloy-XR の両者につき、応力作用下の時効特性すなわちクリープ損傷にもとづく延性の変化と金属組織の変化について調べることにした。



## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

実験に用いた試料ハステロイ-X およびハステロイ-XR<sup>\*</sup>の化学組成をそれぞれ Table 1 に示す。これらの試料はいずれも板状素材を用い、それぞれの寸法は前者が $1 \times 15 \times 500 \text{ mm}^3$ 、後者が $2 \times 35 \times 500 \text{ mm}^3$ とした。

溶体化処理 ( $1170^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$  保持後空冷) の後、そのままクリープ試験機型の荷重附加装置にとりつけて所定の時効処理を行った。次にこの素材により引張試験、光顕および電顕用の各試験片を機械加工により採取した。

### 2.2 応力時効処理

この処理に用いた試験機を Photo 1 に示す。この装置の試作にあたって留意した点は大型試験片に静荷重を与えて時効し、あとで所要の寸法、形状あるいは特定の採取方向の試料を切り出して各種試験に供するようにした点すなわち(1)効率よく(2)多くの情報が得られ(3)雰囲気の影響のないことを特徴とした。試験中の応力分布、温度分布がなるべく均一かつ正確に与えられるようにした点である。すなわち温度の均一性に関しては最大均熱部がたて方向に 150 mm、横方向に 70 mm であって本処理を終了した後の試験片は全てこの範囲内より採取した。時効条件は応力  $0 \sim 22 \text{ kg/mm}^2$ 、温度  $500 \sim 1000^\circ\text{C}$  の間でいくつかの段階を選び組合せた。時効温度によって附加応力が異なる理由は異なる温度に対して将来のデータ処理上の一定の規準を与えるためであって、当面はそれぞれの温度における降伏強さを基準としている。これはおそらく、クリープ歪などを基準とするのが最良と予測される。しかしその判断は試験データの蓄積のあとにすべきことなので当面は過去のクリープデータを参考に  $700^\circ\text{C}$  での附加応力は降伏強さのほぼ 30%、 $900^\circ\text{C}$  では 18%、 $1000^\circ\text{C}$  では 10% 程度とした。なお応力時効中の所定の時間におけるクリープ歪はダイヤルゲージにて測定した。

### 2.3 時効後の試験

引張試験はインストロン型試験機を用い、ハステロイ-X 試料の平行部寸法は  $1 \times 3 \times 24 \text{ mm}^3$  に対して歪速度は  $3.4 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  とし、ハステロイ-XR 試料の平行部寸法は  $2 \times 4 \times 30 \text{ mm}^3$  に対して歪速度は  $2.8 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  とした。なおいずれの場合にも測定は全て室温にて行った。電顕用試料作製には jet polishing 法で行い、研磨液には錯酸、過塩素酸の混合液 (vol 比

\*注) ここでハステロイ-XR と称しているのは必ずしも開発の最終段階のものではない。

この研究の段階のあと Si は 0.3~0.5% 附近、Mn は 1%~1.3% をより好ましい組成として、さらに耐食性の改良が進んでいる。

にして95 : 5) を用いた。この場合の研磨条件は電圧112V, 電流1.6~1.8A, 液温13~16°Cとし研磨終了後, 速やかにエチルアルコールにて十分に洗浄し乾燥した。電顕直接観察にはJEM-200 Aを用いた。

Table 1 Chemical composition of Hastelloy-X and Hastelloy-XR

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Co	Mo	W	Fe	Al	Ti	Ni	N	B
H-XR	0.08	0.65	0.03	<0.005	<0.005	21.98	0.05	8.81	0.54	18.35	<0.02	0.02	Bal.	0.005	0.001
HX	0.06	0.60	0.43	0.007	0.005	21.49	0.98	8.82	0.53	18.03	0.41	0.03	Bal.	—	—

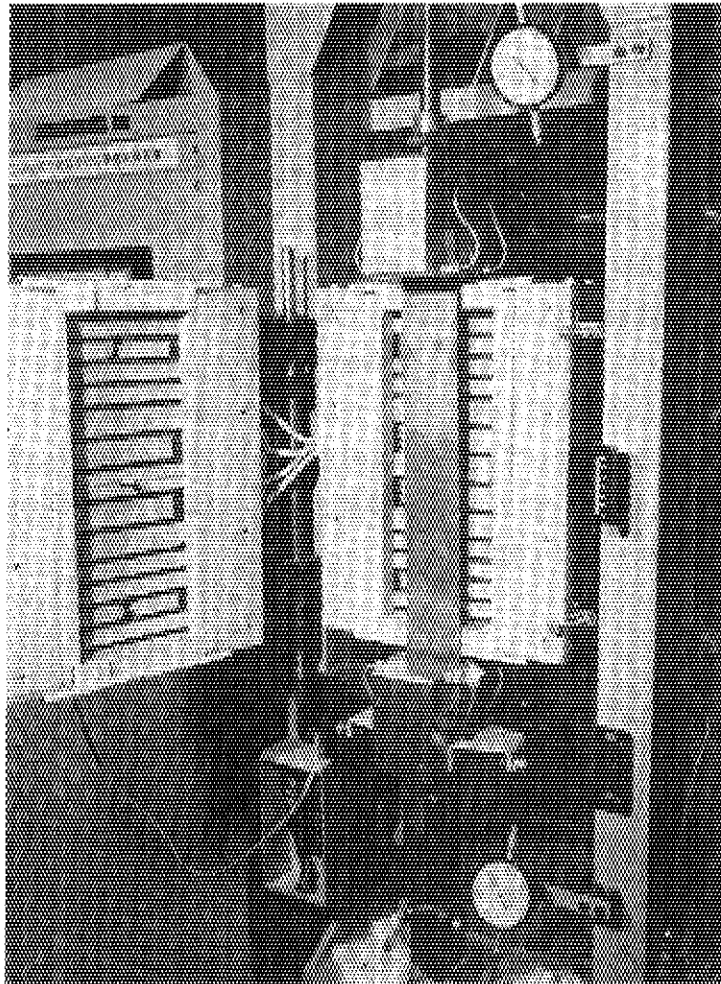


Photo. 1 Test section

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ハステロイ-X の応力時効効果

##### 3.1.1 時効特性におよぼす応力の影響

Fig. 1は500°C, 700°Cそれぞれ100hr保持した場合の附加応力と室温破断伸びとの関係を示したもので、横軸の $\sigma_T / \sigma_{0.2T}$ は附加応力を各温度における降伏条件に関して標準化したものである。500°C, 700°Cいずれの場合にも附加応力の影響が認められ無応力の場合に比べて延性低下を生じる。さらに応力レベルを増大させると破断伸びは余り変化せず応力水準に対する依存性は少なかった。これらに対応させる目的で700°C時効における無応力および附加応力5 kg/mm<sup>2</sup>, 15 kg/mm<sup>2</sup>の履歴をもつ材料の光顕および電顕の観察結果を比較検討した。なおこれらの結果は次節3.1.3のPhoto 5, 6, 7, 8に示してある。この結果からみて応力を附加することにより、あるいはさらに応力値を増加することによって転位密度が増加し、また析出物の量も増大していることがわかる。この転位密度の増加については、低温変形の場合に成立しているいわゆる転位密度 $\rho$ の $1/2$ 乗則として知られている流動応力と転位密度との関係が、高温でも応力作用下の時効あるいはクリープ変形状態のものにも適用できることがMukherjeeら<sup>13) 14)</sup>によって確認されている。すなわち外部応力 $\sigma$ と転位密度 $\rho$ との関係は次式で表わせる。

$$\sigma/2 = \alpha G b \sqrt{\rho} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\alpha$ は定数で約0.5、 $G$ はせん断弾性率、 $b$ はバーガースベクトルである。(1)式からも明らかのように転位密度は外部応力の2乗に概ね比例する。従って定性的ではあるが先に述べた電顕観察より得られた結果は理解できる。

一方、析出の促進効果を考えてみると析出過程を構成する核形成および成長のいずれの過程においても物質移動すなわち拡散が重要な役割を演じていることがよく知られている。高温で応力が作用している塑性変形が進行する状況では格子欠陥を媒介に拡散の促進が起ると考えられ、これが析出の促進に密接な係わりあいを持つことがあり得るであろう。応力附加ないしは応力値の増加によって析出物の量が増大することについてはCohen<sup>12)</sup>が拡散係数が定常クリープ歪速度に依存して増加することを指摘している。本実験結果にこれを適用して考えてみる。ただし、ここで重要なことは材料中の溶質原子、すなわちこの場合は炭素が与えられた温度で過飽和状態にあることが前提である。通常、定常クリープ状態におけるクリープ歪速度 $\dot{\epsilon}$ の一般式は次のように表わせる。

$$\dot{\epsilon} = A (\sigma/E)^n \exp [Q/RT] \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $A$ ,  $n$ は定数、 $E$ は弾性率、 $Q$ はクリープの活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。これから明らかに一定温度条件下ではクリープ歪速度は外部応力にべき関数的に依存する。そして既に述べたようにクリープ歪速度に依存して拡散係数は変化するから、外部応力が増加すれば拡散係数もそれに応じて増加することになり、その結果として物質移動が活発になり結局応力附加および応力値の増加による析出物の量の相対的な増大とが密接に係わり合う

うことは充分起りうる。さらに析出の促進効果の要因としては転位密度の増加はもとより他の格子欠陥の導入による核形成サイトの増加も考えられる。いずれにしてもこれらの相乗作用的効果の結果として過飽和度の大きい固溶体では析出反応の促進が起る。この意味でこれら一連の過程はいいかえれば応力によって誘起される析出促進効果といえる。

微細組織に認められた変化と機械的性質の変化は大まかに対応しているが、応力水準の影響は組織の方に特に強く観察される。本実験は短時間段階のものであるので、機械的性質変化はあまり明瞭に区別されない。ただし繰返し注目しておきたいのは上記はあくまで炭素の過飽和度の大きいつまり比較的低温側の条件での問題のとらえ方であって、炭化物の析出のノーズの上部にあたる 900~1000°C 附近においてはクリープによる析出の促進はかならずしもあたらず、むしろ溶解の促進も起り得るであろう。

### 3.1.2 応力時効による延性の変化と加工硬化指数の変化との関係

Fig. 2 にそれぞれ 111 時間、305 時間等時時効後の室温破断伸びと時効温度の関係を示す。いずれの場合にも無応力では時効温度の上昇とともに延性は低下し、900°C において極小を示したのち延性は逆転して増大する。一方、応力を附加した場合には無応力のものに比べて延性が低下するとともに時効温度の上昇とともに延性は急激に低下し 800°C において極小を示した後、高温側では応力を加えたために延性は無応力のものよりも逆転して増大する傾向が強まる。この延性の極小値の低温側への移動は温度-時間-析出線図を考えると応力附加によって析出のノーズの下側の温度帯で炭化物の析出促進が起るためと判断される。応力作用下で時効劣化が促進され、より低温側へ延性の極小値が遷移するこの事実はニッケル基耐熱合金が 800°C 以上の温度において使用される場合には実用上の見地からも重要な意味をもっているといえる。

これらのことから 800°C、900°C の時効条件を選んで顕微鏡観察および引張破断後の破面観察を行った。Photo 2 に 800°C、111 時間時効後の顕微鏡による組織変化の観察結果を示す。応力 8 kg/mm<sup>2</sup> 附加により粒内および粒界ともに著しく炭化物の量が増加しているのが認められる。

Photo 3, 4 に 800°C、900°C それぞれ 111 時間時効後の走査電顕による破面観察の結果を示す。これらの観察結果からは延性破壊特有のディンプルパターンが観察される。

次に応力時効による延性の変化と加工硬化指数との関連について述べる。一般に均一塑性変形領域<sup>(15)</sup>においては次の関係式が成り立つことが Hollomon<sup>(15)</sup>によって指摘されている。

$$\sigma = K \epsilon^n \dots\dots\dots(3)$$

この場合、 $\sigma$  は真応力、 $\epsilon$  は真歪、 $n$  は加工硬化指数、 $K$  は  $\epsilon = 1.0$  における真応力として定義される材料定数である。また(3)式より次の関係が成り立つ。

$$n = \frac{d(\log \sigma)}{d(\log \epsilon)} \dots\dots\dots(4)$$

(4)式は加工硬化指数が塑性流動曲線における勾配で表わされることを示している。また塑性不安定性を示す最大重点においては力学的条件から次の関係が成り立つ。

$$n = \epsilon_u \dots\dots\dots(5)$$

ここで  $\epsilon_u$  は真の均一伸びを表わす。(5)式は真の均一伸びの量が加工硬化指数の大きさに関連づけられることを示している。

以上の観点から先ず最初に本実験結果における応力附加の有無による真応力-真歪曲線の対数プロットした結果の例を Fig.4 に示す。次に加工硬化指数と附加応力との関係を Fig. 5 に示す。この場合も応力が作用することにより加工硬化指数が減少し、さらに応力レベルが増大すると加工硬化指数は減少の傾向を示す。このことは附加応力に依存してクリープ変形中に構造変化が生じること、すなわち炭化物の量および転位密度の変化が生じてこれに伴い加工硬化指数が変化するものと考えられる。また Fig.5に示した加工硬化指数と附加応力との関係はこの傾向が先に述べた延性の変化と附加応力との関係に著しく類似して居り両者の対応関係が認められる。

一方、応力時効したハステロイ-Xの室温における応力-歪曲線は500°C時効の場合を除いていずれも最大荷重点において破断している。すなわち塑性不安定性に達すると同様に破断を示すので、この場合には破断伸びは均一伸びに等しい。従って公称歪 $e$ と真歪 $\epsilon$ との関係を表わす $\epsilon = \ln(1+e)$ の式を介して破断伸びは(5)式との関係から加工硬化指数に関連づけられる。

Fig.6, 7に各時効温度における等時応力時効後の加工硬化指数の変化を示す。これらの結果はいずれも加工硬化指数が応力附加によって無応力の場合よりも減少し、また時効温度の上昇とともに応力の有無によらず減少するが、無応力では900°Cにおいて極小を示すのに対して、応力附加の場合に800°Cにおいて極小を示す。また時効温度が900°Cを越えると応力附加効果が逆転して加工硬化指数は無応力のそれに比べてより大きな値となる。これら一連の挙動は Fig. 2, 3に示した延性の変化と傾向的には類似性が認められ、この意味からも加工硬化指数が延性を予測する上で一つの尺度となり得ることを示唆している。<sup>(16), (17), (18)</sup>なお加工硬化指数の変化と微細組織との相互関連性については今後検討を加える必要があろう。

### 3.1.3 各温度における延性の変化と組織変化との関係

#### (a) 700°Cの結果

Fig.8に700°C時効後の室温における破断伸びと時効時間との関係を示す。無応力でも時間とともに破断伸びは減少の傾向を示すが、応力を5 kg/mm<sup>2</sup> 附加することによって破断伸びは著しく低下し、時効時間の増加とともにゆっくりと低下の傾向を示した。次に応力を15 kg/mm<sup>2</sup> 附加すると破断伸びはさらに減少した。

100 時間時効の場合の無応力、5 kg/mm<sup>2</sup> および15 kg/mm<sup>2</sup> 応力附加による顕微鏡および電顕による組織変化の観察結果をPhoto 5, 6, 7, 8に示す。Photo 5は顕微鏡による観察結果であるが、5 kg/mm<sup>2</sup>の応力附加でも無応力のものに比較して炭化物の析出が著しく、さらに応力を15 kg/mm<sup>2</sup>に増加すると炭化物の析出は一層顕著になるのが認められる。電顕観察の結果ではPhoto 6から明らかなように無応力の場合には微細な粒界炭化物が密集して析出して居り、また粒界近傍には炭化物の欠乏域が観察される。この欠乏域は次のようなことにより生じたものと考えられる。すなわち、粒界は空孔の有効な吸収源であるから、これによってこの帯域は空孔の低濃度域となり、従って核形成のために必要な臨界空孔濃度<sup>(19)</sup>に達しないことと、時効中に粒界に形成される傾向にある炭化物はM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>と考えられるが、これの形成のために粒界近傍はCr原子の欠乏層を生じることである。Photo 7は応力を5 kg/mm<sup>2</sup>附加した場合の観察結果であるが、粒界炭化物のみならず粒界近傍にも多数の炭化物が析出しているのが観察され、また粒界近傍には転位が多数認められる。無応力の場合には観察されなかった粒界近傍のこれらの炭化物

は観察結果からも明らかなように塑性変形によって生じた転位が粒界近傍に集積し、これらの転位が析出サイトとなって形成されたものと考えられる。Photo 8は応力を  $15\text{kg/mm}^2$  附加した場合の観察結果であり、母相において著しく転位密度が増加し、また  $\text{M}_6\text{C}$  と考えられる炭化物に転位がピン止めされて、その転位線上に炭化物が優先析出しているのが観察される。これらの炭化物は一旦転位などの位置に析出の核発生が起れば塑性変形によって生じた転位および過剰空孔により析出原子の拡散速度は高まるから速やかに成長することができると推測される。

#### (b) 900°Cの結果

Fig.9に900°C時効後の室温における破断伸びと時効時間との関係を示す。無応力の場合には短時間の時効でも著しい破断伸びの低下を示す反面、その後の時効時間の経過による脆化の進行はあまり大きくない。応力を  $3\text{kg/mm}^2$  附加することによってこのような破断伸びは無応力の場合よりさらに低下する。しかし時効時間の経過に対する進行の勾配は試験の時間範囲では無応力の場合とほぼ同じであった。Photo 9, 10, 11に100~111時間時効の場合の無応力および  $3\text{kg/mm}^2$  応力附加による光顕および電顕による組織変化の観察結果を示す。

Photo 10は光顕による観察結果であるが、応力附加によって炭化物の析出が著しく多くなっていることが判る。この場合、応力の有無によらず Widmanstätten 型の炭化物が顕著に析出しているのが特徴的である。電顕観察の結果からこの組織は無応力 (Photo 10) においてはあまり見られないが、応力  $3\text{kg/mm}^2$  の場合 (Photo 11) において著しく、この炭化物の近傍にはやはり転位の集積が認められる。

一方、この炭化物をEPMAで調べた結果、Moの偏在が検出されることから  $\text{M}_6\text{C}$  と判断される。延性ないしはクリープ強度の観点からは粒界の  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  のみならず Widmanstätten型  $\text{M}_6\text{C}$  の析出は好ましくない。900°Cにおいて著しい破断伸びの低下を生じているのはこのような組織の状態と関係があるものと考えられる。

Widmanstätten 型の析出物の形成は炭化物の生長に必要な溶質の供給速度と析出物の形状との関係を反映したものと考えられ、応力作用下の析出形態の一つの典型として注目する必要がある。

#### (c) 1000°Cの結果

Fig.10に1000°C時効後の室温における破断伸びと時効時間との関係を示す。無応力の場合には急激に破断伸びが低下した後、時効時間による変化はほとんどなかった。一方、応力を  $1\text{kg/mm}^2$  附加することによって破断伸びは逆転し上昇を示した。また時効時間を増大しても同様の結果であった。この現象は500~900°Cの温度範囲での応力時効とは逆の効果であり、析出の温度依存と考えるとき、析出域の上限近傍の温度にあり、炭素の過飽和度が少ないため格子欠陥の増加による溶解度の増大が炭化物の再溶解をもたらすことと関係があろう。以上の結果に応じて、100~111時間時効の場合の無応力および  $1\text{kg/mm}^2$  応力附加による光顕および電顕による組織変化の観察結果をPhoto 12, 13, 14に示す。Photo 12の光顕観察結果からも明らかなように応力附加によって炭化物の量は減少し、例えばここでは、無応力の場合に見られるような Widmanstätten 型の炭化物はほとんど観察されない。この炭化物の量の減少は応力作用によって炭化物の分解、再固溶が促進されたことを示している。

一方、Photo 13, 14の電顕観察結果からは応力の有無によらず700°Cの場合に粒界近傍

に見られた $M_{23}C_6$ と考えられる炭化物はほとんど観察されず、また粒界炭化物も比較的まばらに析出している。また応力附加による転位密度の差はほとんど認められない。これらの組織観察から得られた一連の結果はこのような高温では応力が作用しても転位組織はほとんど消滅していることから明らかなように、このことにより析出サイトは減少し、また転位パイプ拡散機構による拡散速度の増加はなくなることから<sup>(12)</sup>、析出の促進効果は消失し、逆に析出域の上限近傍温度にあることとも関連して応力附加によって炭化物の分解、再固溶の促進が起るものと考えられる。すなわち1000℃においては応力附加の効果は900℃までの過程とは逆に作用し破断伸びの上昇がおこるが、このことは先に述べたことの結果とみられる析出相の相対的な量の減少と機械的性質とがここでも密接に関連づけられることを示している。

### 3.2 ハステロイ-XR およびハステロイ-X の応力時効結果の比較

#### 3.2.1 900℃の結果

Fig. 11に900℃時効後の室温における破断伸びと時効時間との関係を示す。ハステロイ-XRは無応力の場合、時効の初期には僅かに破断伸びが減少するが、その後時効時間の増大により破断伸びの減少は速まる傾向を示した。これに対して応力3 kg/mm<sup>2</sup> 附加により破断伸びは逆転して上昇を示し、時効時間が増大してもこの傾向は変わらず、その進行の勾配は無応力の場合のものとはほぼ同じであった。

Photo 15, 16, 17 にハステロイ-XRについて111時間時効の場合の無応力および3 kg/mm<sup>2</sup> 応力附加による光顕および電顕による組織変化の観察結果を示す。Photo 15は光顕による観察結果であるが、応力附加により炭化物の量が減少しているのが認められる。また電顕による観察結果(Photo 16, 17)では無応力の場合に方向性をもった微細な炭化物およびこれらと比して比較的大きな粒界炭化物が観察されるが、粒界の近傍には炭化物はほとんど認められない。これに対して応力を附加した場合には炭化物の量の減少が認められ、特に粒界炭化物はまばらな析出状態を呈している。また応力附加による転位密度の差はあまり認められない。クリープ変形中に生じたこれらの炭化物の量および転位組織の変化は前に述べたハステロイ-Xの場合と同様に延性の変化と密接に関連しているものと考えられる。

次に以上のハステロイ-XRの結果をハステロイ-Xの結果と比較して述べる。無応力の場合に、ハステロイ-Xが短時間時効によって急激な破断伸びの低下を示すのに対してハステロイ-XRは時効時間が増すと破断伸びの減少の度合は増すが比較的高い延性を保持している。一方、応力附加によりハステロイ-Xは破断伸びが減少するのに対してハステロイ-XRでは逆転して上昇を示し、さらに時効時間依存についても両者ともその傾向にvariしない。これらのことに対応させて組織変化についてみると、最も大きな差違はハステロイ-Xの場合には応力附加により炭化物の量が増加するのに対してハステロイ-XRでは減少することである。さらに無応力の場合でもハステロイ-XRの方は炭化物の量ははるかに少なく、しかも応力の有無によらず900℃の場合にハステロイ-Xで認められたWidmanstätten組織の炭化物の顕著な析出は全く観察されない。これらのことがハステロイ-XRにおける高い延性の保持に直接的な寄与をしているものと考えられるが、その機構については明らかではない。すなわちハステロイ-XRはハステ

(20)  
ロイ-Xに比較してAl, Si, Coを低減化したものであり、これらの微量元素の役割についてさらに検討する必要がある。

### 3.2.2 1000℃の結果

Fig.1 2に1000℃時効後の室温における破断伸びと時効時間との関係を示す。ハステロイ-XRは無応力の場合、破断伸びは時効によってあまり変化しない。これに対して応力1 kg/mm<sup>2</sup> 附加によって破断伸びは僅かではあるが逆転して上昇を示す。

Photo 18 にハステロイ-XRについて111時間時効の場合の無応力および1 kg/mm<sup>2</sup> 応力附加による光顕組織の観察結果を示す。応力附加により、無応力の場合に特に母相において著しく認められた粗大化した炭化物はほとんど観察されず、粒界炭化物がまばらに析出している。ここでも900℃の場合と同じように応力附加により炭化物の量は減少し、これに伴って僅かながら延性の上昇が認められる。

これらのハステロイ-XRの結果をハステロイ-Xの結果と比較して次に述べる。無応力の場合ハステロイ-Xでは時効の初期過程において著しい破断伸びの減少が生じ、その後時効時間の増大に対してやや安定した傾向を示すのに対してハステロイ-XRでは破断伸びの減少は時効の初期過程ではむしろのこと、時効時間が増大しても相対的にはあまり低下しない。一方、応力附加により両者とも破断伸びは逆転して上昇を示すが、ハステロイ-XRの方が無応力時効で高い延性を保持しているために、結果的には応力附加後もより大きな延性を保持している。これらの結果と組織観察の結果とを対応させると両者の合金とも応力附加により炭化物の量の減少がみられる。しかしこの場合ハステロイ-XRの方が無応力の場合のみならず、特に応力附加後では炭化物の量ははるかに少なく高い延性を保持していることとこのことが密接に関連しているものと考えられる。応力附加による炭化物の量の減少に伴う延性の上昇はハステロイ-Xでは1000℃の場合にのみ観測された現象であるが、ハステロイ-XRでは900℃、1000℃の場合のみならず700℃で5 kg/mm<sup>2</sup> 応力附加の場合にも認められる現象であり、このように比較的中間温度領域でも認められることは時効劣化に対する抵抗性が極めて大きいといえる。今のところこうした効果を解釈する上でAl, Si, Co低減化との関係は充分明らかではないが、少なくともSiはオーステナイト中のCの活量を高める元素であるから低減によって活量が下り析出の傾向が下ることにはうなづける。またハステロイ-XRではMnを多目にとるが、MnはCの活量に対してはSiとは逆の効果をもつことが知られているので、いずれの場合にも炭化物の析出にとっては負の効果をもっていることは注目に値しよう。



## 4. ま と め

以上の結果をまとめてみると次の諸点に整理される。

### 4.1 ハステロイ-X の応力時効

- (1) 通常の時効に比して応力作用下の時効では延性低下の促進が起るが、1000℃のような高温領域では延性は逆転して上昇を示す。
- (2) この促進効果は応力レベルの高低によってはあまり強く影響をうけない。
- (3) 応力の効果は1000℃のような高温を除いてそれを附加することにより時効中の組織変化が顕著になり、炭化物の析出速度、位置、形態などが影響をうけることが認められた。また応力レベルの増大に伴い転位密度が増加することが認められた。
- (4) 応力の効果には炭化物析出温度域では析出の促進および析出上限温度附近の高温では析出物の分解、再固溶の促進があり、これらのことと延性の変化とは密接に関連している。
- (5) この析出の促進効果は塑性変形中に作られ格子欠陥が析出過程としての核形成および成長に対して著しい影響をおよぼすためと考えられる。すなわち、格子欠陥密度の増加により核形成速度が高まり、また転位パイプ拡散などにより拡散速度が増大して、これらの相乗作用の結果として析出の促進が起るものと推測される。これに対して1000℃近傍以上の温度域では、例えば転位などはほとんど消滅することから、これに伴い析出の促進効果はなくなり、逆に析出域の上限温度附近にあることとあいまって析出物の分解、再固溶の促進が起るものと考えられる。
- (6) 無応力時効では時効温度が900℃の場合に延性は極小を示すのに対して応力作用下の時効では極小値がより低温側へ遷移する。
- (7) 応力の有無によらず時効後の延性の変化と加工硬化指数の変化とはよい対応関係を示す。

### 4.2 ハステロイ-XR の応力時効 (ハステロイ-X の応力時効結果との比較)

- (1) 時効脆化は少なく時効の温度依存性も低かった。
- (2) 応力時効によってむしろ延性低下が軽減される傾向を示した。
- (3) 金属組織上の観点からはハステロイ-X に比して相対的に炭化物の量が少なく、しかも応力附加により900℃、1000℃いずれの場合にも炭化物の量はさらに減少する。これらのことが無応力および応力作用下の時効でも比較的高い延性を保持している要因の一つであろうと考えられる。

## 5. 結 論

- (1) これまで時効試験と呼ばれる単純な長時間時効試験が広くなされてきたが、より実体に即して材料の性質を評価する上で本試験法が有用であることが実証された。
- (2) 無応力のものに比較して、応力作用下の時効を行ったものでは材料の延性変化が促進される。これらは炭化物の析出および分解、再固溶の促進にかかわる金属組織変化と密接に関連している。
- (3) 合金中の微量不純物 Al, Si, Co を低減化して耐食性を高めた Hastelloy-XR は Hastelloy-X に比較して応力時効に対する抵抗性が大きいことを確認した。

## 6. 今後の課題

これまでに得られた結果をもとに、次の諸点につき重点的に研究を進める。

- (1) より長時間の試験を行って、時効特性を把握し、材料の健全性評価に資する。
- (2) 強度特性との関連の上に高温組織安定性について詳細に検討を加える。これにより合金改良の方向づけを行う。
- (3) クリープ速度ないしはクリープ歪をパラメータとして、延性変化につき系統的に整理、検討する。これにより組織変化との関連における延性評価をより定量化の方向に近づける。
- (4) 高温強度特性を高めるために Mo, W 量を増加し、かつ耐食性の改善の点から Mn 量を増加し、Cr 量を減らした合金につき高温組織安定性とのかわりから時効特性の評価を行う。
- (5) 破壊力学的手法による靱性の評価、解析を行う。

## 謝 辞

本実験の遂行にあたり透過電子顕微鏡観察で御援助を頂いた材料物性研究室・白石室長をはじめ室員各位に感謝の意を表します。

## 5. 結 論

- (1) これまで時効試験と呼ばれる単純な長時間時効試験が広くなされてきたが、より実体に即して材料の性質を評価する上で本試験法が有用であることが実証された。
- (2) 無応力のものに比較して、応力作用下の時効を行ったものでは材料の延性変化が促進される。これらは炭化物の析出および分解、再固溶の促進にかかわる金属組織変化と密接に関連している。
- (3) 合金中の微量不純物  $Al$ ,  $Si$ ,  $Co$  を低減化して耐食性を高めたハステロイ-XR はハステロイ-X に比較して応力時効に対する抵抗性が大きいことを確認した。

## 6. 今後の課題

これまでに得られた結果をもとに、次の諸点につき重点的に研究を進める。

- (1) より長時間の試験を行って、時効特性を把握し、材料の健全性評価に資する。
- (2) 強度特性との関連の上に高温組織安定性について詳細に検討を加える。これにより合金改良の方向づけを行う。
- (3) クリープ速度ないしはクリープ歪をパラメータとして、延性変化につき系統的に整理、検討する。これにより組織変化との関連における延性評価をより定量化の方向に近づける。
- (4) 高温強度特性を高めるために  $Mo$ ,  $W$  量を増加し、かつ耐食性の改善の点から  $Mn$  量を増加し、 $Cr$  量を減らした合金につき高温組織安定性とのかわりから時効特性の評価を行う。
- (5) 破壊力学的手法による靱性の評価、解析を行う。

## 謝 辞

本実験の遂行にあたり透過電子顕微鏡観察で御援助を頂いた材料物性研究室・白石室長をはじめ室員各位に感謝の意を表します。

## 5. 結 論

- (1) これまで時効試験と呼ばれる単純な長時間時効試験が広くなされてきたが、より実体に即して材料の性質を評価する上で本試験法が有用であることが実証された。
- (2) 無応力のものに比較して、応力作用下の時効を行ったものでは材料の延性変化が促進される。これらは炭化物の析出および分解、再固溶の促進にかかわる金属組織変化と密接に関連している。
- (3) 合金中の微量不純物  $Al$ ,  $Si$ ,  $Co$  を低減化して耐食性を高めたハステロイ-XR はハステロイ-X に比較して応力時効に対する抵抗性が大きいことを確認した。

## 6. 今後の課題

これまでに得られた結果をもとに、次の諸点につき重点的に研究を進める。

- (1) より長時間の試験を行って、時効特性を把握し、材料の健全性評価に資する。
- (2) 強度特性との関連の上に高温組織安定性について詳細に検討を加える。これにより合金改良の方向づけを行う。
- (3) クリープ速度ないしはクリープ歪をパラメータとして、延性変化につき系統的に整理、検討する。これにより組織変化との関連における延性評価をより定量化の方向に近づける。
- (4) 高温強度特性を高めるために  $Mo$ ,  $W$  量を増加し、かつ耐食性の改善の点から  $Mn$  量を増加し、 $Cr$  量を減らした合金につき高温組織安定性とのかわりから時効特性の評価を行う。
- (5) 破壊力学的手法による靱性の評価、解析を行う。

## 謝 辞

本実験の遂行にあたり透過電子顕微鏡観察で御援助を頂いた材料物性研究室・白石室長をはじめ室員各位に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) M.A. Arkoosh and N.F. Fiore: Met. Trans., 3 (1972) 2235
- 2) F.A. Comprelli and U.E. Wolff: Met. Eng. Quart., 4 (1965) 12
- 3) G.Y. Lai: Report No. GA-A14279 (1977)
- 4) O.F. Kimball, G.Y. Lai and G.H. Reynolds: Report No. GA-A13722 (1975)
- 5) F.N. Rhines and P.J. Wray: Trans. ASM., 54 (1961) 117
- 6) F.S. Buffington and M. Cohen: Trans. AIME, 194 (1952) 859
- 7) A.R. Wazzen and J.E. Dorn: J. Appl. Phys., 36 (1965) 222
- 8) T.S.Ke: Phys. Rev., 72(1947) 41
- 9) T.S.Ke: Phys. Rev., 71 (1947) 533
- 10) T.S.Ke: J. Appl. Phys., 20 (1949) 274
- 11) Weertman: Trans. AIME, 218 (1960) 207
- 12) M.Cohen: Trans. J.I.M., 11 (1970) 145
- 13) A.K. Mukherjee, J.E. Bird and J.E. Dorn: Trans., AIME., 62 (1969) 155
- 14) A.K. Mukherjee: Treatise on materials science and technology, Vol.6, p.163
- 15) J.H. Hollomon: Trans. AIME., 162 (1945) 268
- 16) R.A. Holt: J. Nucl. Mater., 51 (1974) 309
- 17) M. Doner, H. Chang and H. Conrad: Met. Trans., 6A (1975) 1017
- 18) J.O. Stiegler and J.R. Weir, Jr.: Ductility, American Society for Metals, (1967) 311
- 19) H.S. Rosenbaum and D. Turnbull: Acta, Met., 7 (1959) 664
- 20) R.T. Holt and W. Wallace: Inter. Met. Rev., 21 (1976) 1
- 21) K. Watanabe: unpublished data

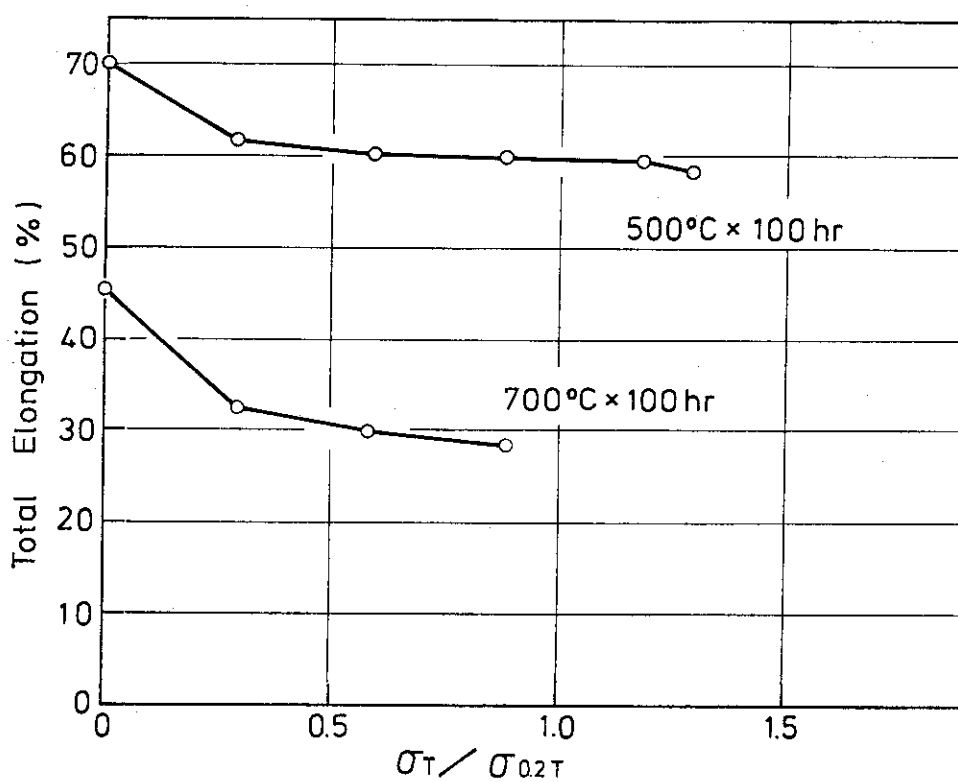


Fig. 1 Effect of an applied stress on total elongation at room temperature

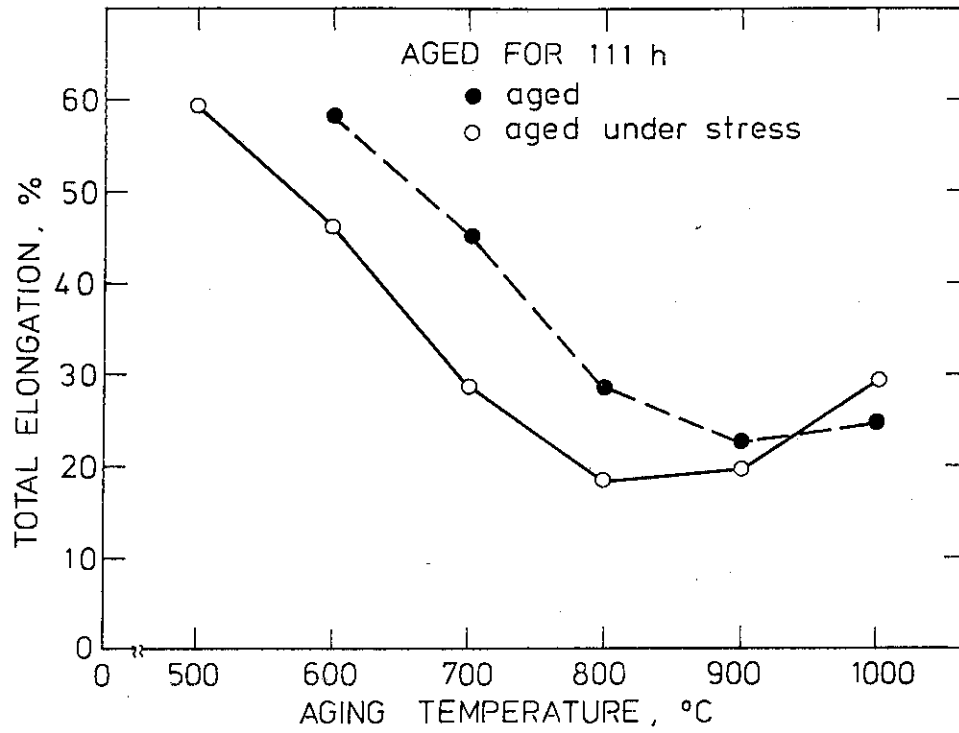


Fig. 2 Relation between total elongation and aging temperature after isochronal aging for 111 hours

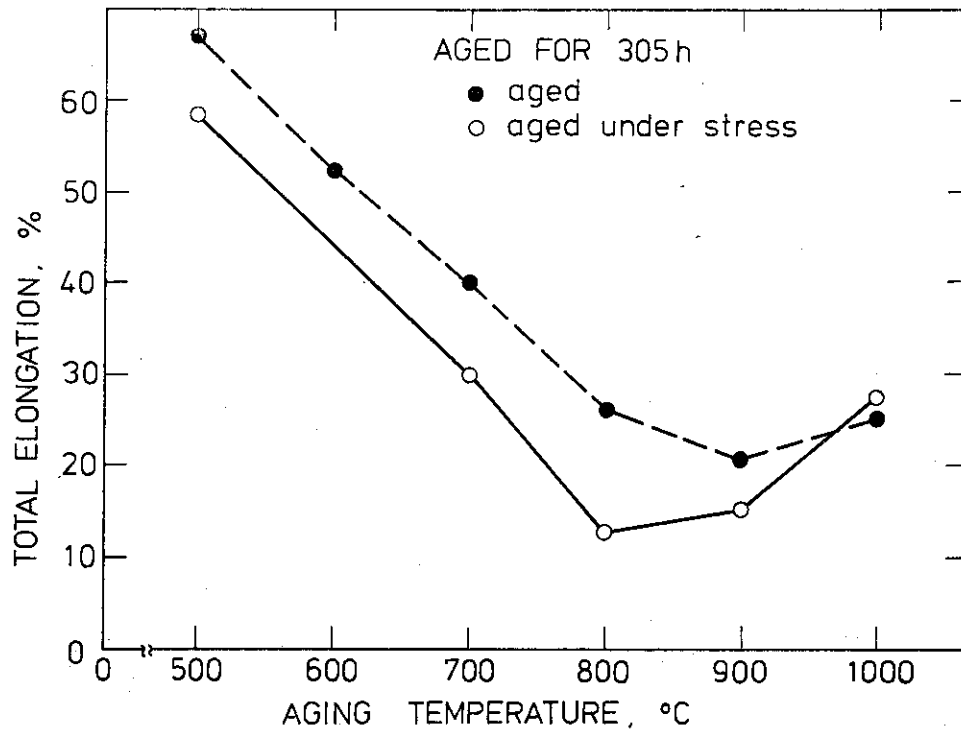


Fig. 3 Relation between total elongation and aging temperature after isochronal aging for 305 hours

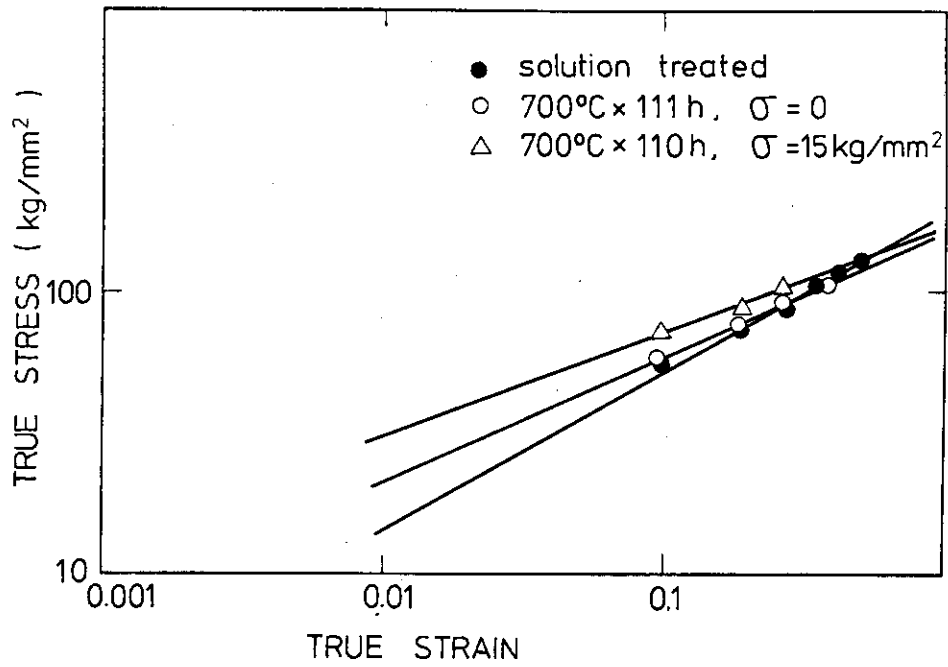


Fig. 4 Log-log plot of true stress-true strain curve

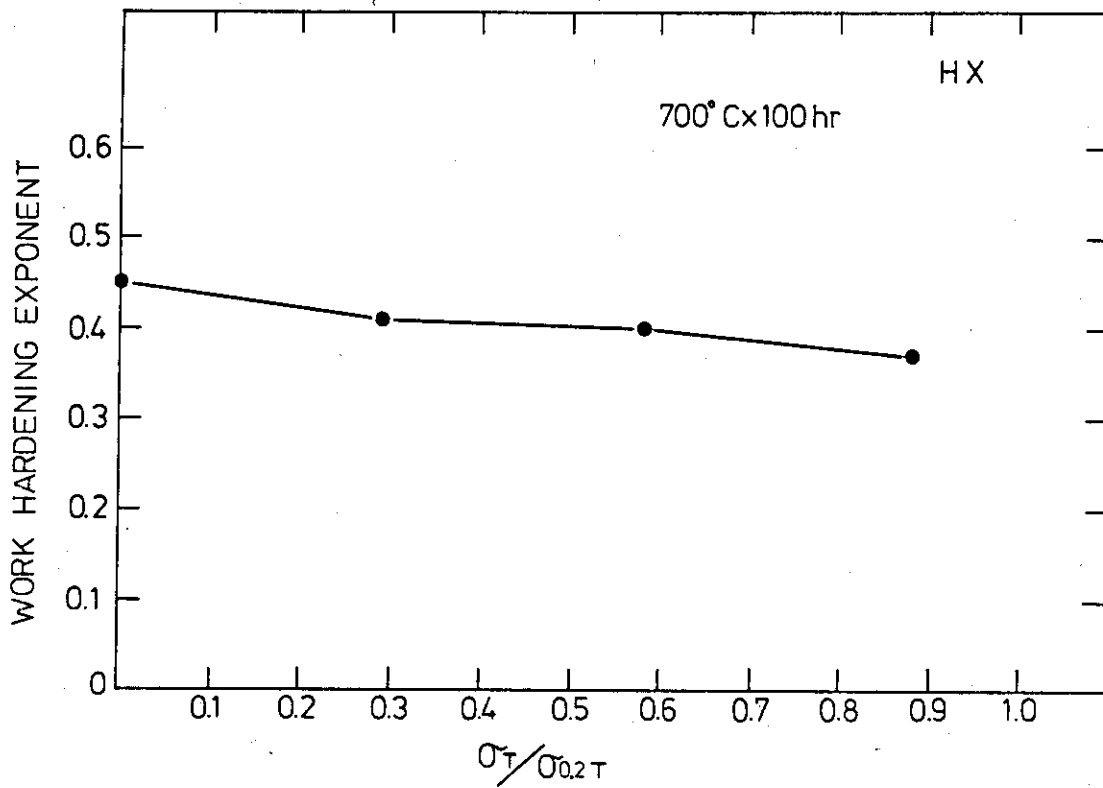


Fig. 5 Effect of an applied stress on work hardening exponent at room temperature



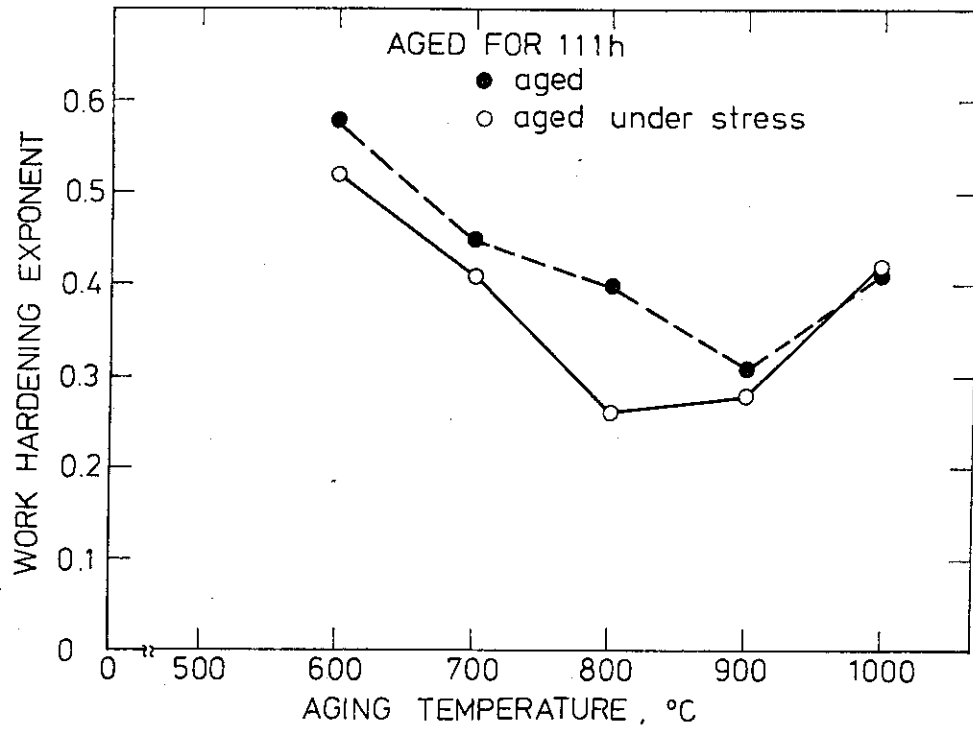


Fig. 6 Changes of work hardening exponent after isochronal aging at various aging temperatures

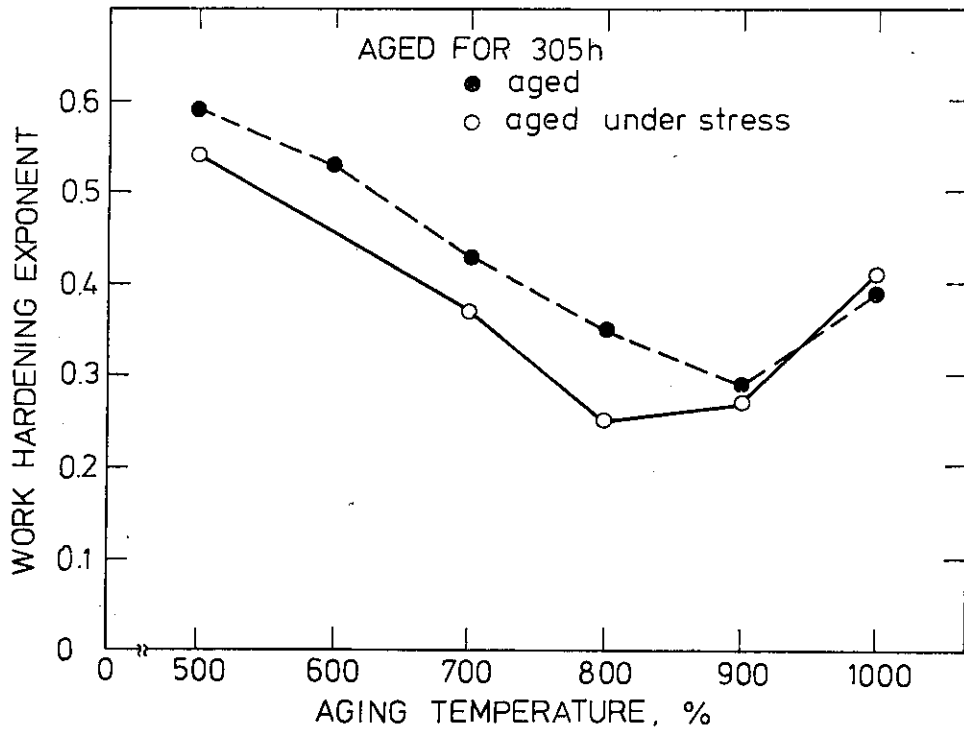


Fig. 7 Changes of work hardening exponent after isochronal aging at various aging temperatures

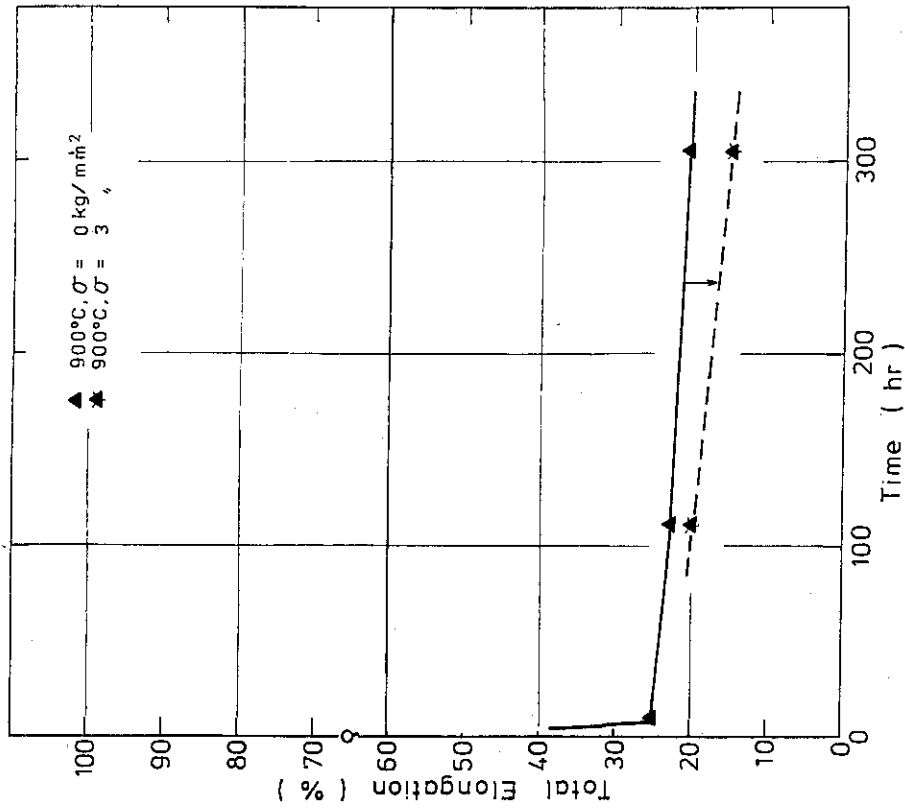


Fig. 9 Changes of total elongation at room temperature versus aging time at 900°C

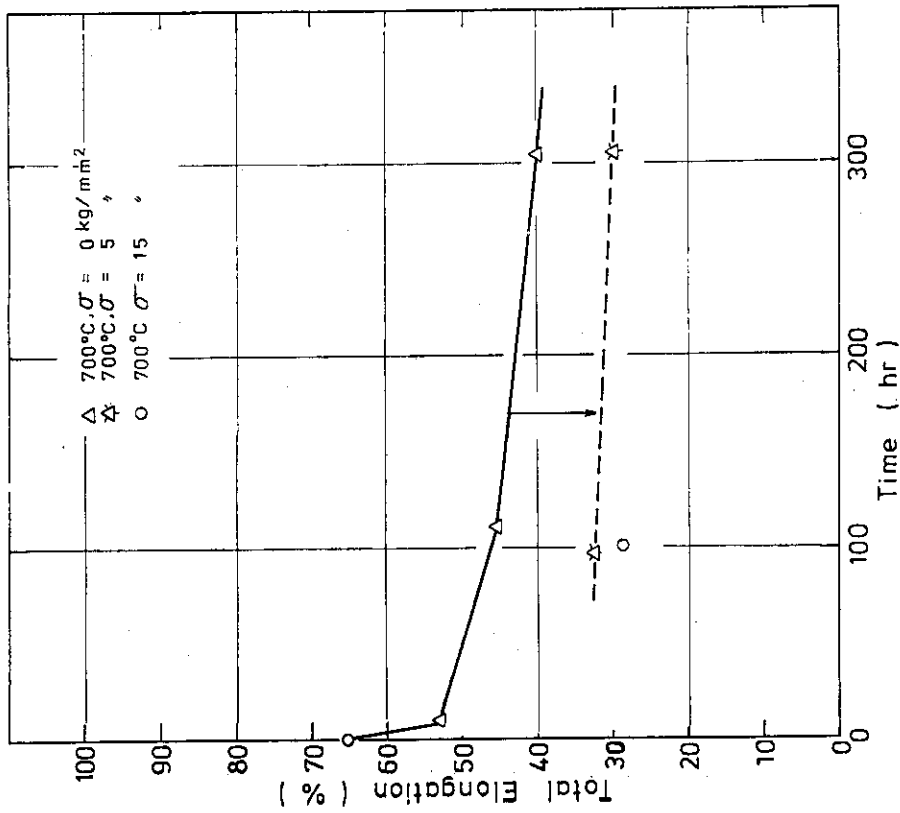


Fig. 8 Changes of total elongation at room temperature versus aging time at 700°C

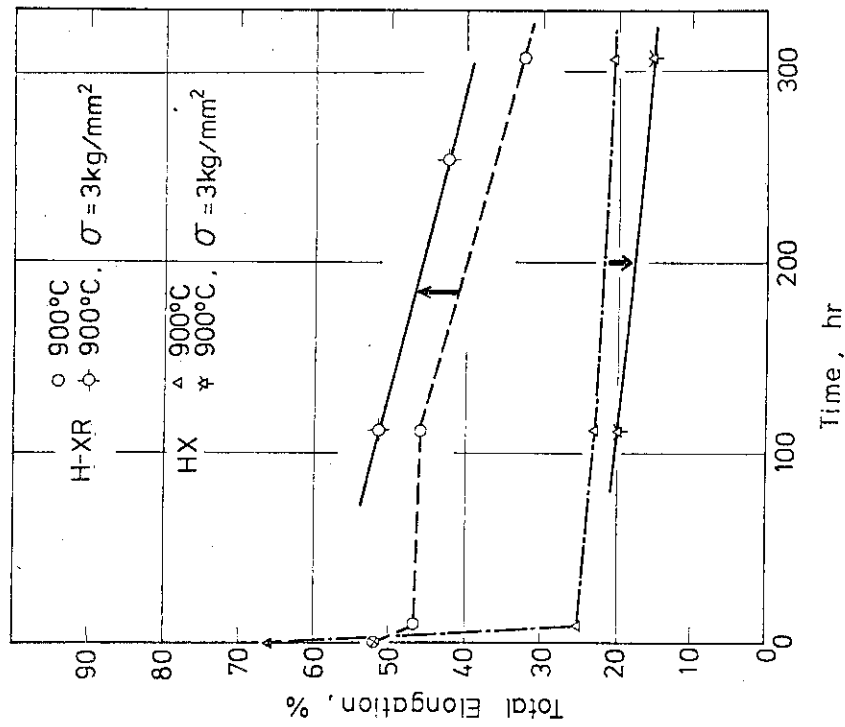


Fig. 11 Changes of total elongation at room temperature versus aging time at 900°C

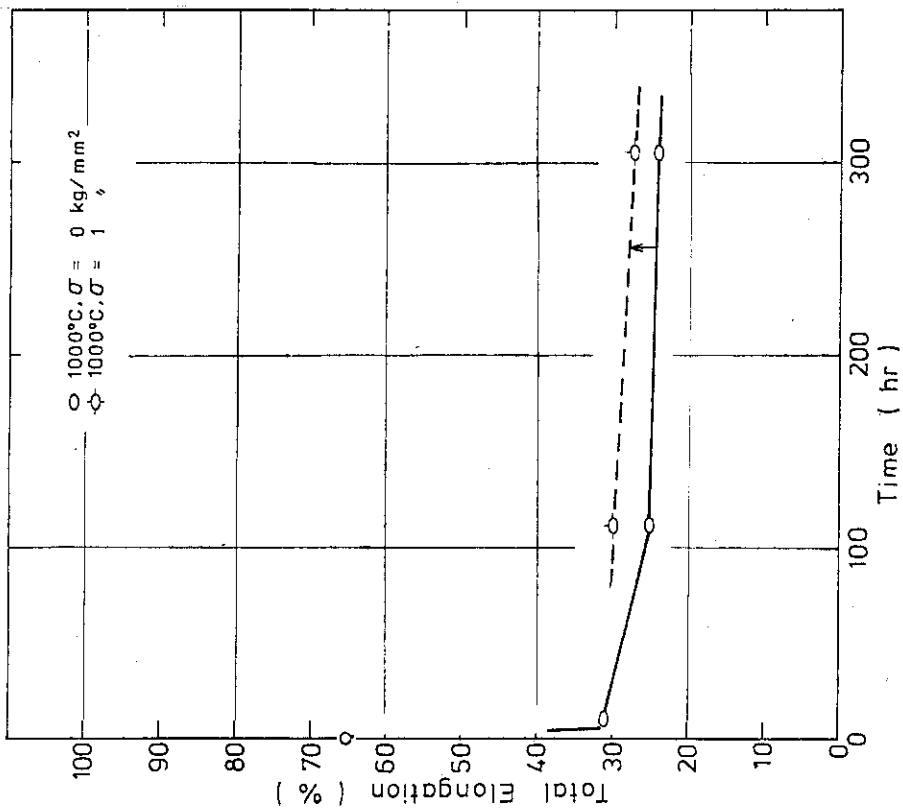


Fig. 10 Changes of total elongation at room temperature versus aging time at 1000°C

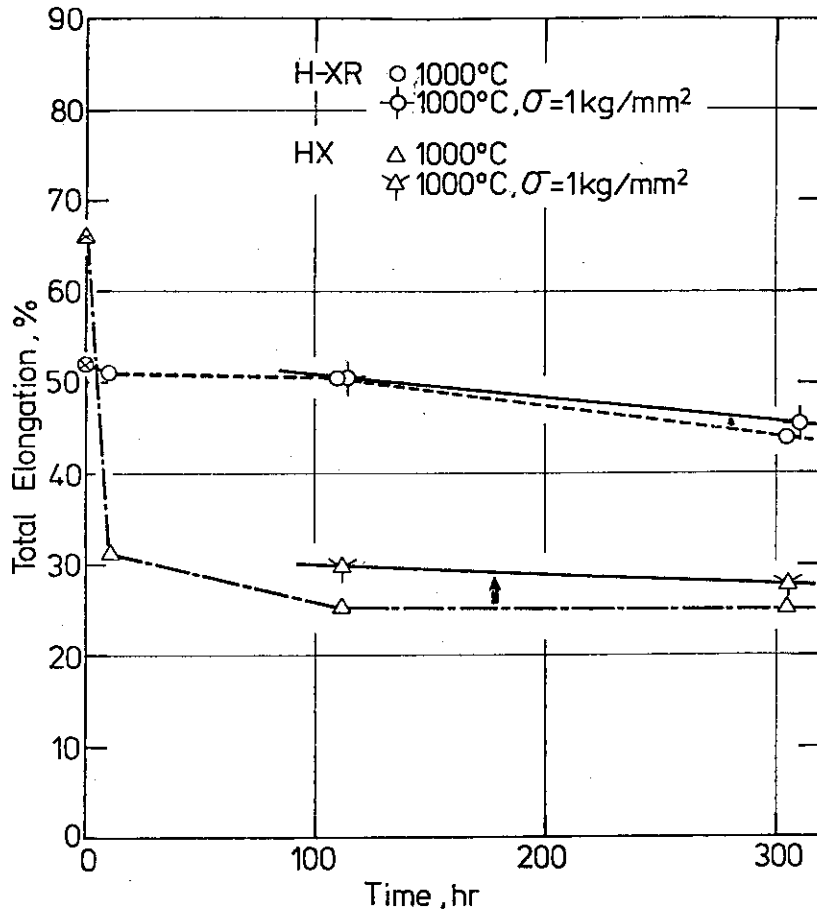


Fig. 12 Changes of total elongation at room temperature versus aging time at 1000°C

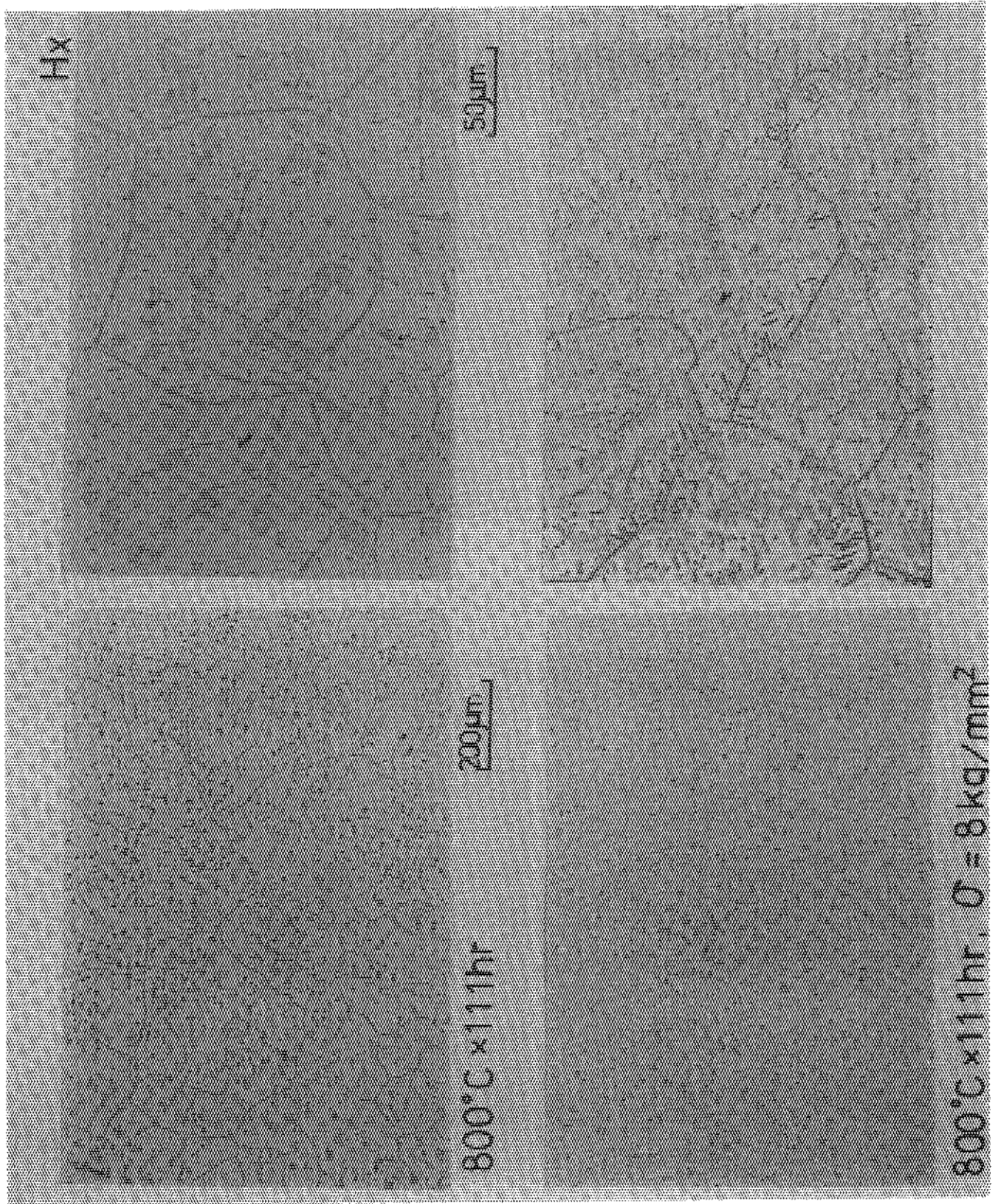


Photo. 2 Optical microstructures

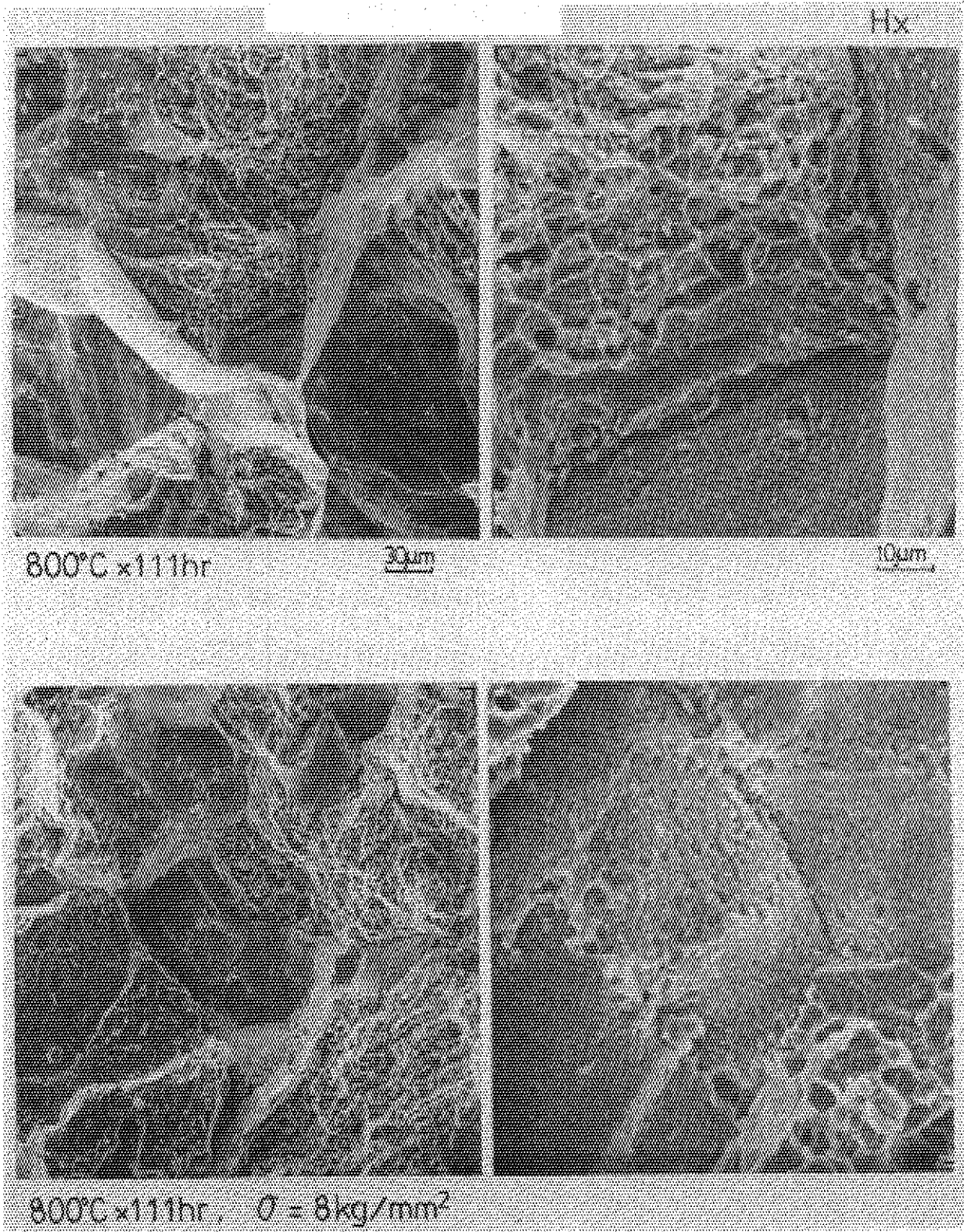


Photo. 3 Electron microfractographs

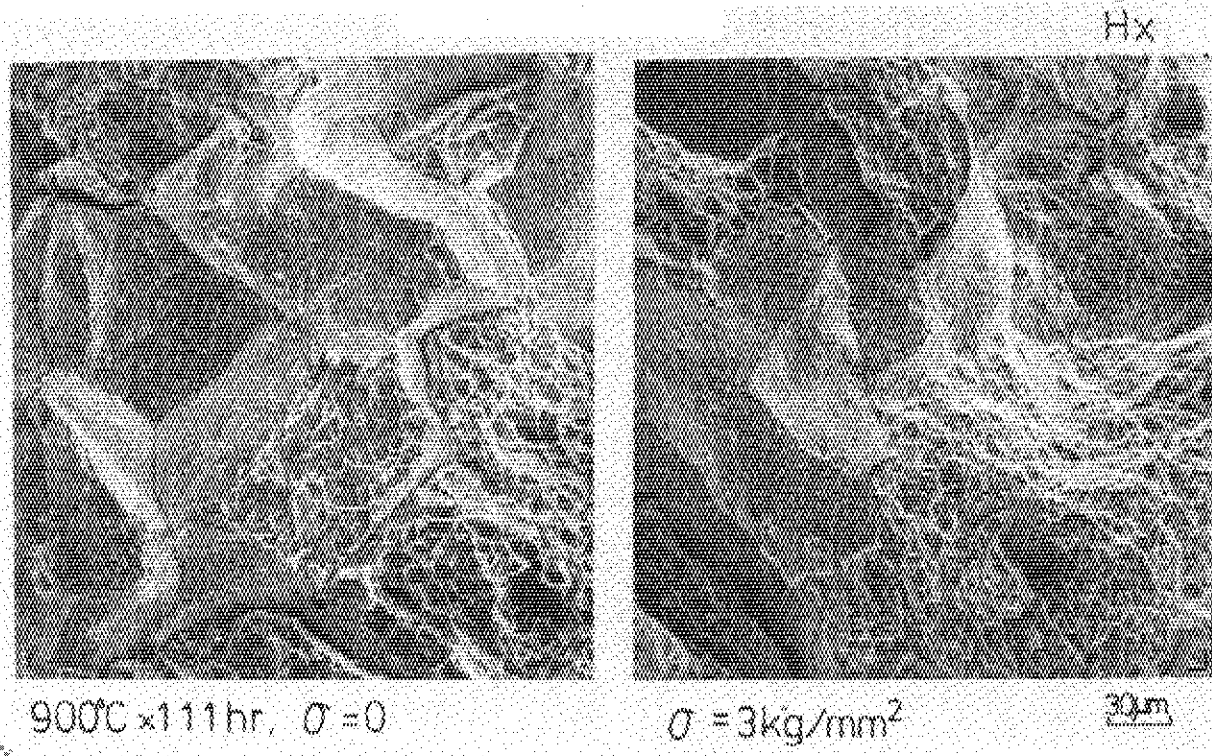


Photo. 4 Electron microfractographs

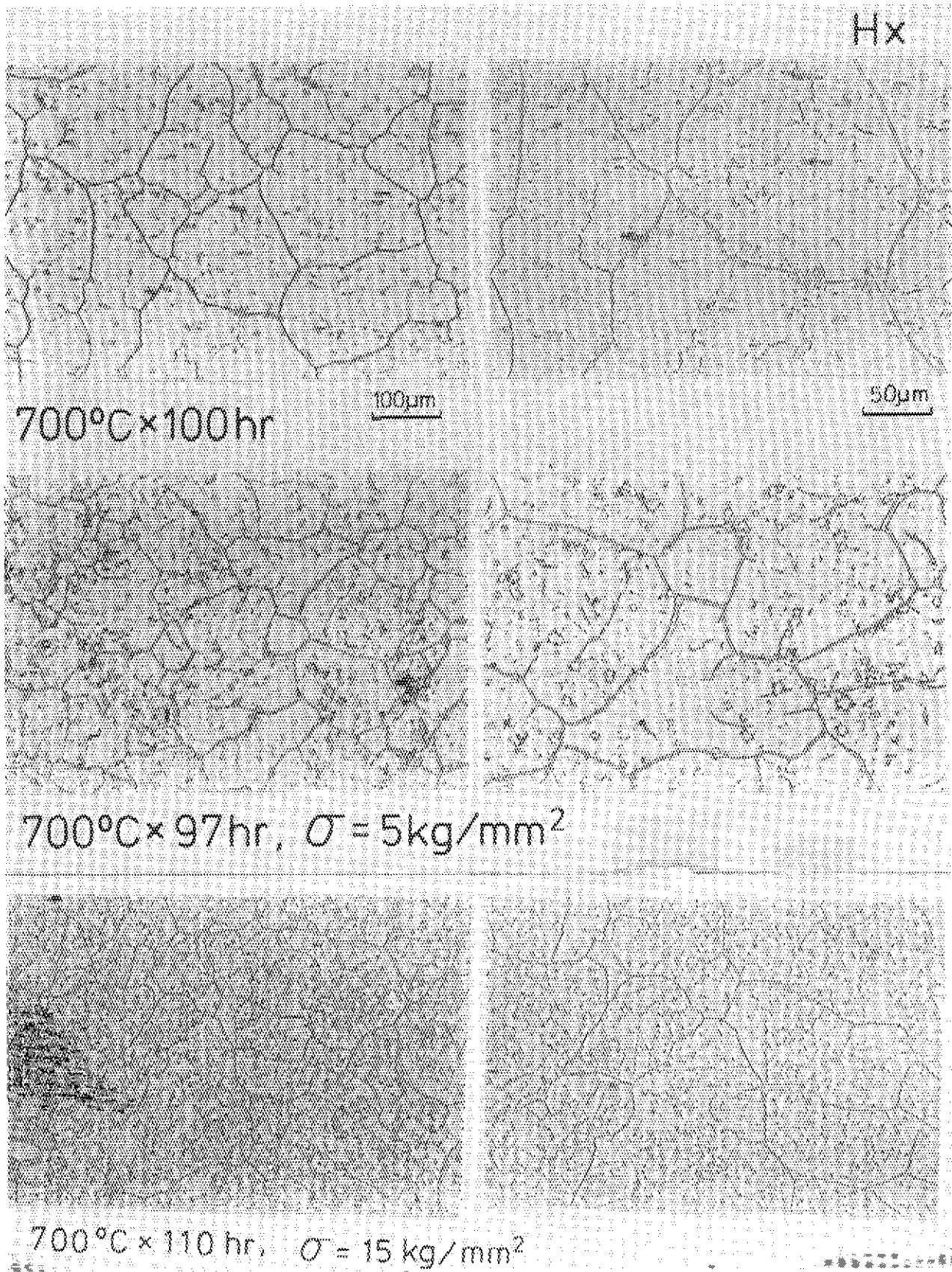
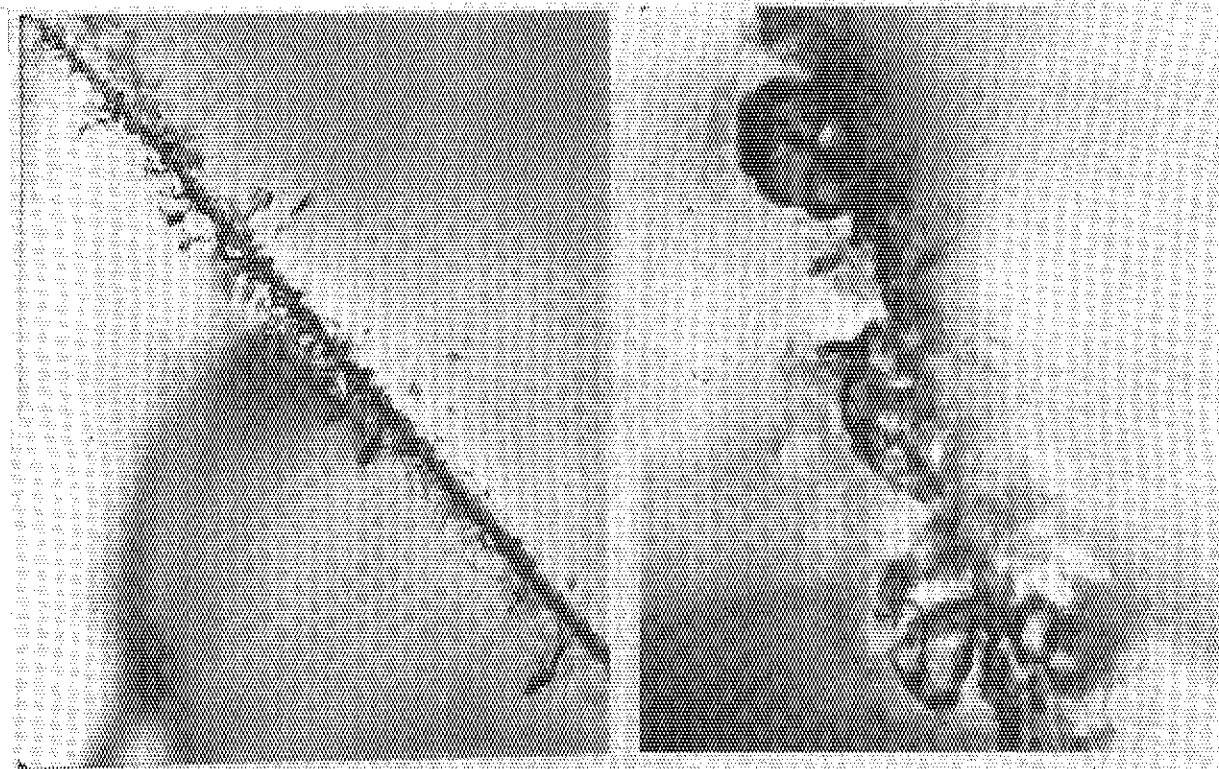


Photo. 5 Optical microstructures



HX

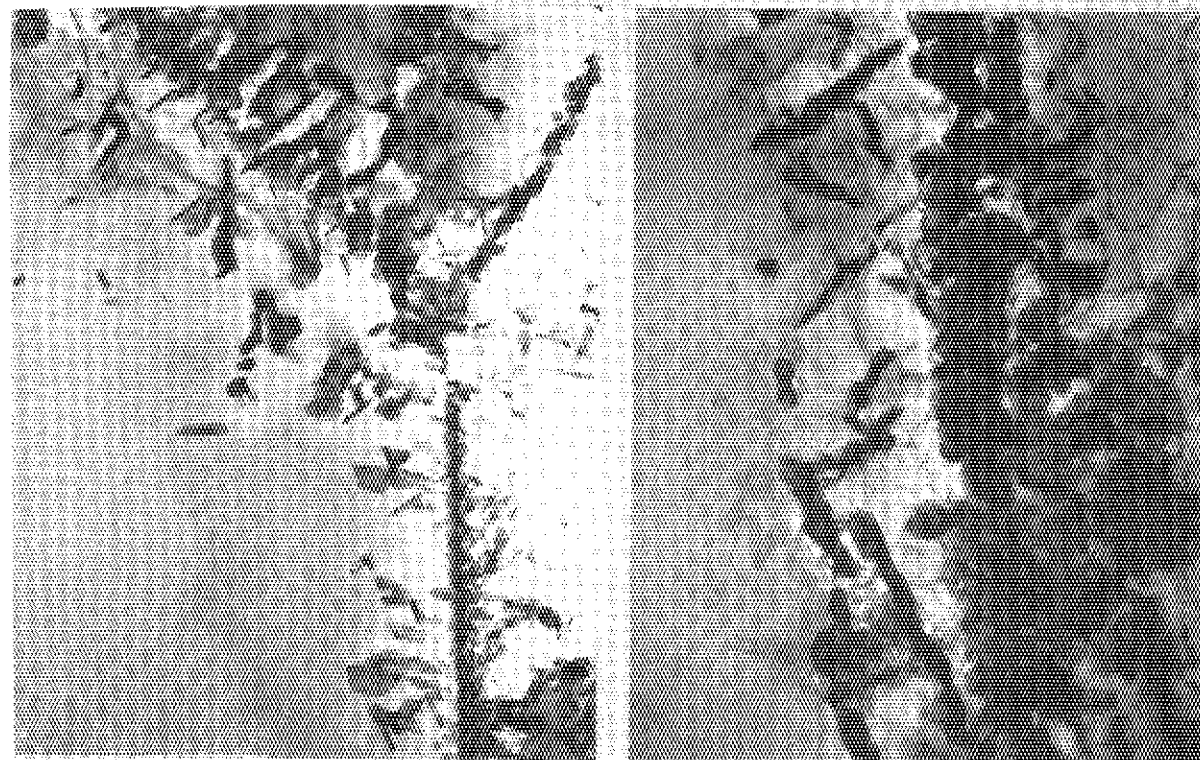


700°C x 100hr

1µm

Photo. 6 Transmission electron micrographs

HX



700°C x 97hr,  $\sigma = 5 \text{ kg/mm}^2$

1µm

Photo. 7 Transmission electron micrographs

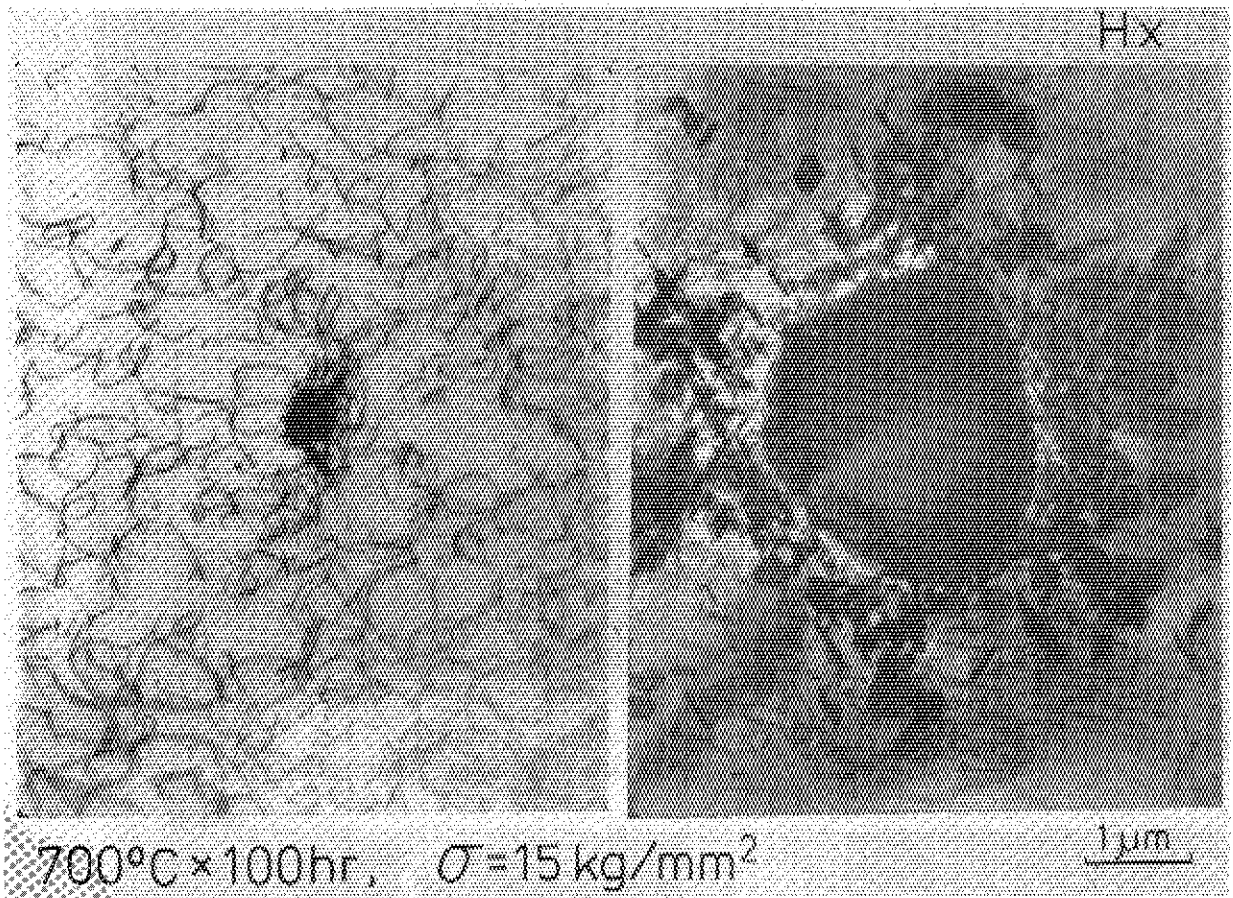


Photo. 8 Transmission electron micrographs

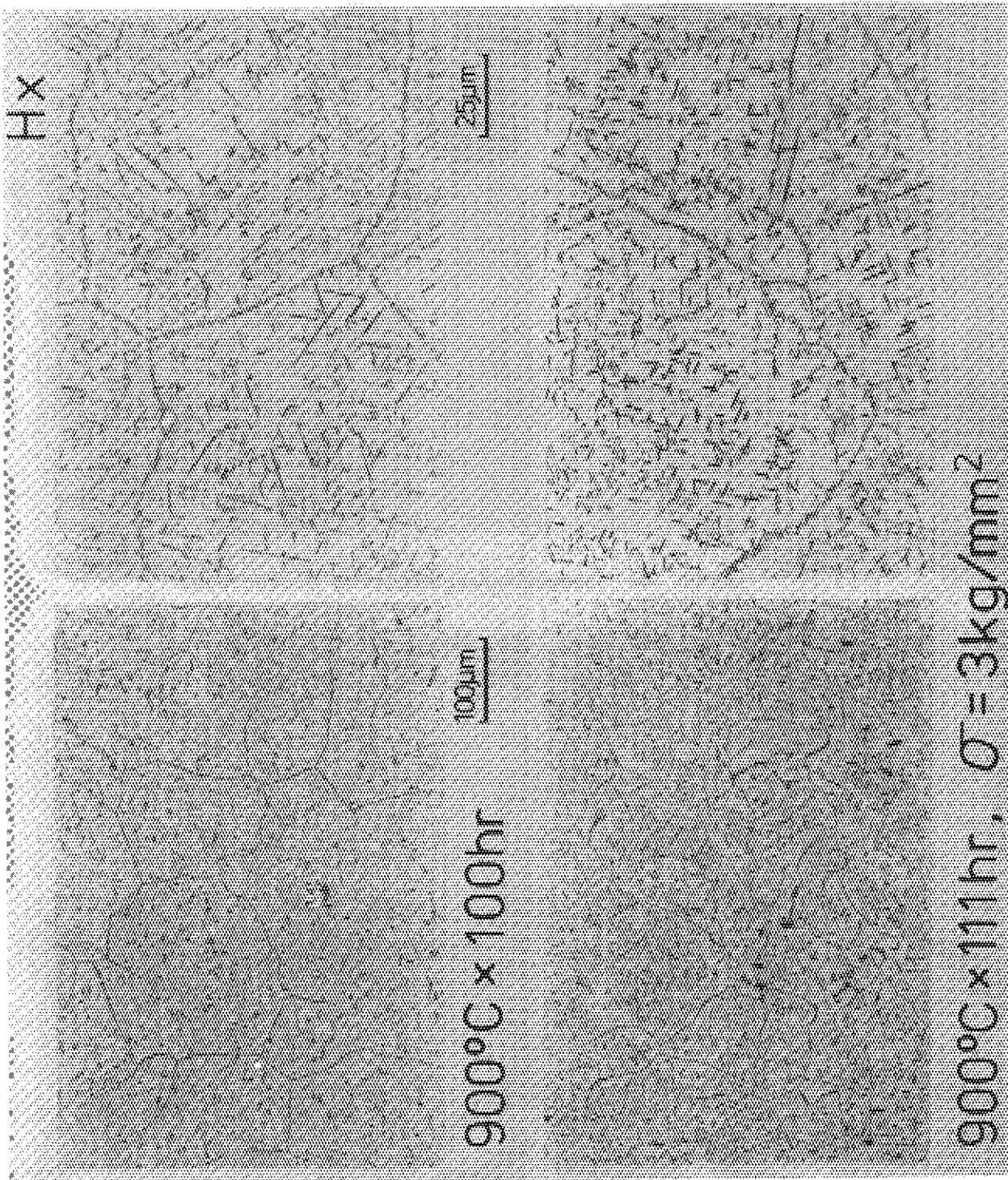
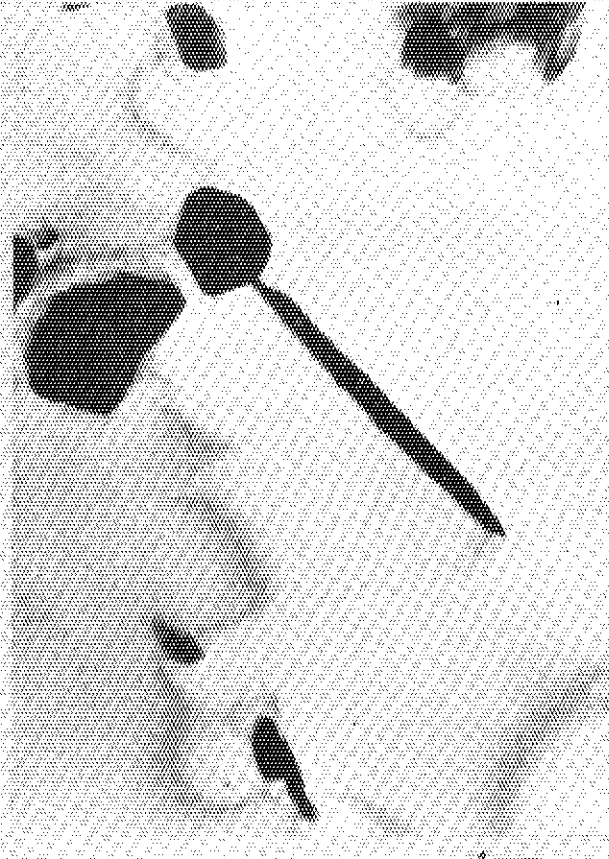


Photo. 9 Optical microstructures

4x

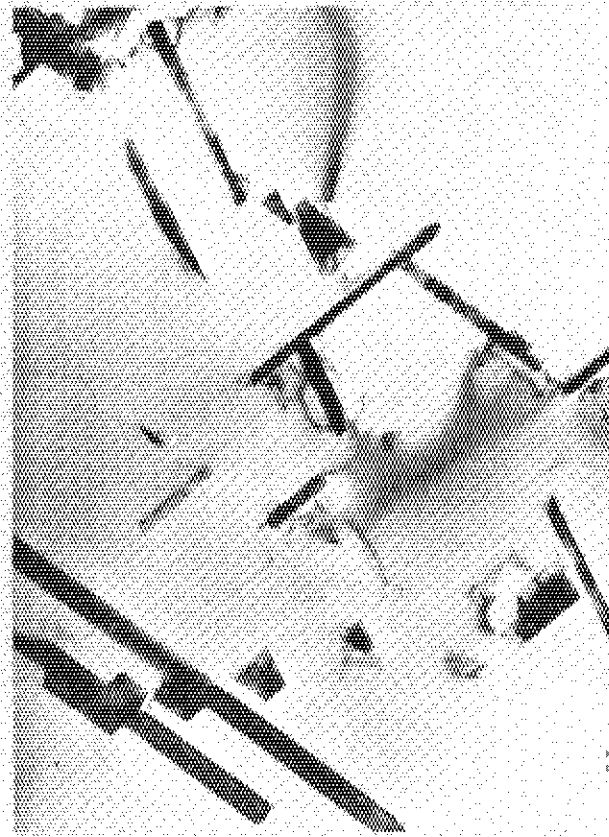


900°C x 100hr

1μm

Photo. 10 Transmission electron micrographs

4x



900°C x 111hr,  $\sigma = 3 \text{ Kg/mm}^2$

1μm

Photo. 11 Transmission electron micrographs

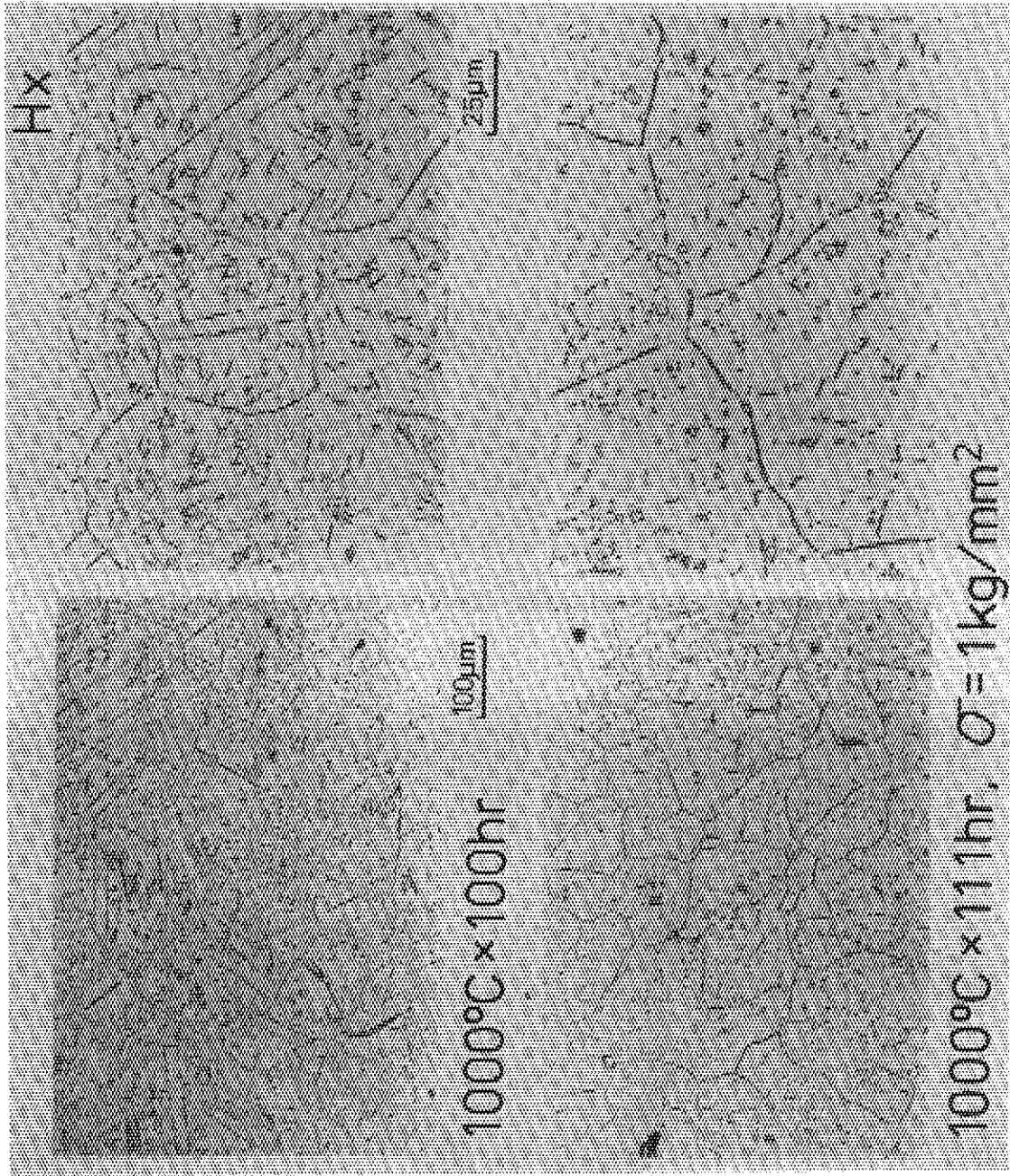
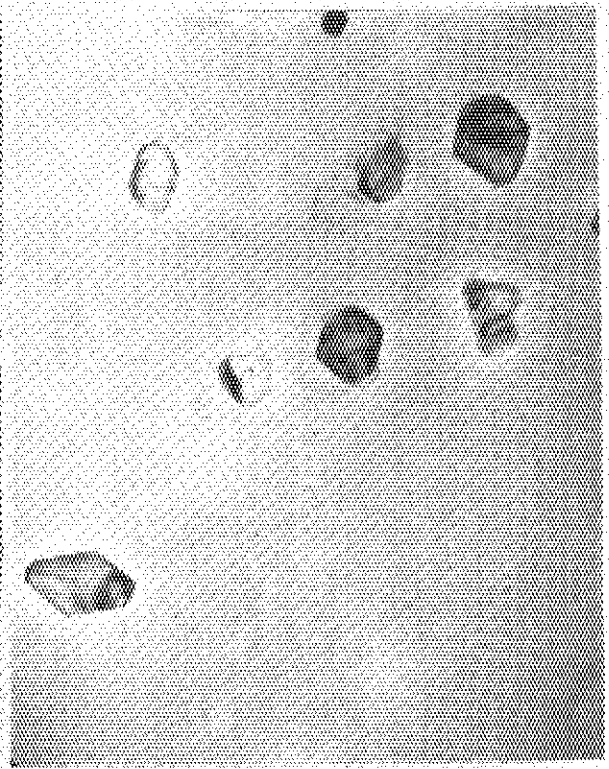
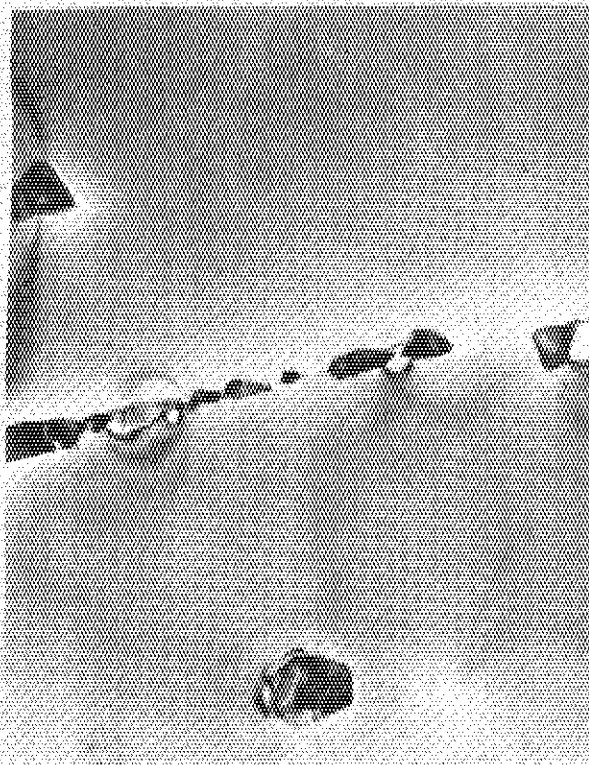


Photo. 12 Optical microstructures

Hx

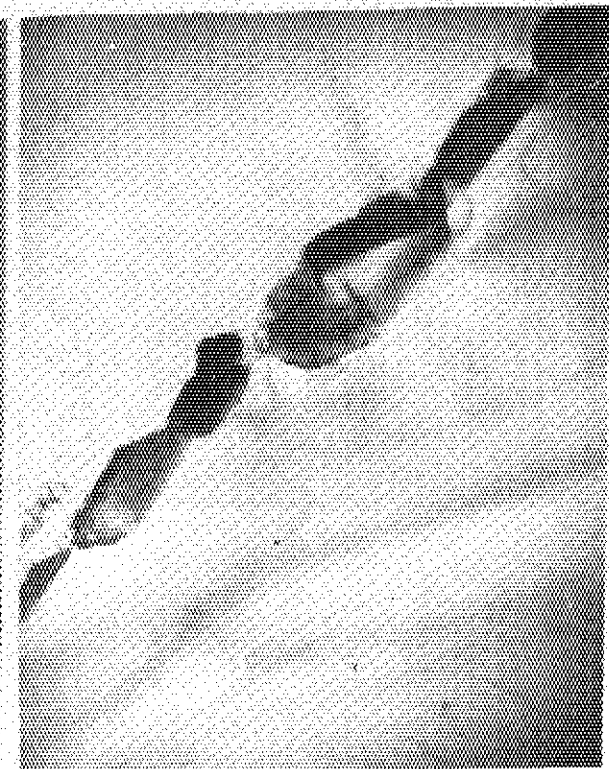
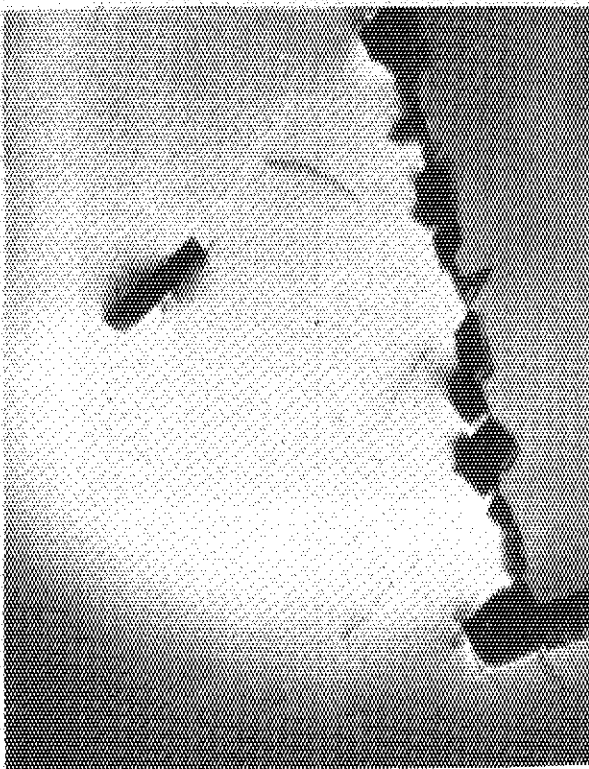


1000°C x 100 hr

1 μm

Photo. 13 Transmission electron micrographs

Hx



1000°C x 111 hr  $\sigma = 1 \text{ kg/mm}^2$

1 μm

Photo. 14 Transmission electron micrographs

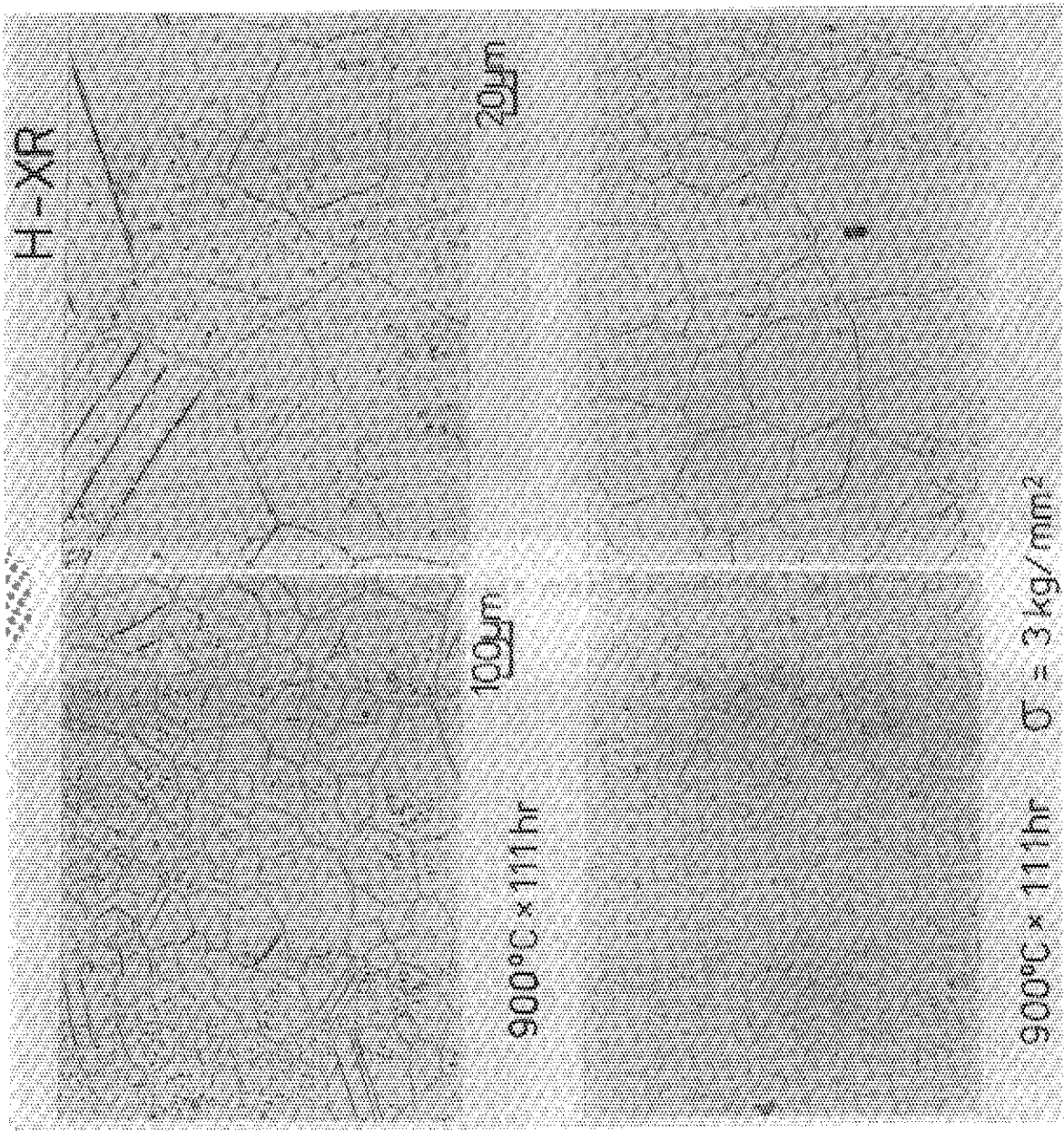
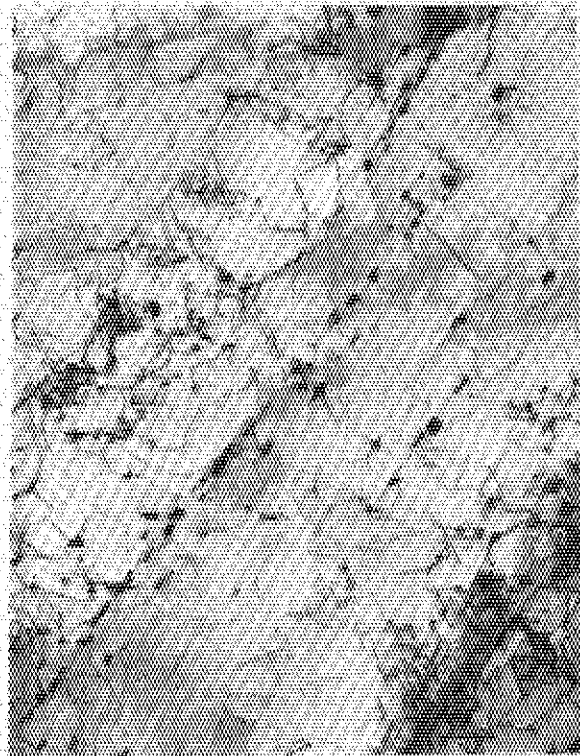


Photo. 15 Optical microstructures

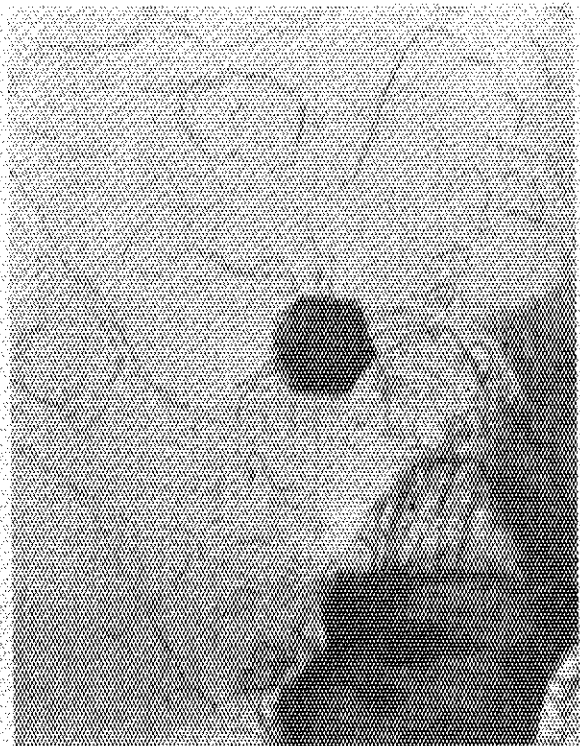


900°C×111hr



1µm

Photo. 16 Transmission electron micrographs



900°C×111hr  $\sigma = 3\text{kg/mm}^2$



1µm

Photo. 17 Transmission electron micrographs



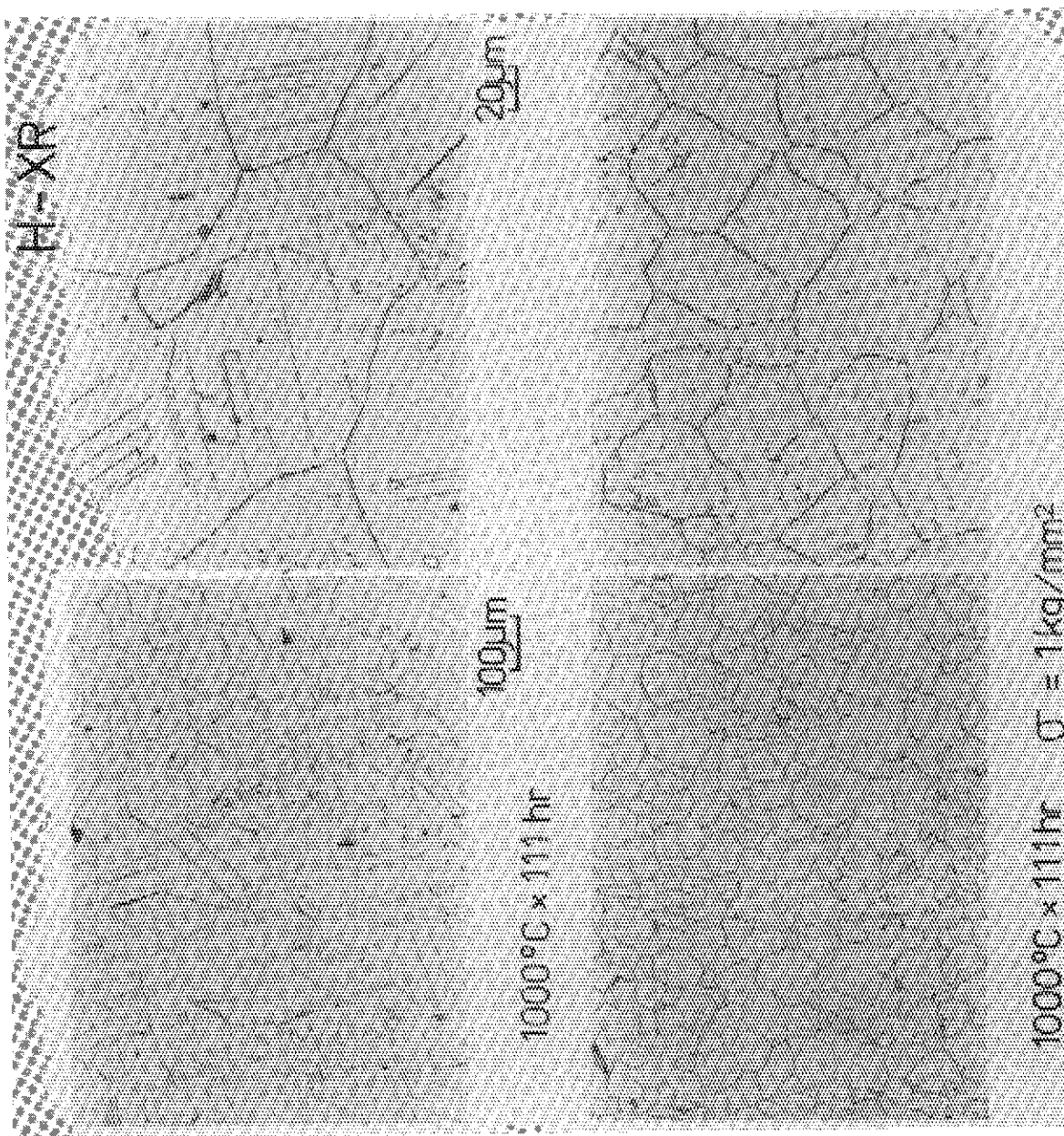


Photo. 18 Optical microstructures