



Title	耐環境性実用Fe基及びNi基合金の第二相制御に関する研究
Author(s)	宮田, 佳織
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2672">https://hdl.handle.net/11094/2672</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

耐環境性実用Fe基及びNi基合金  
の第二相制御に関する研究

2005年1月

宮 田 佳 織

耐環境性実用 F e 基及び N i 基合金  
の第二相制御に関する研究

2 0 0 5 年 1 月

宮田 佳織

# 目 次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 エネルギー利用開発と鉄鋼材料	1
1.2.1 石油・天然ガス生産分野	1
1.2.2 火力発電分野	2
1.2.3 原子力発電分野	2
1.3 高強度鉄鋼材料の課題	3
1.3.1 析出強化鋼の損傷現象	3
1.3.2 第二相の経年変化とクリープ現象	5
1.3.3 規則化に起因する材料問題	6
〈第1章の参考文献〉	
第2章 油井用高強度低合金鋼の析出挙動の制御	13
2.1 緒言	13
2.2 実験方法	15
2.2.1 供試材	15
2.2.2 透過電子顕微鏡観察	15
2.2.3 抽出残渣の化学分析及びX線解析	16
2.3 結果	16
2.3.1 炭化物析出挙動	16
2.3.2 焼戻し軟化抵抗	27
2.3.3 水素割れ挙動	27
2.3.4 水素トラップ挙動	28
2.4 考察	29
2.4.1 MC型炭化物による変形抵抗	30
2.4.2 炭化物の成長速度	33
2.5 結言	42
〈第2章の参考文献〉	

第3章	ボイラ用フェライト系合金鋼の析出相の制御	44
3.1	緒言	44
3.2	2.25Cr-Mo-W-V-Nb 系高強度耐熱鋼の組織安定性に及ぼす W、Mo の影響	46
3.2.1	実験方法	46
3.2.2	実験結果	47
3.2.3	考察 ～析出核生成・成長に及ぼす W と Mo の影響～	52
3.3	2.25Cr-W-V-Nb 系耐熱鋼の組織安定性に及ぼす微量元素の影響	62
3.3.1	実験方法	62
3.3.2	実験結果	63
3.3.2.1	クリープ破断特性	63
3.3.2.2	長時間時効特性に及ぼす Mn 量と B 量の影響	68
3.3.3	考察	73
3.3.3.1	Mn 量の影響	74
3.3.3.2	B 量の影響	76
3.4	2.25Cr 耐熱鋼と 12Cr 耐熱鋼の実缶試験中の組織変化と経年変化予測	83
3.4.1	実験方法	83
3.4.2	実験結果	83
3.4.3	考察 ～ 2.25Cr 鋼と 12Cr 鋼中の析出物安定性～	93
3.5	結言	97
	〈第3章の参考文献〉	
第4章	油井用 Ni 基合金の水素脆化に及ぼす規則化の影響	100
4.1	緒言	100
4.2	実用 Ni 基合金多結晶の水素脆化に及ぼす規則化の影響	101
4.2.1	実験方法	101
4.2.1.1	供試材	101
4.2.1.2	水素チャージ引張試験	102
4.2.1.3	変形組織の観察	102
4.2.1.4	割れ界面のキャラクタリゼーション	102
4.2.2	実験結果	103
4.2.2.1	時効の影響	103
4.2.2.2	割れ界面のキャラクタリゼーション	108
4.2.3	考察	110

4.3	Ni 基合金単結晶の水素脆化破壊形態に及ぼす規則化の影響	117
4.3.1	実験方法	117
4.3.1.1	供試材	117
4.3.1.2	単結晶の作製	117
4.3.1.3	単結晶の水素チャージ引張試験	118
4.3.1.4	変形組織の透過電子顕微鏡観察	118
4.3.2	結果	119
4.3.2.1	多結晶の水素脆化挙動	119
4.3.2.2	単結晶の引張特性	121
4.3.2.3	変形組織に及ぼす規則化の影響	124
4.3.3	考察	130
4.4	水素誘起転位挙動に及ぼす規則化の影響	136
4.4.1	実験方法	137
4.4.1.1	供試材	137
4.4.1.2	単結晶の作製	137
4.4.1.3	弾性定数の測定	138
4.4.1.4	水素チャージ引張試験	138
4.4.1.5	透過電子顕微鏡観察用薄膜試料作製方法	138
4.4.2	結果	140
4.4.2.1	転位挙動に及ぼす水素の影響	140
4.4.2.2	Ni <sub>2</sub> Cr 規則合金の転位挙動に及ぼす水素の影響	146
4.4.3	考察	150
4.4.3.1	Ni-Cr 不規則合金の転位挙動に及ぼす水素の影響	150
4.4.3.2	規則合金の塑性変形挙動に及ぼす水素の影響	154
4.5	規則化制御方法	155
4.6	結言	161

〈第4章の参考文献〉

第5章	総括	165
-----	----	-----

# 第1章

## 序 論

### 1.1 緒言

鉄鋼業は大規模設備による大量生産により、安価で良質な鉄鋼材料を社会・産業に安定供給しながら、幅広い基幹産業の一つとして経済の発展に貢献してきた。しかしながら、価値観の多様化、国際競争力の激化に伴う時代の流れの中で、鉄鋼材料の役割も経済情勢の変化とともに変わろうとしている。経済の高成長時代には、多様化するニーズに対応して、鋼材の高級化、高付加価値化、小ロット多品種生産が進められた。しかしながら、近年、国際競争が熾烈になるに従い、高級化、小ロット対応から中級量産品を安価に製造する技術への移行が迫られている。このように高級化路線から低価格製品へのニーズが高まる中、高性能を維持しつつコストメリットの高い材料開発が望まれており、限界性能を飛躍的に向上させる指導原理が必要になる。

一方、21世紀において人類の最大の課題は地球環境対策であると言われている。20世紀の負の遺産として、二酸化炭素などによる地球温暖化や産業廃棄物処理の問題が表面化し、よりクリーンなエネルギー源への指向がますます強まるとともに、地球温暖化の主原因といわれる二酸化炭素の排出量削減を目的としたエネルギーの高効率変換技術の開発・実用化が精力的に行われている。これに伴い、エコマテリアルとして、鉄鋼材料の高強度化・高寿命化を指向した材料選定、合金設計、さらに製造プロセスを高度化するための研究が続けられている<sup>1)</sup>。

以下にエネルギー関連の主要分野における材料開発の例を示す。

### 1.2 エネルギー利用開発と鉄鋼材料

#### 1.2.1 石油・天然ガス生産分野

第一次石油危機以降、エネルギーの安定供給の観点から、深層油井や海底油井などの苛酷な条件の油井開発が進められ、それに伴い油井用材料の高強度化、高耐食化が進んできた。

比較的マイルドな環境で用いられる鋼材の分野では、強度重視の観点で油井用低合金高強度鋼(HSLA)の高強度化と高耐食化を両立させようとする研究が精力的に行われている。一方、クリーンなエネルギーとして期待されている天然ガス環境では、環境中に二酸化炭素が多量に含まれることが多く、炭酸ガス腐食に対する対策が行われた<sup>2)</sup>。その結果、Crが耐食性向上に有効な元素であることが明らかとなり、Crを13%含む油井用13Cr鋼<sup>3-9)</sup>を中心に、二相ステンレス鋼や13Cr改良鋼の開発が相次いだ<sup>10-12)</sup>。CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Sを含む高温(150~250℃)の極めて厳しいサワー環境下で用いられる油井管では、減肉腐食を防止する観点から、Moを含む高Cr高Ni合金の適用が不可欠となる。しかしながら耐食性の優れたNi基合金でも、Ni基合金特有の水素脆化や応力腐食割れが問題なる場合がある。この応力腐食割れは温度の影響を大きく受けることから使用温度に応じた成分設計がなされており、比較的高温環境で使用される材料として、Moの一部をWで置換した高Cr高Ni基合金が開発・実用化されている<sup>13-17)</sup>。

輸送管用材料については、シベリアやアラスカなどの極地で低温靱性が要求される。このため、加工熱処理とマイクロアロイングにより組織を微細化させたX-80~100級の高靱性溶接大径管が開発されている。

また、湿潤H<sub>2</sub>S雰囲気では鋼に侵入する水素により発生する、水素誘起割れや水素脆化割れが問題となる場合がある。このため、PやMnの低減による偏析の低減と、脱S処理やCa処理による硫化物系介在物の低減と形態制御技術、組織の微細化などにより強度・溶接性・耐水素割れ性、等の諸性能のバランスを考慮した材質設計技術が次々と提案されている<sup>18)</sup>。

## 1.2.2 火力発電分野

火力発電分野においては、二酸化炭素排出量削減の観点から、化石燃料(石油、石炭、天然ガス)を高効率に変換する技術が急務である。埋蔵量が豊富な石炭を中心とした高効率発電システムは実証・実用化の段階にあり、それに伴い新しい鉄鋼材料が提案されている。耐熱鋼は、フェライト系耐熱鋼とオーステナイト系耐熱鋼に大別されるが、いずれも近年の高強度化技術により、使用限界温度が50~100℃も高くなっている<sup>19)</sup>。特にフェライト系耐熱鋼は靱性、耐熱疲労特性が優れるため、大径厚肉配管用としてのニーズが高く、焼戻しマルテンサイトや焼戻しベイナイト組織をベースにMo、W、Nb、Vなどの合金元素を適量添加して高強度化を図るための材料設計がなされたものが多い<sup>20-36)</sup>。一方、オーステナイト系耐熱鋼では、従来知られていたTi、Nbの複合添加に加えてMo、W、Cu、等の添加による強化が行われ

ている。この分野では高強度化に対するニーズが依然として高く、今後も、より高温で、長時間強度が安定な高強度材の開発が進められるであろう<sup>37-40)</sup>。

### 1.2.3 原子力発電分野

加圧水型および沸騰水型原子炉の格納容器には高強度・高靱性厚板鋼板が、配管・蒸気発生器・周辺機器には耐食性の優れたステンレス鋼や高合金が用いられている。このうち、加圧水型原子炉の蒸気発生管では、従来15%Cr-75%Ni合金 (alloy600) が使用されてきたが<sup>41-47)</sup>、近年、耐応力腐食割れ性を高Cr化により向上させた30%Cr-60%Ni合金 (alloy690) の開発と実用化が進んだ<sup>48)</sup>。また、耐応力腐食割れ性を改善するため、粒界に炭化物を析出させる特殊熱処理法 (TT処理、Thermal Treatment) が開発され、既に適用されている<sup>49-52)</sup>。

## 1.3 高強度鉄鋼材料の課題

上記のようなエネルギー関連の構造材料において第一に要求される性能は強度である。しかしながら、材料の強度を上げると、設計応力も高くなるため、腐食、水素脆化、クリープ損傷、疲労、等に起因する損傷トラブルが相対的に多くなる<sup>53)</sup>。また、金属材料は様々な環境下で使用すると、高強度、高靱性、高耐食性を得るために調質された材質が変化し、使用中に種々の特性が損なわれる場合が多い。その冶金因子として、例えば、熱活性化過程を伴う偏析、析出、規則化、分解、転位の消滅、再結晶、等による組織変化が挙げられる<sup>54-55)</sup>。したがって、前述した構造部材のように、特殊な環境で数十年の耐用年数が要求される材料については、材質が時間因子、環境因子、温度因子に支配されることを考慮した上で、強化方法の選択が必要となる。

### 1.3.1 析出強化鋼の損傷現象

大半の実用鋼は第二相を含み、その形態に依存して材料特性が大きく変化する。第二相の形態については均一核生成と不均一核生成に分類されるが、多くの鋼に観察されるように過飽和固溶体からの析出は、転位、粒界、などの欠陥を核生成サイトとする不均一核生成である。優先核生成サイトは過冷度および析出相とマトリックス間の界面エネルギーに支配される。例えば、過冷度の増大、界面エネルギーの増大、母相中のエネルギーの増大にしたがって、優先核生成サイトは粒界から粒内に移行して微細析出しやすくなる<sup>56)</sup>。

析出制御の目的は2つに大別される。一つは、強化手段として析出物を積極的に活用しようとするものである。オロワン(Orowan)機構に従えば、析出強化による強化能は、析出物間の距離に逆比例する。つまり、析出総量を増量させるか、析出サイトを増加させることにより強度は増加することになる<sup>57-58)</sup>。例えば、マイクロアロイを含む高強度低合金は多くの場合、加工熱処理やマルテンサイト組織の焼戻しによって調質されるが<sup>59)</sup>、これは過飽和固溶体から転位を核生成サイトとして微細析出物を高密度に析出させるためである。

析出制御のもう一方の目的は、高強度化と対峙する脆化現象を改善することである。例えば、粒内に強化能の強い整合粒子が析出している場合、強度は飛躍的に向上するが、転位の易動度が低いため破壊靱性が低下する。一方、非整合粒子によるオロワン型強化の場合は、破壊靱性値をそれほど劣化させないが、非整合粒子／母相間の界面エネルギーが高いため、オストワルド成長速度が速く、微細析出相が得られないため、強化能が低下しやすい。析出サイトはその結晶構造と析出駆動力に依存して粒内と粒界に大別されるが、粒界析出物の影響で破壊靱性が劣化する場合もある<sup>53)</sup>。このような問題を解決するため、析出形態の制御を目的とした組成や熱処理方法の改善が、種々、試みられている。

以上は、析出強化鋼の組織と機械的特性の一般論であるが、破壊現象に対しては環境因子の影響が強く、さらに多様な現象が生ずる。

油井環境で使用される高強度低合金鋼は、環境中の硫化水素濃度が高くなると硫化物応力腐食割れを起こす場合がある。硫化物応力腐食割れは、硫化水素が材料の腐食反応に対して触媒反応を起こし、材料中への水素の侵入を助長して割れを促進する一種の水素脆化現象であり、材料の強度が高いほど割れが発生する危険性が高い。そのため、①高温での焼戻し処理により、内部歪や転位を消滅させ、水素脆化の原因となる拡散性水素濃度を低減させる<sup>59)</sup>、②炭化物の均一分散化により変形時の応力集中を緩和させる<sup>60)</sup>、等の組織制御により耐硫化物応力腐食割れの改善が図られている。一方、強度確保の観点からは、焼き入れ性と焼戻し軟化抵抗に優れた従来のCr-Mo鋼に加え、VやNbのマイクロアロイングによる析出強化鋼が開発・実用化されている。しかしながら、析出物は水素のトラップサイトとなり鋼中の水素量を増加させる危険性もある。H.G.Leeらは、鉄中の各欠陥と水素との結合エネルギーについて、粒界:17.2kJ/mol, 転位:26.9kJ/mol, Fe/セメンタイト界面:18.5kJ/mol, Fe/TiC界面:86.9kJ/mol, 等の値を得ており、TiCのような高エネルギートラップサイトが水素原子に対する不可逆トラップサイトとして働き、逆に拡散性水素量を低減させる効果があると考察している<sup>61)</sup>。一方、J.C.Charbonnierらは、Cr-Mo鋼及びV, Ti添加Cr-Mo鋼について、トリチウムのトラップをオー

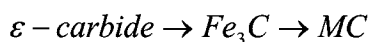
ラジオグラフィーで観察しており、VやTi添加によって水素トラップの分布が変わり、水素の局所集中が抑えられると報告している。また、静的条件下では高エネルギートラップサイトにそれほど多くの水素はトラップされないが、応力付加など動的な要因が加わった時に、水素は低エネルギーサイトから高エネルギーサイトに移行するという報告例もあり<sup>62)</sup>、依然として鋼中の水素原子の挙動には不明な点が多い。硫化物応力腐食割れによる破壊形態は、実用鋼では多くの場合、粒内破壊を示すが、低温で焼戻しを受けた高強度鋼では旧オーステナイト粒界で破断する場合がある。この粒界破壊の冶金因子として、一般的に、不純物元素の粒界偏析、粒界面に析出する二次元的な炭化物、粒界周辺の無析出帯や合金元素の枯渇領域の存在、などが指摘されている。

高強度低合金鋼でしばしば問題となる焼戻し脆化や溶接後の再熱割れ現象も、粒界および粒内の析出現象に強く影響されると考えられている。再熱割れは溶接部などの応力緩和(stress-relief)を目的とした再加熱時に、熱影響部(HAZ)に発生する割れの総称である。再熱割れはHAZ粗粒域の旧オーステナイト粒界で発生しやすく、粒界を伝播して細粒域で停止する。割れ発生温度は多くの場合450~700℃であり、析出強化された低合金鋼では特に600℃近傍で著しい割れ感受性を示すことが知られている<sup>63-64)</sup>。再熱割れ発生機構については、主として粒界脆化説と粒内強化説の観点から議論されている。粒界脆化説はP,S,Sb,Sn,As,等の不純物元素の粒界偏析ノーズが500℃近傍にあり<sup>65-66)</sup>、再加熱処理に伴う昇温過程で、旧オーステナイト粒界にこれらの元素が偏析して粒界強度を低下させるという説である。一方、粒内強化説は、高温HAZ部で一旦固溶したV,Mo,等の炭化物が、再加熱処理時に粒内に微細析出することにより粒内が強化され、相対的に粒界強度が低下することにより粒界割れが発生するという説である<sup>53)</sup>。

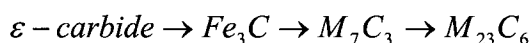
実用鋼においては複数の析出物が、それぞれ異なったサイトに析出し、異なった析出・成長速度を有する。したがって、複合析出物の熱力学的安定性と析出、成長速度の精緻な予測が必要である。

### 1.3.2 析出相の経年変化とクリープ現象

一般的に析出過程は準安定第二相の析出を経て、平衡状態図から予想される相に変化し、さらに時間が経過すると第二相がオストワルド成長する。例えば、IV-a族やV-a族元素などCとの親和力が非常に強い元素を含む鋼は、焼戻し過程で下記のように炭化物が順次変化し、最終的に安定相であるMC炭化物が形成される。



一方、VI-a族元素を含む炭化物の析出挙動はかなり複雑であり、M/C比および炭化物の安定度に応じて異なった炭化物が平衡相となる。例えば、Cr-M鋼，Mo-M鋼，Cr-Mo-M鋼の焼戻し過程における析出物の経時変化は、それぞれ、



に代表される<sup>56)</sup>。

また析出物の経時変化と同時に析出相と平衡し得る母相の組成も変化する。したがって、高温で長時間使用される耐熱材料においては、第二相の形態変化と母相の組成変化を前提にした材料設計が必要となる。

例えば、耐熱鋼の多くはV、NbなどのMC炭化物形成元素とともにMoやWが添加され、クリープ強度の飛躍的な向上が実現している。MoやWによる強化機構については未だ明らかではなく、析出強化、固溶強化の両面から議論されている<sup>19-36)</sup>。すなわち、MoやWは炭化物や金属間化合物の粗大化を抑制して析出強化作用を長時間持続させる作用がある一方で、固溶MoやW原子は、転位との弾性的相互作用が強いこと、MoやWの格子拡散がFeの自己拡散速度に比べて遅いこと、などの機構により、転位の回復を遅延させる効果があるとも考えられている。特にフェライト系耐熱鋼の多くは、マルテンサイト組織やベイナイト組織に調質されているため、クリープ環境下での転位の動的回復を抑える必要があり、固溶元素の有機的な利用が望まれている。

このように、耐熱材料の材料設計においては、析出相の粗大化を抑制して析出強化能を長時間持続させるとともに、熱的平衡状態への到達時間をいかに遅延させるかが課題である。

### 1.3.3 規則化に起因する材料問題

上記の析出現象が飽和固溶体からの不均一核生成による相分離であるのに対し、完全固溶体から第二相が生成するプロセスとしてスピノーダル分解と規則化が挙げられる。実用鋼で認められるスピノーダル分解はFe-Cr系合金における $\alpha'$ -Cr相の生成、いわゆる475℃脆性に代表される。規則化に関わる現象としては、例えばCoを含有するマルエージ鋼では500℃以下の時効処理によりFe-Co短範囲規則化が発現し、強度が飛躍的に向上することが知られている

<sup>67)</sup>。

また油井環境で使用されるNi基合金の中では、長時間使用中に生ずる材質変化の原因として、規則化の発現の可能性が指摘されているものがある。たとえばC276合金(56Ni-15.5Cr-16.0Mo-4.0W-Fe)やC22合金(56Ni-22Cr-13.0Mo-3.0W-Fe)は約500℃以上ではfcc単相の完全固溶体であるが、500℃以下の低温域では、化学量論組成域において規則相領域が存在し、低温時効により規則変態が生ずることが確認されている<sup>68-69)</sup>。一方、これらの合金は耐食性、強度とも最高グレードの材料であり、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Sを含む高温(150~300℃)の極めて厳しいサワー環境下で用いられる。このような腐食環境に曝されると、高Ni基合金特有の水素脆化が生ずる場合があり<sup>70-75)</sup>、特に、長時間使用後に水素脆化感受性が増大するという問題が発生した。粒界脆化を助長するような不純物元素の量は極力低く抑えても水素脆化が生ずるため、規則化を伴う材質の変化が侵入水素の挙動や材料と水素との相互作用に影響する可能性が指摘されている。

規則化の特徴は、規則相の核と母相間の界面エネルギーや弾性エネルギーが低いことである。したがって、塑性変形を受けると母相内のすべり転位が規則相内に容易に伝播するが、転位の通過に伴い逆位相境界を形成することにより変形抵抗が増大する。また、規則相を含む材料に比較的大きな外部応力を加えると、規則相の結晶構造に依存して変形モードが変化する。このような巨視的な塑性変形挙動の変化が機械的特性や損傷機構を支配するとも考えられる。

したがって、規則化が発現する材料では、塑性変形挙動の制御の観点からの合金設計が求められる。

本研究は、上記のような構造用実用鋼で直面する材料問題を、第二相制御の問題として捉え、熱力学的、結晶学的立場から検討すると共に、塑性変形挙動の解明と制御により、最適な強度-耐食性-耐熱性バランスを得るための材料設計とその指針を得ることを目的とする。本論文は5章から構成される。

第2章では、マイルド油井環境で使用される高強度低合金鋼の耐硫化物応力腐食割れを改善するための析出制御方法について述べた。具体的には、マルテンサイト組織から焼戻し過程で析出するMC型炭化物とセメンタイトの元素分配、結晶構造、成長速度、等の詳細な観察と解析を実施した。その結果、MC型炭化物は、V, Nb, Moの転位芯拡散律速により形成される複合炭化物であり、一方、セメンタイトはFe, Cr, Mo, Mnの格子拡散律速に従い成長することを見出し、それぞれの成長速度式を構築した。これらの炭化物の熱力学的

安定性と成長予測によって、耐応力腐食割れ性と高強度を両立する鋼の材料設計が可能であることを実証した。

第3章では、火力発電プラント等で使用されるフェライト系耐熱鋼のクリープ強度を改善するための析出挙動の制御について述べた。W、Moを含有する2.25%Crベイナイト鋼と12%系マルテンサイト鋼を対象とし、長時間クリープ試験中の炭化物の経時変化を解析して、クリープ強度に及ぼす析出相の寄与と、W、Moによる固溶強化の寄与について比較検証した。その結果、12%Cr鋼ではLaves相の熱力学的安定性がクリープ強度の支配要因であったのに対し、2.25%Crベイナイト鋼では、マトリックス中に過飽和に固溶したWやMoがクリープ抵抗の増大に寄与することが明らかとなり、平衡析出相である $M_6C$ 型炭化物の析出・成長を遅延させるような成分設計によりクリープ強度の向上が可能であることを実証した。

第4章では、高濃度の硫化水素を含む高温の油井環境で使用されるNi基合金の水素脆化に及ぼす規則化の影響を取り上げた。具体的には、実用Ni基合金であるC276合金を対象とし規則化前後での水素脆化挙動を評価した結果、規則相の形成により塑性異方性が発現し、水素脆化による破壊形態が粒界破壊から双晶界面破壊に変化することを見出した。さらに、Ni-Crモデル合金単結晶を用いて塑性変形挙動の観察・解析を実施した結果、侵入水素による積層欠陥エネルギーの低下、らせん転位の易動度の増加が確認された。さらに規則化の進行に伴い、侵入水素による塑性異方性が助長され、特定の方向への転位の易動度が増大することを明らかにした。耐水素脆化を保障するためには耐用年数を考慮した規則化進行速度の制御が必要であり、第三元素との合金化により解決できることを示した。

第5章では、本論文の総括を行い、第二相の特性に応じた材料設計の発展性について言及した。

## 第1章の参考文献

1. 日本鉄鋼協会会報「ふえらむ」vol.4,(1998)8,p.5
2. 工藤赳夫, 寺崎富久長: 日本金属学会会報, 26 (1987),p.247
3. R.H.Hausler and H.P.Godard: Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion Vol.1 (1984)
4. R.A.Burke and R.H.Hausler: Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion Vol.2 (1985)
5. S.Mukai, H.Okamoto, T.Kudo and A.Ikeda: J.Materials Energy System, Vol.5 (1983), p.59
6. A.Ikeda, M.Ueda and S.Mukai: Advances in CO<sub>2</sub> Corrosion Vol.2 (1985), p.47

7. L.J.Klein: Mat. Perform., Vol.23 (1984)No.10, p.29
8. J.Oredsson and S.Berhardsson: Mat. Perform., Vol.22 (1983)No.1, p.35
9. G.A.Welch, R.B.Stanberry, L.M.Ferguson, D.W.Jenkins, G.A.Myers and C.M.Maryan: Int. Forum Corrosion '86, Paper 337(1986)
10. J.O.Nilsson: Mater. Sci. Technol., (1992)8, p.685
11. M.Ueda, H.Okamoto, T.Kobayashi, K.Kondo, K.Ogawa and T.Kodo: Corrosion/93, Paper 125 (1993)
12. K.Kondo, M.Ueda, K.Ueda, K.Ogawa, H.Okamoto and M.Igarashi: Innovation Stainless Steel, Florence, Italy, (1993)2, p.191
13. A.Ikeda, T.Kudo, Y.Okada, S.Mukai and F.Terasaki: Corrosion/84 NACE, Paper 206 (1984)
14. M.Ueda, H.Tsuge and A.Ikeda: Corrosion/89 NACE, Paper8 (1989)
15. A.Ikeda, M.Igarashi, M.Ueda, Y.Okada and H.Tsuge: Corrosion, 45(1989), p.838
16. A.Ikeda, M.Ueda and H.Tsuge: Corrosion/89 NACE, Paper 7 (1989)
17. H.E.Chaung, M.Watkins and G.A.Vaughn: Corrosion/85 NACE, Paper 227 (1985)
18. A.Ikeda, T.Kaneko, and Y.Ando: Corrosion Science, 27 (1987), p.1099
19. V.K.Sikka, C.T.Ward and K.C.Thomas: ASM Int. Conf. Production, Fabrication, Properties and Applications of Ferritic Steels for High-Temperature Application, Warren, PA., Oct. 6-8, (1981)
20. 増山不二光 : 鉄と鋼, Vol.80, No.8(1994), p.587
21. F.Masuyama, T.Yokoyama, Y.Sawaragi and A.Iseda: Proc. of ICOPE-95, Ed. by Nianru Li and Peilun Ni, Shanghai, (1995), p.1093
22. Y.Sawaragi, A.Iseda, F.Masuyama and T.Yokoyama: Proc. of the 2<sup>nd</sup> Int. Conf. On Heat Resistant Materials, Ed. by K.Natesan, P.Ganesan and G.Lui, Tennessee, (1995), p.287
23. K.Miyata, M.Igarashi and Y.Sawaragi: Proc. of ICOPE-97, Tokyo, (1997), p.71
24. K.Miyata and Y.Sawaragi: ISIJ Int., Vol.41, No.3(2001), p.281
25. K.Miyata, M.Igarashi and Y.Sawaragi: ISIJ Int., Vol.39, No.9(1999), p.947
26. T.Yukitoshi, K.Nishida, T.Oda and T.Daikoku: Trans. ASME, J.Pressure Vessel Technology, 98 (1976), p.73
27. K.Yoshikawa, A.Iseda, M.Yano, F.Masuyama, T.Daikoku and H.Hanada: 1<sup>st</sup> Int. Improved Coal-Fired Power Plants, Palo Alto, CA., Nov. 19-21, (1986)

28. G.Kalwa, K.Haarmann and J.K.Janssen: Metall. Soc. AIME, Topical Conf. Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technology, Snow-bird, UT., June 19-23,(1983)
29. E.J.Vineberg, T.B.Cox, C.C.Alack and P.Boussed: Int. Conf. High Temperature Alloys, Petten, Netherlands, Oct. 15-17, (1985)
30. K.Yoshiokawa, A.Iseda, H.Teranishi, F.Masuyama, T.Daikoku and H.Haneda: Int. Conf. High Temperature Alloys, Petten, Netherlands, Oct. 15-17, (1985)
31. 榊原瑞夫, 榊本弘毅, 小川忠雄, 高橋常利, 藤田利夫 : 火力原子力発電, 38(1987),p.841
32. A.Iseda, Y.Sawaragi, S.Kato and F.Masuyama: 5<sup>th</sup> Int. Conf. Creep of Materials, Lake Buena Vista, FL., May 18-21, (1992)
33. T.Fijita: Metal Progress, 130(1986), p.33
34. 保田英洋, 榊原瑞夫, 高橋常利, 直井 久, 榊本弘毅 : 火力原子力発電, 39(1988),p.517
35. 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 増山不二光 : 鉄と鋼, 76(1990),p.1076
36. K.Miyata, Y.Sawaragi, H.Okada, F.Masuyama, T.Yokoyama and N.Komai: ISIJ Int., Vol.40, No.11, p.1156
37. Y.Sawaragi,K.Ogawa,S.Kato,A.Natori and S.Hirano: Sumitomo Search, 48(1992), p.50
38. Y.Minami, K.Kimura and M.Tanimura: ASTM Int. Conf. New Development in Stainless Steel Technology, Detroit, MI., Sept. 17-21, (1984)
39. 榎木義淳, 寺西洋志, 牧浦宏文, 三浦 実, 久保田稔 : 住友金属, 37(1985),p.166
40. M.Kiuchi, M.Sakakibara, Y.Otoguro, H.Mimura, S.Araki and T.Fujita: Int. Conf. High Temperature Alloys, Petten, Netherlands, Oct. 15-17, (1985)
41. A.Kishida and H.Takamatsu: International Topical Meeting on Nuclear Power Plant Thermal Hydraulics and Operations, Tokyo, (1986), p.10
42. R.C.Ecarberry, S.C.Pearman and J.R.Crum: Corrosion 32 (1976), p.401
43. I.L.W.Wilson and R.G.Aspden: Corrosion 32(1976), p.193
44. R.S.Pathanoa: Corrosion 34 (1978), p.193
45. Rh.Berge, J.R.Donati, B.Prieux and D.Villard: Corrosion 33 (1977), p.425
46. D.P.Airey: Corrosion 35 (1979), p.129
47. M.Kowaka, H.Nagano, T.Kudo, Y.Okada, M.Yagi, O.Takaba, T.Yonezawa and K.Arioka: Nuclear Technology, 55(1981), p.394
48. A.J.Sedriks, J.W.Shultz and A.M.Cordovi: 防食技術, 28 (1979),p.82

49. 山中和夫, 南 孝男, 時政勝行, 長野博夫 : 日本金属学会誌, 49 (1985)2, p.125
50. T.Yonezawa, K.Onimura, N.Sasaguri, T.Kusakabe, H.Nagano, K.Yamanaka, T.Minami, M.Inoue:  
Proc. of 2<sup>nd</sup> Int. Sym. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems,  
Monterey, California, (1985), p.593
51. 小若正倫, 山中和夫, 工藤赳夫 : 日本金属学会誌, 45 (1981)3, p.326
52. 米沢利夫, 鬼村吉郎, 笹栗信也, 多田好宏, 長野博夫, 山中和夫, 三浦 実, 井上 守 :  
鉄と鋼, 71 (1985), S680
53. 荒木 透 : 日本金属学会会報, vol.17,(1978),p.711
54. D.Hull: Acta Metall., 8, (1969), p.11
55. F.B.Pickering: 'Physical Metallurgy and the design of steels' ed. A.Kelly, F.R.S.,Applied Science  
Publishers Ltd., (1978)
56. R.W.K.Honeycombe: 'Steels-Microstructure and Properties' ed. R.W.K.Honeycombe, Edward  
Arnold, (1980)
57. E. Orowan: Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Institutes of Metals,  
London,England(1948), p.451
58. A.J.Ardell: Metall. Trans. A, vol.16A, (1985)12, p.2131
59. D.L.Sponseller, R.Garber, and T.B.Cox: in Current solutions to hydrogen problems in steels,  
Proceedings of the First International Conference, C.G.Interrante and G.M.Pressouyre, eds., ASM,  
Metals Park, OH
60. Russell H. Jones eds., Stress-Corrosion Cracking Materials Performance and Evaluation, 1992,  
ASM Publication.
61. H.G.Lee and Jai-Young Lee: Acta metall., 1984, vol.32, No.1, pp.131.
62. J.C.Charbonnier, H.Margot-Marette, A.M.Brass, and M.Aucouturier: Metall. Trans. A, 1985,  
vol.16A, pp.935.
63. 伊藤, 中西 : 溶接学会誌, 第 4 1 卷, 第 1 号, (1972),P.59
64. 松坂, 洞原, 正岡, 吉岡 : 溶接学会誌, 第 4 9 卷, 第 3 号, (1980),P.53
65. T.Boniszewski: Metal Construction,Sept., (1982), P.495
66. M.P.Seah: Acta Metall. Vol.25, (1977), P.345
67. 沖 憲典, 田原良信 : 日本金属学会誌,(1993),p.749
68. E.L.Boriwiecka and N.F.Fiore, Metall. Trans., 12A, (1981), p.101

69. K.Miyata and M. Igarashi: Metall. Trans., 23A, (1992), p.953
70. 高野則之, 寺崎富久長 : 材料システム, 11,(1992),p.19
71. 深井有 : 日本金属学会会報, 20,(1987),p.208
72. 福山誠司, 横川清志, 山田良雄, 飯田雅 : 鉄と鋼, 78,(1992),p.860
73. R.D.Kane, M.Watkins, D.F.Jacobs, and G.L.Hancock: Corrosion, 33,(1977), 309
74. 工藤赳夫, 寺崎富久長 : 日本金属学会会報, 26,(1987),p.247
75. N.Totsuka, K.Lunrka, G.Cragolino and Z.Szklarska-Smialowska: Corrosion NACE, 43, (1987),  
p.505

## 第2章

# 油井用低合金高強度鋼の析出挙動の制御

### 2.1 緒言

最近の油井開発の特徴は、硫化水素や炭酸ガスを多量に含む深井戸の開発にあり<sup>1)</sup>、これらに供する鉄鋼材料には高強度、高靱性、耐硫化物応力腐食割れ性、等が要求される。そのため溶接を施さない継目無鋼管が用いられ種々の材質が開発されてきた。

比較的マイルドな油井環境に対しては、経済性、生産性の観点から、マルテンサイト系高強度低合金鋼の需要量が多い<sup>2,3)</sup>。高強度低合金鋼油井管の開発における材料課題は、鋼の強度が高くなるほど、硫化物応力腐食割れに対する危険性が高くなることである<sup>4)</sup>。硫化物応力腐食割れは、硫化水素が材料の腐食反応に対して触媒反応を起こし、材料中への水素の侵入を助長して割れを促進する、一種の水素脆化現象である<sup>5)</sup>。高強度低合金鋼においては完全焼入れ、高温焼戻しを行った均質な焼戻しマルテンサイト組織が、硫化物応力腐食割れを軽減する望ましい組織と考えられている<sup>3,6)</sup>。これは、①高温での焼戻し処理により、焼入れ時に導入された内部歪や転位が回復し、水素脆化原因となる拡散性水素が低減する<sup>7)</sup>、②炭化物の分布が均一になることにより局所的な応力集中が緩和される<sup>8)</sup>、等の理由による。一方、高強度化の観点からは、従来、焼入れ性と焼戻し軟化抵抗に優れた Cr-Mo 鋼が用いられてきた<sup>9)</sup>。Cr-Mo 鋼における析出強化粒子は主として  $\text{Mo}_2\text{C}$  炭化物と微細なセメンタイトと考えられている。しかしながら  $\text{Mo}_2\text{C}$  が単独析出して強化に寄与する焼戻し温度域は  $650^\circ\text{C}$  以下であり、焼入れ時に導入された転位を十分に除去することができず、水素脆化感受性を高めることになる。一方、高温では  $\text{Mo}_2\text{C}$  が不安定であり析出強化効果が得られない<sup>10-11)</sup>。

そこで、本研究では、高強度の焼戻しマルテンサイト鋼であっても水素脆化の誘発を抑制する以下のような組織を有する鋼を製造することを目標とした。

- ① できるだけ高温で焼戻し処理を実施し、焼入れ時に導入された可動転位密度を低減する。
- ② 転位密度の低下による強度低下を炭化物の二次析出強化で補う。
- ③ 高温での焼戻し熱処理中に凝集粗大化しない析出強化作用の高い析出物を選択する。

④炭化物／マトリックス間の界面積を低減し、鋼中の拡散性水素量を抑える。

少量で著しい析出強化効果を示す炭化物として V や Nb の炭化物が知られており、実用鋼としての実績も多い。特に V 炭化物が単独析出する場合や相界面に析出する場合の析出速度論に関する研究は多く報告されている<sup>12-16)</sup>。しかし、実用鋼の焼戻し過程で析出する V や Nb 炭化物の析出の駆動力や速度論が、他の多種類の合金元素によってどのような影響を受けるかについては明らかになっていない。Nb 添加の効果に関しては、むしろオーステナイト中で析出した Nb 炭窒化物による結晶粒微細化効果の方は知られているが<sup>17-19)</sup>、フェライト中での固溶度が極めて低いことから、焼戻し時の析出挙動に関する観察例は少ない。したがって、実用鋼の析出強化を向上させるためには、各析出物の析出挙動を峻別して把握し、複数の合金元素の相互作用を考慮した相安定性と kinetics の予測が望まれる。

一方、硫化物応力腐食割れ性や水素脆性に及ぼす析出物の影響に関しては、析出物を水素のトラップサイトとして扱う報告が多い。例えば、H.G.Lee らは、鉄中の種々の欠陥と水素との結合エネルギーを計算しており、粒界：17.2 kJ/mol、転位：26.9 kJ/mol、Fe/セメンタイト界面：18.5kJ/mol、TiC：86.9kJ/mol、等の値を得ている<sup>20)</sup>。また、低エネルギーのトラップサイトは可逆トラップサイトであり、一時的にトラップされた水素が容易に離れて水素脆化を誘引するが、TiC のような高エネルギートラップサイトは不可逆トラップサイトになりうると考察している。一方、J.C.Charbonnier らによると、Cr-Mo 鋼においては、V や Ti の添加により水素トラップの分布が変わり、水素の局所集中が抑制される。さらに、静的条件下では高エネルギートラップサイトに水素はそれほど多くトラップされないが、応力などの動的要因が加わった時に、水素は低エネルギーサイトから高エネルギーサイトに移行すると示唆している<sup>21)</sup>。以上の知見により、高強度化の手段として、転位強化の代替として TiC や VC に代表される MC 型炭化物の二次析出強化を利用することは、水素を低エネルギートラップサイトから高エネルギートラップサイトに移行させることになり、鋼中の拡散性水素の低減が期待できる。

そこで、本研究では、耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度鋼を実現するため、MC 型炭化物と平衡する他の炭化物の析出条件を明らかにする。さらに複数の合金元素から構成される複合 MC 型炭化物の成長速度式を求め、必要最小限の析出量で最大限の強化作用を実現するための成分と熱処理条件を検討した。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 供試材

Table 2-1 に示すように、0.2C-Cr-Mo 鋼をベースに、V 量を 0～0.55 wt%、Nb 量を 0.03～0.1 wt%を変化させた。150 kg 真空溶製によって得られたインゴットを 1523 K で 3 時間加熱後、厚さ 40 mm、幅 80 mm、長さ 250 mm まで鍛造し、連続して厚さ 12 mm、幅 90 mm、長さ 250 mm まで圧延して水焼入れを行った。圧延仕上温度は 1273 K 以上である。得られた圧延材は 873～1013 K の温度範囲で 180 s～18000 s の焼戻し処理を行った。

Table 2-1 The chemical compositions of the specimens (mass %).

	C	Mn	Cr	Mo	Nb	V
0.03Nb	0.24	0.20	0.49	0.70	0.030	—
0.2V-0.03Nb	0.23	0.20	0.51	0.72	0.034	0.20
0.1Nb	0.24	0.19	0.50	0.70	0.086	—
0.05V-0.1Nb	0.21	0.19	0.49	0.77	0.098	0.048
0.1V-0.1Nb	0.23	0.19	0.49	0.72	0.096	0.095
0.1V-0.05Nb	0.23	0.20	0.49	0.76	0.051	0.106
0.55V-0.03Nb	0.20	0.75	0.25	0.70	0.030	0.550
0.50V-0.1Nb	0.20	0.75	0.25	0.70	0.100	0.500

### 2.2.2 透過電子顕微鏡観察

透過電子顕微鏡観察用の試料は、243K に保持した 6%過塩素酸+35%ブチルアルコール+59%メタノール溶液を用い、ツイングレット法により薄膜化した。また、一部の試料はナイタルでエッチング後、カーボン蒸着を経て、抽出レプリカ試料とした。

透過電子顕微鏡は Philips CM12 と Philips CM200 を用いた。前者は加速電圧 120 kV、後者は加速電圧 200 kV の FEG (Field Emission Gun; 電界放出型電子銃) 型である。FEG-TEM は熱電子銃型に比べ、光源領域が 200 分の 1 程度、輝度は 100～200 倍以上高い。そのため電子プローブをナノスケールまで絞ることができ、微小析出物の解析に適している。しかしながら、超高真空( $\sim 10^{-10}$  Torr)下でなければ電子銃が安定しないため、試料の汚染が問題となる場合が多い。本研究では、析出物と下部組織の観察は CM12 を用い、CM200 では析出物の EDX、EELS 分析、micro diffraction pattern 解析、及び格子像の観察を行った。

### 2.2.3 抽出残渣の化学分析及びX線解析

抽出残渣はSPEED法(10%AA電解液)により採取し、IPS発光分析法により定量した。また、抽出残渣のX線回折により各析出物の格子定数を測定した。

## 2.3 結果

### 2.3.1 炭化物析出挙動

Fig.2-1 に水焼入れ後の代表的な組織を示す。いずれの鋼種も auto tempered martensite 組織である。粒内の析出物はセメンタイトであり、母相の $\{110\}$ または $\{112\}$ にほぼ平行に析出している、

Fig.2-2 は短時間で焼戻した後(973K,180s)の組織の明視野像である。0.03Nb 鋼では短時間の焼戻し処理でもマルテンサイトのラス構造が崩れ、セメンタイトが粗大化している。一方 0.2V-0.03Nb 鋼ではラス組織が明瞭であり、ラス内には微細な析出物が認められる。

Fig.2-3 は焼戻し後のセメンタイトの析出形態を示す抽出レプリカの TEM 像である。低温で焼戻しを施した材料では、セメンタイトは粒界やマルテンサイトラスに沿ってラス状に析出しているのに対し、高温で焼戻しを行うとセメンタイトが球状化する。抽出レプリカ試料の TEM 明視野像の画像処理によりセメンタイトと母相界面の総面積およびセメンタイトの

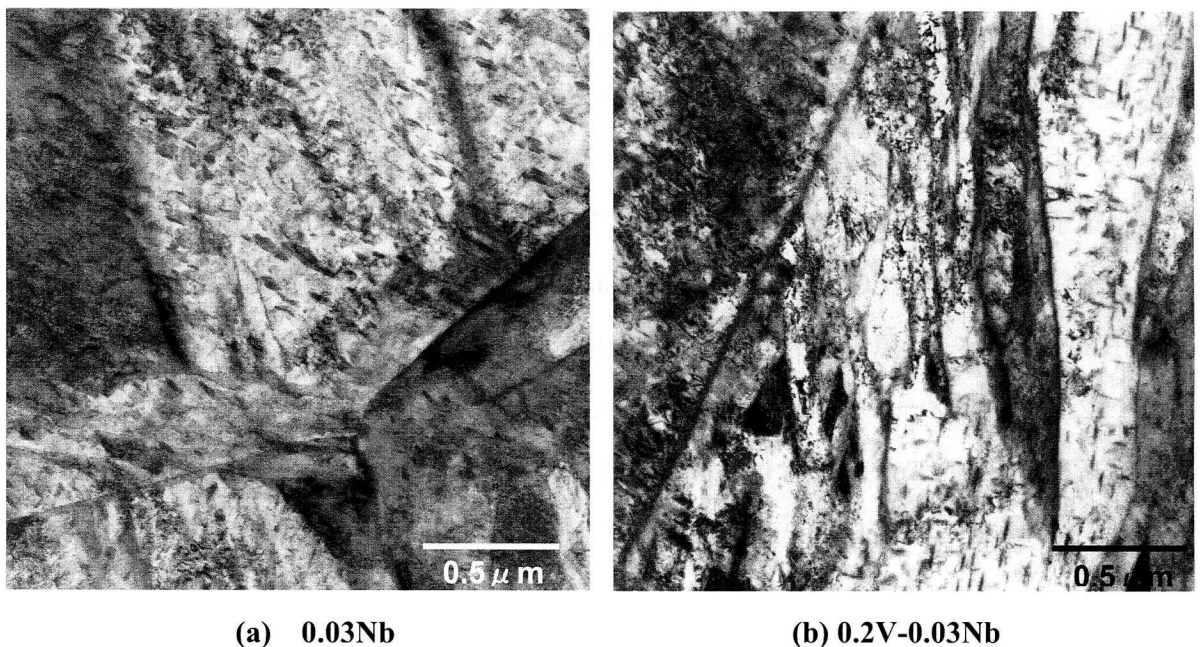
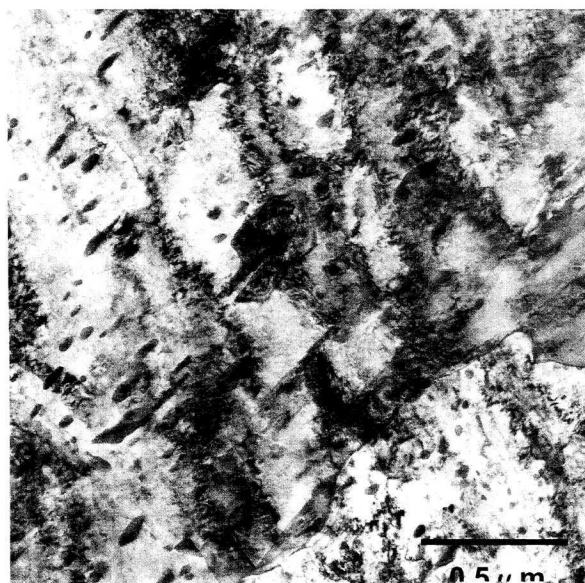
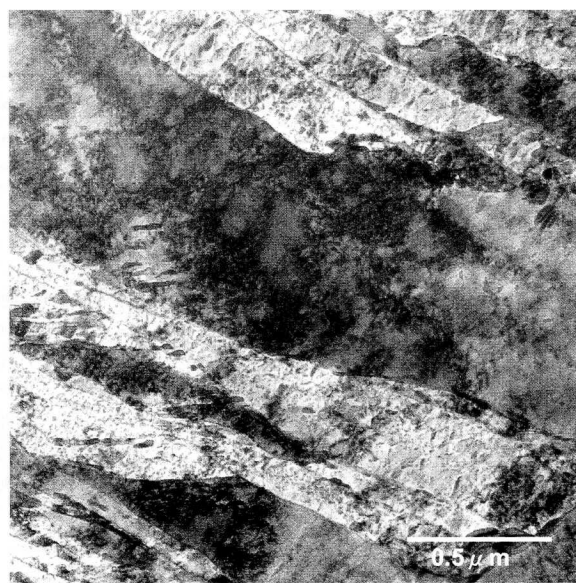


Figure 2-1 Bright-field images of as-quenched.



(a) 0.03Nb



(b) 0.2V-0.03Nb

**Figure 2-2** Bright-field images of steels tempered for 180s at 973K (tempering parameter (T.P.): 18194).

長径と短径の比（球状化率）を算出し、焼戻しパラメータ（*Tempering parameter*(\*)）で整理すると(Fig.2-4)、セメンタイトのオストワルド成長速度と球状化速度が良い対応関係を示すことがわかる。

$$(*) \text{ Tempering parameter} = T \times [20 + \log(t/3600)]$$

$T$  : 温度 (K)

$t$  : 時間 (sec.)

Fig.2-5 に EDX によるセメンタイトの組成分析結果を示す。セメンタイトを構成する金属元素は Fe、Cr、Mn、Mo であり、焼戻しの進行に伴いセメンタイト中に Cr、Mn、Mo が濃化する。電解抽出による残渣中の Fe、Cr、Mn、Mo の総量を定量し、セメンタイトの析出量を見積もると (Fig.2-6-a)、焼戻しパラメーターが 17000 から 20000 の焼戻し条件下では、セメンタイトの析出量は大きく変化しない。このことは、セメンタイトとして析出する C 量と、セメンタイト以外に分配する C 量が大きく変化しないことを示している (Fig.2-6-b)。

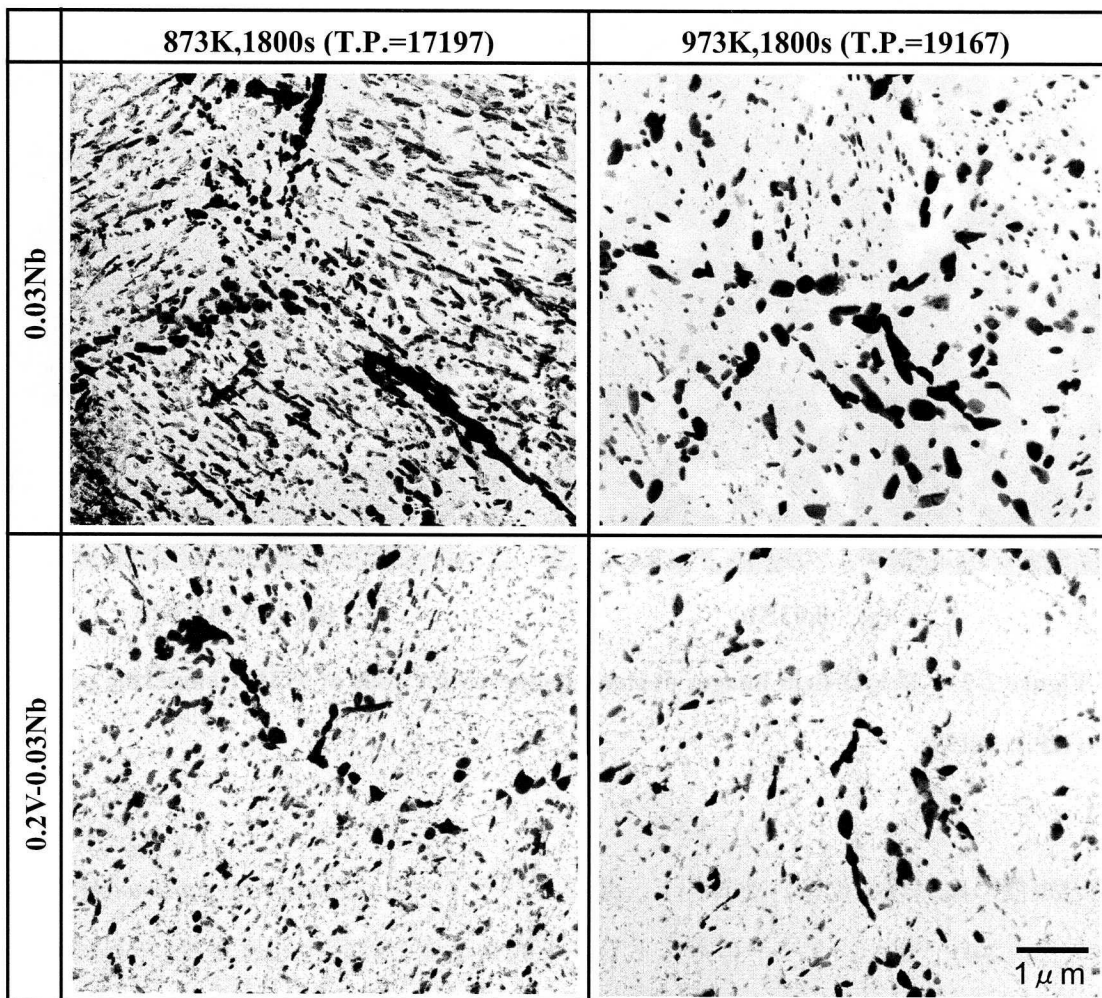


Figure 2-3 TEM images showing morphology of cementite on extracted.

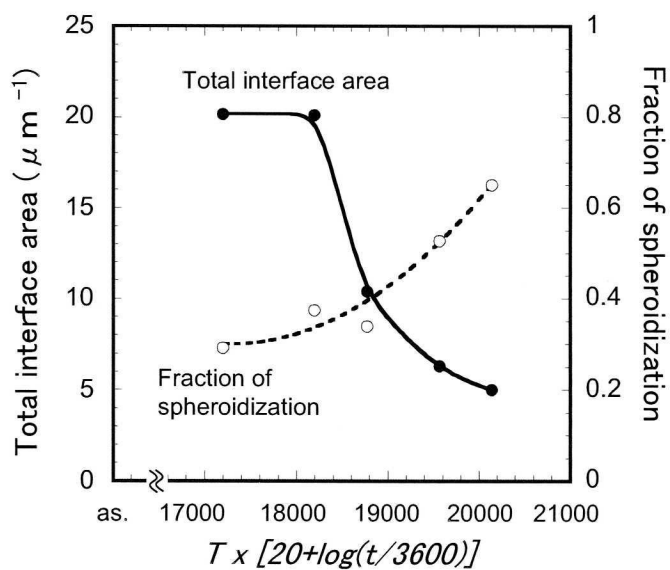


Figure 2-4 Coarsening behavior of cementite in 0.2V-0.03Nb.

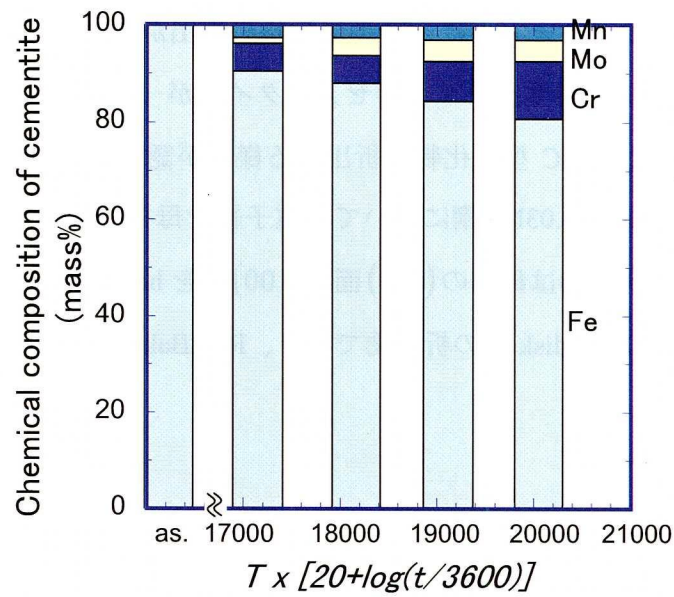


Figure 2-5 Chemical compositions of cementite in 0.2V-0.03Nb identified by EDX analysis as a function of tempering parameter.

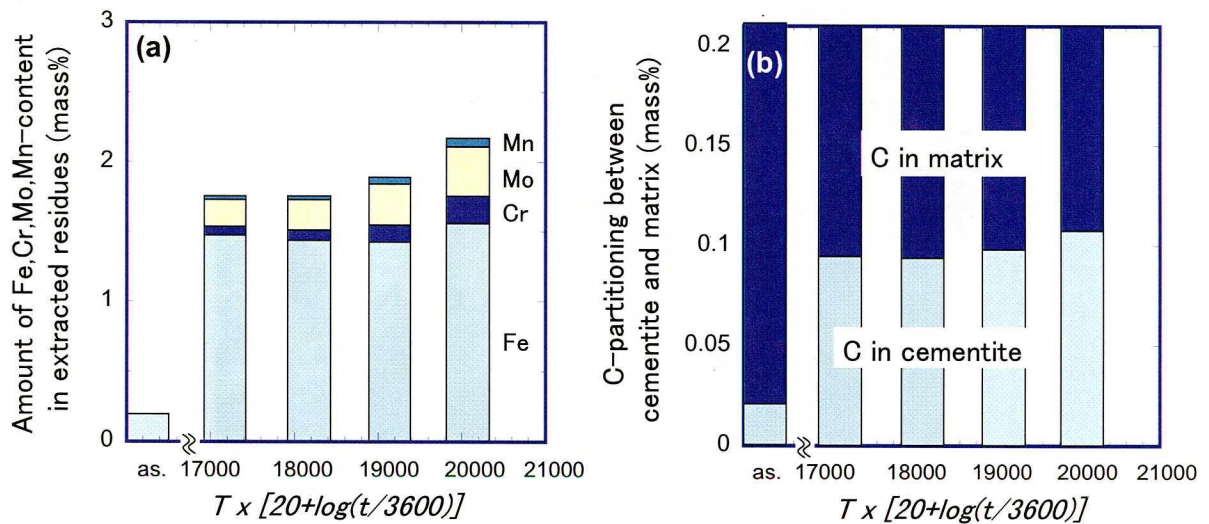
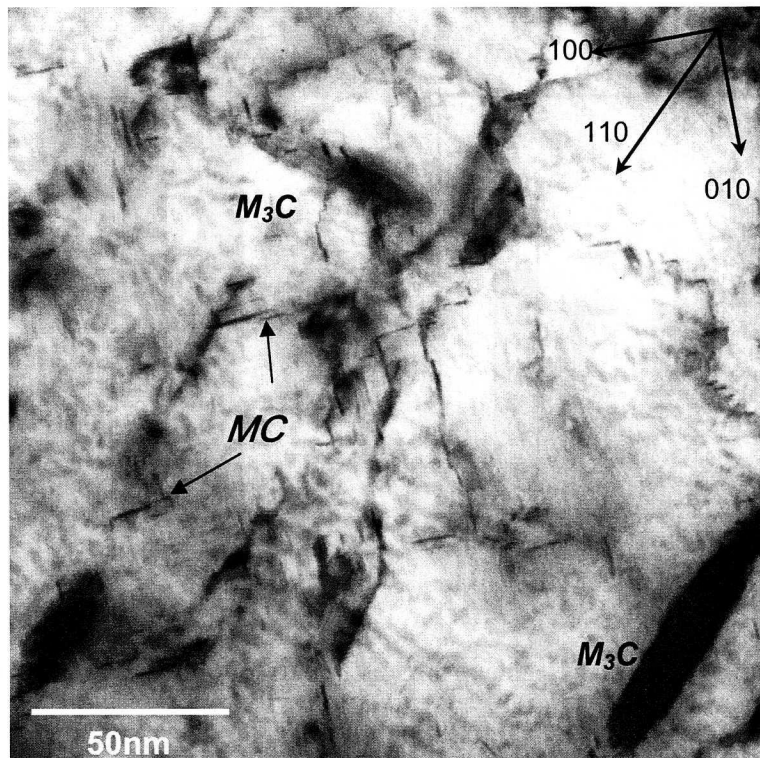


Figure 2-6 Total amount of cementite constituents obtained by the chemical analysis of extracted residues in 0.2V-0.03Nb: total amount of metal elements precipitating as cementite (a); and total amount of C-content partitioning to cementite and matrix, which has been estimated from the total amount of cementite (b).

0.03Nb 鋼ではセメンタイト以外の炭化物は確認されなかったが、V を添加したり Nb を増量した鋼種では、セメンタイトとともに MC 型炭化物の析出が認められた。Fig.2-7 は短時間焼戻し後の TEM 明視野像を示す。ラス状のセメンタイトが一部溶解する一方で、転位を核生成サイトとして disk 状の MC 型炭化物が析出する様子が認められる。Fig.2-8 は 953K で 1800s.の焼戻しを施した 0.2V-0.03Nb 鋼について、電子線を母相の〈001〉に平行に入射して観察した例である。MC 型炭化物は母相の(010)面と(100)面を habit plane とした、直径 10 nm 以下、厚さ 0.5 nm 以下の薄い disk 状の析出物であり、R.G.Baker と J.Nutting によって提唱された、

$$\begin{aligned} (100)_{MC} // (100)_{\alpha-Fe} \\ [010]_{MC} // [011]_{\alpha-Fe} \\ [001]_{MC} // [01\bar{1}]_{\alpha-Fe} \end{aligned} \quad (2-1)$$



**Figure 2-7** A bright-field image showing the precipitation behavior of MC-carbide in 0.2V-0.03Nb tempered for 180s at 923K (T.P.=17260).

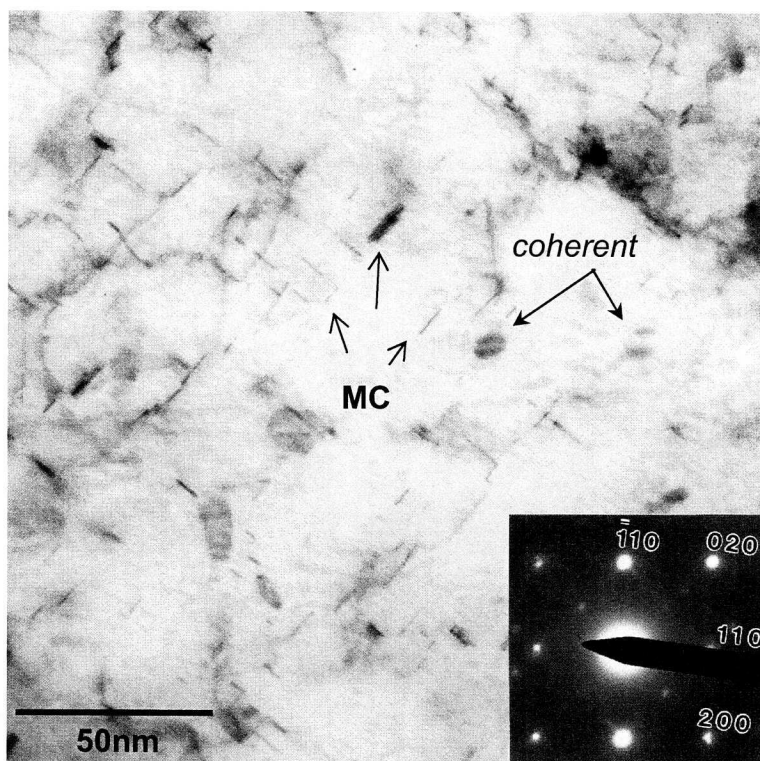


Figure 2-8 A bright-field image showing the morphology of MC- carbide in 0.2V-0.03Nb tempered for 1800s at 953K (T.P.=18770).

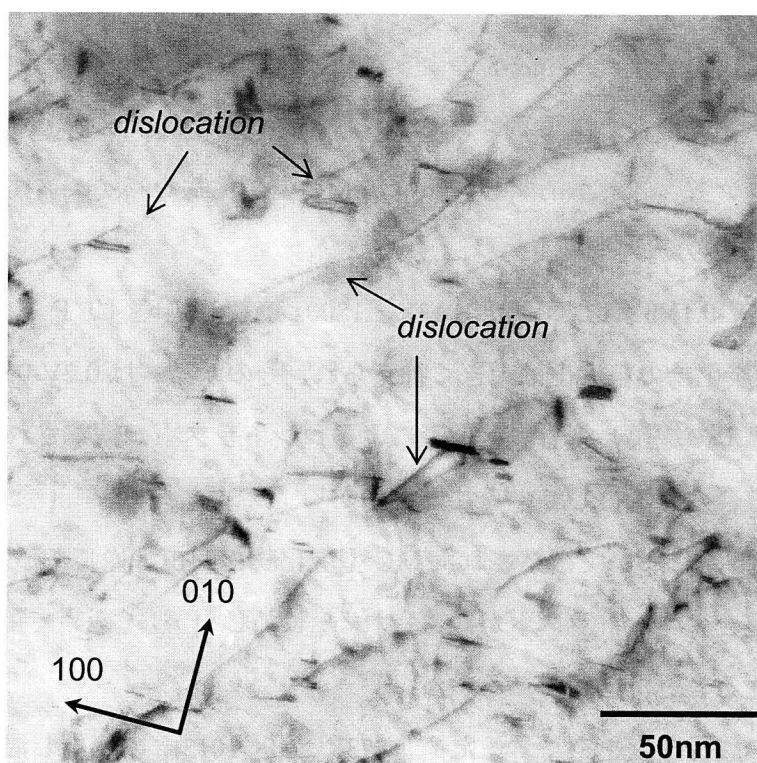
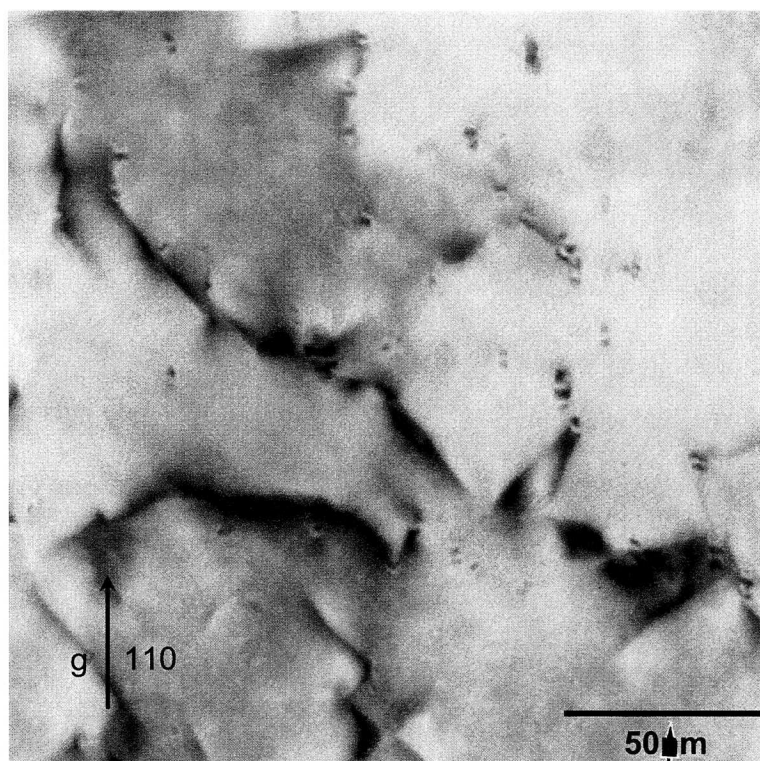


Figure 2-9 A bright-field image showing the morphology of MC-carbide in 0.2V- 0.03Nb tempered for 1800s at 993K (T.P.=19560).



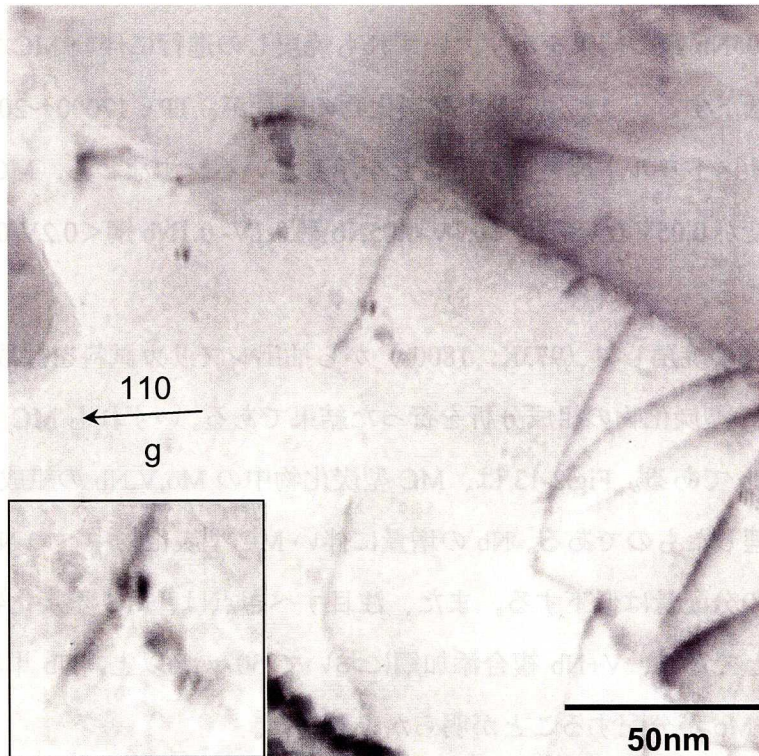
**Figure 2-10** A bright-field image showing the morphology of MC-carbide in 0.05V-0.1Nb tempered for 1800s at 1013K (T.P.=19955).

なる方位関係と合致する<sup>22-23)</sup>。Fig.2-8 のように 953K で 1800s の焼戻し条件 (TP : 18770) の場合、MC 型炭化物は整合歪によるコントラストを伴っている。しかしながら、焼戻しの進行に伴い整合歪コントラストが消滅し、転位が MC 型炭化物をバイパスする様子が認められるようになる (Fig.2-9)。

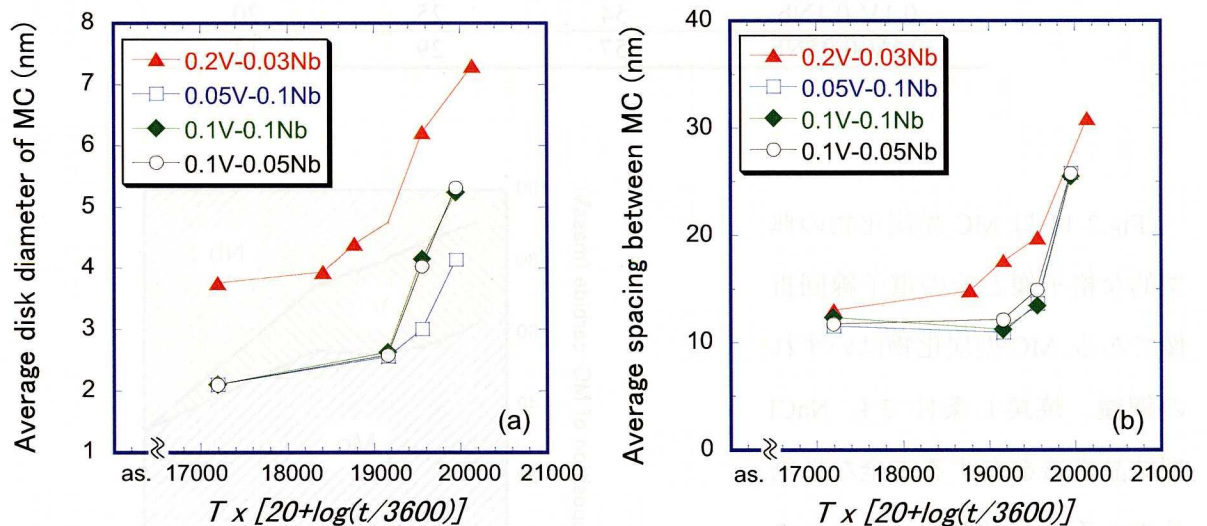
Fig.2-10 は 0.05V-0.1Nb 鋼について 1013K, 1800s 焼戻し処理 (T P : 19955) を行ったものである。MC 型炭化物の粗大化は大きく抑えられ、そのサイズは 0.2V-0.03Nb 鋼の 1/2 程度である。また高温での焼戻し後も、整合歪によるコントラストが観察され、微細な MC 型炭化物が母相との整合性を保持していることがわかる。

Fig.2-11 は 0.1Nb 鋼において観察された MC 型炭化物の明視野像である。2 nm 以下の微細な析出物による整合歪コントラストが観察される。しかしながら、極めて微細であるため disk 状の像として捉えることは困難である。

MC 型炭化物の成長速度を定量するため、873K から 1013K の焼戻し温度範囲で得られた MC 型炭化物の平均直径と平均粒子間距離を測定した。測定は、電子線の入射方向  $\langle 001 \rangle_{\alpha\text{-Fe}}$  で得られる TEM 明視野像上で行った。Fig.2-12 に 0.2V-0.03Nb 鋼、0.05V-0.1Nb 鋼、0.1V-0.1Nb



**Figure 2-11** A bright-field image showing the morphology of MC-carbide in 0.1Nb tempered for 1800s at 993K (T.P.=19560).



**Figure 2-12** Size and density of MC-carbide: (a) average disk diameter of MC-carbide and (b) average spacing between MC-carbide.

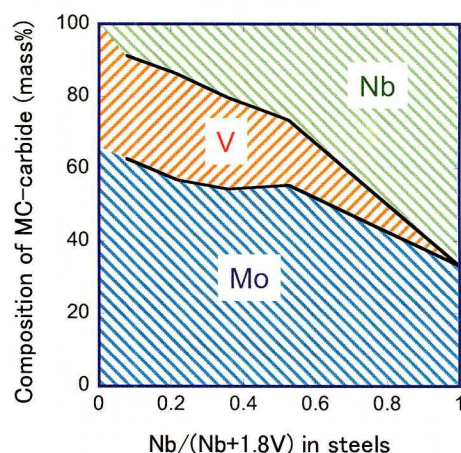
鋼、及び 0.1V-0.05Nb 鋼の結果を示す。いずれも焼戻しの進行に伴い MC 型炭化物は粗大化し、粒子密度は低下する。これは、MC 型炭化物の成長が、TP : 17000~20000 なる焼戻し条件の範囲内ではオストワルド成長であることを示している。すなわち、MC 型炭化物のオストワルド成長速度が 0.05V-0.1Nb 鋼 < 0.1V-0.05Nb 鋼, 0.1V-0.1Nb 鋼 < 0.2V-0.03Nb 鋼 の順で速くなると判断される。

Table 2-2 は各鋼の焼戻し材 (973K, 1800s) から抽出レプリカ試料を採取し、FEG-TEM の EDX によって MC 型炭化物の組成分析を行った結果である。いずれも MC 型炭化物の主要金属成分は Mo, V, Nb である。Fig.2-13 は、MC 型炭化物中の Mo, V, Nb の組成を、鋼中の Nb と V 量に対して整理したものである。Nb の増量に伴い MC 型炭化物中への Nb の分配量が増加する一方で、V の分配量は低下する。また、注目すべき点は、MC 型炭化物中に Mo が多く固溶していることであり、V+Nb 複合添加鋼において 50 wt%以上、Nb 単独添加鋼においては 30 wt%程度の Mo が分配することが明らかとなった。

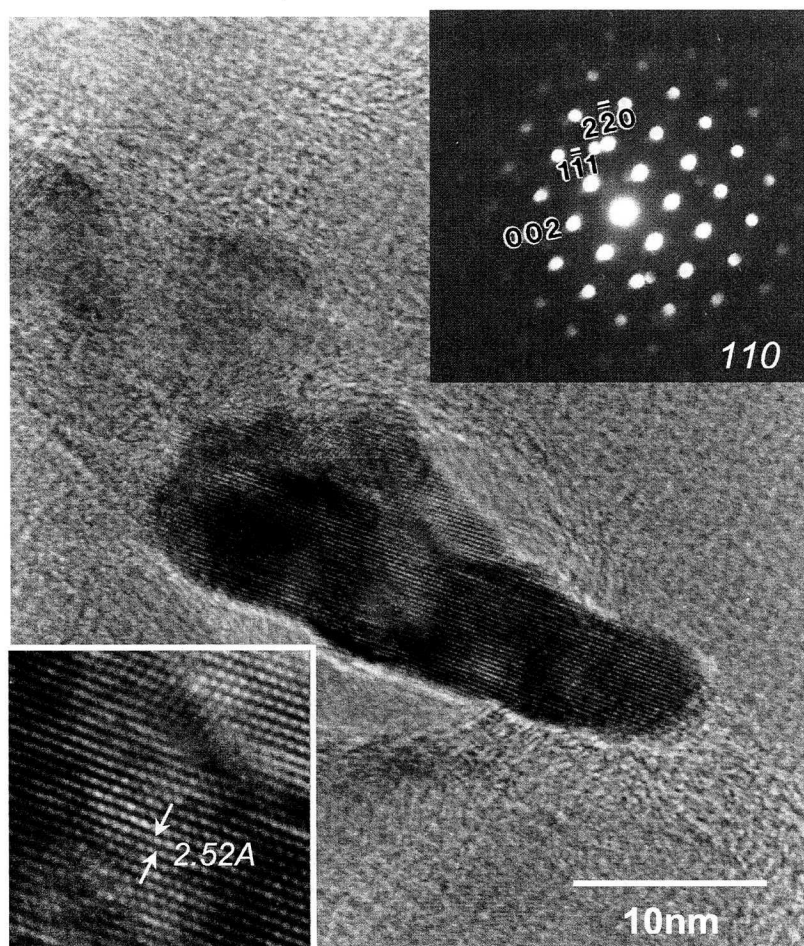
**Table 2-2 Chemical compositions of MC-type carbides obtained from EDX analysis in FEG-TEM (mass%).**

	Mo	V	Nb
0.2V-0.03Nb	63	29	9
0.1Nb	33	-	67
0.05V-0.1Nb	55	18	27
0.1V-0.1Nb	54	25	20
0.1V-0.05Nb	57	29	14

Fig.2-14 は MC 型炭化物の典型的な格子像とその電子線回折像である。MC 型炭化物はいずれの鋼種、焼戻し条件でも NaCl 型結晶構造を有する完全な単結晶であることが確認された。このことは、MC 型炭化物は V, Nb, Mo および C からなる完全固溶体であり、VC、NbC、Mo<sub>2</sub>C が



**Figure 2-13 A change in compositions of MC-carbide as a function of Nb-content and V-content in specimens.**



**Figure 2-14** A lattice image and a diffraction pattern of MC-carbide in 0.2V-0.03Nb tempered for 1800s at 953K.

個別に析出したものではないことを示している。この MC 型炭化物のように、Mo を多量に含んでも NaCl 型結晶構造を保持することは、注目すべき結果である。

Table 2-3 に、973K,1800s の焼戻処理材から抽出残渣を採取し、その X 線回折から得られた MC 型炭化物の格子定数、MC 型炭化物とマトリックスの格子定数の差から求めた misfit parameter( $\delta$ )、MC 型炭化物の整合限界サイズを示す。ここで misfit parameter( $\delta$ )は下式で定義する。

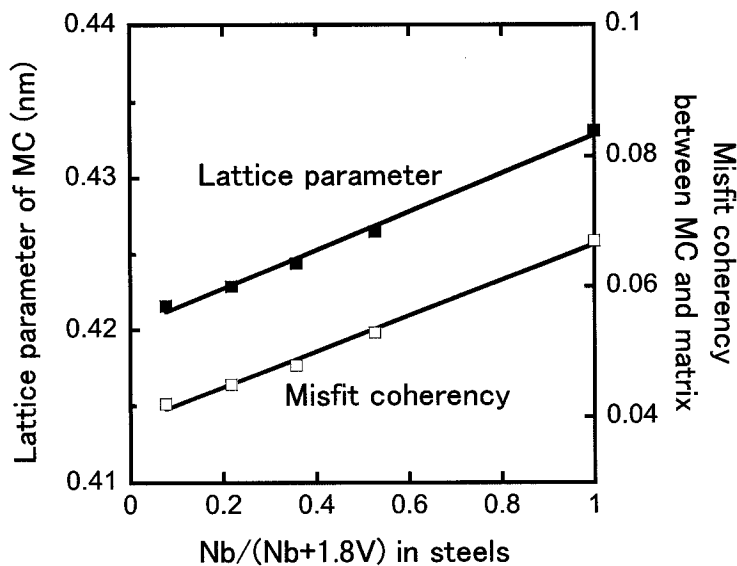
$$\delta = \frac{a_p - a}{a} \quad \dots \quad (2-2)$$

$a_p$  : MC 型炭化物の  $\{001\}_{MC}$  面間隔

$a$  :  $\alpha$ -Fe 母相の  $\{011\}_{\alpha-Fe}$  面間隔

**Table 2-3 Lattice parameter of MC-carbides, calculated misfit coherency, and critical coherent size of MC-carbide.**

	Lattice parameter of MC(nm)	misfit parameter( $\delta$ )	Critical coherent diameter of MC-carbide (nm)
0.2V-0.03Nb	0.4216	0.042	5.0
0.1Nb	0.4331	0.067	3.2
0.05V-0.1Nb	0.4265	0.053	4.0
0.1V-0.1Nb	0.4244	0.048	4.4
0.1V-0.05Nb	0.4229	0.045	4.7
VC	0.416	0.029	7.2
NbC	0.444	0.09	2.5



**Figure 2-15 Lattice parameter of MC-carbide and misfit coherency between MC-carbide and matrix obtained from X-ray diffraction analysis of extracted residues.**

Fig.2-15 には各鋼の MC 型炭化物の格子定数を、鋼中の Nb 及び V の含有量で整理した。Nb の増量に伴い MC 型炭化物の格子定数は増加する。ミスフィット転位のバーガースペクトルを  $1/2\langle 111 \rangle_{\alpha-Fe}$  と仮定すると、MC 型炭化物が母相と整合性を保持できる限界の直径が 3.2 nm から 5.0 nm と概算できる。この概算にしたがうと、整合限界サイズは Nb の増量により減少することになる。

### 2.3.2 焼戻し軟化抵抗

Fig.2-16 は焼入れ後、種々の条件で焼戻しを行い、引張強度を焼戻しパラメータで整理したものである。0.03Nb 鋼は焼戻しに伴い単調に軟化し、析出強化の効果は認められない。一方、0.1Nb 鋼、0.1V-0.05Nb 鋼、0.2V-0.03Nb 鋼では、TP:16000 以上で二次析出硬化を示し、1200 MPa を超える引張強度を示す。TP:19000 以上では 0.2V-0.03Nb 鋼の焼戻し軟化が著しいのに対し、0.1Nb 鋼と 0.1V-0.05Nb 鋼の焼戻し軟化抵抗が高い。

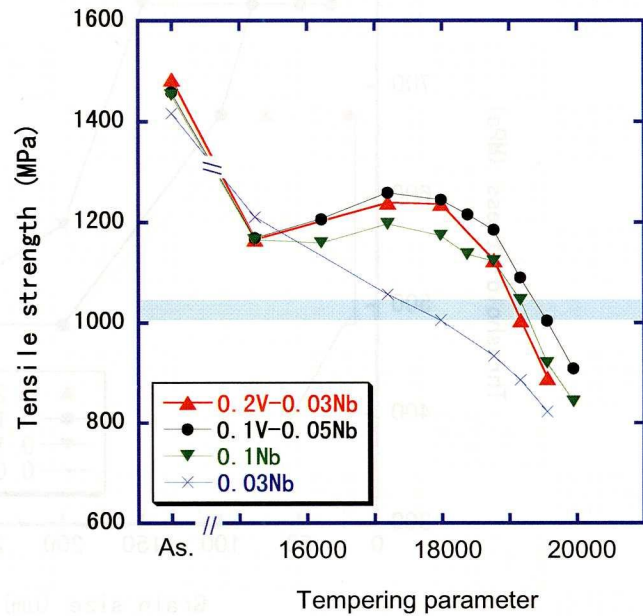


Figure 2-16 The tempering resistance of the specimens as a function of tempering parameter.

### 2.3.3 水素割れ挙動

耐水素割れ性は、平行部径 6.35 mm の丸棒引張試験片を用いて定荷重を負荷しつつ Table 2-4 に示す環境中に 720 h 浸漬し、破断しなかった最大応力を限界応力として評価した。ここで引張強度は焼戻しで 1000~1050 MPa になるように調整している。測定された限界応力を旧オーステナイト粒径で整理した結果を Fig.2-17 に示す。0.03Nb 鋼は旧  $\gamma$  粒径が微細であっても水素割れ感受性が高いのに対し、MC 型炭化物による析出強化能の高い材料は、0.2V-0.03Nb 鋼 > 0.1V-0.05Nb 鋼 > 0.1Nb 鋼の順に水素割れ感受性が低く抑えられている。

Table 2-4 The test conditions of the hydrogen absorption.

NaCl	CH <sub>3</sub> COOH	Bubbling	Temperature	Initial pH
5mass%	0.5mass%	0.1atmH <sub>2</sub> S+0.9atmN <sub>2</sub>	298K	2.8

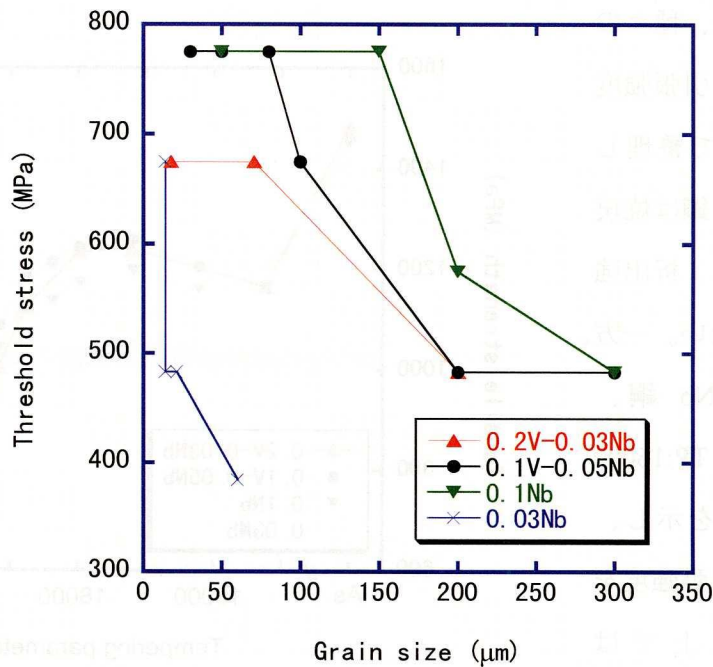


Figure 2-17 Hydrogen cracking resistance of the steels as a function of yield strength .

### 2.3.4 水素トラップ挙動

水素のトラップ挙動を明らかにする目的で代表的な4鋼種について鋼中に吸蔵した水素濃度を測定した。各鋼種を定荷重水素割れ試験と同環境で100 h浸漬した後、赤外炉により0.167 kiro/sの一定速度で1273Kまで昇温して水素放出曲線を得た後、673Kまでに放出された水素を拡散性水素濃度として測定した。Fig.2-18に得られた水素放出曲線を示す。いずれも焼戻しにより引張強度は1000 MPaレベルに調整している。吸蔵水素濃度は0.03Nb鋼と0.1Nb鋼がほぼ同程度で、0.1V-0.05Nb鋼、0.2V-0.03Nb鋼の順に増加する。

Fig.2-19は拡散性水素濃度を焼戻しパラメータで整理したものである。MC型炭化物が認められなかった0.03Nb鋼では、焼戻しの進行に伴い吸蔵水素濃度は単調に低下したが、0.1Nb鋼、0.1V-0.05Nb鋼、0.2V-0.03Nb鋼では焼戻しパラメータが17000~18000で水素吸蔵のピークを示した。ピーク強度は整合限界サイズより微細なMC型炭化物の析出量に対応する。さらに焼戻しが進行して焼戻しパラメータが19000以上になると水素吸蔵量は減少し鋼種間の差は小さくなる傾向を示す。

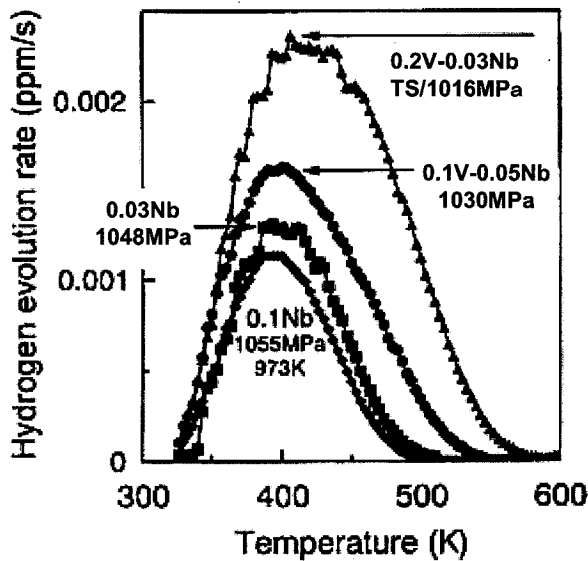


Figure 2-18 Hydrogen thermal analysis at a heating rate of 0.167K/s.

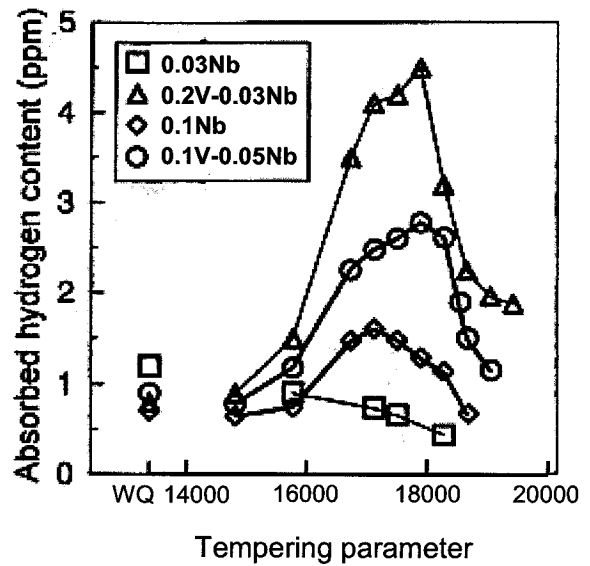


Figure 2-19 Absorbed diffusible hydrogen content as a function of tempering parameter.

## 2.4 考察

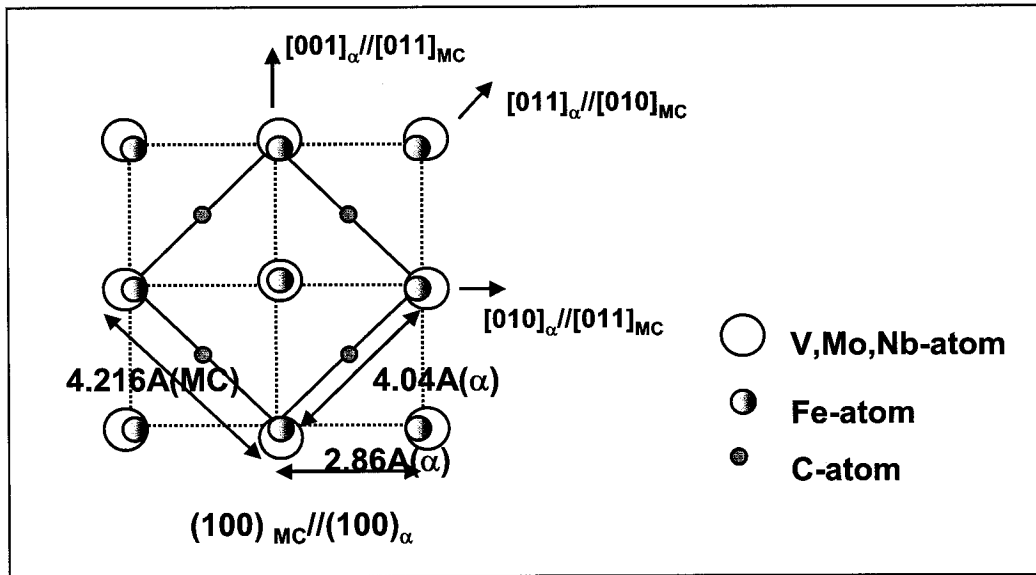
焼戻しマルテンサイト鋼の強度と耐水素割れ性の改善を両立させるためには、水素のトラップサイトを低減させるため、高温または長時間の焼戻し処理による転位密度の低減が必要となる。しかしながら、転位密度の低減に伴い強度は低下するので、炭化物による析出強化を有効利用しようとするのが組織制御の考え方である。さらに、水素トラップ挙動の検討から、炭化物／母相間の界面も拡散性水素のトラップサイトになることが明らかとなった。したがって、セメンタイト／母相間の総界面積を低減するため、セメンタイトを球状化させる焼戻し条件を満たす必要がある。さらに MC 型炭化物／母相間の総界面積を低減するため、MC 型炭化物の析出総量を低くしても析出強化能を維持できるような MC 型炭化物を選択すれば、高強度と耐水素割れ性の両立が可能であることを示した。

材料設計の観点からは、さらに、鋼成分に応じた精緻な組織予測が望まれる。そこで、以下では V、Nb、Mo から構成される複合 MC 型炭化物による変形抵抗と成長速度の予測式、MC 型炭化物と共存するセメンタイトの成長速度式の構築を試みる。

### 2.4.1 MC 型炭化物による変形抵抗

NaCl 型の MC 型炭化物とフェライトマトリックスの間には、下記のように Baker & Nutting の方位関係が成り立ち、

$$\begin{aligned} (100)_{MC} // (100)_{\alpha-Fe} \\ [010]_{MC} // [011]_{\alpha-Fe} \\ [001]_{MC} // [0\bar{1}1]_{\alpha-Fe} \end{aligned} \quad (2-3)$$



**Figure 2-20 Schematic illustration showing crystallographic relationship between MC-carbide and ferrite matrix.**

Fig.2-20 に模式的に示すように、 $(100)_{\alpha-Fe}$  面内におけるフェライトと MC 型炭化物の整合性は極めて良い。したがって、 $(100)_{\alpha-Fe}$  面内ではかなりの大きさまでマトリックスと整合して成長できる。一方、 $(100)_{\alpha-Fe}$  に垂直な方向に対しては整合度が低いため成長しにくく、結果として  $(100)_{\alpha-Fe}$  に沿った薄い disk 状の析出物に成長する。本検討においても焼戻しにより析出した MC 型炭化物はいずれも薄い disk 状であり、TEM 像における整合歪コントラストから、マトリックスとの整合性を保持していると判断された。また、鋼を高温で熱処理し Nb を完全固溶させた場合、焼戻し過程で析出する MC 型炭化物は V、Nb、Mo および C からなる完全

固溶体であり、V、Nb、Mo 添加量に応じて MC 型炭化物の組成比と格子定数が変化し、結果としてマトリックスとの整合性が変化することが明らかとなった。

析出物の整合性と、強度との関係は以下のように記述できる<sup>26,27)</sup>。整合析出物のサイズが十分小さいとき ( $r \leq b/4\varepsilon$ )、分解剪断応力は下式に従い、整合析出物のサイズ、析出物の体積分率、およびミスフィットパラメータの増大に伴い増加する。

$$\tau_c = k_1 \mu |\varepsilon|^{\frac{3}{2}} f^{\frac{1}{2}} \left( \frac{r}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-4)$$

$\mu, \mu_p$  : 母相, 析出物の剛性率

$f$  : 析出物の体積分率

$r$  : 析出物の半径

$\varepsilon$  : ミスフィットパラメータ

$$\varepsilon = \frac{a_p - a}{a} \cdot \left[ 1 + \frac{2\mu(1 - 2\nu_p)}{\mu_p(1 + \nu_p)} \right]$$

$\nu_p$  : 析出物の Poisson's ratio

$b$  : すべり転位のバーガスベクトル

しかしながら、析出物がある程度粗大化すると ( $r \geq b/4\varepsilon$ )、転位はオロワンのバイパス過程により析出物を通り抜けるようになり、分解剪断応力は下式に従うようになる。すなわち、転位の運動に対する抵抗力は、析出物の体積分率の増加に伴い増大し、析出物の粗大化に伴い減少する。

$$\tau_c^* = k_2 \mu b \left( \frac{f}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{1}{r} \right) \quad (2-5)$$

その結果、 $\tau_c$  と  $\tau_c^*$  の交点を与える析出物サイズが、

$$r_c = b/4\varepsilon \quad (2-6)$$

の時に、分解剪断応力が最大になる。つまり、同一体積分率の析出物を含む鋼であれば、整合

析出物のサイズを制御することによりさらなる高強度化が可能である。

Fig.2-21 に 0.2V-0.03Nb 鋼、0.1V-0.1Nb 鋼、0.1Nb 鋼の MC 型炭化物の体積分率の測定値と misfit parameter 計算値から、それぞれの MC 型炭化物による分解剪断応力を計算した。転位のバーガースベクトルは、 $b = 1/2\langle 111 \rangle$  (0.248nm) を用いた。各焼戻し条件に対して得られた MC 型炭化物のサイズの平均測定値を、分解剪断応力カーブ上にプロットすると、MC 型炭化物の強度への寄与が、整合歪によるものか、オロワン応力によるものであるかが推定できる。例えば、0.1V-0.05Nb 鋼においては、873K~973K,1800sec.の焼戻しで得られる MC 型炭化物のサイズは 2.5~3 nm であり、整合歪に起因する分解剪断応力がほぼ最大値をとる。但し、さらに焼戻し温度の上昇、または焼戻し時間が長くなると、MC 型炭化物と転位との相互作用がオロワン過程に移行し、分解剪断応力が低下すると推測される。0.1Nb 鋼においても、973K,1800sec の焼戻しによって得られる MC 型炭化物のサイズは 0.2 nm 以下と極めて微細であったことから、変形抵抗に対する整合歪の効果は大きいと推定される。一方、0.2V-0.03Nb 鋼においては、873K,1800sec の焼戻しで得られる MC 型炭化物のサイズが、既にオロワン過程の領域に入っており、整合歪の直接的な寄与は小さいと理解される。

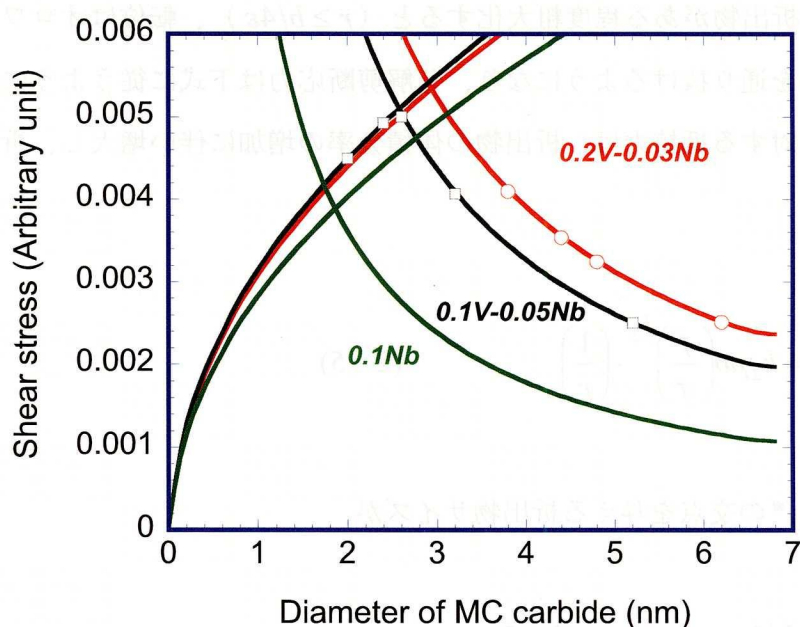


Figure 2-21 Calculated shear stress due to coherent MC-carbide.

## 2.4.2 炭化物の成長速度

次に問題となるのは各炭化物の成長挙動である。今回の観察結果では、MC 型炭化物は、V、Nb、Mo および C から構成される完全固溶体であり、VC、NbC、Mo<sub>2</sub>C が個々に異なった析出サイトに析出したもの<sup>24-25)</sup>ではないことが明らかとなった。これは、今回用いた鋼は高温でオーステナイト化処理をして炭化物を完全固溶させた後、水焼入れをし、その後の焼戻し熱処理時に V、Nb、Mo が同時に析出したためと理解される。しかしながら、このような複合 MC 型炭化物の成長速度式を記述した例はこれまでにない。

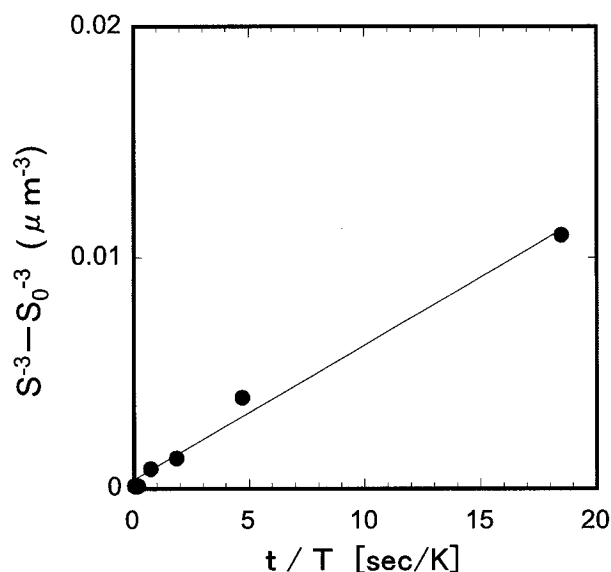
複合 MC 型炭化物は母相およびセメンタイトと平衡する。本研究で対象とした鋼の場合、焼戻し過程でまずセメンタイトが析出し、その後、焼戻しの進行に伴い複合 MC 型炭化物が析出する。したがって、セメンタイトと複合 MC 型炭化物が C を取り合うことになる。焼戻しの初期段階では、フェライトマトリックスからのセメンタイトはパラ平衡により析出すると考えられている。すなわち、フェライトマトリックス／セメンタイトがパラ平衡の段階では、焼戻しの進行に伴い C の分配係数が変化し、複合 MC 型炭化物の析出量および成長速度に影響することになる。しかしながら、EDX によりセメンタイトの成分分析を行った結果、焼戻しパラメータ 17000 以上の焼戻し条件下では、焼戻しの進行に伴いセメンタイト中に Cr、Mn、Mo が濃化し、Fe の一部と置換することを確認した。このように、合金元素がセメンタイトに分配する現象は、セメンタイト／マトリックス間の平衡状態はすでにオルソ平衡に移行していることの裏付けである。すなわち、今回対象とする高温での焼戻し条件下では、セメンタイトの析出総量が一定の基でのオストワルド成長段階に入っており、セメンタイト以外に分配する C 量は一定と考えてよい。

Fig.2-22 に示すように、セメンタイト／母相間の総界面積を焼戻し温度と時間の関数として整理した。その結果、両相間の総界面積の逆数は、下記のように焼戻し時間に対する 3 乗則で記述できることが明らかとなった。

$$\left(\frac{1}{S}\right)^3 - \left(\frac{1}{S_0}\right)^3 = K \frac{t}{RT} \quad (2-7)$$

S : 焼戻し時間  $t$  におけるセメンタイト／母相間の総界面積

S<sub>0</sub> : 焼戻し時間 0 におけるセメンタイト／母相間の総界面積

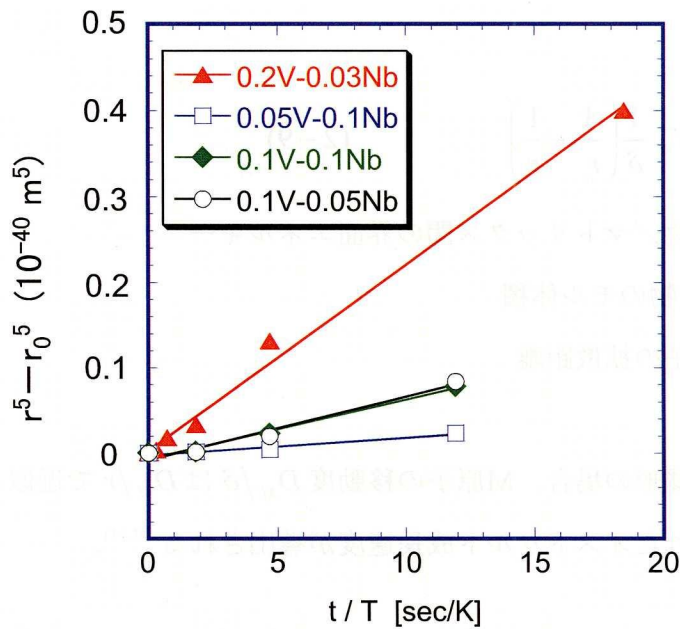


**Figure 2-22 Inverse total interface area between cementite and matrix to third power vs tempering time over temperature.**

セメンタイトの総析出量が一定の基では、セメンタイト／母相間の総界面積はセメンタイトの半径に反比例する。したがって、(2-7)式は格子拡散律速のオストワルド成長速度式に対応することになる<sup>28-31)</sup>。

セメンタイトとフェライト母相が熱力学的に平衡状態にある条件下では、これらに平衡する複合 MC 型炭化物の成長速度式は、C 量が一定であるという条件下で扱うことができる。さらに、TEM 観察結果では、複合 MC 型炭化物の粗大化とともに析出密度が低下することを示した。したがって、焼戻しパラメータ 17000 以上の焼戻し条件下では、複合 MC 型炭化物の成長もまたオストワルド成長と考えてよいことになる。複合 MC 型炭化物の直径を焼戻し時間と温度の関数で整理した結果、Fig.2-23 のように、その成長速度は焼戻し時間に対する 5 乗則で記述できることが明らかとなった。すなわち、複合 MC 型炭化物の成長速度式は、焼戻し温度 ( $T$ ) と焼戻し時間 ( $t$ ) の関数として下式で記述される。

$$\bar{r}^5 - \bar{r}_0^5 = A \frac{t}{T} \quad (2-8)$$



**Figure 2-23 Average disk diameter of MC-carbide to fifth power as a function of tempering time and tempering temperature.**

ここで、

$\bar{r}_0$  : 時間  $t=0$  における平均 disk 直径

$\bar{r}$  : 任意の時間  $t$  における平均 disk 直径

である。

析出理論に従うと、析出物の成長速度は (時間)<sup>1/n</sup> 則で記述され、成長機構によって以下のように分類されている。

n=2 : 界面反応律速

n=3 : 格子拡散律速

n=4 : 粒界拡散律速

n=5 : 転位芯拡散律速

したがって、焼戻し過程で析出・成長する複合 MC 型炭化物の成長は、それを構成する V、Nb、Mo が転位を介した pipe diffusion によると推定される。

Lifshitz, Slyozov, Wagner らによると、析出物が拡散律速で成長する場合、析出物の形状が

球形であるときの速度方程式は、

$$\frac{dr}{dt} = K\sigma V_M \frac{1}{\delta} \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r} \right) \quad (2-9)$$

$\sigma$  : 析出物／マトリックス間の界面エネルギー

$V_M$  : 析出物のモル体積

$\delta$  : M原子の拡散距離

で記述され、析出物が球形の場合、M原子の移動度  $D_M/\delta$  は  $D_M/r$  で近似される<sup>28,29)</sup>。その結果、以下の良く知られたオストワルド成長速度が導出される<sup>30,31)</sup>。

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8\sigma V_M D_M x_M}{9\nu RT} t \quad (2-10)$$

$\nu$  : 析出物中のM原子の比率

一方、A.J.Ardellにより、M原子の移動が転位芯拡散による場合、M原子の移動度を、

$$\left( \frac{D_d}{r} \right) \cdot \left( \frac{q \cdot N}{4\pi r^2} \right) \quad (2-11)$$

として、以下のような5乗則による速度式が導出されている<sup>32,33)</sup>。

$$\bar{r}^5 - \bar{r}_0^5 = K \cdot \frac{\sigma V_M^2 D_d q N x_M}{RT} \cdot t \quad (2-12)$$

$\sigma$  : 析出物／マトリックス間の界面エネルギー

$V_M$  : 析出物のモル体積

$D_d$  : 転位芯拡散定数

$q$  : 転位芯の断面積

$N$  : 析出物と接する転位の数

$x_M$  : 析出物と平衡するマトリックス中の溶質元素濃度

$R$  : ガス定数

今回観察された複合 MC 型炭化物の成長速度は V、Nb、Mo の量に大きく依存することが明らかとなった。一方、複合 MC 型炭化物／母相間の V、Nb、Mo の分配量はまた、鋼の組成の関数として記述できる。そこで、(2-12) 式を V、Nb、Mo 量の関数として記述するため、転位芯拡散定数を下式のように仮定する。

$$D_d = K' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Q_V \bar{x}_V + \Delta Q_{Nb} \bar{x}_{Nb} + \Delta Q_{Mo} \bar{x}_{Mo}}{RT}\right) \quad (2-13)$$

$$\bar{x}_V = \frac{x_V}{x_V + x_{Nb} + x_{Mo}}, \quad \bar{x}_{Nb} = \frac{x_{Nb}}{x_V + x_{Nb} + x_{Mo}}, \quad \bar{x}_{Mo} = \frac{x_{Mo}}{x_V + x_{Nb} + x_{Mo}} \quad (2-14)$$

$x_V, x_{Nb}, x_{Mo}$  : マトリックス中の V、Nb、Mo の固溶量 (モル分率)

$\Delta Q_V, \Delta Q_{Nb}, \Delta Q_{Mo}$  : 回帰定数

また、 $x_M$  は下式に置き換える。

$$x_M = x_V + x_{Nb} + x_{Mo}$$

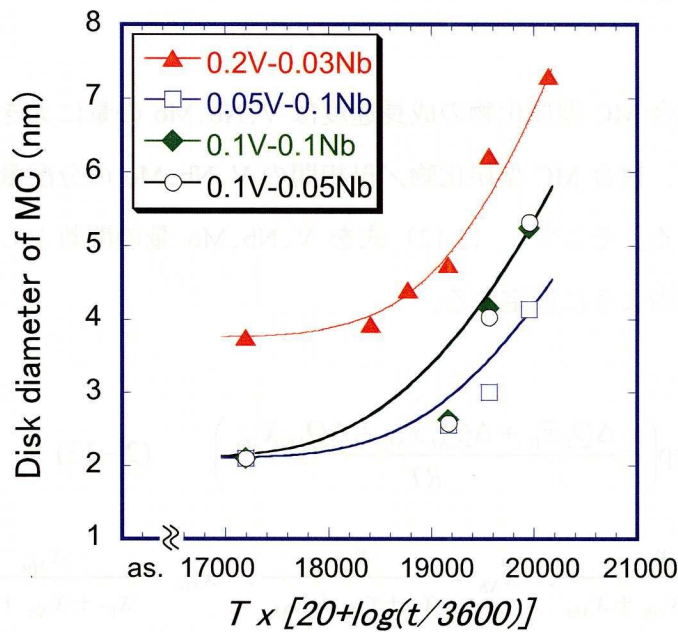
$x_V, x_{Nb}, x_{Mo}$  は汎用熱力学データベース Thermo-Calc などで導出できる。そこで、今回は SSOL データベースを用いてシミュレーションを試みた。MC 型炭化物／マトリックス間の界面エネルギーは TiC/フェライト間の界面エネルギーと同等の  $\sigma = 0.2 \text{ J/mol}$  を、析出物のモル体積は  $V_M = 6.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  を用いた。Fig.2-24 の曲線は、(2-12) 式および(2-13)式に基づいて計算した MC 型炭化物の disk 直径である。ここで回帰定数  $\Delta Q_V, \Delta Q_{Nb}, \Delta Q_{Mo}$  を、

$$\Delta Q_V : \Delta Q_{Nb} : \Delta Q_{Mo} = 1 : 3.9 : 0.6$$

とすると、すべての鋼種の複合 MC 型炭化物の成長速度を 1 つの式で記述することができる。すなわち、V、Nb、Mo から構成される多元固溶体の転位芯拡散定数を V、Nb、Mo の分配係数の関数として表すことによって、複合 MC 炭化物の成長速度式の記述が可能となった。この成長速度式は、MC 型炭化物の成長速度が、

$$MoC > (Mo, V)C > VC > (V, Nb)C > NbC$$

の順に遅くなることを示しており、実験結果をよく再現する。



**Figure 2-24** A regression analysis of the average disk diameter of MC-carbide by  $(\text{time})^{1/5}$  coarsening kinetics. The curves show the disk diameter calculated using Eq.(2-12) and Eq.(2-13).

以上は、マルテンサイト母相中の比較的微細な MC 型炭化物がマトリックスと整合または半整合関係を維持しながら成長する場合、その成長速度が(2-13)式で記述できることを示したが、MC 型炭化物はさらに粗大化するとマトリックスとの整合関係を失う。そこで MC 型炭化物が非整合析出している場合の成長速度式について以下で考察する。Fig.2-25 はモデル鋼 0.55V-0.03Nb および 0.5V-0.1Nb 中に析出した MC 型炭化物である。析出形態は Baker-Nutting の方位関係は維持した disk 状であるが、整合限界サイズを超えており、MC 型炭化物とマトリックスとの界面にはミスフィット転位が認められる。これらのモデル鋼中の MC 型炭化物の平均直径を焼戻し温度と焼戻し時間に対して整理した結果、その成長速度はやはり 5 乗則に従い、(2-13)式で記述できることが明らかとなった。Fig.2-26 の曲線は、(2-13)式に従ってモデル鋼 0.55V-0.03Nb および 0.5V-0.1Nb の MC 型炭化物の成長速度を予測したものであり、実験結果を良く再現していることを示す。したがって、(2-13)式および(2-14)式は広範囲の組成、熱処理条件に渡って適用できると判断した。

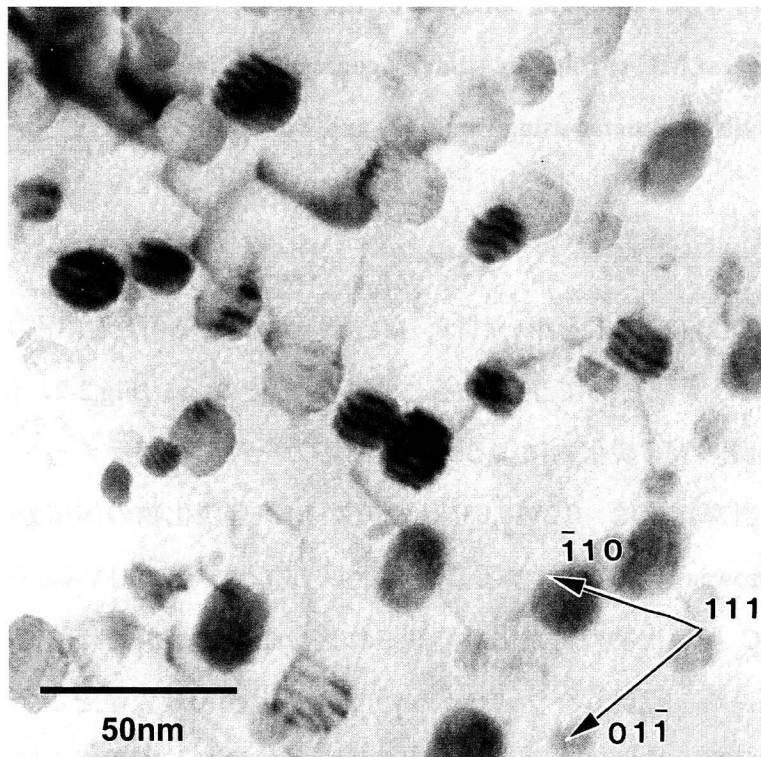
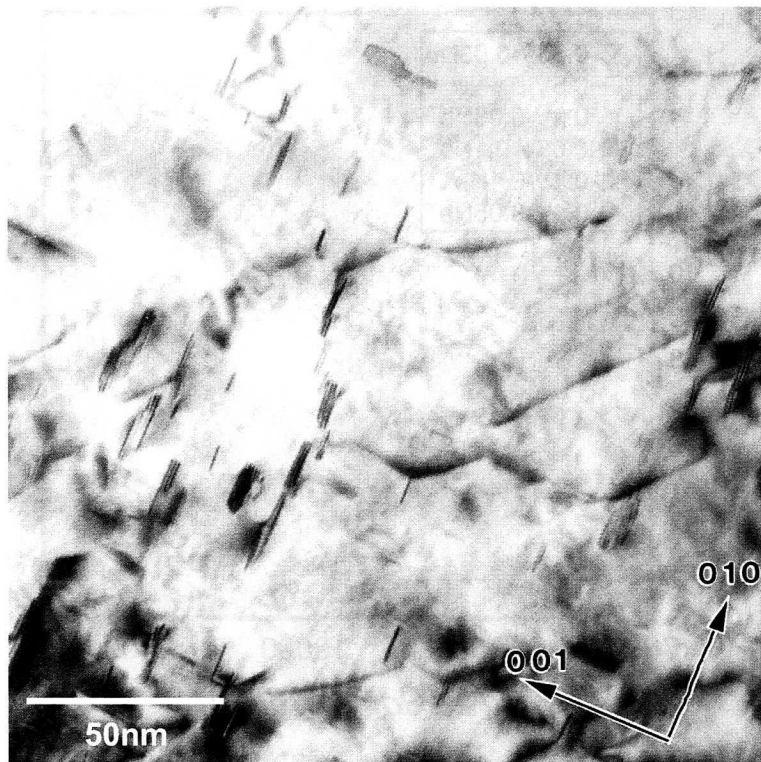
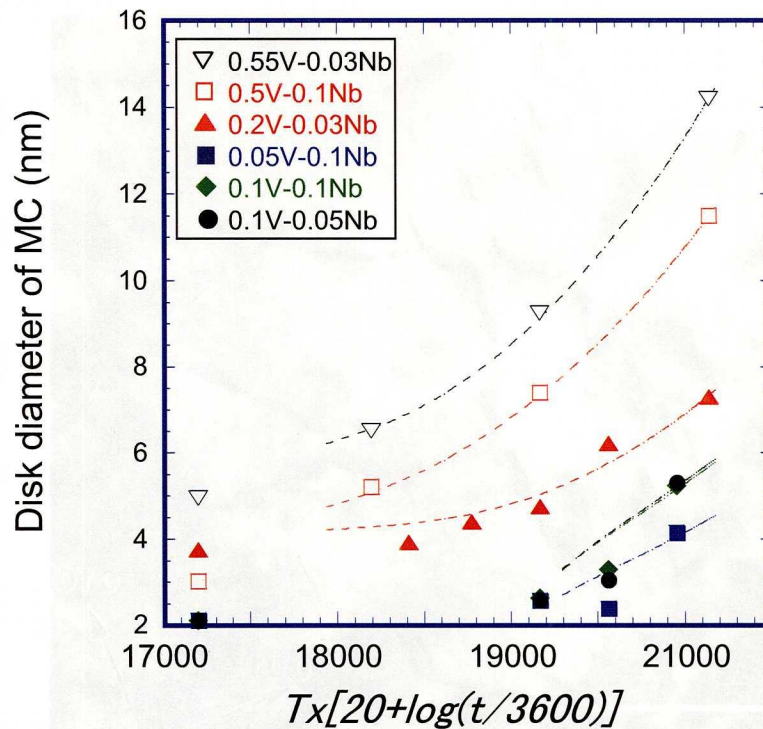


Figure 2-25 Bright-field images showing the morphology of MC-carbide in 0.55V-0.03Nb tempered for 1800s at 973K (T.P.=19167).

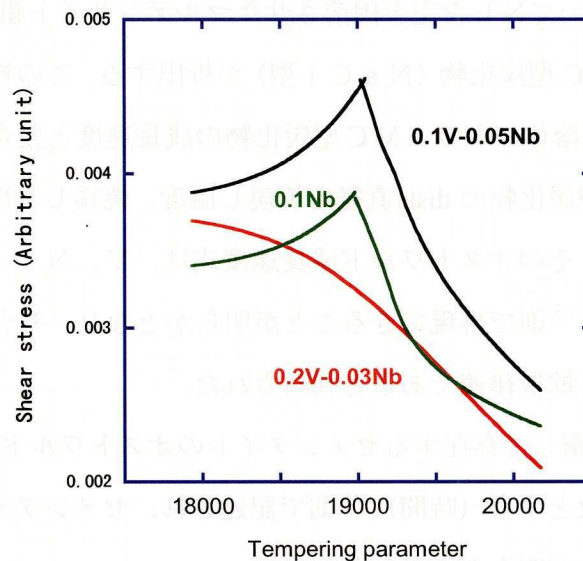


**Figure 2-26** A regression analysis of the average disk diameter of coherent and incoherent MC-carbide by  $(\text{time})^{1/5}$  coarsening kinetics. The curves show the calculated disk diameter using Eq.(2-12) and Eq.(2-13).

また、(2-4) ,(2-12),(2-13)式を用いれば、MC 炭化物による析出強化作用を組成、焼戻し温度、焼戻し時間の関数として予測することが可能となる。Fig.2-27 には 0.2V-0.03Nb, 0.1V-0.05Nb,0.1Nb 鋼の MC 炭化物による分解剪断応力を焼戻しパラメータの関数として計算した結果を示す。計算結果は、0.2V-0.03Nb 鋼では MC 型炭化物の体積分率は多いが、粗大化速度が早期に Orowan 過程に移行することを示している。一方、0.1V-0.05Nb 鋼および 0.1Nb 鋼においては、MC 型炭化物の粗大化が抑制され整合歪の効果が長時間持続するため、総じて分解剪断応力が高く、焼戻しパラメーターが 19000 近傍で最大値を示す。0.1Nb 鋼における MC 型炭化物の体積分率は 0.2V-0.03Nb 鋼の 1/5 であるが、整合歪の効果が大きいため分解剪断応力は同程度であると概算される。以上のシミュレーション結果は各鋼の焼戻し軟化抵抗をよく再現する。

耐水素割れの観点からは、より微細な複合 MC 型炭化物が析出する Nb 添加鋼が有利であ

る。本研究では、高温で完全固溶したマルテンサイト組織からは、焼戻し過程で、Nb、V、Moからなる微細複合 MC 型炭化物が生成されることを見出し、強度と耐水素割れを両立させるという、今までにない材料設計手法を提示することができた。



**Figure 2-27** Calculated shear stress due to MC-carbide as a function of tempering parameter.

## 2.5 結言

本研究では耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度Cr-Mo鋼の析出制御方法について、種々検討を重ねた。その結果、高温焼戻しによる転位密度の低減とセメンタイトの球状化により拡散性水素のトラップサイトを低減し、強度は微細MC型炭化物の析出強化能を向上させることにより、従来鋼の性能を凌駕する高強度鋼が実現した。

V、Nb添加Cr-Mo鋼についてNbを完全固溶させたマルテンサイト組織を焼戻すと、V、Nb、Moを主成分とする複合MC型炭化物(NaC1型)が析出する。この複合MC型炭化物は、VC、NbC、MoCの完全固溶体であり、MC型炭化物の成長速度と整合性はV、Nb、Mo量に依存する。複合MC型炭化物のdisk直径を焼戻し温度、焼戻し時間、および組成の関数として回帰計算した結果、そのオストワルド成長速度式は、V、Nb、Moの固容量、分配係数の関数とした(時間)<sup>1/5</sup>則で再現できることが明らかとなり、複合MC型炭化物の成長がV、Nb、Moの転位芯拡散律速であると判断された。

一方、MC型炭化物と平衡して存在するセメンタイトのオストワルド成長式は、Cr、Mn、Moの固容量と分配係数を関数とする(時間)<sup>1/3</sup>則で記述され、セメンタイトの成長は構成元素の格子拡散律速であることが明らかとなった。

上記のような多元合金を含む複合析出物の成長速度式を構築することにより、多元合金を含む実用鋼においても任意の組成、焼戻し条件における析出強化作用と水素のトラップサイト量の予測が可能となり、耐硫化物応力腐食割れ性に優れた高強度鋼の材料設計手法を確立することができた。

## 第2章の参考文献

1. 工藤赳夫, 寺崎富久長: 日本金属学会会報, 26 (1987), p.247
2. 中里福和: 日本金属学会会報, 21 (1982), p.441
3. 中里福和, 寺崎富久長: 鉄と鋼, 61 (1975), p.841
4. 小若正倫, 永田三郎: 住友金属, 22 (1970), p.210
5. 寺崎富久長: 日本金属学会会報, 16 (1977), p.789
6. P.J.Grobner, D.L.Sponseller and W.W.Cias: Mater. Performance, 14 (1975) 6, p.35
7. D.L.Sponseller, R.Garber, and T.B.Cox: in Current solutions to hydrogen problems in steels, Priceedinds of the First Imternationl Conference, C.G.Interrante and G.M.Pressooouyre, eds., ASM, Metals Park, OH

8. Russell H. Jones eds., Stress-Corrosion Cracking Materials Performance and Evaluation, (1992), ASM Publication.
9. B.D.Craig: Metall.Trans. 13A, (1982), p.23-27.
10. F.G.Berry and W.K.Honeycombe: Metall. Trans., 1, (1979), p.3279
11. J.H.Beatty, G.J.Shiflet and K.V.Jata: Metall. Trans., 19A, (1988), p.1617
12. J.G.Speer, J.R.Michael, and S.S.Hansen: Metall. Trans. 18A, (1987), p.211
13. M.J.Crooks, A.J.Grratt-Reed, J.B.Vander Sande, and W.S.Owen: Metall. Trans. 12A, (1981), vol.12A, p.1999.
14. N.R.V.Bangaru and A.K.Sachdev: Metall. Trans. 13A, (1982), p.1899
15. 関根、丸山、関口、大野：鉄と鋼， 5, (1970), p65
16. S.W.Thompson and G.Krauss: Metall. Trans. 20A, (1989), p.2279
17. M.J.Luton, R.Dorvel, and R.A.Petkovic: Metall. Trans. 11A., (1980), p.411
18. I.Weiss and J.J.Jonas: Metall. Trans. 11A, (1980), p.403
19. R.W.Honeycombe: Metall. Trans. 7A, (1976), p.915
20. H.G.Lee and Jai-Young Lee: Acta metall.,32, (1984)1, p.131
21. J.C.Charbonnier, H.Margot-Marette, A.M.Brass, and M.Aucouturier: Metall. Trans. 16A, (1985), p.935.
22. R.G.Baker and J.Nutting: ISI Special Report, 64, (1959), p.1
23. N.K.Balliger and R.W.K.Honeycombe: Metall. Trans. 11A, (1980), p.421
24. T.Wada and V.A.Biss: Metall. Trans. 14A, (1983), p.845.
25. 徳納一成，土田 豊，間淵秀里，徳永良邦：金属， 66, (1996) 1,p.1
26. A.J.Ardell: Metall. Trans. 16A, (1985), p.2131
27. L.M.Brown and R.K.Ham: Strengthening Methods in Crystals, A.Kelly and R.B.Nicholson, eds., John Wiley & Sons, New York, NY, (1971)
28. I.M.Lifshitz and V.V.Slyozov: J. Phys. Chem. Solids, 19 (1961), p.35
29. C.Wagner: Z. Elektrochem., 65 (1961), p.581
30. M.Y.Wey, T.Sakuma, and T.Nishizawa: Trans. JIM, 22,(1981), p.733
31. 石田、大久保、西沢：日本金属学会誌， 52,(1988), p.388
32. A.J.Ardell: Acta Metall., 20, (1972), p.61
33. A.J.Ardell: Acta Metall., 20, (1972), p.601

## 第3章

# ボイラ用フェライト系合金鋼の析出相の制御

### 3.1 緒言

第2章では、低合金鋼マルテンサイトの焼戻し過程で析出する複合 MC 型炭化物とセメンタイトの析出相の制御に取り組み、耐硫化物応力腐食割れ性を劣化させることなく究極的な高強度を実現するための材料設計方法を確立した。使用環境が低温で、拡散を伴う材質変化が生じない場合には、上記の方法で十分である。しかしながら、長時間の焼戻しを要する場合や高温で長時間使用される材料の場合、析出物や下部組織の経時変化を前提にした材料設計が必要となる。

例えば、Cr、Mo など VI-a 族元素は、V、Nb などに比べて C との親和力が低く、オーステナイトまたはフェライト中における固溶度が比較的大きい。さらに電子構造が複雑であるため、M/C 比に依存してセメンタイト、 $M_2C$ 、 $M_7C_3$ 、 $M_{23}C_6$ 、 $M_6C$  などの異なった炭化物相を形成する<sup>1)</sup>。そのため、Cr や Mo を含有する鋼においては、平衡状態に至るまでに異なった炭化物相が逐次出現し、炭化物の変化に伴って平衡するマトリックス相の組成も変化する。このような組織変化が重要となるのが、耐熱鋼、例えば、火力発電プラントなどで使用されるボイラ用鋼である。

ボイラ用耐熱鋼はフェライト系耐熱鋼とオーステナイト系耐熱鋼に大別される。このうちフェライト系耐熱鋼は熱膨張率が小さく熱疲労に対する感受性が低いこと、熱伝導性に優れること、材料および製造コストが安価であること、などの理由から、超々臨界圧ボイラの主要耐圧部までをフェライト系耐熱鋼で設計しようとする動きが進んでいる<sup>2-5)</sup>。フェライト系鋼の課題は、鋼成分や熱処理に依存して、組織がフェライト、ベイナイト、マルテンサイト、およびこれらの複相組織、などに変化し、組織変化に応じて強度レベルも大きく変化するこ  
とである。最近の研究では、完全焼入れ、高温焼戻しによる焼戻しベイナイト組織または焼戻しマルテンサイト組織が、安定して高いクリープ強度を維持するのに有効であることが明らかとなっており、使用温度においてベイナイトやマルテンサイトの回復・軟化をできるだ

け遅延させるような材料設計が種々試みられている<sup>6-9)</sup>。高強度耐熱鋼の材料設計においては長時間使用中に生ずる析出相の予測、析出相の成長速度、下部組織の時効特性を正確に予測する必要がある。さらに転位のすべりだけではなく上昇運動に対する抵抗力を高めるような合金設計が求められる。析出物の中では、微細かつ高密度に析出する MX 型炭窒化物 (NaCl 型炭化物および窒化物, X は C または N) は転位のすべりに対して強力な抵抗力を与える上に、マルテンサイト組織の回復抑制など、熱活性化過程の転位の上昇運動に対する障害ともなり得る<sup>9-11)</sup>。一方、マトリックス中の固溶元素による solute-drag や格子拡散速度の低下によっても転位の上昇運動が抑制されると考えられており、マトリックス中の固溶元素の制御も重要である。

実用フェライト系耐熱鋼の多くは Cr 量が 3% までの低 Cr 鋼と 9~12% を含む高 Cr 鋼において高強度化に向けた開発が進んでいる。そこで、本章では低 Cr 鋼と高 Cr 鋼の各々において、MX 型炭窒化物の析出と W、Mo 添加により最高の許容応力を実現している 2 種類の合金系を取り上げ、析出物の熱的安定性および析出速度の観点からクリープ強化因子を比較する。

## 3.2 2.25%Cr-Mo-W-V-Nb 系高強度耐熱鋼の組織安定性に及ぼすW,Moの影響

高温でのクリープ抵抗を高める元素として Mo や W が良く知られており、固溶強化と析出強化の両面から議論されている<sup>6-9)</sup>。Mo や W による固溶強化機構としては、Mo や W 原子が他の金属原子に比べ大きいため、転位との弾性的相互作用が強いこと<sup>10-12)</sup>、Mo や W の格子拡散が Fe の自己拡散速度に比べて遅いこと<sup>13-14)</sup>、などの機構が考えられている。一方、Mo や W は種々の析出物の粗大化を抑制することから、析出強化の観点からの議論も多い。従来、Mo や W は VIa 型遷移金属として同様の作用を有すると考えられており、これらの含有量は Mo 等量（重量%で Mo+1/2W）で整理されてきた。しかしながら、最近の研究では Mo と W の作用が必ずしも等価ではなく、Mo を W で置換することにより、より高温でのクリープ抵抗が向上することが明らかとなっている<sup>9)</sup>。本章では、2.25%Cr-Mo-W-V-Nb 鋼について、析出物の相安定性、析出物によるクリープ抵抗、固溶強化作用に及ぼす Mo と W の影響について議論する。

### 3.2.1 実験方法

Table 3-1 に供試材の化学成分を示す。2.25%Cr-V-Nb 鋼をベースに、それぞれ Mo を 1 %、W を 1 %Mo 等量添加したものについて、50kg 真空溶製によって得られたインゴットを熱間鍛造、熱間圧延により厚さ 15 mm の板材に加工した。その板材について、1323K で 0.5 時間 (h) 保持後、空冷による焼きならし処理を行ったのち、1043K で 1h の焼戻し処理を実施して試験材を得た。

Table 3-1 The chemical compositions of the specimens (mass%)

	C	Cr	Mo	W	V	Nb	B	N
2.25Cr-Mo-V-Nb	0.061	2.21	1.05	0	0.26	0.051	0.0036	0.0078
2.25Cr-W-V-Nb	0.060	2.25	0.12	1.59	0.25	0.050	0.0037	0.0072

クリープ破断試験は、直径 6 mm、平行部 30 mm の丸棒引張試験片を用い、温度 923K、応力 58.8~107.9 MPa の範囲で行った。また、長時間加熱による組織と炭化物の析出挙動を明らかにするため、823K、873K、および 923K で 10000h までの単純時効処理を行い、光学顕微鏡観察、透過電子顕微鏡観察、および抽出残渣の化学分析により析出物の定量を行った。

透過電子顕微鏡観察用の試料は、223K に保持した 10%過塩素酸+90%メチルアルコール溶液を用い、ツイングレット法により薄膜化した。また、抽出レプリカ試料は、ナイタールで

エッチング後、カーボン蒸着により作成した。透過電子顕微鏡は JEOL2000EX および HITACHI-U700H を用いた。前者は加速電圧 200 kV で薄膜観察用、後者は加速電圧 100 kV で抽出レプリカ像および EDX(KeveX delta-s)分析のために使用した。

抽出残渣は SPEED 法(10%AA 系電解液)により採取し、IPS 発光分光法により定量した。また、Mo と W の析出 kinetics を明らかにする目的で、抽出残渣中の Mo および W 量について Johnson-Mehl-Avrami の式で回帰を行い、Mo と W の TTP 図(time-temperature-precipitation diagram)を作成した。各温度における Mo および W の分配係数および析出の駆動力については公表熱力学データを用い<sup>15-17)</sup>汎用熱力学計算ソフトウェア Thermo-Calc<sup>18)</sup>を用いて計算した。

### 3.2.2 実験結果

Fig.3-1 に 2.25Cr-Mo-V-Nb 鋼 (Mo 鋼) と 2.25Cr-W-V-Nb 鋼 (W 鋼) のクリープ破断強度を、汎用 2.25Cr-1Mo 鋼と比較して示す。923K, 60~110 MPa の応力範囲内のクリープ破断寿命は、V と Nb の添加により 10 倍以上向上し、Mo を W で置換することにより、さらに 2~4 倍程度伸びることが明らかとなった。

Fig.3-2 に焼きならし・焼戻し材、および温度 923K、応力 107.9 MPa および 68.8 MPa の条件下でクリープ破断した材料の破断部近傍の光学顕微鏡組織を示す。焼きならし・焼戻し材は、Mo 鋼、W 鋼とも焼戻しベイナイト単相組織であり初析フェライトは認められない。ま

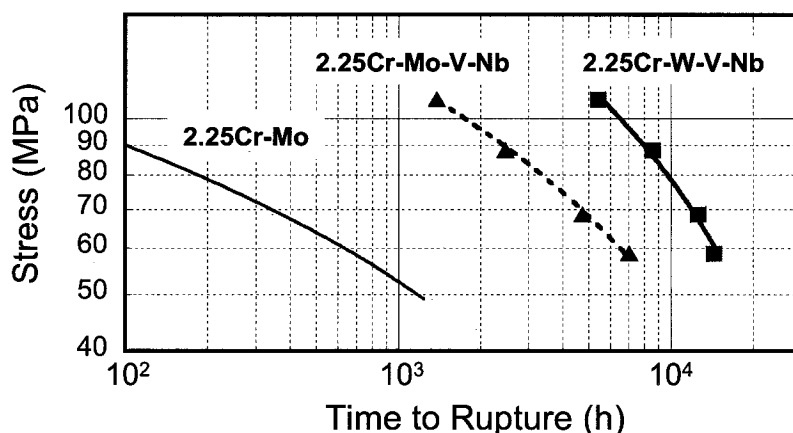


Figure 3-1 Creep rupture strength of 2.25Cr-1Mo, 2.25Cr-Mo-V-Nb (Mo-steel), and 2.25Cr-W-V-Nb (W-steel) at 923K.

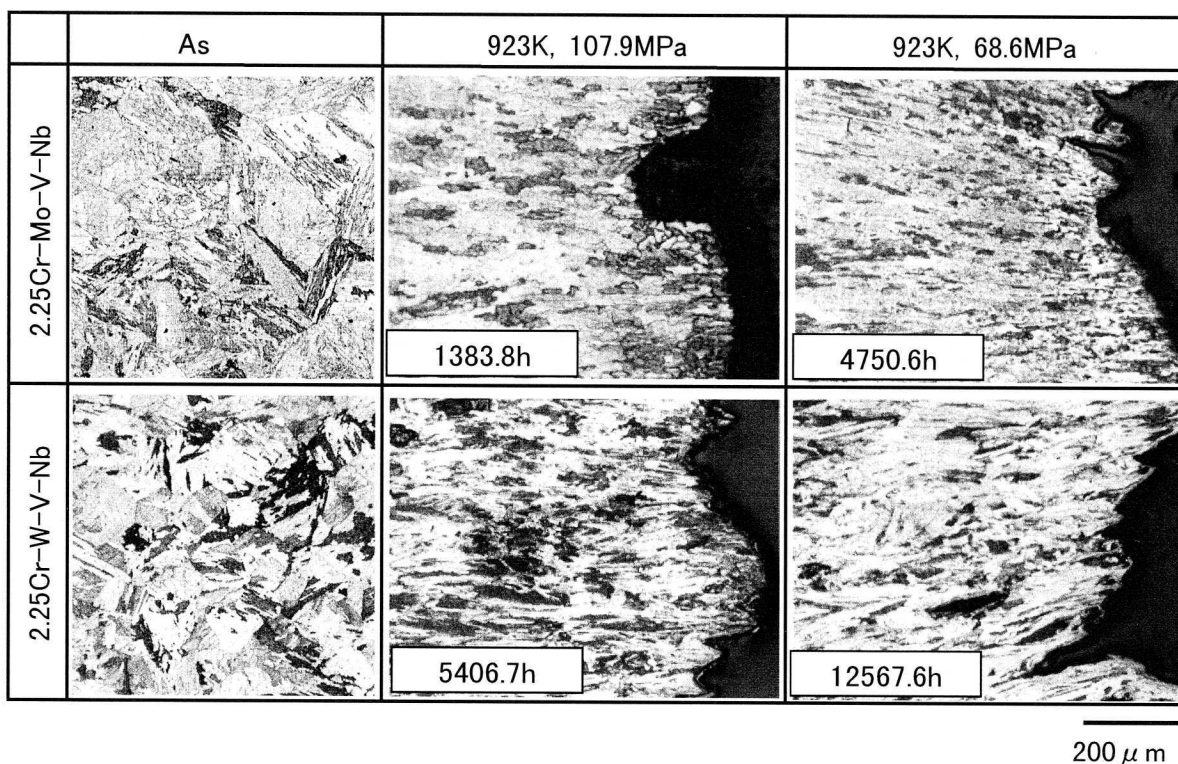


Figure 3-2 Microstructures on the cross section of the specimens ruptured under 107.9MPa and 68.6MPa at 923K.

た、W鋼は破断部先端部まで焼戻しベイナイト相の変形組織が認められるのに対し、Mo鋼においては破断部近傍で再結晶組織が認められる。したがって、Mo鋼とW鋼ではベイナイトの安定性、またはフェライトの動的再結晶速度に差異があると判断される。

Fig.3-3 は焼きならし・焼戻し後の抽出レプリカの TEM 像である。観察された析出物の EDX 分析結果を Table 3-2 に示す。いずれの鋼においても、粒界に沿って  $M_{23}C_6$  炭化物が観察される。一方、ベイナイトのラス内やラス界面の微細な析出物は、電子線回折像から NaCl 型結晶構造を有する MC 型炭化物であることが確認された。EDX 分析から、MC 型炭化物は V,Nb,Mo,W を主成分とし、M 中には Mo や W が相当量分配することが明らかとなった。Mo 鋼、W 鋼とも、焼きならし・焼戻し材における析出物の種類、分布状態には顕著な差異は認められない。

Fig.3-4 は試験温度 923K、応力 68.6MPa のクリープ条件下で、Mo 鋼は 4750.0h、W 鋼は 12567.6h で破断した試験片の未変形部の抽出レプリカ TEM 像である。粒界や粒内の塊状炭化物はいずれも  $M_6C$  型炭化物と同定された。 $M_6C$  型炭化物は Table 3-2 のように、Mo や W を 60%程度含有した炭化物である。 $M_{23}C_6$  は粒界近傍でわずかながら検出された。MC 型炭化物

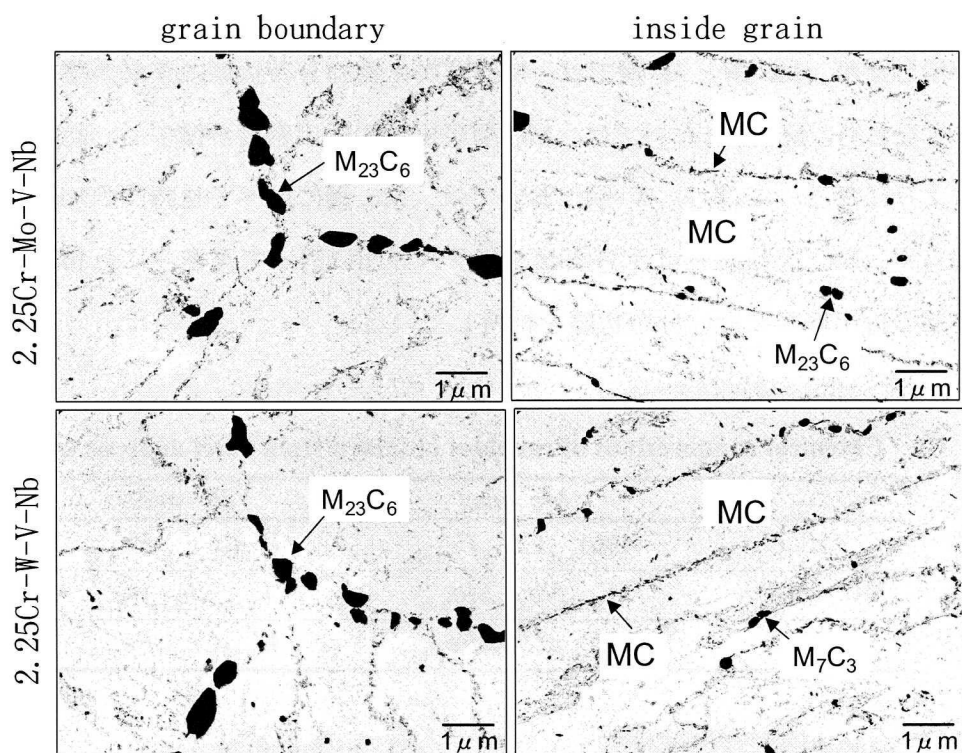


Figure 3-3 TEM images of extracted replica of Mo-steel and W-steel normalized and tempered.

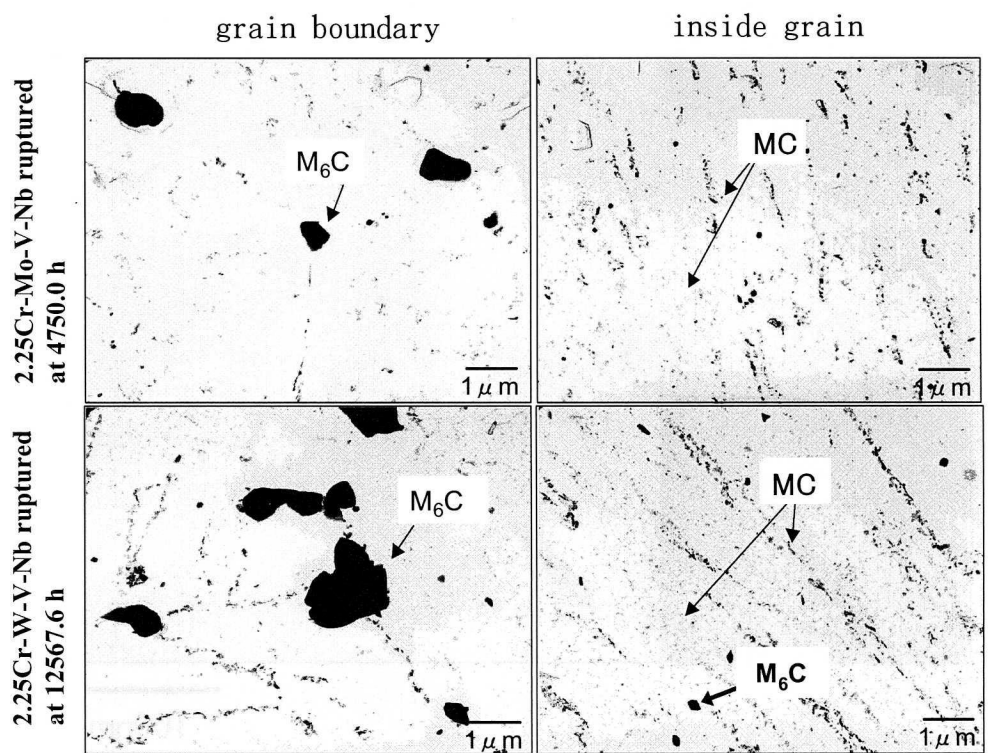
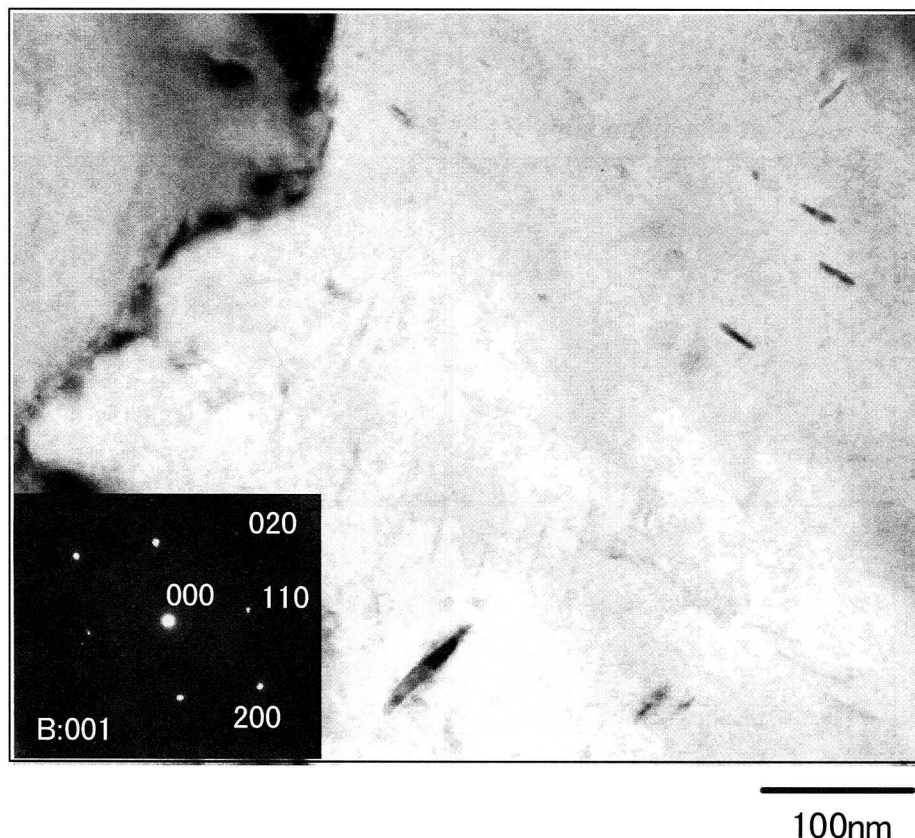


Figure 3-4 TEM images of extracted replica of Mo-steel and W-steel ruptured under 68.8MPa at 923K.

はクリープ試験前と同様に、ラス内やラス界面に分布し、EDX 分析結果もクリープ前とほぼ同様の値を示したが、Mo 鋼と W 鋼では、MC 型炭化物の分布状態に差異が認められるようになった。すなわち、Mo 鋼においては、MC 型炭化物の析出密度が減少し、比較的不均一な分布を示すようになるのに対し、W 鋼においては、Mo 鋼に比べて長時間の加熱を受けているにも関わらず、MC 型炭化物はラス内およびラス界面に沿って高密度に分布しており、クリープ試験前の析出密度に近い分布状態を維持している。

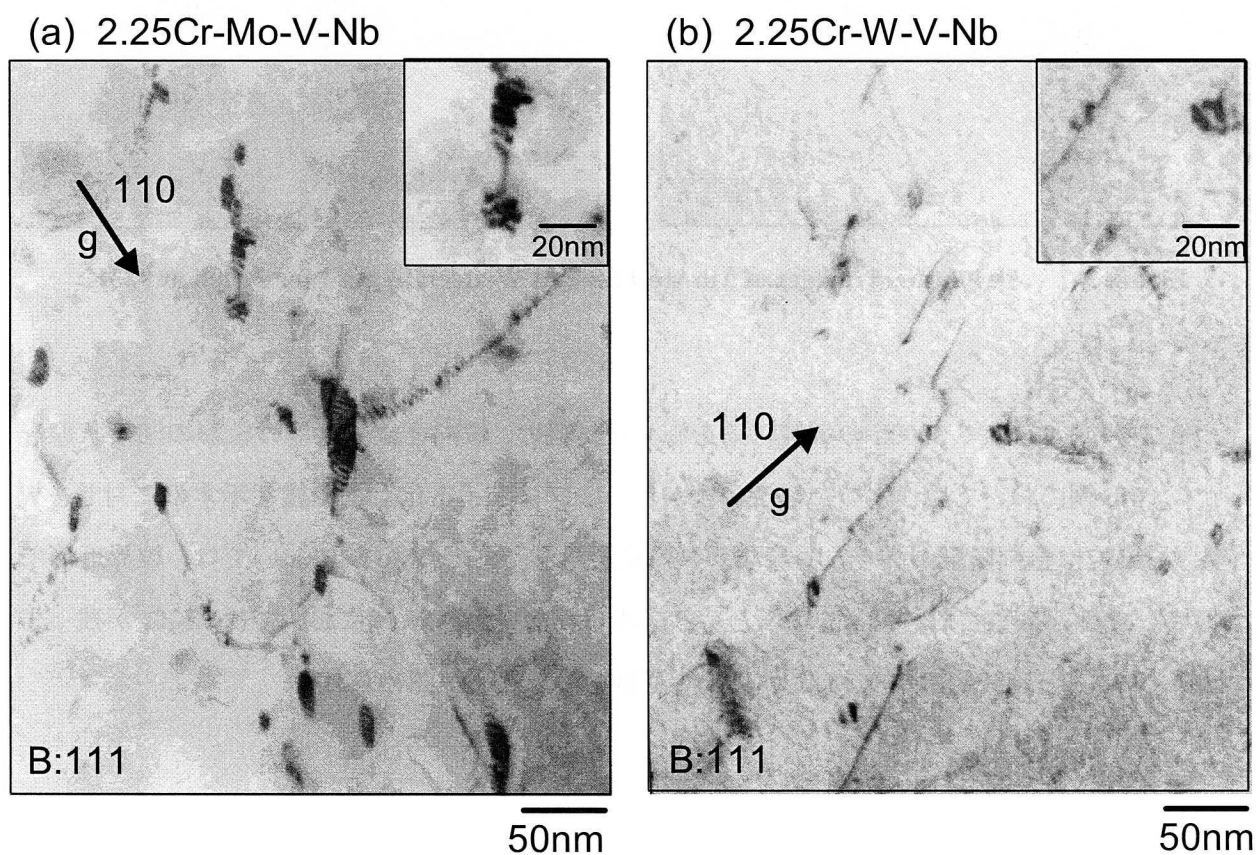
**Table 3-2 Chemical compositions of carbides obtained from EDX analysis (mass ratio).**

	<i>Mo -steel</i>	<i>W -steel</i>
$M_{23}C_6$	$Mo_{0.16}Cr_{0.16}Fe_{0.68}$	$W_{0.10}Cr_{0.28}Fe_{0.62}$
<i>MC -carbide</i>	$V_{0.35}Nb_{0.17}Mo_{0.48}$	$V_{0.60}Nb_{0.14}W_{0.26}$
$M_6C$	$Mo_{0.59}Cr_{0.05}Fe_{0.36}$	$W_{0.59}Cr_{0.07}Fe_{0.30}$



**Figure 3-5 A bright field image of Mo-steel aged for 10000h at 923K, where the electron beam direction is parallel to  $\{001\}_{\text{matrix}}$ .**

Fig.3-5 は、Mo 鋼において焼きならし、焼戻後、923K,10000h の単純時効後に観察された MC 型炭化物の典型的な明視野像である。MC 型炭化物はマトリックスの  $\{001\}$  面に沿った disk 状であり、長時間加熱後も、Baker&Nutting の方位関係<sup>19)</sup>が保たれていることが確認された。MC 型炭化物の析出形態に及ぼす Mo と W の影響を明らかにする目的で、薄膜 TEM 試料を用いて MC 型炭化物のサイズを比較した。Fig.3-6 に、973K で 10000h.単純時効を施した材料について、等価な g-vector で撮影した明視野像の例を示す。Mo 鋼の MC 型炭化物の disk 直径は 5 nm から 50 nm の範囲にあり、MC 型炭化物の周りにはフリンジコントラストが認められる。一方、W 鋼における MC 型炭化物の disk 直径は 10 nm 以下であり、MC 型炭化物の周りには整合歪コントラストが確認された。



**Figure 3-6** Bright field images of Mo-steel (a) and W-steel (b) aged for 10000h at 923K, where the g-vector parallel to  $\langle 110 \rangle_{\text{matrix}}$ .

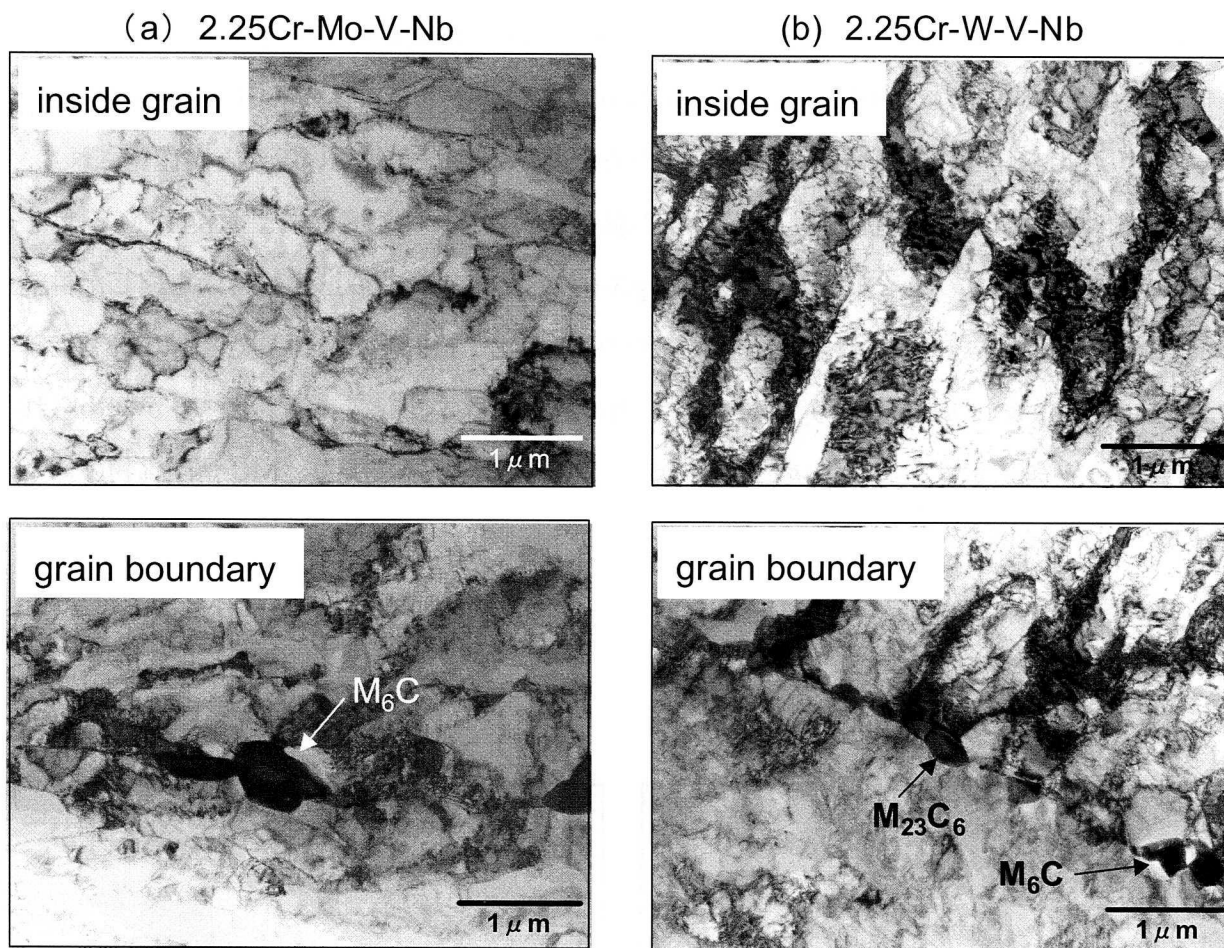


Figure 3-7 Bright field images of Mo-steel (a) and W-steel (b) aged for 3000h at 923K.

Fig.3-7 に、923K で 3000h の単純時効を施した材料の、粒内と粒界近傍の組織の回復状態を示す。Mo 鋼においては、すでに転位密度が低く、フェライト化した組織を示すのに対し、W 鋼においては転位密度が高く、明瞭なラス組織を示す。また、Mo 鋼においては、粒界近傍で粗大な  $M_6C$  が観察され、 $M_{23}C_6$  はほとんど認められないが、W 鋼においては  $M_{23}C_6$  が残っており、 $M_{23}C_6$  と比較的微細な  $M_6C$  が交互に粒界を覆う様子が認められた。

### 3.2.3 考察 一析出核生成・成長に及ぼすWとMoの影響一

本項では、低合金耐熱鋼のクリープ強度支配因子を明らかにする目的で、析出物とマトリックスの安定性に及ぼす Mo と W の影響について検討した。その結果、Mo を等価な Mo 等量の W で置換することによりクリープ強度は大幅に改善することを確認した。この原因を TEM による組織観察により調査した結果、Mo を W で置換することによりベイナイト組織の

回復が大幅に抑制されるとともにMC型炭化物や $M_6C$ 型炭化物の粗大化が抑制されることが明らかとなった。したがって、MoよりWの方が高温での組織安定性を保証し、クリープ抵抗の向上に有効な元素であると結論される。

ここで、W添加による高温組織安定性の支配因子として、固溶強化の寄与か、析出強化の寄与か、未だ結論が得られていない。そこで、高温での組織変化を定量的に評価し、クリープ特性と対応付けを図るため、MoとWの固溶量および析出量の経時変化から、析出物の核生成・粗大化速度の解析を試みた。

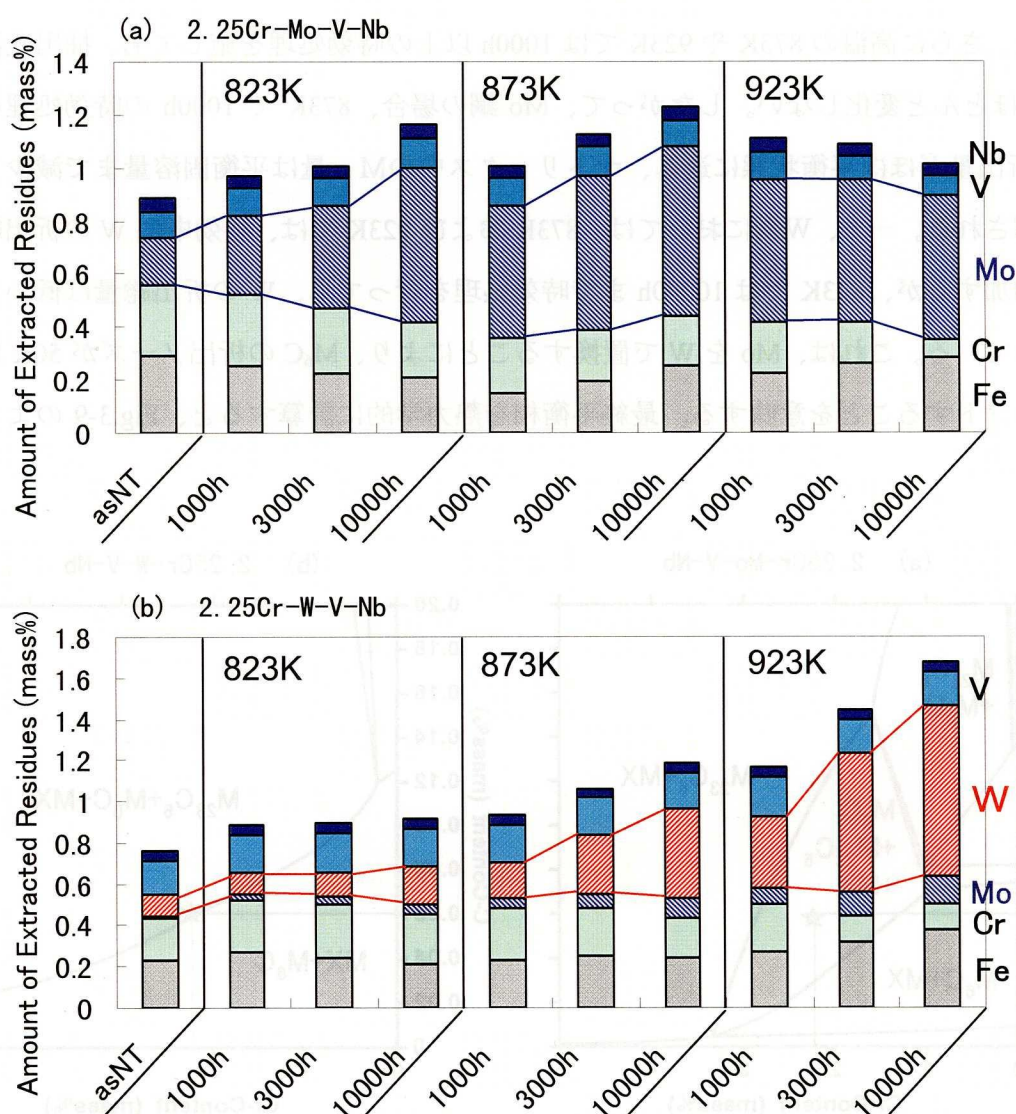


Figure 3-8 The amount of extracted residues obtained from Mo-steel (a) and W-steel (b) normalized and tempered, and aged up to 10000h at 823K, 873K, and 923K.

今回、対象とした 2.25Cr-Mo-W-V-Nb 鋼の析出挙動の特徴は、焼ならし処理により得られたベイナイト単相組織を  $Ac_1$  変態点直下で焼戻し処理を行うことにより、まず  $M_{23}C_6$  型炭化物と MC 型炭化物が析出し、さらに 823K~923K での長時間時効中に、Mo と W を多量に含む  $M_6C$  型析出物が析出・成長し、マトリックス中の固溶 Mo や W が減少することである。Fig.3-8 は 823K, 873K, 及び 923K で 1000h から 10000h までの単純時効を行い、抽出残渣として検出された各元素の定量分析を行った結果であり、各元素の抽出量を母鋼に対する重量%で表示する。これはすなわち各元素の析出総量に相当する。Mo 鋼においては 823K での時効に伴い Mo 量の析出総量が顕著に増加する。Mo を主成分とする析出物は  $M_6C$  であるから、この結果は  $M_6C$  の析出ノーズが 823K, 1000h~10000h の範囲にあることを示唆している。しかしながら、さらに高温の 873K や 923K では 1000h 以上の時効処理を施しても、抽出残渣中の Mo 量はほとんど変化しない。したがって、Mo 鋼の場合、873K で 1000h の時効処理の間には  $M_6C$  の析出量がほぼ平衡状態に達し、マトリックス中の Mo 量は平衡固溶量まで減少していると理解される。一方、W 鋼においては、873K および 923K では、時効中に W の析出総量は大幅に増加するが、823K では 10000h まで時効処理を行っても、W の析出総量は低いレベルに留まっている。これは、Mo を W で置換することにより、 $M_6C$  の析出ノーズが 50K 以上高温側にシフトすることを意味する。最終平衡相を熱力学的に計算すると、Fig.3-9 のように、

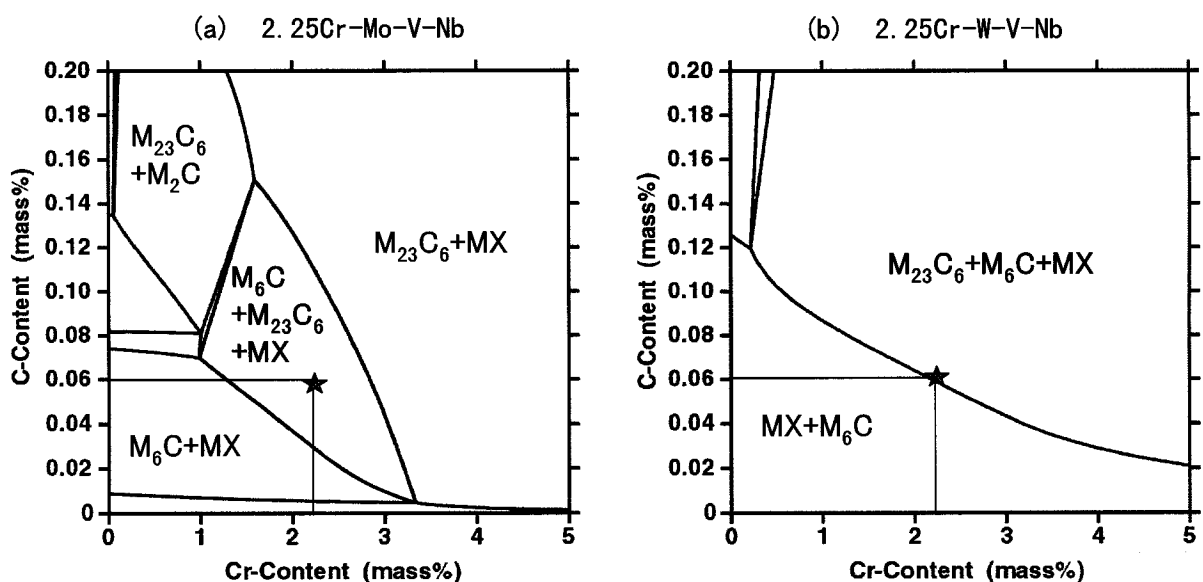


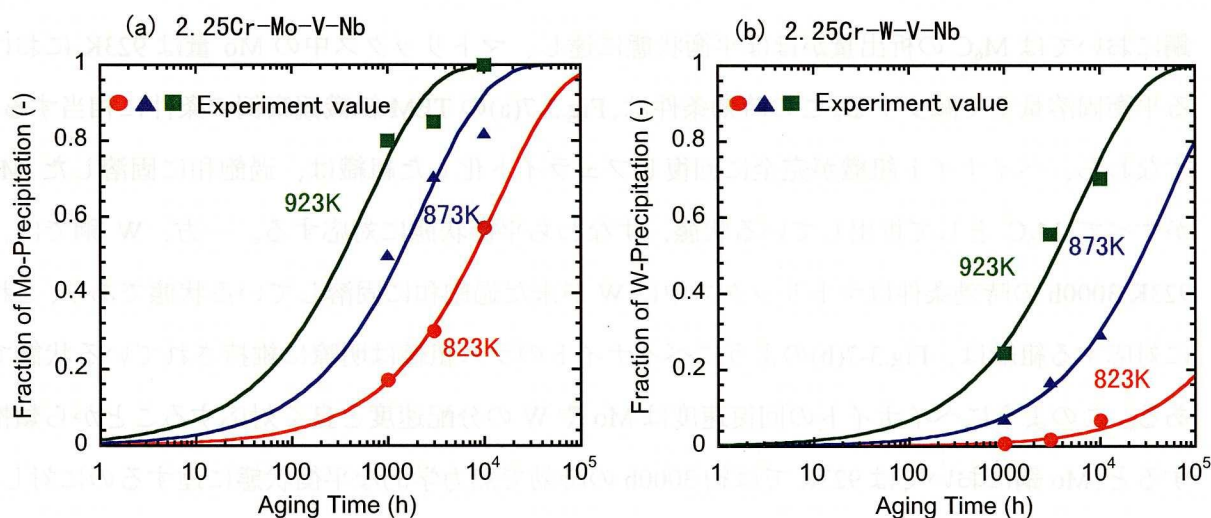
Figure 3-9 Calculated phase diagram for Mo-steel (a) and W-steel (b) at 923K using Thermo-Calc.

Mo 鋼、W 鋼とも平衡析出物は  $M_{23}C_6$ 、 $M_6C$ 、及び MC 型炭化物であり、両鋼に差異はない。したがって、 $M_6C$  の析出ノーズの差は、 $M_6C$  析出の核生成または成長の kinetics の差に起因すると考えられる。

そこで、 $M_6C$  の核生成または成長の kinetics について、下記の Johnson-Mehl-Avrami の式を用いて数式化を試みた。

$$Y = 1 - \exp^{-(kt)^n} \quad (3-1)$$

(3-1)式は、J.W.Cahn によりパーライトの成長挙動の解析に用いられており、 $Y$  は時間  $t$  における変態率、 $k$  は反応定数、 $n$  は時間定数である<sup>20)</sup>。ここで、 $M_6C$  の析出量は Mo 及び W の総析出量に対応すると仮定し、変態率  $Y$  は Mo や W の平衡析出量に対する実析出量の比を用いることにした。Mo と W の平衡析出量は、汎用ソフト Thermo-Calc の SSOL データベースを用いて計算した<sup>15-18)</sup>。Fig.3-10 に 823K、873K、及び 923K の各温度に対する回帰計算結果を示す。計算で用いた各パラメータの値は Table 3-3 に示す。いずれの温度においても Mo 析出量と W 析出量は(3-1)式で回帰できることから、焼戻しベイナイト組織から析出、成長する  $M_6C$  の析出 kinetics をよくシミュレートしていると判断される。Fig.3-11 にはマトリックス中の Mo および W の固容量を、各温度の平衡固容量 ( $S_E$ ) を超えて固溶した過飽和固容量 ( $S_S$ )



**Figure 3-10** The concentration of Mo and W in extracted residues with fitting to Johnson-Mehl-Avrami equation.

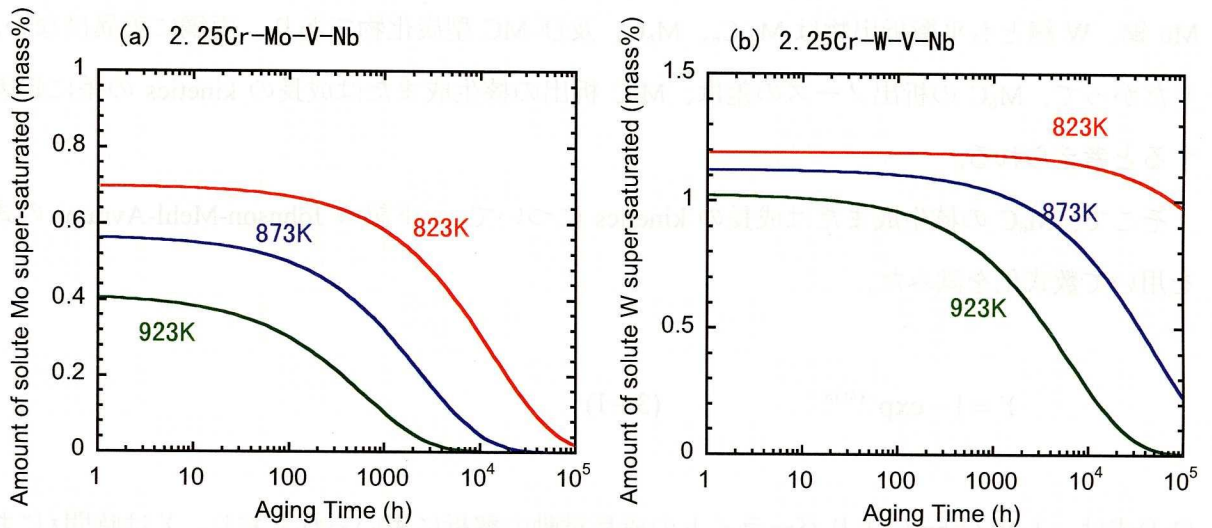


Figure 3-11 The amount of solute Mo and W supersaturated in matrix.

に換算して示した。 $S_E$ は熱力学計算により得られる値であり、鋼中のMoまたはWの総含有量 (T)、および析出総量 (P) から、

$$S_s = (T - P) - S_E$$

なる過飽和固容量が求められる。 $M_6C$ は低温で安定な析出物であり、低温ほどMoやWの平衡固容量は減少する。したがって、 $M_6C$ が完全固溶している時効初期は、過冷度の大きい低温ほどMoやWの過飽和固容量が増すことになる。Fig.3-10、Fig.3-11から、MoをWで置換することにより、組織変化の速度は温度に対して50K以上高温側にシフトし、時間に対して100倍程度長時間側に遷移することがわかる。例えば、923Kで3000h時効処理を行うと、Mo鋼においては $M_6C$ の析出量がほぼ平衡状態に達し、マトリックス中のMo量は923Kにおける平衡固容量まで減少する。この時効条件は、Fig.3-7(a)のTEM組織観察例の条件に相当する。すなわち、ベイナイト組織が完全に回復しフェライト化した組織は、過飽和に固溶したMoがすべて $M_6C$ として析出している状態、すなわち平衡状態に対応する。一方、W鋼では、923K,3000hの時効条件はマトリックス中にWが未だ過飽和に固溶している状態であり、これに対応する組織は、Fig.3-7(b)のようにベイナイトのラス組織は明瞭に維持されている状態である。このようにベイナイトの回復速度はMoやWの分配速度と良く対応することから類推すると、Mo鋼においては923Kでは約3000hの時効で熱力学的な平衡状態に達するのに対し、W鋼においては、923Kでは数万時間かかって平衡状態に達し、それまではベイナイトラス組織が維持されるものと推察される。

一方、(3-1)式の時間定数 $n$ は核生成の時間依存性や析出形態に依存する値である。Mo 鋼、W 鋼とも $n$ はほぼ等価であるから、 $M_6C$ の核生成機構や析出形態に差異はないと判断される。したがって、両鋼の高温組織安定性の差は、鋼中での Mo と W の mobility の差異によると推察される。

J.W.Christain による古典的核生成理論に従うと、(3-1)式の反応定数 $k^n$ は以下のように記述される<sup>21)</sup>。

$$k^n = 2D \left( \frac{4}{3} \pi N \right)^{2/3} \cdot \left( \frac{C^m - C^\alpha}{C^\beta - C^\alpha} \right)^{1/3} \quad (3-2)$$

ここで、 $N$ は単位体積当たりの核生成サイトの数、 $C^m$ は準安定状態における初期合金濃度、 $C^\alpha$ 、 $C^\beta$ は $\alpha$ 相、 $\beta$ 相の合金濃度である。 $D$ は温度 $T[K]$ における拡散定数であり、下式で記述される。

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{\Delta Q}{RT} \right) \quad (3-3)$$

$\Delta Q$ は拡散の活性化エネルギーである。ここでは、合金元素を Mo と W とし、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相はそれぞれフェライトマトリックスと $M_6C$ として、 $C^\alpha$ および $C^\beta$ は Thermo-Calc により計算した値を用いた。また、本研究対象の 823~923K の温度範囲の溶質原子の移動経路は格子拡散だけではなく、転位芯拡散、粒界拡散、界面移動の影響、溶質原子の偏析の影響、等の因子を含むと考えられるので、 $\Delta Q$ は見かけの拡散に対する活性化エネルギーと呼ぶ。計算の結果、得られた $\Delta Q$ と $N^{2/3} \cdot D_0$ の値を Table 3-3 に示した。

**Table 3-3 The fitting parameter in J-M-A eq., apparent activation energy for diffusion:  $\Delta Q$ , and  $N^{2/3} \cdot D_0$ .**

steel	Aging temperature(K)	$n$	$\ln k^n$	$\Delta Q$ (kJ/mol)	$N^{2/3} \cdot D_0$
2.25Cr-Mo-V-Nb	823	0.65	-6.18	144.8	$3.19 \times 10^6$
	873		-5.05		
	923		-4.15		
2.25Cr-W-V-Nb	823	0.65	-9.07	218.8	$7.40 \times 10^9$
	873		-7.01		
	923		-5.66		

Mo 鋼と W 鋼では見かけの拡散の活性化エネルギー： $\Delta Q$  が大きく異なる。この  $\Delta Q$  の差は  $M_6C$  の成長速度の差を意味するものであり、鋼中での Mo と W の mobility の差が大きいことが示唆される。しかしながら、 $\alpha Fe$  中の Mo および W の拡散の活性化エネルギー、224 kJ/mol、及び、246 kJ/mol<sup>21)</sup>に比べると低い値を示し、特に Mo 鋼での差異が大きい。したがって、見かけの拡散の活性化エネルギーに対して、Mo や W の体拡散以外の寄与が大きいと考えられる。そのうち、最も考慮すべきは粒界拡散の寄与である。前述のように、 $M_6C$  の析出サイトは粒界およびラス界面であるが、粒界析出したものは特に粗大化が早い。これは、粒界析出した  $M_6C$  の成長が粒界拡散律速であることを示唆している。これまで、 $\alpha Fe$  中の Mo や W の粒界拡散に対する活性化エネルギーは必ずしも明らかにはなっていないが、 $\alpha Fe$  の大傾角粒界の原子拡散に対する活性化エネルギーは 155 kJ/mol と報告されている。Mo 鋼の  $\Delta Q$  がこの値と同レベルであることを考慮すると、Mo 鋼での  $M_6C$  の成長に対し粒界拡散が支配的であると推察される。一方、W 鋼では  $\Delta Q$  が  $\alpha Fe$  中の W の拡散の活性化エネルギーと大差ない。したがって W 鋼における  $M_6C$  の成長に対しては格子拡散の寄与が大きくなると推察される。TEM による組織観察の結果、Mo 鋼の  $M_6C$  は粒界析出が優先し、粒内ではほとんど認められなかったのに対し、W 鋼では粒内のラス界面にも微細な  $M_6C$  が多数観察されている。したがって、Mo を W で置換することにより  $M_6C$  のラス界面析出が容易となり、その成長が格子拡散律速であるため、W の分配の mobility が見かけ上低下したものと結論される。

次に、 $M_6C$  の核生成機構に及ぼす Mo と W の影響について考察する。Table 3-3 に示すように Mo 鋼と W 鋼では  $N^{2/3} \cdot D_0$  の値も大きく異なり、Mo 鋼に比べ W 鋼の方が  $10^3$  倍以上高い値を示す。これは W 鋼の方が核生成サイトが格段に多いことを意味する。一般に、析出物が均一析出する場合の核生成の活性化エネルギー  $\Delta g^*$  は下式で与えられる。

$$\Delta g^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (3-4)$$

$\Delta G_v$  : 核生成の駆動力

$\sigma$  : 単位面積当たりの界面エネルギー

また、臨界核の半径  $r^*$  は <sup>24)</sup>、

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (3-5)$$

核生成の速度  $J_s^*$  は下式で与えられる。

$$J_s^* = N_V \beta^* Z \exp\left(-\frac{\Delta g^*}{kT}\right) \quad (3-6)$$

$N_V$  : 原子密度

$$\beta^* = \frac{16\pi\sigma^2 D x_B}{a^4 (\Delta G_V)^2} : \text{頻度因子}$$

$$Z = \frac{\nu_B (\Delta G_V)^2}{8\pi (kT\sigma^3)^{1/2}} : \text{ゼルドヴィッチ因子}$$

$D$  : 拡散定数

$x_B$  : 溶質原子のモル分率

$a$  : 格子定数

$k$  : ボルツマン定数

$\nu_B$  : 原子 1 個当たりの体積

$\Delta G_V$  で与えられる核生成の駆動力、すなわち、析出核と母相の自由エネルギー差が大きいほど、臨界核のサイズは微細化し、核生成頻度が増すことを意味する。

そこで Mo 鋼および W 鋼相当成分系について、過飽和  $\alpha$  相から  $M_6C$  相が生成する場合の自由エネルギー変化（駆動力）を熱力学的に計算した。熱力学データベースは Thermo-Calc の SSOL を用い、 $\alpha$  相/ $M_6C$  間の界面エネルギーは明らかになっていないので、 $\alpha$  相/セメントタイトと同等の  $\sigma = 0.7 J/m^2$  を用いた。その結果、Table 3-4 に示すように、Mo を W で置換することにより、 $\alpha$  相から  $M_6C$  析出に伴う自由エネルギーの変化は増大し、対応して核生成に対する活性化エネルギーの低減、臨界核サイズの微細化、核生成速度の増加が推算された。この熱力学的考察は、実験結果と定性的に合致する。

以上の検討から、W 鋼では Mo 鋼に比べ  $M_6C$  が粒内に高密度に析出しやすいこと、粒内析出した  $M_6C$  の成長は格子拡散または転位芯拡散律速になるため、成長速度が抑制されること、

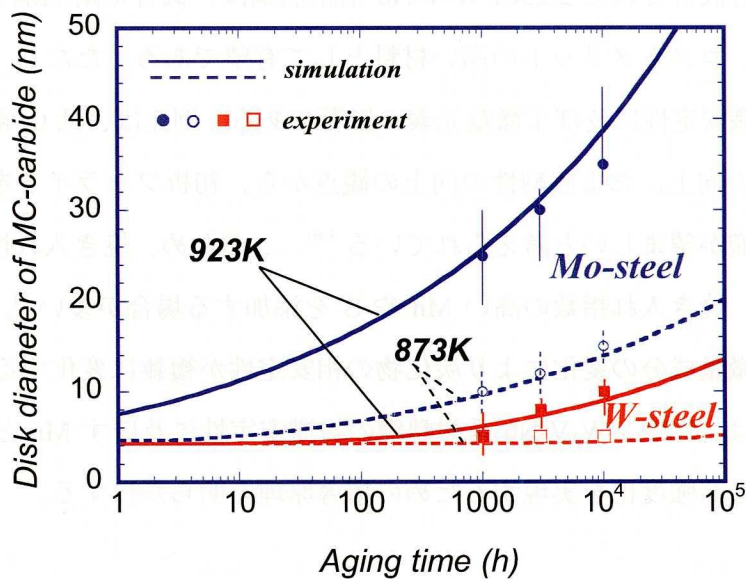
その結果 W の過飽和固溶状態が長時間持続すること、これらが高温組織安定性と高クリープ強度を保障した一因と考えられる。

**Table 3-4 The driving force for  $M_6C$ -precipitation calculated using SSOL-database, radius of critical nucleus for  $M_6C$ , activation energy for  $M_6C$  nucleation, and nucleation rate.**

	Change in free energy due to $M_6C$ precipitation : $\Delta G_v [J/m^3]$	Radius of critical nucleus for $M_6C$ : $r^* [nm]$	Activation energy for nucleation of $M_6C$ : $\Delta g^* [J]$	Nucleation rate : $J^* [m^{-3}s^{-1}]$
2.25Cr-Mo-V-Nb	$-1.41 \times 10^7$	99.2	$2.89 \times 10^{-14}$	$\sim 10^{-986000}$
2.25Cr-W-V-Nb	$-2.45 \times 10^7$	57.1	$0.957 \times 10^{-14}$	$\sim 10^{-329000}$

次に、MC 型炭化物の析出挙動に及ぼす Mo および W の影響について考察する。TEM 観察の結果、Mo 鋼、W 鋼のいずれにおいても微細炭化物は disk 状の MC 型炭化物であり、923K で 10000h の長時間の時効処理を施しても、Baker & Nutting の方位関係、が保たれていることを確認した。また、EDX 分析の結果、MC 型炭化物には V や Nb 以外に相当量の Mo または W が分配することが明らかになっており、MC 型炭化物の格子定数や成長速度が Mo や W の分配挙動に影響される可能性がある。H.J.Goldschmidt による MC 型炭窒化物の格子定数の配合則<sup>25)</sup>に従うと、Mo 鋼と W 鋼における MC 型炭化物の格子定数は、各々、0.428 nm および 0.425 nm と概算される。さらに、 $\{001\}_{matrix}$  面上のミスフィットは、Mo 鋼の場合 0.055、W 鋼の場合 0.048、 $\{001\}_{matrix}$  面上の整合限界サイズは、各々、5.5 nm と 6.3 nm と概算され、Mo 鋼より W 鋼中の MC 型炭化物の整合性が高いと推定される。

873K および 923K での単純時効材について MC 型炭化物のサイズを測定した結果を Fig.3-12 に示す。Mo 鋼中に比べ W 鋼中の MC 型炭化物の成長速度は大きく抑えられることがわかる。この MC 型炭化物の平均 disk 直径を温度 (T) と時間 (t) に対して回帰計算した結果、(時間)<sup>1/5</sup> 則で記述できることが確認された。第 2 章で既述したように、マルテンサイト組織の焼戻し過程で析出する MC 型炭化物のオストワルド成長速度式は (時間)<sup>1/5</sup> 則で既述され、



**Figure 3-12** Average disk diameter of MC-carbide to fifth power as a function of aging time.

溶質原子の転位芯拡散律速によると解釈した。長時間時効後も同様の速度式で記述できることから、MC 型炭化物の成長機構は長時間に渡って V、Nb、Mo、W の転位芯拡散律速に従うと理解される。したがって、W 鋼で MC 型炭化物の成長速度が低下した一因として、Mo に比べ W の転位芯拡散定数が低いことが考えられる。

以上の考察から、W 鋼が Mo 鋼に比べて MC 型炭化物が微細化することも、高温組織安定性とクリープ強度の向上に寄与していると考えられる。

### 3.3 2.25%Cr-W-V-Nb 系耐熱鋼の組織安定性に及ぼす微量元素の影響

前述のように成分設計された 2.25Cr-W-V-Nb 系耐熱鋼は、低合金耐熱鋼であっても高いクリープ強度を有し、コストメリットの高い材料として有望である。ただし、実用鋼として考慮すべき点は、組織安定性に及ぼす微量元素の影響である。例えば、低 Cr 耐熱鋼は、引張強度、クリープ強度の向上、および靱性の向上の観点から、初析フェライトを含まない焼戻しベイナイト単相組織が望ましいと考えられている<sup>3-6)</sup>。このため、焼き入れ性を上げるための成分設計が行われ、焼き入れ指数の高い Mn や B を添加する場合が多い<sup>7)</sup>。しかしながら、低合金鋼の場合、微量成分の変化により炭化物の相安定性が複雑に変化する可能性がある。

そこで、本項では、2.25Cr-W-V-Nb 系耐熱鋼の組織安定性に及ぼす Mn と B の影響について検討し、さらなる高強度化を実現するための指導原理を明らかにする。

#### 3.3.1 実験方法

供試材の化学成分を Table 3-5 に示す。Mn 添加量を 0.01%, 0.25%, および 0.50%(mass%) の 3 レベル、B 添加量を 40 ppm および 75 ppm の 2 レベル変化させた 2.25Cr-1.6W-V-Nb 鋼を 50kg 真空溶製し、得られたインゴットから熱間鍛造、熱間圧延により厚さ 15 mm の板材に加工した。この板材について、1323K で 0.5h 保持後、空冷による焼きならし処理を行った後、1043K で 1h の焼戻し処理を行い試験材を得た。

クリープ破断試験は、温度 873K 及び 923K、応力 88.2 MPa から 186.2 MPa の範囲で行い、クリープ破断時間とクリープ中の歪の変化を測定した。また、長時間加熱による組織と炭化物の析出挙動を明らかにする目的で、873K と 923K で 1000h から 10000h 時間までの単純時効処理を行い、光学顕微鏡観察、透過電子顕微鏡観察、および抽出残渣の定量化学分析を行った。

Table 3-5 The chemical compositions of the specimens (mass%).

		C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V	Nb	B
40ppm B	0.01Mn	0.062	0.21	0.01	2.27	0.11	1.63	0.26	0.05	0.0039
	0.25Mn	0.061	0.21	0.24	2.28	0.11	1.65	0.25	0.05	0.0039
	0.50Mn	0.060	0.21	0.51	2.19	0.11	1.62	0.25	0.05	0.0042
75ppm B	0.01Mn	0.061	0.21	0.01	2.24	0.11	1.63	0.26	0.05	0.0074
	0.25Mn	0.060	0.21	0.24	2.23	0.11	1.63	0.25	0.05	0.0068
	0.50Mn	0.061	0.21	0.51	2.24	0.11	1.61	0.25	0.05	0.0074

3.3.2 実験結果

3.3.2.1 クリープ破断特性

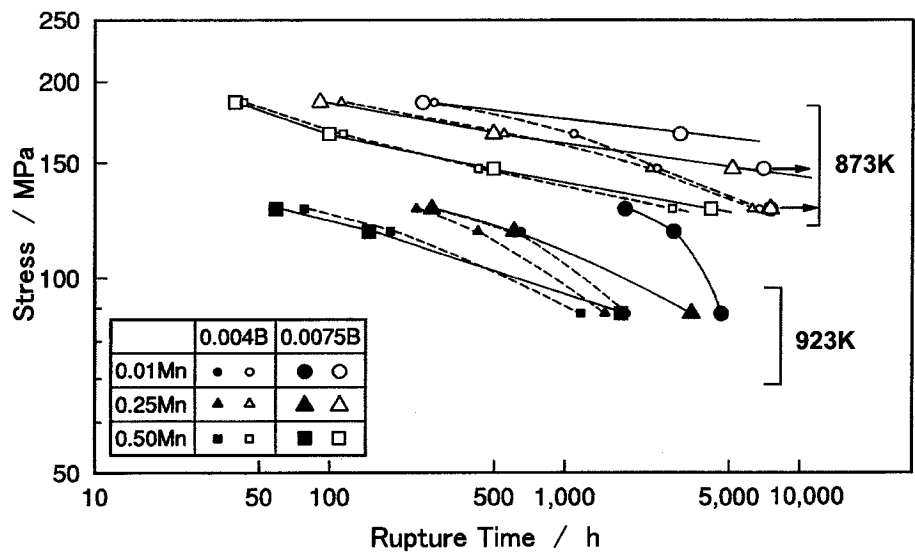


Figure 3-13 Effect of Mn and B-content on creep rupture.

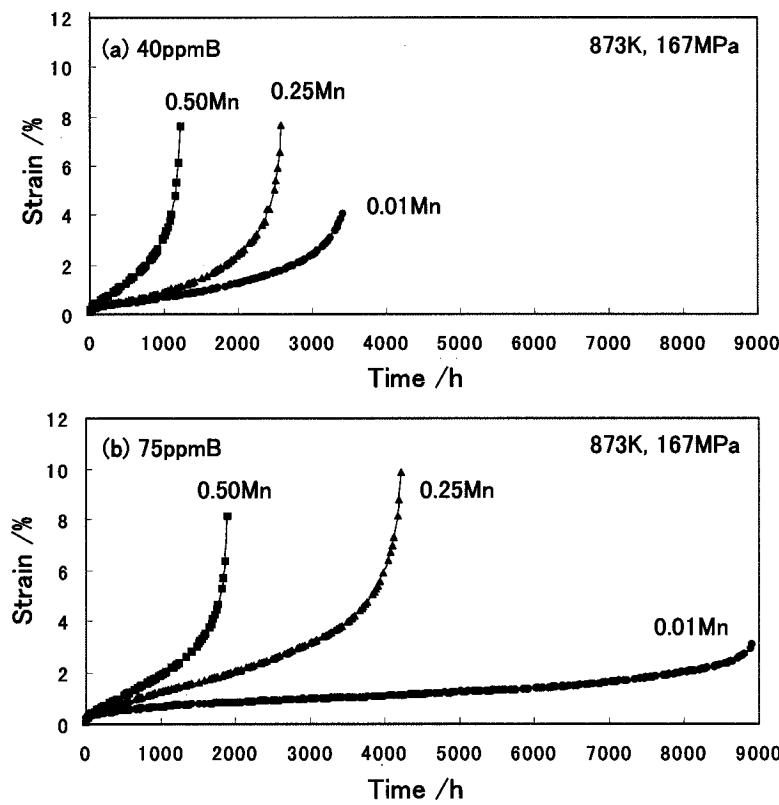


Figure 3-14 Creep-strain curves under 167MPa in stress at 873K.

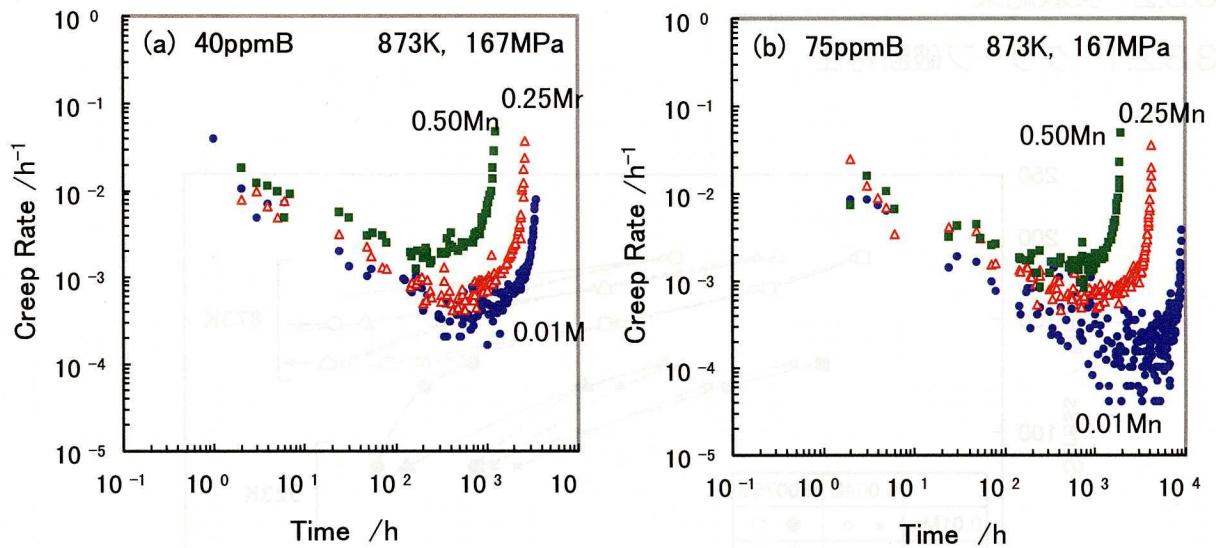


Figure 3-15 Creep-rate curves under 167MPa in stress at 873K.

光学顕微鏡レベルの観察では、いずれの成分系においても、焼きならし後の組織はベイナイト単相であり、初析フェライトは確認されなかった。したがって、B 量 40 ppm から 75 ppm、Mn 量 0.01% から 0.50% の範囲ではマクロな組織に有為差がなく、初期組織はいずれも同等であると判断される。

Fig.3-13 に、クリープ破断強度に及ぼす Mn 量と B 量の影響を示す。クリープ破断寿命は Mn 量の低減により増加する。一方、B 量を増量させると短時間側のクリープ破断強度は若干低下するが、破断寿命が 500h を超える長時間側では、クリープ破断強度が増加し、特に低 Mn 材において高 B 化の効果が顕著になることが明らかとなった。Fig.3-14 と Fig.3-15 に、873K、167MP のクリープ条件下におけるクリープ歪とクリープ速度の変化を示す。B 量にかかわらず、Mn 量を低減するとクリープ速度が低下し、遷移および定常領域におけるクリープ変形が抑制されることがわかる。一方、B 量を増加させると、クリープ速度の低下とともに加速クリープ域が著しく長寿命化することが明らかとなった。Fig.3-16 に、各応力に対するクリープ寿命を Larson-Miller parameter で整理した。低 Mn 化によるクリープ強度向上は、LMP が 18.5 ～21.5 の間で顕著である。一方、高 B 化の効果は LMP で 19.5 を超える温度・時間において顕著に現れることが明らかとなった。このように、低 Mn 化と高 B 化の効果は異なった温度・時間領域で生ずることから、強化機構が異なると考えられる。

Fig.3-17 に、923K、88.2 MPa のクリープ条件下で破断した試験片断面の光学顕微鏡組織を

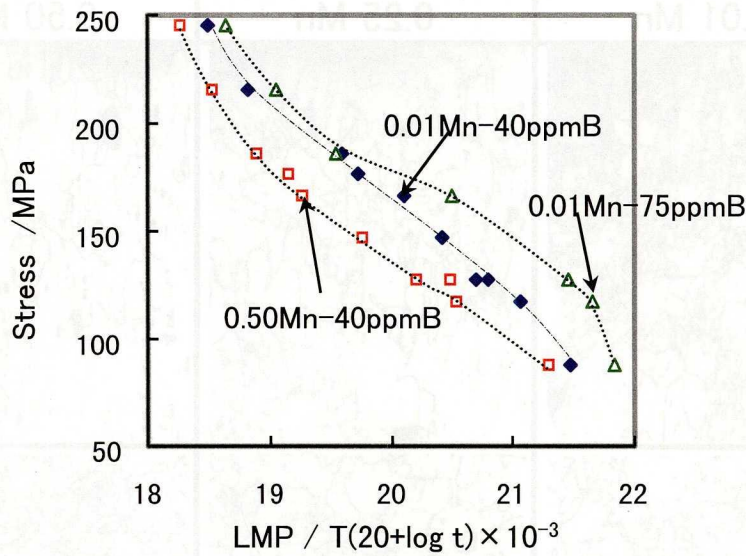


Figure 3-16 The creep strength as a function of Larson-Miller parameter.

示す。Mn 量の増量に伴い、破断部近傍では再結晶組織が観察されるようになり、ボイドの数が増加している。特に、40 ppmB 材においては、クリープボイドは主として、再結晶により生じたフェライト粒界で発生していることがわかる。一方、B 量を増量させると、動的再結晶が抑えられ、破断部近傍まで旧オーステナイト粒界を単位とした焼戻しベイナイト組織が維持されており、クリープボイドは旧オーステナイト粒界に沿って発生する様子が認められる。Fig.3-18 は、0.01Mn-75ppmB 材のクリープ破断部近傍 SEM 像であり、923K・127 MPa および 923K・49 MPa のクリープ条件下で破断したものである。高応力下では、旧オーステナイト粒界近傍で析出した、わずかなフェライトの部分にボイドの発生が認められる。しかしながら、低応力で長時間クリープ変形を受けると、低 Mn-高 B 材においても組織のフェライト化が進むようになり、フェライト粒界がクリープ損傷の起点になることが確認された。

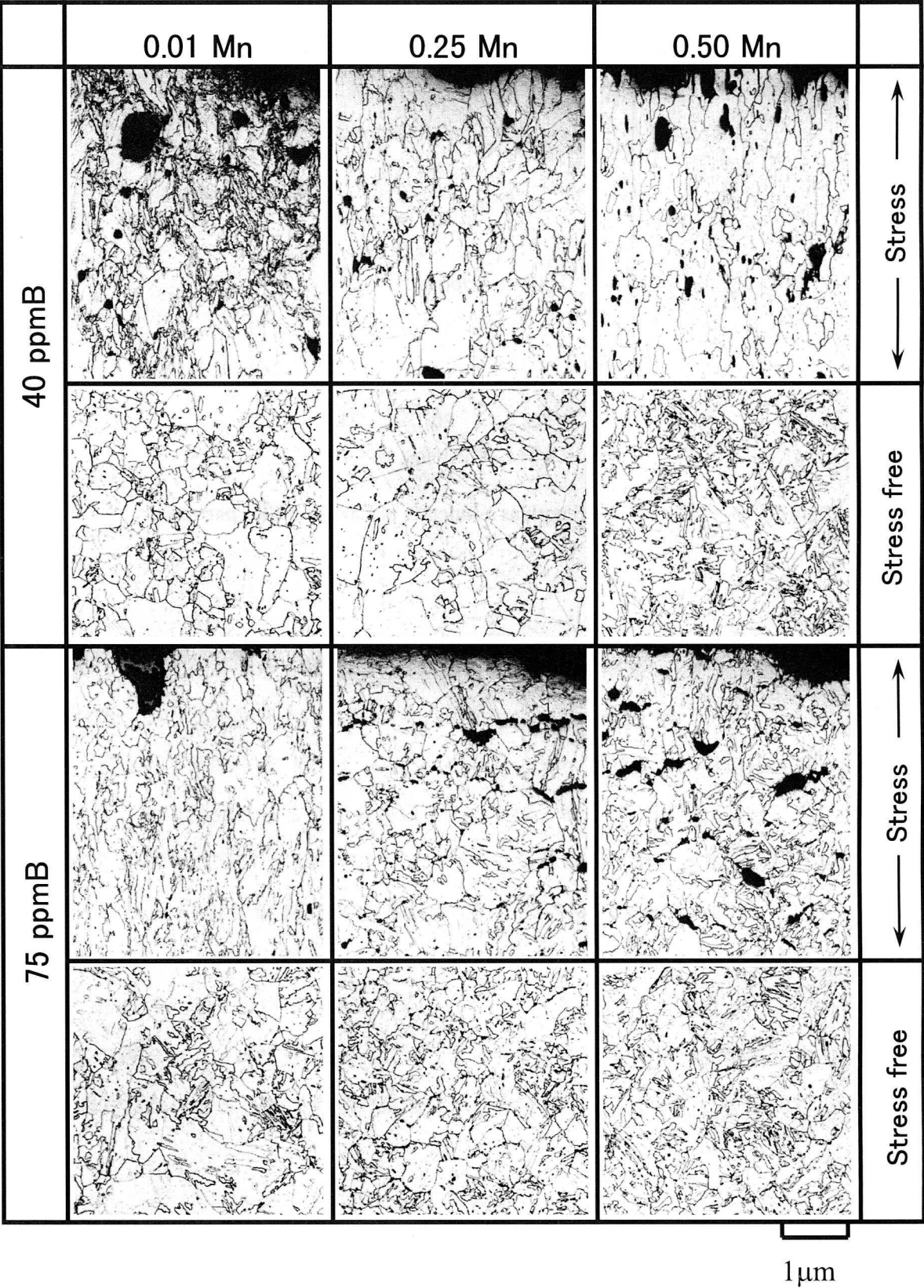


Figure 3-17    Microstructures of ruptured cross section under 88.2MPa at 923K.

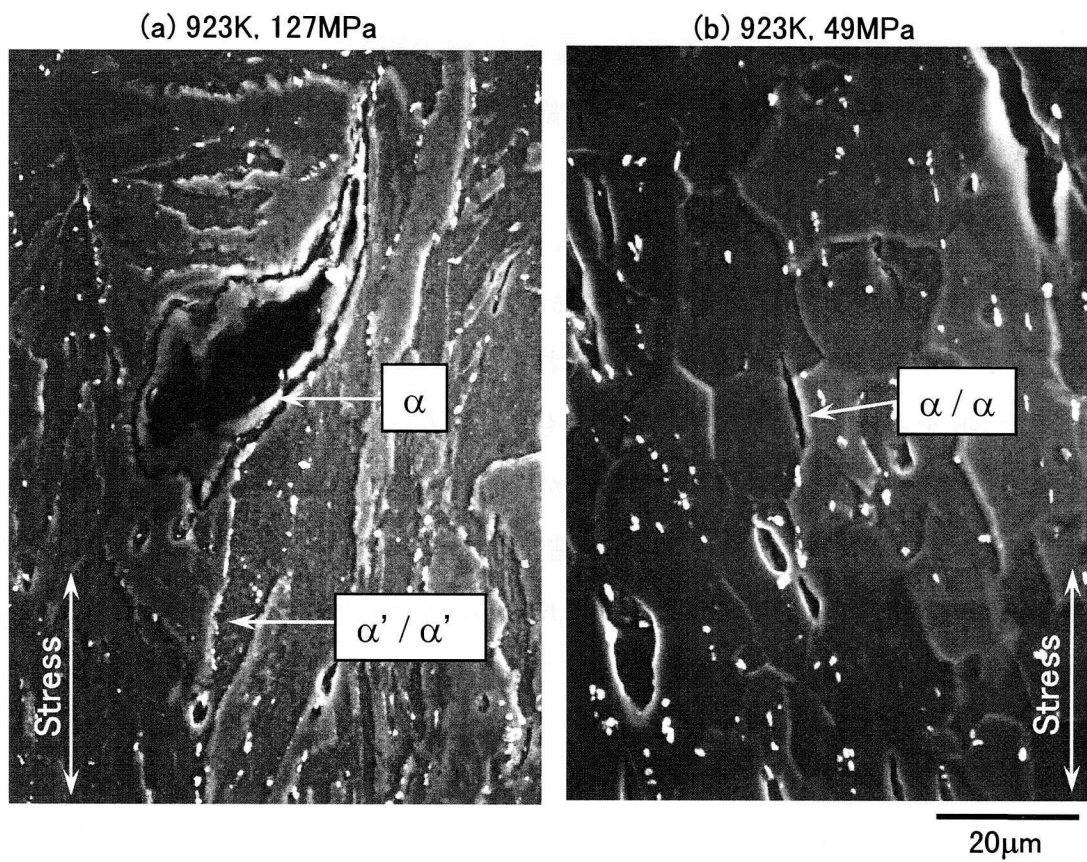


Figure 3-18 SEM images of the initiation of creep cavities in the specimens with 0.01Mn-75ppmB.

### 3.3.2.2 長時間時効特性に及ぼす Mn 量と B 量の影響

次に高温・長時間時効による析出挙動と組織回復挙動に及ぼす Mn 量と B 量の影響を検証した。

Fig.3-19 と Fig.3-20 は焼きならし、焼戻し、および 873K で 10000h の時効処理を施した材料の典型的な抽出レプリカ TEM 像を示す。焼きならしにより得られたベイナイト組織においては、セメントイトと微細な析出物が観察される。この微細析出物は、NbN および NbC であり、前者は Nb を主成分とする比較的粗大なもの、後者は Nb と W を含む(Nb,W)C と同定された。焼戻し処理を行うと、粒界には  $M_{23}C_6$  が析出し、粒内には  $M_7C_3$  と微細な析出物が高密度に析出する。この微細析出物は、NaCl 構造を有する MC 型炭化物であり、V,Nb,W を主成分とする。一方、873K~923K の温度範囲で長時間の時効処理を行うと、W を多量に含む粗大な  $M_6C$  が粒界、粒内に観察される。Table 3-6 に、MC 型炭化物以外の炭化物の EDX 分析

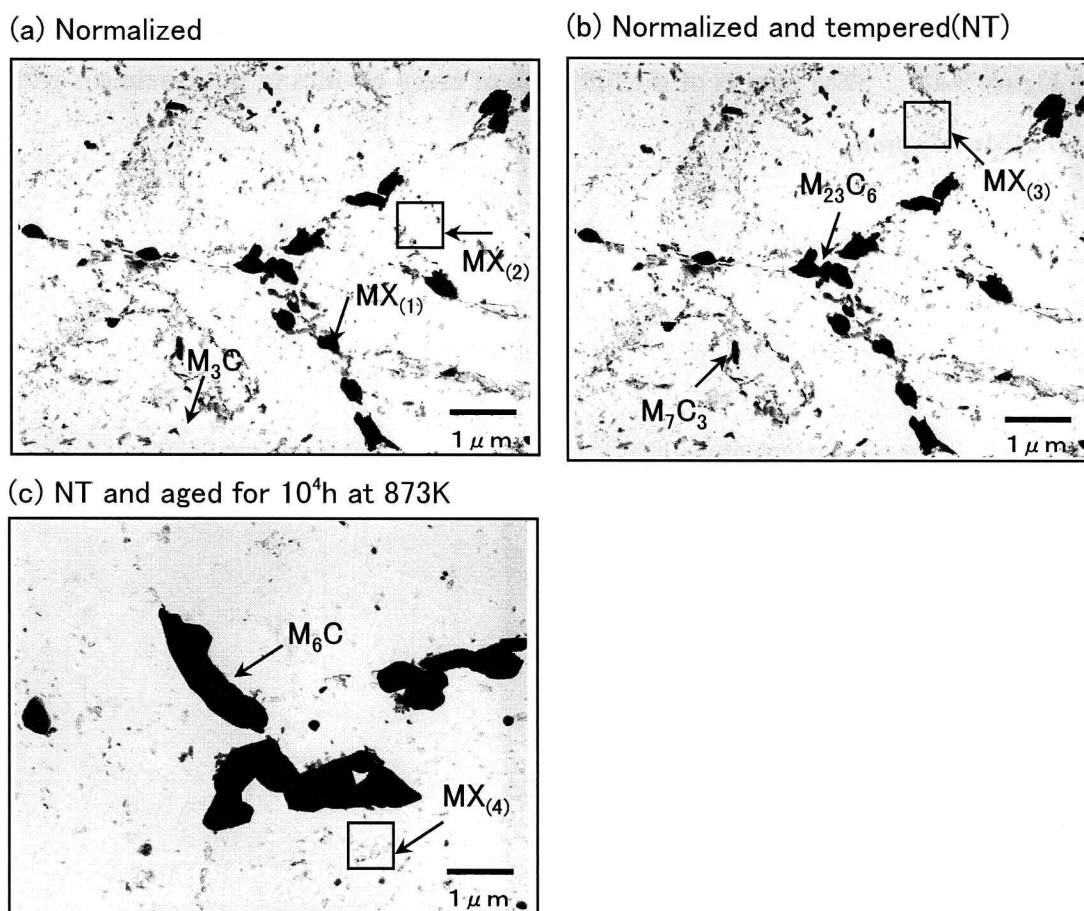


Figure 3-19 TEM images of extracted replica in 0.50Mn-40ppmB normalized, normalized and tempered, and aged for 10000h at 873K.

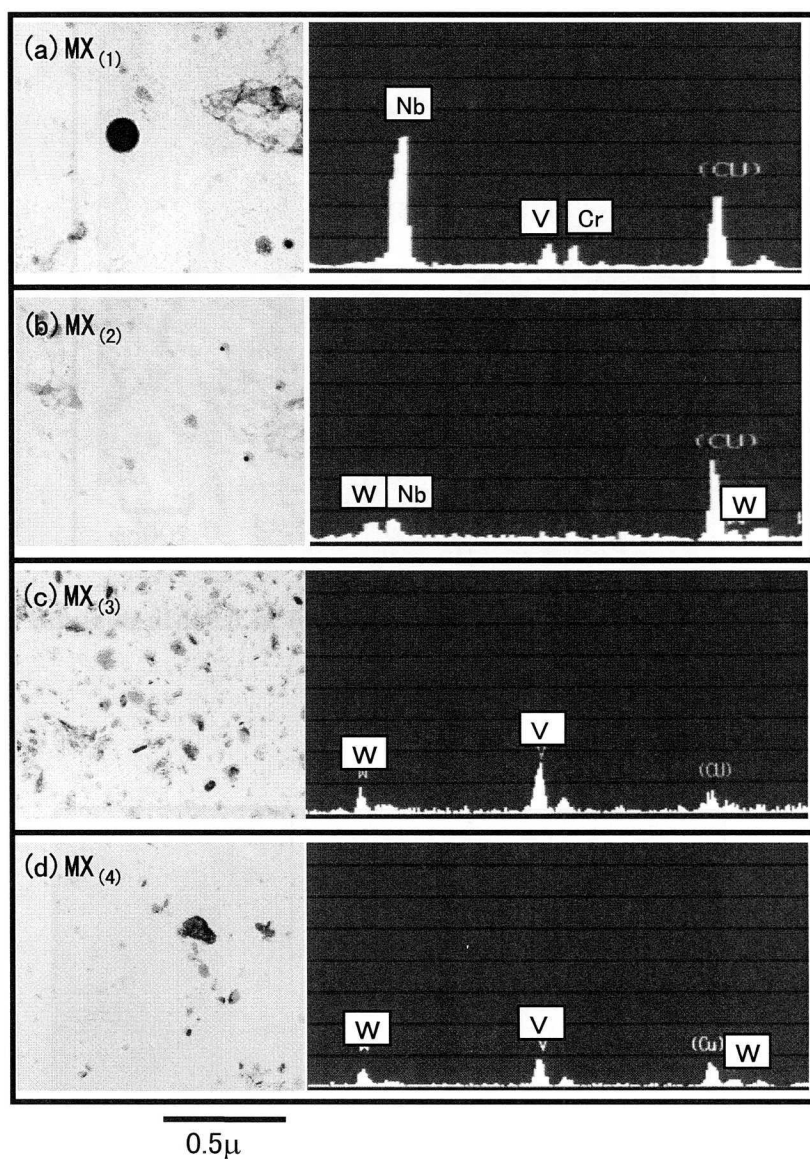


Figure 3-20 TEM images of NaCl-type (MX) precipitates in extracted replica of 0.50Mn-40ppmB normalized, normalized and tempered, and aged for 10000h at 873K.

Table 3-6 Chemical compositions of carbides obtained from EDX analysis (mass%)

	Cr	Mo	W	Fe
$M_3C$	2.3	2.3	4.6	90.8
$M_7C_3$	52.0	0.6	3.4	44.0
$M_{23}C_6$	25.6	1.0	12.2	61.2
$M_6C$	6.6	2.5	60.6	30.3

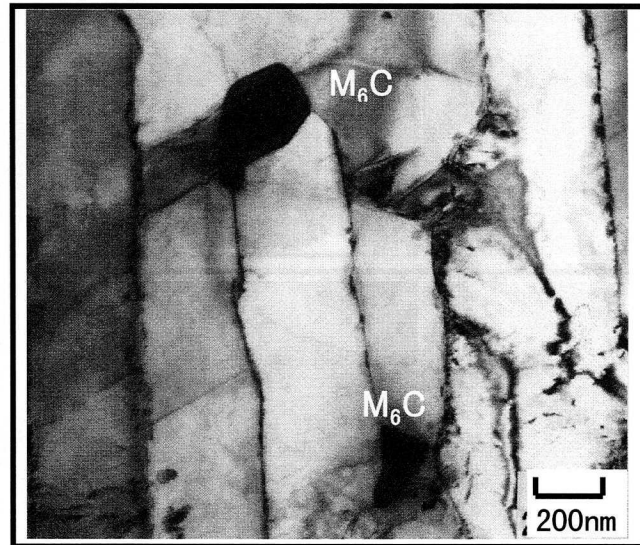


Figure 3-21 TEM image in a thin foil in 0.50Mn-40ppmB crept by 2% in strain at 923K.

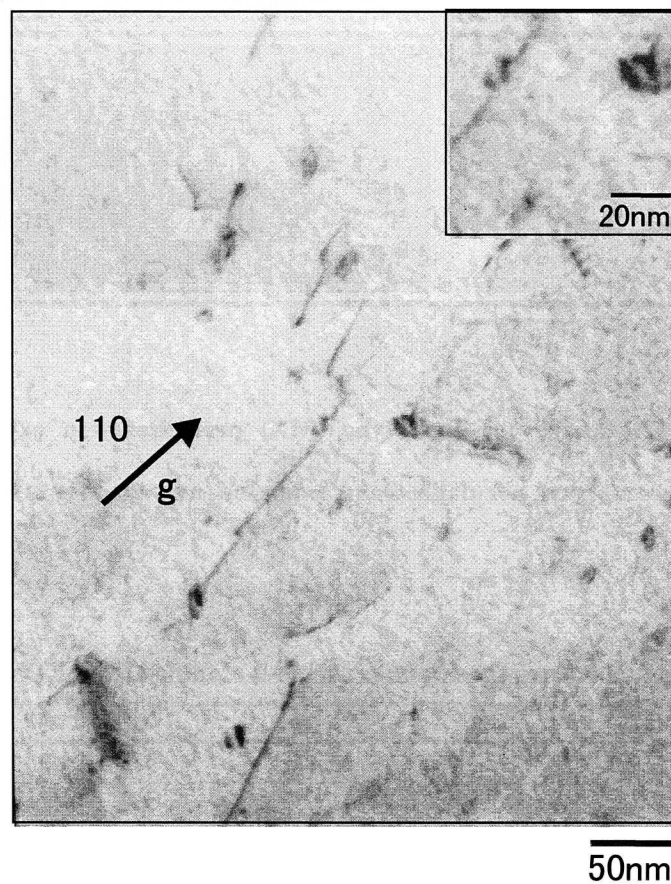


Figure 3-22 TEM image showing MC-carbide in 0.50Mn-40ppmB aged for 10000h at 823K.

結果を示す。まず焼きならし冷却時の自己焼戻しにより Fe を主成分とするセメンタイトが析出する。それに続く焼戻し過程で Cr の濃化を伴い  $M_{23}C_6$  および  $M_7C_3$  が析出する。さらに長時間の時効処理を行うと、Mo と W の濃化を伴って  $M_6C$  が析出する。Fig.3-21 に 923K で 2% のクリープ変形を加えた材料の薄膜透過電子顕微鏡組織を示す。動的再結晶が進み、再結晶フェライトの界面では粗大な  $M_6C$  の析出が認められる。一方、Fig.3-22 には、923K で 10000h の時効を行った後の粒内析出物を示す。数 nm から数 10nm の MC 型炭化物の周りで転位がピン止めされている様子が認められる。

Fig.3-23 に焼きならし材、焼戻し材、および 873K および 923K で時効処理を施した材料の抽出残渣定量分析結果を示す。焼きならし後には析出物の量は僅かであり、Nb, W および Fe が微量検出されるのみであるが、焼戻し処理によって  $M_{23}C_6$  および MC 型炭化物の主成分である Fe, Cr, W, V, Nb の析出量が増加する。さらに長時間の時効処理を行うと、 $M_6C$  の主成分である W の析出量が顕著に増加することを示している。特に、Mn 量の増量により Fe および W の析出量が顕著に増加することから、Mn は  $M_6C$  の析出を促進する作用があると判断される。一方、抽出残渣の定量結果において、B 添加量の影響は明瞭には認められない。V や Nb の析出量は、いずれの系においてもほぼ等量である。

Fig.3-24 は抽出残渣の X 線回折実験により、各析出物を分離して定量した結果である。図中の強度は MC 型炭化物によるピークの積分強度  $[I_{MX} = (I_{(200)} + I_{(220)} + I_{(311)})/3]$  で規格化した値を示す。尚、各析出物の積分強度については、以下の反射ピークの積分強度の平均値で示した。

$M_{23}C_6$	$(420)_{M_{23}C_6}$	$(422)_{M_{23}C_6}$	$(532)_{M_{23}C_6}$
$M_7C_3$	$(150)_{M_7C_3}$	$(222)_{M_7C_3}$	
$M_6C$	$(400)_{M_6C}$	$(331)_{M_6C}$	$(422)_{M_6C}$

873K から 923K の範囲で長時間時効を施すことにより、焼戻し処理により析出した  $M_{23}C_6$  および  $M_7C_3$  の量は減少し、換わって、 $M_6C$  が析出し、時効時間の増加に伴い析出量が増加する。低 Mn 材、高 Mn 材のいずれにおいても高 B 材では  $M_{23}C_6$  の析出量が多く、長時間時効後も高い値を維持している。一方、 $M_6C$  の析出は、B 量の増減に関わらず低 Mn 化により抑制されることが確認された。以上の結果から、Mn 量の低減により  $M_6C$  の析出が抑制、または遅延し、一方、B 量の増加により  $M_{23}C_6$  の析出量が増加し、 $M_{23}C_6$  が長時間時効中も安定に存在することが明らかとなった。

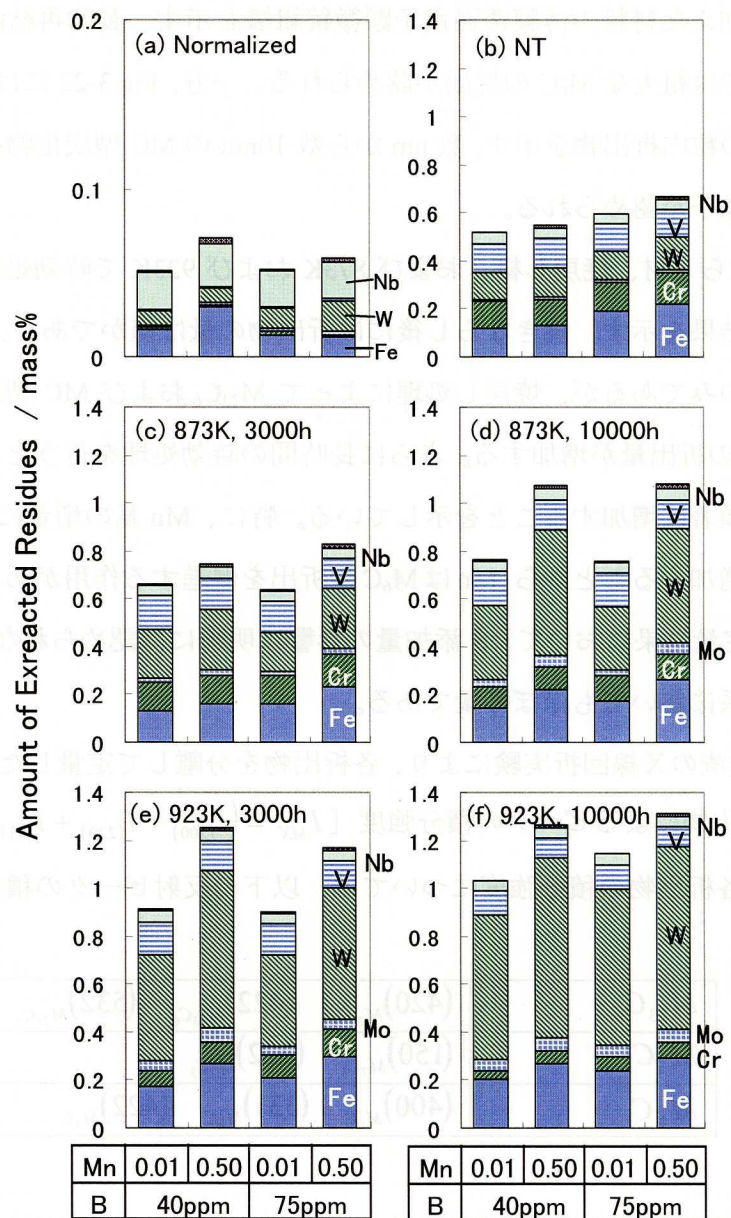


Figure 3-23 Change in the amount of extracted residues in specimens normalized, normalized and tempered, and aged.

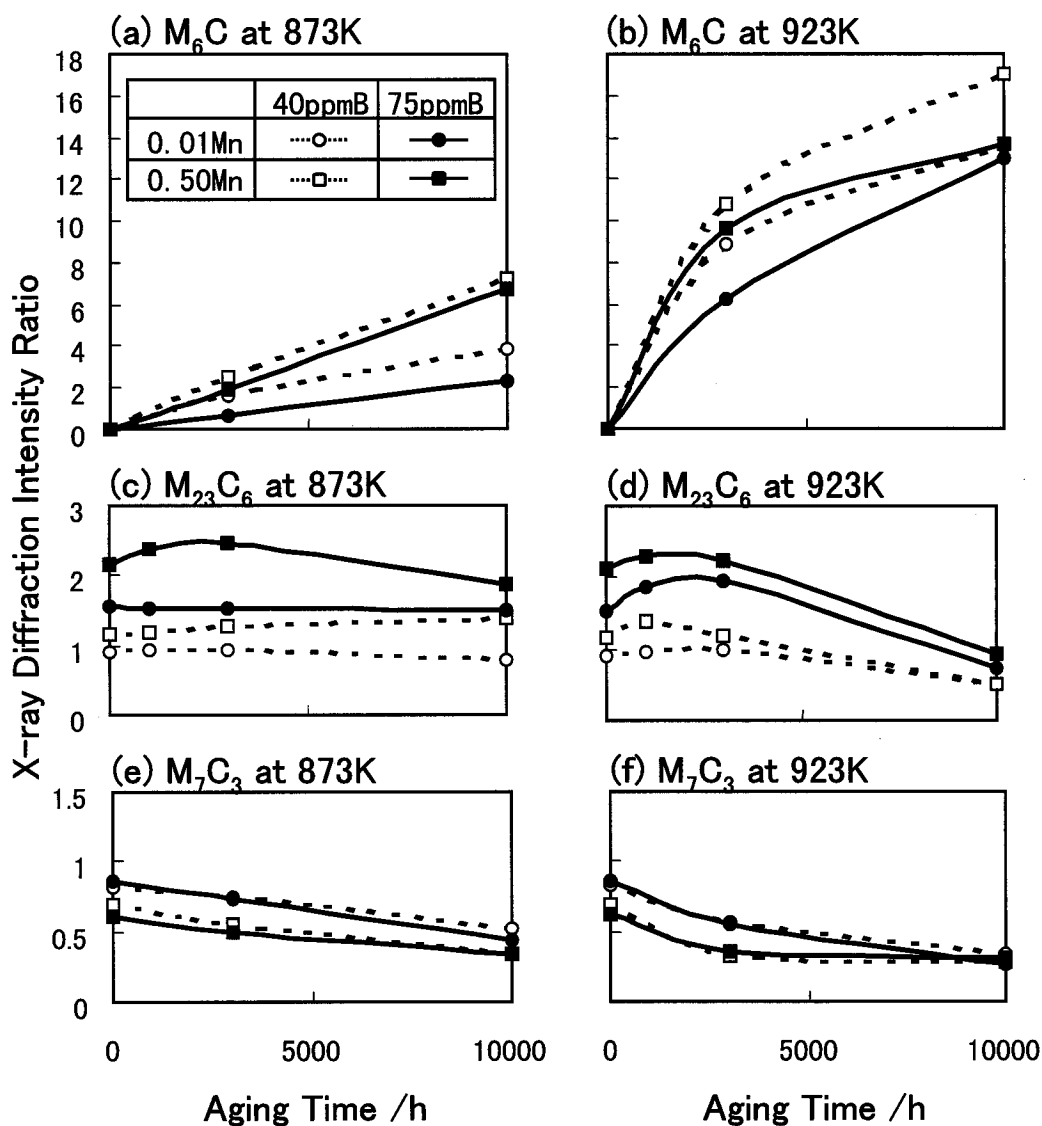


Figure 3-24 The effect of Mn and B-content on the amount of precipitates estimated by X-ray diffraction intensity of extracted residues.

### 3.3.3 考察

2.25Cr-1.6W-0.25V-0.05Nb 鋼のクリープ破断強度は、低 Mn 化または高 B 化により向上した。ただし、Mn 量を低減させると遷移・定常域のクリープ速度が低下するのに対し、B 量を増加させると加速クリープ域への移行が遅延することから、両者のクリープ強化メカニズムは異なると推測される。そこで、析出挙動と組織安定性に及ぼす Mn と B の影響をそれぞれ考察する。

### 3.3.3.1 Mn 量の影響

前章で述べたように、本対象鋼においては、長時間時効中に最終平衡相： $M_6C$  の析出・成長に伴い W の分配が進み、母相中の W 固溶量が減少することになる。Mn 低減の効果は、 $M_6C$  の析出を遅延し、W の過飽和固溶状態を長時間、持続させる、すなわち Mn は  $M_6C$  の析出 kinetics を変化させる元素であると推測される。

前章で述べた手法に従い、W の析出量の変化から  $M_6C$  の析出・成長速度の数式化を試みる。Fig.3-25 は、873K と 923K において 10000h まで単純時効後、抽出残渣中の W 量を各温度の平衡析出量に対する比で示したもので、図中の実線は Johnson-Mehl-Avrami (3-1)式に基づいて

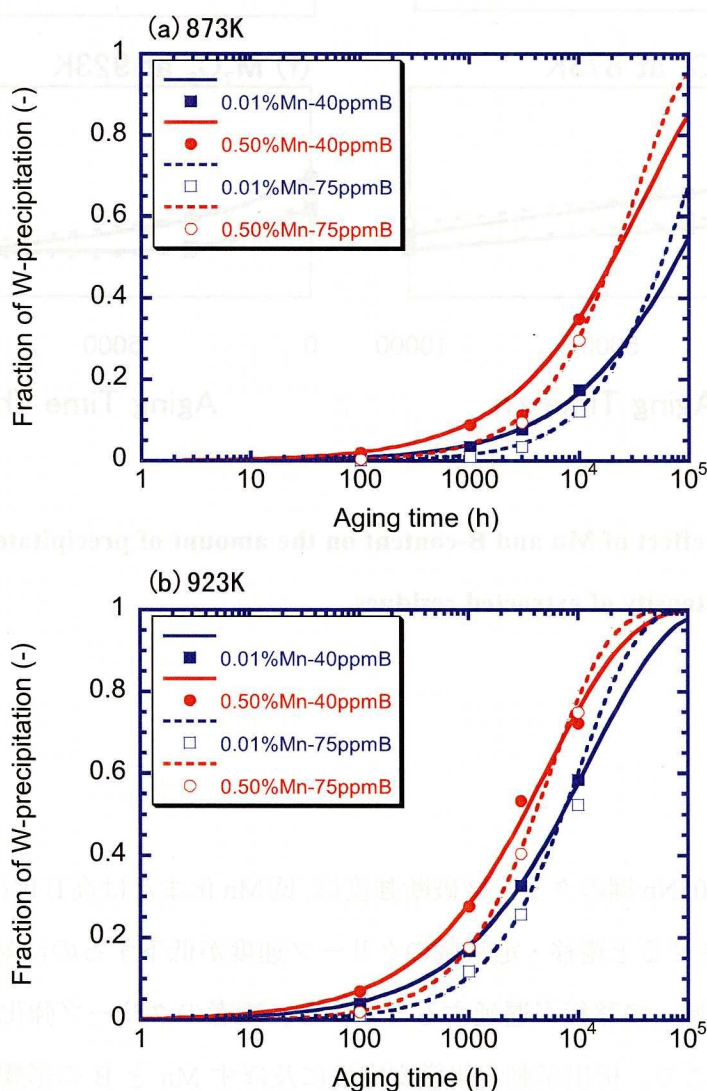


Figure 3-25 The fraction of W-precipitation fitting to Johnson-Mehl-Avrami equation.

回帰計算を行ったものである。Table 3-7 に fitting-parameter, および見かけの拡散の活性化エネルギーを示す。なお、ここでは W のみがマトリックス/ $M_6C$  間で分配すると仮定し、各相間の W の分配係数は Thermo-Calc により計算した。

**Table 3-7 The fitting parameter in J-M-A eq., apparent activation energy for diffusion  $\Delta Q$ , and  $N^{2/3} \cdot D_0$ .**

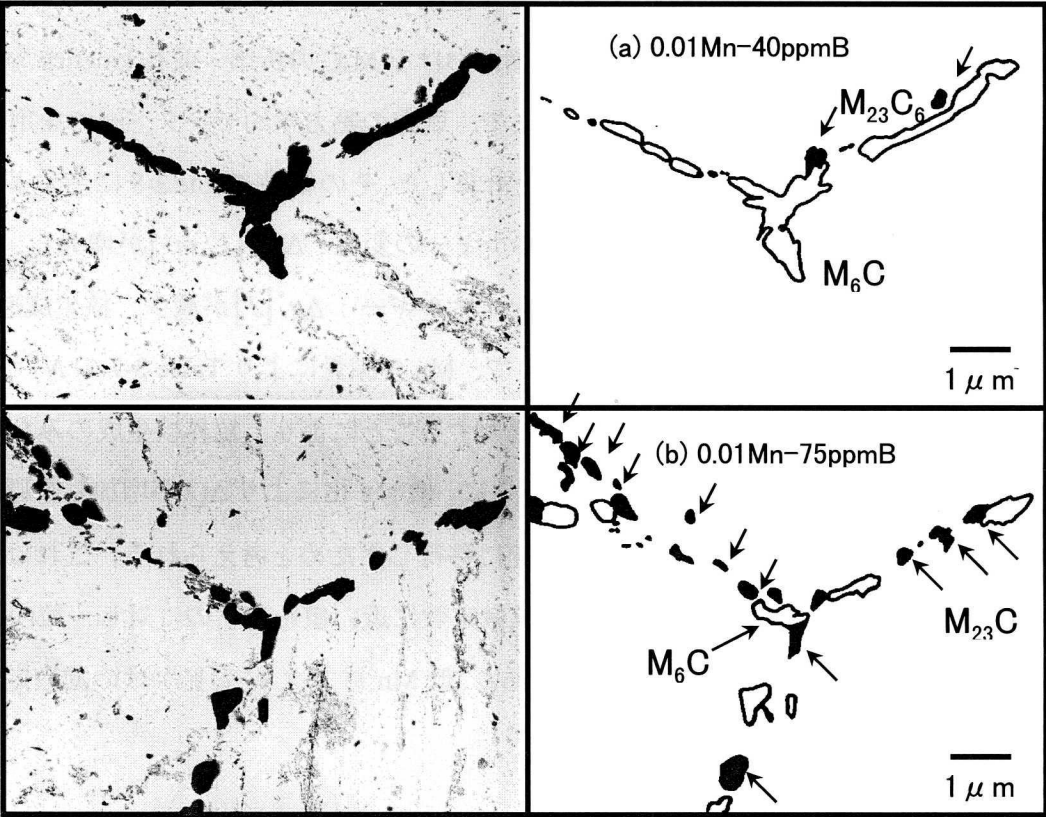
steel		$n$	$\Delta Q$ (kJ/mol)	$N^{2/3} \cdot D_0$
40ppmB	0.01%Mn	0.65	211	$3.44 \times 10^8$
	0.25%Mn	0.65	195	$3.82 \times 10^7$
	0.50%Mn	0.65	163	$1.22 \times 10^6$
75ppmB	0.01%Mn	0.95	275	$9.95 \times 10^{10}$
	0.25%Mn	0.95	236	$1.10 \times 10^9$
	0.50%Mn	0.95	213	$5.69 \times 10^7$

Table 3-7 に示すように低 B 材、高 B 材とも、Mn を減量すると  $\Delta Q$  と  $N^{2/3} \cdot D_0$  が大きく増加する。このような kinetics の変化は、Mo を W で置換した場合の  $M_6C$  析出 kinetics の変化と定性的に類似する。既述のように Mo 鋼と W 鋼における  $M_6C$  の析出・成長 kinetics の違いは  $M_6C$  の析出の駆動力の差が一因と考えた。そこで、既存の熱力学的データベースを用いて、 $M_6C$  の自由エネルギーに及ぼす Mn 量の影響を計算した。その結果、Table 3-8 に示すように、Mn 量の低減により  $M_6C$  の析出に伴う自由エネルギーの変化： $\Delta G_v [J/m^3]$  が増大し、対応して臨界核半径： $r^* [nm]$  が減少、核生成の活性化エネルギー： $\Delta g^* [J]$  が減少、核生成速度： $J^* [m^{-3}s^{-1}]$  が増大すると推算された。したがって、Mn の減量により Table 3-7 の  $N^{2/3} \cdot D_0$  が増加したのは、 $M_6C$  の析出に対する駆動力が増大することにより、粒界核生成のみならず粒内核生成が容易になったためと理解される。さらに、低 Mn 化により  $\Delta Q$  が増加した原因として、W の拡散経路が粒界拡散から格子拡散律速に移行したためと考えられる。これは、高 Mn 材における W の見かけの拡散定数が粒界拡散定数に近い値を示すのに対し、粒内析出した  $M_6C$  の成長は転位芯または格子拡散律速であり、低 Mn 材では W の見かけの拡散定数が格子拡散定数に近い値を示したためである。

**Table 3-8** The driving force for  $M_6C$ -precipitation, radius of critical nucleus for  $M_6C$ , activation energy for  $M_6C$  nucleation, and nucleation rate.

		Change in free energy due to $M_6C$ precipitation : $\Delta G_v [J/m^3]$	Radius of critical nucleus for $M_6C$ : $r^* [nm]$	Activation energy for nucleation : $\Delta g^* [J]$	Nucleation rate : $J^* [m^{-3}s^{-1}]$
40ppmB	0.01%Mn	$-2.45 \times 10^7$	57.1	$0.957 \times 10^{-14}$	$\sim 10^{-329000}$
	0.50%Mn	$-2.38 \times 10^7$	58.8	$1.02 \times 10^{-14}$	$\sim 10^{-346000}$
75ppmB	0.01%Mn	$-2.45 \times 10^7$	57.1	$0.957 \times 10^{-14}$	$\sim 10^{-329000}$
	0.50%Mn	$-2.38 \times 10^7$	58.8	$1.02 \times 10^{-14}$	$\sim 10^{-346000}$

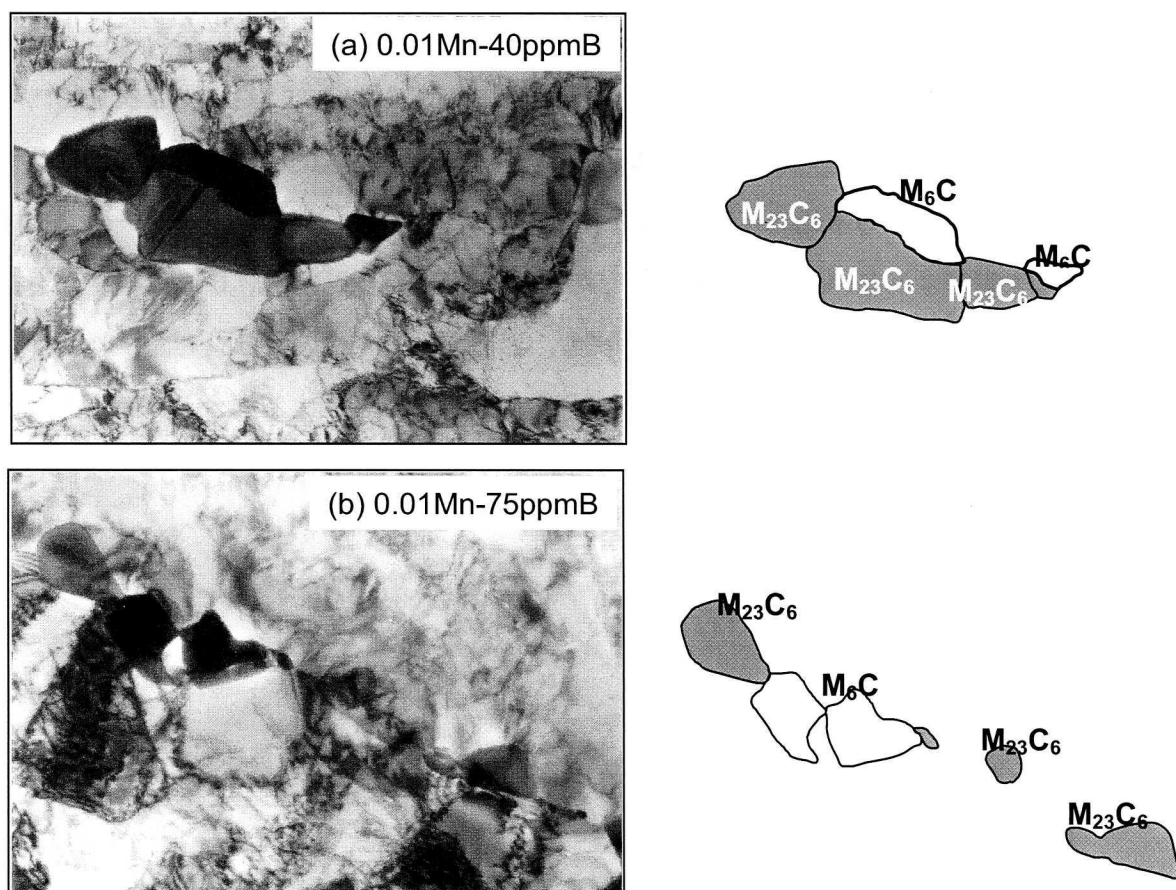
### 3.3.3.2 B 量の影響



**Figure 3-26** TEM images showing the precipitates along grain boundaries in the specimens for 10000h at 873K.

Fig.3-16 のように各応力に対しクリープ破断強度を Larson-Miller 指数に対して整理すると、高 B 化によるクリープ強度の向上は、低応力、長時間側で顕著であり、低 Mn 化とは異なる機構によりクリープ抵抗の増大に寄与すると判断された。Fig.3-14、3-15 から明らかなように、高 B 化の効果は、加速クリープへの移行が著しく長時間側にシフトし、クリープ破断強度の向上をもたらすことである。

析出物の安定性に及ぼす B の影響を調査した結果、B 量の増加により  $M_{23}C_6$  の析出量が増加するとともに、 $M_{23}C_6$  が長時間安定に存在することが明らかとなった。Fig.3-26 は、873K、10000h 時効処理後の旧オーステナイト粒界近傍の  $M_{23}C_6$  と  $M_6C$  の析出形態に及ぼす B 量の影響を、抽出レプリカ試料を用いて観察した結果である。40ppmB 材においては、旧オーステナイト粒界を覆うように  $M_6C$  が二次元的に凝集粗大化しているのに対し、75ppm 材においては長時間時効後も  $M_{23}C_6$  が比較的微細に保たれており、 $M_6C$  の粗大化が抑制されている様子が



**Figure 3-27** Bright field images in thin films showing the precipitates along grain boundaries in the specimens for 10000h at 873K.

認められる。Fig.3-27 は、873K,10000h 時効材について、薄膜試料を用いた TEM 観察結果である。40ppmB 材においては、粒界または  $M_{23}C_6$ /マトリックス界面に沿って  $M_6C$  が粗大化しやすいのに対し、75ppmB 材においては、 $M_6C$  と  $M_{23}C_6$  は分離して析出する様子が頻繁に認められた。鋼中の B の析出形態については炭化物、窒化物、及び B-constituent、等、種々報告されているが<sup>26)</sup>、炭化物に関連するものでは、 $M_{23}C_6$  の一部を B が占め、 $M_{23}(C,B)_6$  の形で安定して存在し得ることが示されている<sup>27)</sup>。したがって、本対象鋼においても  $M_{23}C_6$  の一部を B が占めることにより、 $M_{23}C_6$  の相安定性が増すとともに、 $M_{23}C_6$ /マトリックス間の界面エネルギーが変化した可能性も考えられる。

前述の解析に従い、 $M_6C$  の析出に伴う固溶 W 原子の mobility を比較した結果、Fig.3-25 の点線で示すように、高 B 材の方が W の析出に対する潜伏期が長く、析出が開始すると急激な立ち上がりを示した。Table 3-7 中の J-M-A の式の解析により得られた n 値、見かけの拡散に対する活性化エネルギー、および  $N^{2/3} \cdot D_0$  の値から類推されるように、高 B 化の特徴は、 $\Delta Q$  と  $N^{2/3} \cdot D_0$  が増加するだけでなく、n 値が増加することである。これは、Fig.3-25 おいて W の析出量の急激な立ち上がりを示すことに対応し、析出物の成長が 3 次元的になったことを示唆している。観察結果と合わせると、低 B 材では  $M_6C$  が粒界や  $M_{23}C_6$  に沿って 2 次元的に成長しやすいのに対し、高 B 材においては、 $M_6C$  は粒界に沿って離散的に核生成し球状化しやすいことに対応する。熱力学的計算によれば、 $M_6C$  の析出に対する自由エネルギーの変化は B 量にほとんど影響されないと推算された。したがって、高 B 化による  $M_6C$  の形態変化を析出の駆動力の差で説明することはできない。一方、界面エネルギーの寄与を考慮すれば析出形状の支配要因を説明できる。例えば  $M_6C$  が粒界やラス界面に析出する場合、界面張力の釣合いから、粒界と界面のぬれ角  $\theta$  は下式のように記述され、

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\alpha-\alpha}}{2\sigma_{\alpha-M_6C}} \quad (3-7)$$

$\sigma_{\alpha-\alpha}$  : 粒界エネルギー

$\sigma_{\alpha-M_6C}$  :  $M_6C$ /マトリックス間の界面エネルギー

$M_6C$  の球状化は、粒界エネルギー ( $\sigma_{\alpha-\alpha}$ ) の低下または  $M_6C$ /マトリックス間の界面エネルギー ( $\sigma_{\alpha-M_6C}$ ) の増加により実現することになる。しかしながら、 $\sigma_{\alpha-M_6C}$  の増大は  $M_6C$  の粗大化を助長することになり実験結果とは符合しない。したがって、高 B 化により粒界エネ

ルギーが低下すると考えるのが妥当である。

次に、MC 型炭化物の析出挙動に及ぼす B 量の影響について考察する。Fig.3-28 には焼戻し、および長時間加熱後の粒界近傍の MC 型炭化物の分布形態を示す。低 B 材においては、長時間加熱後、粒界近傍の MC 型炭化物の析出密度が減少し、無析出帯が観察されたのに対し、高 B 材においては粒界近傍まで MC 型炭化物が高密度に認められる。また、Fig.3-29, 3-30 に示すようにラス界面及びラス内の MC 型炭化物の分布状態を観察した結果、高 B 材においてはラス界面上にも微細な MC 型炭化物が高密度に認められた。以上の推算および観察結果から、高 B 化は MC 型炭化物の分布を均一化し、粒界やラス界面近傍の MC 型炭化物の安定化に寄与すると判断される。

以上の炭化物の析出挙動の観察結果と合わせ、高 B 化により加速クリープ域への移行が遅延した原因について考察する。本鋼においては、クリープ変形に伴い旧オーステナイト近傍で部分的にフェライト化することによりクリープ損傷が生ずることを確認した。局所的な回復が進む理由として炭化物の不均一分布や無析出帯の存在が挙げられる。低 B 材においては、粒界に沿って粗大な  $M_6C$  が析出し、近傍の W 原子が枯渇し、W による MC 型炭化物の微細化効果が期待できなくなる。一方、高 B 材においては、粒界が比較的微細な  $M_{23}C_6$  と  $M_6C$  に覆われるため、粒界近傍の MC 型炭化物は微細且つ高密度に保たれる。したがって、局所的な回復が抑えられ、加速クリープ域への移行が遅延したものと考えられる。

鋼中の B の挙動については、諸説あるが、マルテンサイト鋼やベイナイト鋼において最も良く知られている効果は、粒界偏析による粒界エネルギーの低下と、それによる初析フェライトの抑制である<sup>28)</sup>。したがって、高 B 化による  $M_6C$  の析出サイトの変化や MC 型炭化物の粒界やラス界面析出の機構を明らかにするためには、今後、粒界・界面エネルギーの定量評価が必要となる。

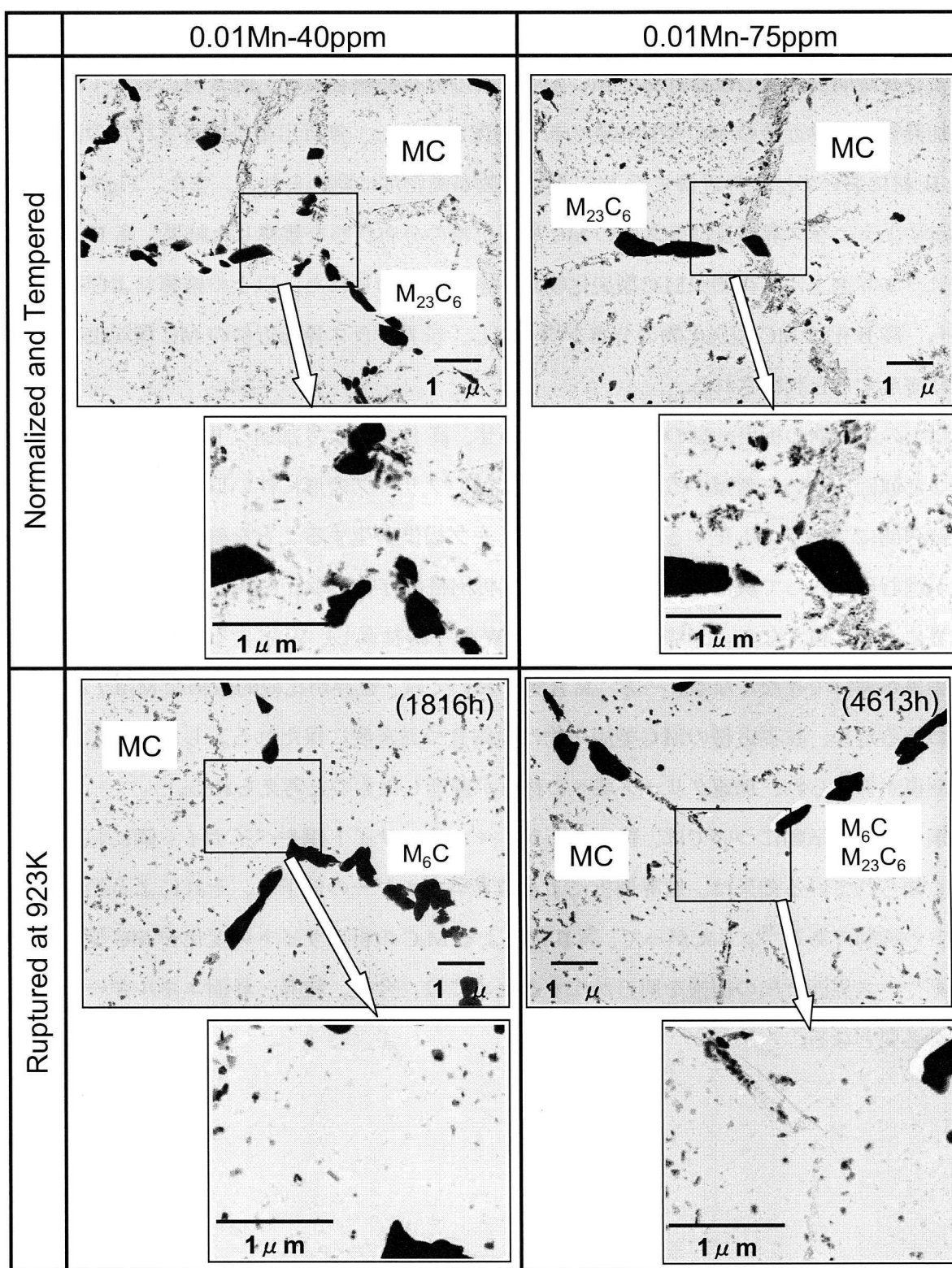
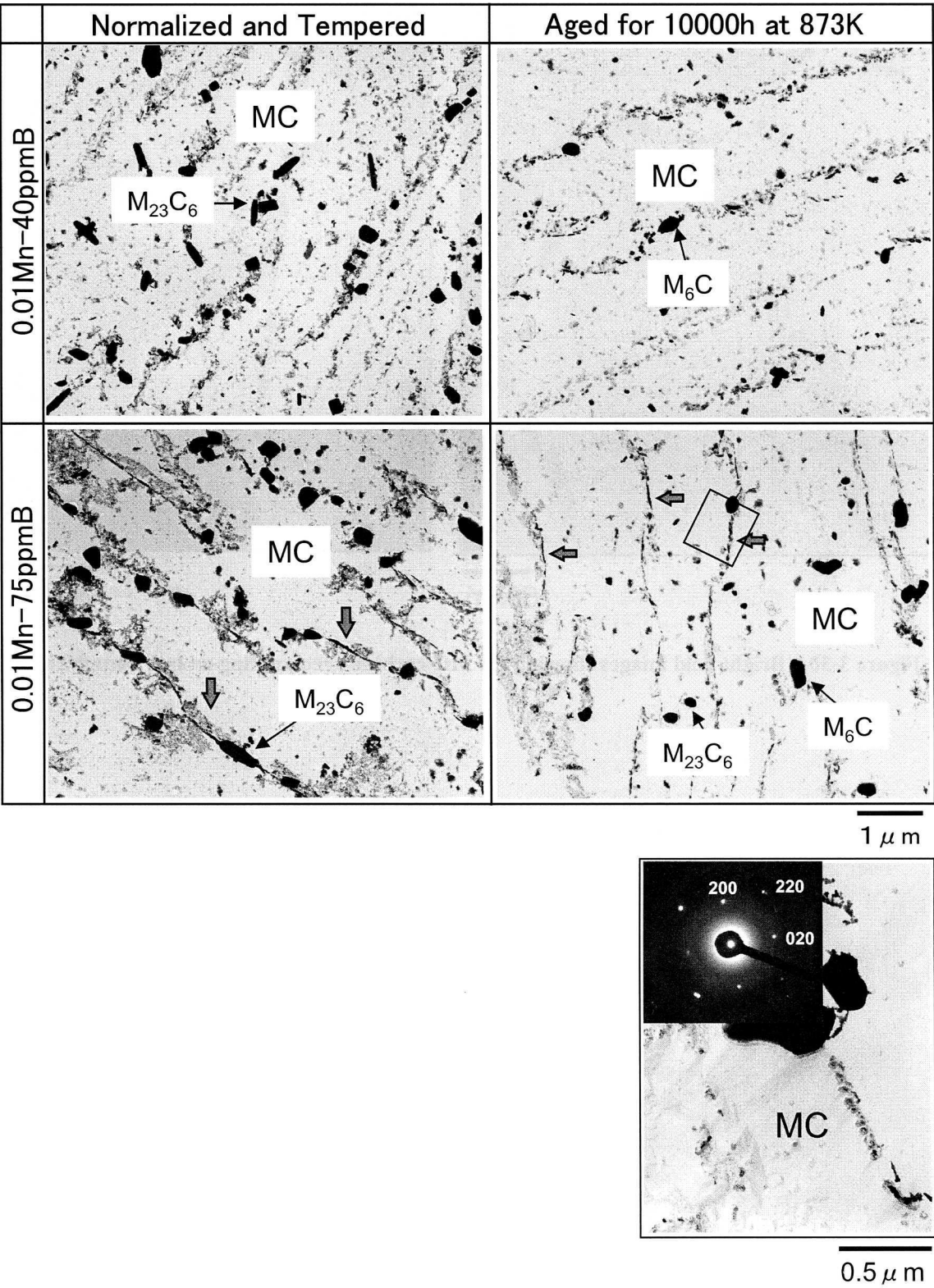
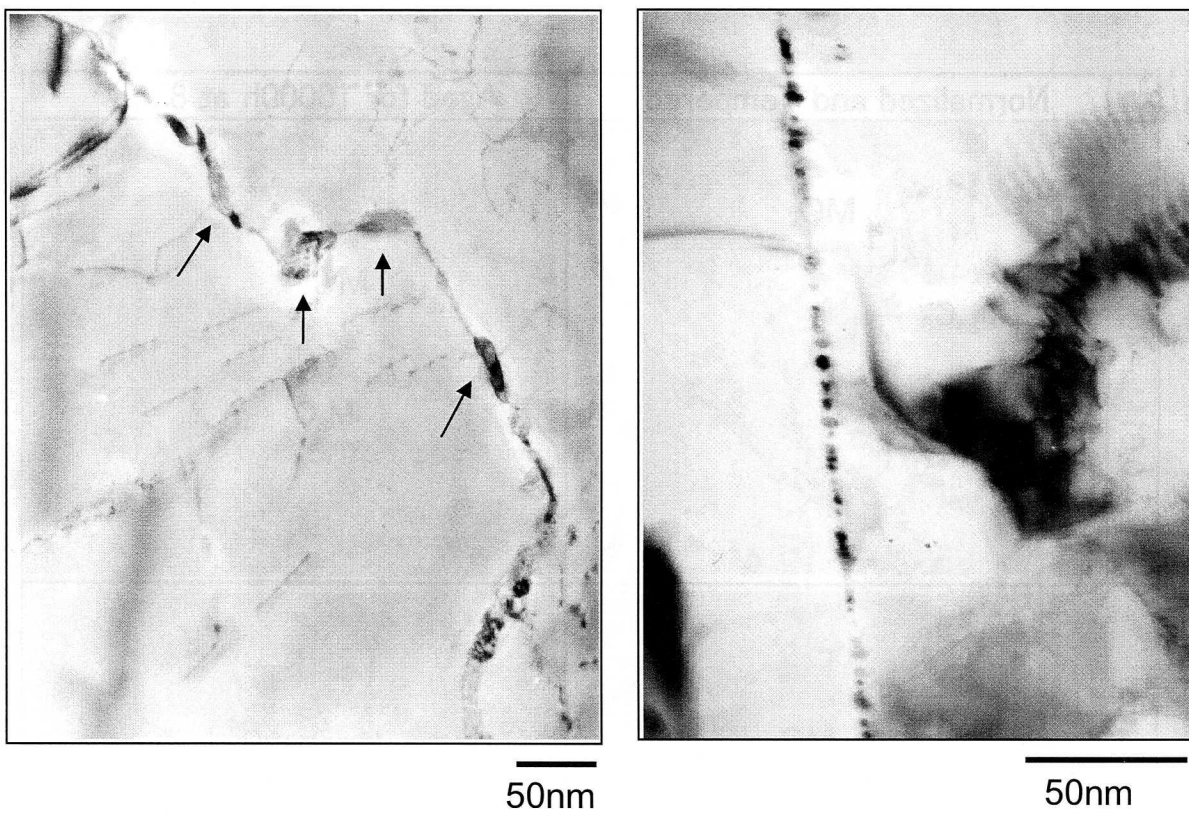


Figure 3-28 TEM images showing the effect of B-content on morphology of MC-carbide around the grain boundaries.



**Figure 3-29** TEM images showing the effect of B-content on the morphology of MC-carbide inside grains.



**Figure 3-30** Bright field images showing the MC-carbide precipitating on lath boundaries.

### 3.4 2.25%Cr 耐熱鋼と 12%Cr 耐熱鋼の実缶試験中の組織変化と経年変化予測

3.2 項と 3.3 項で 2.25Cr 系耐熱鋼の高温組織安定性とクリープ強化機構について検討し、炭化物の安定性と析出速度の観点から、組織変化の定量評価が可能となった。このような予測式を応用すれば、種々の実環境における組織変化、環境温度、および将来のクリープ強度の予測が可能になると考えられる。

そこで、本章では、商業用ボイラ内で長時間の実缶試験を行っている 2.25Cr-W-V-Nb 鋼を用いて、析出速度式の妥当性を評価した。比較として、同時に実缶試験中である W、V、Nb 添加 12%Cr マルテンサイト系耐熱鋼の炭化物の安定性とクリープ強化機構にも触れる。

#### 3.4.1 実験方法

Table 3-9 に実缶試験材の化学成分を示す。いずれも VOD 溶解、鍛造、押出製管、冷間抽伸により製作し、1323K からの焼きならし処理、および 1033～1063K での焼戻し処理により調質した。試験材のサイズは、外径：38.1 mm、肉厚：7.4 mm の管状である。実缶試験を実施したボイラの出力容量は 156 MW、最大蒸気圧力：19.2 MPa であり、過熱器管出口蒸気温度および再熱器管出口蒸気温度は各々 844K、816K である。試験材は、過熱器部分に挿入し、実缶試験開始後、約 1 年（運転時間：9200h）および約 3 年（運転時間：20508h）経過後抜管し、供試材とした。

未使用材、1 年使用後、及び 3 年使用後の試験材についてクリープ破断試験、光学顕微鏡、透過電子顕微鏡観察、及び抽出残渣の定量分析を行った。

**Table 3-9 The chemical compositions of the specimens (mass%).**

	C	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	W	N
2.25Cr	0.06	-	-	2.25	0.13	0.26	0.047	1.66	0.006
12Cr	0.10	0.85	0.35	12.40	0.35	0.20	0.047	1.89	0.052

#### 3.4.2 実験結果

Fig.3-31 は 1 年及び 3 年使用後の実缶使用材について、クリープ破断試験を実施し、未使用材のクリープ破断強度と比較したものである。いずれも、長時間実缶使用材においては、高応力側で若干寿命は低下するが、低応力側では未使用材の平均寿命と同等の値を示す。

Fig.3-32 は、未使用材及び 3 年使用材の光学顕微鏡組織を示す。2.25%Cr 鋼は焼戻しベイナイ

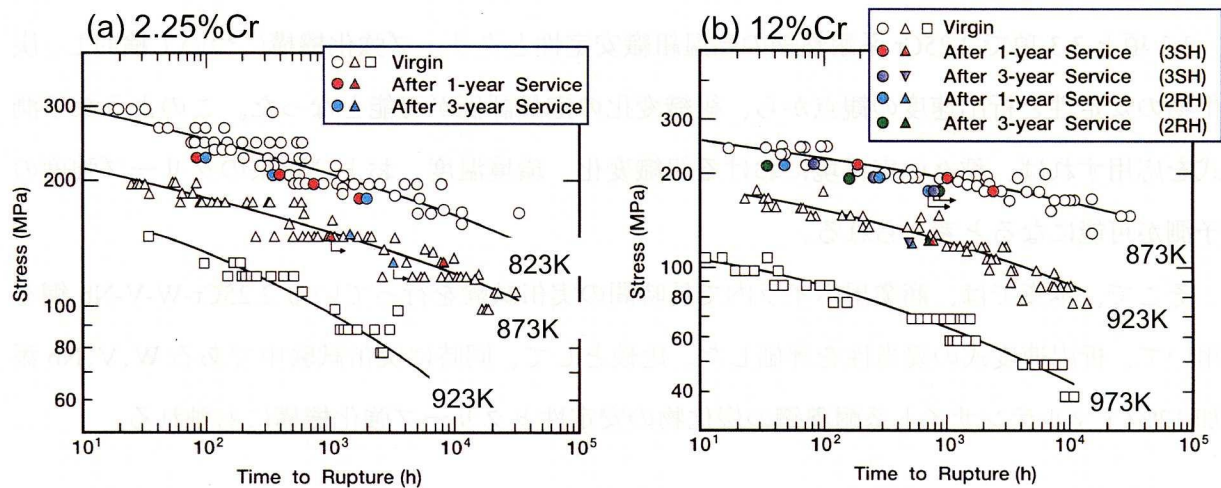


Figure 3-31 Creep rupture strength of the test tubes before and after exposure.

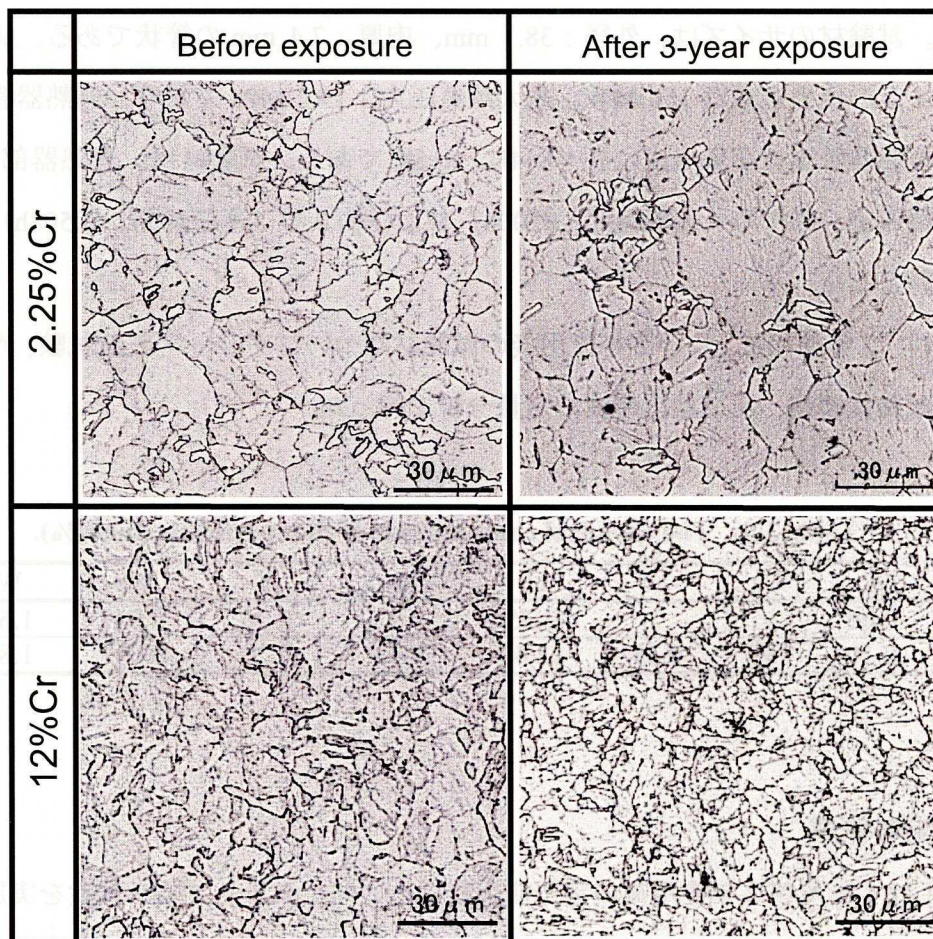
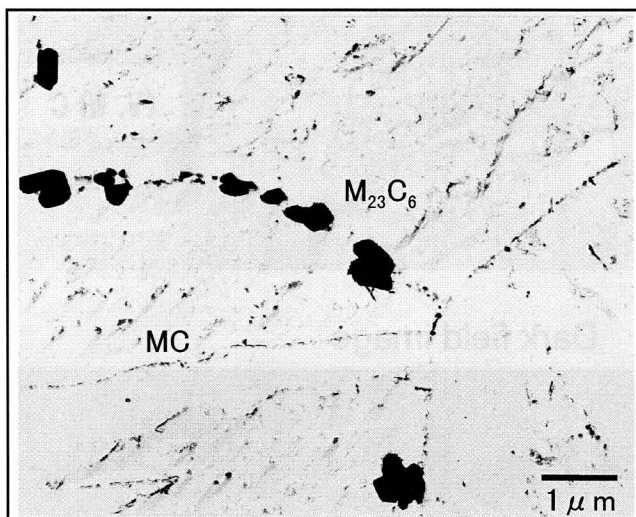


Figure 3-32 Optical micrographs of the test tubes before and after exposure.

ト単相組織、12%Cr 鋼は焼戻しマルテンサイトと少量の  $\delta$  フェライトからなる二相組織を有する。

Fig.3-33 は 2.25%Cr 鋼の抽出レプリカ TEM 像である。未使用材においては粒界に沿って  $M_{23}C_6$  が、1 年及び 3 年使用後には  $M_{23}C_6$  が粗大化するとともに、 $M_6C$  の析出が認められるようになる。粒内には微細な MC 型炭化物が観察される。前述のように 2.25%Cr 鋼に析出する MC 型炭化物は V,Nb,及び W が相互固溶する(V,Nb,W)C である。Fig.3-34, 3-35 は 2.25%Cr 鋼に認められる MC 型炭化物の TEM 像を示す。ベイナイトラス界面を核生成サイトとするもの

(a) Before exposure



(b) After 3-year exposure

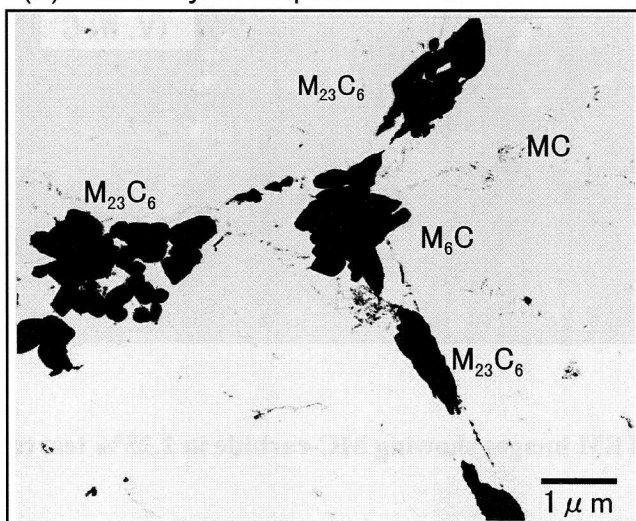
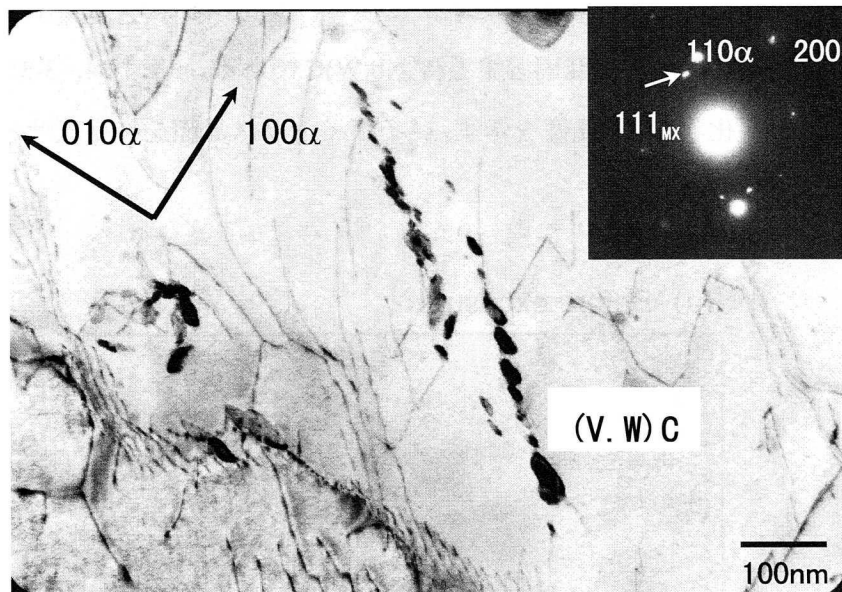


Figure 3-33 TEM images of extracted replica of 2.25% test tubes before and after exposure.

(a) Bright field image



(b) Dark field image

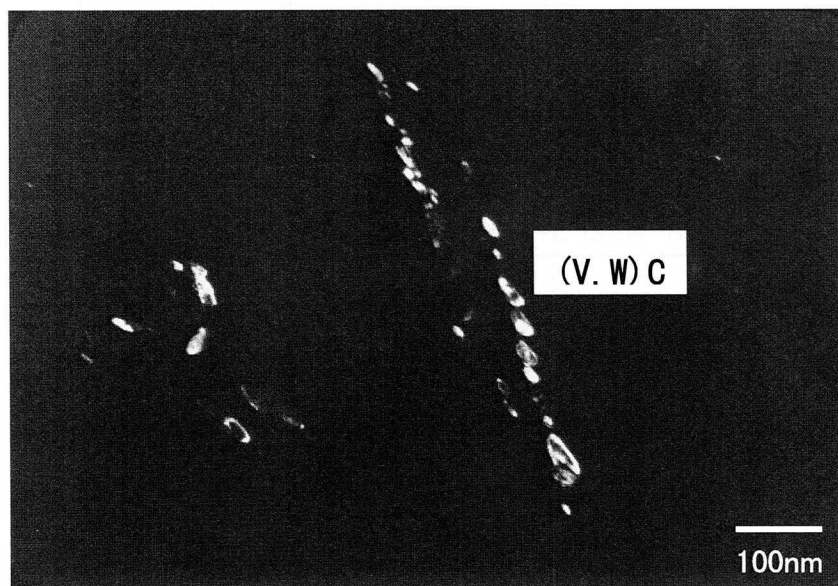


Figure 3-34 TEM images showing MC-carbide in 2.25% test tubes before exposure.

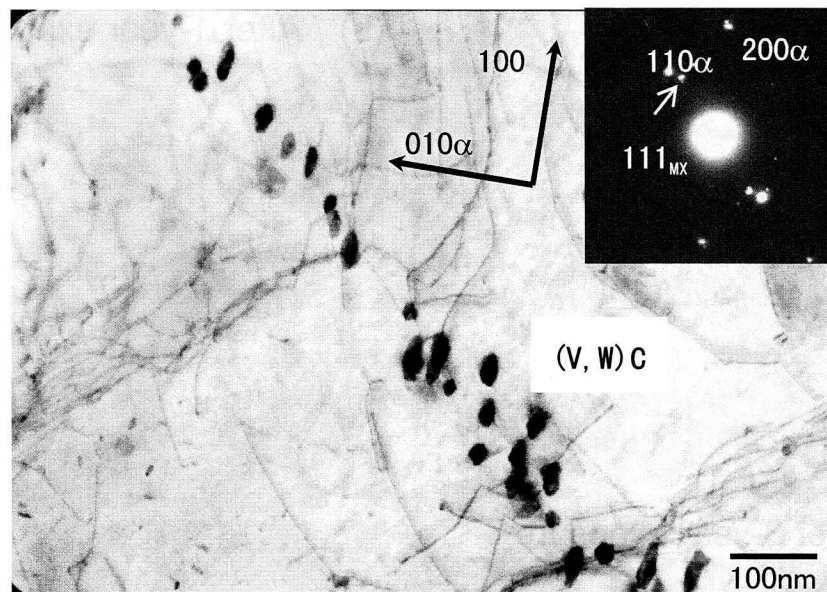


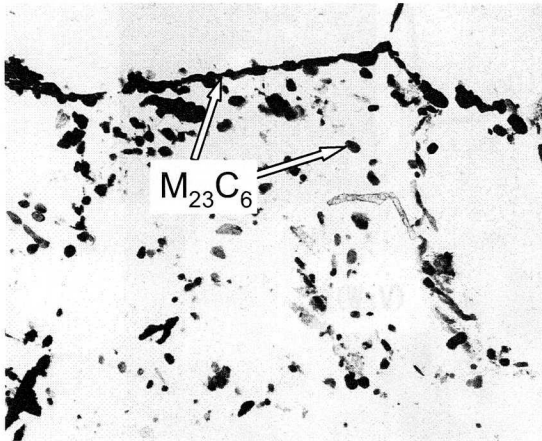
Figure 3-35 TEM image showing MC-carbide in 2.25% test tubes after 3-year exposure.

は比較的粗大な球状であり、未時効材においてもマトリックスとの整合性は失われている。しかしながら、ベイナイトのラス内の転位を核生成サイトとする MC 型炭化物は数 nm のサイズであり、マトリックスとの整合関係を維持していることが確認された。

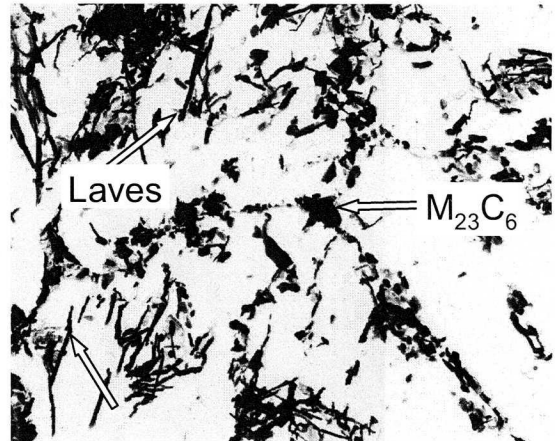
Fig.3-36 は、12%Cr 鋼の抽出レプリカの TEM 像を示す。未使用材においては、旧オーステナイト粒界、 $\delta$ フェライト／マルテンサイト界面、およびラス界面に  $M_{23}C_6$  が観察される。EDX 分析により、炭化物の金属部分の平均組成は  $Fe_{23}-Cr_{60}-Mo_6-W_{10}$  (mass%)を有する  $M_{23}C_6$  であることが明らかとなった。Fig.3-37 に示すように、粒内には微細なMX型炭窒化物 (VN) が高密度に認められる。1年及び3年使用材の観察の結果、長時間加熱後も  $M_{23}C_6$  の析出サイト、析出形態に大差は認められなかった。一方、粒内やマルテンサイトラス内には、新たに針状の Laves 相が現出した。Laves 相の平均組成は、 $Fe_{29}-Cr_{11}-Mo_{20}-W_{36}$  (mass%)である。

Fig.3-38 は 12%Cr 鋼にて認められた MX 型炭窒化物 (VN) の電子線回折像と EDX 分析結果を示す。MX 型炭窒化物 (VN) は NaCl 型構造で V を主成分する。2.25%Cr 鋼の MC 型炭化物は W を相当量含有するが、12%Cr 鋼の MX 型炭窒化物 (VN) 中に W は検出されなかった。MX 型炭窒化物 (VN) とマトリックスとの方位関係を明らかにする目的で、未使用材と 3 年使用材から薄膜試料を作成し、透過電子顕微鏡観察を行った。観察結果を Fig.3-39, 3-40 に示す。MX 型炭窒化物 (VN) はマルテンサイトラス内および  $\delta$  フェライト内に均一に分布

(a) Before exposure



(b) After 1-year exposure



(c) After 3-year exposure

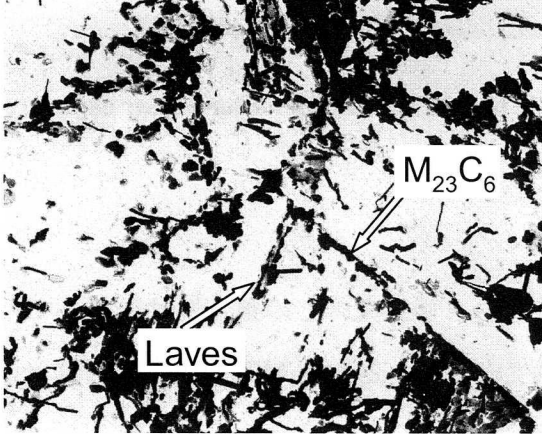
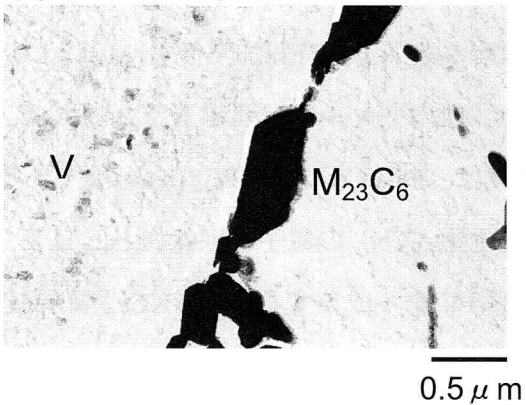


Figure 3-36 TEM images of extracted replica of 12% test tubes before and after exposure.

(a) Before exposure



(b) After 3-year exposure

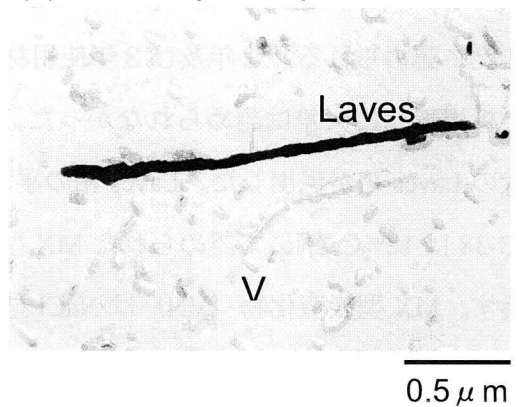
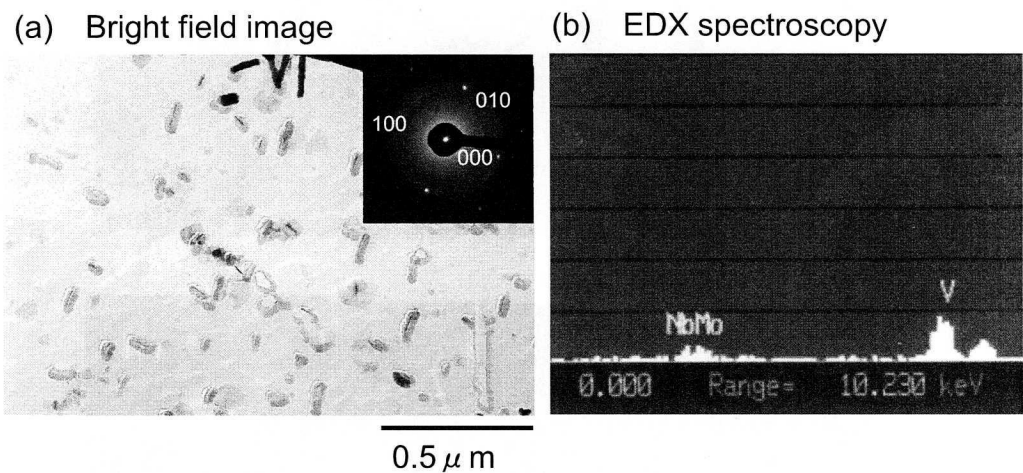


Figure 3-37 TEM images of extracted replica showing the morphology of VN,  $M_{23}C_6$ , and Laves phase.

し、 $\{100\}_{VN} // \{100\}_{matrix}, \langle 010 \rangle_{VN} // \langle 011 \rangle_{matrix}$  なる方位関係を有する disk 状であることが確認された。この MX 型炭窒化物 (VN) の disk 直径は、5 nm から 80 nm の範囲にあり、2.25%Cr 鋼中の MC 型炭化物に比べて粗大である。しかしながら、明視野像で二波近似条件で観察した結果、MX 型炭窒化物 (VN) の周りでは整合歪コントラストが観察され、電子線回折像では habit plane の垂直方向にストリークが観察された。さらに、MX 型炭窒化物 (VN) /マトリックスの界面では転位がピンニングする様子が頻繁に認められる。したがって、MX 型炭窒化物 (VN) の周りの整合歪が転位の運動に対する抵抗力になっていると推察される。1 年または 3 年使用後においても MX 炭窒化物 (VN) のサイズはほぼ同等であり、ほとんど粗大化しないことを確認した。MX 型炭窒化物 (VN) の格子定数を、抽出残渣の X 線回折により求めた結果、Table 3-10 の値が得られ、VN の格子定数と近い値を有することが明らかとなった。EDX 分析により MX 型炭窒化物は V を主成分とすることが確認されているので、VN または一部 C を含む V(C,N)複合析出物であると判断される。



**Figure 3-38** TEM images of VN in the extracted replica of the 12% test tubes after 3-year exposure.

**Table 3-10** Lattice parameter of ferrite matrix and MX-carbonitride in 12Cr.

	Crystal type	Lattice parameter (nm)
Matrix	bcc	0.2878
MX	fcc	0.4130
VN	fcc	0.4126-0.4169 <sup>9-10)</sup>
VC	fcc	0.4160-0.4169 <sup>11-12)</sup>

実缶使用中の合金元素の分配挙動を明らかにする目的で、未使用材、1年および3年使用材について抽出残渣分析を行った。Fig.3-41 に、実缶使用中の W,Mo,及び V の抽出残渣量の変化を示す。いずれの鋼においても V の析出量は、使用中にほとんど変化しない。一方、2.25%Cr 鋼と 12%Cr 鋼の析出挙動で最も異なる点は、W（または Mo）の析出量である。すなわち、2.25%Cr 鋼中では、約3年間使用中のWまたはMoの析出量/固容量の変化は微量であるが、12%Cr 鋼においては、約3年間の使用中に W と Mo の固容量は大幅に減少し、より平衡固溶状態に近づくことが明らかとなった。

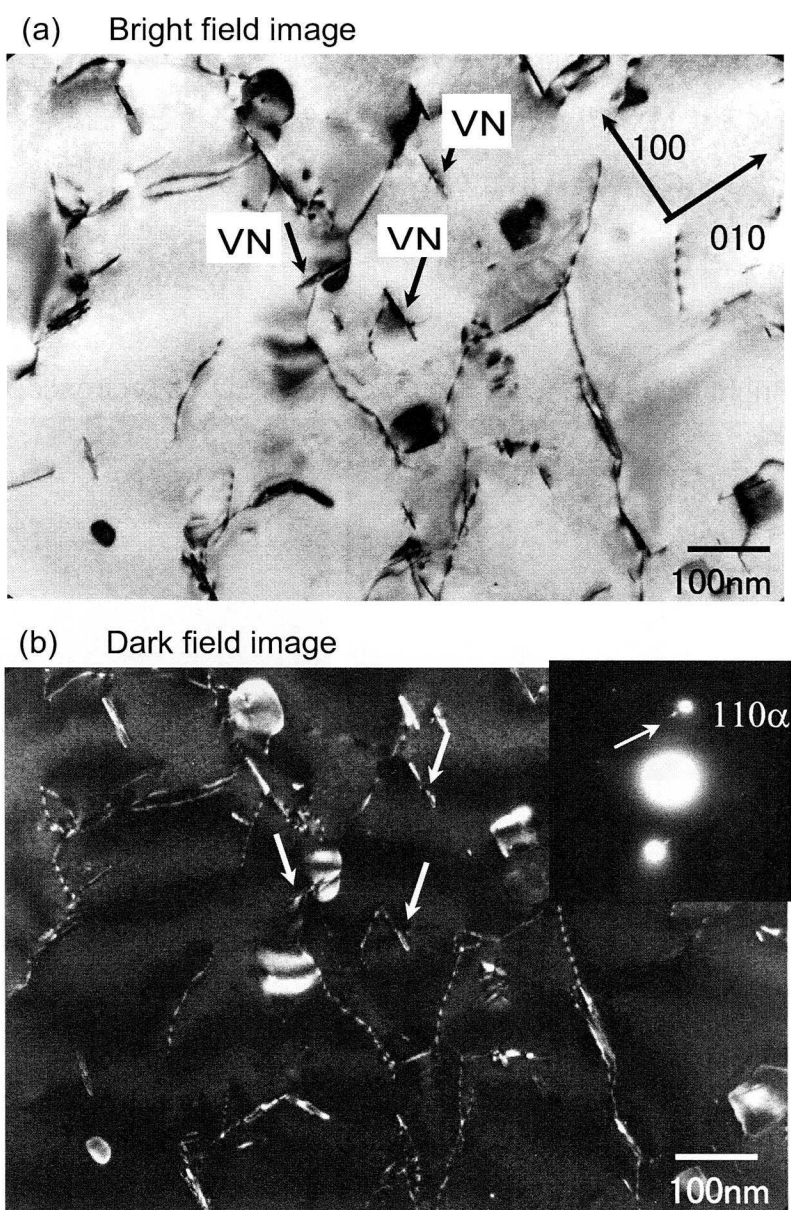
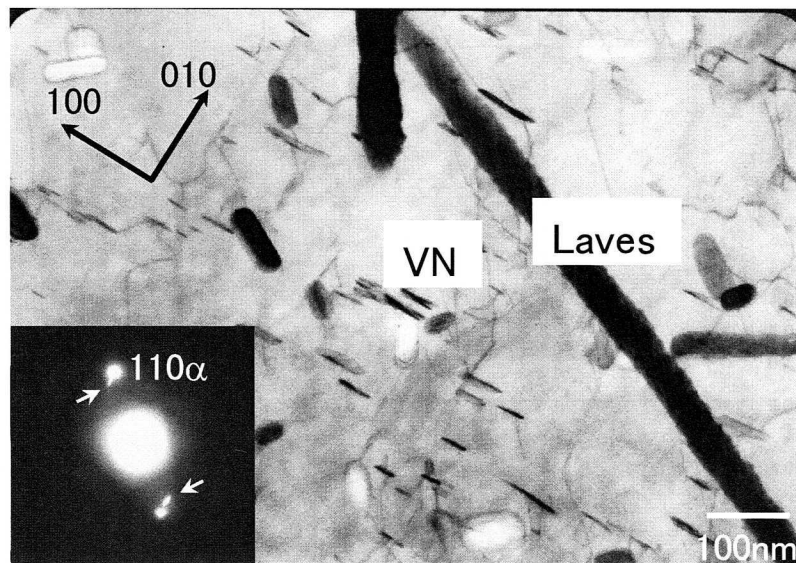


Figure 3-39 Bright and Dark field images showing VN in 12% test tubes before exposure.

(a) Bright field image



(b) Dark field image



**Figure 3-40** Bright and Dark field images showing VN in 12% test tubes after 3-year exposure.

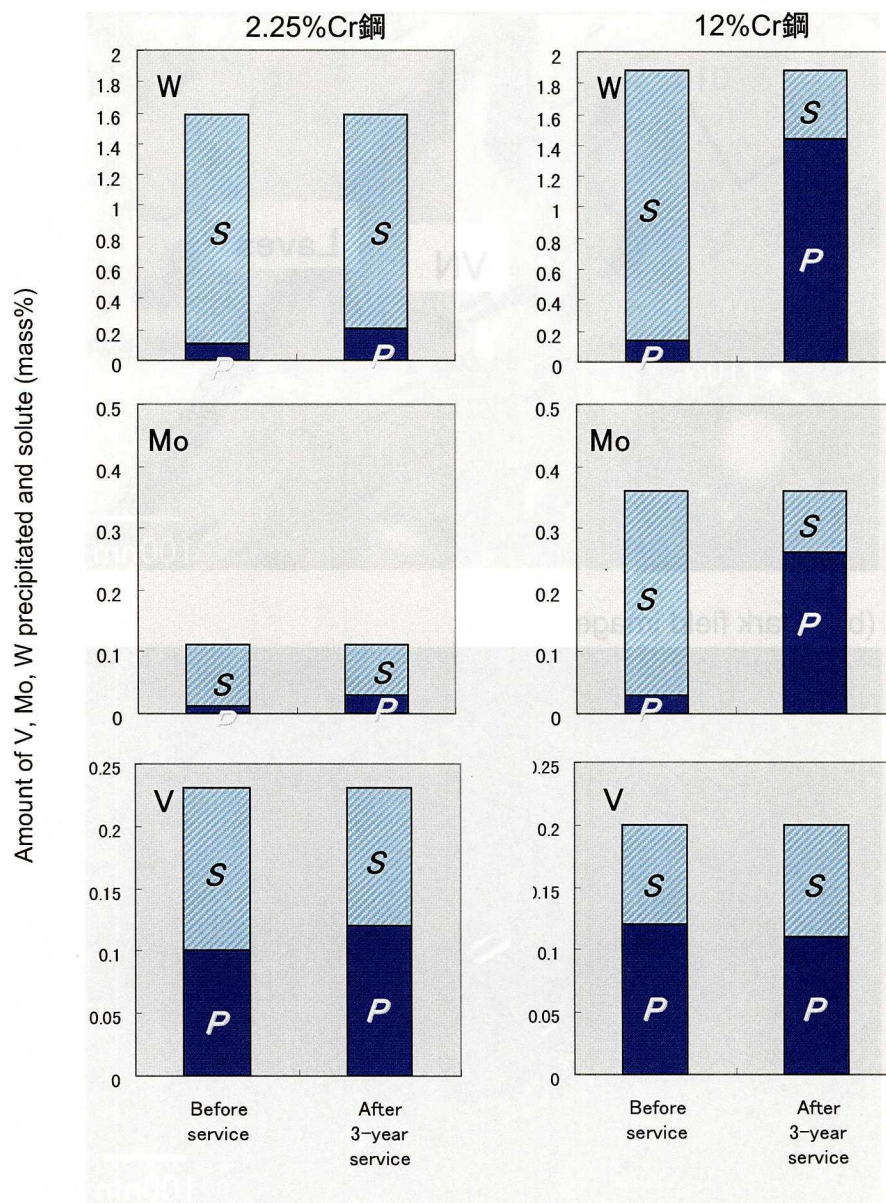


Figure 3-41 The amount of W, Mo, and V in extracted residues in the test tubes before and after 3-year exposure.

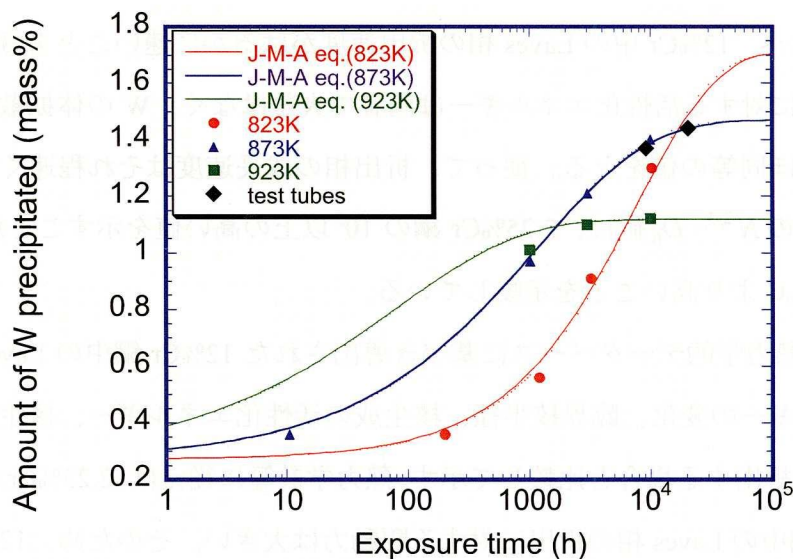
### 3.4.3 考察 ～2.25%Cr 鋼と 12%Cr 鋼中の析出物安定性～

熱力学的な平衡計算に従えば、各鋼の使用温度における平衡析出相は、

2.25%Cr 鋼 :  $M_{23}C_6 > MC > M_6C$

12%Cr 鋼 :  $VN > \text{Laves 相} > M_{23}C_6$

であり、各相の自由エネルギーは上記の不等号にしたがって低下すると推算される。これらの析出物の中で、 $M_6C$  と Laves 相が W や Mo を多く含む析出物であり、通常のボイラ使用環境以下の温度で安定性が増す。したがって、長期使用中の組織変化や W (または Mo) の mobility は  $M_6C$  と Laves 相などの低温安定型析出相の析出形態や熱力学的相安定性に支配されると考えられる。これまでの検討により、2.25%Cr 鋼中の  $M_6C$  は旧  $\gamma$  粒界、再結晶フェライト粒界、ラス界面などに析出し、 $M_6C$  の析出速度と母相ベイナイト組織の回復速度はよい対応関係を示すことが明らかとなった。一方、Laves 相の析出は W や Mo 強化型 9～12%Cr 鋼で多く報告されているが、粒界析出、粒内析出、ラス界面析出など、温度や鋼組成によって多様な析出形態を示すことが知られている。たとえば、9%Cr-3%W 鋼を焼きならし、焼戻し後、873K ～923K の範囲で時効処理を行った場合、Laves 相はマルテンサイトラス界面や旧オーステナイト粒界に沿って析出すると報告されている。一方、9%Cr-2%Mo 鋼においては、Laves 相が



**Figure 3-42** The amount of precipitated W in the aged 12% test tubes with fitting to Johnson-Mehl-Avrami equation, in order to estimate the actual metal temperature.

粒内の転位を核生成サイトとして析出するという報告例もある。本研究の 12%Cr 鋼では、1 年および 3 年実缶使用後、粒内に微細な針状 Laves 相が観察されたことから、材料の平均温度は比較的低温であったと予想される。

実ボイラ中の材料温度はクリープ劣化を予測する上で重要であるが、必ずしもすべての部位について実測されているわけではない。そこで、抜管材の W の析出総量を測定するとともに、W の析出速度論を用いて、実缶試験中の材料の平均温度がどの程度であったか推定を試みる。前述のように 2.25%Cr 鋼中の W の析出 kinetics は Johnson-Mehl-Avrami の式で回帰計算できることが明らかとなっている。12%Cr 鋼中の W の析出 kinetics についても同様に定式化可能か否かを検証するため、12%Cr 鋼の未使用材を、823~923K の範囲で 10000h までの単純時効を行い、抽出残渣の定量分析を行った。次いで、抽出残渣中の W 量を、各温度、時効時間における W の残渣量をプロットし、Johnson-Mehl-Avrami の式で fitting を行った結果、12%Cr 鋼でも W の析出速度は J-M-A の式で良く再現できることが明らかとなった (Fig.3-42)。そこで、1 年および 3 年実缶使用材の抽出残渣中の W 量を重ね合わせると、ほぼ 873K における W の析出プロファイル上にあり、実缶試験中の平均材料温度が、873K 近傍にあったと推定できる。

Fig.3-43 に 2.25%Cr 鋼と 12%Cr 鋼の W の析出率の変化、Table 3-11 に J-M-A の式の回帰計算に用いたパラメータを比較して示す。2.25%Cr 鋼と比較すると 12%Cr 鋼中の W の析出は  $1/10^2$  以上短時間側に遷移し、母相中の W は、早期に平衡固溶量まで低下する。これは、2.25%Cr 中の  $M_6C$  の析出に比べ、12%Cr 中の Laves 相の析出速度がはるかに速いことを意味する。ただし、見かけの拡散に対する活性化エネルギーは両者で大差はなく、W の体拡散に対する活性化エネルギーとほぼ同等の値をとる。従って、析出相の成長速度はそれ程速くない。しかしながら、12%Cr 鋼の  $N^{2/3} \cdot D_0$  値は、2.25%Cr 鋼の  $10^5$  以上の高い値を示すことから、Laves 相の核生成頻度が  $M_6C$  より高いことを示唆している。

Table 3-12 には、熱力学的データベースに基づき導出された 12%Cr 鋼中の Laves 相の析出に対する自由エネルギーの変化、臨界核半径、核生成の活性化エネルギー、核生成速度を、2.25%Cr 中に  $M_6C$  が析出する場合と比較して示す。熱力学計算に従えば、2.25%Cr 鋼中の  $M_6C$  析出に比べ 12%Cr 鋼中の Laves 相の析出に対する駆動力は大きい。そのため、12%Cr 鋼中の Laves 相のエンブリオサイズが  $M_6C$  のそれに比べて微細であり、核生成速度が速いと推算される。これは、実験結果を定性的に支持するものであり、2.25%Cr 鋼と 12%Cr 鋼中の W の mobility の差は、析出相の駆動力に大きく影響されることを示唆している。

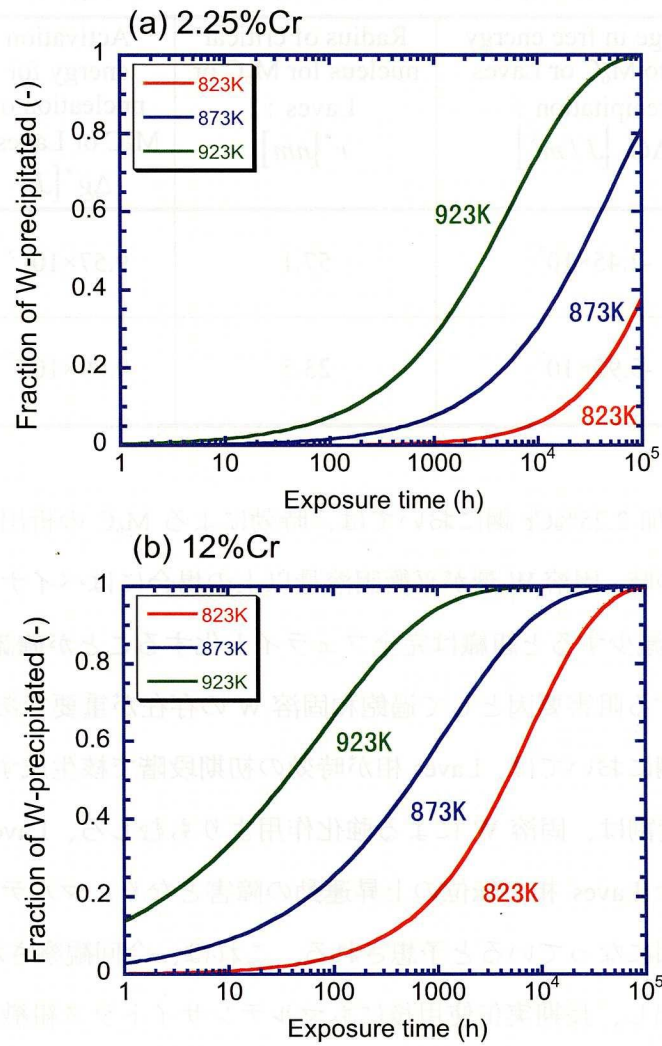


Figure 3-43 Precipitation rate of  $M_6C$  in 2.25%Cr (a) and Laves phase in 12%Cr (b).

Table 3-11 The fitting parameter in J-M-A eq., apparent activation energy for diffusion  $\Delta Q$ , and  $N^{2/3} \cdot D_0$

Steel	Aging temperature(K)	$n$	$\ln k^n$	$\Delta Q$ (kJ/mol)	$N^{2/3} \cdot D_0$
2.25%Cr 鋼	823	0.65	-9.07	219	$7.4 \times 10^9$
	873		-7.01		
	923		-5.66		
12%Cr 鋼	823	0.55	-4.12	252	$2.9 \times 10^{15}$
	873		-2.26		
	923		-0.55		

**Table 3-12 The driving force, radius of critical nucleus for  $M_6C$  or Laves phase, activation energy for  $M_6C$  or Laves phase nucleation, and nucleation rate, calculated using SSOL-database.**

	Change in free energy due to $M_6C$ or Laves precipitation : $\Delta G_v [J/m^3]$	Radius of critical nucleus for $M_6C$ or Laves : $r^* [nm]$	Activation energy for nucleation of $M_6C$ or Laves : $\Delta g^* [J]$	Nucleation rate : $J^* [m^{-3}s^{-1}]$
2.25%Cr 鋼	$-2.45 \times 10^7$	57.1	$9.57 \times 10^{-15}$	$\sim 10^{-329000}$
12%Cr 鋼	$-5.95 \times 10^7$	23.5	$9.69 \times 10^{-17}$	$\sim 10^{-3300}$

既述のように W 添加 2.25%Cr 鋼においては、時効による  $M_6C$  の析出量の増加に伴い固溶 W 量が減少する。この時、固溶 W 量が平衡固溶量以上の場合にはベイナイト組織が保持されるが、平衡固溶量まで減少すると組織は完全フェライト化することが確認された。このため、転位の上昇運動に対する阻害要因として過飽和固溶 W の存在が重要であると考えられた。しかしながら、12%Cr 鋼においては、Laves 相が時効の初期段階で核生成する。したがって、高 Cr 鋼における W の役割は、固溶 W による強化作用よりもむしろ、Laves 相の析出前駆段階のエンブリオや微細な Laves 相が転位の上昇運動の障害となり、マルテンサイトのラス組織の回復を抑制する要因になっていると予想される。これは、今回観察された Laves 相が、粒内に比較的微細に析出し、長期実用使用後にもマルテンサイトラス組織が保持されクリープ強度の大幅な低下が認められないことから支持される。

次に、VN 型窒化物による析出強化作用について考察する。前報で述べたように、2.25%Cr 鋼においては MC 型炭化物の一部に W が固溶した、(V,Nb,W)C が微細析出しクリープ強化に寄与することが明らかとなっている。一方、12%Cr 鋼においては主として VN が微細析出し、一部整合析出する様子が認められた。VN/フェライトマトリックスは、Baker&Nutting の方位関係を有し<sup>19)</sup>、両者の格子定数の差から整合性を評価することができる。Table 3-10 で得られた格子定数から明らかなように、12%Cr 鋼実用試験材で認められる VN の  $\{110\}_{VN}$  間の格子間距離は 0.2920nm であり、マトリックスの  $\{100\}_{matrix}$  間の格子間距離 0.2878 nm と極めて近い。したがって、 $\{001\}_{matrix}$  上のミスフィットは 1.45%と整合性が良く、直径 20 nm まで整合性が保たれるはずである。実際観察された VN のサイズは直径 5 nm から 80 nm であったことから、長時間加熱後もかなりの割合でマトリックスとの整合性を維持していると判断された。

### 3.5 結言

上記の一連の検討により、以下の結論を得た。

(1) W、Mo、V、Nb を含有する 2.25%Cr 鋼においては、過飽和に固溶した W、Mo がベイナイト組織の安定化とクリープ抵抗の増大に寄与する。さらに複合 MC 型炭化物の微細化により、高温で長時間安定したクリープ強度が実現する。

(2) 2.25%Cr 鋼における W、Mo の mobility は、 $M_6C$  炭化物の核生成・成長速度に支配される。 $M_6C$  が粒界にのみに核生成する場合には、その成長が粒界拡散律速となり、過飽和 W、Mo の mobility が増大する。一方、粒内のラス界面等に析出する場合は格子拡散または転位芯拡散律速が優位になり、W、Mo の mobility が低下する。したがって、W、Mo 炭化物を粒内に均一析出させることによりクリープ抵抗が増加する。

(3) W、Mo 炭化物の均一析出のためには、析出に対する駆動力を増大させることが有効である。具体的には、W の増量や Mn の減量により  $M_6C$  析出に対する駆動力は増大する。

(4) 2.25%Cr 鋼では、B 添加により、加速クリープが大幅に遅延する。B 添加の効果は、粒界エネルギーを低下させ、W、Mo 炭化物の粒界析出・粗大化を抑制する。さらに、粒界析出した W、Mo 炭化物近傍では MC 型炭化物などの無析出帯 (PFZ) が発現するが、B 添加により PFZ が防止できる。

(5) マルテンサイト系 12%Cr 鋼では、Laves 相および  $M_{23}C_6$  の析出・成長がクリープ中の組織回復挙動を支配する。

(6) 12%Cr 鋼中の Laves 相と  $M_{23}C_6$  の析出に対する駆動力は高く、核生成速度、核生成密度とも極めて高い。したがって、12%Cr 鋼のクリープ強化因子は、マルテンサイトの回復初期段階でエンブリオが高密度に発現し、転位の回復に対する阻害要因となることである。

以上の結果から、ベイナイトやマルテンサイトを基地組織とするフェライト耐熱鋼において、さらに安定したクリープ強度を実現するためには、

- (1) マトリックスと整合性の良い析出物の選択、
- (2) 析出駆動力の増加、
- (3) 粒界エネルギーの低減、

の観点から、炭化物、窒化物、金属間化合物、などを粒界、粒内の区別なく均一析出させるための材料設計が必要と結論される。

### 第3章の参考文献

1. R.W.K.Honeycombe: 'Steels-Microstructure and Properties' ed. R.W.K.Honeycombe, Edward Arnold, (1980)
2. 増山不二光 : 鉄と鋼, vol.80,(1994)No.8,p.587
3. F.Masuyama,I.Ishihara, T.Yokoyama and M.Fujita: The Thermal and Nuclear Power, 46 (1995), p.498
4. V.K.Sikka, C.T.Ward and K.C.Thomas: ASM 1<sup>st</sup> Conf. Production, Fabrication, Properties and Application of Ferritic Steels for High-Temperature Application, Warren, PA, (1981)
5. M.Fujita: The Thermal and Nuclear Power, 46 (1995), p.498
6. Y.Sawaragi, A.Iseda, F.Masuyama and T.Yokoyama: Proc. of the 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Heat Resistant Materials, ed by K.Natesan, P.Ganesan and G.Lui, Tennessee, (1995), p.287
7. K.Miyata, M.Igarashi and Y.Sawaragi: Proc. of ICOPE-97, Tokyo, (1997), p.71
8. K.Miyata and Y.Sawaragi: ISIJ Int. Vol.41, (2001)3, p.281
9. K.Miyata, M.Igarashi and Y.Sawaragi: ISIJ Int. Vol.39, (1999)9, p.947
10. F.B.Pickering: Physical Metallurgy and the Design of Steels, (1978), p.12
11. K.Monma and H.Suto: J.Jpn.Inst. Met., 30(1966), p.558
12. H.Sato, T.Motoyoshi and H.Oikawa: Proc. of ICSMA-10, ed. by H.Oikawa, K.Maruyama, S.Takeuchi and M.Yamaguchi, Japan, (1994), p.547
13. N.A.Gjostein: Diffusion, ASM, Materials Park, OH, (1973), p.241
14. T.Sato, T.Nishizawa and H.Honda: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., (1954), p.1115
15. P Gustafson, Inst. Met. Res. (Sweden) (1990)
16. W. Huang, Mater. Sci. and Techn. Vol 6(1990) p 687-694,TRITA-MAC 389 (1989)
17. W. Huang, TRITA-MAC 431 (1990)
18. Lars Hoglund: Foundation of Computational Thermodynamics, Royal Institute of Technology, Stockholm, (1997), p.1
19. R.G.Baker and J.Nutting: ISI Special Report, 64, (1959), p.1
20. J.W.Cahn: Acta Metall., 4 (1956), p.449
21. J.W.Christian: The Theory of Transformation in Metals and Alloys, Pergamon Press, (1965), 484
22. 及川 洪 : 日本金属学会会報, 32(1993),p.398
23. Diffusion Data, ed. by Diffusion Information Center, (1967)

24. 榎本正人：「金属の相変態」（内田老鶴圃）(2000)
25. H.J.Goldschmidt: Interstitial Alloys, Butterworths, (1967), p.150
26. 渡辺征一：日本金属学会会報, 19(1980),p.804
27. 長谷部光弘, 西沢泰二：日本金属学会誌, 38(1974),p.46
28. R.A.Granger and T.M.Garvey: Trans. ASM, 37 (1946), p.136

## 第4章

# 油井用Ni基合金の水素脆化に及ぼす規則化の影響

### 4.1 緒言

前章までに炭化物や金属間化合物などの析出相の制御を基軸とした材料設計について述べた。析出は、一般的に異相界面や転位などの歪場を核生成サイトとする不均一核生成によるものであり、析出挙動の制御は核生成サイトの選択、溶質原子の拡散、析出物／母相間の界面移動度の制御の問題になる。それに対し、均一核生成現象の一つとして規則化現象が挙げられる。規則化の特徴は、結晶構造を維持しながら原子配列の置換のみを生ずるため、規則相の核と母相間の界面エネルギーや弾性エネルギーが極めて低いことである。したがって塑性変形を受けると母相内のすべり転位が規則相内に容易に伝播し、規則相中に逆位相境界を形成することにより変形抵抗が発生する。第二相として  $L1_0$  型、 $L1_2$  型、 $DO_3$  型の規則相や金属間化合物相を含む Fe 基や Ni 基合金耐熱鋼は、この規則相の塑性変形挙動の特徴を生かして高温強度の向上を実現したものである。また、規則相を含む材料に比較的大きな外部応力を加えると、規則相の結晶対称性に依存して母相の変形モードが大きく変化する。このような巨視的な塑性変形挙動の変化は規則化現象の特徴であり、析出現象では認められない。

規則化は強化相としての有効利用される一方、実用材料の経年劣化の一つとして問題になる場合がある。本章で対象とした油井用 C 2 7 6 相当合金も低温で規則相を有することから、種々の材料問題が規則化現象と絡めて議論されてきた。本研究では、Ni 基合金でしばしば認められる水素脆化の問題を通じて、規則化が材料特性に与える影響を明らかにし、材質制御方法について議論する。

## 4.2 実用Ni基合金多結晶の水素脆化に及ぼす規則化の影響

高濃度の二酸化炭素や硫化水素を含む苛酷な腐食環境、例えば、地下数千mの油井採掘に使用される油井管や化学工業用の鋼管、その関連部材として各種Ni基合金が使用されている<sup>1-3)</sup>。しかしながら、近年、材料の高強度化、高純度化が進む中で、粒界破壊を伴う応力腐食割れや水素脆化が生ずる場合があり、高Ni基合金の粒界が意外に脆弱であることが問題となっている<sup>4-5)</sup>。

水素脆化による粒界破壊の主要因として、従来から、SやPなどの粒界偏析の影響が議論されてきた<sup>6-12)</sup>。しかしながら、応力付加条件下で水素脆化感受性が高められることから、塑性変形による応力集中機構の重要性も指摘されている。特に、Ni基合金のように積層欠陥エネルギーが低い材料の場合、特定のすべり面で転位の活動が集中する、いわゆる転位のプラナー化現象が起こりやすい。したがって、Ni基合金では粒界や亀裂先端で応力集中が生じやすく、粒界破壊を容易にすると考えられている<sup>13-14)</sup>。

本研究で対象とするC276合金は耐食性、強度に優れ、耐食合金として最高グレードの材料であり、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Sを含む高温（150～300℃）の極めて厳しいサワー環境下で使用される。一方、Ni-Cr系状態図には化学量論組成近傍でNi<sub>2</sub>Cr型規則相が存在し、従ってC276合金においては長時間時効によりこの規則相の発現の可能性がある<sup>15)</sup>。実用的にも、長時間使用後に硬化や特異な水素脆化割れが認められることがあり、規則化との関連性が指摘されている<sup>16)</sup>。そこで、本研究では、水素脆化破壊挙動に及ぼす長時間時効の影響を調査した。

### 4.2.1 実験方法

#### 4.2.1.1 供試材

Table 4-1 に供試材の化学成分を示す。材料は50Kg・VIMによりインゴットを作製後、熱間鍛造、熱間圧延により厚さ8mmの板材とした。板材は、1423Kで1時間の溶体化処理後水冷し、供試材とした。また一部の材料は、その後、773Kで1000時間までの時効処理を行い、規則化挙動を観察した。溶体化処理後の組織はオーステナイト相単相組織で、平均粒径は約100μmである。

Table 4-1 Chemical composition of a specimen (mass%).

Ni	Cr	Mo	W	Co	Fe	Mn	C
Balance	15.7	15.7	3.4	1.0	7.1	0.8	0.002
P and S <0.001							

#### 4.2.1.2 水素チャージ引張試験

水素脆化感受性は、陰極電解による水素チャージをしながら引張試験を行い、伸びと最大引張強さ (UTS) の減少量から評価した。引張試験片のサイズは、直径 : 2.54 mm、ゲージ長 : 25.4 mm、試験片の採取方向は圧延方向に平行である。陰極電解液は、1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液に  $1.4 \text{ kg/m}^3$  のチオ尿素を加えたものを用い、定電位 : 900 mV / S.C.E、電流密度 :  $10 \sim 300 \text{ A/m}^2$  の範囲で水素チャージを行った。電流密度、および水素の侵入を安定化させるため、各々 3 時間の予備チャージを行った後、インストロン型の引張試験機を用いて、 $3 \times 10^{-4} / \text{s}$  の歪速度で引張変形を加えた。破断後の破面は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、水素脆化破壊形態を観察した。また、大気中でも同じ歪速度で引張試験を行い、引張性質および破面形態に及ぼす水素の影響を評価した。

#### 4.2.1.3 変形組織の観察

変形の素課程を明らかにする目的で、大気中で 5% の引張変形を加えた試験片より薄片を作製した。これを、288K に保持した 10% 過塩素酸 + 酢酸の混合液を用い、twin-jet 法で電解研磨し薄膜にした。組織観察は、透過電子顕微鏡 (JEM200CX) で加速電圧 200kV で行った。

#### 4.2.1.4 割れ界面のキャラクタリゼーション

水素脆化による割れ界面のキャラクタリゼーションは、SEM の Electron-Channeling-Pattern (ECP) により結晶粒の方位と隣接する結晶粒間の *misorientation* を測定し、対応格子理論に基づき、粒界のキャラクタリゼーションを行った。明瞭な ECP を得るため、板状引張試験片 (板厚 : 1 mm、ゲージ長 : 25.4 mm) の表面をアルミナで鏡面研磨した後、288K の 10% 過塩素酸 + 酢酸混合溶液中で電解研磨を行い、試験片表面の加工層を除去した。

各結晶粒の方位は ECP (JEOL840-SEM) から解析した。ECP の撮影条件は、加速電圧は 25kV、working distance は 15 mm、beam locking angle は  $\pm 2^\circ$  の範囲である。隣接した結晶粒間の方位関係は、回転軸と回転角を導出し、CSL 理論に基づき粒界の  $\Sigma$  値を求めた。

各板状引張試験片の平行部について、約 150 の粒界のキャラクタリゼーションを行った後、前述と同様の水素チャージ引張を行い、割れと粒界  $\Sigma$  値の対応関係を整理した。

## 4.2.2 実験結果

### 4.2.2.1 時効の影響

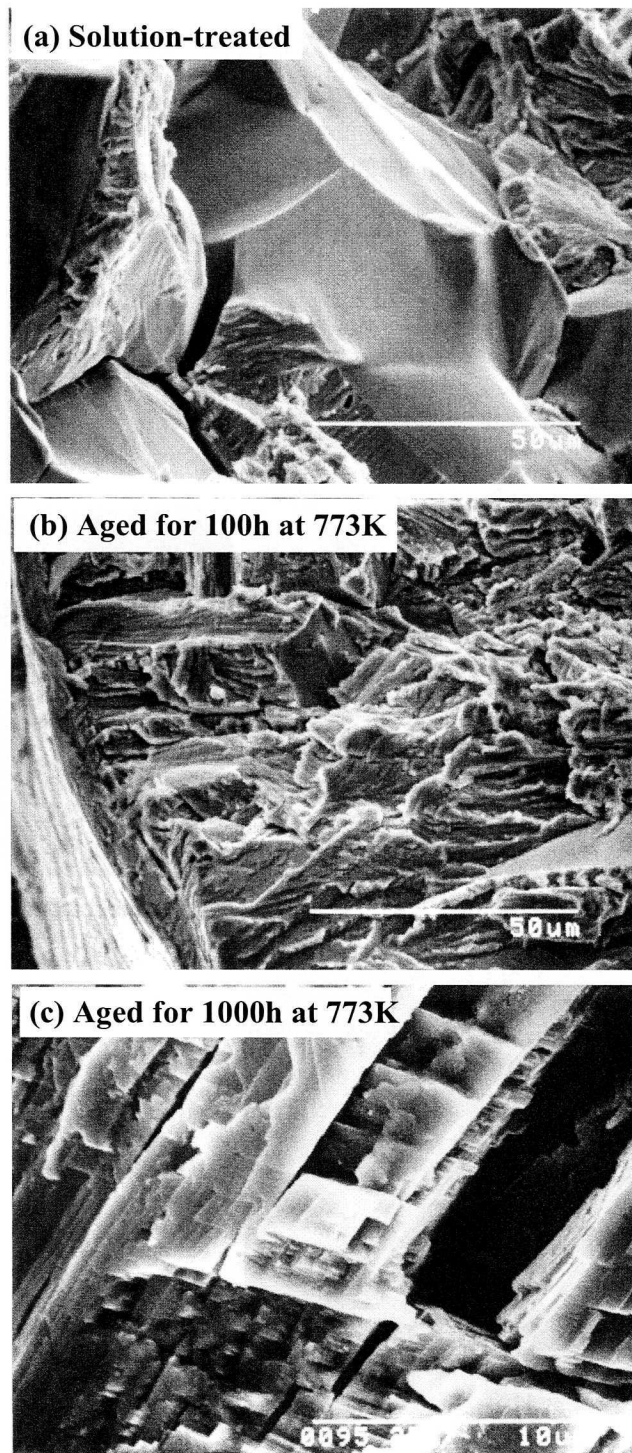
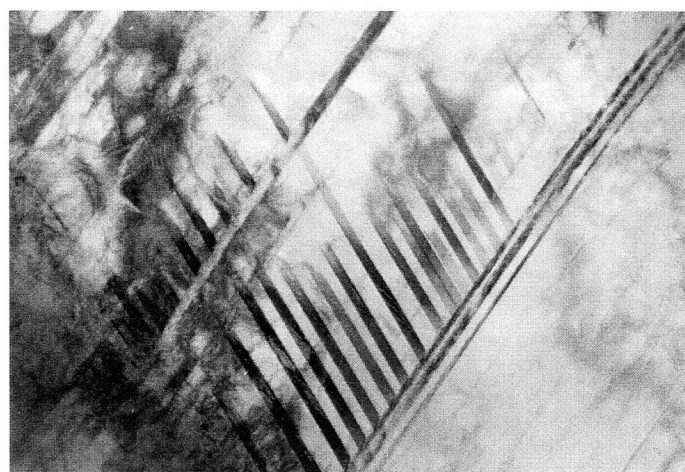
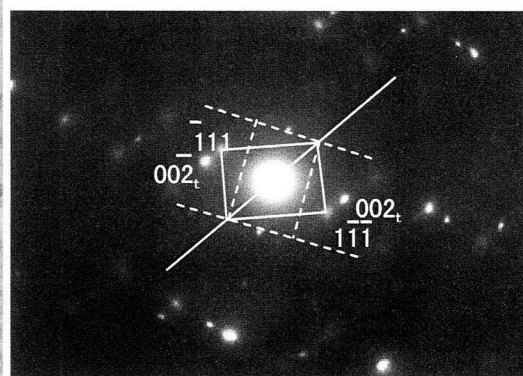


Figure 4-1 SEM images of the fracture surfaces of the specimens after tensile tests with cathodic charging.

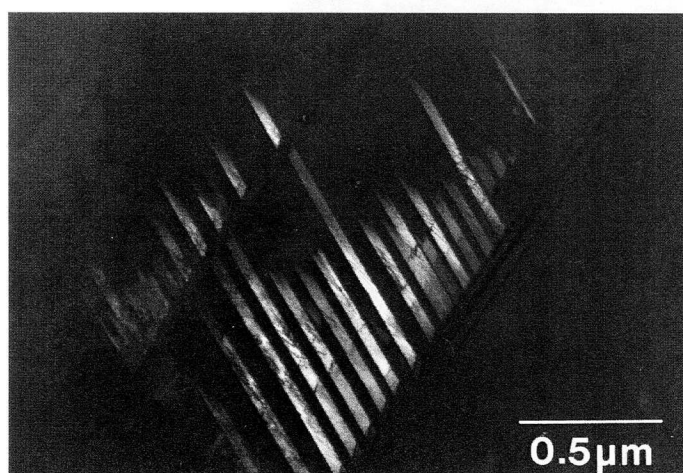
大気中での引張破断後の破面は、溶体化材、時効材とも延性的な破壊形態を示す。一方、Fig.4-1 に示す水素チャージ引張破断後の破断面の SEM 写真から明らかなように、水素脆化による破壊形態は溶体化材と時効材で大きく異なる。すなわち時効前の溶体化材は典型的な粒界破壊を示す (Fig.4-1 (a)) のに対し、773K,100h 時効材は粒内破壊、773K,1000h 時効後は粒内の特定の結晶方位に平行に剥離したような階段状の破面が多数認められる。Fig.4-2 に、773K,1000h 時効材について、水素チャージをしながら 5%の引張変形を加えることにより生じた変形組織の TEM 像を示す。100h 時効材では確認されなかったが、1000h 時効材では変形双晶が多数認められた。したがって、1000h 時効材で認められた階段状の水素脆化破面は、変形双晶の界面に対応すると推測される。



(a) bright-field image

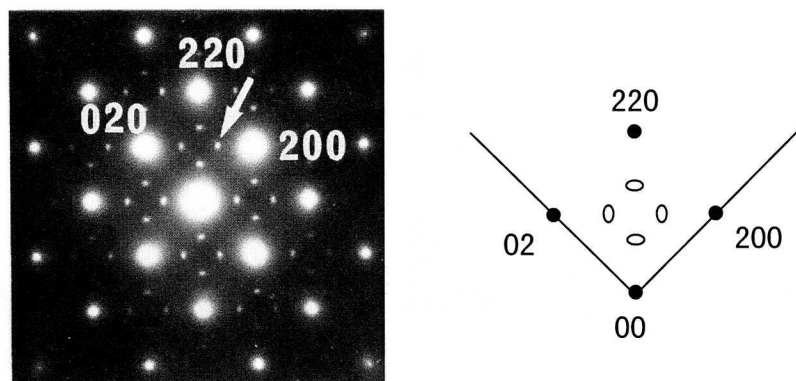


(c) electron diffraction pattern



(b) dark-field image

**Figure 4-2** TEM images of the specimen aged for 1000h at 773K and deformed by 5% with hydrogen charging: bright-field image (a), dark-field image (b), and electron diffraction pattern (c).



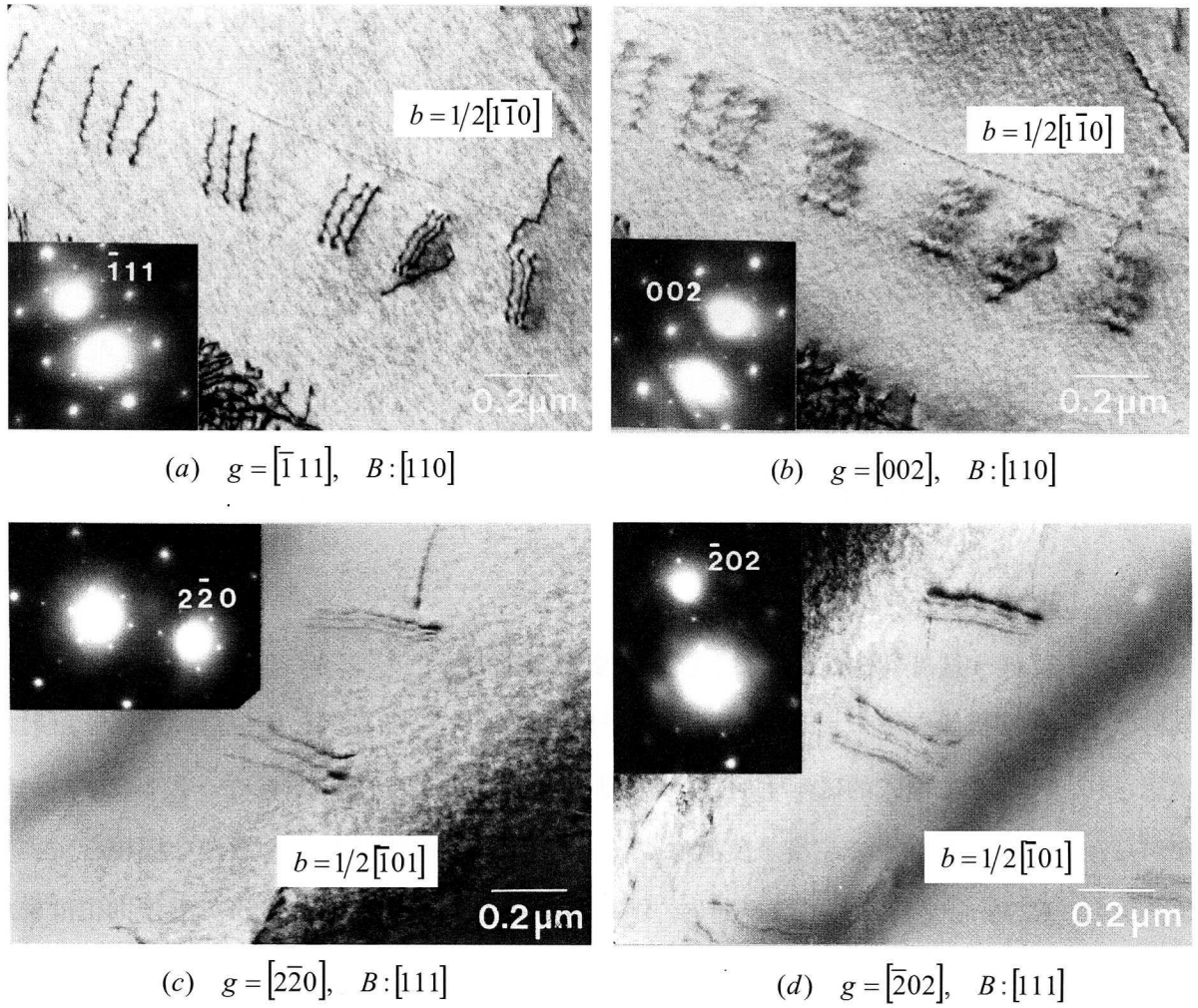
**Figure 4-3** Electron diffraction pattern of 1000h aged specimen with the electron beam direction parallel to  $\langle 001 \rangle$ .

次に時効に伴う結晶構造の変化および塑性変形挙動の変化を検証する。Fig.4-3 に 1000h 時効材の電子線回折像を示す。fcc 相の基本格子反射に対し  $\pm 1/3 [110]_m$  の位置に超格子反射が確認され、Fig.4-3 に模式的に示す  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相 ( $\text{Pt}_2\text{Mo}$ ) の回折逆格子と一致した。しかしながら、電子線回折像上で超格子反射は  $\langle 110 \rangle$  方向に 1 次元的に伸びた散漫な様相を呈することから、C276 合金においては規則化の進行が遅く、773K, 1000h 時効後でも規則化は未だ完全ではないと判断される。

Fig.4-4 に、1000h 時効材について 5% の引張変形を負荷した後の転位組織を示す。(a),(b) は同一視野で、異なった反射条件で観察したものである。(a) に示すように、 $g = [\bar{1}11]_m$  の回折条件下では 3 本の転位からなる規則格子転位のコントラストが認められる。一方、 $g = [002]_m$  の条件下では転位のコントラストが消滅する。転位コントラストの消滅条件、 $g \cdot b = 0$  または  $\pm 1/3$  によりバーガースベクトルを解析した結果、規則格子転位  $\vec{B}_1$  は以下のように、 $\vec{b}_1 = \frac{1}{2} [\bar{1}\bar{1}0]_m$  に対応する部分転位に分解していることが明らかとなった。写真 4-1(b) は転位コントラストが消滅する反射条件であり、逆位相境界 (APB) を示すフリンジを伴っている。

$$\vec{B}_1 \rightarrow \vec{b}_1 + APB + \vec{b}_1 + APB + \vec{b}_1 \quad (4-1)$$

$$= \frac{1}{2} [\bar{1}\bar{1}0]_m + APB + \frac{1}{2} [\bar{1}\bar{1}0]_m + APB + \frac{1}{2} [\bar{1}\bar{1}0]_m \quad (4-2)$$



**Figure 4-4** Bright-field images showing dislocation configurations of the 1000h aged specimen deformed by 5% in air.

また、Fig.4-4(c),(d)は別の視野について、 $g = [2\bar{2}0]_m$  および  $g = [\bar{2}02]_m$  の条件下で観察したものである。(d)に示すように、ある反射条件では3本の部分転位がさらに分解し、計6本の転位コントラストが認められた。バーガースベクトル解析の結果、これらの規則格子転位  $\vec{B}_2$  の部分転位  $\vec{b}_2$  は complex stacking fault (CSF)を挟んで以下のように更に小さいベクトルに分解していることが明らかとなった。

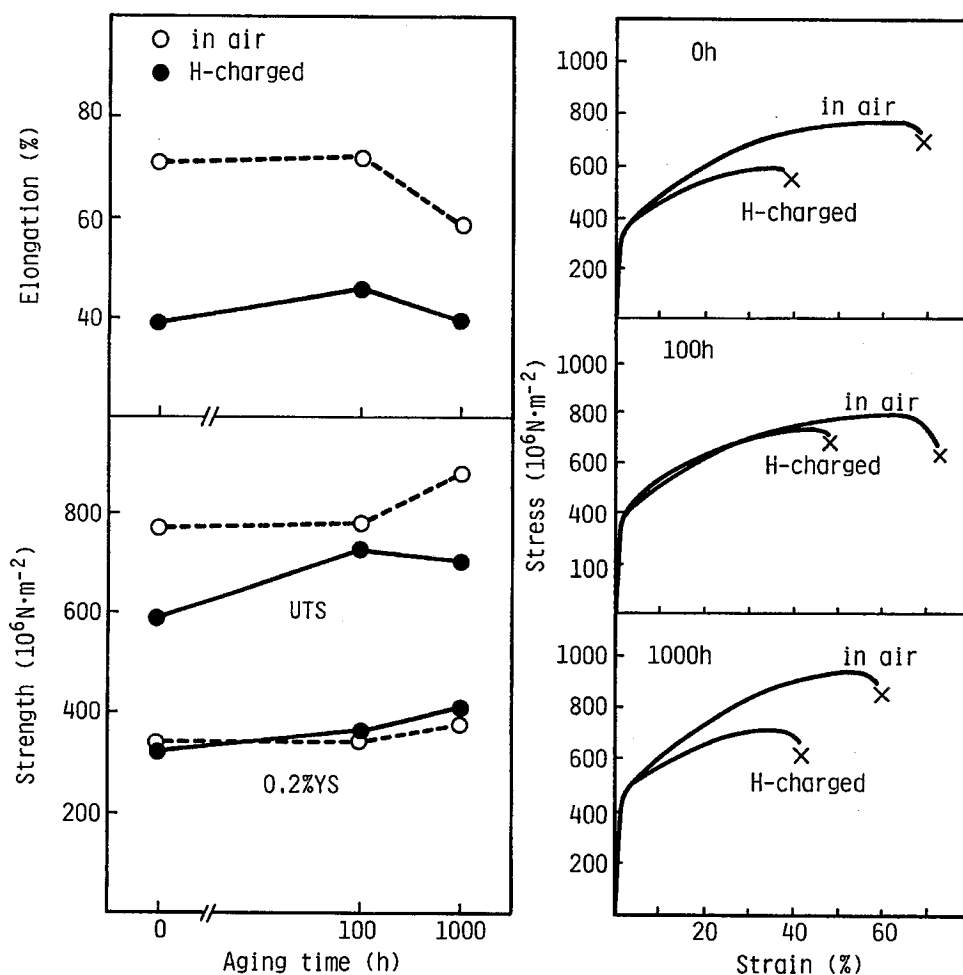
$$\vec{B}_2 \rightarrow \vec{b}_2 + APB + \vec{b}_2 + APB + \vec{b}_2 \quad (4-3)$$

$$\bar{b}_2 = \frac{1}{2}[\bar{1}01]_m \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{2}11] + CSF + \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2] \quad (4-4)$$

$$\text{又は} \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{2}\bar{1}1] + CSF + \frac{1}{6}[\bar{1}12] \quad (4-5)$$

Fig.4-5 に溶体化材と時効材の引張性質を示す。水素チャージをしない場合、時効時間の増加に伴い耐力(0.2% Proof stress)と最大引張強さ(UTS)は増加し、伸びは減少する傾向を示す。

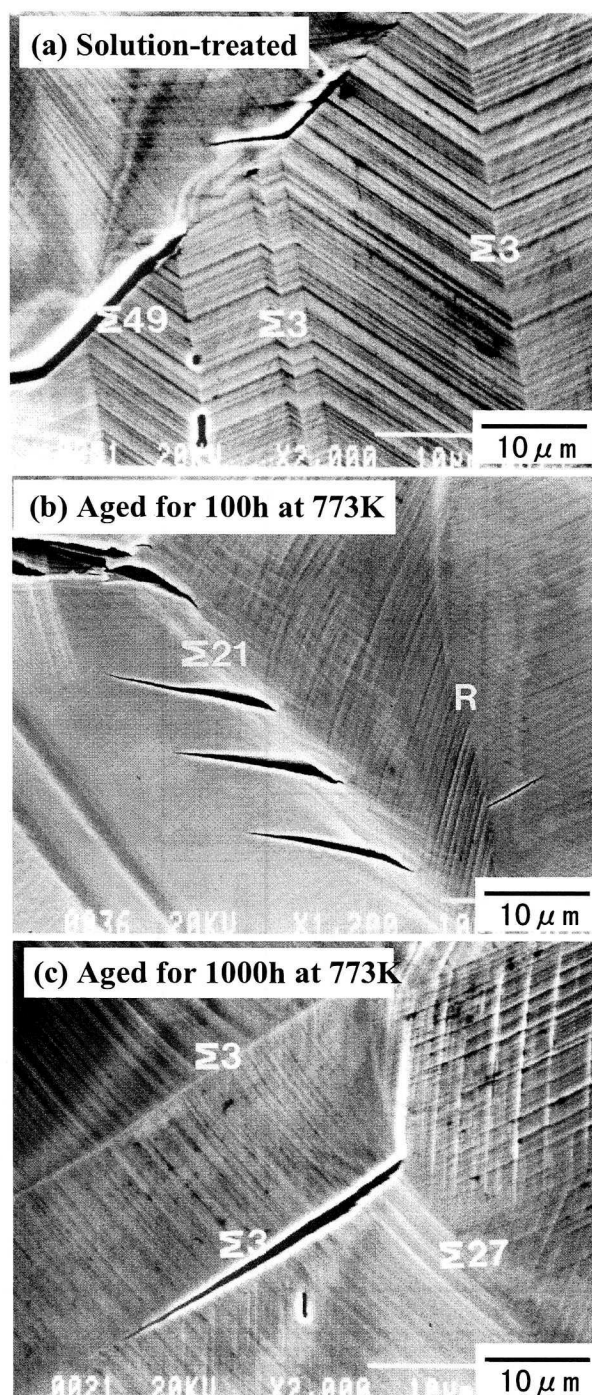
水素チャージをしながら引張試験を行ったものは、大気中の場合に比べ、溶体化材、時効材とも UTS および伸びが大きく減少した。また、水素チャージによる UTS と伸びの減少は 100h 時効後に一旦回復を示すが、1000h 時効により再び顕著になる傾向が認められた。



**Figure 4-5** Tensile properties of solution-treated and aged specimens in air and cathodic charging (1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-thiourea-900mV vs saturated calomel  $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-4} / s$  ).

#### 4.2.2.2 割れ界面のキャラクタリゼーション

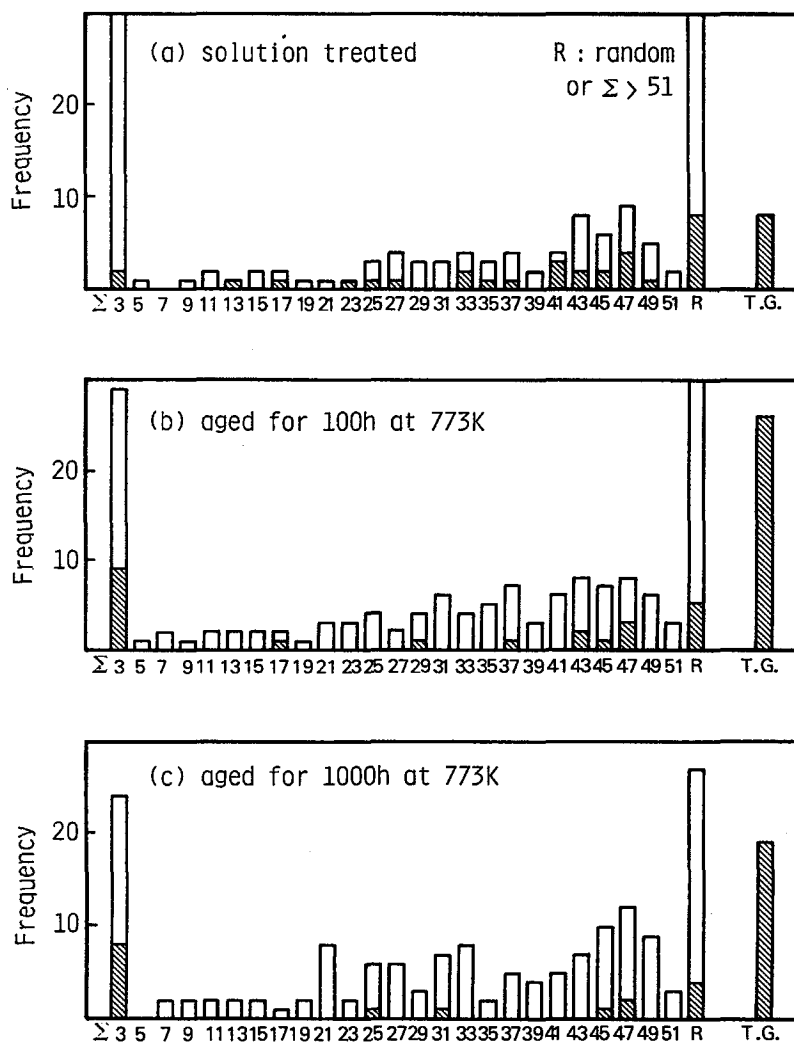
Fig.4-6 に溶体化材と時効材に発生した典型的な水素割れと、水素割れが発生した界面のキャラクタリゼーションの結果を示す。Fig.4-7には、 $\Sigma 3$ から $\Sigma 5$  1の大傾角粒界の存在頻度、及び各粒界での水素割れの発生頻度（斜線で表示）を示す。これらは各試料について各々約



**Figure 4-6** SEM images showing hydrogen crack formation in the 10% deformed specimens with cathodic charging: solution-treated (a), aged for 100h at 773K (b), and aged for 1000h at 773K (c).

150 の粒界について解析した結果である。図中でRは、ランダム粒界または、 $\Sigma$ 値が51を超える粒界を意味する。また、粒内破壊の頻度は、全結晶粒：100個中、粒内破壊（T.G.）の認められた結晶粒の数をカウントした。

溶体化材の場合、粒界の $\Sigma$ 値と水素割れの発生頻度に顕著な傾向は認められなかった。しかしながら、粒界とすべり線の方に着目した結果、粒界面とすべり面の方向には少なからず因果関係が示唆される。例えば Fig.4-6 (a) では、写真上ですべり線と約  $80^\circ$  の角度を成す  $\Sigma 49$  の粒界では水素割れが生じているのに対し、その焼鈍双晶側が接する粒界はすべり線と約  $20^\circ$  の角度を成し、その粒界面では水素割れが認められない。



**Figure 4-7** Frequency of fractured coincidence boundaries as a function of  $\Sigma$  value, solution-treated (a), aged for 100h at 773K (b), and aged for 1000h at 773K (c).

一方、時効材においては、粒界破壊より粒内破壊の水素割れ頻度が高くなった。さらに、fcc 相の双晶界面に相当する  $\Sigma 3$  の界面で水素割れが多く認められるようになった。SEM による詳細な観察により、100h 時効材では Fig.4-6(b)のような、粒内のすべり線に沿った割れが、また、1000h 時効材では Fig.4-7(c)のように双晶界面に沿った割れが明瞭に認められた。

### 4.2.3 考察

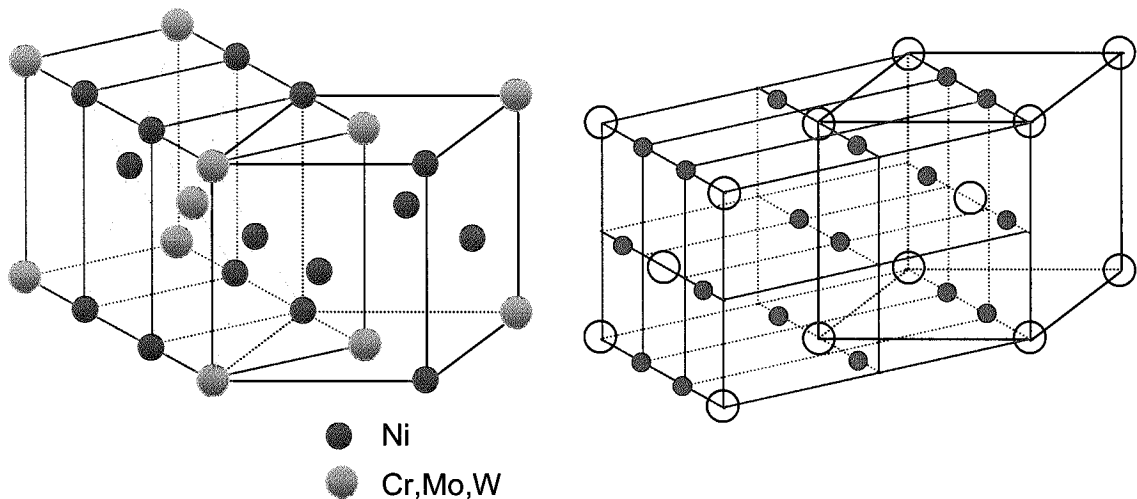
C276 合金においては時効前の溶体化材では水素脆化により著しい粒界破壊を示したのに対し、773K での時効に伴い水素脆化感受性および破壊モードが変化し、粒内や双晶界面に沿って水素脆化破壊が発生することが明らかとなった。時効により  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相が形成され、時効時間の増加に伴い規則度の増大が確認されたこと、塑性変形が水素脆化による破壊形態を支配する重要な因子になりうることから、等から、規則化に伴う塑性変形挙動の変化により水素脆化破壊モードが変化したものと判断された。

平衡状態図から判断すると、C276 合金においては  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型および  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  型への規則化の可能性が考えられるが、電子線回折像から前者であることが確認された。ただし、Ni-Cr 二元合金に対し、Cr の一部を Mo, W で置換した化学組成であることから、Cr サイトの一部が Mo および W で置換された  $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$  であると判断される。 $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相は、Fig.4-8(a)に示すように不規則 fcc 構造をベースに、Ni と Cr が規則的に配列した斜方晶(o)であり、母相の不規則 fcc 相 (c) と次のような方位関係を有する。

$$\begin{aligned} [100]_o &= [\bar{1} \bar{1} 0]_c \\ [010]_o &= [001]_c \\ [001]_o &= [\bar{1} \bar{1} 0]_c \end{aligned} \quad (4-6)$$

Ni-Cr 二元合金の化学量論的組成域では、773K, 100h の時効処理によりほぼ完全な規則状態が得られると報告されている<sup>15)</sup>。しかしながら、本合金においては、773K, 1000h 時効後も、散漫な超格子回折像を示すことから、Ni-Cr 二元合金に比べて規則化速度が 10 倍以上遅いと判断される。

水素チャージ引張による UTS および伸びの減少量から水素脆化感受性を評価した結果、溶体化材では顕著な粒界破壊を示し、水素脆化感受性が最も高いことが明らかとなった。水素



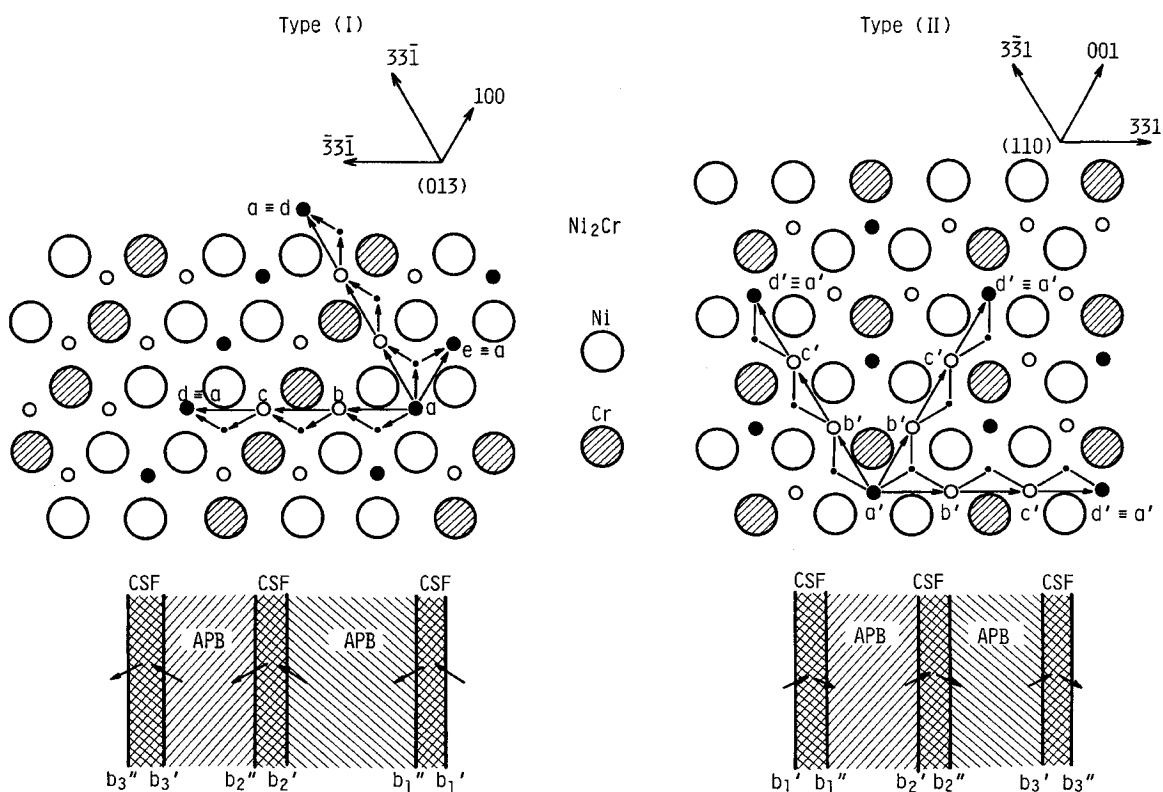
(a) Crystal structure of  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  ordered phase

(b) Reciprocal lattice for  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  ordered phase

**Figure 4-8** Schematic illustration showing  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  ordered structure (a), and reciprocal lattice for it (b).

脆化による粒界破壊要因の一つとして、従来から、粒界偏析の効果が議論されているが<sup>6-12)</sup>、本合金の場合、粒界偏析元素であるPおよびS量は極力低減している。さらに、溶体化処理温度である1423Kにおいては偏析元素拡散が速く、固溶度が大きいため、粒界偏析量は少ないと推算される。したがって、粒界偏析のみで水素脆化現象の発生要因を説明することはできない。むしろ、水素脆化割れはすべりと特定の方位関係にある粒界で割れが生じやすいこと、時効による規則化の進行に伴い塑性変形挙動は大きく変化し、破壊モードの変化と良い対応関係を示すこと、等から判断すると、本合金の水素脆化は塑性変形の影響を強く受けているものと考えられる。Ni基合金は積層欠陥エネルギーが低く、転位がプラナー化しやすい性質を有する<sup>16)</sup>。したがって、溶体化材の粒界破壊発生機構としては、すべりに対しSchmid factorの高い粒界で応力集中を起こし、水素の局在化と重畳して粒界での割れ臨界応力を容易に超えたものと理解される。

長時間時効を受けると水素脆化による破壊モードは粒界破壊から粒内破壊に移行し、長時間時効材では $\Sigma 3$ の界面(fcc相の双晶界面)に沿って水素脆化割れが生ずることが明らかとなった。このように低エネルギー界面である双晶界面で水素脆化割れ感受性が増す要因として、偏析元素の影響は考えにくく、時効の影響で塑性変形挙動が変化し双晶界面での応力集中が増大することを示唆している。



**Figure 4-9** The close-packed glide planes in  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  belong to two different types: type (I) glide plane where threefold and single glide path occur, type (II) glide plane where all glide paths are threefold.

長時間時効により  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相が形成されると、Fig.4-5 に示したように 3 本組の規則格子転位(superdislocation triplet)の発生が認められるようになる。Fig.4-9 は S.Amelinckx により提唱された  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相の原子配列と変形モデルを示す。fcc 相のすべり面  $\{111\}$  を引き継いだ最密原子面は、Fig.4-9 に示す 2 種類の異なったすべり面に分けられる。これは  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相の斜方晶表示で、 $(013)_o$  と  $(110)_o$  と指数付けされ、各々 4 種類の variant を持つ<sup>17)</sup>。すなわち、

$$(111)_c \rightarrow (013)_o, (\bar{1}\bar{1}1)_c \rightarrow (013)_o, (\bar{1}11)_c \rightarrow (\bar{1}\bar{1}1)_o, (1\bar{1}1)_c \rightarrow (110)_o \quad (4-7)$$

o : 斜方晶表示、c : 立方晶表示

である。

また、 $(013)_o$  面上ではすべり方向は、 $[100]_o = [1\bar{1}0]_c$ ,  $[33\bar{1}]_o = [101]_c$ ,  $[\bar{3}3\bar{1}]_o = [011]_c$  に分

類される。この内、 $[100]_o$  方向への原子の移動は、fcc 相の完全転位に相当する  $b = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle_c$  なる転位の通過で、規則構造を乱すことなくすべりが進行する。一方、 $[33\bar{1}]_o, [\bar{3}3\bar{1}]_o$  方向に対しては、fcc 相の完全転位の 3 倍、すなわち  $b = 3 \times \frac{1}{2}\langle 110 \rangle_c$  に相当する転位が通過しなければ規則構造を乱すことになり、 $a \rightarrow b$  および  $b \rightarrow c$  へのすべりに際し逆位相境界が形成される。一方、 $(110)_o$  面上では、 $[001]_o = [\bar{1}\bar{1}0]_c, [331]_o = [\bar{1}01]_c, [\bar{3}31]_o = [0\bar{1}\bar{1}]_c$  のいずれの方向に対しても  $b = 3 \times \frac{1}{2}\langle 110 \rangle_c$  なる規則格子転位が必要である。また、今回の観察では規則格子転位がさらに  $b = \left( \frac{1}{6}\langle 121 \rangle_c + \frac{1}{6}\langle 21\bar{1} \rangle_c \right)$  なる部分転位に分解する様子が明瞭に認められた。これは本合金の complex stacking fault energy が低いことを示唆している。

次に、双晶界面破壊機構を双晶界面での転位反応の観点から考察する。すべり転位と双晶界面との相互作用については、バーガースベクトルの分解反応により幾何学的に導出される。例えば、disorder fcc 相において、

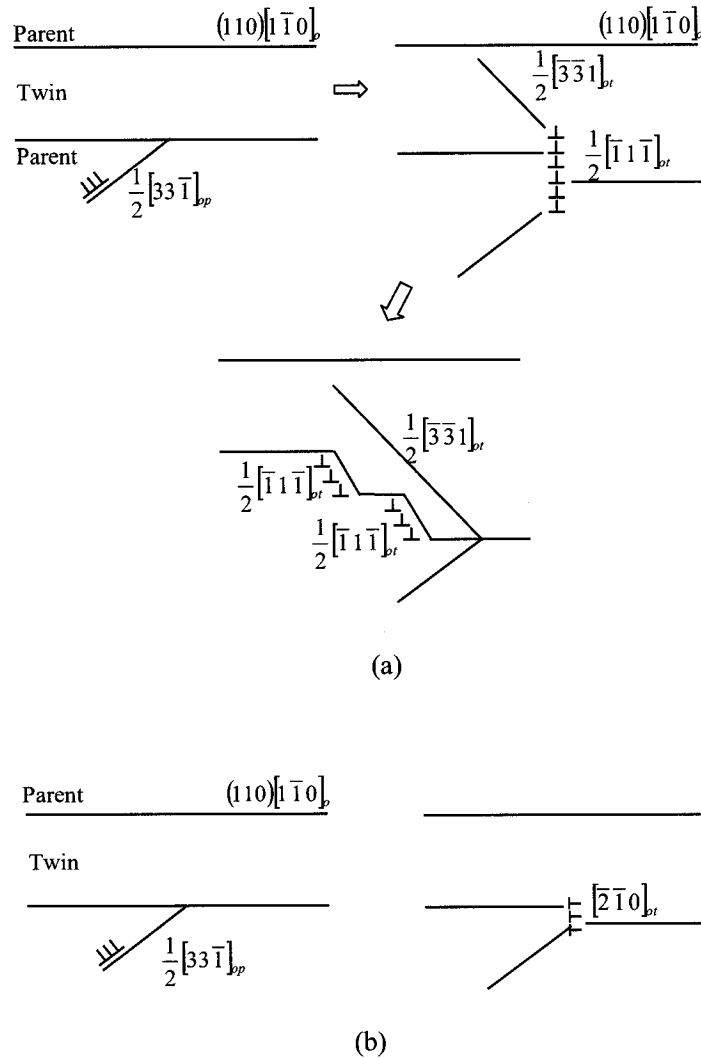
$$S = (\bar{1}\bar{1}0)_c, K_1 = (111)_c, K_2 = (11\bar{1})_c, \eta_1 = [11\bar{2}]_c, \eta_2 = [112]_c \quad (4-8)$$

なる双晶要素を持つ界面とすべり転位 ( $b = \frac{1}{2}[110]_p$ ) が反応すると、以下の 2 種類の分解反応が導出される。

$$\frac{1}{2}[110]_p \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}\bar{4}]_f \rightarrow \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}0]_f + 2 \times \frac{1}{6}[11\bar{2}]_f \quad (4-9)$$

$$\frac{1}{2}[110]_p \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}\bar{4}]_f \rightarrow \frac{1}{3}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_f + \frac{1}{6}[11\bar{2}]_f \quad (4-10)$$

(4-9) 式は、Fig.4-10 (a) に示すように母相内のすべり転位 ( $b = \frac{1}{2}[110]_p$ ) が双晶界面と反応し、双晶界面上で  $b = \frac{1}{6}[11\bar{2}]$  なる双晶転位を残し、双晶内にすべり転位  $b = \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}0]_f$  が伝播する反応である。一方、(4-10) 式の場合は、Fig.4-10 (b) に示すように双晶界面で Frank partial と双晶転位に分解する反応である。



**Figure 4-10** Sequence showing the interaction of a  $\frac{1}{2}[110]$  dislocation with twin boundaries. An incident matrix dislocation dissociates into (a) a perfect dislocation in the twin and residual twinning dislocations, or (b) a Frank partial (sessile dislocation) and residual twinning dislocations.

本合金の溶体化材において双晶界面近傍の転位挙動を観察した結果、Fig.4-11 のようにすべり転位が双晶内に伝播する(4-9)式の反応が多く認められた。それに対し、時効材では、同じ歪量でも Fig.4-12 のように双晶界面上で転位が集積しており、規則化に伴いすべり転位と双晶界面の相互作用が明らかに変化することがわかる。この主要因は、規則相の形成に伴う結晶対称性の低下であると理解される。前述のように  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相が形成されると塑性の非等方性が増す。さらに、disorder の fcc 相の対称性において双晶関係にある界面が、 $\text{Ni}_2\text{Cr}$  相の対称性において true twin になるとは限らない。したがって、双晶界面でも一般粒界と同

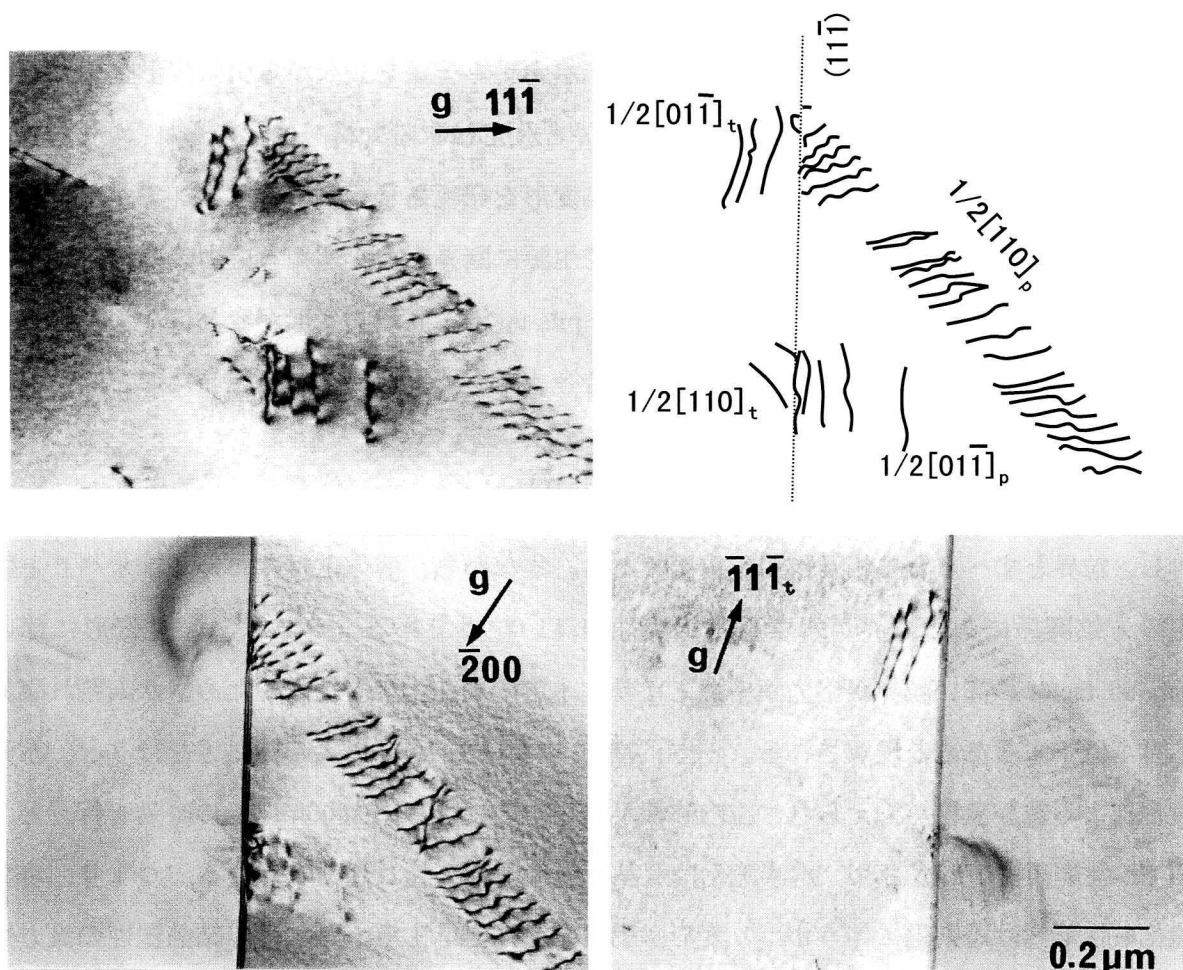


Figure 4-11 TEM images showing the dislocation behavior around twin boundaries in solution-treated specimen.

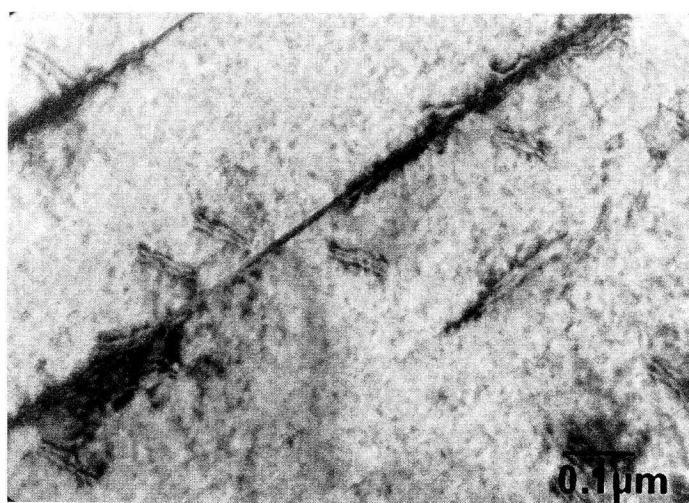


Figure 4-12 TEM images showing the dislocation behavior around twin boundaries in the 1000h aged specimen.

等に塑性の不連続性が生じ、転位の堆積が起きやすくなると考えられる。

規則化に伴うもう一つの特筆すべき特徴は、水素チャージをしながら引張変形を加えると低歪領域から双晶変形が発生することである。双晶変形は未時効材では認められない。また、時効材でも水素チャージを行わない場合、双晶変形を発現させるためには高加工を必要とする。Fcc 合金における双晶発生条件は、転位発生源に臨界応力を超える応力集中が生ずることであり、積層欠陥エネルギーの低下と転位の **pile-up** により双晶変形が容易になると考えられている。したがって、水素が侵入した規則合金で低歪で変形双晶が発現したことは、侵入水素が結晶塑性に少なからず影響していることを示している。

以上の考察から、高 Ni 基合金の水素脆化機構は以下のように整理できる。水素脆化破壊に対し、粒界とすべりとの相互作用が重要である。すなわち、溶体化材においてはすべりと特定の方位関係にある粒界が水素脆化感受性の高い粒界である。これは、塑性変形に伴い Schmid factor の高い粒界が応力集中源となり、水素の局在化をもたらすため、水素割れ臨界応力が低下するためと理解される。一方、773K において 100h 以上時効処理を行うと、水素脆化による粒界破壊が抑えられ、粒内破壊が発生する。さらに 1000h 以上の時効を行うと、Ni<sub>2</sub>Cr 型規則相が形成され、水素脆化は双晶界面に沿って起きやすくなる。つまり、水素脆化破壊形態は規則化に伴うすべり変形挙動の変化に対応する。これは、結晶塑性の異方性の発現により双晶界面で塑性の不連続性が高くなり、双晶界面で転位が堆積しやすくなる性質によると考えられる。粒界破壊から双晶界面破壊への過渡期、すなわち 100h 時効では、粒界と双晶界面での応力集中が均衡し水素脆化感受性が低下したものと考えられる。また、変形双晶の発生により応力緩和が生ずることも、特定の粒界での応力集中を緩和し、粒界破壊が抑制された一因と考えられる。

### 4.3 Ni 基合金単結晶の水素脆化破壊形態に及ぼす規則化の影響

前章ではNi 基合金の水素脆化に対する塑性変形挙動の重要性を実証した。その中では、長時間時効により規則相が形成されると規則格子転位が支配的になり、このような塑性変形挙動の変化に対応して、水素脆化による破壊形態が粒界破壊から粒内破壊に変化することを示した。さらに、規則度の増加に伴い双晶界面での水素脆化割れが生じやすくなることが明らかとなった。

Ni 基合金の塑性変形挙動と水素脆化破壊形態との関係についてはこれまでも多数報告されている<sup>18-24)</sup>。例えば、I.M.Robertson らは、純 Ni の多結晶について高温の水素ガス中で焼鈍を行い、水素脆化により生じた破面形態について結晶学的な解析を行った結果、水素脆化による粒内破壊はすべり面分離により{111}に沿って発生し、水素は亀裂先端部ですべりを活性化すると考察している<sup>25)</sup>。また、粒界破壊は粒界自体の decohesion によるものではなく、亀裂の先端で活性化されたすべりによる粒内のせん断分離であり、粒界は単に水素の偏析を助長し亀裂の伝播経路を提供するにすぎないと結論付けている<sup>26)</sup>。一方、H.Vehoff と H.K.Klameth は純 Ni の単結晶の低サイクル疲労試験で生じた破面の解析を実施し、水素割れは{111}面に沿ったすべりと、{100}面に沿った decohesion が交互に生じ、結果として{100}面上にすべりの痕跡を残した水素脆化破面形態を示す、と報告している<sup>27)</sup>。さらに、クラック先端に水素原子が局在化すると原子間の結合力が弱められ、decohesion を生ずる可能性を示唆している<sup>28)</sup>。また、M.Dollar と I.M.Bernstein は $\gamma/\gamma'$ -Ni 基合金単結晶について水素チャージ引張により生じた変形組織と割れ界面の解析を行い、水素チャージしない場合は複数のすべり面が同時に活動し延性的な破壊形態を示すのに対し、水素チャージを行うと亀裂は $\gamma$ の{001}面または $\gamma/\gamma'$ 界面で水素割れが発生し伝播すると述べている<sup>29)</sup>。

しかしながら、通常が多結晶材料においては多重すべりの影響により塑性変形挙動の素過程を観察するのは困難である。このため、水素脆化割れに至る応力集中機構については必ずしも明確になっていない。本章では、Ni-Cr 二元合金単結晶の塑性変形挙動と水素脆化破壊形態に及ぼす規則化の影響を示し、水素脆化原因となる応力集中機構について考察する。

#### 4.3.1 実験方法

##### 4.3.1.1 供試材

Table 4-2 に供試材の化学成分を示す。素材は 50kg 真空溶解により得られたインゴット(130 mm 径×310 mm 長)を熱間鍛造、熱間圧延により厚さ 8 mm の板材に加工し、この板材につい

て 1423K で 1 時間の溶体化処理後水冷し、供試材とした。また一部は、773K で 500h および 1000h の時効処理を行い規則合金とした。

**Table 4-2 Chemical composition of specimen (mass%)**

Ni	Cr	P	S	C	Mn
Balance	29.7	<0.001	0.002	0.003	0.25

#### 4.3.1.2 単結晶の作製

上記の板材を溶体化処理し、直径 8 mm、長さ 120 mm の丸棒を切り出し単結晶素材とした。単結晶は光学式浮遊帯域熔融法 (FZ 法) を用い、Ar 雰囲気中で、凝固速度 7 mm/h で単結晶を成長させた。単結晶の方位および成長方向は X 線 Laue 法で決定した。単結晶の成長方向はいずれも、 $\langle 001 \rangle_c \pm 5^\circ$  以内であった。単結晶の一部は、多結晶の場合と同様、773K で 500h および 1000h の時効処理を行い規則合金とした。

#### 4.3.1.3 単結晶の水素チャージ引張試験

陰極電解による水素チャージをしながら引張試験を行い水素脆化割れを再現した。引張試験片の形状は、平行部が一辺 2.54 mm の角状、ゲージ長が 15 mm である。引張試験片は、多結晶の場合は圧延方向に平行、単結晶は結晶成長方向  $\langle 001 \rangle_c$  に平行に採取した。引張試験の前に、すべての引張試験片の平行部は、表面の加工層を除去するためアルミナ粉で研磨した後、電解研磨で鏡面に仕上げた。水素チャージ引張は 3 h の予備チャージを行い電位、電流を安定化させた後、同一の条件水素チャージをしながら初期歪速度  $3 \times 10^{-4}/s$  で引張変形を加えた。水素チャージは、1N- $H_2SO_4$  に  $1.4kg/m^3$  のチオ尿素を加えたものを電解水溶液として用い、定電流  $350 A/m^3$  で行った。引張試験中、所定の歪量で中断し、水素割れの発生および割れの伝播挙動を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡(SEM)で観察した。

水素割れとすべりの結晶学的方位関係は二面解析で同定し、破断面の方位はすべり線との方位関係により求めた。

#### 4.3.1.4 変形組織の透過電子顕微鏡観察

透過電子顕微鏡(TEM)観察用薄膜試料は 8%の過塩素酸を含む酢酸溶液を用いて電解研磨

により作製した。転位組織および亀裂先端部の変形組織は TEM (JEM2000EX) を用い加速電圧 200kV で観察した。転位のバーガースベクトルは  $g \cdot b = 0$  条件で決定した。

## 4.3.2 結果

### 4.3.2.1 多結晶の水素脆化挙動

Fig.4-13 に多結晶の溶体化材 (未時効材)、773K×500h、773K×1000h 時効材の水素チャージ引張性質を、大気中引張性質と比較して示す。

多結晶の未時効材の場合、水素チャージ引張を行うと、低歪領域から水素割れが発生し、最大引張強さ及び伸びが著しく低下する。773K で 500 h 以上時効処理を行うと、水素フリーの条件下では降伏応力および最大引張強さは 2 倍以上増大する。しかしながら、水素チャージの影響下では最大引張強さおよび延性が大きく低下し、降伏点を超えた 10 数%以下の歪量で破断に至る。水素脆化感受性は、時効時間の増加に伴い増大する傾向を示した。

Fig.4-14 に多結晶の水素チャージ引張破断面の SEM 像を示す。未時効材は典型的な粒界破壊を示し、引張試験片の中心部にのみディンプルを伴う延性破壊が認められた。一方、時効材では水素チャージ引張による破断面に正三角形の faceting が認められ、粒内の  $\{111\}_c$  面の

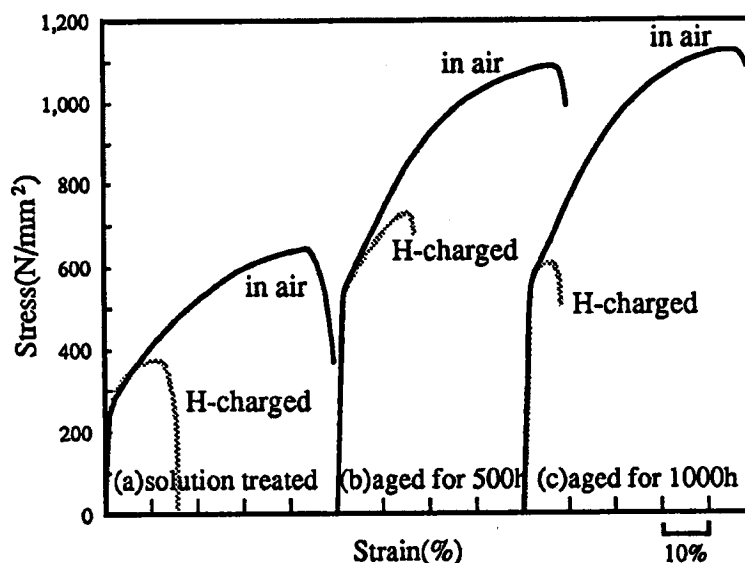
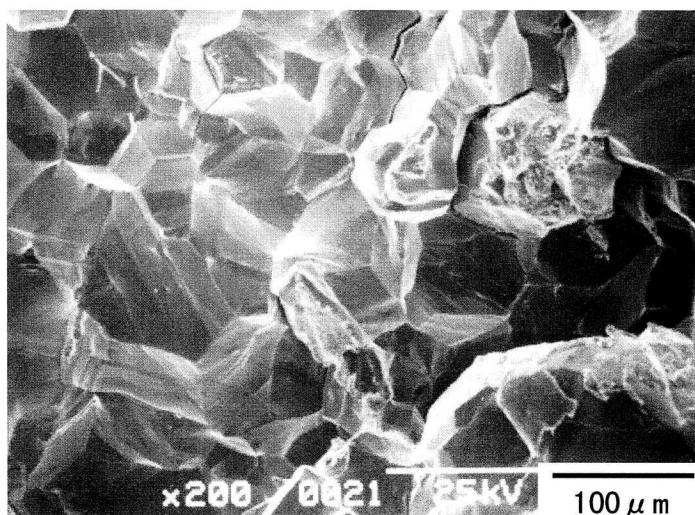
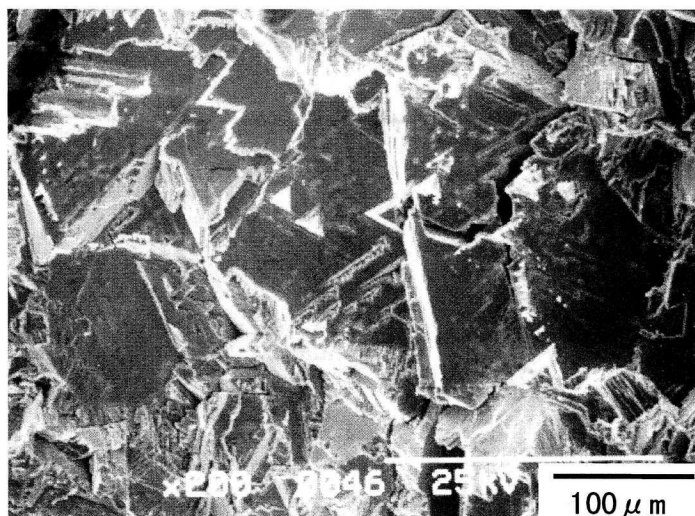


Figure 4-13 Stress-strain curves of polycrystalline Ni-Cr specimens by tensile test in air and with hydrogen charging.

剥離により割れが発生することが確認された。Fig.4-15 に 1000h 時効材の電子回折像と超格子反射による暗視野像を示す。電子線回折像の解析から規則相は  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型（斜方晶、 $\text{Mo}_2\text{Pt}$  型）であり、マトリックスは直径 10 nm 程度の規則相ドメインから成ることが明らかとなった。



(a) Solution-treated



(b) Aged for 500h at 773K

**Figure 4-14** SEM images of the fracture surface due to hydrogen charging in polycrystalline Ni-Cr specimens solution-treated (a) and aged for 500h at 773K (b).

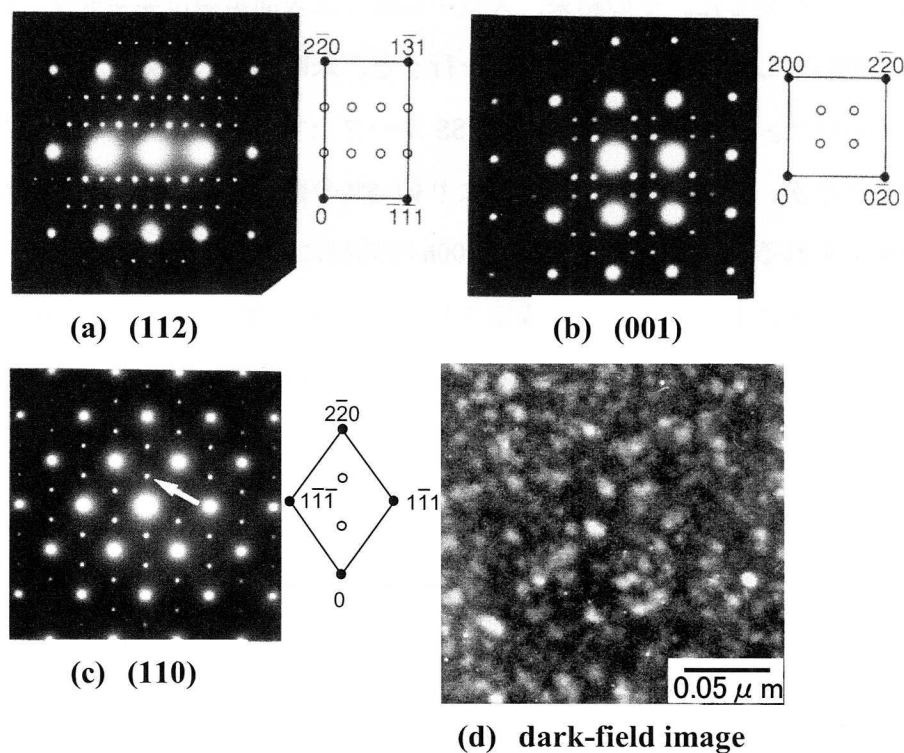


Figure 4-15 Electron diffraction pattern due to  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  ordered phase and dark field image due to ordered domains.

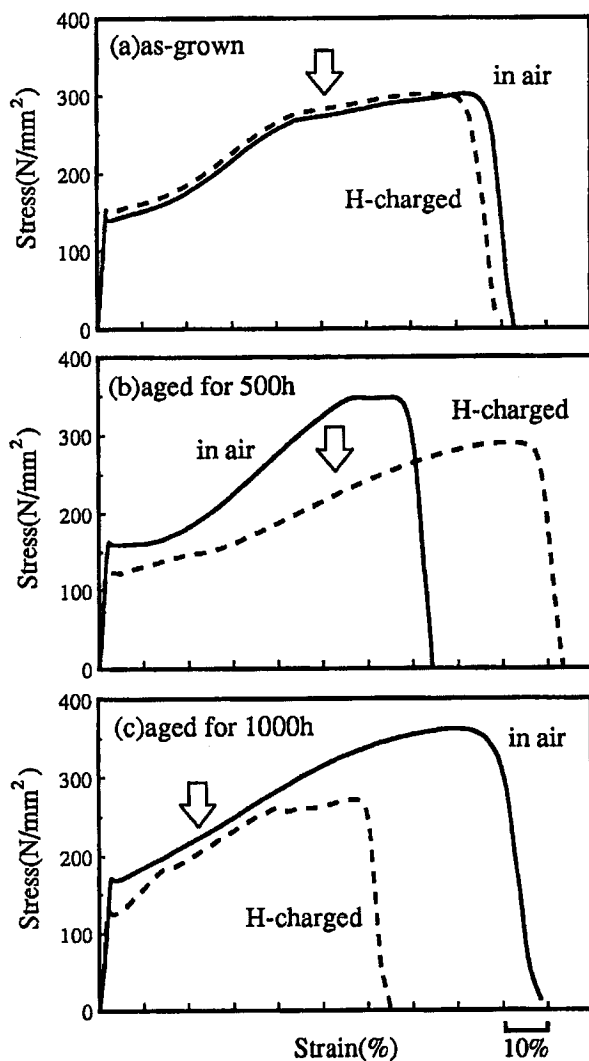
#### 4.3.2.2 単結晶の引張特性

Fig.4-16 は単結晶の大気中引張および水素チャージ引張による応力-歪曲線で、引張方向はいずれも  $\langle 001 \rangle_c$  である。多結晶の未時効材は水素チャージの影響で引張強さや破断伸びが著しく低下したのに対し、単結晶においてはマクロな引張特性に水素チャージの影響は認められない。このことは、多結晶の未時効材においても、粒内自体の水素脆化感受性はそれほど高くないことを示している。

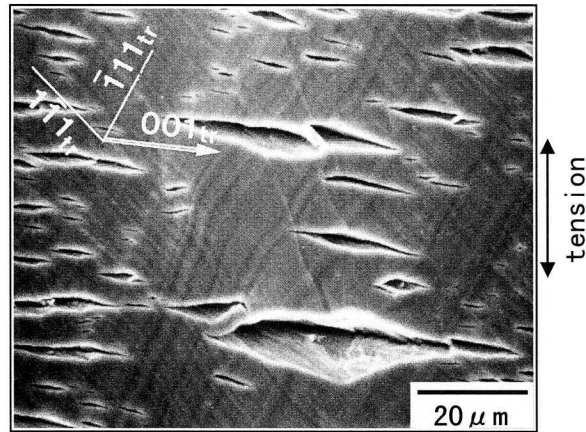
単結晶試料に 773K で 500h 以上の時効処理を施すと、水素フリーの条件下では降伏応力、引張強さが増大した。しかしながら、水素チャージ引張を行うと、500h 時効材、1000h 時効材ともに降伏応力の低下が認められた。また、500h 時効材においては水素チャージ引張により加工硬化率が低下し、破断伸びが増加した。一方、1000h 時効材においては水素チャージ引張により低歪領域でセレーションや硬化と軟化を繰り返す、異常な変形挙動が認められた。

表面亀裂の発生機構を明らかにするため、水素チャージ引張により所定の歪量を加えなが

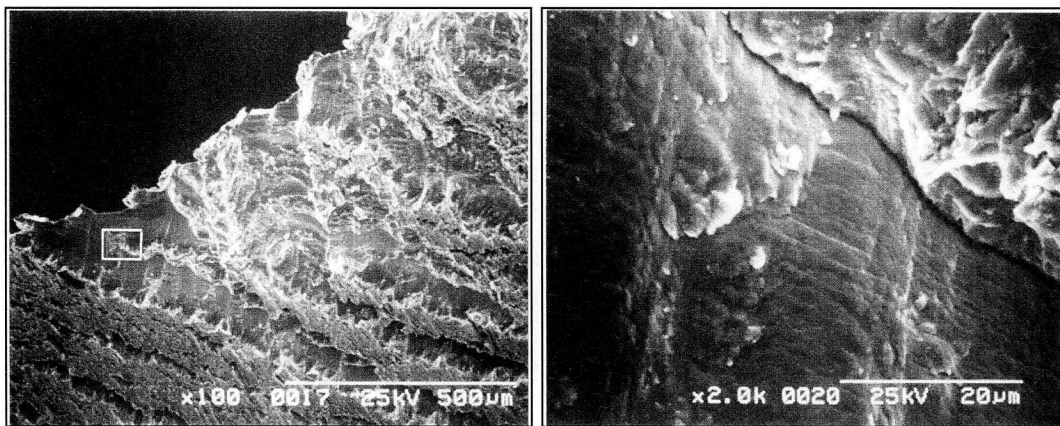
ら、試料表面を観察した。その結果、大気中引張では表面亀裂は発生せず、延性的な破壊形態を示したのに対し、水素チャージ引張を行うと、未時効材、時効材ともに表面に微細クラックが認められた。未時効材においては、SSカーブ上では水素チャージの影響は顕著には認められなかったが、水素チャージ引張により約 5%の歪を与えると、試料表面には微細な亀裂が多数認められるようになった。また、500h 時効材においても水素チャージしながら約 5%の歪を加えることにより表面亀裂が確認された。一方、1000h 時効材においては未時効材や 500h 時効材より低歪量で表面亀裂が発生し、約 2%変形後には明瞭な亀裂が観察された。



**Figure 4-16** Stress-strain curves of single crystalline specimens by tensile test in air and with hydrogen-charging.



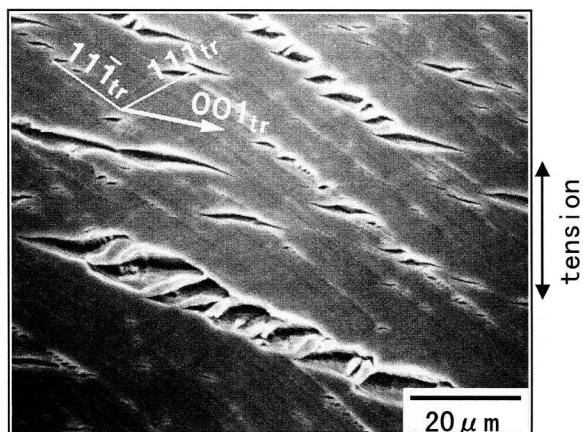
(a) Hydrogen cracks on the surface of the specimen



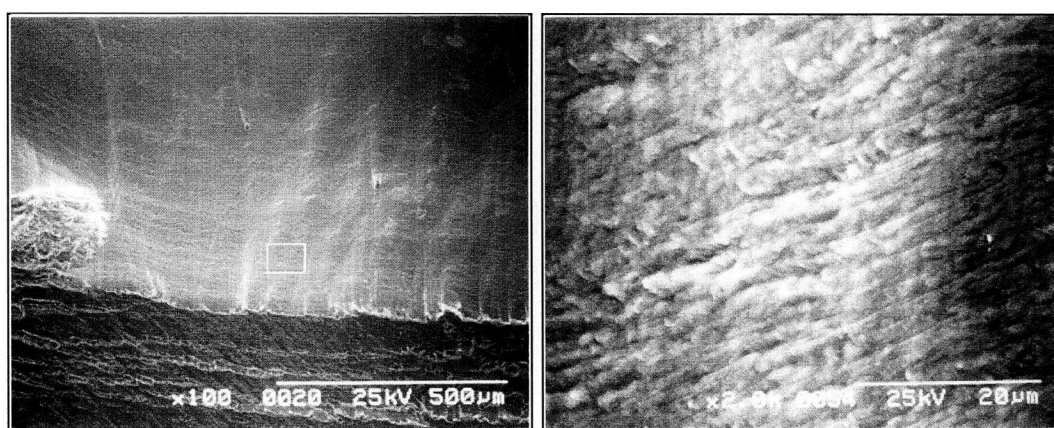
(b) Fracture surface due to hydrogen embrittlement

**Figure 4-17 SEM images of hydrogen cracks and fracture surface in as-grown single crystalline specimen.**

Fig.4-17～4-19 は水素チャージ引張により発生した表面亀裂と、水素チャージ引張破断後の破断面の SEM 写真を示す。亀裂とすべり線のトレース解析の結果、未時効材における亀裂の進展方向は $(001)_c$ のトレースに対応し、破断面は $(001)_c$ に沿った脆性的な破面と、多数のすべりによる延性的な破面からなることが明らかとなった。また $(001)_c$ に沿った脆性破面上には striation 模様が認められた。500h 時効材においては亀裂の起点は特定のすべり面に集中しているが、亀裂進展方向は未時効材と同様に $(001)_c$ のトレースに対応する。この破断面は $(001)_c$ に沿ったへき開破壊的な様相を呈し、破面上には直線的なすべりの痕跡が認められた。1000h 時効材になると破壊形態は大きく変化し、亀裂進展方向は $\{111\}_c$ のトレースに対応、破断面は $\{111\}_c$ からなるへき開破壊を示した。



(a) Hydrogen cracks on the surface of the specimen



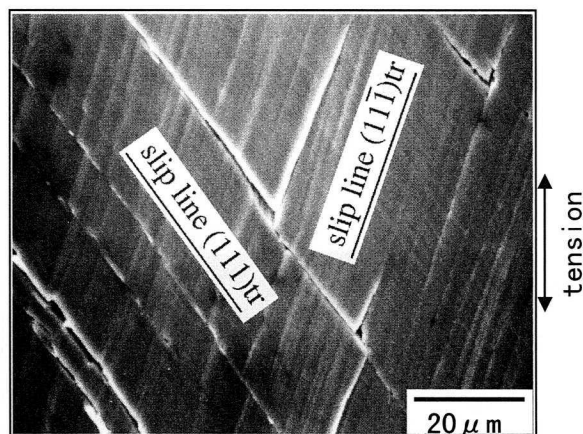
(b) Fracture surface due to hydrogen embrittlement

Figure 4-18 SEM images of hydrogen cracks and fracture surface in 500h-aged single crystalline specimen.

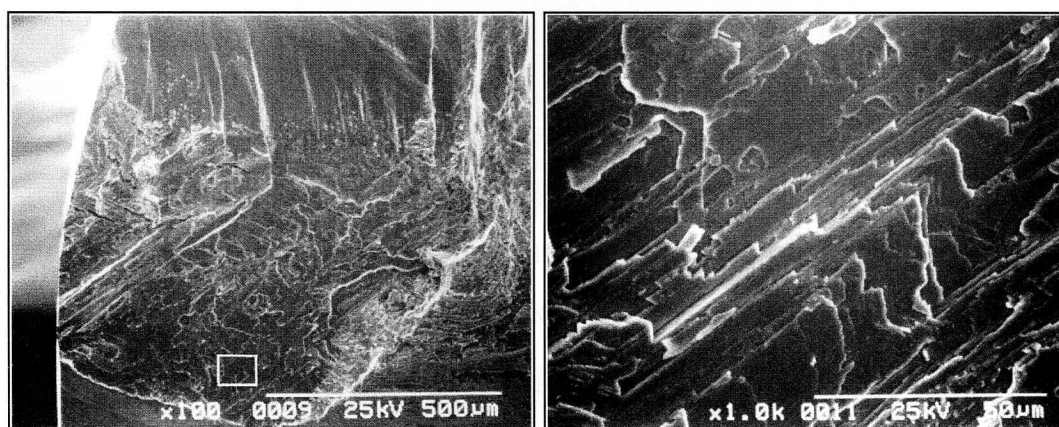
#### 4.3.2.3 変形組織に及ぼす規則化の影響

Fig.4-20, 4-21 は単結晶の未時効材、及び 500h 時効材について水素チャージをしながら  $\langle 001 \rangle_c$  方向に 10% の引張変形を加えることにより発生した変形組織の TEM 明視野像である。いずれも等価な  $g$ -vector 条件下 ( $g = 111$ ) で比較した。

未時効材においては、転位はプラナー化しているが視野全体に均一に分布し、局部的に転位が堆積する様子は認められない。一方、500h 時効材においては積層欠陥やプラナー化した転位が多く認められるようになる。さらに転位間の相互作用により転位の dipole や Lomer-Cottrell lock に代表される不動転位が多数確認され、転位が特定の  $\{111\}_c$  面に堆積しやすい性質を有することが明らかとなった。Fig.4-22 は、単結晶 1000h 時効材について大気中



(a) Hydrogen cracks on the surface of the specimen



(b) Fracture surface due to hydrogen embrittlement

Figure 4-19 SEM images of hydrogen cracks and fracture surface in 1000h-aged single crystalline specimen.

で 10%変形した後の変形組織である。個々の転位は大部分が  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相に特徴的な規則格子転位 triplet であり、バーガースベクトル解析の結果、各部分転位は fcc 相の完全転位

$(b = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle_c)$  と等価であることが明らかとなった。また、異なったすべり面上で活動する

規則格子転位が互いに反応し、 $(111)_c$  上に堆積する様子が頻繁に認められた。Fig.4-23 は、1000h 時効材について水素チャージ引張 10%変形後、水素割れ近傍から薄膜試料を採取し観察した結果である。大気中引張では規則格子転位 triplet が主導的であったが、水素の影響下では通常転位からなるプラナー化した転位群が優先することが明らかとなった。さらに、水素の影響下では Fig.4-24 のような微小双晶が多く認められたことから、水素チャージ引張試

験で S-S 曲線上に認められたセレーションは、双晶の発生に起因すると推察される。また種々の回折条件で双晶の発生源近傍の転位挙動を観察した結果、プラナー化した通常転位が堆積する様子が認められた。

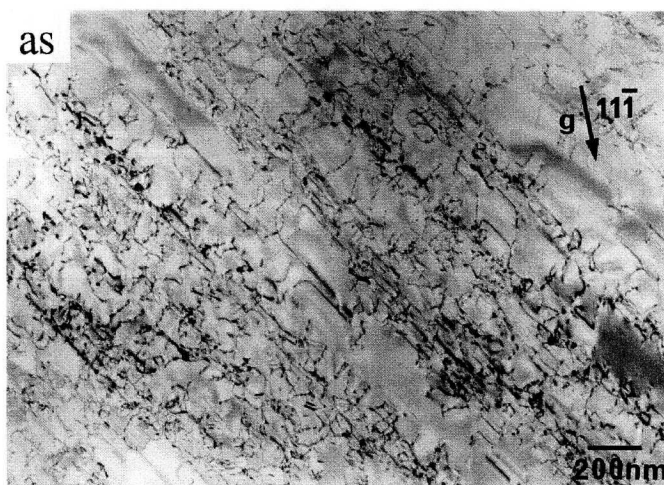


Figure 4-20 TEM image showing dislocation configurations in as-grown single crystalline specimen deformed by 10% with hydrogen charging.

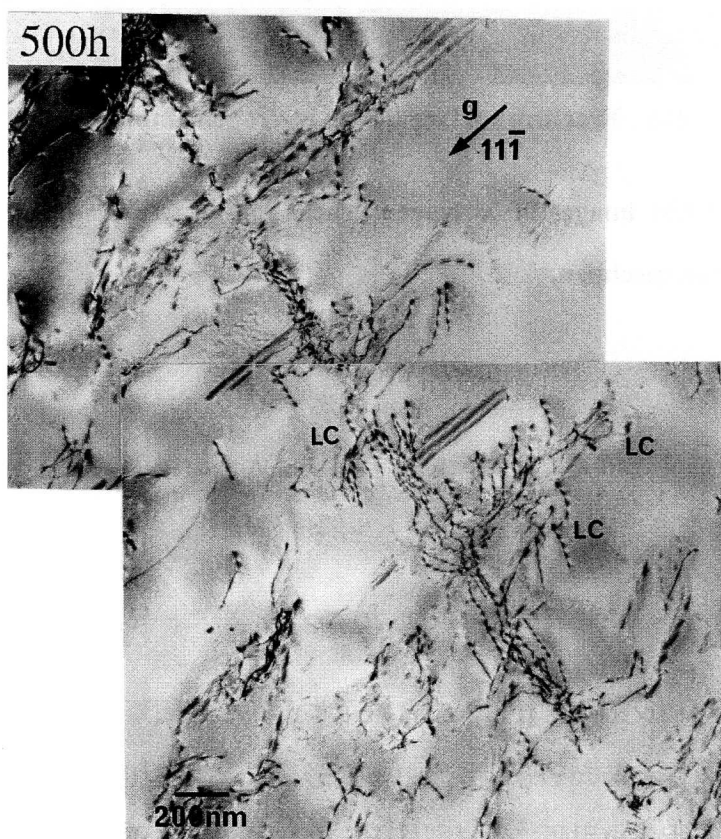


Figure 4-21 TEM image showing dislocation configurations in 500h-aged single crystalline specimen deformed by 10% with hydrogen charging.

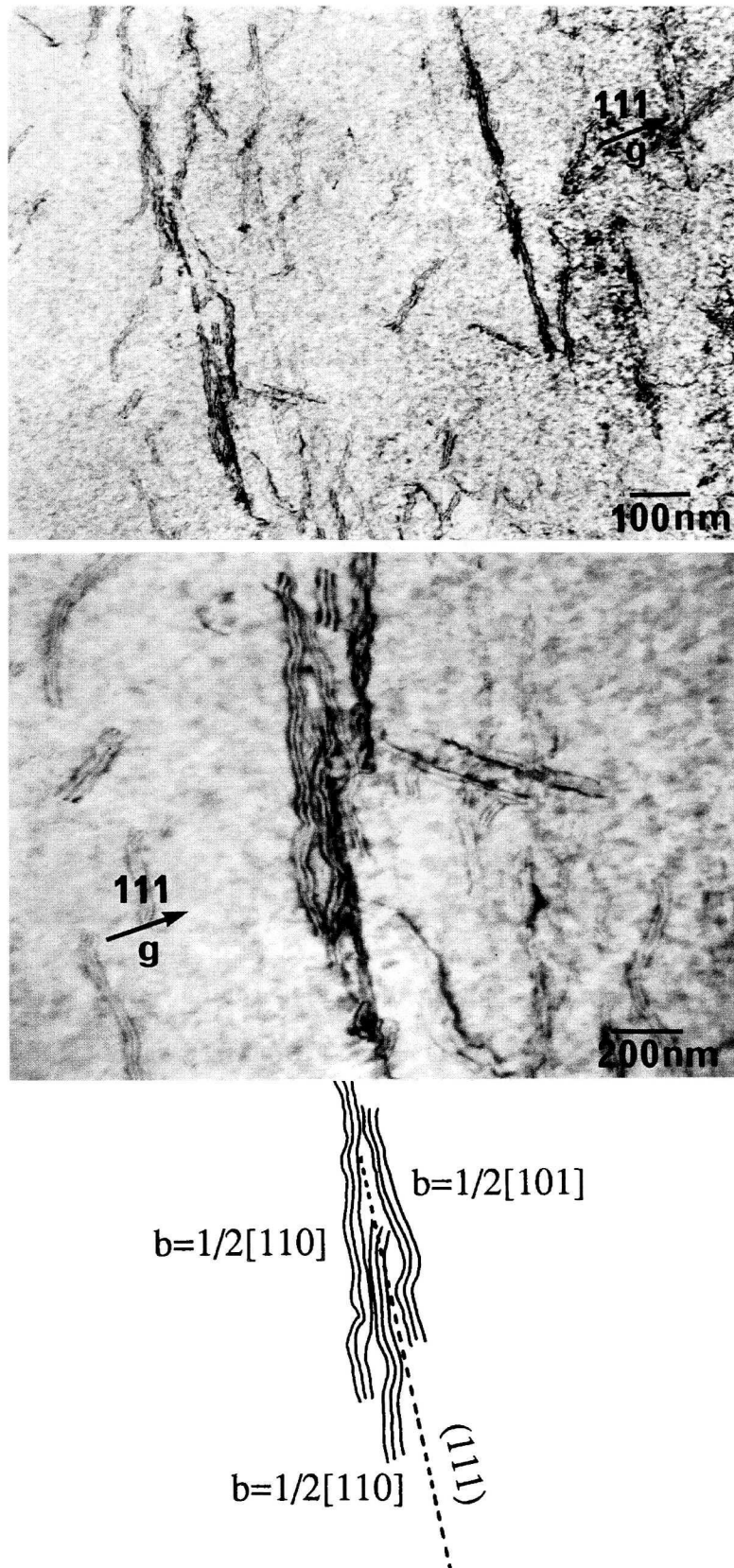
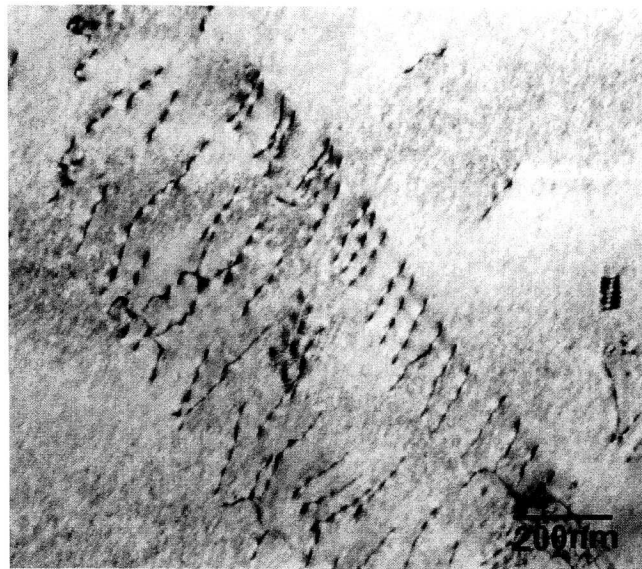
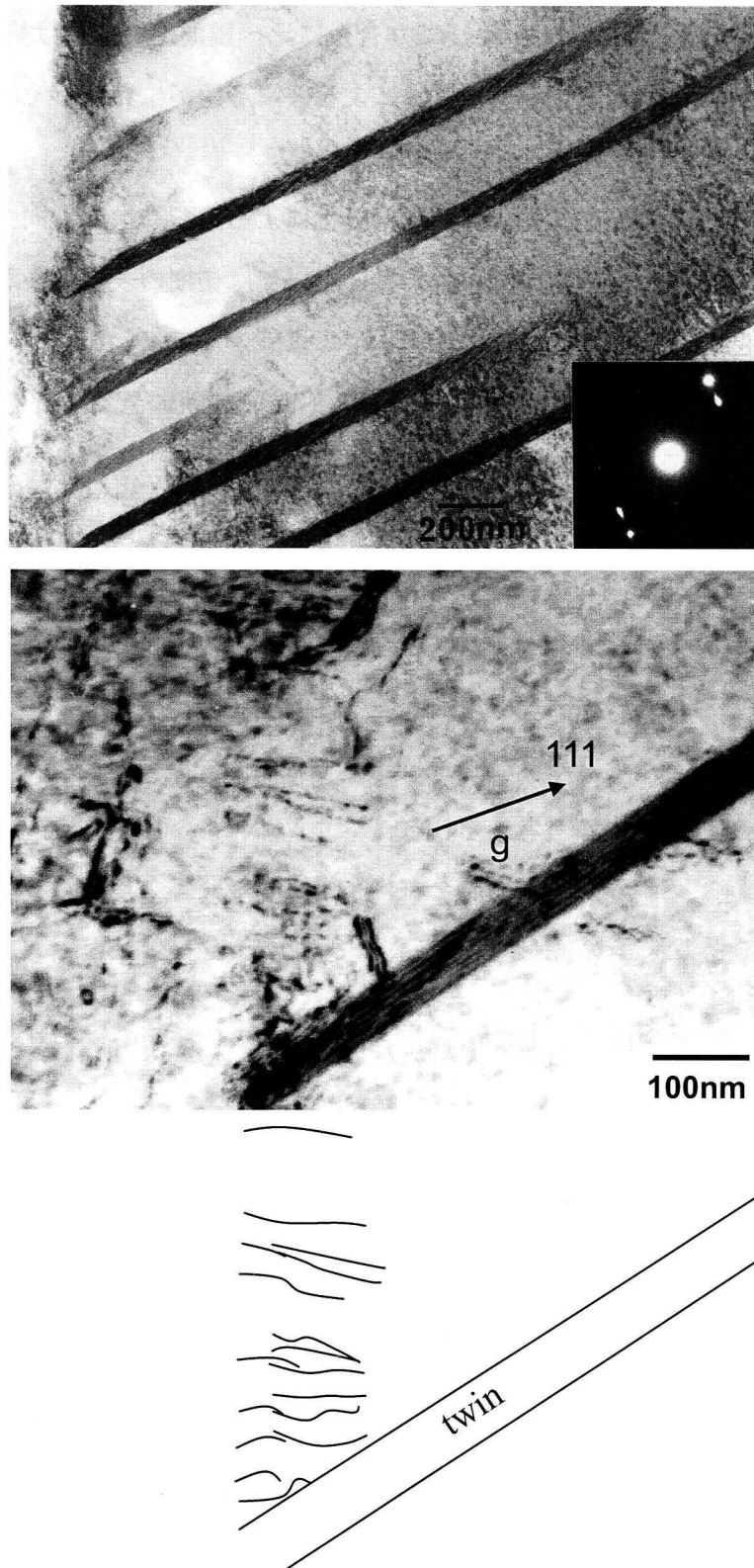


Figure 4-22 TEM image showing dislocation configurations in 1000h-aged single crystalline specimen deformed by 10% in air.



**Figure 4-23** TEM image showing dislocation configurations in 1000h-aged single crystalline specimen deformed by 10% with hydrogen charging.



**Figure 4-24** TEM images showing deformation twin and dislocation reaction in 1000h-aged specimen deformed with hydrogen charging.

### 4.3.3 考察

Ni-Cr二元合金モデル合金多結晶は、C276合金に比べ規則化の進行は格段に早い、Ni<sub>2</sub>Cr型規則相の形成に伴い、水素チャージ引張による破壊形態が粒界から粒内に変化するというC276合金と定性的に同等の水素脆化挙動を示した。

この Ni-Cr 二元合金単結晶において、水素脆化による亀裂の進展方向、および破断面の結晶学的解析を実施した。その結果、未時効材においては初期の表面亀裂がすべり線を起点に発生し、引張方向 $\langle 001 \rangle_c$ に垂直な $(001)_c$ に沿って進展すること、 $(001)_c$ に沿った脆性的な破壊と多数のすべりによる延性破壊を交互に繰り返して破断に至ることを確認した。また、 $(001)_c$ に沿った破面においては、*striation* 模様が認められることから、亀裂の進展はすべりの集積と水素の局在化により不連続的に発生したものと推測された。

H.Vehoff と H.K.Kalameth は純Niの単結晶について、ノッチ先端で水素が局在化し、*decohesion* によって $\{001\}_c$ に沿って割れが進展する、と報告している<sup>27-28)</sup>。ノッチフリーの引張試験片を用いた今回の検討では亀裂の進展方向は $\{001\}_c$ であるが、加工硬化が進んでから亀裂が発生することから、単純な *decohesion* ではなく、亀裂の発生、進展に対しかなりの塑性変形と歪の蓄積を要すると考えられる。

そこで、 $\{001\}_c$  上への応力集中機構をすべり転位間の反応から考察する。引張方向 $\langle 001 \rangle_c$ の場合、シュミット因子の高いすべり系は8種類が存在するが、ここでは $(1\bar{1}1)_c$ 上の

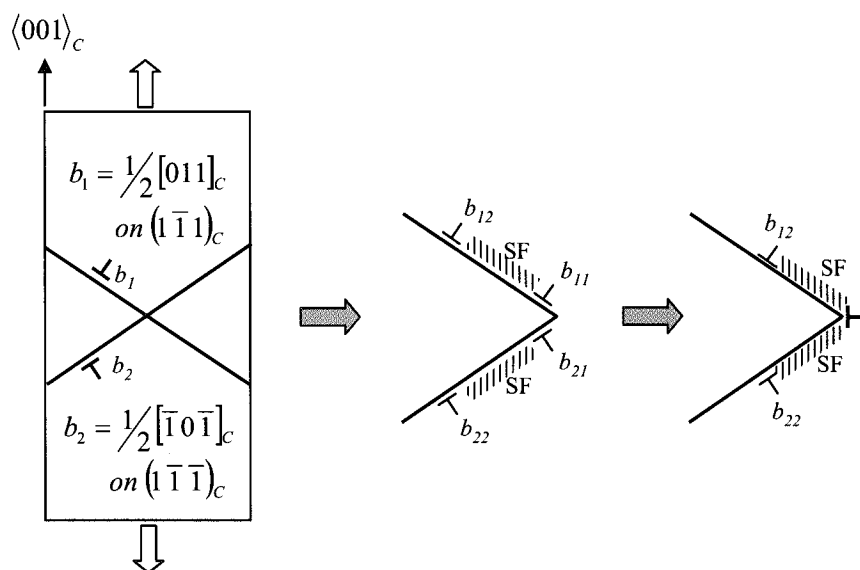
$b_1 = \frac{1}{2}[011]_c$  及び、 $(1\bar{1}\bar{1})_c$ 上の $b_2 = \frac{1}{2}[\bar{1}0\bar{1}]_c$  の2種類のすべり系の反応を考える。

これらの転位は以下のような転位の分解反応に従えば、 $(001)_c$ 上に Lomer-Cottrell Lock を形成することになる<sup>30-31)</sup>。

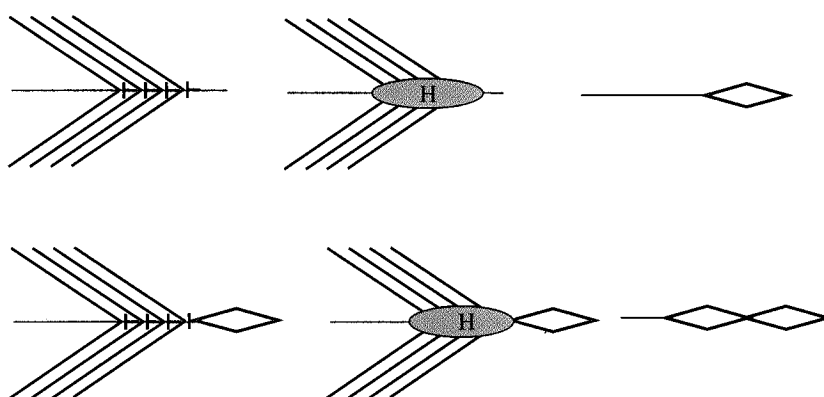
$$b_1 = \frac{1}{2}[011]_c \rightarrow b_{11} + b_{12} = \frac{1}{6}[121]_c + \frac{1}{6}[\bar{1}12]_c \quad \text{on } (1\bar{1}1)_c \quad (4-11)$$

$$b_2 = \frac{1}{2}[\bar{1}0\bar{1}]_c \rightarrow b_{21} + b_{22} = \frac{1}{6}[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]_c + \frac{1}{6}[\bar{1}1\bar{2}]_c \quad \text{on } (1\bar{1}\bar{1})_c \quad (4-12)$$

$$b_{11} + b_{21} = \frac{1}{6}[\bar{1}10]_c : \text{ Stair rods on } (001)_c \quad (4-13)$$



(a) Cottrell's mechanism in fcc crystal



(b) Formation of hydrogen cracks due to Cottrell's lock.

**Figure 4-25 A hypothesis of the hydrogen crack formation due to the interaction of dislocations.**

この種の不動転位が形成されれば、Fig.4-25 のように  $(001)_c$  上への転位の堆積により水素が局在化し、 $(001)_c$  に沿って亀裂の進展に至ると理解される。しかしながら、転位の分解時の自己エネルギーの収支を見積もると、Stair rods の不動転位の形成は、必ずしもエネルギー的に有利な反応ではない。したがって、 $(001)_c$  上への不動転位の形成や転位の堆積のためには相当量の応力と歪の蓄積が必要と考えられる。この考察は、単結晶未時効材においては水素脆化感受性が低いこと、加工硬化が進んだ後に水素割れが生ずること、脆性破壊と延性破壊を繰り返して破断に至り、striation 模様を伴う破断面を示すこと、などの諸現象と関連づけられる。

Ni-Cr二元合金単結晶について773Kで時効処理を行うと、1000h時効処理ではほぼ完全な規則状態が得られる。この1000h時効材における水素脆化による破壊形態は、 $\{111\}_C$  に沿った劈開破壊であった。これは多結晶時効材で認められた水素脆化破壊形態と同等である。変形組織のTEM観察の結果、水素の影響がない場合には、主として規則格子転位tripletの活動が塑性変形を担っているのに対し、水素の影響下では双晶変形が容易に発現することが確認された。いずれもC276合金多結晶の時効材に認められた変形組織であるが、特筆すべきは、粒界のない単結晶においても、水素の影響下では低歪領域から変形双晶が発現する点である。これは、変形双晶の発生源が粒界でなく、転位間の相互作用のみで双晶発生臨界応力を超えるような応力集中機構が働くことを示唆している。

そこで、本研究ではさらに水素チャージ引張により発生した転位挙動を観察した。その結果、水素の影響がない場合には規則格子転位が多く認められたのに対し、水素の影響下では通常転位が多く認められ、塑性変形挙動が水素の影響で変化することが実証された。

前章で示したように、不規則 fcc 相から  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相が形成されると、不規則 fcc 構造のすべり系 ( $\langle 011 \rangle_C$  on  $\{111\}_C$ ) の 12-variant のうち、(a) 2-variant は fcc 相の完全転位と等価な通常転位を発現するすべり系、(b) 10-variant は、規則格子転位 triplet を発現するすべり系、に分けられることになる。Table 4-3 に各すべり面とすべり方向の指数を、斜方晶座標で表示する。

**Table 4-3 Glide planes and slip directions in  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  superstructure.**

(a) Single dislocation $\langle 2 \cdot \text{variant} \rangle$	(b) Superdislocation triplet $\langle 10 \cdot \text{variant} \rangle$
$\langle 100 \rangle_O$ on $\{013\}_O \cdots 2 \cdot \text{variant}$	$\langle 331 \rangle_O$ on $\{013\}_O \cdots 4 \cdot \text{variant}$ $\langle 001 \rangle_O$ on $\{110\}_O \cdots 2 \cdot \text{variant}$ $\langle 331 \rangle_O$ on $\{110\}_O \cdots 4 \cdot \text{variant}$

1000h 時効材の変形組織において、均一変形を受けた領域で認められる転位は主として規則格子転位 triplet であり、通常転位の発生率は低い。さらに、規則格子転位 triplet は互いに反応し、fcc 相のすべり面  $\{111\}_C$  を引き継いだ結晶面上に堆積しやすい性質を有することが明らかとなった。規則格子転位が  $\{111\}_C$  面上に堆積する原因については以下のように考える。不

規則 fcc 相においては異なったすべり系を有するすべり転位は互いに cross-slip して他の等価なすべり面上で動きうる。しかしながら、Ni<sub>2</sub>Cr 規則相が形成されると結晶対称性が低下し、fcc 相から引き継がれた複数のすべり系は必ずしも等価ではなくなる。さらに、規則格子転位のバーガースベクトルが通常転位の 3 倍もあるため cross-slip が困難になったと理解される。

一方、水素の影響を強く受けた領域では規則格子転位 triplet に優先して通常転位が多く認められるようになり、特に Fig.4-21 のように特定のすべり面上でプラナー化を生ずることが、今回初めて確認された。これは、fcc 相のすべり系を引き継いだ 12-variant の内、水素の影響下では Table 4-3 に示す 2-variant :  $(01\bar{1})_o$  上の  $\langle 100 \rangle_o$  のみ活性化し、塑性異方性が著しく変化したことを示している。水素による塑性変形挙動の変化は、巨視的な引張特性にもよく反映されている。すなわち、時効材では水素チャージにより降伏応力低下したが、これは、規則格子転位 triplet よりパイエルス応力の低い通常転位が優先することを示す傍証と理解される。

fcc 結晶の双晶発生機構については諸説報告されているが、基本的には交差すべりと相補的な内部応力の緩和機構であると解釈されている<sup>31)</sup>。Fig.4-26 は fcc 結晶の双晶発生機構を

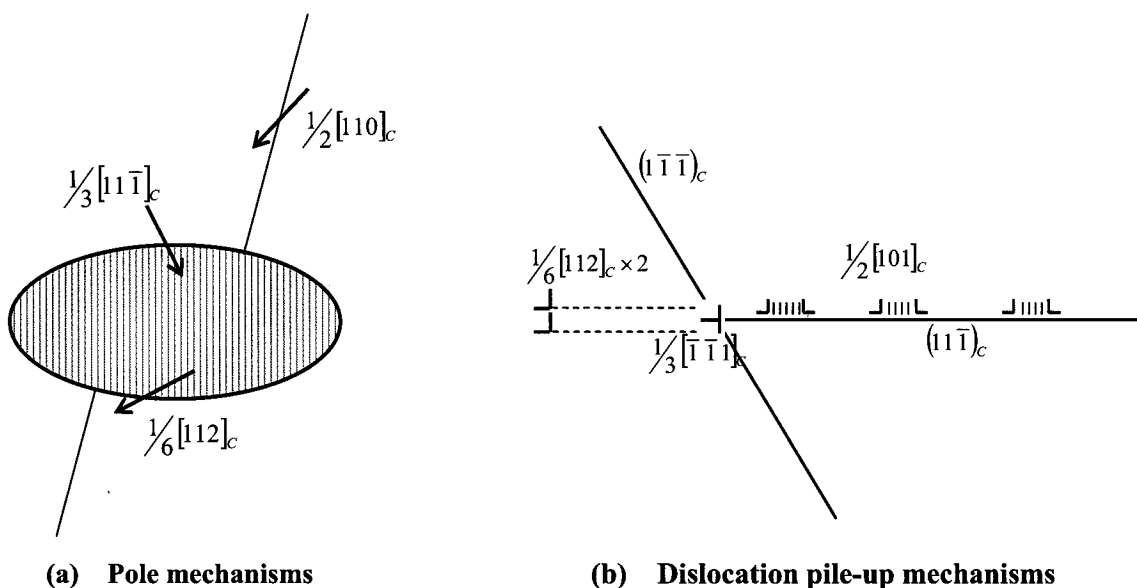


Figure 4-26 Mechanisms of twinning deformation in fcc crystal.

示す模式図であり、(a)はすべり転位の分解反応により異なったすべり面へ双晶転位  $\frac{1}{6}[112]_c$

を形成する基本的な反応である。このような双晶核の発生応力 ( $\sigma_T$ ) の低下させ変形双晶を容易にするためには、下式のように積層欠陥エネルギー ( $\gamma$ ) の低下、応力集中係数 ( $n$ ) の増大、転位源の転位密度 ( $N$ ) の増加が必要である<sup>21)</sup>。

$$n\sigma_T = \gamma/b + \mu b/\sqrt{3N}$$

したがって、時効材で変形双晶が容易に発現した要因として、(1)Ni<sub>2</sub>Cr 型規則相の形成による堆積転位の増加 ( $N$  の増加)、(2)水素の影響によるプラナー転位の増加 ( $n$  の増大)、が考えられる。

500h 時効材においては未時効材と同様に引張方向に垂直な  $\{001\}_c$  面に沿った亀裂の進展が認められた。しかしながら、亀裂の発生は特定のすべり面に集中し、水素脆化破断面の劈開破壊的な様相を呈することが明らかとなった。さらに、変形組織の観察の結果、転位間の反応により  $\{111\}_c$  に沿った転位の堆積や積層欠陥は認められたが、変形双晶は確認されなかった。これは、500h 時効材はまだ規則度が低く、不規則 fcc 相から Ni<sub>2</sub>Cr 規則相へ移行する過渡的な変形挙動や水素脆化によると考えられる。すなわち、引張軸  $\langle 001 \rangle_c$  の場合、未時効材と同様に  $(001)_c$  面上に応力集中する機構と、 $\{111\}_c$  面上に転位が堆積する機構が同時に生じ、これらがバランスすることにより、中間的な破壊形態を示し、さらに両者への応力集中がバランスすることによって水素チャージ引張による破断伸びが増加したものと理解される。規則化に伴う水素脆化破壊形態の過渡現象は C276 合金の多結晶材でも認められている。すなわち、前章で示したように多結晶材でも短時間時効材で水素脆化感受性が低下した。これも粒界破壊から粒内破壊へ移行する過程で認められたものであり、粒界と粒内の応力集中のバランスが均衡すると、水素脆化が抑制されることを実証している。

Ni 基合金の水素脆化問題に対しては従来、粒界破壊挙動の原因究明とその対策が最大の関心事であった。しかしながら、本研究での新たな知見として、塑性変形に伴い転位が高密度に堆積し、局部的に応力集中が生ずれば、粒界、粒内のいずれにおいても水素脆化割れが発生しうること、結晶塑性の変化や応力集中機構の変化は水素脆化破壊形態や水素脆化感受性に大きく影響することを示した。さらに、水素脆化割れの直接原因を明らかにするためには、転位と水素との相互作用や応力集中部の水素の挙動が重要である。そこで、次章では水素の

影響下での転位挙動の素過程について議論する。

## 4.4 水素誘起転位挙動に及ぼす規則化の影響

これまで、Ni 基合金の水素脆化に対し、塑性変形の役割が重要であることを指摘してきた。しかしながら、侵入水素による破壊作用のメカニズムや塑性変形挙動に及ぼす侵入水素の影響については未だ解明に至っていない。

侵入水素による水素脆化割れ機構については諸説報告されているが、現在のところ、(1)水素による decohesion モデルと(2)水素による dislocation plasticity モデルに大別される。水素による decohesion モデルは、クラック先端などの応力集中部に水素が局在化することにより結晶格子の結合力を弱める、という説である<sup>2-4)</sup>。この場合、水素脆化による破壊形態は劈開破壊を示し、特に、表面エネルギーの低い、低指数の結晶学的面で劈開破壊が生ずることになる。例えば、fcc 相の場合には、 $\{111\}_c$  面や $\{100\}_c$  が劈開破壊面になり、粒界近傍では、これらの劈開面に沿ったファセットを形成することになる。前章で示したように規則合金の水素脆化は $\{111\}_c$ 面に沿った劈開破壊を伴うことから、decohesion モデルはある程度支持される。しかしながら、亀裂先端では多数のすべりが集積したり、破面上にすべりの痕跡が認められるなど、decohesion モデルだけでは説明できない現象も観察された。一方、水素による dislocation plasticity モデルは、水素が金属中に固溶することにより低応力でも転位が発生し、局部的に塑性流動応力が低下する、という説である<sup>5-8)</sup>。H.K.Burnbaum のグループは高圧電子顕微鏡中に特殊なセルを取り付け、水素ガス雰囲気中での転位挙動をその場観察しているが、Fe や Ni 中では水素により転位の mobility が増大し、局部的に転位の tangle を形成すると報告している<sup>9-10)</sup>。dislocation plasticity モデルに従えば、水素の影響下では亀裂先端で shear band が発生したり、破面上に塑性変形の痕跡が認められる、等の decohesion モデルだけでは説明できなかった諸現象の解釈が可能である。

金属中の機械的性質に及ぼす侵入水素の影響は未だ不明点が多い。 $\alpha$ -Fe は研究例が多いものの水素が入ると硬化する場合（固溶強化）と軟化する場合（固溶軟化）があり、その傾向は、温度やその他の不純物元素の有無で複雑に変化する<sup>11-15)</sup>。水素による固溶強化の機構として、固溶水素と転位間の弾性的相互作用<sup>16-17)</sup>、水素化物クラスターによる転位の pinning 作用<sup>18-20)</sup>、などの観点から議論されている。一方、水素による固溶軟化の原因については、固溶水素による転位の Peierls stress の低下、他の固溶強化元素による pinning 作用の相殺、などの機構が考えられている<sup>21-24)</sup>。

fcc 金属中の水素の挙動については、報告例は多くないが、Ni 中の水素の挙動については、J.Eastman, F.Heubaum, T.Matsumoto, H.K.Birnbaum らによる観察結果がある<sup>25)</sup>。彼らの報告に

従えば、純Niの場合、固溶水素は固溶強化作用を示す。しかしながら、Ni-C合金の場合、固溶Cによる固溶強化作用は固溶水素により低減し、固溶水素と転位との弾性的相互作用は侵入型元素の存在により複雑に変化することを示している。

一方、実用Ni基合金の多くはCr,Mo,Feなどの金属元素を含む固溶体であり、水素脆化感受性がこれらの合金組成に依存することは周知であるが、合金の塑性変形挙動に及ぼす固溶水素の影響についてはほとんど明らかになっていない。しかしながら、前章で対象としたNi-Cr合金では、長時間時効により規則化させると、固溶水素の影響で運動転位の形態が大きく変化する現象が認められている。これは、Ni, Cr原子配列の規則化により固溶水素の挙動が大きく変化することを示しており、固溶水素とNi,Cr原子との相互作用の差が、塑性変形挙動に影響する可能性が考えられる。

本研究では、Ni量、Cr量の異なる3種類のNi-Cr二元合金単結晶試料について、水素チャージ引張変形により水素を侵入させ、転位挙動に及ぼす水素の影響を直接観察した。また、長時間の時効処理を行い、規則化に伴う転位挙動の変化および転位挙動に及ぼす水素の影響を観察した。

## 4.4.1 実験方法

### 4.4.1.1 供試材

供試材はTable 4-4に示す3種類を用いた。50kg真空溶解により得られたインゴット（130 mm 径×310 mm 長）を熱間鍛造、熱間圧延により厚さ 8 mm の板材に加工した。板材の一部は、1323K で1時間の溶体化処理後水冷し、供試材とした。また 70Ni-30Cr は 773K で 1000 時間の時効処理を行い、規則合金とした。

**Table 4.4 Chemical compositions of specimens (mass%).**

	C	S	P	Ni	Cr
80Ni-20Cr	0.002	0.002	<0.001	80.15	19.85
70Ni-30Cr	0.002	0.002	<0.001	70.31	29.65
60Ni-40Cr	0.002	0.002	<0.001	60.29	39.70

### 4.4.1.2 単結晶の作成

上記の板材から、直径 8 mm、長さ 120 mm の丸棒を切り出し単結晶素材とした。単結晶は光学式浮遊帯域溶融装置（ASGAL FZ-15035WHVPM-M）を用い、Ar 雰囲気中で、凝固速度

7mm/h で単結晶を成長させた。単結晶の方位および成長方向は X 線 Laue 法で決定した。単結晶の成長方向はいずれも  $\langle 001 \rangle$  方向からのずれが  $\pm 5^\circ$  以内であった。70Ni-30Cr の単結晶の一部は、多結晶と同様、773K で 1000h の時効処理を行い規則合金とした。

#### 4.4.1.3 弾性定数の測定

70Ni-30Cr の未時効材および 1000h 時効材については弾性定数を測定した。いずれも  $\{110\}$  および  $\{100\}$  に平行に  $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$  の立方体に切り出し、表面をアルミナで平行研磨した後、加工歪を除去するため 773K で 0.5h の熱処理を行った。弾性定数の測定は、5 MHz の水晶発振子を用い、パルスエコー法で  $\langle 110 \rangle$  および  $\langle 100 \rangle$  のそれぞれの方向について縦波と横波の音速から、立方晶の 3 つの独立な弾性定数、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、および  $C_{44}$  を導出した。

また、粉末 X 線回折法により、未時効材および時効材の格子定数を測定した。

#### 4.4.1.4 水素チャージ引張試験

陰極電解による水素チャージをしながら引張試験を行い水素脆化割れを発生させた。引張試験片の形状は、平行部が一辺 2.54 mm の角状、ゲージ長が 15 mm である。引張試験片は、多結晶の場合は圧延方向に平行、単結晶は結晶成長方向  $\langle 001 \rangle_c$  に平行に採取した。引張試験の前に、すべての引張試験片の平行部は表面の加工層を除去するため、アルミナ粉で研磨した後、電解研磨を実施し鏡面に仕上げた。水素チャージ引張は 3 h の予備チャージを行い電位、電流を安定化させた後、同一の条件で水素チャージをしながら初期歪速度  $3 \times 10^{-4} / \text{s}$  で引張変形を加えた。水素チャージの条件は、1N- $\text{H}_2\text{SO}_4$  に  $1.4 \text{ kg/m}^3$  のチオ尿素を加えたものを電解水溶液として用い、定電流  $350 \text{ A/m}^3$  で行った。引張試験中、所定の歪量で中断し、水素割れの発生および割れの伝播挙動を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。水素割れとすべりの結晶学的方位関係は二面解析で同定し、破断面の方位はすべり線との方位関係により求めた。

#### 4.4.1.5 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察用薄膜試料作成方法

塑性変形挙動に及ぼす水素の影響を観察する目的で、水素チャージ引張により所定の歪量を与えたのち試料表面から薄膜試料を採取した。ここで、室温近傍では、Ni 基合金中の水素の拡散は遅いと考えられていることから、試験温度における Ni 中の水素の拡散距離を考慮し薄膜試料を採取した。Ni 中の水素の拡散係数は下式で与えられている<sup>36)</sup>。

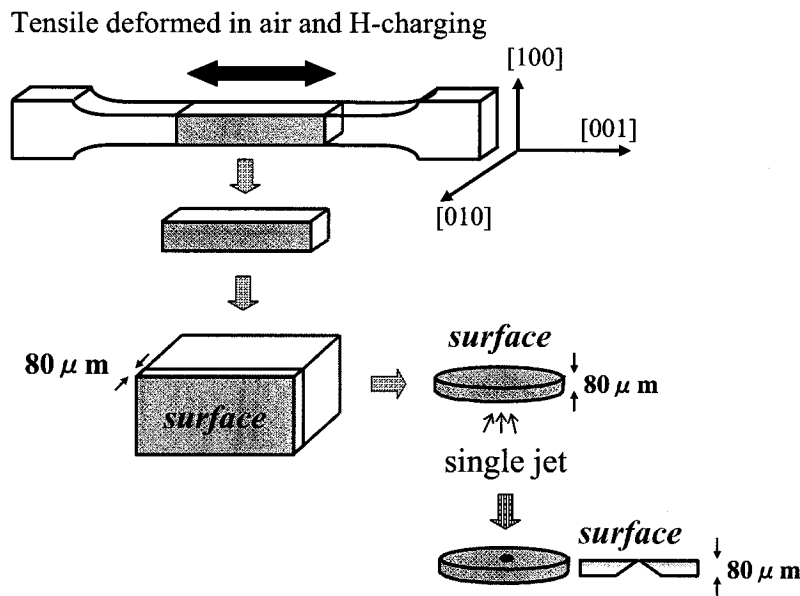
$$D = D_0 \exp \left[ -\frac{\Delta Q_{Ni-H}}{RT} \right] \quad (4-14)$$

$$D_0 = 37.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta Q_{Ni-H} = 4.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$$

(4-14) 式に従えば、予備水素チャージおよび水素チャージ引張中に、試験表面から侵入する水素の拡散距離は、約  $40 \mu\text{m}$  と概算される。そこで、水素チャージ引張試験前に試料表面をアルミナ粉で機械研磨したのち電解研磨を行い、表面の加工層を除去した。その後、水素チャージにより所定の歪量を加えた後、表層部を残して約  $80 \mu\text{m}$  の薄膜を採取した。その薄膜試料は、8%過塩素酸+酢酸溶液を用い、single-jet 法で電解研磨を行った。電解研磨は裏面からのみ電解液を噴射し、試料表面が残るように配慮した。Fig.4-27 に試料採取方法を模式的に示す。

転位組織および亀裂先端の変形組織はTEM(JEM2000EX)を用い加速電圧 200kV で観察した。転位のバーガースベクトルは  $g \cdot b = 0$  条件で決定した。

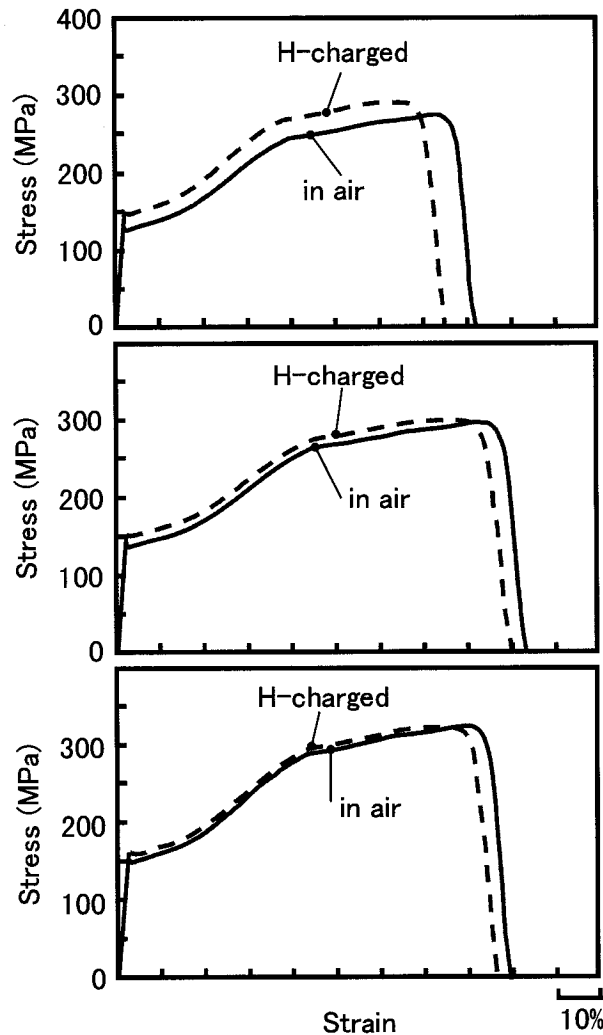


**Figure 4-27** Schematic illustration showing how to prepare the thin foils from the hydrogen charged specimens.

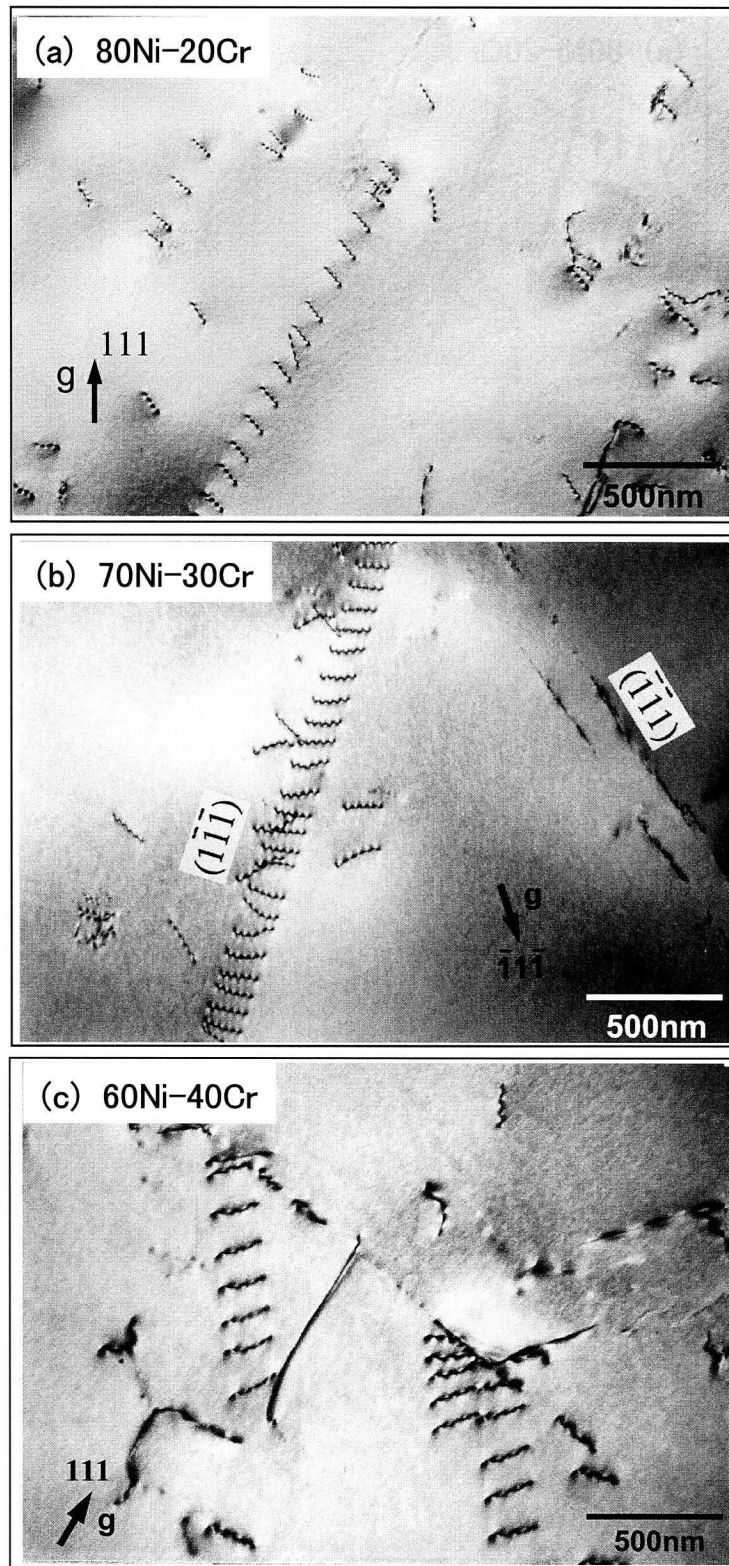
## 4.4.2 結果

### 4.4.2.1 転位挙動に及ぼす水素の影響

Fig.4-28 は 80Ni-20Cr、70Ni-30Cr、60Ni-40Cr の単結晶試料の、大気中、および水素チャージ引張による応力-歪曲線である。引張方向はいずれも  $\langle 001 \rangle_c$  である。いずれの合金も水素チャージによる変形応力の増加を示すが、特に Ni の増量と Cr の減量により水素チャージの影響が増大する。Fig.4-29 は、大気中で 10%変形後の転位組織を示す。いずれの合金も定性的に同様の転位組織を示し、等価なバーガースベクトルを有する転位が特定のすべり面上で発生・増殖する、いわゆるプラナー化した転位が塑性変形を担っている。この、水素の影響がない場合に発生する転位成分は、pure edge に近いことも確認された。しかしながら、水素



**Figure 4-28** Effect of hydrogen charging on the tensile properties of single crystalline specimens with the tensile axis parallel to  $\langle 001 \rangle_{fcc}$ .



**Figure 4-29** Bright-field images of dislocation configurations after tensile deformation to 10% without hydrogen charging.

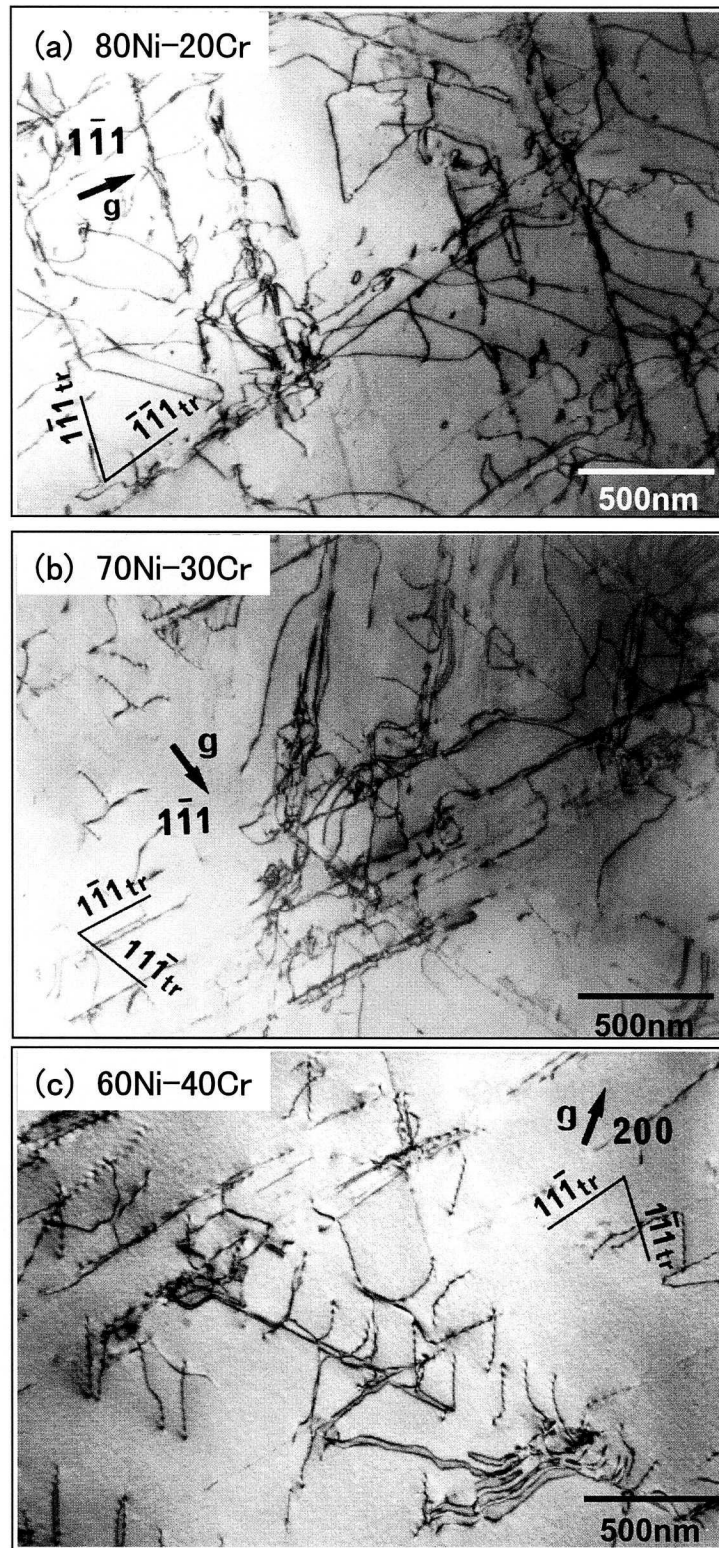


Figure 4-30 Bright-field images of dislocation configurations after tensile deformation to 10% with hydrogen charging.

チャージをしながら同量の歪量まで引張変形を与えると、曲線状の転位（以後、水素誘起転位と呼ぶ）が多く認められるようになり、転位密度が増す（Fig.4-30）。この水素誘起転位ではらせん成分が増し、転位ループや転位双極子を形成したり、他のすべり面に容易に cross-slip する様子も散見される。さらにNiの増量により水素誘起転位は増加の傾向を示す。このことから、水素の侵入によりNi-Cr合金の結晶塑性挙動が変化し、特に高Ni化に伴い水素に対する感受性が増大すると理解される。

Fig.4-31 は、70Ni-30Cr の水素チャージ引張 10%変形により発生した水素誘起転位の weak-beam 像である。fcc 構造の完全転位が2本の部分転位に分解する様子が明瞭に認められ、転位コントラスト消滅条件： $g \cdot b = 0$ により、下記のように完全転位が積層欠陥を挟んで2本の Shockley partial に拡張していることが確認された。

$$b = b_1 + SF + b_2 \quad (4-15)$$

or

$$\frac{1}{2}[1\bar{1}0] = \frac{1}{6}[1\bar{2}1] + SF + \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \quad (4-16)$$

SF: 積層欠陥

転位の拡張幅を、転位線に対し完全転位のバーガスベクトルが  $90^\circ$  を成す条件で測定した結果、大気中引張の場合が平均 5.2 nm であったのに対し、水素誘起転位の拡張幅は平均 6.5 nm であった。Fig.4-32 は各合金における転位の拡張幅の測定値である。いずれの合金系も、水素により拡張幅が広がり、積層欠陥エネルギーの低下が示唆される。水素誘起転位のもう一つの特徴は、多数の node を形成し、Shockley partial の収縮、再結合、および拡張を頻繁に繰り返すことである。

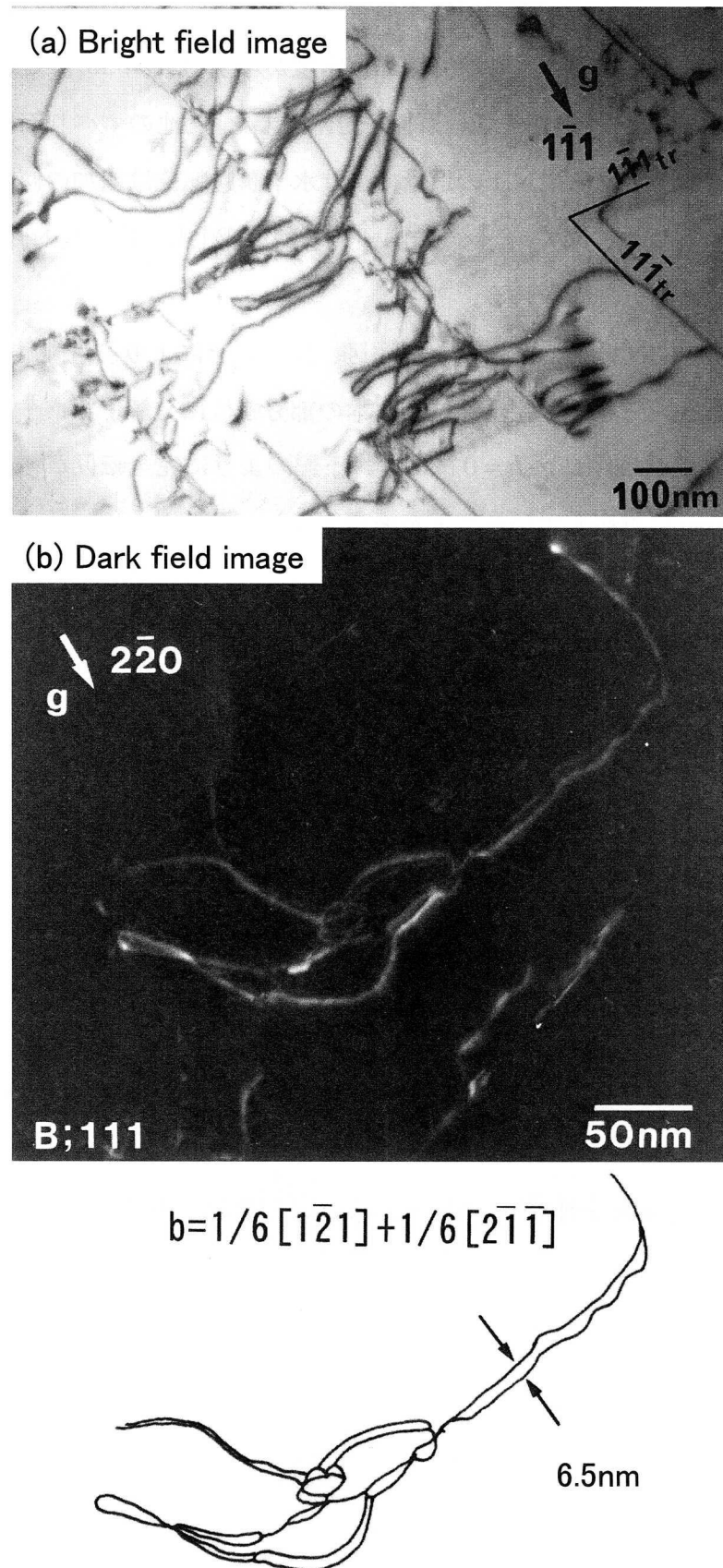


Figure 4-31 Detailed TEM images for hydrogen-affected dislocations in 70Ni-30Cr.

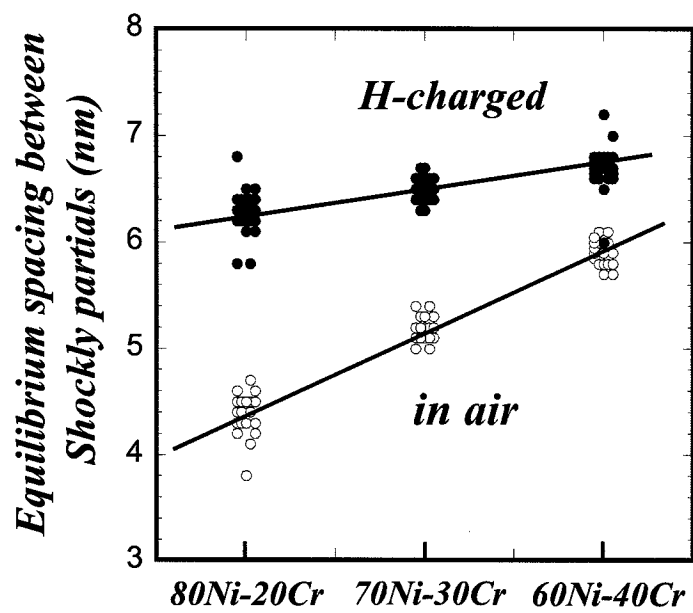


Figure 4-32 Equilibrium spacing between Shockly partials of the dislocation induced in air and with hydrogen-charging.

#### 4.4.2.2 $\text{Ni}_2\text{Cr}$ 規則合金の転位挙動に及ぼす水素の影響

70Ni-30Cr 合金では 773K で 1000h の時効処理を行うことにより、数 10 nm の規則相ドメインが形成される (Fig.4-33)。

Fig.4-34 は時効材の大気中および水素チャージ引張による応力-歪曲線である。引張方向は不規則 fcc 相の  $\langle 001 \rangle_c$  に平行である。規則相の形成により本来の降伏強度および加工硬化率が増加するが、水素チャージ下では降伏応力が大きく低下し、塑性変形域では急激な硬化と軟化を繰り返す。水素チャージ引張により約 15%の歪を与えると、試料表面では微細な亀裂が認められるようになった。

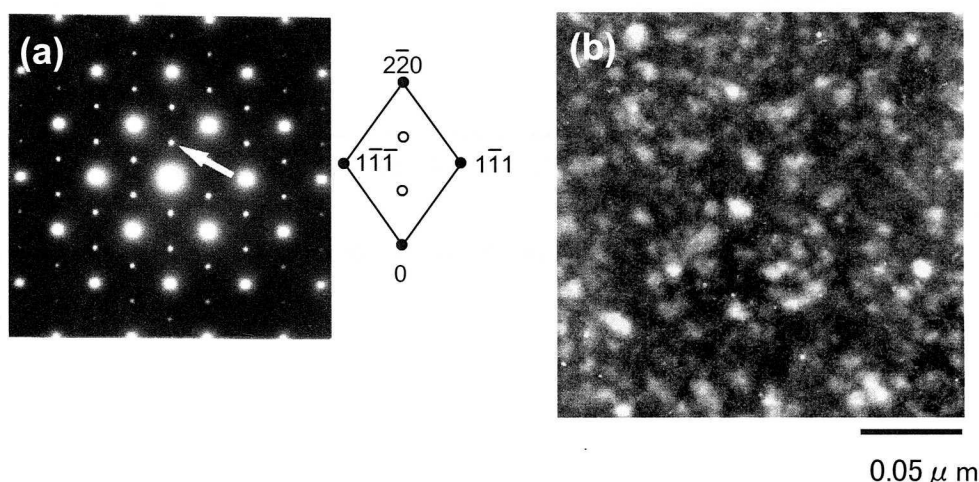


Figure 4-33 An electron diffraction pattern (a) and dark-field image showing  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  ordered domains in 1000h-aged specimen (b).

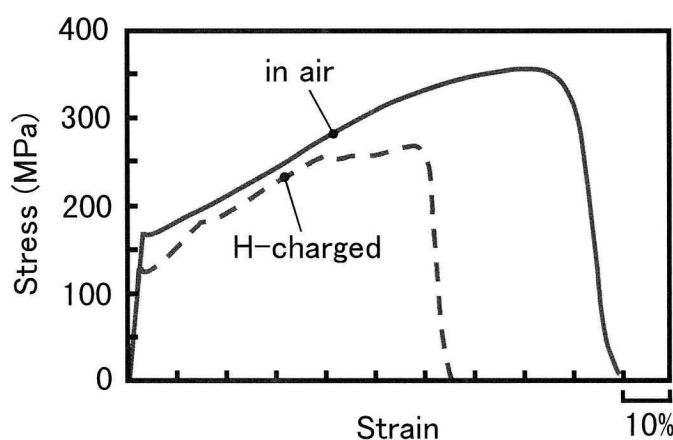
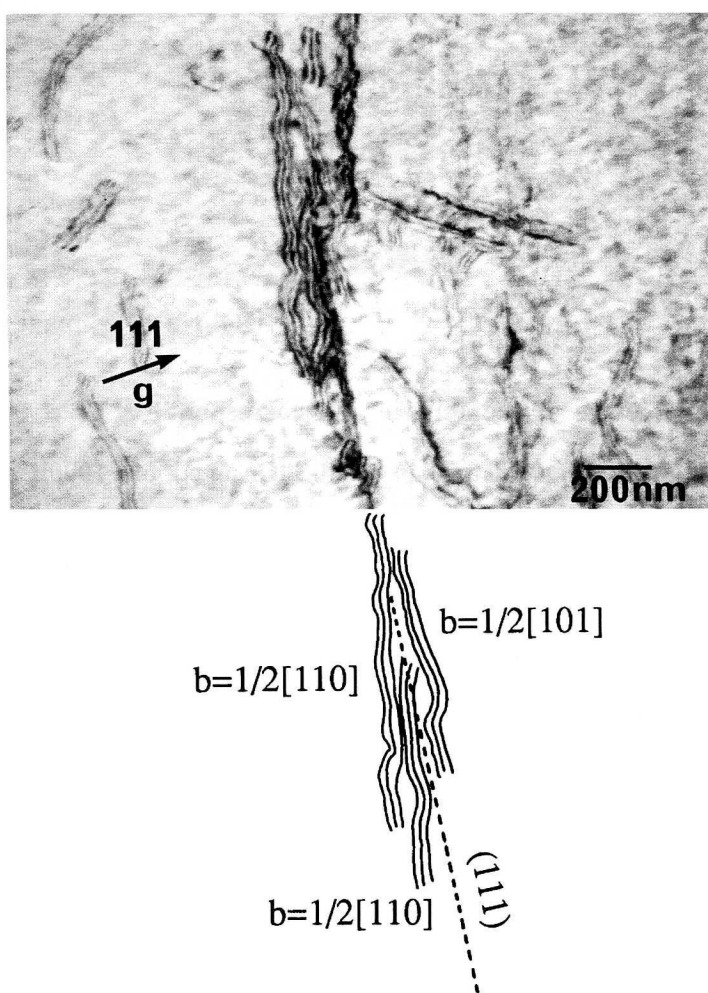
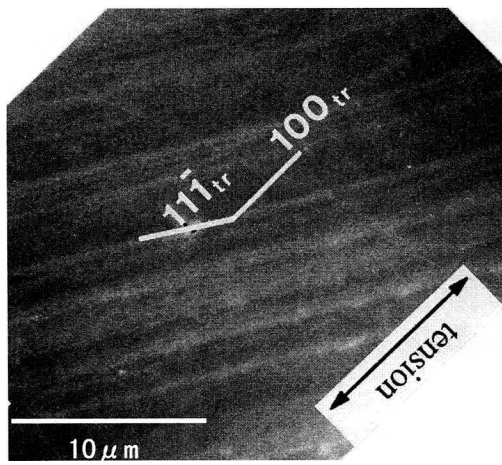


Figure 4-34 Effect of hydrogen charging on the tensile properties of 70Ni-30Cr aged for 1000h at 773K with the tensile axis parallel to  $\langle 001 \rangle_{\text{fcc}}$ .

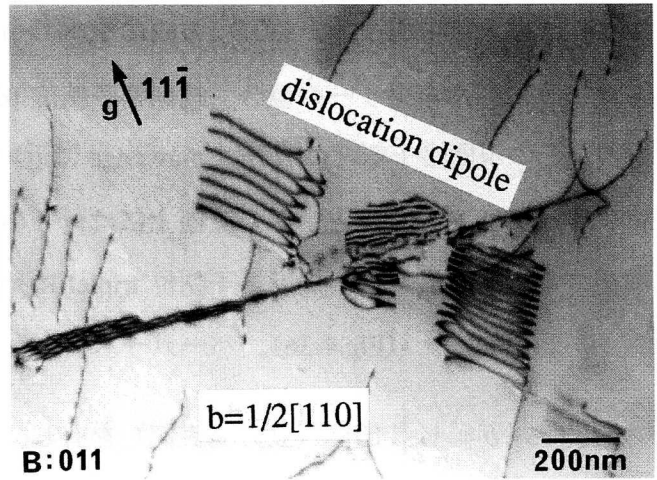
Fig.4-35 は大気中引張で、 $\{001\}_c$  方向に 10%の引張変形を加えた後の転位組織である。前述したように、水素フリーの場合、規則格子転位 triplet が  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  規則合金の塑性変形を担っており、その規則格子転位の成分は pure edge に近い。一方、水素チャージをしながら  $\{001\}_c$  方向に 10%の歪を与えると、試料表面上には単一のすべりによるトレースが発現する。これに対応する変形組織では、規則格子転位 triplet は殆ど認められず、通常転位の活動が優先する様子が認められた (Fig.4-36)。バーガースベクトル解析の結果、転位はすべて同じバーガースベクトル  $b = \frac{1}{2}[\bar{1}10]_c$  (立方晶表記) を有し、1 種類のすべり系のみが活動していることが明らかとなった。また、これらの通常転位ではらせん成分が増し、多くの場合、転位双極子や、プラナーな転位群を形成していることを確認した。



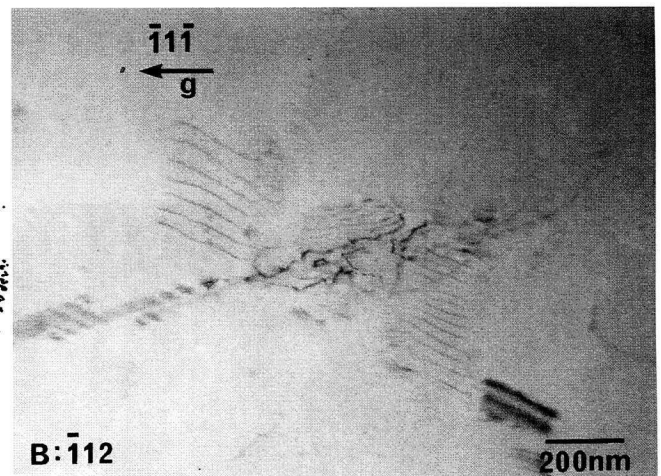
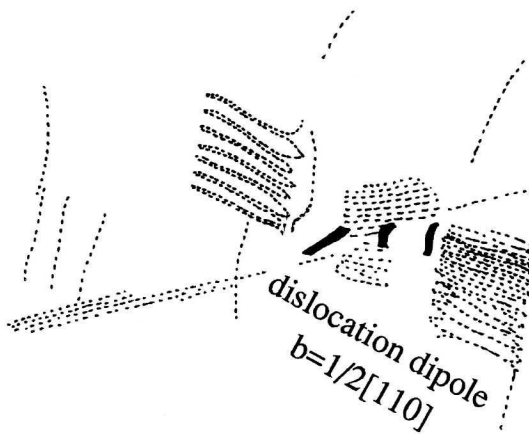
**Figure 4-35** A bright-field image of the superdislocation triplet in 70Ni-30Cr aged for 1000h at 773K after tensile deformation to 10% without hydrogen charging.



(a) SEM image of the surface



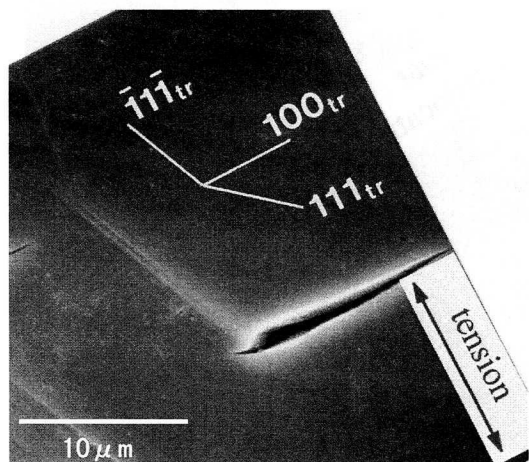
(b) Bright-field image with  $g = 11\bar{1}$



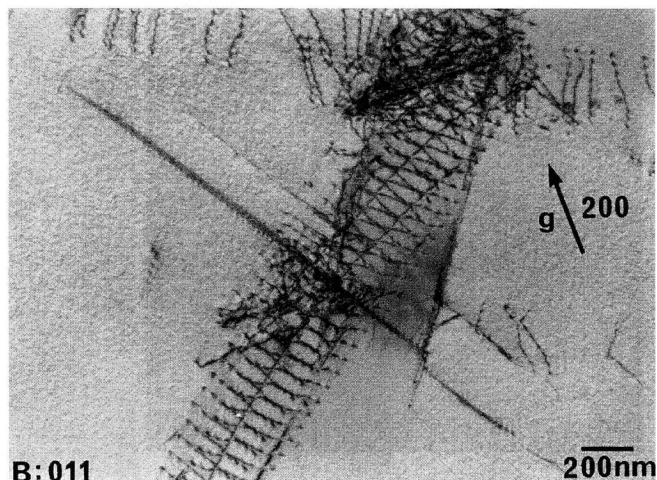
(c) Bright-field image  $g = \bar{1}1\bar{1}$

**Figure 4-36** An SEM image of the surface and corresponding TEM images of the hydrogen-affected deformation structure in 70Ni-30Cr aged for 1000h at 773K and tensile deformed to 10% with hydrogen charging.

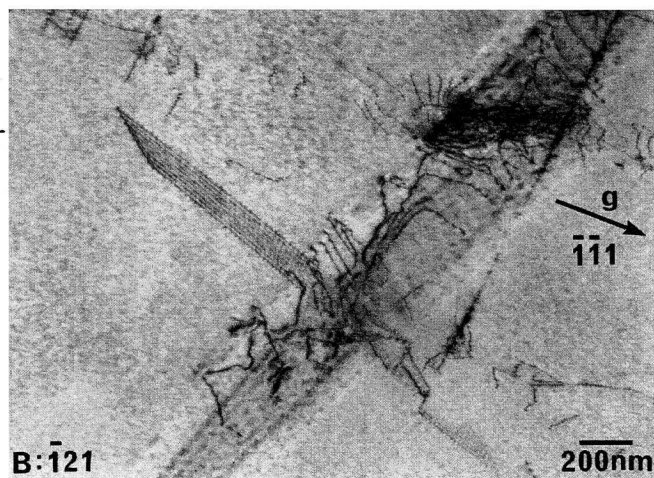
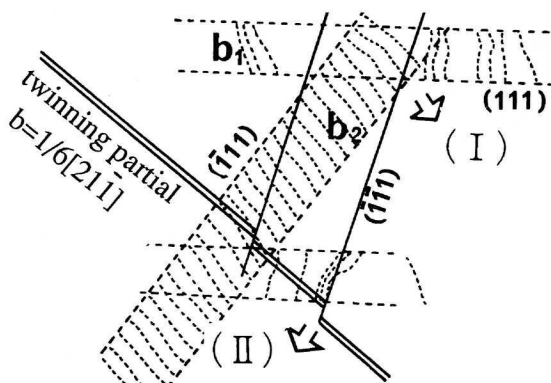
水素チャージ引張によりさらに 15%まで変形を加えると、Fig.4-37 のように試料表面に亀裂が発生し、トレース解析の結果、亀裂の進展方向が $\{001\}_c$ に相当することが明らかとなった。また、亀裂発生源付近からは $\{111\}_c$ に沿ってすべり線のような痕跡が認められた。対応する変形組織の TEM 観察の結果、通常転位は広範囲に広がり、転位双極子から派生した転位対がほぼ等間隔に配列し、特定のすべり面上での転位密度が高くなっている。また複数のすべり系の反応による転位 tangle も散見される。バーガースベクトル解析の結果、



(a) SEM image of the surface



(b) Bright-field image  $g = 200$



(c) Bright-field image with  $g = \bar{1}\bar{1}0$

Figure 4-37 An SEM image of the surface and corresponding TEM images of the hydrogen-affected deformation structure in 70Ni-30Cr aged for 1000h at 773K and tensile deformed to 15% with hydrogen charging.

$b = \frac{1}{6}[21\bar{1}]_c$  なるバーガースベクトルを有する双晶転位が発生していることが確認された。

SEM 像のトレース解析結果と双晶転位発生方向を照合し、試料表面の  $\{111\}_c$  に沿ったトレースは変形双晶に対応することを確認している。

水素チャージ引張による歪量が 20%になると、Fig.4-38 のように試料表面には変形双晶に起因するトレースが 2 種類の等価な  $\{111\}_c$  に平行に認められ、これらの面に沿った亀裂が明瞭に認められる。対応する変形組織では、プラナー化した転位群と変形双晶が明瞭に認められた。

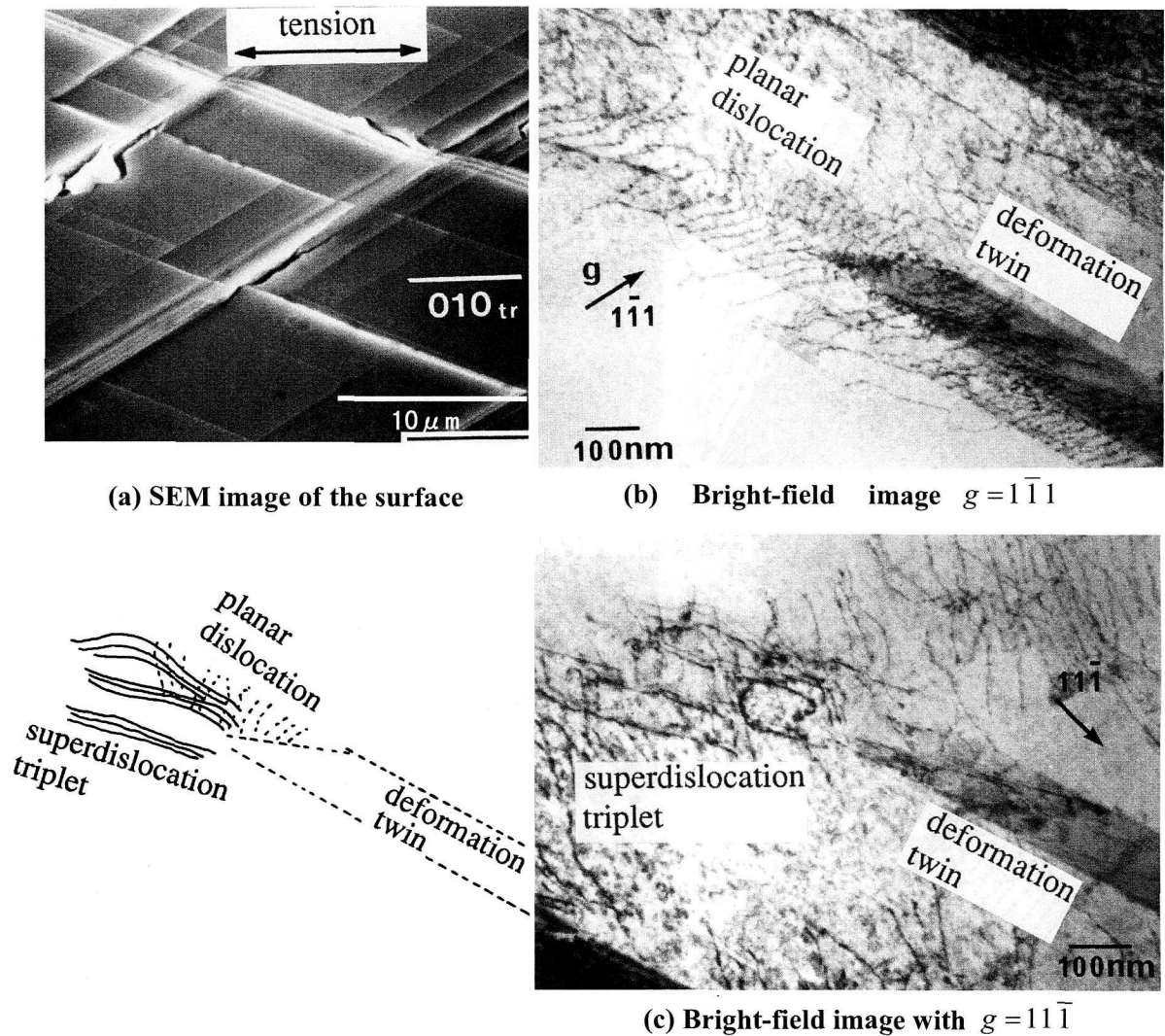


Figure 4-38 An SEM image of the surface and corresponding TEM images of the hydrogen-affected deformation structure in 70Ni-30Cr aged for 1000h at 773K and tensile deformed to 20% with hydrogen charging.

#### 4.4.3 考察

##### 4.4.3.1 Ni-Cr 不規則合金の転位挙動に及ぼす水素の影響

本研究ではNi基合金の結晶塑性に及ぼす侵入水素の影響を明らかにする目的で、種々の組成を有するNi-Cr二元合金を用い、水素チャージ引張変形により発生する転位組織を詳細に観察した。その結果、水素の影響下では転位組織が著しく変化し、水素フリーの環境下では認められないような、特徴的な転位組織を示した。

特筆すべき特徴は、水素フリーでは刃状転位が特定のすべり面上でプラナー化することに

より塑性変形が進むのに対し、水素チャージ引張により導入された水素誘起転位はらせん成分を有するようになり、曲線状に増殖する。その水素誘起転位は他のすべり面に容易に cross-slip したり node を形成するなど、熱活性化過程での転位上昇運動に類似した挙動を示す。これらは、従来、捉えられていない新たな知見である。

塑性変形挙動に及ぼす水素の影響については、これまで種々の報告がある。J.Eastman らは純 Ni について水素雰囲気中での熱処理により水素を導入させると塑性流動応力が増大することを示している。また彼らは、高圧透過電子顕微鏡で転位のその場観察を行った結果、水素ガス雰囲気中では転位の易動度が増し、転位密度が増加することを実証している。本研究では Ni-Cr 合金のバルク試料を用いて陰極チャージにより水素を導入させた点が過去の研究と異なっている。しかしながら、本研究でも、一般に fcc ではらせん転位の mobility が低いにもかかわらず、水素の影響下ではらせん転位が活動しやすくなること、その水素誘起転位がすべり面間に広範囲に拡張し転位密度が増加することが確認され、これらは水素による転位易動度の増大を支持する結果と理解される。

一方、従来の研究では、水素により積層欠陥や双晶が発生しやすくなるため、侵入水素は合金の積層欠陥エネルギーの低下をもたらすと考えられてきた<sup>37,38)</sup>。本研究でも、水素誘起転位の拡張幅が、水素フリーの場合より広がることが確認されている。転位論に従うと、積層欠陥エネルギー ( $\gamma$ ) は以下のように拡張転位の幅 ( $w$ ) の逆数で与えられる。

$$\gamma = \frac{\mu b^2}{8\pi w} \left( \frac{2-\nu}{1-\nu} \right) \quad (4-17)$$

ここで、拡張転位の幅の測定値、 $\{111\}_c$  上の  $b = 1/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle_c$  すべりに対する剛性率 ( $\mu_{111}$ ) とポワソン比 ( $\nu_{111}$ ) を用いて不規則合金の積層欠陥エネルギーを求めることにする。算出に当たって非等方弾性論に従い弾性定数 ( $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ ) の測定値 (Table 4-5) を下式に代入して求めた。

$$\mu_{111} = (C_{44}' C_{55}')^{1/2} \quad (4-18)$$

$$\frac{\mu_{111}}{1-\nu_{111}} = \frac{1}{3} \left( 2 + \frac{C_{22}'}{C_{11}'} \right) \cdot (\bar{C}_{11}' + C_{12}') \cdot \left[ \frac{C_{55}' (\bar{C}_{11}' - C_{12}')}{C_{22}' (\bar{C}_{11}' + C_{12}' + 2C_{55}')} \right] \quad (4-19)$$

ここで、

$$\begin{aligned}
 C_{11}' &= C_{11} & C_{22}' &= \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44} \\
 C_{12}' &= C_{12} & C_{23}' &= \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) - C_{44} \\
 C_{55}' &= C_{44} & C_{44}' &= \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \\
 \bar{C}_{11}' &= (C_{11}' C_{22}')^{1/2} = \left[ \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) C_{11} \right]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{4-20}$$

**Table 4-5 The lattice parameter and experimental elastic compliance of disordered 70Ni-30Cr.**

Lattice constant (nm)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
0.3567	242	153	126

**Table 4-6 The width of extended dislocations and stacking fault energy( $\gamma$ ) of disordered 70Ni-30Cr.**

	in air	Hydrogen-charged
w(nm)	5.20	6.50
$\gamma$ (mJ/m <sup>2</sup> )	33.6	26.8

Table 4-6 に示すように、水素の影響により積層欠陥エネルギーは約 7 mJ/m<sup>2</sup> 低下すると推算される。しかしながら、一方で、水素誘起転位ではらせん成分が増し、拡張転位が容易に収縮・拡張を繰り返して他のすべり面に容易に cross-slip する。したがって、Ni-Cr 合金に水素が侵入すると、積層欠陥エネルギーの低下とともにらせん転位を容易にするような結晶塑性の変化が生ずると推察される。

侵入水素によるらせん転位促進要因として以下の 3 点が考えられる。第一は、侵入水素により転位芯が平面的に拡張する可能性である。一般に、らせん転位は刃状転位よりパイエルス応力が高く、らせん転位を発現させるためには刃状転位より高い応力を必要とする。転位理論にしたがえば、パイエルス応力は下式で与えられる。

$$\text{刃状転位} : \tau_p = \frac{\mu}{2\pi} \frac{b}{a} A\left(\frac{\xi}{b}\right) \exp\left(-\lambda \frac{\xi}{b}\right) \quad \xi = \frac{a}{2(1-\nu)} \quad (4-21)$$

$$\text{らせん転位} : \tau_p = \frac{\mu}{2\pi} \frac{b^2}{ad} A\left(\frac{\xi}{d}\right) \exp\left(-\lambda \frac{\xi}{d}\right) \quad \xi = \frac{a}{2} \quad (4-22)$$

$b$  : バーガースベクトル ( $1/2\langle 110 \rangle$ )

$a$  : 原子面の間隔 ( $1/3\langle 111 \rangle$ )

$d$  : 原子列の間隔 ( $1/4\langle 110 \rangle$ )

$A, \lambda$  : 定数

このなかで、 $\xi$ は転位芯の広がり幅に相当する変数であり、 $\xi$ が拡張することによりパイエルス応力は指数関数的に大きく低下する。したがって、侵入水素によりらせん転位の転位芯が平面的に拡張すれば、らせん転位の活動が容易になると考えられる。第二は、侵入水素により剛性率が低下する可能性である。パイエルス応力は、剛性率の低下によっても低下する。さらに、剛性率 ( $\mu$ ) が低下すると、下式に従って拡張転位の cross-slip のための活性化エネルギーが低下する。

$$U \cong \frac{\mu b^2 w}{15} \left( \ln \frac{w}{b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-23)$$

$b$  : バーガースベクトル

$\mu$  : 剛性率

すなわち、転位拡張幅 ( $w$ ) の収縮、または shear modulus の減少により cross-slip が容易になることを意味する。したがって、転位拡張幅が広くても、shear modulus が拡張幅の広がりを相殺するだけの十分小さな値をとれば、cross-slip のためのエネルギーは減少することになる。

Ni 基合金では、Ni の増量に伴い水素脆化感受性が増大するという問題が指摘されており、これまで、表面の電気化学的作用、水素固溶量、水素化物の安定性、粒界結合力、等の観点から種々議論されてきた。しかしながら、未だ、本質解明には至っておらず、経験的に Ni 量を 60%以下に抑えた成分選定に留まっている<sup>28,29)</sup>。

本研究では水素誘起転位の挙動に及ぼす Ni-Cr 量の影響に着目した結果、60Ni-40Cr から 80Ni-20Cr の組成域では、高 Ni 化により水素誘起転位が増加し、塑性流動応力の増加が顕著になることが明らかとなった。この結果は、結晶塑性に及ぼす侵入水素の影響が、高 Ni 材、低 Cr 材ほど顕在化することを示している。

#### 4.4.3.2 規則合金の塑性変形挙動に及ぼす水素の影響

本研究で用いた Ni-Cr 合金の中で、70Ni-30Cr は  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  の化学量論組成に相当し、773K での時効処理により  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相に変態する。TEM による転位組織の観察の結果、水素の影響がない場合には規則格子転位 triplet が優先するのに対し、水素の影響下では、規則格子転位 triplet より、通常転位が優先して発生しやすくなることが確認された。水素による塑性変形挙動の変化は、不規則相の場合より顕著であり、Ni 原子および Cr 原子が規則配列することにより、結晶塑性に及ぼす水素の影響が増幅されたことを示している。

規則格子転位 triplet に対するバーガスベクトルは通常転位の 3 倍あり、刃状転位に対するパイエルス応力は通常転位の 6 倍以上、らせん転位に対するパイエルス応力は通常転位の 9 倍以上にも高められる。したがって、規則格子転位 triplet のらせん成分化は困難であり、通常、水素の影響がない場合には、プラナーな刃状転位として活動した方がエネルギー的に有利である。しかしながら、水素誘起転位は規則合金であつてもらせん成分を含む混合転位であつた。したがって、侵入水素によりらせん転位を発現させるだけの塑性の変化や応力場の変化が生じていることになる。

不規則 fcc 相の場合、侵入水素の侵入によりらせん転位が優先的に発現する要因として、らせん転位の転位芯が平面的に拡張するためと考察した。一方、合金組成の観点では、Ni 量が高い (Cr 量が低い) ほど水素誘起転位が増加する。この結果は、Ni 原子および Cr 原子と、格子間に侵入した水素との相互作用に差異があることを示唆している。

したがって、Ni 原子、Cr 原子が規則配列した場合、侵入水素により塑性異方性が増大し、らせん転位の mobility が増したと考えることができる。ただし、らせん成分を持つ規則格子転位の場合、部分転位への分解は必ずしも同一すべり面上に限らないので、個々のすべり面上の部分転位は独立に活動しうる。このため、水素誘起転位があたかも通常転位のような挙動を示したものと理解される。

本研究では塑性変形挙動に及ぼす水素の影響を明確に捉えることに成功した。さらに侵入水素の本質を明らかにするためには、水素原子の格子間位置や電子状態、集合状態、合金元素との結合状態や弾性的相互作用の観点からの解明が必要であろう。

## 4.5 規則化制御方法

以上の検討により、Ni<sub>2</sub>Cr 型規則相が発現する材料においては、規則度が 1 に近い状態では水素に対する感受性が高く、双晶界面破壊を伴う水素脆化が助長されることが明らかとなった。しかしながら、規則度が低い場合には、むしろ水素脆化を抑制する可能性が示唆された。

そこで、ここでは、C276 合金とモデル合金の規則度と規則化進行速度について定量化を試みる。

Ni<sub>2</sub>Cr 型規則相の逆位相境界エネルギー  $\gamma_{apb}$  は以下のように導出できる。例えば Fig.4-9 に示すようにすべり面 (013)<sub>0</sub> 面上で  $[33\bar{1}]_0$  方向に転位が通過する場合、原子は、

$$\begin{array}{ccccccccccc} a & \rightarrow & a' & \rightarrow & b & \rightarrow & b' & \rightarrow & c & \rightarrow & c' & \rightarrow & d \\ (1) & & (2) & & (3) & & (4) & & (5) & & (6) \end{array}$$

の順に移動し、原子の  $a \rightarrow b$ 、 $b \rightarrow c$  への移動に対しては規則相の周期構造が乱れ、complex stacking fault を伴う逆位相境界 (APB) が形成される。

ここで、原子の移動に伴う最隣接原子との相互作用エネルギーの変化を考えると、各転位の通過に伴うエネルギー差  $\Delta E$  は以下のように導出できる。

$$\text{転位(1)} \quad \Delta E = 0 \quad (4-24)$$

$$\text{転位(2)} \quad \Delta E = S^2 (V_{Ni-Ni} + V_{Cr-Cr} - 2V_{Ni-Cr}) \quad (4-25)$$

$S$  : 長範囲規則度(long range order parameter)

$V_{Ni-Ni}$  : Ni-Ni 原子対の結合エネルギー

$V_{Cr-Cr}$  : Cr-Cr 原子対の結合エネルギー

$V_{Ni-Cr}$  : Ni-Cr 原子対の結合エネルギー

$$\text{転位(3)} \quad \Delta E = S^2 (V_{Ni-Ni} + V_{Cr-Cr} - 2V_{Ni-Cr}) \quad (4-26)$$

$$\text{転位(4)} \quad \Delta E = 0 \quad (4-27)$$

$$\text{転位(5)} \quad \Delta E = -S^2 (V_{Ni-Ni} + V_{Cr-Cr} - 2V_{Ni-Cr}) \quad (4-28)$$

$$\text{転位(6)} \quad \Delta E = -S^2 (V_{Ni-Ni} + V_{Cr-Cr} - 2V_{Ni-Cr}) \quad (4-29)$$

APB エネルギーは単位体積 ( $\Lambda$ ) 当たりのエネルギー差に相当するので下式で表される。

$$\gamma_{apb} = \Delta E / \Lambda \quad (4-30)$$

つまり、APB エネルギーは規則度  $S$  の 2 乗に比例して増大する。

以上の検討から、 $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相においては、転位が 3 本組になって動き、規則度の 2 乗に比例した APB エネルギーにより変形抵抗を受けることがわかる。

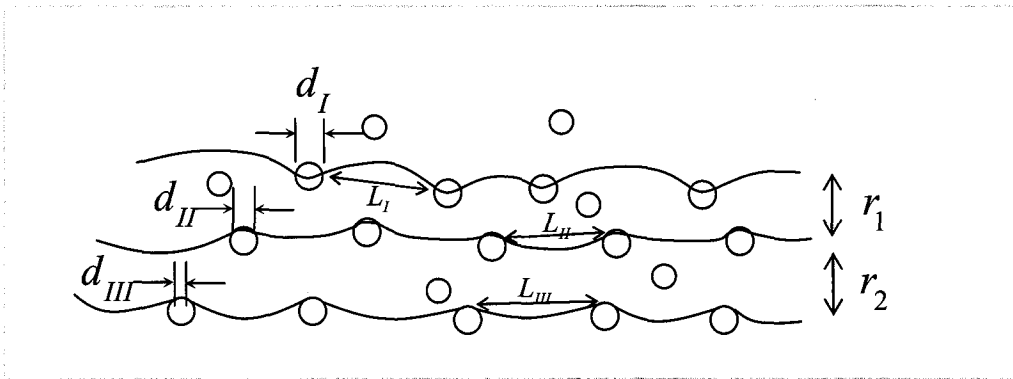
実際は、Fig.4-39 に示すように 3 本組の転位が規則相ドメインを剪断して動き、3 本組の転位に働く応力は、3 転位間の反発力および外部からの力の釣り合いによって決められる。すなわち、

$$3\tau_{c0}b = \gamma_{apb} \left( \frac{d_I}{L_I} - \frac{d_{II}}{L_{II}} - \frac{d_{III}}{L_{III}} \right) \quad (4-31)$$

を満たす。

Fig.4-39 に示すように、 $d_I/L_I = 2\langle r_s \rangle/L_s$ ， $d_{II}/L_{II} = f$ ， $d_{III}/L_{III} = f$  と仮定すると、

$$\tau_{c0} = \frac{\gamma_{apb}}{3b} \left[ \left( 3\pi^2 \gamma_{apb} f \langle r \rangle / 32\Gamma \right)^{1/2} - 2f \right] \quad (4-32)$$



**Figure 4-39** A schematic illustration showing the superdislocations sweeping the ordered domains.

ここで、 $d_{II}/L_{II} = 0$ 、 $d_{III}/L_{III} = 0$  の場合には、

$$\tau_{c0} = \frac{\gamma_{apb}}{3b} \left[ (3\pi^2 \gamma_{apb} f \langle r \rangle / 32\Gamma)^{1/2} \right] \quad (4-33)$$

である。また、規則相ドメインが十分大きい時には、下式によって近似される。

$$\tau_{c0} = 0.81 \frac{\gamma_{apb}}{3b} \left[ (3\pi f / 8)^{1/2} - 2f \right] \quad (4-34)$$

さらに、 $d_{II}/L_{II} = 0$ 、 $d_{III}/L_{III} = 0$  の場合には、

$$\tau_{c0} = 0.81 \frac{\gamma_{apb}}{3b} \left[ (3\pi f / 8)^{1/2} \right] \quad (4-35)$$

と記述される。

次に、Fig.4-40 に示すように各転位の平衡拡張幅  $r_1$ 、 $r_2$  から、対応する APB エネルギー  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  を求める。各転位間の相互作用エネルギーは、下式で記述される。

転位 I / 転位 II

$$E = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} \sin^2 \xi \left( \ln \frac{R}{r_1} - \frac{1}{2} \right) + \frac{\mu b^2}{2\pi} \cos^2 \xi \left( \ln \frac{R}{r_1} - 1 \right) + \gamma_1 r_1 \quad (4-36)$$

転位 II / 転位 III

$$E = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} \sin^2 \xi \left( \ln \frac{R}{r_2} - \frac{1}{2} \right) + \frac{\mu b^2}{2\pi} \cos^2 \xi \left( \ln \frac{R}{r_2} - 1 \right) + \gamma_2 r_2 \quad (4-37)$$

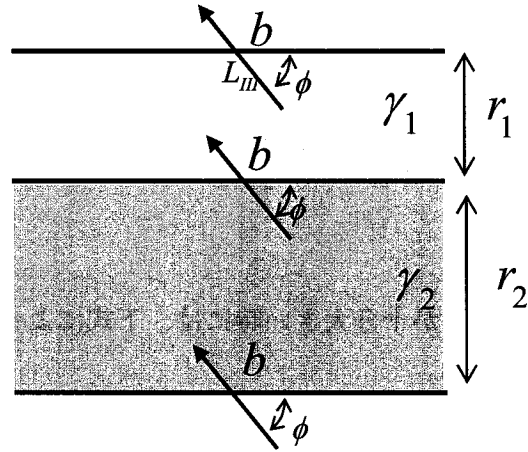


Figure 4-40 A geometry of superdislocation triplet.

転位 I/転位 III

$$E = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} \sin^2 \xi \left( \ln \frac{R}{r_1 + r_2} - \frac{1}{2} \right) + \frac{\mu b^2}{2\pi} \cos^2 \xi \left( \ln \frac{R}{r_1 + r_2} - 1 \right) \quad (4-38)$$

ここで、 $R$  は転位による応力場の範囲、 $\xi$  は転位線とバーガースベクトルの成す角である。  
すなわち全エネルギー  $E_{total}$  は、

$$E_{total} = -\frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} \sin^2 \xi [\ln r_1 + \ln r_2 + \ln(r_1 + r_2)] - \frac{\mu b^2}{2\pi} \cos^2 \xi [\ln r_1 + \ln r_2 + \ln(r_1 + r_2)] + \gamma_1 r_1 + \gamma_2 r_2 \quad (4-39)$$

となる。

$$dE/dr_1 = 0 \quad , \quad dE/dr_2 = 0 \quad (4-40)$$

により平衡距離を求めると、下記が導出される。

$$\gamma_1 = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[ \frac{\sin^2 \xi}{1-\nu} + \cos^2 \xi \right] \cdot \left[ \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_1 + r_2} \right] \quad (4-41)$$

$$\gamma_2 = \frac{\mu b^2}{2\pi} \left[ \frac{\sin^2 \xi}{1-\nu} + \cos^2 \xi \right] \cdot \left[ \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1 + r_2} \right] \quad (4-42)$$

上記の理論を、実際の観察例と比較し、APB エネルギーおよび規則度の概算を試みる。Table 2-2 に示す成分を有する C276 合金および Ni-Cr 二元合金について、773K にて 10000h 時間までの時効処理により規則相を形成させ、規則格子転位の拡張幅を測定した。また、剛性率（ $\mu$ ）およびポワソン比（ $\nu$ ）は 70Ni-30Cr の 1000h 時効材の格子定数測定値（Table 4-7）を用い、(4-1)、(4-19) 式により算出した。こうして算出した APB エネルギーを Table 4-8 に示す。

**Table 4-7 The lattice parameter and experimental elastic compliance in 1000h-aged 70Ni-30Cr.**

Lattice constant (nm)	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)
0.3560	225	140	124

**Table 4-8 APB-energy estimated (mJ/m<sup>2</sup>)**

Aging time (h)	C276(56Ni)	Ni-Cr
100	—	47.0±2.5
500	—	115±4.4
1000	62.5±6.8	138±1.2
2000	98.7±2.5	—
6000	126±3.7	—
10000	135±10.2	—
Domain size(nm)	10~30	20~30

Table 4-8 および Fig.4-41 から明らかなように、時効時間の増加に伴い規則度が増大すると、APB エネルギーが増加する。また、Ni<sub>2</sub>Cr 規則相の化学量論組成の合金系においては、1000h の時効処理により APB エネルギーがほぼ最大値に到達するが、C276 合金においては規則度の進行が 10 倍以上遅くなることがわかる。これは、C276 合金においては Cr の一部が Mo お

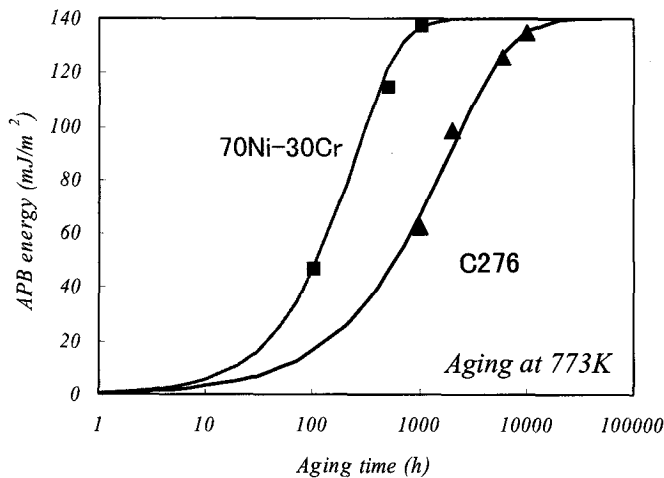


Figure 4-41 A change in APB-energy of Ni-Cr alloy and C-276.

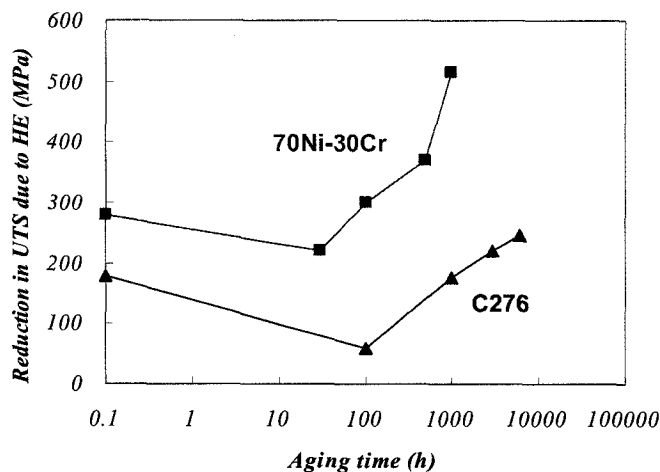


Figure 4-42 Effect of ordering on the susceptibility to hydrogen embrittlement.

よび W で置換され、規則化の進行が Mo や W の mobility に律速されるためと考えられる。

一方、水素脆化感受性と規則度との関連性については、規則化の進行に伴い水素脆化による破壊形態が変化することを示した。すなわち、規則度の増大に伴い、多結晶は粒界破壊から双晶界面破壊に変化し、単結晶の場合には破壊面が {001} から {111} に変化し、規則化に伴う塑性変形挙動の変化に対応すると結論付けた。また、これらの破壊形態の過渡期においては、水素脆化感受性が一旦低下することも明らかとなった。Fig.4-42 は C276 と 70Ni-30Cr 合金の多結晶の水素脆化感受性を、水素チャージ引張試験による UTS の減少量で整理したものである。水素脆化感受性が一旦低下する時効条件は、70Ni-30Cr に比べ、C276 合金の方が

長時間側にシフトする。このことから、水素脆化感受性の経時変化は規則度の変化とよく対応することがわかる。以上の考察は、規則度のみならず規則化進行速度も第3元素の添加により制御でき、環境温度と耐用年数に応じた合金設計が可能であることを示している。

## 4.6 結言

Ni基合金(C276)の水素脆化に及ぼす規則化の影響を明らかにする目的で、水素チャージ引張による水素脆化感受性の評価、水素割れ界面のキャラクタリゼーション、および変形組織の観察を行った。その結果、C276合金においては773Kにおける長時間時効により $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ 型規則相が形成され、規則化に伴う塑性変形挙動の変化に伴い水素脆化破壊形態が変化した。不規則相である未時効材では、すべりと特定の方位関係にある粒界で水素割れが多く発生した。一方、時効により規則化が進行すると粒界破壊が抑制され、双晶界面で水素脆化割れが発生した。塑性変形挙動の観察から、 $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ 型規則相が形成されると塑性の異方性が発現し、双晶界面上でも転位が不動化しpile-upしやすいことを確認した。以上の検討により、Ni基合金においては、粒界や双晶界面とすべりととの相互作用による転位の堆積や応力集中が、水素脆化割れ促進要因になると結論づけられた。

次に、水素脆化破壊と応力集中機構を明らかにするため、Ni-Cr 2元系のモデル合金の単結晶を用いて検討した。その結果、未時効材の場合、単結晶試料の表面には水素の影響による微小亀裂が多数認められ、引張方向が $\langle 001 \rangle_c$ の場合、亀裂の進展方向は $(001)_c$ のトレースに対応することが明らかとなった。一方、時効により規則相が形成されると水素脆化破壊形態は大きく変化し、 $\{111\}_c$ に沿った劈開破壊の様相を呈した。変形組織の観察の結果、水素割れ近傍では変形双晶が多く認められ、割れ界面が双晶界面またはすべり面に相当すると判断された。このように、未時効材、時効材とも、粒内の応力集中機構で水素割れ機構を説明することができた。

さらに、塑性変形挙動に及ぼす水素の影響を明らかにする目的で、水素チャージした材料で発現する水素誘起転位の観察を行った。その結果、水素の存在により転位組織が大きく変化することが明らかとなった。すなわち、水素チャージを行わない場合には、刃状転位が特定のすべり面上で活動するプラナー化現象を示したのに対し、水素の影響下では転位ループや転位双極子を含むらせん転位が多く発現することが確認された。さらに、水素による積層欠陥エネルギーの低下も確認された。したがって、Ni基合金中の水素は転位芯の構造を変化

させ、結果として転位のmobilityが増大し、積層欠陥エネルギーが低下したものと考察した。一方、時効により規則相が形成されると、水素がない場合には規則格子転位tripleが主導的であったのに対し、水素の影響下では、fcc相の完全転位と等価なバーガスベクトルを有する通常転位が優先した。このようにNiとCr原子の配列が規則化すると水素の影響が助長されることから、Ni原子/Cr原子と侵入水素の相互作用に差異があると推察された。

また、水素脆化感受性が規則度の変化と良い対応関係を示すことが明らかとなり、規則度の制御、塑性変形制御、粒界・界面制御の観点からの材料設計によって、強度・耐食性の向上が可能であることが提言できた。

#### 第4章の参考文献

1. A.Ikeda, M.Igarashi, M.Ueda, Y.Okada and H.Tsuge: Corrosion, 45(1989), p.838
2. A.Ikeda, M.Ueda and H.Tsuge: Corrosion/89 NACE, Paper 7 (1989)
3. H.E.Chaung, M.Watkins and G.A.Vaughn: Corrosion/85 NACE, Paper 227 (1985)
4. R.D.Kane, M.Watkins, D.F.Jacobs and G.L.Hancock: Corrosion, 33, (1977), p.309
5. 工藤赳夫, 寺崎富久長: 日本金属学会会報, 26,(1987),p.247
6. S.M.Bruegger, R.H.Jones, M.T.Thomas and D.R.Baer: Scr. Metall., 14, (1980), p.1233
7. T.S.F.Lee and R.M.Latanision: Metall. Trans., 18A, (1987), p.1653
8. M.Cornet, C.Bertrand and M.Da.Cobba Bolo, Metall. Trans., 13A, (1982), p.141
9. S.Hinotani, Y.Ohmori and F.Terasaki: Suppl. Trans. JIM, 27, (1986), p.805
10. B.J.Berkowitz and R.D.Kane., Corrosion, 36, (1980), p.1877
11. D.McLean: Grain Boundaries in Metals, Oxford Univ. Press, (1957), p.116
12. J.E.Eastman, T.Matsumoto, N.Narita, F.Heubaum and H.K.Birnbaum: Hydrogen Effects in Metals, ed. I.M.Bernstein and I.M.Thompson, (1981), p.397, AIME, Warrendale, Pa
13. W.A.McInteer, A.W.Thompson and I.M.Bernstein: Acta Metall., 28, (1980), 887
14. R.E.Stoltz and A.J.West: Hydrogen Effects in Metals, ed. I.M.Bernstein and I.M.Thompson, (1981), 541, AIME, Warrendale, Pa
15. M.Hirabayashi: Trans. Jpn. Inst. Met., 10, (1969), p.365
16. S.Hinotani, Y.Ohmori and F.Terasaki: Mater. Sci. Eng., 74, (1985), p.119
17. S.Amelinckx: Dislocations in Solids, vol.2, ed. F.R.N.Nabarro., pp.119

18. J.E.Eastman, T.Matsumoto, N.Narita, F.Heubaum and H.K.Birnbaum: 'Hydrogen Effects in Metals', ed. I.M.Berstein and A.W.Thompson, AIME, Warrendale, Pa, (1981), p.397
19. I.M.Robertson, T.Tabata, W.Wei, F.Heubaum and H.K.Birnbaum: *Scr. Metall.*, 18,(1984), p.841
20. D.H.Lassila and H.K.Birnbaum: *Acta Metall.*, 34, (1986), p.1237
21. D.H.Lassila and H.K.Burnbaum: *Acta Metall.*, 36, (1988), p.2821
22. A.Kimura and H.K.Birbaum: *Acta Metall.*, 36, (1988), p.757
23. W.Y.Chu and H.K.Birnbaum: *Metall. Trans.*, 20A, (1989), p.1475
24. 高野則之, 寺崎富久長 : *材料システム*, 12,(1993),p.15
25. I.M.Robertson and H.K.Birnbaum:*Acta Metall.*, 34, (1986), p.353
26. I.M.Robertson, T.Tabata, W.Wei, F.Heubaum and H.K.Birnbaum, 18,(1984), p.841
27. H.Vehoff and H.K.Klameth: *Acta Metall.*, 33, (1985), p.955
28. H.Vehoff and W.Rothe: *Acta Metall.*, 31, (1983), p.1781
29. M.Dollar and I.M.Birnstein: *Acta Metall.*, 36, (1988), p.2369
30. J.Friedel: *Dislocations*, Pergamon Press, (1964), p.161
31. J.P.Hirth and J.Lothe: *Theory of Dislocations*
32. E.A.Steigerwald, F.W.Schaller and A.R.Troiano : *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.* 218, (1969), 832 (1960)
33. R.A.Oriani and P.H.Josephic, *Acta metall.* 22, (1979), p.1065
34. C.J.McMahon Jr and V.Vitek, *Acta metall.* 27, (1979), p. 507
35. C.Beachem, *Metall. Trns.* 3, (1972), p.437
36. J.Eastman, T.Matsumoto, N.Narita, F.Heubaum and H.K.Birnbaum, *Hydrogen Effects in Metals*(edited by I.M.Bernstein and A.W.Thompson), p.397. A.I.M.E., New York(1980).
37. T.Matsumoto and H.K.Birnbaum, *Hydrogen in Metals*, Proc. 2<sup>nd</sup> Japan Inst. Metals Int. Symo., *Trans. Japan Inst. Metals*, Suppl. 21,(1981), p.493
38. S.P.Lynch, *Scripta metall.* 13, (1979),p.1051
39. T.Matsumoto, J.Eastman, and H.K.Birnbaum:*Scripta Metallurgica*, vol.15,(1981), p.1033
40. T.Tabata and H.K.Burnbaum, *Scripta metall.* 17,(1983),p.947
41. H.Matsui and H.Kimura, *Mat. Sci. Eng.* 40 ,(1979), p.207
42. S.Moriya, H.Matsui and H.Kimura, *Mat.Sci. Eng.* 40,(1979), p.217
43. H.Matsui, H.Kimura and A.Kimura, *Mat.Sci. Eng.*40, (1979), p.227

44. K.Oguir and H.Kimyra, Scripta Met.14,(1980),p.1017
45. C.G.Park, K.S.Shin, J.Nagakawa and M.Meshii, Scripta Met. 14,(1980),p.279
46. E.Pink and R.J.Arsenault, Prog. In Mat. Sci. 24, (1979),p.1
47. C.C.Chen and R.J.Arsenault, Acta Met. 23, (1975), p.255
48. B.A.Wilcox and G.C.Smith, Acta metall. 13,(1965), p.331
49. A.H.Windle and G.C. Smith, Metal Sci. J. 2,(1968), p.187
50. A.H.Windle and G.C. Smith, Metal Sci. J. 4,(1970), p.187
51. H.Matsui, H.Kimura, and S.Moriya, Mater. Sci. Eng. 40, (1979), p.207
52. A.Sato and M.Meshii, Acta mertall. 21, (1973), p.753
53. E.Pink and R.J.Arsenault, Prog. Metal Sci. 24,(1979), p.1
54. R.Gibala and T.Mitchell. Scripta metall. 7,(1973), p.1143
55. J.Eastman, F.Heubaum, T.Matsumoto, and H.K.Birnbaum: Acta metall., Vol.30, (1982),p. 1579

## 第5章

### 総 括

今後、地球的規模で環境保全や資源の有効利用を考えると、各種材料に求められる特性は自ずから高強度・軽量・耐食・耐熱・信頼性に集約される。特に、鉄鋼材料においては極限高強度化と安全性の向上が最も重要な技術課題の一つであることは論を待たない。

金属材料の強化法の指導原理は、塑性変形の担い手である転位の運動を何らかの障害物で妨害して降伏強度を増大させようとするもので、障害物に相当するものは、固溶した溶質原子、析出物、転位、粒界、等である。ここでまず留意すべきことは、固溶強化の場合、数原子間隔で存在する溶質原子が転位の摩擦力そのものを大きくしているのに対し、他の障害物は数10 nmから数10  $\mu$  mという間隔で転位の運動を阻害し強化に寄与することである。実用鋼の多くは、これらの機構を複数組み合わせ強化を図っているが、個々の強化機構の寄与の大きさを分離することは困難である。金属材料におけるもう一つの宿命は、様々な条件下で長時間使用すると、使用中に種々の特性が損なわれ、強化のために作られた組織が変化し、弱化や損傷を生ずることである。ものには寿命があることは自然界の鉄則であり、金属材料も例外ではない。そのために、材料開発に際しては、使用中に起こりうる諸現象を予測し、耐用強度と寿命を正確に把握する義務がある。

そこで、本研究では、構造材料の更なる高機能化を目指すにあたって、第二相と変形の動的相互作用を、転位論に立ち返って見直すことにした。具体的には、水素環境下および高温環境下での変形挙動と第二相の経時変化に着目した。

本研究の内容は以下の3章から構成されている。

#### (1) 高強度油井用低合金鋼の析出挙動の制御に関する研究 (第2章)

腐食環境がそれほど厳しくない油井環境においては、高強度低合金が使用される。この高強度低合金には、通常、高温焼入、焼戻しによる焼戻しマルテンサイト組織が用いられ、主として焼戻し温度と時間の選択により強度調整が行われている。この高強度低合金における最

も困難な課題は、強度が高くなるほど、硫化物応力腐食割れに対する危険性が高くなることである。硫化物応力腐食割れも水素脆化の一種であるから、高温での焼戻し処理により転位密度を低減することが材料設計の基本思想となるが、これは逆に強度を低下させる。そこで、微細析出物による析出強化を利用するため、少量でも変形抵抗を最大限に利用できる精緻なマイクロアロイング技術を追求することとした。

本章では MC 型炭化物の観察、解析、焼戻しに伴う成長速度に関する精緻な測定・解析結果を議論した。具体的には、析出物が完全固溶したマルテンサイトから析出する MC 型炭化物は V,Nb,Mo からなる複合炭化物であり、マトリックスとの整合性は V,Nb,Mo 量、温度、時間の関数として一義的に決まることを明らかにした。さらに、MC 型炭化物の成長式は転位芯拡散律速による 5 乗則： $\bar{r}^5 - \bar{r}_0^5 = ADt/T$  で記述できることが明らかとなり、MC 型炭化物に関する新たな成長速度式を考案した。その解析から提案された V+Nb 複合添加鋼では、より微細な MC 型炭化物の析出により変形抵抗が増大し、析出総量が少量でも高強度が得られることが実証された。また、焼戻軟化抵抗が向上するため、高温での長時間焼戻しが許容されるようになること、析出物／マトリックスの総界面積が少ないことから、水素のトラップサイトが減少し、耐硫化物応力腐食割れ性が大幅に改善することが明らかとなった。

以上の検討から、高強度材の耐硫化物応力腐食割れを改善するためには、高温オーステナイト域からの焼入れ、その後、高温フェライト域での焼戻し処理などにより可動転位密度を低減し、微細で強化能の高い整合析出物で高強度化を図る方法が有効であることが実証された。

## （２）ボイラ用フェライト系合金鋼の析出相の制御に関する研究（第３章）

ここでは Mo または W 添加および MC 型炭化物により強化された 2.25%Cr 系耐熱鋼の時効現象とクリープ強化要因について検証した。その結果、鋼中の W 原子の移動度は Mo 原子に比べて小さいこと、そのため、未時効状態において過飽和に固溶している Mo 原子は比較的速く析出し熱的平衡状態に収斂する可能性があるのに対し、W 原子の析出速度が遅く、より長時間、固溶強化が持続することが明らかとなった。また、MC 型炭化物の一部に Mo または W 原子が固溶し、MC 型炭化物の成長速度を支配すること、Mo を W で置換することにより MC 型炭化物の成長速度が減少し、より長時間、析出強化作用が持続することが明らかとなった。

次に、微量元素の添加によるクリープ強度向上の可能性を検討した結果、Mn 量の低減によ

りW原子の移動度が低下し、Wの固溶状態が長時間持続することが明らかとなった。また低Mn化によるW原子の移動度の低下原因を明らかにする目的で、各析出相の自由エネルギーを計算した結果、Mn量は $M_6C$ の析出駆動力を変化させ、析出形態に影響することが明らかとなった。

また、本対象鋼はB量の増加により加速クリープ域が長時間側にシフトし、クリープ破断強度が大幅に改善することを示した。Bの効果として粒界エネルギーを高め、粒界近傍の析出物の安定性を支配することが明らかとなった。

さらに、12%Cr系に応用展開し、長時間安定な強化機構の指導原理を考察した。

W,VおよびNb添加により強化された12%Cr鋼においては、長時間時効によりW原子がLaves相( $Fe_2W$ )として析出し、固溶W量が減少する。このWの析出速度は2.25%Cr鋼に比べると $10^2$  hのオーダー速いことが明らかとなった。Wの析出kineticsの解析により、12%Cr鋼においては時効初期に粒内にLaves相のエンプリオを形成し、これが変形抵抗を高める要因になると推測された。一方、12%Cr鋼において観察されたVNはマトリックスとの格子ミスマッチが小さく、20 nm程度まで粗大化してもマトリックスとの整合関係を維持し、強化に及ぼす整合歪の寄与が大きいことが明らかとなった。

以上の検討により、Wによる強化作用は合金成分系によって固溶強化と析出強化のいずれの可能性もあり得ること、MX型炭窒化物による析出強化は広範囲の成分系に適用できることが明らかとなった。

### (3) 油井用Ni基合金の水素脆化に及ぼす規則化の影響に関する研究(第4章)

高Ni基合金は優れた耐食性と高強度を有するが、高濃度の二酸化炭素や硫化水素を含む苛酷な腐食環境下では、意外に水素脆化に対する感受性が高いことが問題となっていた。本研究では、実用C276合金の水素脆化機構を、塑性変形挙動と粒界性状の観点から検討した。その結果、水素脆化割れの発生に対し、塑性変形の役割が極めて重要であること、すべりと特定の方位関係にある粒界で水素脆化割れを生じることを実証した。さらに、C276合金が550℃以下で長時間時効を受けることにより規則化( $fcc \rightarrow Ni_2(Cr, Mo)$ )が生じることに着目し、規則化前後での塑性変形挙動と水素脆化破壊形態を比較検討した。その結果、規則相の形成により塑性異方性が発現し、規則格子転位や変形双晶が発生すること、塑性変形挙動の変化に伴い、水素脆化による破壊形態が一般粒界から双晶界面に変化することを確認した。

以上の検討により、異相界面とすべりととの相互作用による転位の堆積や応力集中が水素脆

化割れの促進要因となることが明らかとなり、第二相の分散形態や積層欠陥エネルギーを制御することができれば、粒内の塑性変形挙動が変化し、水素脆化の防止が可能であることが示唆された。

さらに侵入水素により活性化する転位の性質から、結晶塑性に及ぼす水素の影響を考えた。具体的には、水素チャージ引張変形を加え、発生した転位の直接観察を試みた。その結果、水素フリーの環境下では直線的な刃状転位が優先するのに対し、水素の影響下では転位ループや転位双極子を含む曲線的ならせん転位が増殖し、水素の影響を受けた領域では転位密度が増加することが明らかとなった。また、部分転位への分解挙動を観察した結果、水素は合金の積層欠陥エネルギーと *shear modulus* の低下をもたらすことが示唆された。

さらに、規則相が存在する場合の塑性変形挙動に及ぼす水素の影響を調査した。その結果、水素フリーの環境下では変形が規則相ドメインを剪断して規則格子転位 *triplet* が主導的に発生するのに対し、侵入水素の影響下では通常転位が優先的に活動することが明らかとなった。 $\text{Ni}_2\text{Cr}$  型規則相の原子配列から判断すると、通常転位の発生確率は  $1/6$  であるから、侵入水素の影響により塑性異方性は強められたことを意味する。

以上の検討により、結晶塑性は侵入水素の影響で大きく変化すること、結晶塑性に及ぼす水素の影響は合金組成に依存して大きく変わり得ることが明らかとなった。

したがって、規則相が発現する材料については規則度と規則化進行速度の制御が必要であり、これは第3元素の添加で可能であることを示した。

本研究では高強度 *F e* 基及び *N i* 基実用合金の強化機構と損傷を支配する材料因子を徹底的に究明し、第二相の熱的安定性と *kinetics* を把握することにより材料の適用限界を予測することができた。今後検討すべき問題として次のような点が考えられる。種々の損傷機構や強化機構を理論的に解析しようとする試みは、従来から多く行われているが、必ずしも実現象を再現しているとは限らない。これは、鉄鋼材料の組織が均一であることは皆無であり、多かれ少なかれ不均一分布を示すことが考えられる。実際、損傷を引き起こすのは、このような不均一部分の極局所的な領域であるが、このような不均一性を適切に平均化する手法が確立されていないことも理論的解析を困難にしている。さらに、転位と溶質原子の *dynamic* な相互作用、析出物や異相界面近傍の歪場の分布、微量元素の偏析、析出や規則相の核生成機構などの解析はほとんど行われていない。しかしながら、近年、分析装置の分解能が向上し、これまで不可能であった原子レベルの観察が可能になってきている。したがって、今後は、

これまで構築された塑性変形理論や析出理論の検証を通じて、実用鋼の強度や損傷現象の理論的および定量的な解析技術の確立が望まれる。

## 本論文に関する主な投稿論文

### 第2章に関する論文

- [1] Kaori Miyata, Tomohiro Oomura, Takahiro Kushida, and Yu-ichi Komizo  
“Coarsening Kinetics of Multicomponent MC-type Carbides in High-Strength Low-Alloy Steels”  
Metallurgical Transaction A, Volume 34A, August, (2003), p.1565
- [2] 大村朋彦、櫛田隆弘、宮田佳織、小溝裕一  
“高 Nb 含有鋼の水素吸蔵挙動”  
鉄と鋼, vol.90, No.2, (2004), p.106
- [3] Y.Komizo, T.Kushida, K.Miyata, and T.Omura  
“Niobium in High Strength Steels for Oil Country Tubular Goods”  
Proceedings of Niobium 2001, Orlando, Florida, December 2-5, 2001

### 第3章に関する論文

- [4] Kaori Miyata and Yoshiatsu Sawaragi  
“Effect of Mo and W on the phase stability of precipitates in low Cr heat resistant steels”  
ISIJ International, vol.41 (2001), No.3, p.281
- [5] Kaori Miyata, Masaaki Igarashi, and Yoshiatsu Sawaragi  
“Effect of Trace Elements on Creep Properties of 0.06C-2.25Cr-1.6W-0.1Mo-0.25V-0.05Nb Steel”  
Proceedings of International Conference on Power Engineering – 97, Tokyo, Volume 2, p.77
- [6] Kaori Miyata, Masaaki Igarashi, and Yoshiatsu Sawaragi  
“Effect of Trance Elements on Creep Properties of 0.06C-2.25Cr-1.6W-0.1Mo-0.24V-0.05Nb Steel”  
ISIJ International, Vol.39 (1999), No.9, p.947

[7] Kaori Miyata, Yoshiatsu Sawaragi, Hirokazu Okada, Fujimitsu Masuyama, Tomomitsu Yokoyama, and Nobuyoshi Komai

“Microstructural Evolution of 12Cr-2W-Cu-V-Nb Steel During Three-year Service Exposure”

ISIJ International, vol.40 (2000), No.11, p.1156

[8] F.Masuyama, N.Komai, T.Yokoyama, S.Yamamoto, K.Miyata, and M.Igarashi

“3-Year Experience with 2.25Cr-1.6W (HCM2S) and 12Cr-0.4Mo-2W (HCM12A) Steel Tubes in a Power Boiler”

Proceeding of International Conference on Power Engineering – 97, Tokyo, Volume 2, p.95

#### 第4章に関する投稿論文

[9] Kaori Miyata and Masaaki Igarashi

“Effect of Ordering on Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of Ni-base Superalloy”

Metallurgical Transaction A, Volume 23A, March, (1992), p.953

[10] Kaori Miyata and Masaaki Igarashi

“Effect of Ordering on Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of Ni-Base Superalloy”

Oikawa et al. (eds.), Strength of Materials, (1994), The Japan Institute of Metals, p.933

[11] Kaori Miyata and Masaaki Igarashi

“Effect of Alloying Component and Ordering on Susceptibility to Hydrogen Embrittlement in Ni-base Superalloys”

Proceedings of International Symposium on Plant Aging and Life Predictions of Corrodible Structures, May, (1995), Sapporo, Japan

[12] Kaori Miyata

“Effect of Hydrogen Charging on Dislocation Behavior in Ni-base Superalloys”

Metallurgical Transaction A, Volume 34A, June, (2003), p.1249

[13] Kaori Miyata and Masaaki Igarashi

“Effect of Ordering on Hydrogen Embrittlement of Ni-Cr Alloy”

Materials Transactions, JIM, Vol.37, No.4, (1996), pp.703

## 謝 辞

本論文の作成にあたり、終始、懇切なる御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学副学長 馬越佑吉教授に厚く御礼申し上げます。

また、本論文について懇切な御指導、御討議を賜りました同工学研究科原子分子イオン制御理工学センター 白井泰治教授、マテリアル科学専攻 掛下知行教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は、筆者が平成元年4月に住友金属工業株式会社総合技術研究所に入所以来十数年間にわたって実施した基礎研究成果をまとめたものであり、本論文の発表に対して御理解と御承認を賜りました元総合技術研究所所長 大谷泰夫博士、元総合技術研究所所長 小林純夫博士、ならび専務執行役員 戸崎泰之氏に衷心より感謝いたします。

本研究の遂行は、住友金属工業株式会社関係各位の御指導、御助言、御協力なしには実現できなかったことを記し、深甚の謝意を表明します。特に、本研究の推進に対し、一貫して有益な御指導と御鞭撻を頂くとともに、熱心な御討議を賜った同総合技術研究所 商品基盤技術研究部長 五十嵐正晃博士、元副所長（現大阪大学教授）小溝裕一博士、技監 岡田康孝博士、主監部長研究員 工藤赳夫博士、榎木義淳博士（現 住友金属テクノロジー株式会社）に心より感謝いたします。

また本研究実施にあたり多大なる御協力、御討議を頂いた ExxonMobil Research and Engineering Company の Dr. Jay.Y.Koo, Dr.Micharl.J.Luton, Dr. N.Rao.V.Bangaru, Dr. Rizica.A. Petlovic に深く感謝の意を評するとともに、本研究遂行にあたり有意義な御意見、御助言を頂きました住友金属工業株式会社総合技術研究部 鋼管研究開発部 近藤邦夫主任研究員、櫛田隆弘博士（故人）、大村朋彦主任研究員、岡田浩一主任研究員、吉澤満副主任研究員、同鋼管カンパニー 伊勢田敦朗博士に深く感謝いたします。

さらに、実験遂行にご尽力いただいた同総合技術研究所 鋼管研究開発部 村田憲一氏、住友金属テクノロジー株式会社 西岡義之氏に深く感謝いたします。

最後に、筆者の研究生活を精神的にささえてくれた夫浩之と両親に、心から感謝いたします。