

結晶性材料の高温強度を理解するための 転位組織観察

光 原 昌 寿*

1. はじめに

材料の高温強度を計測する代表的な力学試験はクリープ試験である。室温強度を決定する際に用いられる一般的な力学試験である引張試験との最も大きな違いは変形速度(ひずみ速度)の取り扱い方であろう。

引張試験では、通常、材料の変形速度を一定にして、その際に変形に必要な荷重を計測する。すなわち、材料を強制的に変形させて、その際の材料の抵抗力を測っていることになる。弾性限を超えて変形が進み、塑性変形開始の指標として降伏強度が得られ、加工硬化しつつ材料が均一変形して最大引張強度を迎え、不均一変形が開始して材料にネッキングが生じて破断に至る。このような変遷の中で、その材料の力学的な特性値を得ることができる。室温引張試験において、塑性変形している材料が発現する最も直接的な応答は「力」であり、その「力」の応答に関わるのは、多くの場合において、転位組織とその発達である。

一方で、高温強度を知るために実施される一般的なクリープ試験では、材料を高温環境に設置して、それに一定の荷重を作用させる。たとえばこの荷重が、材料が曝されたその温度における最大引張強度を超えている場合には、重錘を吊るした途端に破断する。では、荷重がその材料のその温度における最大引張強度以下であるならばどうなるだろうか。重錘を吊るした瞬間に、室温変形のように、その荷重に反応して材料は加工硬化するだろう。室温ならば、そこで変形は停止する。一方で、高温では、その瞬間的な伸びと加工硬化の後に、ある有限の速度で変形が持続する。それはすなわち、高温において材料の変形は止まることがなく必ず破断に至ることを意味しており、高温で安全・安心に材料を利用する上で

の大きな障害となる。この高温での“止まらない”変形をクリープと呼び、その変形に対する抵抗力が強度ということになる。しかし、その強度は「力」で表現されるよりは、どの程度にゆっくりと変形が進むかという「速度」で議論される方が本質的であり、また、破断に至るまでどれくらいの期間で材料を使用できるかという「時間」が重要な意味をもつことになる。

なお、上記のクリープ試験の説明では、重錘を吊るすことによって材料全体で転位運動が生じることを前提とした。しかし、それすら起こらないような僅かな荷重であっても材料にはクリープが生じる。その場合の時間依存型のひずみを生み出す要因は拡散現象であり、そのような変形モードを拡散クリープと呼ぶ。その変形機構は、本稿で着目するところの転位運動を主体としたクリープ(転位クリープと呼ぶ)とは異なるものであり、本稿の中では取り扱わないこととする。

クリープ強度を理解する上で変形速度に着目する重要性を述べたが、クリープ中の変形速度は一定ではない。図1(a)は、金属材料の転位クリープにおける時間-ひずみ曲線(クリープ曲線と呼ばれる)の模式図であり、(b)は時間とひずみ速度の関係に書き直したものである。一般に、材料がクリープして破壊するまでの間に、図1に示すような3つの段階(領域)が存在する。それぞれは、遷移クリープ、定常クリープおよび加速クリープと呼ばれる。遷移クリープでは変形速度が徐々に減少する。すなわち、材料が変形とともに強化される。この強化は、転位組織の時間的な変化が関与している。定常クリープでは変形速度が一定に保たれる。この領域では、変形によって材料内に生じる“強化”と“弱化”が釣り合い、材料強度が見かけ上、一定になる。これまでに構築された高温変形・高温強度の学理は、この定常状態での変形挙動に基づいているものがほとんどである⁽¹⁾⁻⁽³⁾。その変

* 九州大学大学院総合理工学研究院；准教授(〒816-8580 春日市春日公園 6-1)

Dislocation Microstructure Observation to Understand High Temperature Strength in Crystalline Materials; Masatoshi Mitsuhashi*

(*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kyushu University, Kasuga)

Keywords: creep, strength, deformation, dislocation, electron microscopy

2022年11月7日受理[doi:10.2320/materia.62.14]

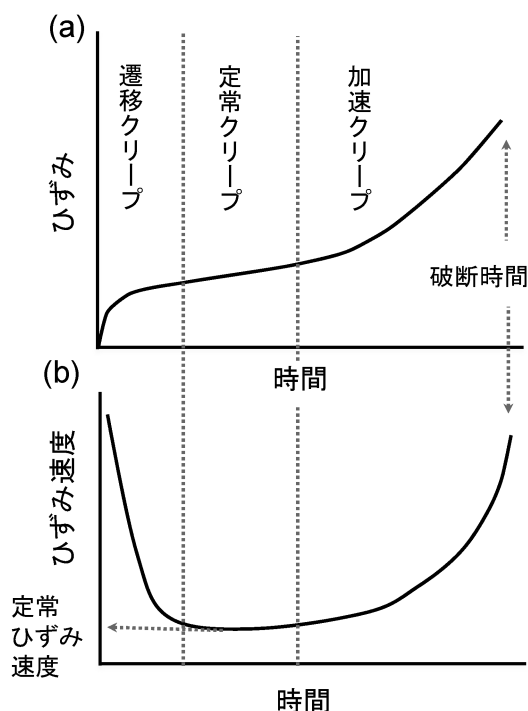


図1 クリープ試験における (a) 時間-ひずみ曲線と (b) 時間-ひずみ速度曲線の模式図。

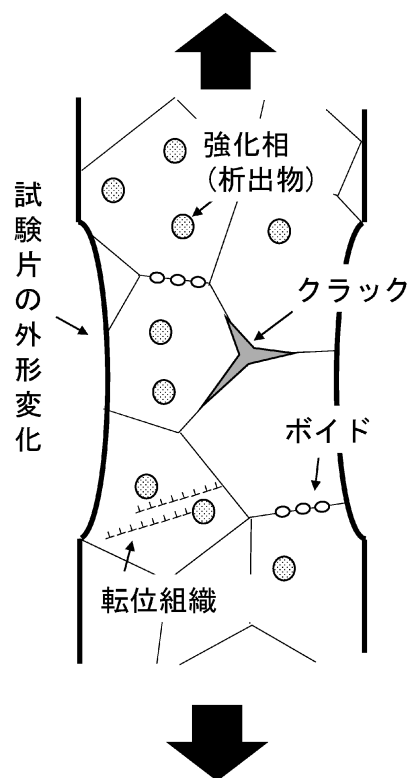


図2 クリープ中の加速要因の模式図。

形挙動の理解に向けて、定常クリープ領域で形成される転位組織の解析は大きな手がかりを与える。加速クリープでは、変形速度が時間とともに増加する。この現象は、決して試験片外形変化(ネッキングなどによる断面積の減少)のみが関わっているわけではない。図2に示すように、変形とともに生じる転位組織の発達・回復、ミクロな損傷(ボイドやクラック)の発生・凝集・伝播も変形を加速される要因となる。また、時間とともに、材料の強化因子(例えば析出物など)が失われていくとすれば、それもまた加速の大きな原因となる。どのような要因で加速クリープの変形速度が決定されるのか、それは材料と変形条件に強く依存するが、その要因の痕跡は、マクロな損傷のみならず、ミクロな転位組織の中に隠されていることも多い⁽⁴⁾。このように、クリープのどの段階においても、それぞれに応じて発達する転位組織を詳細に解析することは、高温変形の学理構築において欠かせないプロセスである。以下では、著者がこれまで実施してきた実用耐熱鋼での転位組織観察例について主に紹介し、その転位組織形成と高温強度との関わりについて解説する。本稿で紹介する耐熱鋼には、面心立方構造を有するオーステナイト系と体心立方構造を有するフェライト系がある。ただし、フェライト系耐熱鋼の母相は鋼種によって異なっており、フェライト、パーライト、ベイナイトおよびマルテンサイトの単相もしくは複相で構成される。すなわち、単純にフェライト母相のみの鋼を指すわけではない。オーステナイト系耐熱鋼はフェライト系耐熱鋼に比べて拡散が遅く耐熱性に優れ、例えば火力発電用ボイラにおいて最高蒸気条件に曝される過熱器管・再熱器管等に利用される。一方で、フェライト系耐熱鋼

はオーステナイト系耐熱鋼に比べて熱膨張係数が小さく熱伝導度が高いことから、主蒸気管などの大径鋼管に用いられる。いずれの鋼においても、それらを安全安心に材料を利用するためには、使用中に生じるクリープ変形挙動を十分に理解しておく必要がある。

2. クリープ中に発達する転位組織

(1) 粘性運動の場合の転位組織

定常クリープでは、外力に対して材料が一定速度で変形する。この変形が転位運動によって律速されているならば、それはすなわち転位の運動速度があたかも一定である状態を意味する。このような状況下での転位の変形モードには大きく2種類がある。1つ目は、転位がある有限の速度で粘性的に運動しており、転位がすべる速度が材料のひずみ速度を直接的に決定する場合である。すなわち、ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ には次式が成り立つ。

$$\dot{\gamma} \propto \rho b v \quad (1)$$

ここで、 ρ は転位密度、 b はバーガースベクトルの大きさ、 v は転位の速度である。このような変形挙動は、固溶体合金⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾において典型的なものであり、変形を決めるのはコッテレル型の溶質雰囲気を引きずりながらすべる刃状転位である⁽⁸⁾。例えば、材料の初期転位密度が極めて低く、クリープ中に徐々に転位密度が増加するような場合では、式(1)に示すとおり、変形後に遷移クリープをほとんど示さ

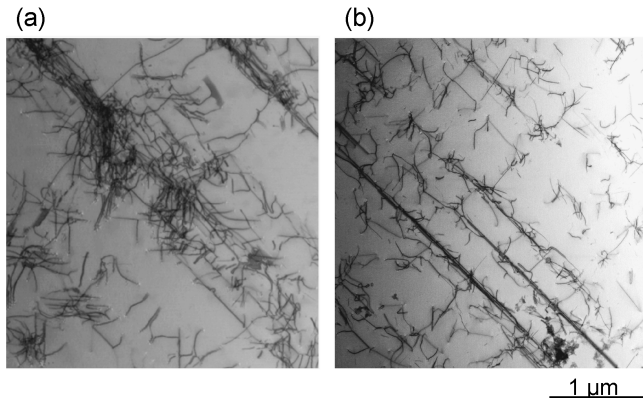


図3 SUS316Lにおける転位組織のSTEM明視野像；(a) 室温変形で3%の塑性ひずみを導入した試料，(b) 1000°Cでの変形で5%の塑性ひずみを導入した試料。

ない逆遷移型と呼ばれるクリープ曲線を示す⁽³⁾⁽⁹⁾。その変形モードにおける変形の初期には、転位は結晶粒内に比較的均一に分散していることが知られている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。すなわち、セル壁や亜粒界など、転位同士の反応による転位下部組織の構築は生じにくい。例えば、図3に、溶体化熱処理後のオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L において、室温と1000°Cで、それぞれ3%と5%の塑性ひずみを導入した場合の転位組織を、走査透過型電子顕微鏡(STEM: Scanning Transmission Electron Microscope)で観察した結果を示す。なお、SUS316Lは、1000°Cでの炭化物析出量は極めて少ない。したがって、室温と1000°Cともに、固溶 Mo が主たる強化機構として働く。また、図3は、外力が[100]に沿って作用した結晶粒から撮影した像である。したがって、わずかなひずみで多重すべりが生じやすい状況である。(a)の室温変形の転位組織では、すでに転位が絡み合い、加工硬化の種が生じつつあることがわかる。その一方で、(b)の1000°Cで変形した後の転位組織は、転位が比較的ランダムに分布しており、転位下部組織の形成は生じていない。これは、上記のとおり、1000°Cにおける転位の運動が粘性的であったことに対応する。さらに、図4に、同じ SUS316L の室温と1000°Cでの変形後の転位組織を、電子線トモグラフィー⁽¹¹⁾を用いて3次元可視化した結果を示す。ここでは、主すべり面である(11 $\bar{1}$)が edge-on となるように、転位像を描画する方向を[011]としている。(a)と(b)ともに、塑性ひずみ5%である。同じ塑性ひずみであっても室温変形では1000°Cに比べて流動応力が高い。そのため、主すべり面の活動間隔は狭くなる。ここで興味深いのは、すべり面間隔の違いである。室温変形では、主すべり面が比較的均等な間隔で活動している。一方で、1000°Cでの変形においては、図中の黒矢印で示すように、近い間隔ですべり面が密集しており、そのすべり面群の間の間隔は広い。このことは、変形中に刃状転位の上昇運動といった高温特有の転位運動が生じたことを示唆している。このように、室温と高温での変形後の転位組織の差は、一見して見逃してしまいそうな小さなものではあるが、しかし確実に異なる情報を我々に与えてくれるのである。

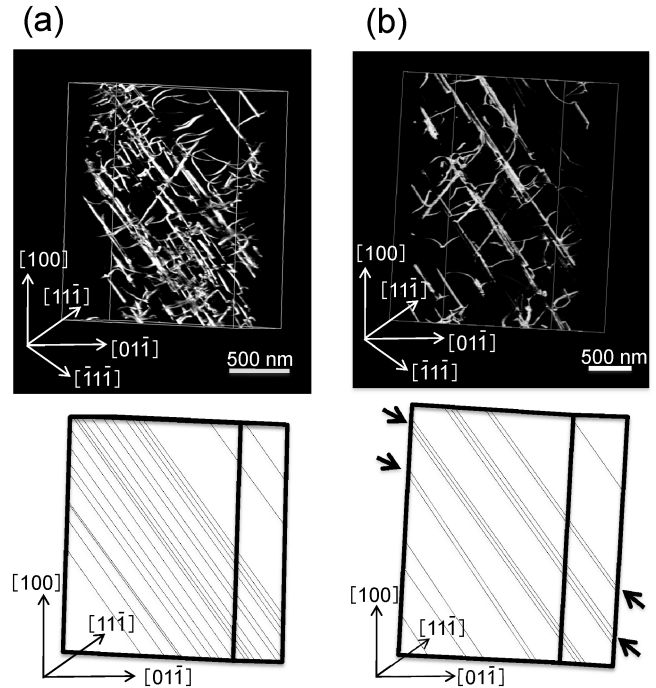


図4 SUS316Lにおける転位組織の電子線トモグラフィー観察結果；(a) 室温変形で5%の塑性ひずみを導入した試料，(b) 1000°Cでの変形で5%の塑性ひずみを導入した試料。

(2) 自由飛行的運動の場合の転位組織

高温での転位の運動モードの2つ目は、自由飛行的な挙動である。これは、純金属や析出強化型合金⁽¹²⁾⁽¹³⁾に典型的なものである。この運動モードでは、転位は基本的に高速で結晶粒内を移動し、内部に存在する障害、例えばセル壁にぶつかって停止する。このセル壁の内部応力が回復により徐々に低下し、運動転位に作用している外力を下回るまで、運動転位はセル壁にて停滞する。すなわち、転位運動は間欠的であり、材料の変形速度を律速するプロセスは転位下部組織の回復である。このような場合の変形後の転位組織の例を、図5に示す。図5は、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS347H を700°C、115 MPaでクリープした際のSTEM明視野像である。(a)はクリープ前(溶体化処理後)、(b)は50 h クリープ中断時点、(c)は150 h クリープ中断時点である。この条件での破断時間は233 hであったため、100 hは寿命の21%、150 hは64%での中断材に相当する。溶体化処理後のSUS347Hには析出物はほとんど存在しないが、700°Cのクリープの場合、(b)に示すように、変形開始後に形成する転位ネットワークやセル壁上にCr系炭化物やNb系炭窒化物が微細分散して材料を著しく強化する。ひずみが増加すると、(c)に示すように、それら析出物の近傍においてセル壁や亜粒界が形成される。このような内部応力の高い領域が結晶粒内に局所的に形成され結晶粒がポリゴン化するのが、転位が自由飛行的(間欠的)運動を起こす場合の典型的な転位組織発達である⁽¹⁴⁾。

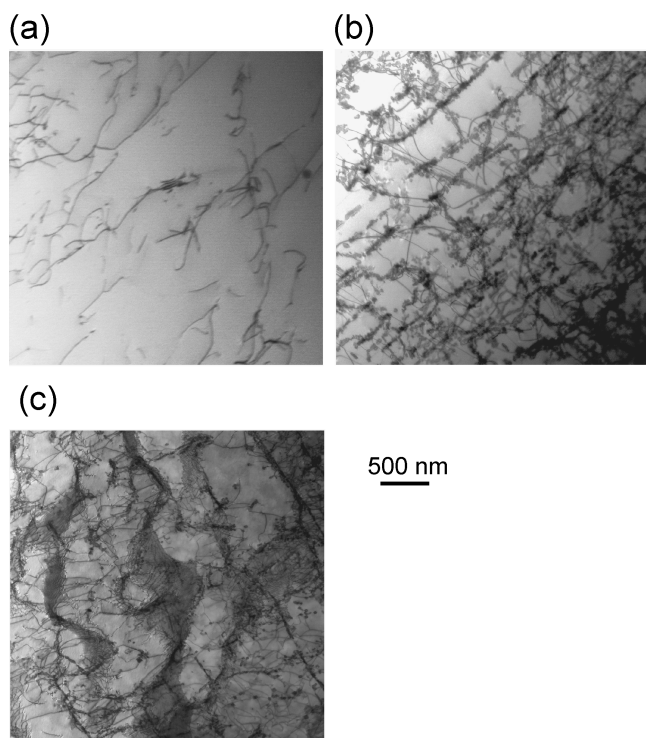


図5 SUS347Hにおける転位組織のSTEM明視野像；(a) 溶体化処理後，(b) 700℃，115 MPaで50 hのクリープ試験後，(c) 700℃，115 MPaで150 hのクリープ試験後．

一方で，我々は最近，析出強化型合金においても，上記のような転位下部組織の発達を伴わない場合があることを見出した．その観察例を，図6に示す．図6は，113 MPaでの内圧クリープ試験に供した酸化物分散強化型 11Cr フェライト系耐熱鋼の破断材を STEM により観察した結果⁽¹⁵⁾である．この酸化物分散強化鋼には，平均直径 7 nm ほどの酸化物が微細分散しており，1本の運動転位に対して数多くの酸化物が同時に作用する．そのため，運動転位は析出強化型合金であっても自由飛行的な挙動を取ることができず，その転位組織は，転位が粘性運動を起こす場合のそれに類似することがわかった．

(3) クリープ中の特殊な転位活動

ここまでは，クリープにおいて，塑性ひずみを生み出す，いわば“主役”の転位運動によって形成される転位組織について述べた．ここでは，クリープ中の組織変化に対して影響を及ぼす転位運動について，1つの実験例を示す．先に述べたように，クリープの加速には，材料強化因子の消失が関与する場合がある．転位運動は時に組織変化を助長してクリープ強度の低下を招くことがある．

以下に示すのは，高 Cr フェライト系耐熱鋼において観察された例である．高 Cr フェライト系耐熱鋼は，その製造過程において適切な焼きならし処理と焼戻し処理が施され，母相が焼戻しラスマルテンサイトを呈する．ラスマルテンサイトには，大きな組織単位から旧オーステナイト粒，パケッ

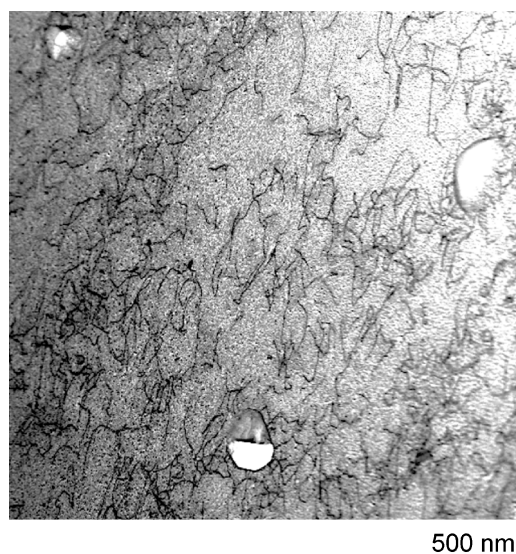


図6 113 MPaでの内圧クリープ試験に供した酸化物分散強化型 11Cr フェライト系耐熱鋼における転位組織の STEM 明視野像．

ト，ブロックおよびラスがあり，階層的な組織構造を持つ．また，それに伴って旧オーステナイト粒界，パケット境界，ブロック境界およびラス境界の4種類の粒界・境界が存在する．旧オーステナイト粒界，パケット境界およびブロック境界の大部分は大角粒界である．その一方で，わずかな結晶方位差しか持たないラス同士の境界，すなわちラス境界は亜粒界であり，転位列により構成される．そのため，クリープ中にラス境界は容易に移動し，ラスの粗大化といった構造変化をもたらす．しかし，その一方で，転位と直接的に相互作用を起こすラス境界は高 Cr フェライト系耐熱鋼の重要なクリープ強化因子の一つである．したがって，高 Cr フェライト系耐熱鋼の高温強度を理解するためには，変形中のラスの構造変化を明らかにする必要がある．そこで我々は，加速電圧 1200 kV の超高压電子顕微鏡内でのその場高温引張観察 (700℃，14 N を負荷) を実施した．その結果として，ラス境界を構成する転位列から，個々に転位が結晶粒内に放出されることによって，ラス境界が“ほどける”ように消滅する現象を発見した．図7に，ラス境界がほどけるように消滅する一部始終を捉えたその場観察結果を示す．転位が整然と並んだラス境界 (I の矢印部分) の一部から，転位が放出されることにより境界がほどけ始め (II の下部)，最終的に境界が消滅した結果，隣接していたラスが1つに合体している (IV) 様子が確認できる．これは，隣接ラス間に存在した傾角またはねじれが解消される方向に応力が作用した結果であろうと推察される．この耐熱鋼では，高温変形の途中止め試料を静的観察し，ラスのサイズが大きくなることや，それによって高温強度が低下して破壊の引き金となることが数多く報告されている．これらの報告において，ラスの粗大化は主に境界移動によるものと考えられている．事実として，我々が行ったその場観察でも，境界移動によるラスの粗大化は生じてい

