

粗大柱状晶を用いた環境ぜい化の

結晶学的研究

佐藤昭規

①

粗大柱状晶を用いた環境ぜい化の
結晶学的研究

佐藤 昭規

目次

	ページ
第1章 緒論	1
文献	13
第2章 方位ビットによる結晶方位の測定	18
2.1 緒言	18
2.2 結晶方位測定の方法	19
2.2.1 方位ビットの表面における形状	19
2.2.2 角度の測定	21
2.2.3 ステレオ投影	21
2.3 実験方法	24
2.3.1 単結晶の作成	24
2.3.2 方位ビットの作成	26
2.3.3 方位の測定	26
2.4 実験結果および考察	26
2.4.1 アノード分極曲線と方位ビット生成の電位域	26
2.4.2 多結晶体における個々の結晶方位	29
2.4.3 溶解速度によるファセットの変化	29
2.4.4 ぜい性破面方位決定への応用	29
2.5 結言	37
文献	38
第3章 600合金の粒界腐食の時効および方位依存性	40
3.1 緒言	40
3.2 実験方法	41
3.2.1 試料	41
3.2.2 粒界腐食試験	41
3.2.3 結晶方位の測定	41
3.3 実験結果および考察	42

3. 3. 1	恒温変態図	42
3. 3. 2	粒界腐食試験	44
3. 3. 3	方位依存性	47
3. 4	結言	54
文献		56
第4章	304鋼粗大柱状晶の粒界腐食および粒界割れの方位依存性	58
4. 1	緒言	58
4. 2	実験方法	59
4. 2. 1	試料	59
4. 2. 2	結晶方位の測定	59
4. 2. 3	粒界腐食試験および粒界割れ試験	61
4. 2. 4	粒界析出物の観察	61
4. 3	実験結果	61
4. 3. 1	柱状晶の成長方向	61
4. 3. 2	粒界腐食試験	63
4. 3. 3	粒界割れ試験	63
4. 4	考察	63
4. 5	結言	70
文献		71
第5章	600合金粗大柱状晶の水素割れの方位差依存性	72
5. 1	緒言	72
5. 2	実験方法	73
5. 2. 1	試料	73
5. 2. 2	結晶方位の測定	73
5. 2. 3	割れ試験	73
5. 2. 4	粒界析出物の観察	75
5. 2. 5	粒界の結晶学的特性の表示法	75
5. 3	実験結果および考察	75

5. 3. 1	柱状晶の成長方向	75
5. 3. 2	水素ぜい化粒界割れ	77
5. 3. 3	粒界析出の方位差依存性	80
5. 3. 4	水素ぜい化粒内割れ	83
5. 4	結言	83
	文献	86
第6章	690合金粗大柱状晶の粒界腐食の粒界面方位依存性	87
6. 1	緒言	87
6. 2	実験方法	88
6. 2. 1	試料	88
6. 2. 2	粒界腐食試験	88
6. 2. 3	結晶方位の測定	88
6. 3	粒界の結晶学的特性の表示法	88
6. 4	実験結果および考察	90
6. 4. 1	柱状晶の成長方向	90
6. 4. 2	粒界腐食深さの方位差および粒界面方位依存性	93
6. 4. 3	粒界腐食溝	99
6. 5	結言	99
	文献	103
第7章	304鋼粗大柱状晶の応力腐食割れの結晶学的検討	104
7. 1	緒言	104
7. 2	実験方法	104
7. 2. 1	試料	104
7. 2. 2	応力腐食割れ試験	105
7. 2. 3	結晶方位の測定	105
7. 3	実験結果および考察	105
7. 3. 1	柱状晶の成長方向	105
7. 3. 2	引張軸と粒界とのなす角度(θ)と強度との関係	105

7. 3. 3	引張軸と粒界とのなす角度(θ)と応力腐食割れの破断時間(t_f)	107
7. 3. 4	粒界破壊と破面方位	107
7. 3. 5	粒内割れの方位	112
7. 4	結言	117
	文献	118
第8章	定電位エッチングにおける600合金粗大柱状晶の溶解速度の方位依存性	119
8. 1	緒言	119
8. 2	実験方法	119
8. 2. 1	試験片およびエッチング試験	119
8. 2. 2	結晶方位の測定	120
8. 3	実験結果	122
8. 4	考察	128
8. 5	結言	130
	文献	132
第9章	総括	134
	謝辞	142

第 1 章

緒 論

第1章 緒論

一般に使用されている材料の多くは、無数の小結晶粒が集まった多結晶体である。それらの結晶粒の向きはランダムであるので、マクロ的には均質等方体として取り扱えることが多く、結晶面や結晶方向を意識せずに用いられることが多い。しかし、個々の結晶それ自体は結晶面や結晶方位により物理的、化学的、機械的諸性質が異なる、いわゆる異方性を持っている。例えば鉄はある特定の結晶方向に磁化されやすいし、金属が塑性変形する場合には、変形は特定の面や方向に沿って起こる。また、顕微鏡観察のためのエッチングは、表面の結晶面方位による溶解速度の差を利用したものにほかならない。さらに、金属の腐食に関連した諸現象、すなわち応力腐食割れや粒界腐食などの環境ぜい化においてもミクロ的には結晶面や結晶方向が重要な役割をしている。

一方、方位の異なる結晶の境界には粒界が存在し、それらの向きによって粒界に種々の結晶学的特性を生ずる。例えば金属が液体状態から凝固するときには、最初液体中に結晶の核が発生し、これが冷却と共に次第に成長する。このとき液体中では結晶は任意の方向をとっているため、結晶のぶつかり合った所に結晶と結晶の境界、すなわち結晶粒界を生ずる。このとき、各結晶の向きはランダムであり、生じた結晶粒界の結晶学的方位もまたランダムとなる。

また、溶けた金属を冷たい鑄型に注入すると、鑄型に接した部分は、急激に冷却されるために多数の結晶核を生じて、きわめて微細な結晶からなるチル層となる。これに続いた内部ではチル層の微細結晶を核として、鑄型の面に垂直な方向に結晶が成長し、長大な柱状晶になる。柱状晶の成長する結晶の軸方向は結晶構造によって決まる特定方位で、鑄塊全体をこのような柱状晶のみにするような凝固方法を一方向凝固法という。上述したように、柱状晶の成長方向が特定の結晶方向に揃っているため⁽¹⁾、柱状晶同志の結晶粒界は、成長方向を回転軸とした単純傾角粒界となる。

さらに、一般の多結晶体を冷間加工すると内部ひずみを生じる。焼なましにお

いては、この内部ひずみを減少するように新しい結晶粒ができて、古い結晶粒を蚕食していく変化、すなわち再結晶という現象を生ずる。再結晶した金属をさらに加熱していくと、再結晶粒同志の併呑が起って粒成長し、平均の結晶粒径を増大する。この場合の粒界の結晶学的方位性はランダムであるが、例えば異方性ケイ素鋼板では、冷間圧延と高温焼きなましを交互に繰り返すことにより、[100]方向の結晶粒のみを再結晶によって成長させることができる。それに伴って、粒界も特定の結晶学的方位をとるようになる。

このように、金属多結晶体では、多くの粒界が存在し、それに伴って粒界特有の諸現象が現われる。特に粒界は結晶配列の不連続（原子配列の乱れた部分）な部分で、粒内に比べ原子の拡散速度も大きいので、不純物、その他の合金元素が集まりやすく、内部とは異なった挙動を示す。Al合金の場合、時効により粒内に先立って析出が起り、粒内と粒界では析出相の種類や分布が異なる⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。さらに粒界近傍では析出物の存在しない無析出帯も形成される⁽⁵⁾。またステンレス鋼では粒界にCr炭化物が析出し、その粒界近傍のCr濃度低下をもたらす⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾。このような領域の生成が粒界に関連した環境ぜい化に重大な影響をおよぼしている。特に、加圧水型原子炉の蒸気発生器の熱交換管として使用されている600合金の応力腐食割れにおいて⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾、割れが粒界で生ずることから、粒界への炭化物の析出の有無に注目した試験が行われてきた⁽¹⁴⁾⁻⁽²⁴⁾。粒界ぜい化としては上述の応力腐食割れのほかに、粒界腐食、水素ぜい化、液体金属ぜい化等があり、これらも、粒界は勿論のこと、析出等による粒界および粒界近傍の組織変化とも密接な関係がある。前述したように、結晶粒界は結晶の向きの異った結晶同志の境界であり、両側の結晶の向きにより、粒界の結晶学的および幾何学的特性、すなわち粒界構造が異なり、それに伴い粒界の物理的、化学的、機械的性質が影響を受けることになる。

このようなことから、粒界の性格を規定する幾何学的パラメータ⁽²⁵⁾としての粒界の方位差角と粒界の向きを系統的に変化させた研究が行われている。

粒界拡散は広い温度範囲にわたって原子の移動を可能にすることから、偏析、析出、移動、すべり、高温破壊など多くの粒界現象に関与している。Herbeval

ら⁽²⁶⁾はAlについて、 $\langle 110 \rangle$ 傾角粒界でのZnの粒界侵入深さの粒界方位差依存性を調べ、高角度範囲にある対応粒界 ($\Sigma 3$, $\Sigma 11$) で粒界拡散が起こりにくく、また粒界回転軸に平行か垂直かによっても拡散深さが異なることを、Assassaら⁽²⁷⁾もオーステナイト鋼双結晶を用い、 $\langle 001 \rangle$ 傾角粒界でのFeの自己拡散の拡散速度の粒界方位差依存性、および拡散方向の異方性を報告している。

粒界偏析におよぼす影響も重要で^{(28) - (30)}、Watanabeら^{(31)・(32)}は、Fe-Sn合金におけるSnの粒界偏析度が粒界方位差に、さらにSuzukiら⁽³³⁾は、Fe-P合金のPの粒界偏析が粒界面方位に強く依存することを示している。

さらに粒界析出に関連して、粉川ら⁽³⁴⁾は、ステンレス鋼多結晶の粒界析出と粒界構造の関係を調べ、小角度粒界および双晶粒界を含む全ての規則粒界で炭化物析出が認められず、ランダム粒界で認められることを報告している。Toneyら⁽³⁵⁾は、Fe-Si双結晶を用い、粒界析出相の形態が粒界方位差に依存することを、Forestら⁽³⁶⁾は、Al-Cu合金双結晶の $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界で、粒界の非対称度が増すに連れて θ' 粒界析出相の長さ、幅ともに減少することを報告している。さらに、Lecozeら⁽³⁷⁾は、Al-Cu合金で、粒界析出物の密度が低角度粒界及び対応粒界で大きいことを、Unwinら⁽³⁸⁾は、Al-Zn-Mg合金で粒界析出物の数は、ランダム粒界において最も多く、対応粒界では少なく、食い違い角が数度以下になると粒界析出物はほとんど存在しないことを報告している。

粒界腐食や粒界割れは特定の粒界を選択しながら進行しているように思われる。粉川ら⁽³⁹⁾は、ステンレス鋼多結晶の溶接熱影響部の粒界腐食と粒界構造との関係において、粒界構造の規則度の高い粒界は腐食されないことを報告している。Aroraら⁽⁴⁰⁾は、Al双結晶を用い粒界腐食深さが対応粒界で減少することを、Qianら⁽⁴¹⁾も、Nb双結晶の $\langle 100 \rangle$ 対称傾角粒界で腐食深さに粒界方位差依存性を示し、 $\Sigma 13$, $\Sigma 17$ 対応方位の粒界で腐食深さの減少が見られること、さらにFig.1-1に示すように、Forment⁽⁴²⁾は、ステンレス鋼の、 $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界において、粒界腐食深さが粒界方位差 (θ) および粒界の向き (ϕ) に依存することを示している。このことは粒界腐食が単に粒界方位差のみならず、同じ方位差の粒界でも粒界面方位にも依存することを示している。また、Fig.1-2に示すように、Boosら⁽⁴³⁾

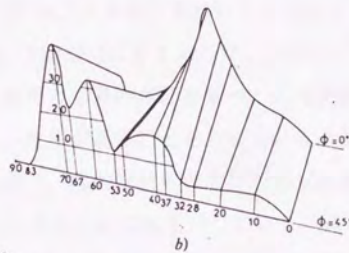
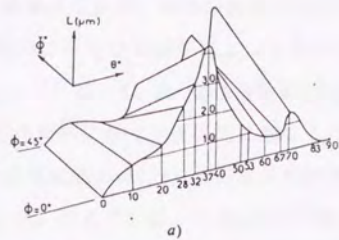


Fig.1-1 Effects of misorientation, θ , and grain boundary direction, ϕ , on the depth of intergranular corrosion of stainless steel with $\langle 100 \rangle$ tilt boundary in H_2SO_4 solution ^(4.2).

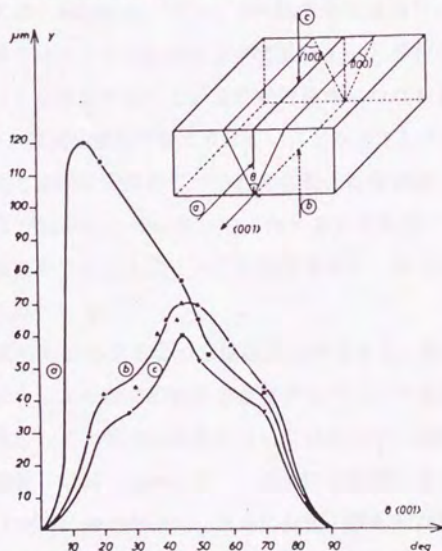


Fig.1-2 Variation of the depth of intergranular groove with the misorientation of Al bicrystals about $\langle 001 \rangle$ ^(4.3).

は、Al双結晶の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界で、粒界腐食深さが粒界の方位差のみならず、粒界腐食方向が粒界回転軸に平行か垂直かによっても異なることを示している。粒界割れにおいて、Dayら⁽⁴⁴⁾は、Al-Zn-Mg合金多結晶の粒界割れ経路が小傾角粒界や亜粒界よりも大傾角粒界に沿って優先的に起こることを観察している。御牧ら⁽⁴⁵⁾は、 α -Cu-Al合金双結晶の $\langle 100 \rangle$ 対称対応傾角粒界で応力腐食割れ感受性が小さいことを示している。昆ら⁽⁴⁶⁾は、Al-Cu合金双結晶の粒界割れにおいて、傾角、ねじれ角が共に 10° 以下になると割れにくくなることを報告している。

粒界破壊については、Fig.1-3に示すように、Rathら⁽⁴⁷⁾は、純鉄の水素による粒界破壊において、粒界方位差依存性を調べ、低角度粒界および高角度粒界でも粒界破壊を起こさない粒界があることを示している。渡辺ら⁽⁴⁸⁾は、Al双結晶の液体Gaによる粒界破壊で、低角度粒界および対応方位関係からのずれの小さい粒界で、粒界破壊が起こりにくいことを示している。高温粒界破壊においても、低角度^{(49) - (52)}または対応粒界⁽⁴⁹⁾ではランダム粒界に比べ、破壊が起こりにくいことが明らかにされている。

粒界すべりにおいては、Watanabe⁽⁵³⁾は、Fe-Sn合金多結晶で、高温クリープ試験を行い、対応粒界ではランダム粒界に比べて粒界すべりが起こりにくく、粒界破壊も起こりにくいことを述べている。また粒界破壊につながるこのような粒界すべりが、低角度または対応粒界で起こりにくいことが示されている^{(54) - (58)}。

結晶粒界でのぜい化と密接に関係している粒界拡散、粒界偏析、粒界析出、粒界腐食、粒界破壊および粒界沁り等において、低エネルギー粒界^{(59)・(60)}である低角度粒界および対応粒界で起こりにくいことが指摘され、多くの粒界での諸現象には異方性が認められている。

ところで、粒界は結晶方位の異なる2つの結晶の境界であり、Fig.1-4に示すように、2つの結晶の向きにより種々の粒界が存在する⁽⁶¹⁾。すなわち、1つの結晶方位を共通の回転軸として、2つの結晶を互いに回転して、回転軸を含む面で得られる粒界を傾角粒界 (tilt boundary)、共通の回転軸に垂直な面で得られる粒界をねじれ粒界 (twist boundary)、さらに共通の回転軸が粒界面に平行でも垂直でもなく、傾角成分およびねじれ角成分を含む混合粒界 (mixed boundary)

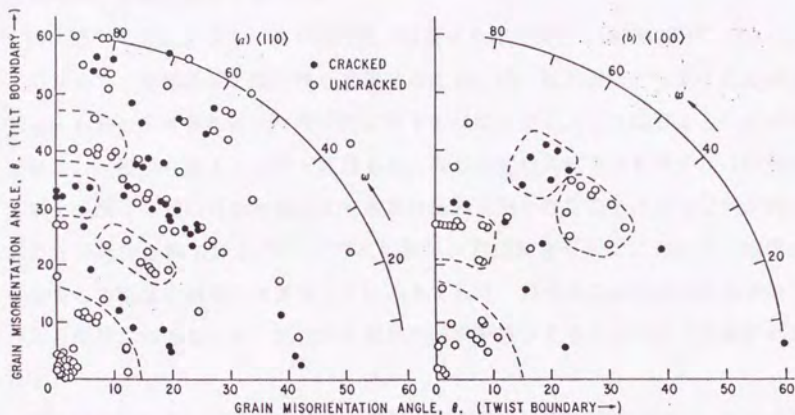


Fig.1-3 Distribution of grain boundary orientations and their relation to the common rotation axis of the adjoining grains ⁽⁴⁷⁾.

(a) Rotation axis is $\langle 110 \rangle$; (b) rotation axis is $\langle 100 \rangle$.

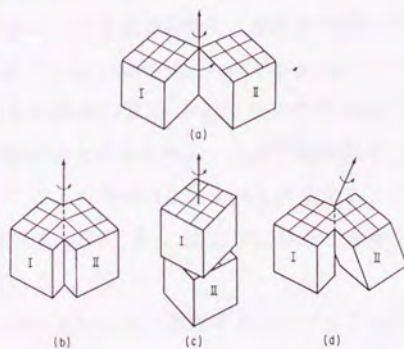


Fig.1-4 Relation between relative orientation and characteristic of grain boundary ⁽⁶¹⁾.

(b) tilt boundary, (c) twist boundary and (d) mixed boundary.

がある。また、粒界はTable 1-1に示されるように、転位粒界、一般粒界および特殊粒界に分類されている⁽⁶¹⁾。

以上述べてきたように、粒界の性格・構造とその性質とが密接に関係している。したがって、多結晶体の諸性質を理解するためには、粒界構造を決定する必要がある。しかし、粒界の構造を微視的に原子の尺度まで立入って論じることは容易ではない。粒界を原子オーダーで見ると、同じ対称傾角粒界でも原子が対称配列の場合や原子位置の並進移動により非対称配列となり粒界面上の原子配列が異なることが指摘されている^{(62) - (65)}。しかし、対応粒界モデルにおいて、粒界が少なくとも結晶の周期性を維持しているとすれば、粒界構造の骨格は結晶学的にかなり記述されるところとして、巨視的に粒界の性格を表示することが多く提案されている。

現在提唱されている表示方法はいずれも特定の幾何学的特性に注目したものである。これらの代表的なものをTable 1-2に示した。すなわち粒界をはさむ成分結晶の特定結晶面あるいは方向を基準にした傾角・ねじれ角成分、および回転軸方位・回転角に注目している。Adams-Murrayの方法⁽⁶⁶⁾は、ステレオ投影図に、粒界の両側の結晶の主要結晶方位（立方晶の場合は、1つの $\langle 100 \rangle$ と、4つの $\langle 111 \rangle$ ）をとり、2つの結晶を重ね合わせる回転角から粒界の方位差を決定している。ねじれ角は投影の中心まわりの回転角で、傾角は投影の周縁に極を持つ軸まわりの回転角で与えられている。Rath-Berensteinの方法⁽⁴⁷⁾は、両側の結晶の $\langle 110 \rangle$ に注目し、それぞれの結晶の3つの $\langle 110 \rangle$ を1つの回転によって重ね合わせるための回転軸と粒界面の極とのなす角 ω 、および回転角 θ で表わしている。Watanabe-Davisの方法⁽⁶⁷⁾は、粒界面内に含まれる直交する2つの軸まわりの回転によって与えられる傾角成分 θ_1 と θ_2 、および粒界面に垂直な軸まわりのねじれ角成分 ϕ とで表わしている。

一方、粒界の方位差を回転角で整理することが多くなされているが、粒界面方位もまた重要であることが示されている。市野瀬ら⁽⁶⁸⁾は、対応粒界であっても粒界がどのような角度で入っているかによって、粒界面の原子配列が著しく異なることを観察している。Fig.1-5は、傾角粒界において傾角が同じ場合でも、粒

Table 1-1 Classification of grain boundary ⁽⁶¹⁾.

粒界の種類	該当する粒界
(1) 低角度転位粒界 (low-angle dislocation boundaries)	低角度(傾角, ねじれ, 混合)粒界
(2) 一般粒界 (general boundaries)	高角度(傾角, ねじれ)粒界 高角度混合(ランダム)粒界
(3) 特殊粒界 (special boundaries)	対応(近似対応)粒界 面一致粒界 面平行粒界

Table 1-2 Representation of grain boundary misorientation.

Investigator	Reference orientation	Definition of misorientation	Application
Adams and Murray ⁽⁶⁶⁾	$\langle 100 \rangle$ $\langle 111 \rangle$	Twist angle and tilt angle	Sodium Chloride and Magnesia bicrystals Grain boundary sliding
Rath and Bernstein ⁽⁴⁷⁾	$\langle 110 \rangle$	Orientation of rotation axis and rotation angle	Pure iron polycrystals Hydrogen cracking
Watanabe and Davies ⁽⁶⁷⁾	—	Twist angle and tilt angle	Copper bicrystals Grain boundary sliding

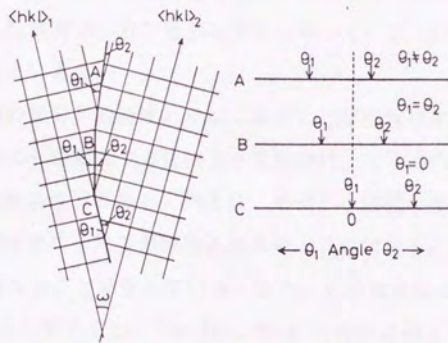


Fig.1-5 Schematic representation of three different types of grain boundary with the same relative tilt angle, ω . Boundary A is a general tilt boundary, boundary B is symmetrical to $\{hkl\}$ planes in adjoining grains, and boundary C coincides with one of $\{hkl\}$ planes in adjoining grains.

界の入る角度によって3つの異ったタイプの粒界が存在していることを示している。Aは成分結晶の等価な面（一般には低指数面）が非対称で、粒界面（紙面に垂直）も特殊な面方位をとらない、いわゆる一般の傾角粒界である。それに対してBは成分結晶の等価な面が粒界に対して同じ角度を持つ対称傾角粒界で、Cは非対称であるが、粒界面の一方が等価な面に一致している、いわゆる稠密面粒界⁽⁵⁵⁾の一種であるといえる。

これまで、粒界の幾何学的特性とそれに関連した諸性質の変化について述べてきたが、結晶自体にも結晶面や方位によって物理的、化学的性質が異なる、いわゆる異方性と呼ばれる性質がある。例えば、単相の多結晶金属・合金をエッチングすると表面に顕微鏡的な段差が観察されるが、これは個々の結晶の表面方位により溶解速度が異なることを示している。また、大きな単結晶板^{(69), (70)}や球^{(71), (72)}をエッチングすると、limiting form（非常に深くエッチングしたときの外形）はある種の幾何学的形状を呈するようになる。このような表面方位による溶解挙動の異方性について、Ruffら^{(73) - (75)}は、Ti多結晶および単結晶の硫酸溶液中のアノード溶解において、(0001)面付近が最も溶解しにくいことを、またGreenら⁽⁷⁶⁾も、TiおよびTi-Ni合金単結晶の食塩水中の腐食挙動において、(0001)面が腐食されにくいことを報告している。Abayarathnaら⁽⁷⁷⁾は、Zn単結晶の硫酸アンモン溶液および水酸化ナトリウム溶液中での腐食特性を調べ、(1120)面の溶解速度が最も速く、(0001)面では酸化物や水和酸化物の形成により、最も保護性が高いことを示している。

一方、不動態化した金属を活性態域にもちきたすと、全面溶解の過渡的過程として溶解速度の遅い結晶面が溶け残り、その結果として方位ピットが生成される^{(78) - (80)}。多くの場合に溶け残る面は{100}、{110}、{111}などの低指数面およびそれらの混合facetsからなることが確かめられており^{(81) - (87)}、またfacetの種類の変化を電位や化学種で説明することが試みられている^{(88) - (90)}。このような溶解が応力腐食割れ破面の結晶学的優先面^{(91) - (93)}やき裂発生の起点となること^{(94), (95)}、さらには単相合金の粒界腐食⁽⁹⁶⁾に重要な役割を果たしていることが示されている。また、Beunierら^{(97) - (99)}は、ステンレス鋼やNi基合

金の定電位エッチングにおける粒界腐食溝に注目し、表面と粒界部の溶解から粒界腐食の機構を説明している。このようなことから、表面方位による溶解機構を知ることは重要である。

ところで前述したような方位関係を求めるため、隣合う両側の結晶粒の結晶方位を測定する必要がある。現在、利用されている方法に、X線ラウエ法、電子線回折法、電子チャンネルングパターンおよび光像法などがある。しかし、これらの方法は結晶方位解析データをもとに解析的に求める方法であり、その方位解析に多くの労力を要する。また装置の使用、操作が大変であり、だれでも簡単に解析することが困難である。

これに対し、方位ピット法は特定の溶液中で自然浸漬あるいは定電位電解することにより、光学顕微鏡の測定にかかる数十 μm まで大きく成長させた方位ピット（内壁がファセット原子面から成る）を作成し、そのピットの構成面の面角をゴニオメータ付顕微鏡で測定することにより、結晶面や方向を決定する方法である^{(100), (101)}。この方法は解析が容易であり、また方位ピットの形状を直接目で見ておおよその方位がわかるという利点があり、非常になじみやすい方法である。

一方、表面の結晶方位依存性を調べる場合、一般の多結晶体では、結晶粒も小さく、また、粒界の方位差を調べる場合、両側の結晶の共通回転軸方位はランダムであり、特定の回転軸方位で整理するのに多くのデータを必要とし、その整理に労力を要する。また、表面のみの観察だけでは粒界が深さ方向にどのような角度で入っているか不明であり、そのため粒界面方位も不明で、相対的方位関係しかわからない。このため多くの実験では、双結晶が用いられている。しかし、双結晶では1つの試料からは、1種類の方位関係を持つ試片しか得られず、種々の方位関係を持つ試片についてはそれぞれに作成しなければならず、その試片作成に多くの労力を必要とする。

一方、一方向凝固材の粗大柱状晶を用いると、粒の成長方向はほぼ $\langle 100 \rangle$ 方向であり、粒界は $\langle 100 \rangle$ 回転軸方位を持つ単純傾角粒界として取り扱える。また、断面観察により粒界の深さ方向の角度を測定することにより、粒界面方位も決定でき、粒界特性を容易に表示できるという特徴がある。このような柱状晶を利用

して柱状晶の成長方向に任意に傾いた方向に荷重を加えた際の変形挙動の異方性が調べられている⁽¹⁰²⁾⁻⁽¹⁰⁵⁾。

粗大柱状晶試片は粒界腐食や粒界割れにおける方位差や粒界面方位の影響も調べるのに好都合であるが、粒界特性に注目した系統的な研究は見当たらない。さらに {100}~{110}面および {110}~{111}面付近の表面について、方位依存性溶解を調べ、腐食や割れの方位性に適用し、環境ぜい化と結晶学的特性を明らかにすることもできる。

本論文では、ニッケル基合金およびオーステナイト系ステンレス鋼の環境ぜい化の結晶学的関係を明らかにするため、まず多結晶を用い、粒界腐食の方位差依存性について相対傾角で整理し、対応粒界で腐食感受性が小さいことを示した。ついで、粗大柱状晶試片を用いて、 $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界における粒界腐食および粒界割れの方位差依存性について検討し、対応粒界でそれらの感受性が小さいこと、また単に方位差のみならず、Schmid因子の影響も重要であることを、さらに粒界析出もまた方位差に依存し、析出の見られない粒界では粒界腐食や割れ感受性が小さいことを示した。また、水素ぜい化割れにおいて、新たに粒界の方位差に、両側の結晶の傾角を導入し、粒界特性の表示法を示し、水素ぜい化粒界割れと粒内割れの結晶学的方位性との間に密接な関係があることを指摘した。ついで、粒界面方位と粒界腐食について検討を加え、粒界面方位の重要性を示した。さらに応力腐食割れにおける粒界割れおよび粒内割れの結晶学的方位性を調べ、割れが特定の結晶面で進行し、粒界割れの粒界面方位と粒内割れの方位の重要性を示した。このようにぜい化に方位性が認められることから、結晶面方位による溶解速度を調べ、溶け残り面との関係を明らかにし、このような溶解が応力腐食割れ破面の結晶学的優先面や粒界腐食に重要な役割を果たしていることを示唆した。

以上が本論文の支柱をなすものである。

文 献

- (1) G.Wasserman and J.Grewen:Texture Metallic Werkstoffe,(1962),122.
- (2) E.C.W.Perryman and G.B.Brook:J.Inst.Metals,79(1951),19.
- (3) M.S.Hunter, G.R.Frank Jr. and D.R.Robinson:Proceeding 2nd International Congress on Metallic Corrosion,New York,(1966),102.
- (4) E.H.Dix, W.A.Anderson and M.B.Shumaker:Corrosion,15(1970),639.
- (5) G.Thmas and J.Nutting:J.Inst.Metals,88(1958),81.
- (6) P.Rao and E.Lifshin:8th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis (1977),No.118.
- (7) H.J.Schuller, P.Schwaab and W.Schwenk:Arch.Eisenhuttenwes.,33(1962),853.
- (8) 栗林宗孝、岡林久喜:日本金属学会誌,47(1983),1094.
- (9) C.F.Cheng:J. Nucl. Mater,56(1975),11.
- (10) D.Van Rooyen:Corrosion,31(1975),327.
- (11) S.H.Bush and R.L.Dillon:Stress Corrosion in Nuclear Systems, Battelle Northwest Lab.,Richland,Washington,(March 1973).
- (12) J.A.Boord: J. Inst. Metals,101(1973),241.
- (13) J.Weber and P.Sury:Mater. Perform,15,N02,(1976),34.
- (14) H.Coriou, L.Grall, C.Mahieu and M.Pelas:Corrosion,22(1966),280.
- (15) H.Coriou, L.Grall, P.Oliver and H.Willermoz:Fundmental Aspect of Stress Corrosion, The Ohio State University,Sept.,(1976),Ed. by R.W.Staehle, A.J.Forty and D. Van Rooyen,NACE, Houston, Texas, (1969),352.
- (16) J.Blanchet, H.Coriou, L.Grall, C.Mahieu, C.Otter and G.Turluer:J. Nucl.Mater,55(1975),187.
- (17) H.Domian, R.H.Emanuelson, L.W.Sarver, G.J.Theua and L.Katz:

Corrosion,33(1977),26.

- (18) R.C.Scarberry, S.C.Pearman and J.R.Crum:Corrosion,32(1976),401.
- (19) J.R.Cels:J.Electrochem.Soc.,123(1976),1152.
- (20) G.J.Theus:Nuclear Technology,28(1976),388.
- (21) G.J.Theus:Corrosion,33(1977),20.
- (22) I.L.Wilson and R.G.Aspden:Corrosion,32(1976),193.
- (23) 久松敬弘、辻川茂男:原子力発電所における高ニッケル合金の応力腐食割れに関する研究,昭和51,52年度科学研究費補助金総合研究(A)研究成果報告書,(昭和53年3月),p.78.
- (24) 菅原英夫:原子力発電所における高ニッケル合金の応力腐食割れに関する研究,昭和51,52年度科学研究費補助金総合研究(A)研究成果報告書,(昭和53年3月),p.71.
- (25) 渡辺忠雄:日本金属学会会報,22(1983),95.
- (26) I.Herbeuval, M.Biscondi and C.Goux:Mem.Sci.Rev.Met.,70(1973),39.
- (27) W.Assassa, P.Guiraldenq, L.Beaunier and M.Froment:J.Phys.(Paris),36(1975),C4-225.
- (28) J.H.Westbrook:Met Rev.,9(1964),415.
- (29) W.R.Thomas and B.Chalmers:Acta Met.,3(1955),17.
- (30) H.Nakae and K.Tagashira:Trans. JIM,14(1973),15.
- (31) T.Watanabe, T.Murakami and S.Karashima:Scripta Met.,12(1978),361.
- (32) T.Watanabe, S.Kitamura and S.Karashima:Acta Met.,28(1980),455.
- (33) S.Suzuki, K.Abiko and H.Kimura:Scripta Met.,15(1981),1139.
- (34) 粉川博之、桑名 武:溶接学会論文集,9(1991),264.
- (35) S.Toney and H.I.Aaronson:Trans.Met.Soc.AIME,221(1961),909.
- (36) B.Forest and M.Biscondi:Metal Sci.,12(1978),202.
- (37) J.Lecoze, M.Biscondi, J.Levy and C.Goux:Mem.Sci.Rev.Met.,70(1973),397.
- (38) D.N.T.Unwin and R.B.Nicholson:Acta Met.,17(1969),1363.

- (39) 粉川博之、桑名 武:溶接学会論文集,9(1991),258.
- (40) O.P.Arora and M.Metzger:Trans. Met. Soc. AIME,236(1966),1205.
- (41) X.R.Qian and Y.T.Chou:Phil. Mag.,A45(1982),1075.
- (42) M.Froment:J.Phys.(Paris),36(1975),C4-371.
- (43) J.Y.Boos and C.Goux:Localized Corrosion,NACE-3,(1974),556.
- (44) M.K.B.Day, A.J.Cornish and T.D.Dent:Met. Sci.,3(1969),175.
- (45) 御牧拓郎、山下正人、橋本 敏、三浦 精:日本金属学会会報,28(1989),
881.
- (46) 昆 謙造、大谷南海男:日本金属学会誌,37(1973),289.
- (47) B.B.Rath and I.M.Bernstein:Met.Trans.,2(1971),2845.
- (48) 渡辺忠雄、嶋 誠之、辛島誠一:日本金属学会講演概要,(1979・4月),107.
- (49) J.A.Kargol and D.L.Albright:Met. Trans.8A(1977),27.
- (50) R.C.Ku and T.L.Johnston:Phil.Mag.,8(1963),231.
- (51) A.J.Mountvala and G.T.Murray:Phil.Mag.,13(1966),441.
- (52) T.Watanabe and P.W.Davies:Phil.Mag.,37A(1978),649.
- (53) T.Watanabe:Met. Trans.,14A(1983),531.
- (54) M.Biscondi and C.Goux:Mem. Sci. Rev. Met.,65(1968),167.
- (55) 石田洋一、市野瀬英喜:日本金属学会会報,20(1981),487.
- (56) G.Hasson, J.Y.Boos, I.Herbeval, M.Biscondi and C.Goux:Surface
Science,(1972),115.
- (57) P.Lagarde and M.Biscondi:Mem. Sci. Rev. Met.,71(1974),121.
- (58) T.Watanabe, M.Yamada, S.Shima and S.Karashima:Phil.Mag.,40A(1979),
667.
- (59) B.Michaut, A.Silvent and G.Sainfort:Mem. Sci. Rev. Met.,71(1974),
527.
- (60) H.Kokawa, T.Watanabe and S.Karashima:Phil.Mag.,44A(1981),1239.
- (61) 渡辺忠雄:日本金属学会会報,19(1980),253.
- (62) R.C.Pond and D.A.Smith:Can.Met.Quart.,13(1974),39.

- (63) P.H.Pumphrey, T.F.Malis and H.Gleiter:Phil.Mag.,39(1976),227.
- (64) R.C.Pond and V.Vitek:Proc.Roy.Soc.,B357(1977),453.
- (65) A.P.Stton and R.C.Pond:Phys.Status Solidi,(a)45(1978),149.
- (66) M.A.Adams and G.T.Murray:J.Appl.Phys.,33(1962),2126.
- (67) T.Watanabe and P.W.Davis:Phil.Mag.,A37(1978),649.
- (68) 市野瀬英喜、石田洋一:日本金属学会報,22(1983),165.
- (69) H.J.Engell:Archiv. Eisenhuttenw.,26(1955),393.
- (70) J.Mieluch:Bull. Acad. Pol. Sci. Chim.,17(1969),43.
- (71) J.W.Faust, Jr.:"The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors"
Ed. Gatos,(1960),151.
- (72) T.H.Orem:J. Res. Natl. Bur. Standards,58(1957)157.
- (73) A.W.Ruff:Met.Trans.,5(1974),601.
- (74) A.C.Fraker, A.W.Ruff, J.A.S.Green and C.J.Bechtoldt:Corrosion-NACE,
30(1974),203.
- (75) A.W.Ruff and A.C.Fraker:Corrosion-NACE,30(1974),259.
- (76) J.A.S.Green and R.M.Latanision:Corrosion-NACE,29(1973),387.
- (77) D.Abayarathna, E.B.Hale, T.J.O' Keefe, Y.-M.Wang and D.Radovic:Cor.
Sci.,32(1991),755.
- (78) C.B.Barret:"Structure of Metals",3rd Ed.,McGraw Hill,(1966),208.
- (79) 田岡忠美、小笠和雄、古林英一、竹内 伸:日本金属学会誌,30(1966),820.
- (80) 早川 浩、今村 淳:日本金属学会報:18(1979),282.
- (81) Y.Hisamatsu and H.Takao:Proc.18th Meeting of CITCI, Istanbul,(1967).
- (82) M.J.Czachor and Z.S.Smisloska:Corros. Sci.,8(1968),215.
- (83) R.P.Frankenthal:Corros. Sci.,8(1968),491.
- (84) 大谷南海男、相原 邦、高本俊二:日本金属学会誌,33(1969),432.
- (85) I.Zarz, H.Worch and W.Schatt:Corros. Sci.,9(1969),71.
- (86) K.J.Vetter and H.H.Strenblow:Physik.Chem.,10(1970),1024..
- (87) 昆 謙造、佐藤昭規、M.B.Ives、辻川茂男、久松敬弘:防食技術,36(1987),

795.

- (88) J.W.Faust Jr: The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, Ed. by H.C.Gatos, John Wiley, (1959), 151.
- (89) T.Tokuda and M.B.Ives: J. Electrochem. Soc., 118(1971), 1404.
- (90) S.M.Mayanna and T.H.V.Setty: Corros. Sci., 14(1974), 689.
- (91) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘: 日本金属学会誌, 43(1979), 770.
- (92) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘: 日本金属学会誌, 45(1981), 1043.
- (93) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘: 日本金属学会誌, 45(1981), 867.
- (94) 辻川茂男、久松敬弘: 日本金属学会誌, 41(1977), 829.
- (95) 辻川茂男、久松敬弘: 日本金属学会誌, 42(1978), 803.
- (96) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘: 日本金属学会第111回大会講演概要集, (1992年10月), 751.
- (97) L.Beunier, M.Froment and C.Vignaud: Electrochimica Acta., 25(1980), 1239.
- (98) L.Beunier, F.Salihi: Colloque de Physique, 51(1990), C1-429.
- (99) C.Vignaud, L.Beunier and M.Biscondi: Colloque de Physique, 51(1990), C1-697.
- (100) 久松敬弘: 電気化学, 38(1970), 691.
- (101) 高尾 洋: 東京大学修士論文(1966).
- (102) 石川知成、加藤 寛、吉川敬治: 材料, 29(1980), 698.
- (103) J.A.Eady, I.O.Smith and C.McL.Adam: J. Inst. Met., 101(1973), 162.
- (104) 伊 義博、西 成基、篠田武雄: 鋳物, 49(1977), 263.
- (105) C.C.Law and A.F.Giamei: Met. Trans. A, 7A(1976), 5.

第 2 章

方位ピットによる結晶方位の測定

第2章 方位ピットによる結晶方位の測定

2.1 緒言

金属のぜい化に関連した諸現象において、応力腐食割れ、水素ぜい化および粒界腐食で、割れやすい面や粒界の結晶学的特性によっては腐食しやすい粒界が存在するようである。

このような事柄を理解するためには、なんらかの方法で結晶の方位を測定し、それに基づいた結晶学的検討を加える必要があろう。

現在、最も広く利用されている結晶方位の測定方法はX線ラウエ法である。その他に光像法⁽¹⁾、Surface Marking法⁽²⁾、電子チャンネリングパターン法⁽³⁾および方位ピットによる方法^{(4)・(5)}などがある。

方位ピットとは適当なエッチング溶液中で腐食した時に表面にできる特定の結晶面によって囲まれた食像で、その幾何学的形状から大略の方位を、あるいはfacetsの角度をゴニオメータ付顕微鏡で測定し、それにもとづいてステレオ投影を行うと、正確な方位が求められる。後者の方法による場合には計測にかかる程度の大きさ(数10 μm 程度)が必要であり、またfacetが1種類の(hkl)から成る場合の方が測定が容易である。

従来、微小結晶粒の方位測定にはマイクロビームX線ラウエ法が用いられているが、結晶粒が小さくなると写真撮影にかなりの時間を要するようになる。これに対し、方位ピットによる方法だと結晶粒の大きさ(粒径50 μm 以上だと十分可能)に関係なく、方位測定に要する時間も数分程度で、個々の結晶粒の方位を測定できる。方位ピットは一般に(100),(110),(111)およびこれらの混合した低指数面で囲まれることが多い⁽⁶⁾。田岡ら⁽⁴⁾およびBarrett⁽⁷⁾は数種の合金について、結晶方位の光学的測定に適するようなエッチング溶液と、出現するfacetの種類をまとめている。方位ピットの作成は適当な酸化剤を含む溶液中での化学エッチングであるため、再現性も悪く、大きさ、分布状態およびfacetの種類を変えることが難しいし、エッチング溶液も経験的に見出されることが多く、この方

法を全ての金属、合金に適用されるまでには至っていない。

最近の定電位エッチングの進歩に伴って、分極特性のよくわかっている金属、合金について1種類のfacetから成る大きな方位ビットを作る条件が検討されている。Hisamatsuら⁽⁸⁾は不動態化处理した304鋼を活性態域にもってきたときに全面溶解の過度的過程(方位ビット以外のところは皮膜が残存している状態)で大きな(111)facetの方位ビットができることを利用して、再結晶粒の方位や球形ビット(方位性がない)と表面の(hkl)との関係を調べている。またフェライト系ステンレス鋼について、アニオン種や電位によって方位性の良いfacetの転換が起こること、さらにCl⁻を添加して、孔食電位に保持した時にも大きな(110)facetのビットが現われることを報告している⁽⁹⁾。





























本章では、以下の章での粒界腐食、粒界割れ、水素ぜい化、応力腐食割れ、さらには方位依存性溶解の研究に主に使用するオーステナイト系ステンレス鋼について、H₂SO₄-NaCl系溶液中、定電位下でエッチングし、方位性の良い大きな{100}、{110}、{111}単独facetおよびこれらの混合facetsから成るすべての方位ビットを得たので、以下に作成法、方位解析法、さらにはぜい性破面方位決定への応用について述べる。

2. 2 結晶方位測定の原理⁽¹⁰⁾

2. 2. 1 方位ビットの表面における形状

{100}、{110}、{111}単独facetおよびこれらの混合facetから成るすべての方位ビットの形状を、(100)、(110)および(111)表面上で見られる幾何学的形状についてTable 2-1に示した。ここで例えば{100}+{111}混合というのは{100}と{111}の単独方位ビットが同時に現われるのではなく、一つの方位ビットの構成面Face tが{100}と{111}の混合から成るという意味である。実際にできる方位ビットは結晶表面が任意の面指数をもつので、種々の形状が現われる。しかし常に面間の角度は幾何学的に決まっているので、方位測定には方位ビットの外形は必ずしも必要ではない。また測定のしやすさから{100}単独あるいは{111}単独方位ビッ

Table 2-1 Geometric shapes of crystallographic pit consisting of {100}, {110}, {111} and their mixed facets on (100), (110) and (111) surfaces.

Facets	Surface			
	Solid shape	(100)	(110)	(111)
{100}				
{100} + {110}				
{110}				
{110} + {111}				
{111}				
{111} + {100}				
{100} + {110} + {111}				

トが用いられる。

2. 2. 2 角度の測定

結晶方位の測定は方位ピットのfacetに光を当て、反射してくる光が最も明るく見える角度 (facetの法線方向) を傾角顕微鏡を用いて測定すればよい。傾角顕微鏡の構造は Fig.2-1に示すように、測角器の垂直軸はステージに付いていて、試料を回転させ、また水平軸は顕微鏡に付いていて鏡体を傾けるようになっている。いまステージ上に試料を置き、その周りに経線と緯線の入った球をNS軸が垂直軸と一致するように置くと、鏡体の傾斜角 (ϕ) は緯度を、ステージの回転角 (θ) は緯度を表わす。また左右への回転角を区別するために、 ϕ および θ にそれぞれ R および B の符号を付けると、Fig.2-2に示すように polar net は ϕ 、 θ の回転方向に応じて4つの象現に区別される。

2. 2. 3 ステレオ投影

立方晶において、結晶中の任意の2面 ($h_1k_1l_1$) と ($h_2k_2l_2$) とのなす角 ψ はミラー指数の定義から

$$\cos \psi = \frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{h_1^2+k_1^2+l_1^2} \sqrt{h_2^2+k_2^2+l_2^2}} \quad \text{---- (1)}$$

で与えられる。いま単位格子とその周りに球を考え、(001)が投影面に平行になるよう置かれているとき、(1)式に従って面間の角度を計算し、晶帯の関係を利用して、各面の極を投影して得られる図を(001)標準投影図と呼ぶ。{100}、{110} および {111}のみを記入したものを Fig.2-3に示す。

方位ピットがどのようなfacetから構成されていても、方位の求め方は原理的に同じであるので、最も簡単な場合として、{100}方位ピットを用い、結晶表面の法線方向 (n.s) の方位を求める方法について述べる。ステレオ投影法の詳細についてはいくつかの優れた解説書^{(7)・(11)}がある。

(1) 表面が{110}に近い場合

Table 2-1からわかるように、この場合には2つの(100)が測定可能である。傾角顕微鏡で測定した2点を Fig.2-4に示すように polar net上に打点する。この時、表面の極は原点にある。これら2点をWulff netの同経線にのるまで回転し、

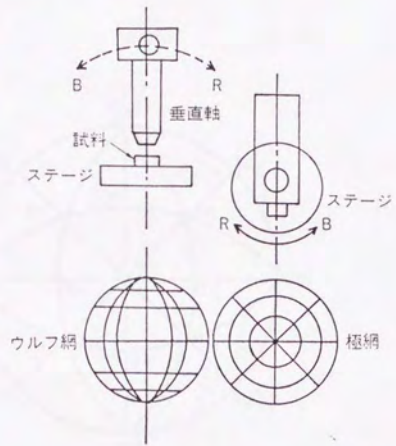


Fig.2-1 Measurement of angles with gonio microscope.

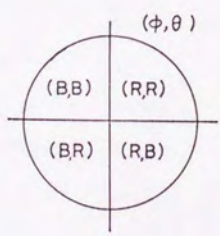


Fig.2-2 Rotation directions and Polar net.

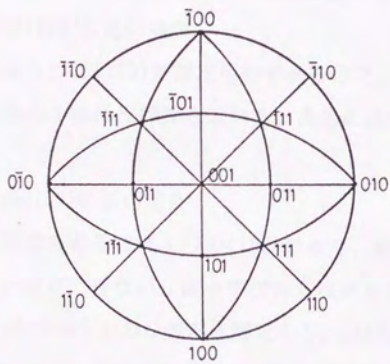


Fig.2-3 Standard cubic (001) projection.

両点の角度が 90° になるように等角度だけ補正する（このことはいずれの測定点に対しても等角度の誤差があったと仮定している）。これら2点を(001)標準投影図に直すために各点をWulff, polar 両net上を移動させる。このようにして、標準ステレオ三角形内に表面の法線方向 n_s が記入される。

(2) 表面が{111}に近い場合

この場合には3つの(100)が測定可能であるので、3点を測定するかまたは2点を測定し、他の1点は作図から求める。あとの操作は{110}の場合と同じである。

(3) 表面が{100}に近い場合

この場合に測定できるのは1つの(100)のみで、他の2つは傾角が大きいため経度のみしか測定できない。従って次の方法をとる。すなわち、1つの(100)と残りの(100)のうち1つの θ のみを測定する。{100}間の角度は 90° であるから、Fig.2-5に示すように、Wulff net上で(100)と測定された経度が同じ経線上で 90° になるまで回転すると、その点がもう1つの(100)になる。あとは{110}の場合と同じ操作をすればよい。

もし表面の極に具体的な指数付けの必要があれば、3つの{100}からの角度を測定し、(1)式を用いて計算した値の最小の整数比を取ればよい。

2.3 実験方法

2.3.1 単結晶の作成

用いた試料は市販の304鋼である。また単結晶は、直径2.5mmの304鋼線を内径3.0、長さ400mmのアルミナ製特殊なつぼに入れ、アルゴンガス雰囲気下、1833Kに加熱した温度勾配を有するタンマン炉中を $8.3 \times 10^{-4} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で降下させることにより長さ160mmの単結晶を作成した。ついで結晶中に存在する δ -フェライトや成分元素の偏析を除去するために $1573\text{K}-1.44 \times 10^4 \text{s} \rightarrow 1373\text{K}-3.6 \times 10^3 \text{s}$ アルゴンガス雰囲気下で溶体化処理後、水焼入れを行った。その後、単結晶を長さ50mmに切断した。結晶の成長方向はほぼ $\langle 100 \rangle$ であったので、(100)および(110)面は単

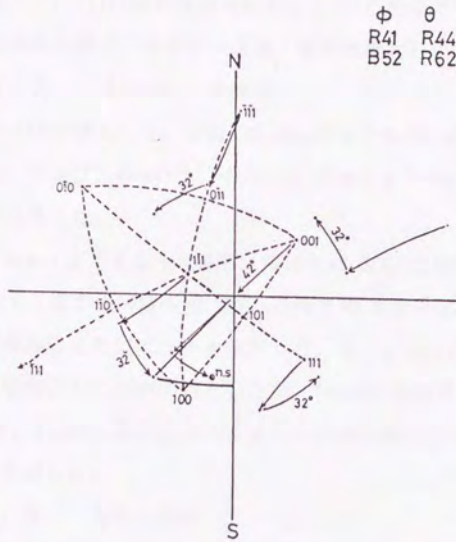


Fig.2-4 Stereographic projection of surface near {110}.

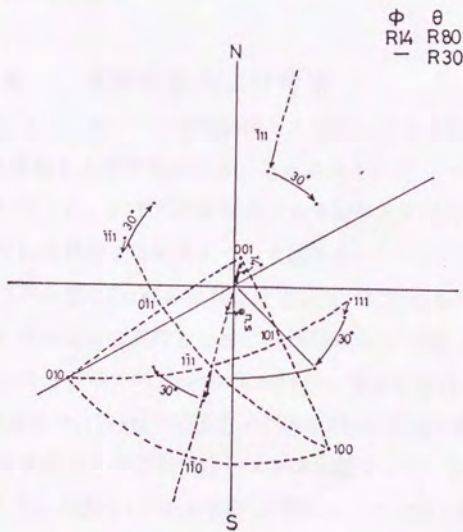


Fig.2-5 Stereographic projection of surface near {100}.

結晶の円周上で、(111)は成長方向に対して55°の角度で切断することにより用意した。これらの表面は、エメリー研磨、電解研磨を行い鏡面とした。

2. 3. 2 方位ピットの作成

方位ピット作成液として、室温の $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NaCl}$ (以下A液とよぶ) および $2.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NaCl}$ (以下B液とよぶ) を空気開放下で用いた。

試片を $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中、+0.4V(vs. SCE)で不働態化処理後、試験液中で活性態域 (A液で-0.41V~-0.22V、B液で-0.41V~-0.13V) の種々の電位に数~数10分間保持して方位ピットを作成した。方位ピット作成の電位域を求めめるため、電位は原則として10mV間隔としたが、facetの種類が変化するところでは5mV間隔とした。facetの種類はゴニオメータ付顕微鏡による角度測定と走査電顕観察によって決定した。

2. 3. 3 方位の測定

方位ピットの角度の測定にはゴニオメータ付顕微鏡を用いた。測定原理は2. 2で述べた通りである。

2. 4 実験結果および考察

2. 4. 1 アノード分極曲線と方位ピット生成の電位域^(1,2)

304鋼の多結晶および単結晶のA、B両溶液中のアノード分極曲線の活性態域をFig. 2-6に示した。いずれの溶液中でも多結晶と単結晶に違いはほとんど見られない。以下に単結晶での結果について述べる。

電位により溶け残りfacetの種類は変化した。すなわちA液でのfacetは腐食電位 (E_{corr}) から電位の貴化とともに {100}単独→{100}+{111}混合→{111}単独と変化する。またB液でのfacetは E_{corr} から電位の貴化とともに {110}単独→{100}+{110}混合→{110}+{111}混合→{100}+{110}+{111}混合→{111}単独と変換し、すべての単独および混合方位ピットを出現できた。Table 2-2に、それらの電位域を示した。(100), (110)および(111)表面上で実際に観察された方位ピット

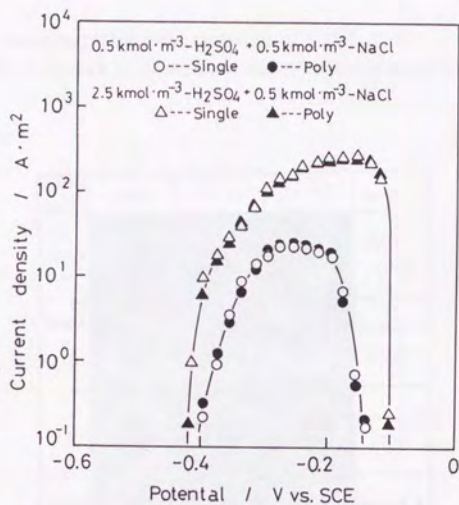


Fig.2-6 Anodic polarization curves of single crystal and polycrystal in H_2SO_4-NaCl solutions.

Table 2-2 Potential region of faceting dissolution from corrosion potential (E_{corr}) to active-passive transition potential (E_F) in H_2SO_4-NaCl solutions.

V vs.SCE solution	-0.4	-0.3	-0.2	-0.1	facet
$0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} - H_2SO_4$ $+ 0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} - NaCl$	$E_{C_{corr}}$ ↓ □	□ △	△	E_F ↓	□ {100}
$2.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} - H_2SO_4$ $+ 0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} - NaCl$	$E_{C_{corr}}$ ↓ □	□ △	□ △	△	◇ {110}
				E_F ↓	△ {111}

Table 2-3 Crystallographic pits consisting of {100}, {110}, {111} and their mixed facets on (100), (110) and (111) surfaces observed under potentiostatic conditions.

Surface Facets	(100)	(110)	(111)	Condition
{100}				Solution A -0.34 V (vs. SCE)
{100} + {110}				Solution B -0.29 V
{110}				Solution B -0.32 V
{110} + {111}				Solution B -0.27 V
{111}				Solution A -0.26 V
{111} + {100}				Solution A -0.31 V
{100} + {110} + {111}				Solution B -0.24 V
Solution A 0.5kmol/m ³ -H ₂ SO ₄ +0.5kmol/m ³ -NaCl		Solution B 2.5kmol/m ³ -H ₂ SO ₄ +0.5kmol/m ³ -NaCl		

を Table 2-3にまとめて示した。このような電位や化学種によるfacetの種類の変化を説明しようとする試みはいくつかあるが⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾、目下のところ、その機構は明らかではない。しかしいずれの溶液でも最終的には{111}単独となる事実は、溶解機構を考える上で重要な示唆を与えてくれるものと考えられる。

2. 4. 2 多結晶体における個々の結晶方位

304鋼多結晶体の表面に{100}単独方位ピットを作成し、前述したステレオ投影により、個々の結晶方位を測定した。その結果を方位ピットとともに標準ステレオ三角形で Fig.2-7に示した。このような方位ピット法の妥当性については、Al-Cu合金単結晶での方位ピット法とX線透過ラウエ法との比較により、両者の結晶方位が数度以内で一致することが示されている⁽¹⁶⁾。Fig.2-8は304鋼単結晶についてチャネリングパターンによる方法と方位ピット法とを比較したもので、両者の表面方位は数度以内で一致する。また、この方法は方位ピットの形状を直接目で見て、およその方位がわかるという利点があり、木下ら⁽¹⁷⁾は、傾角顕微鏡を使用せず、簡便に方位ピットより結晶方位を決定する方法として、方位ピットの形状に着目し、形状のみの情報から結晶方位を決定する方法を開発し、これをステンレス鋼に適用している。

2. 4. 3 溶解速度によるファセットの変化

Fig.2-9に示すように、これら結晶面の溶解速度比 $R = V_{\langle hkl \rangle} / V_{\langle h'k'l' \rangle}$ によって、Table 2-2の単独あるいは混合facetがどのように変化するかを幾何学的モデルをもとに簡単な計算から求めることを試みた。図中、例えば $R = V_{\langle 100 \rangle} / V_{\langle 110 \rangle}$ において、 $R < \sqrt{2}/2$ では {100}単独、 $R = \sqrt{2}/2 \sim \sqrt{2}$ では {100}+{110}混合、 $R > \sqrt{2}$ では {110}単独となる。このような計算を $R = V_{\langle 111 \rangle} / V_{\langle 100 \rangle}$ および $V_{\langle 110 \rangle} / V_{\langle 111 \rangle}$ について行い、それらの関係を正三角形の辺の長さの対数で示したものが Fig.2-10である。図中、三角形内のある点の R はその点から各辺に下ろした垂線の交点で表わされる。単独facetから成る方位ピットはかなり広い範囲で存在するのに対して、二者混合、三者混合になるにつれてその存在領域がごく限られた範囲に限定されることを示している。

2. 4. 4 ぜい性破面方位決定への応用⁽¹⁸⁾

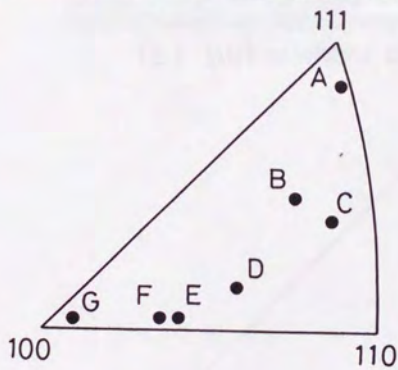
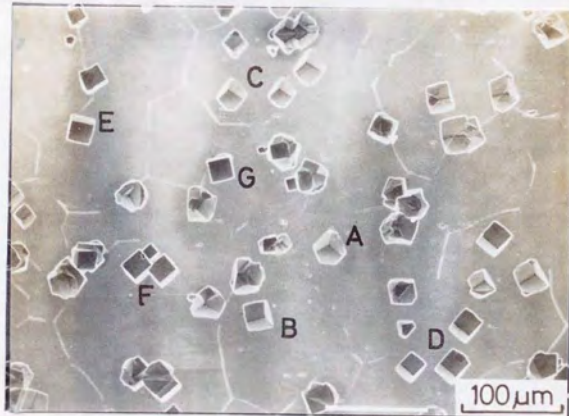
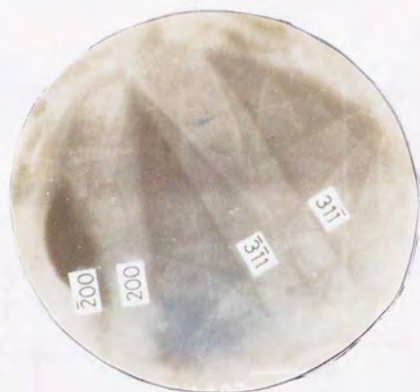
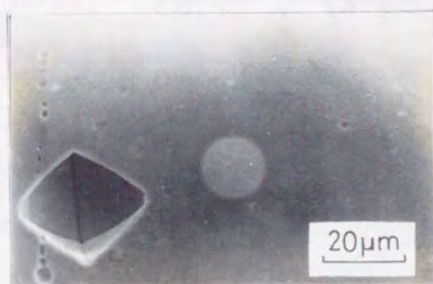


Fig.2-7 {100} oriented pits formed on surface of polycrystal and individual surface orientations.



(a) ECP



(b) $\{111\}$ oriented pit

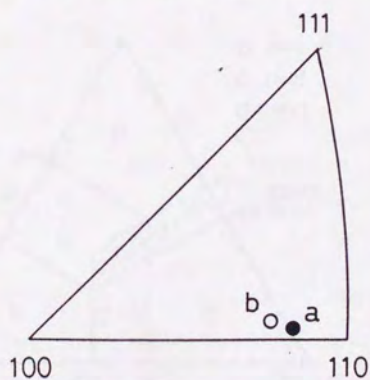


Fig.2-8 Surface orientation measured by electron channeling pattern(a) and $\{111\}$ oriented pit(b).

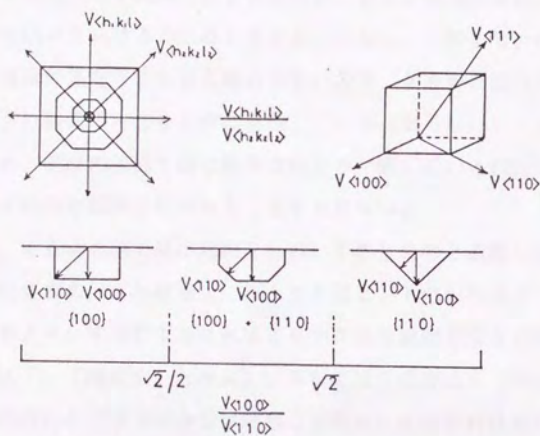


Fig.2-9 Schematic view of the growing process of crystallographic pit.

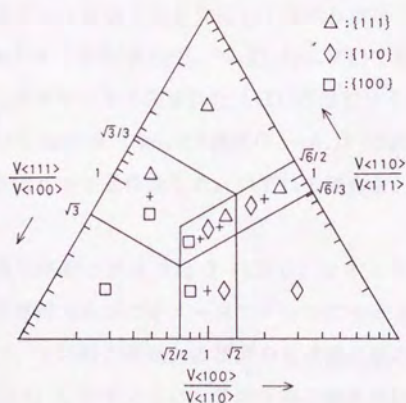


Fig.2-10 Change in facets by the dissolution rate ratio ($V_{\langle hkl \rangle} / V_{\langle h'k'l' \rangle}$).

金属のぜい性破面には、一般に方位性が認められ、{100}、{110}、{111}などの低指数面が報告されている⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁰⁾。このような破面方位の測定は割れの表面トレースの結晶方位を利用した2面解析法、および破面に直接方位ピットを作成し、その形状から決める方法などがある。しかし、一般にぜい性破面においても破面は複雑な段差を生じている場合が多いので、2面解析法で得られた方位が必ずしもマイクロ破面の方位を正確に反映していると限らないし、また方位ピット法においても、破面の法線方向と観察方向とが一致している保証がなく、いずれの方法でも平均的な破面方位であることを免れない。

本方法は、走査電顕内で試料傾斜を行い、そのときの2点間の位置測定から破面の法線方向を求め、また破面上に作った方位ピットの形状から $\langle 100 \rangle$ 方向を求め、これらをステレオ投影することによりマイクロな破面方位を正確に決定するものである(以下、「傾斜法」と呼ぶ)。本報ではこの方法をSUS310S鋼粗大柱状晶の応力腐食割れおよび600合金単結晶の水素ぜい化の割れ破面に適用した例について述べる。

用いた試料は、SUS310S鋼粗大柱状晶および600合金単結晶である。破面方位測定は、SUS310S鋼の MgCl_2 溶液中での応力腐食割れ破面および600合金の水素ぜい化破面について行った。

破面上への方位ピットは以下のようにして作成した。SUS310S鋼は、 $2.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NaCl}$ 溶液中、 -0.2V (vs. SCE)で数100sエッチングすることにより、{111}ファセットで囲まれた{111}方位ピットを、また600合金は $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+2.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NH}_4\text{SCN}$ 溶液中、 -0.1V で数100sエッチングすることにより{100}方位ピットを作成した。いずれの場合も、それらの大きさは数10 μm 程度である。

次に、本傾斜法の測定方法をFig.2-11示す。まずマイクロ破面の法線方向を求めるため、試料を電顕内のゴニオメータステージにセットした。ついである方向に試料傾斜を行い、その時の破面上の任意の2点間距離の変化を写真上で測定した。この時、同図(a)に示すように、その方向の破面の観察方向に垂直な面からの傾き θ_0 は、セット位置から θ_1 、 θ_2 傾けたときの2点間距離の変化をそれぞれ

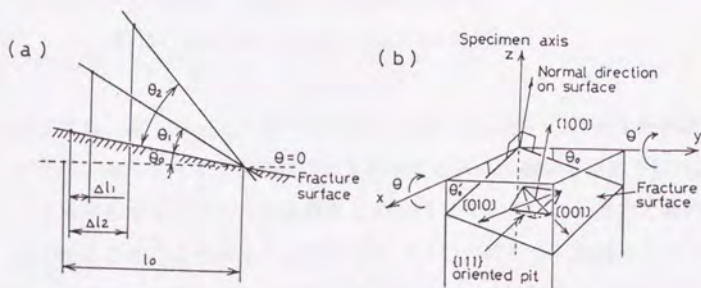


Fig.2-11 Illustration of the method for the determination of fracture surface orientation. (a) Change of distances due to rotating around an axis. (b) Normal to fracture surface and $\langle 100 \rangle$ directions determined by rotation around two axes.

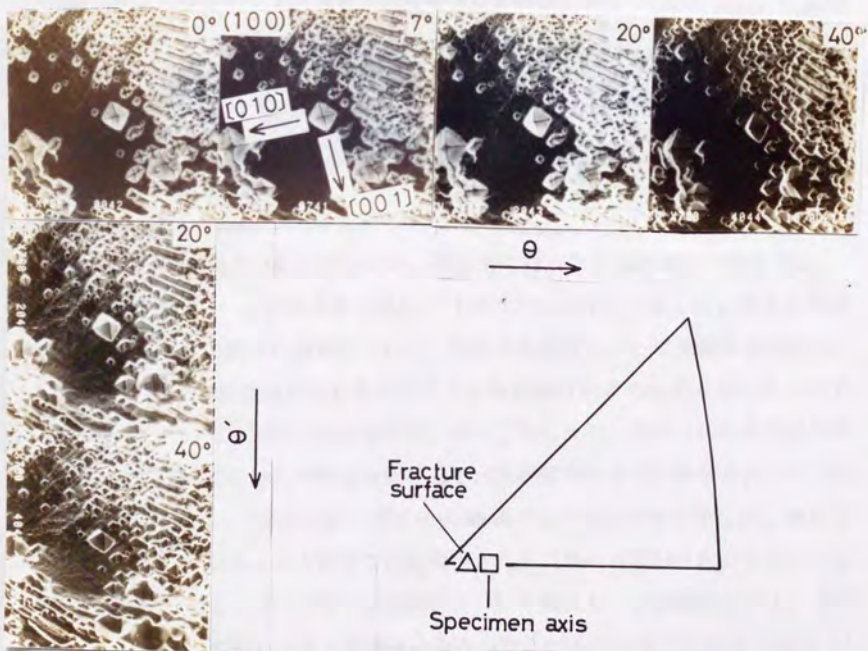


Fig.2-12 An example of the determination of fracture surface orientation by using the proposed method.

$\Delta l_1, \Delta l_2$ としたとき、次式によって求められる。

$$\theta_0 = \tan^{-1} \frac{2\{\Delta l_2 \sin^2(\theta_1/2) - \Delta l_1 \sin^2(\theta_2/2)\}}{\Delta l_1 \sin \theta_2 - \Delta l_2 \sin \theta_1}$$

本測定では、 θ_1, θ_2 をそれぞれ $20^\circ, 40^\circ$ とした。この測定を同図(b)に示すように、直角をなす2方向について行うことにより破面の法線方向を決定した。

また基準とする $\langle 100 \rangle$ 方向は破面上の方位ピットの $\langle 100 \rangle$ 方向と観察方向とを一致させることにより求めた。すなわち $\{111\}$ 方位ピットの場合、4本の稜線が隣同志で直交して観察される位置でのゴニオメータの傾角および水平角で、他の $\langle 100 \rangle$ 方向は稜線の直交方向で求められる。また $\{100\}$ 方位ピットの場合、底面が $\{100\}$ で他の $\{100\}$ 面が垂直に立つ位置での傾角および水平角で、他の $\langle 100 \rangle$ 方向は $\{100\}$ 面のトレース方向で求められる。これらの破面の法線方向と $\langle 100 \rangle$ 方向をステレオ投影することにより破面方位を決定した。

本傾斜法と、これまで方位測定に用いてきた方位ピット法とを比較するため、SUS310S鋼多結晶表面に方位ピットを作成し、あらかじめ傾角顕微鏡で方位測定した表面について、傾斜法でも測定した。その結果、両者は数度以内で一致することがわかった。

次に、SUS310S鋼粗大柱状晶の粒内破面方位についての結果を示す。一般に、この破面は $\{100\}$ といわれているが、今回別に行った2面解析法の測定では、 $\{100\}$ トレースと一致する破面の他に、 $\{100\}$ トレースと一致しない破面も認められた。そこでこれらの試料について、傾斜法を適用し、正確な破面方位決定を試みた。Fig.2-12は試料を直角をなす2方向に傾けた時の破面を示したものである。基準とする $\langle 100 \rangle$ 方向は傾角 7° のところにあり、他の $\langle 100 \rangle$ 方向は矢印で示してある。この場合の破面方位を Δ で、試料軸方位を \square で標準ステレオ三角形の中に示した。Fig.2-13にいくつかの破面方位の測定結果を示した。破面方位は $\{100\}$ 付近以外に、これまで従来報告されていない $\{310\}$ 付近にもあることがわかった。次に、600合金の水素割れについて調べた。2面解析法では、 $\{100\}$ トレースに沿う割れ以外は認められなかった。傾斜法の測定結果を Fig.2-14に示した。破面方位は $\{100\}$ 付近にあった。破面方位の $\{100\}$ からのずれとして

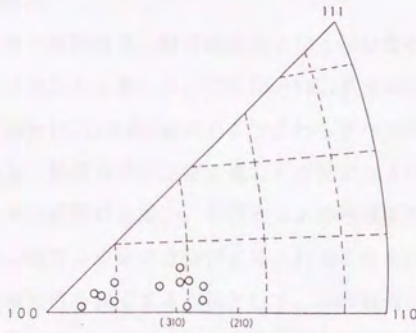


Fig.2-13 Fracture surface orientations in stress corrosion cracking of a 310S steel with coarse columnar crystals.

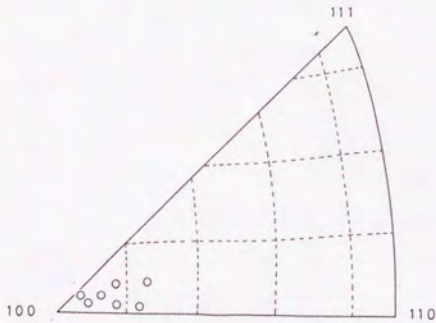


Fig.2-14 Fracture surface orientations in hydrogen induced cracking of an Alloy 600 single crystal.

は、割れ進行中の応力集中に伴う変形によるミクロ的な段差や湾曲によるものとも考えられる。

2.5 結言

本章では、以下の章で粒界腐食、粒界割れおよび方位依存性溶解の研究に使用するオーステナイ系ステンレス鋼について H_2SO_4+NaCl 系溶液中、定電位下でエッチングし、 $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 単独facetおよびこれらすべての混合facetsからなる方位ピットを見出し、結晶方位の測定に適した方位ピットの出現する条件を決定した。ゴニオメータ付顕微鏡を用い、方位ピットの構成面の角度を測定することにより、簡単にかつ精度よく結晶方位が求められることを示した。

ミクロなぜい性破面方位を測定する方法として、予め破面に方位ピットを作成した試料を走査電顕内で傾斜し、そのときの2点間の位置測定と正確な $\langle 100 \rangle$ 方向から破面方位を決定する「傾斜法」を SUS310S鋼および 600合金のぜい性破面に適用できることを示した。

文 献

- (1) 山本美喜雄、渡辺慈明:日本金属学会誌,20(1956),270.
- (2) 竹内 栄、池田 晋:日本金属学会誌,22(1958),324.
- (3) 山本敏行、高嶋 進:日本金属学会会報,13(1974),177.
- (4) 田岡忠美、小笠和雄、古林英一、竹内 伸:日本金属学会誌,30(1966),820.
- (5) 高尾 洋:東京大学修士論文(1966).
- (6) 久松敬弘:電気化学,38(1970),691.
- (7) C.B.Barrett:"Structure of Metals",3rd Ed.,McGraw Hill,(1966),208.
- (8) Y.Hisamatsu and H.Takao:Proc.18th Meeting of CITCI,Istanbul,(1967).
- (9) Y.Hisamatsu and K.Ichikawa:Boshoku Gijutsu,23(1974),117.
- (10) 昆 謙造:防食技術,32(1983),593.
- (11) O.Johari and G.Thomas:"The Stereographic Projection and Its Applications",John Wiley & Sons,(1969).
- (12) 昆 謙造、佐藤昭規、M.B.Ives、辻川茂男、久松敬弘:防食技術,36(1987),795.
- (13) J.W.Faust Jr:The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors, Ed. by H.C.Gatos,John Wiley,(1959),151.
- (14) T.Tokuda and M.B.Ives:J.Electrochem.Soc.,118(1971),1404.
- (15) S.M.Mayanna and T.H.V.Setty:Corros. Sci.,14(1974),689.
- (16) 昆 謙造:東京大学博士論文(1977)
- (17) 木下凱雄、武田誠一:日本金属学会会報,18(1979),642.
- (18) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,54(1990),617.
- (19) 渡辺正紀、向井喜彦、村田雅人、辻井 元:材料,27(1978),87.
- (20) M.Ahlers and E.Rieke:Corr.Sci.,18(1978),21.
- (21) G.M.Scamans and P.R.Swann:Corr.Sci.,18(1978),983.
- (22) 岡田秀弥、細井祐三、阿部征三郎、山本州一:日本金属学会誌,37(1973),

197.

- (23) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,43(1979),770.
- (24) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,45(1981),1043.
- (25) 内田 仁、小寺沢啓司、山田 巖、川辺秀昭:材料,33(1984),697.
- (26) 内田 仁、小寺沢啓司:材料,37(1988),5.

第3章

600合金の粒界腐食の時効および 方位依存性

第3章 600合金の粒界腐食の時効および方位依存性⁽¹⁾

3.1 緒言

これまで、加圧水型原子炉の蒸気発生器(SG)の熱交換管として使用されている600合金の応力腐食割れが問題になっている^{(2)~(5)}。この合金の割れの特徴が粒界割れであることから、その原因として粒界への炭化物析出の有無が注目された。そして実機⁽⁶⁾あるいは完全脱気高温純水中^{(7)・(8)}における割れは粒界に明瞭な炭化物の認められない状態で生じ、さらにオートクレーブ試験^{(9)~(15)}によると、応力除去焼鈍を施した材料の割れ抵抗性が溶体化材のそれより大きくなることが報告されている。この場合の粒界割れ抵抗性は、従来よりステンレス鋼に用いられている粒界腐食試験における粒界腐食抵抗性とはむしろ逆⁽²⁾の関係にある。

久松ら⁽¹⁶⁾は、割れ抵抗性がオートクレーブ下のそれとよく対応する常圧下での割れ試験法を開発した。すなわち、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で過不働態の定電位に保持しつつ、変動応力を負荷する試験である。菅原も⁽¹⁷⁾も混酸中で定電位に保持して腐食試験を行い、鋭敏化材が過不働態域で粒界腐食割れに類似した現象が認められると報告している。このことは、粒界腐食と、粒界割れとの間に相関性があることを示している。

一方、一般に粒界腐食や粒界割れは特定の粒界を選択しながら進行しているように見える。すなわちこれらと粒界の結晶学的特性の間にも重要な関係があるものと考えられる。昆ら⁽⁸⁾は、Al-Cu合金双結晶において粒界割れ感受性と粒界特性(傾角、ねじれ角)との関係を調べ、両者が共に 10° 以下になると割れにくくなることを報告している。BoosとGoux⁽¹⁹⁾は、高温水中でのAl双結晶の粒界腐食について調べ、その結果、粒界腐食には方位依存性があり、成分結晶の粒界面がともに(111)および(311)であるときに大きな腐食抵抗を示すと述べている。このことは粒界エネルギーの低い対応粒界において、腐食特性が一般のランダム粒界と異なることを暗示している。Aroraら⁽²⁰⁾は、塩酸溶液中でのAl双結晶の粒界

腐食について検討し、粒界腐食深さが対応粒界で減少するとしている。このようなことから、粒界割れと関係して、粒界の腐食特性を知ることは重要である。

本章では、種々の温度で時効したときの析出物の有無を観察することにより炭化物析出開始の恒温変態図を作成し、ついで各試料について粒界腐食試験を行い、析出に伴う粒界腐食特性を調べた。さらに粗大粒について粒界腐食深さの方位依存性を対応粒界に注目しながら検討した。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試料

用いた試料は住友金属工業株式会社の御好意による厚さ 1mmの圧延版で、その化学成分を Table 3-1に示した。これを1100°Cで30minの溶体化処理後、水焼入れし、350~980°Cの温度範囲で最高9000hまで時効した。析出物の観察は $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で1.02V(vs. SCE基準、以下同じ)に10min保持する定電位エッチングの後、電顕レプリカ法(倍率8000倍)で行った。

3. 2. 2 粒界腐食試験

粒界腐食試験は次の2つの方法を採用した。すなわち、(1) $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で1.05Vの過不動態に2h保持。(2) 沸騰 $10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-HNO}_3$ 溶液中に6h自然浸漬。粒界腐食深さは、(1)についてはダイヤルゲージ付顕微鏡(倍率400倍)で表面から測定し、(2)については深さの測定は困難であるので、引張強さ(σ_B)の浸漬時間(t)による減少速度($-d\sigma_B/dt$)から求めた。(1)の試験法を選んだ理由は緒言で述べたように、この条件が実機のSG環境を再現しているということに基づいている。

粒界の方位依存性を調べるための試料は、あらかじめ融点直下1400°Cで30min保持して粒径を1~2mmとした。粒界腐食試験は $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で1.20Vに2h保持、または沸騰 $10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-HNO}_3$ 溶液中に6h自然浸漬した。粒界腐食深さは断面で測定した。

3. 2. 3 結晶方位の測定

結晶方位の測定は次の方法によった。すなわち、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で1.05Vに30min保持して皮膜を作った後、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+2.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NH}_4\text{SCN}$ 溶液中、-0.1Vで30minエッチングすることにより{100}facetで囲まれた40~50 μm の方位ピットを作成し、面角を傾角顕微鏡で測定し決定した。粒界の結晶学的特性を表示する一般的な方法はないので、ここでは次のようにした。すなわち4つの{111}を基準にとり、それらが一致するような最小の回転角と回転軸の方位をステレオ投影により求め、これらを粒界の方位差とした。個々の結晶方位の測定手順については、第1章で述べた通りである。

3. 3 実験結果および考察

3. 3. 1 恒温変態図

種々の温度で時効した試料について電顕レプリカ観察を行い、析出状態を調べた。Fig.3-1に代表的な電顕レプリカ写真を示した。(a)は焼入れ試料で、粒界が鋭くエッチングされているだけで析出物は認められない。(b)は750°Cで10min時効した試料で、すでに析出物がみられ、同時に析出物には多少方向性がみられる。(c)は600°Cで2h時効した試料で、析出物が存在する粒界と存在しない粒界(矢印)とがあり、析出が粒界の結晶学的特性に関係していることを示している。(d)は350°Cで9000h時効した試料で析出物は認められない。(d)の処理をした理由は、実機の加圧水型原子炉において、約300°Cで12000h運転後に割れを生じた熱交換管に炭化物の析出が認められないという報告⁽⁶⁾があるため、それに近い状態を再現するために行ったものである。

以上の観察を各温度および時間について行い、炭化物析出の開始線を決定した。その結果を、Scarberryら⁽¹¹⁾の測定結果も併せてFig.3-2に示した。彼らの結果に比べると、全体として短時間側にある。この理由としては、本実験では焼入れ後所定の温度で時効しているのに対して、彼らの方法では1150°Cから直接所定の温度で時効していることや、析出物の確認に電解抽出物のX線回折法を用いていることなどの違いによると考えられる。本実験では析出炭化物の種類につ

Table 3-1 Chemical composition of Alloy 600 (mass%).

C	Ni	Cr	Fe	P	S	Si	Mn	Cu	Ti	Al
0.030	75.55	15.70	bal.	0.005	0.004	0.33	0.33	0.02	0.21	0.12

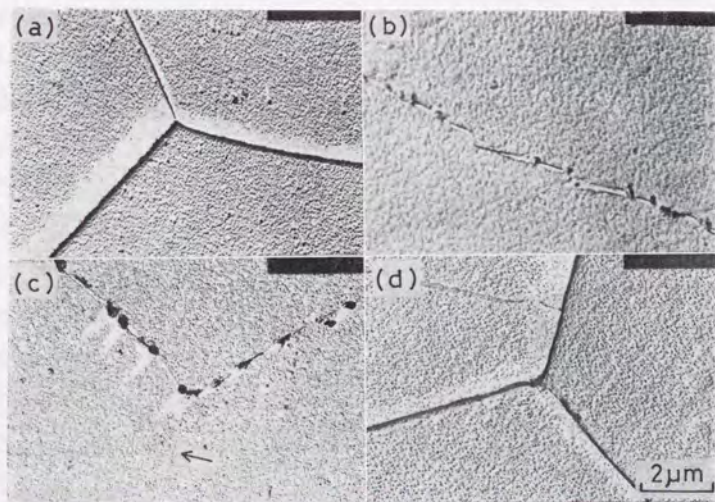


Fig.3-1 Electron micrographs of the specimens; (a) water-quenched, (b) aged for 10min at 750 ° C, (c) aged for 2h at 600 ° C, (d) aged for 9000h at 350 ° C.

いては特に調べなかったが、従来の報告^{(11), (21)}から、700°C以上の時効では $Cr_{23}C_6$ 、それ以下では Cr_7C_3 であると思われる。

3. 3. 2 粒界腐食試験

Fig. 3-3に焼入れおよび 350°Cで2330h時効した試料について、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で1.05Vに保持したときの粒界腐食深さ(D)と保持時間(t)との関係を示した。バラツキはあるがいずれの場合にもDはtとともにほぼ直線的に増加している。Dが30~40 μm で一定値を示すのは1結晶粒が腐食されて粒界の角度が変わり、事実上測定不可能となるためである。この直線部分の傾きを粒界腐食速度(V_{ig})とした。上述したDのバラツキの原因の1つとして、粒界の結晶学的特性を挙げるができるが、これについては後述する。

Fig. 3-4に700°Cおよび600°Cで種々の時間時効した試料の $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中での V_{ig} と時効時間との関係と、沸騰 HNO_3 溶液中での引張強さ(σ_B)の浸漬時間(t)による減少速度($-d\sigma_B/dt$)と時効時間との関係を示した。700°C時効では、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中での V_{ig} は初期に急激に減少し、1h付近で極小値を示した後回復し、やがて一定値となる。これに対して、沸騰 HNO_3 溶液中での $-d\sigma_B/dt$ は初期に急激に増加し、極大値をへて一定値となる。600°C時効でも700°C時効と同様の傾向を示すが、それぞれの極小値、極大値は長時間側にずれている。このように両者の試験液でまったく逆の傾向を示すことがわかる。600合金の沸騰 HNO_3 溶液中でのこのような挙動は、オーステナイトステンレス鋼⁽²²⁾と同様に、時効に伴うCr欠乏層の生成によるといわれている⁽¹¹⁾。このときの腐食電位は過不働態域に近い不働態域にある⁽¹¹⁾。一方、過不働態域における600合金の粒界腐食試験に関する研究はないが、Osozawaら⁽²³⁾は、18Cr-9Ni鋼の溶体化処理材と鋭敏化材について、 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液(90°C)中、1.26Vの過不働態域で粒界腐食試験を行い、後者が前者より粒界腐食感受性が小さいことを示し、この挙動は通常のCr欠乏層で説明できないとしている。600合金でも傾向は同じであるが、その原因が炭化物の電気化学的性質にあるのか、P, Sなどの不純物元素の偏析等によるのかは、今後の研究を待たねばならない。

Fig. 3-5に350°Cで時効した試料について、深さの測定から求めた V_{ig} と時効

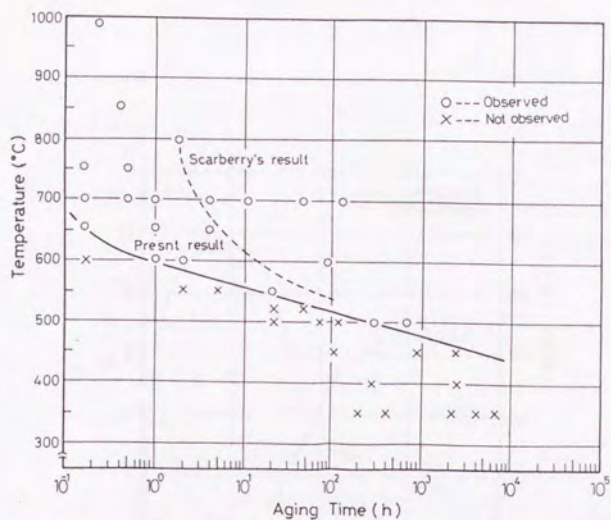


Fig.3-2 Isothermal transformation diagram for carbide initiation at 350 ~ 980 ° C.

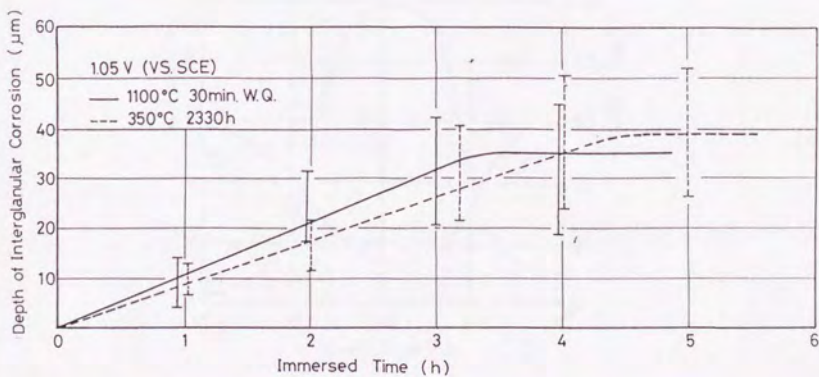


Fig.3-3 Changes of the depth of intergranular corrosion with immersed time in 0.5kmol·m⁻³ -H₂SO₄ solution.

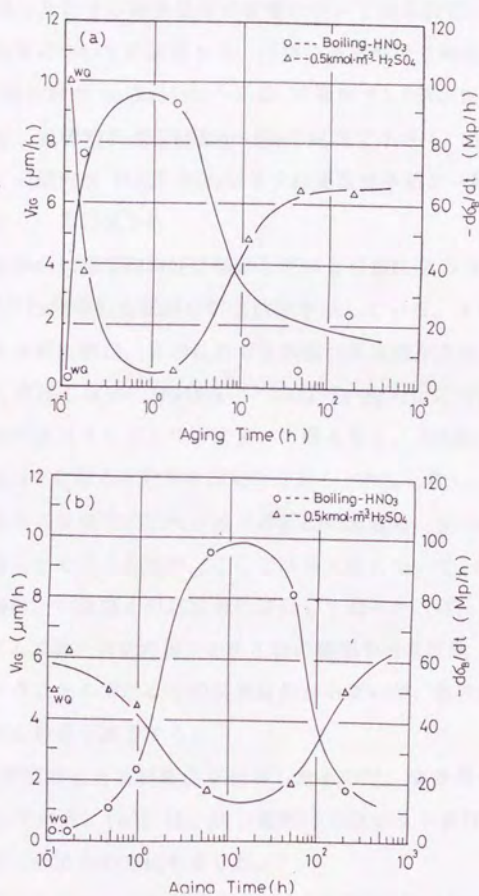


Fig.3-4 Effects of aging time on the rate of intergranular corrosion (V_{IG}) and the decreasing rate ($-\frac{d\sigma_B}{dt}$) of tensile strength (σ_B) with immersed time (t). Aging temperature: (a) 700 ° C, (b) 600 ° C.

時間との関係を示した。9000h時効しても析出物は認められないが、 V_{10} は徐々に変化している。このことは析出が起こる前の段階でも、すでにわずかながら粒界近傍で組織変化が起こっていることを暗示している。さらに長時間時効を続けるならば、Fig.3-4と同様の極値が認められるものと思われる。

一定時間時効したときの時効温度の影響については系統的に調べていないが、上述の3つの温度についての結果から、同様にある温度で極値をもつものと考えられる。600°C時効材の $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で1.02Vに保持した割れ試験結果⁽¹⁶⁾によると、粒界割れ深さは数h~10hの範囲で小さく、数10h~100hで再び大きくなる。この傾向は Fig.3-4(b)に示す粒界腐食挙動と一致する。

3.3.3 方位依存性

粒界析出が粒界の結晶学的特性に関係している可能性を 3.3.1で指摘した。Fig.3-6は 600°Cで2h時効した試料の析出状態を示している。すなわち、Aの粒界ではすでに粗大な析出物が、Bの粒界では微細な析出物が存在するのに対し、Cの粒界では全く存在しない。Unwinら⁽²⁴⁾のAl-Zn-Mg合金についての結果によると、粒界析出物の数はランダム粒界において最も多く、対応粒界では少なく、食い違い角が数度以下になると粒界析出物はほとんど存在しないと報告されている。このように、粒界の結晶学的特性が粒界の析出に影響し、さらには粒界腐食特性にも影響するものと考えられるが、ここでは粗大粒について、粒界腐食特性と粒界の結晶学的特性との関係を対応粒界に注目して調べた。従って以下に述べる結果では、ランダム粒界と対応粒界での析出物の種類や分布状態、Cr欠乏層の有無、析出とマトリックスとの関係などの差異はわからないが、粒界腐食深さは常に双晶境界および対応粒界で減少する。

Fig.3-7は粒界腐食した試料断面を観察したもので、腐食深さが粒界により異なることを示している。(b)には、同じ視野に方位ピットを作成した例を示し、さらにその面の法線方向の方位を示した。

まず、粒界の回転軸の方位を考慮せずに成分結晶の {111}の回転角(ω)と粒界腐食深さ(D)との関係を調べた。焼入れ試料についての $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中の定電位下での結果を Fig.3-8に示した。図からわかるように、 $\omega < 10^\circ$ 、 ω

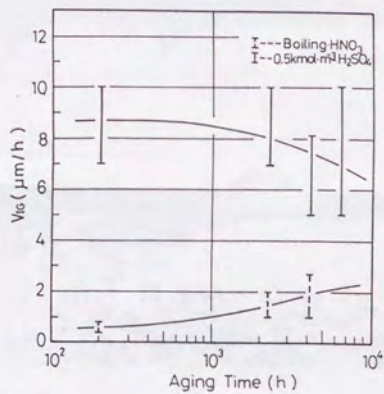


Fig.3-5 Effect of aging time on the rate of intergranular corrosion (V_{IG}) of specimens aged at 350°C .

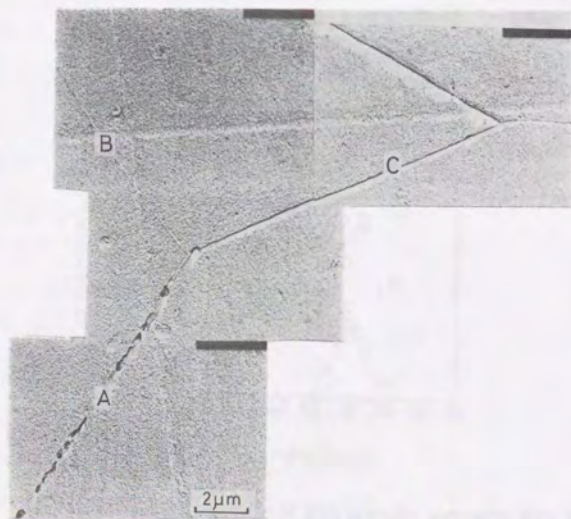


Fig.3-6 Electron micrograph of specimen aged for 2h at 600°C : (A) shows grain boundary with coarse carbides, (B) with fine carbides and (C) free from carbides.

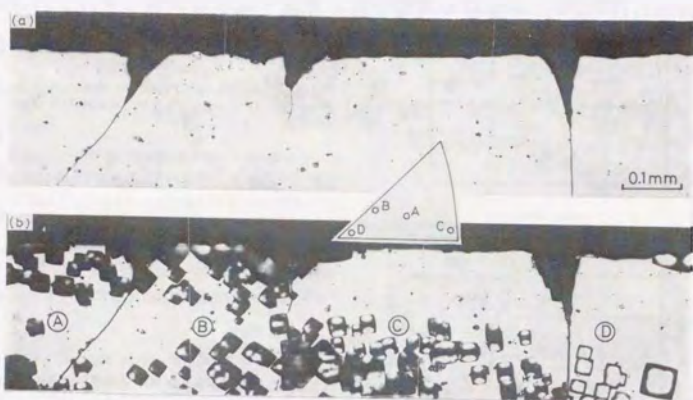


Fig.3-7 (a) Cross section after intergranular corrosion, and (b) oriented pits surrounded by {100} and the orientations of the same section of water-quenched specimen.

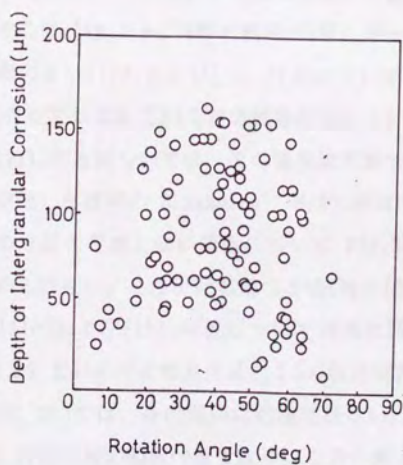


Fig.3-8 Relation between the depth of intergranular corrosion after immersed for 2h at 1.20V in $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ H_2SO_4 solution and rotation angle with various rotation axes of water-quenched specimens.

$\geq 70^\circ$ ではDは小さいが、その他の ω ではDは大きなバラツキを示し、相関関係は認められない。一方、粒界はある特定の回転軸と回転角で対応粒界になることが知られており、特に立方晶で重要な対応関係はほとんどが[100],[110]および[111]軸まわりの回転関係で示されることが報告されている⁽²⁵⁾。そこで回転軸方位を考慮し、 ω とDの関係を調べた。Fig.3-9に回転軸の方位を、Fig.3-10に回転軸がおおよそ[100],[110]および[111](Fig.3-9の斜線内)にあるものについて両者の関係を示した。さらに対応粒界(Σ)を対応性を示す数字とともに $\Sigma 19$ 以下の場合について示した。[100]付近では $\Sigma 17$, $\Sigma 5$ の対応粒界付近、[110]付近では $\Sigma 19$, $\Sigma 9$, $\Sigma 11$ の対応粒界付近と $\Sigma 3$ の双晶境界、[111]付近では $\Sigma 13$, $\Sigma 7$, $\Sigma 19$ の対応粒界付近と $\Sigma 3$ の双晶境界で明らかにDの減少が認められる。ただこの場合、対応粒界に相当するすべての粒界でDが小さい訳ではない。このことは、ここでの粒界の方位差は相対傾角であり粒界面方位については考慮されておらず、粒界面方位の影響も検討する必要があることを示唆している。

700°Cで10min時効した試料の沸騰 HNO_3 溶液中での ω とDの関係を回転軸の方位を考慮しない場合について Fig.3-11に示した。Fig.3-8と同様に相関関係は認められない。そこで Fig.3-9と同様の範囲内(特に図示しないが)にあるものうち比較的測定点の多い[110]および[111]付近について両者に関係を Fig.3-12に示した。[110]付近では $\Sigma 9$, $\Sigma 11$ の対応粒界付近と $\Sigma 3$ の双晶境界でDの減少が認められるが、[111]付近については、その関係は明瞭ではない。

700°Cで74h時効した試料の $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中の定電位下での ω とDの関係を回転軸の方位を考慮しない場合について Fig.3-13に示した。前と同様に相関関係は認められない。そこで回転軸の方位(特に図示しないが)のうち比較的測定点の多い[110]および[111]付近について両者に関係を Fig.3-14に示した。[110]付近では $\Sigma 9$, $\Sigma 11$ の対応粒界付近と $\Sigma 3$ の双晶境界でDの減少が認められるが、[111]付近については、その関係は明瞭ではない。しかし、Fig.3-10の結果などから、前と同様に対応粒界付近ではやはりDの減少があると考えるのが妥当と思われる。

以上の結果より、時効による沸騰 HNO_3 溶液中と、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中の

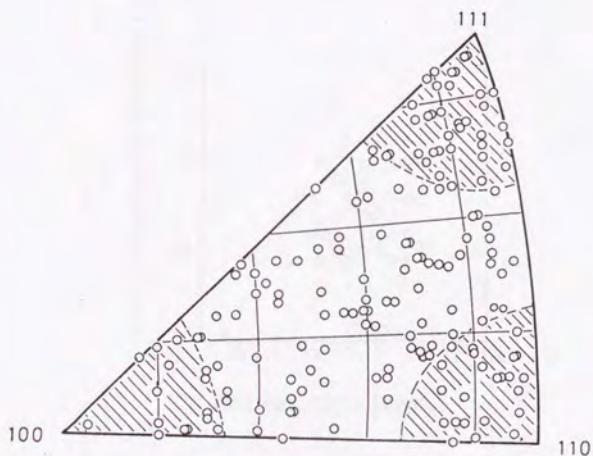


Fig.3-9 Orientation of rotation axes of water-quenched specimens.

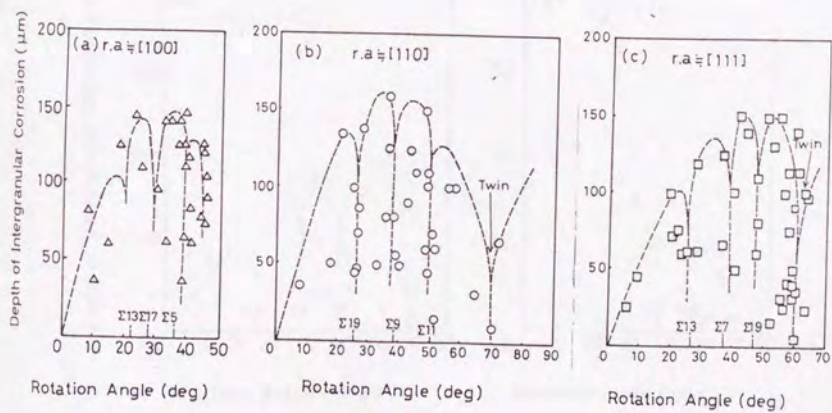


Fig.3-10 Relation between the depth of intergranular corrosion and rotation angle of water-quenched specimens. Rotation axis: (a) [100], (b) [110], (c) [111].

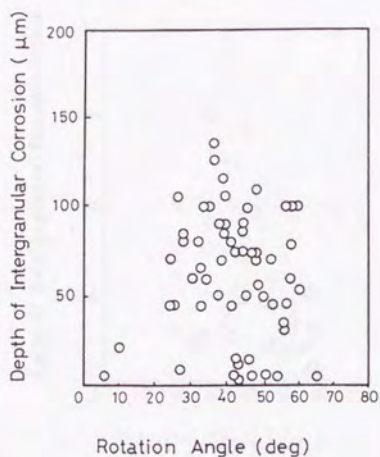


Fig.3-11 Relation between the depth of intergranular corrosion after naturally immersed for 6h in boiling $10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HNO_3 solution and rotation angle with various rotation axes of specimens aged for 10min at 700°C .

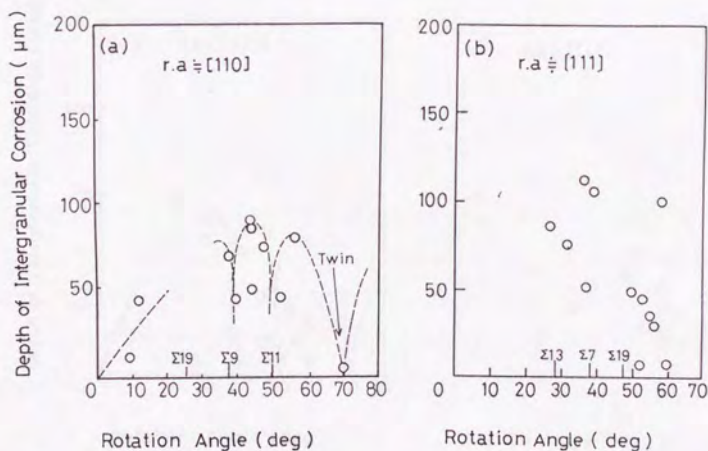


Fig.3-12 Relation between the depth of intergranular corrosion and rotation angle of specimens aged for 10min at 700°C . Rotation axis: (a) [110], (b) [111].

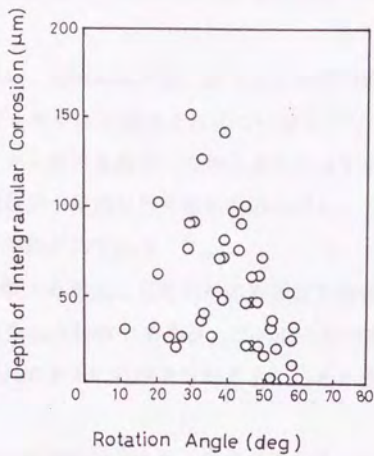


Fig.3-13 Relation between the depth of intergranular corrosion after immersed for 2h at 1.20V in $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ solution and rotation angle with various rotation axes of specimens aged for 74h at 700°C .

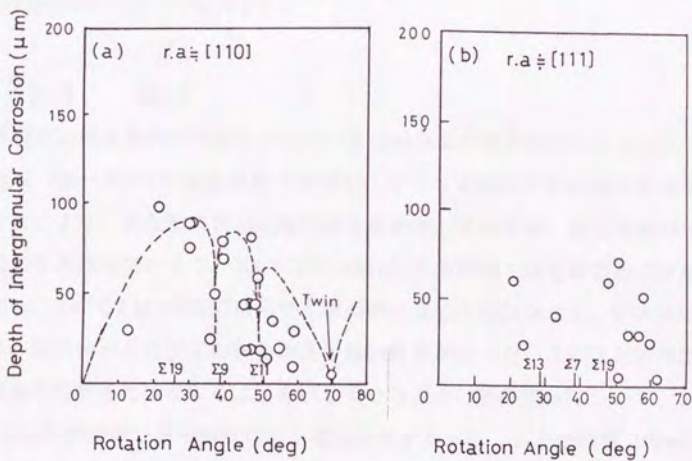


Fig.3-14 Relation between the depth of intergranular corrosion and rotation angle of specimens aged for 74h at 700°C . Rotation axis: (a) [110], (b) [111].

定電位下での腐食の傾向は逆であるが、常に双晶境界や対応粒界で減少する現象は同じであった。

緒言で述べたように、Al双結晶では、粒界エネルギーの低い双晶境界および対応粒界が一般のランダム粒界より腐食されにくいから⁽¹⁹⁾・⁽²⁰⁾、実用多結晶金属では粒界腐食がランダム粒界を選択しながら進行するであろう。また、時効したAl合金の応力腐食割れが小傾角粒界や亜粒界のいずれよりも大傾角粒界に沿って起こりやすいことが報告されている⁽²⁶⁾。

本実験で得られた焼入れ材および時効材の粒界腐食深さが対応粒界で減少することは一般の析出型合金の特徴であろう。このことは時効したAl合金や鋭敏化した304鋼などの割れの優先的経路を説明するのにある程度の根拠を持つものと考えられる。

本実験で用いた試料は多結晶であり、粒界の方位差の測定において共通の回転軸方位を持つ粒界の数はそれほど多くなく、その解析に多くの労力を要した。また、多結晶体では粒界面方位の測定が困難であり、ここではその影響については明らかにできなかったが、後述する第5章で粗大柱状晶を用いて、粒界腐食と粒界面方位の関係について検討した。

3.4 結言

粒界型応力腐食割れが問題となっている600合金の粒界析出に注目して、まず多結晶を350~980°Cの温度範囲で時効し、そのときの粒界析出物の有無を観察することにより、炭化物の析出の開始線を求めた。その結果、析出開始線は従来の結果より短時間側にあり、700°Cでは10min程度の時効で炭化物の析出が起こるのに対し、350°Cでは9000hの時効でも析出物は認められなかった。析出開始線近傍では、析出物が存在する粒界と存在しない粒界があった。このことは析出が粒界の結晶学的特性に依存することを示している。ついで各試料について、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中で過不働態域に定電位保持する方法、および沸騰 $10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-HNO}_3$ 溶液中で自然浸漬する方法により粒界腐食試験を行って、時効処理と粒界

腐食特性との関係を調べた。粒界腐食速度は、時効および試験条件によって異なり、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中の定電位試験では、初期には時効時間とともに減少し、極小値を経て一定値となった。それに対し、沸騰 HNO_3 溶液中の自然浸漬試験では、初期には時効時間とともに増加し、極大値を経て一定値となった。このように両者の試験法で全く逆の挙動を示す。またそれらの極値は時効温度が高い程短時間側にあった。さらに粗大粒について粒界腐食深さの粒界の方位依存性を回転軸方位および回転角で整理し、対応粒界に注目して検討した。焼入れ、時効試料のいずれでも、粒界腐食深さは、粒界の結晶学的特性に依存し、 $[100]$ 、 $[110]$ および $[111]$ いずれの回転軸でも、対応粒界および双晶境界で減少が見られた。しかし同じ対応粒界でも深さに差があり、粒界面方位の影響もあることが示唆された。

文 献

- (1) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,43(1979),664.
- (2) C.F.Cheng:J. Nucl. Mater,56(1975),11.
- (3) D.Van Rooyen:Corrosion,31(1975),327.
- (4) S.H.Bush and R.L.Dillon:Stress Corrosion in Nuclear Systems, Battelle Northwest Lab.,Richland,Washington,(March 1973).
- (5) J.A.Boord: J. Inst. Metals,101(1973),241.
- (6) J.Weber and P.Sury:Mater. Perform,15,N02,(1976),34.
- (7) H.Coriou, L.Grall, C.Mahieu and M.Pelas:Corrosion,22(1966),280.
- (8) H.Coriou, L.Grall, P.Oliver and H.Willermoz:Fundamental Aspect of Stress Corrosion, The Ohio State University,Sept.,(1976),Ed. by R.W.Staehle, A.J.Forty and D. Van Rooyen,NACE, Houston, Texas, (1969),352.
- (9) J.Blanchet, H.Coriou, L.Grall, C.Mahieu, C.Otter and G.Turluer:J. Nucl.Mater,55(1975),187.
- (10) H.Domian, R.H.Emanuelson, L.W.Sarver, G.J.Theua and L.Katz: Corrosion,33(1977),26.
- (11) R.C.Scarberry, S.C.Pearman and J.R.Crú:Corrosion,32(1976),401.
- (12) J.R.Cels:J.Electrochem. Soc.,123(1976),1152.
- (13) G.J.Theus:Nuclear Technology,28(1976),388.
- (14) G.J.Theus:Corrosion,33(1977),20.
- (15) I.L.Wilson and R.G.Aspsden:Corrosion,32(1976),193.
- (16) 久松敬弘、辻川茂男:原子力発電所における高ニッケル合金の応力腐食割れに関する研究,昭和51,52年度科学研究費補助金総合研究(A)研究成果報告書,(昭和53年3月),p.78.
- (17) 菅原英夫:原子力発電所における高ニッケル合金の応力腐食割れに関する研

究,昭和51,52年度科学研究費補助金総合研究(A)研究成果報告書,(昭和53年3月),p.71.

- (18) 昆 謙造、大谷南海男:日本金属学会誌,37(1973),289.
- (19) J.Y.Boos and C.Goux:Localized Corrosion,NACE-3,(1974),556.
- (20) O.P.Arora and M.Metzger:Trans. TMS-AIME,236(1966),1205.
- (21) C.S.Tedmon, JR and D.A.Vermilkea:Corrosion,27(1971),376.
- (22) 梶山正孝:ステンレス鋼腐食試験方法の現状、ステンレス協会,(1968),20.
- (23) K.Osozawa, K.Bohnenkamp and H.J.Engell:Corr. Sci.,6(1966),421.
- (24) D.N.T.Unwin and R.B.Nicholson:Acta Met.,17(1969),1363.
- (25) D.G.Brandon, B.Ralph, S.Ranganatha and M.S.Wald:Acta Met.,12(1964) 813.
- (26) M.K.B.Day, A.J.Cornish and T.D.Dent:Metall Sci.,3(1969),175.

第 4 章

304 鋼粗大柱状晶の粒界腐食および 粒界割れの方位依存性

第4章 304鋼粗大柱状晶の粒界腐食および粒界割れの方位依存性⁽¹⁾

4.1 緒言

結晶粒界に関連する諸現象は粒界構造に大きく依存することが知られており、特に粒界破壊についてはその構造と粒界偏析⁽²⁾、⁽³⁾および粒界すべり⁽⁴⁾、⁽⁵⁾との関係が検討されている。また、粒界腐食も重要で、粒界の方位差依存性について多くの研究がある。たとえば、BoosとGoux⁽⁶⁾はAl双結晶の高温水中での粒界腐食について調べ、粒界腐食深さに方位差依存性があることを、AroraとMetzger⁽⁷⁾はAl双結晶の塩酸溶液中での粒界腐食深さが対応粒界で減少することを、さらにFroment⁽⁸⁾もステンレス双結晶の硫酸溶液中で対応関係にある粒界では腐食が起こりにくいことを報告している。このことから、第3章において、600合金の硫酸溶液中での粒界腐食挙動を定電位下で調べ、対応粒界では腐食深さの減少も見られることを示した。さらに粒界割れでも粒界の方位差依存性があることが見出されている。RathとBernstein⁽⁹⁾は純鉄の水素による粒界割れが粒界の方位差に依存することを、さらに昆ら⁽¹⁰⁾もAl-Cu合金双結晶の粒界割れ感受性と粒界特性(傾角、ねじれ角)との間に相関性があることを報告している。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食は主に粒界の炭化物析出やそれに伴うCr欠乏層の局部腐食によって生ずるといわれている⁽¹¹⁾、⁽¹²⁾。またWalker⁽¹³⁾は粒界割れと粒界腐食との関係をCr欠乏層に注目して調べ、両者が良い対応性を示し、前者ではCr欠乏層に塑性変形が集中することが割れの原因となることを述べている。CowanとGordon⁽¹⁴⁾は粒界析出物の溶解が割れ発生の起点として必要であると報告している。さらに粒界析出にも方位差依存性があることが認められている。たとえばUnwinとNicholson⁽¹⁵⁾によると、Al-Zn-Mg合金では粒界析出物の数がランダム粒界で最も多く、対応粒界では少なく、小傾角粒界では粒界析出物がほとんど存在しないとしている。第3章においても600合金の時効材で粒界により析出状態が異なり、析出のある粒界とない粒界が存在する

ことを述べた。

しかし、方位差依存性を調べる場合、一般の多結晶体では、粒界は複雑な形状をしている上に、共通の回転軸方位を持つ粒界の数はそれほど多くなく、従ってその解析には多くの労力を必要とする。このことについては第3章で述べたとおりである。このような困難に対する一解決方策として、本章では、成長方向が $\langle 100 \rangle$ より成り、しかも直線的な粒界を持つ 304 鋼粗大柱状晶試片を用いて、鋭敏化材の粒界腐食試験および粒界割れ試験を行い、粒界の方位差依存性を対応粒界に注目して調べ、さらに SPEED法⁽¹⁰⁾により粒界の方位差と析出状態についても若干の検討を加えた。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料

用いた試料は連続鋳造材で、その化学成分を Table 4-1 に示した。試片は幅 4 mm、厚さ 2mm、長さ 80mm に、長手方向が粒界に直角になるように無歪的に切り出し、1373K-3.6ks の溶体化処理後、水焼入れを行い、ついで 923K-7.2ks の鋭敏化処理を施したもの(以下単に鋭敏化材と呼ぶ)および焼入れ後、引っ張り試験機で 3.0% の歪を与えた後 823K-7.2ks の鋭敏化処理を施したもの(以下予歪後の鋭敏化材と呼ぶ)を用いた。表面はエメリー紙で研磨後、表面の加工層を除去するため硫酸-クロム酸溶液中で 10V-10s の電解研磨を行った。柱状晶の粒径は 2~3 mm であるので、試片の厚さはほぼ 1 結晶粒からなる。Fig. 4-1 に試片のマクロ組織を示した。

4. 2. 2 結晶方位の測定

柱状晶の成長方向および粒界の方位差の測定は次の方法によった。すなわち $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{-H}_2\text{SO}_4 + 2.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{-NH}_4\text{SCN}$ 溶液中、 $-0.16 \text{ V (vs. SCE)}$ で 1.8ks エッチングすることにより $\{111\}$ facet (溶け残り面) で囲まれた $40 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の方位ピットを作成し、第2章で述べたように、構成面の角度を傾角顕微鏡で測定することにより決定した。

Table 4-1 Chemical composition of SUS304 steel (mass%).

C	Ni	Cr	Fe	P	S	Si	Mn	N
0.060	8.72	18.19	bal.	0.026	0.010	0.54	1.34	0.016



Fig.4-1 Macrostructure of columnar crystals.

4. 2. 3 粒界腐食試験および粒界割れ試験

粒界腐食試験⁽¹⁷⁾は Strauss試験法(沸騰硫酸-硫酸銅溶液)および沸騰 $10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-HNO}_3$ 溶液中に $2.6\times 10^5\text{s}$ 自然浸漬する方法をとった。粒界割れ試験条件は、 FeCl_3 溶液中で割れが起こること⁽¹⁸⁾を参考として、室温の $0.26\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-FeCl}_3$ 溶液中で 200MPa (降伏応力 180MPa)の応力を負荷しつつ $3.46\times 10^5\text{s}$ 自然浸漬する方法をとった。粒界腐食深さおよび粒界割れ深さは断面を光学顕微鏡で観察し、接眼マイクロメータで測定した。

4. 2. 4 粒界析出物の観察

粒界析出の観察は非水溶媒系電解溶液中で定電位エッチングする方法(SPEED法)⁽¹⁶⁾を採用した。すなわち 10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール溶液中、 $+0.5\text{V}$ (vs. SCE)でエッチングし、粒界を走査電顕で観察した。また粒界の方位差はそのとき生成する方位ピットの向きから測定した。4.3.1で後述するように、粒界は単純傾角粒界とみなしうるために、ステレオ投影を経ずに多数の粒界傾角を測定しうることは本柱状晶試片の最大の利点である。

4. 3 実験結果

4. 3. 1 柱状晶の成長方向

立方晶の融液からの凝固成長方向は $\langle 100 \rangle$ である⁽¹⁹⁾といわれている。そこでまず本研究に用いた連続鋳造材の柱状晶の成長方向をそれに直角な断面で測定した。その結果、Fig.4-2に示すように成長方向は $\langle 100 \rangle$ から 10° 以内の範囲にあることがわかった。このことは粒界はほぼ $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ単純傾角粒界として取り扱うことができることを示している。次に相対傾角(ω)が $0^\circ\sim 45^\circ$ の範囲で種々の角度を持つ粒界がどの程度存在するかを 100個の粒界について 5° 間隔で調べた。その結果を Fig.4-3に示した。多少のばらつきはあるが、 $0^\circ\sim 45^\circ$ までの種々の ω を持つ粒界が均等に存在する。このことは本試片が ω の影響を系統的に調べるのに適していることを示している。

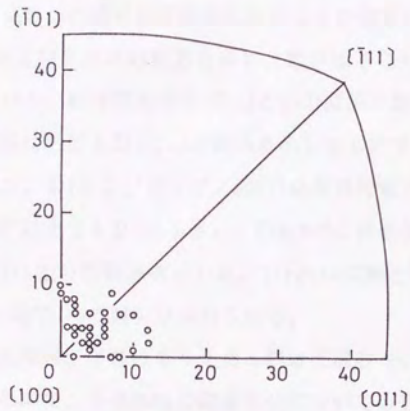


Fig.4-2 Growth direction of columnar crystals.

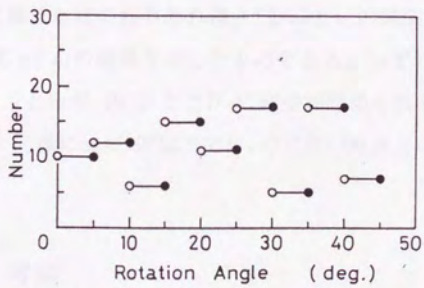


Fig.4-3 Number of grain boundaries with various rotation angles about $\langle 100 \rangle$ axis.

4. 3. 2 粒界腐食試験

前述したように、粒界は $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ単純傾角粒界として取り扱え、また粒界はある特定の ω の値で対応粒界になることが知られている⁽²⁰⁾。このうち $\Sigma 13$ 、 $\Sigma 17$ および $\Sigma 5$ (Σ は対応粒界を示し、数字はその対応性を示す。) の対応粒界に注目しながら、粒界腐食深さ (D_i) と ω の関係を調べた。Fig. 4-4 は鋭敏化材の Strauss 試験における D_i と ω の関係を示したものである。 D_i は ω の増加と共に大きくなるが、 $\Sigma 13$ 、 $\Sigma 17$ および $\Sigma 5$ の対応粒界付近で小さいものが認められる。また ω が 40° 以上でも D_i は小さい。Fig. 4-5 に鋭敏化材の沸騰 $10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ - HNO_3 溶液中での D_i と ω の関係を示した。Strauss 試験と同様に $\Sigma 13$ 、 $\Sigma 17$ および $\Sigma 5$ の対応粒界付近で D_i の減少が認められる。

一方、溶体化処理後、予歪みを与えると鋭敏化温度が低温側に移動する⁽²¹⁾ ことが知られているので、予歪み後の鋭敏化材についても D_i と ω の関係を Strauss 試験で調べた。その結果を Fig. 4-6 に示した。Fig. 4-4 および Fig. 4-5 と同様に対応粒界付近に D_i の小さい粒界がみられる。しかし、 ω が 10° 以下では D_i の大きい粒界と小さい粒界が存在するが、その理由については後述する。

4. 3. 3 粒界割れ試験

$0.26\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ - FeCl_3 溶液中、200MPa の応力で単軸引張りによる粒界割れ試験を行った。Fig. 4-7 は鋭敏化材の粒界割れ深さ (D_c) と ω の関係を、Fig. 4-8 は予歪み後の鋭敏化材の D_c と ω の関係を示したものである。いずれも $\Sigma 13$ 、 $\Sigma 17$ および $\Sigma 5$ の対応粒界付近と ω が 40° 以上で D_c の減少が認められる。また Fig. 4-8 においても Fig. 4-6 と同様に ω が 10° 以下で D_c の大きい粒界と小さい粒界が存在する。

4. 4 考察

前述したように、いずれの試験条件でも対応粒界で D_i および D_c の小さい粒界が認められた。Rathら⁽¹⁰⁾ の純鉄の水素による粒界割れ試験によると、割れが生じない粒界は $\langle 110 \rangle$ 回転軸で 10° 以下と 27° 付近および 40° 付近にあり、それぞ

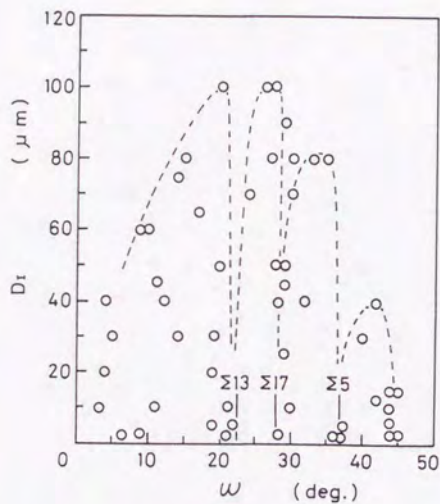


Fig.4-4 Relation between the depth of intergranular corrosion (D_i) tested with Strauss method and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 923K for 7.2ks.

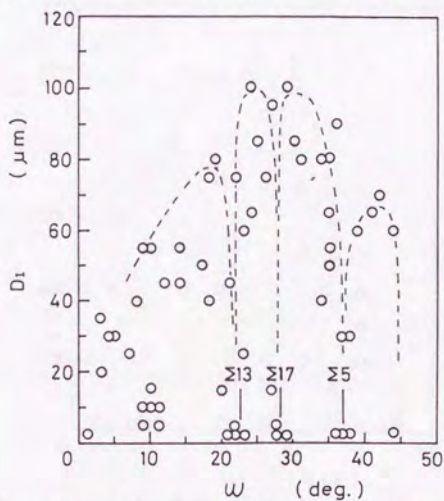


Fig.4-5 Relation between the depth of intergranular corrosion (D_i) tested in boiling $10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HNO_3 solution and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 923K for 7.2ks.

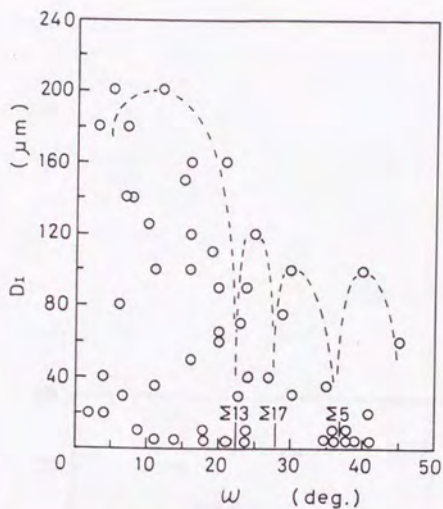


Fig.4-6 Relation between the depth of intergranular corrosion (D_I) tested with Strauss method and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 823K for 7.2ks after strained to 3.0%.

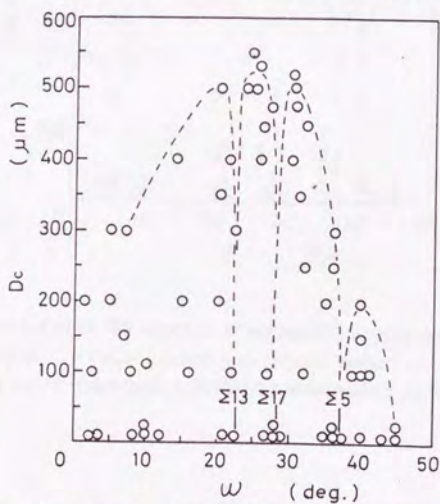


Fig.4-7 Relation between the depth of intergranular stress corrosion cracking (D_c) tested in $0.26\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ FeCl_3 solution and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 923K for 7.2ks.

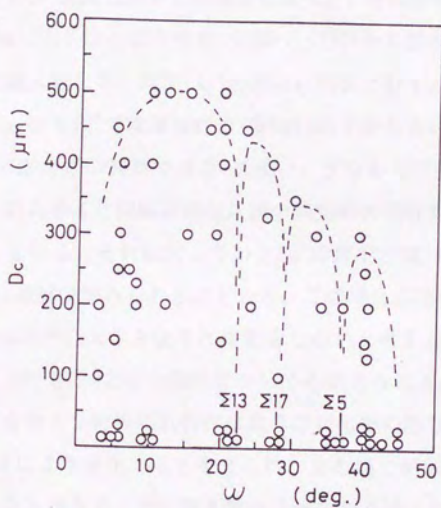


Fig.4-8 Relation between the depth of intergranular stress corrosion cracking(D_c) tested in $0.26\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ -FeCl_3 solution and rotation angle (ω) about $\langle 100 \rangle$ axis of the specimens water-quenched, followed by sensitization at 823K for 7.2ks after strained to 3.0%.

れ $\Sigma 19$ および $\Sigma 9$ の対応粒界に相当している。さらに $\langle 100 \rangle$ 回転軸でも 10° 以下と 28° 付近の $\Sigma 17$ の対応粒界に相当しており、本研究の粒界腐食および粒界割れ試験結果とよい対応を示している。

一方、予歪み後の鋭敏化材の $\omega < 10^\circ$ の粒界では D_i および D_c の大きい粒界と小さい粒界が存在した。その原因としては予歪みを与えたときの隣接粒の変形の難易がその後の鋭敏化に伴う粒界近傍への析出状態に大きな影響を与えることによるものと考えられる。そこで Fig. 4-6の $\omega < 10^\circ$ の粒界について隣接粒の引張軸方位(ステレオ投影図の $\langle 100 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ の大円上にあり、その最大角は 45° である。)と D_i および Schmid因子との関係を調べた。その結果をFig. 4-9に示した。同図(a)で Schmid因子は引張方位が $\langle 100 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ から離れるにつれて大きくなり、中間付近で最大となる。同図(b)の互いに円弧でむすんである2点の角度差が ω に相当する。 $\omega < 10^\circ$ では隣接粒の Schmid因子が大きい粒界では D_i は深く、逆に Schmid因子が小さい粒界では D_i は浅い。すなわち予歪みを与えた $\omega < 10^\circ$ の粒界腐食は ω の大きさと同時に粒界近傍の隣接粒の塑性変形の難易も重要であることを示唆している。それに対して $\omega > 10^\circ$ の粒界では Fig. 4-6に示したように対応粒界で D_i の減少がみられることから、この場合には ω の値のみが重要で、隣接粒の Schmid因子の大きさはそれ程影響しないと考えられる。このような傾向は粒界割れにおける D_c と ω の関係についても認められる。

また、粒界腐食および粒界割れ特性は粒界の炭化物の形態や分布と粒界近傍のCr欠乏層の生成により変化すると考えられ、また同じ鋭敏化材でも析出物の有無は粒界特性により異なることは第3章の600合金で述べた通りである。Fig. 4-10は SPEED法⁽¹⁶⁾により、鋭敏化材の粒界上にピットを作成し観察したものである。同図(a)に示すように方位ピットの facetは $\{111\} + \{100\}$ の混合で、粒界の方位差は粒界の両側の $\{100\}$ の稜の角度差から求められ、この場合 $\omega = 23^\circ$ で $\Sigma 13$ の対応粒界に相当する。同図(b)は粒界部を拡大したもので、粒界には析出物は認められない。一方、Fig. 4-11(a)に示す粒界は同様の測定から $\omega = 34^\circ$ のランダム粒界で、粒界には微細な炭化物が観察される。同図(b)も $\omega = 14^\circ$ のランダム粒界で同様に炭化物が観察される。これらの炭化物は従来の報告^{(11), (21)}から M_{23}

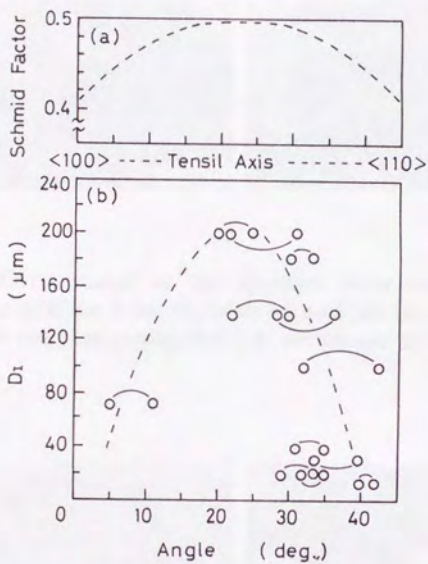


Fig.4-9 (a) Relation between Schmid factor and tensile axis and (b) relation between the depth of intergranular corrosion (D_I) and tensile axis of component crystals of the grain boundaries with ω , which were less than 10° in Fig.4-6. Difference in degree between the points connected by the solid line corresponds with ω .

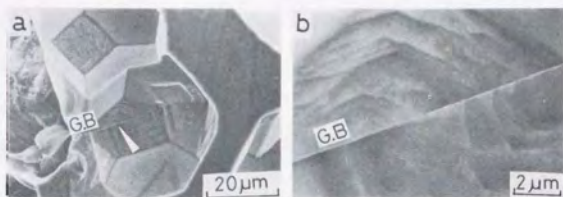


Fig.4-10 Microstructures of the specimen water-quenched, followed by sensitization at 923K for 7.2ks: (a) shows oriented pits and grain boundary (G.B.), (b) shows G.B. free from carbide. This G.B. corresponds to coincidence boundary of Σ 13.

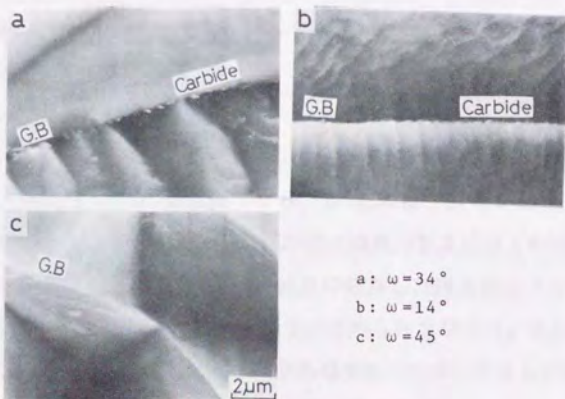


Fig.4-11 Microstructures of the specimen water-quenched, followed by sensitization at 923K for 7.2ks: (a) and (b) show grain boundaries (G.B.) with carbide, and (c) shows G.B. free from carbide.

C_0 に相当すると思われる。しかし、同図(c)の $\omega=45^\circ$ のランダム粒界では炭化物は認められない。このように炭化物が認められない粒界は Figs.4-4~8に示したように粒界腐食および粒界割れ感受性の小さい粒界であることがわかる。

4. 5 結言

第3章で述べたように、一般の多結晶体で方位依存性を調べる場合、粒界は複雑な形状をしている上に、共通の回転軸を持つ粒界の数はそれ程多くなく、その解析に多くの労力を必要としたことから、このような困難に対する一解決方策として、成長方向が $\langle 100 \rangle$ より成り、しかも直線的な粒界を持つ 304鋼柱状晶試片を用いた。ぜい化試験として、鋭敏化材について粒界腐食試験および粒界割れ試験を行い、粒界腐食深さ(D_1)および粒界割れ深さ(D_c)と相対傾角(ω)との関係に対応粒界に注目して調べた。その結果、923K-7.2ksの鋭敏化処理を施した試料の Strauss試験および沸騰 $10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ - HNO_3 試験において、 D_1 は ω に依存し対応粒界付近および $\omega < 10^\circ$ の粒界で減少した。3.0%予歪み後、823K-7.2ksの鋭敏化処理を施した試料の Strauss試験において、 D_1 は対応粒界付近で減少した。 $\omega < 10^\circ$ では D_1 の大きい粒界と小さい粒界があり、前者では Schmid因子が大きく、後者では小さい。このことは D_1 が単に ω だけでなく粒界近傍の塑性変形の難易にも関係することを示唆している。923K-7.2ksの鋭敏化と3.0%予歪み後823K-7.2ksの鋭敏化処理を施した試料の $0.26\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ - FeCl_3 溶液中での D_c はいずれも対応粒界付近の粒界で減少した。また後者の試料の $\omega < 10^\circ$ の粒界では D_c が大きい粒界と小さい粒界があり、 D_1 と同様、前者では Schmid因子が大きく、後者では小さい。さらに粒界への炭化物析出と方位差との関係についても検討した。粒界への炭化物析出は方位差に依存し、炭化物はランダム粒界で認められるが、対応粒界や $\omega=45^\circ$ の粒界では認められなかった。また炭化物の認められない粒界と、粒界腐食および粒界割れ感受性の小さい粒界とが良く対応した。

以上述べたように単純傾角粒界を持つ粗大柱状晶試片を用いる方法は粒界構造の影響を能率的に調べる有力な手段の一つであることを示した。

文 献

- (1) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌:43(1979),664.
- (2) 渡辺忠雄、北村信也、辛島誠一:日本金属学会講演概要,(1978・10月),99.
- (3) T.Watanabe, T.Murakami and S.Karashima:Scripta Met.,12(1978),361.
- (4) M.Biscondi and C.Goux:Mem. Sci. Rev. Met.,65(1968),167.
- (5) T.Watanabe, M.Yamada, S.Shima and S.Karashima:Phil.Mag.,40A(1979),667.
- (6) J.Y.Boos and C.Goux:Localized Corrosion,NACE-3,(1974),556.
- (7) O.P.Arora and M.Metzger:Trans. Met. Soc. AIME,236(1966),1205.
- (8) M.Froment:J.Phys.(Paris),36(1975),C4-371.
- (9) B.B.Rath and I.M.Bernstein:Met.Trans.,2(1971),2845.
- (10) 昆 謙造、大谷南海男:日本金属学会誌,37(1973),289.
- (11) 久松敬弘、小川洋之:鉄と鋼,63(1977),585.
- (12) 遅沢浩一郎:防食技術,22(1973),267.
- (13) W.L.Walker:Corrosion,74,Paper No.53.
- (14) R.L.Cowan and G.M.Gordon:Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys,NACE-5(1973),1023.
- (15) D.N.T.Unwin and R.B.Nicholson:Acta Met.,17(1969),1363.
- (16) 黒澤文夫、田口 勇、松本龍太郎:日本金属学会誌,43(1979),1068.
- (17) 梶山正孝:ステンレス鋼腐食試験方法の現状、ステンレス協会,(1968),44,81.
- (18) R.M.Latanision and R.W.Staehle:Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking,The Ohio State University,(1976),214.
- (19) G.Wasserman and J.Grewen:Texture metallischer Werkstoff,(1962),122.
- (20) D.G.Brandon, B.Ralph, S.Ranganathan and M.S.Wald:Acta Met.,12(1964)813.
- (21) 近崎充夫、添野 浩:鉄と鋼,64(1978),1363.

第5章

600合金粗大柱状晶の水素割れの 方位差依存性

第5章 600合金粗大柱状晶の水素割れの方位差依存性^{(1), (2)}

5.1 緒言

これまでオーステナイト系ステンレス鋼およびニッケル基合金の粒界腐食や粒界割れを粒界特性と関連づけて説明しようと試みている。ところで粒界特性といってもこれを普遍的かつ一般的に表示する方法はない。現在提唱されている表示方法はいずれも特定の幾何学的特性に注目したものである⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。これらの代表的なものを第1章の Table 1-2に示した。すなわち粒界をはさむ成分結晶の特定結晶面を基準にした傾角・ねじれ角成分、および回転軸方位・回転角に注目している。第3章、第4章における粒界腐食および粒界割れ挙動の方位差依存性の調査では対応粒界に注目したものであった^{(6), (7)}。しかし、対応粒界であっても粒界がどのように入っているかによって、粒界面の原子配列が著しく異なることが観察され⁽⁸⁾、また低エネルギー粒界の一つである稠密面粒界がランダム粒界とは異なった偏析状態を示すことが報告されている⁽⁹⁾。これらのことは粒界析出や粒界ぜい性破壊の方位差依存性に対しても重要な示唆を与えてくれるものと考えられる。傾角粒界において傾角が同じ場合でも、粒界の入る角度によって3つの異なったタイプの粒界が存在していることを第1章の Fig.1-5示した。このような対称傾角粒界や稠密面粒界⁽¹⁰⁾は一般のランダム粒界に比べて、粒界エネルギーが小さいといわれている^{(10), (11)}。

本章で取り扱う600合金の水素ぜい化割れにおいてはこのような粒界の幾何学的特性に注目した解析がよく適応することがわかる。ここで用いる粗大柱状晶試片は(1)成長方向が特定の結晶学的方位をもつので、後述するようにねじれ角成分を無視できる。(2)粒界が直線的であるので傾角および粒界面をよく定義しうる。さらにこのような粒界を1試片中に多数含む粗大柱状晶試片は、粒界特性における個々の因子を変数とした調査—スペクトル分布の調査—を行う上で、従来の双結晶試片を圧倒する高い効率を持つ。これらの利点については第4章の304鋼柱状晶試片⁽⁷⁾で実証した通りである。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 試料

用いた試料は、住友金属(株)中央技術研究所のご好意による一方向凝固材(40kg合金塊)より切り出された粗大柱状晶部で、その化学成分を Table 5-1に示した。試片は Fig.5-1に示すようなマクロ組織をもつ試料から、粒界が引張軸に対し直角となるように長さ 60mm、幅 4mm、厚さ 2mmの形状にワイヤーカット放電加工機により無歪的に切り出し、これに 1373K-3.6ksの溶体化処理後、水焼入れを行い、ついで 973K-7.2ksの鋭敏化処理を施した。表面の加工層はエメリー研磨で除去し、さらにバフ研磨により鏡面に仕上げた。柱状晶の粒径は 1~2mmであった。

5. 2. 2 結晶方位の測定

柱状晶の成長方向および粒界の方位差の測定は次の方法によった。すなわち、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中、+1.05V(vs. SCE)に 1.8ks保持して過不働態皮膜を作った後、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+2.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NH}_4\text{SCN}$ 溶液中、-0.1Vで 1.8ksエッチングすることにより、{100}facetsで囲まれた数10 μm の方位ピットを作成し、面角を傾角顕微鏡で測定することにより決定した。

5. 2. 3 割れ試験

割れ試験は降伏点(118MPa)以上の 147MPaの応力を負荷しつつ、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+10\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\text{-As}_2\text{O}_3+21\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\text{-CS}_2$ 溶液中⁽⁴⁾、 $10^3\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の電流密度のカソードチャージにより行った。346ksの試験後、割れ深さの測定を容易にするために試片に大気中で 196MPaの応力を負荷する開口処理を行った。割れ深さは試片中心部を通る長さ方向断面を光学顕微鏡で観察し、接眼マイクロメータで測定した。この深さは後述する <100>回転軸に直角な方向のそれに相当する。BoosとGoux^(1,2)は Al 双結晶の粒界腐食速度が同じ粒界面でも回転軸に直角な方向とそれに平行な方向とでは異なることを指摘しているが、本研究では後者についての測定は行わなかった。

Table 5-1 Chemical composition of Alloy 600 (mass%).

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



Fig.5-1 Macrostructure of the columnar crystals.

5. 2. 4 粒界析出物の観察

粒界析出物の有無は、前述の方法で方位ピットを作成した後、走査電顕で観察することにより決定した。また、粒界上にできた方位ピットの向きから粒界の方位差を求めた。

5. 2. 5 粒界の結晶学的特性の表示法

粒界の結晶学的特性を表示する方法としてここでは次の方法を採用した。後述するように試片の粒界は $\langle 100 \rangle$ を回転軸とする傾角粒界として取り扱えるので、Fig.5-2に示すように成分結晶の $\{100\}$ 面を基準にとるのが合理的である。同図左に示す一般の非対称粒界では、粒界に近い両側の $\{100\}$ 面のなす角(相対傾角)を ω 、また粒界面に近い方の $\{100\}$ 面と粒界面とのなす角(傾角)を α とする。同図右に示す対称傾角粒界においては $\{100\}$ 面と粒界面とのなす角(対称傾角)を θ として表示した。ここで ω のとりうる範囲は $0^\circ \sim 90^\circ$ であるが、方位差としては 45° で最大となり以後減少し 90° で再びゼロとなるので、 $0^\circ \sim 45^\circ$ で表示できる。 α は ω が 0° で粒界面が $\{100\}$ 面のとき 0° 、粒界面が $\{110\}$ 面のとき最大 45° である。また、 ω が 45° のとき α は最大 22.5° までの値をとりうる。これらの図式的な説明を後述の Fig.5-5~7に加えている。

5. 3 実験結果および考察

5. 3. 1 柱状晶の成長方向

立方晶金属の融液からの凝固成長方向は $\langle 100 \rangle$ であるといわれている⁽¹³⁾、そこでまず本研究に用いた一方向凝固材の柱状晶の成長方向をそれに直角な断面で測定した。その結果を Fig.5-3に示した。測定した 30点の成長方向は $\langle 100 \rangle$ から 10° 以内の範囲にあることがわかった。このバラツキは傾角成分のほかにねじれ角成分も含むことを意味する。しかし、純鉄の水素割れの研究⁽⁴⁾によるとねじれ角が 10° 以下の傾角粒界では同じ割れ傾向が得られており、その影響が小さいこと、また純鉄の Sn の粒界偏析⁽¹⁴⁾においてねじれ角の影響は明瞭に現われないことが報告されている。そこで以下の解析では、ねじれ角を考慮せずに粒界

は $\langle 100 \rangle$ 回転軸をもつ単純傾角粒界として取り扱った。従ってこのとき粒界面のとりうる方位はステレオ三角形上の $\{100\}$ から $\{110\}$ まで変化する。

5. 3. 2 水素ぜい化粒界割れ

非対称・対称傾角粒界を区別せず調査したすべての粒界(計71個)における割れ深さ(D)を相対傾角(ω)に対してまとめた結果を Fig.5-4に示した。Dは同じ ω でも大きなバラツキを示した。また低エネルギー粒界といわれている対応粒界($\Sigma 13, 17$ および5)においてもDの大きいものや小さいものが認められ、明瞭な相関関係は認められない。すなわち単に ω のみではDを記述し得ないことがわかった。

(1) 非対称傾角粒界における割れ深さの傾角(α)依存性

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

そこでまず、Fig.5-5に $\omega=2^\circ \sim 10^\circ$ のときのDと、粒界面と $\{100\}$ 面とのなす角(α)との関係を示した。この場合には、2つの成分結晶の粒界面はほぼ同じ面指数をもちつつ、 α が増加するにつれて $\{100\}$ 面から $\{110\}$ 面に変化することになる。図の上部には、このような粒界を $\{100\}$ 方位ピットの向きによって示した。また図中、実線で結んである点の角度差が ω に相当している。 α が 0° の黒丸は後述する粒内割れの平均深さをとったものである。Dは粒界面方位により変化し、 α が 0° 付近、つまり粒界面が両成分結晶の $\{100\}$ 面に近いとき最も大きく、 α の増加とともに次第に減少し、 α が $40^\circ \sim 45^\circ$ 、つまり粒界面が両成分結晶の $\{110\}$ 面に近いとき最も小さくなった。

Fig.5-6に $\omega=40^\circ \sim 45^\circ$ のときのDと、粒界面とそれに近い一方の α との関係を示した。この場合には、Dは α が 0° 付近、つまり一方の粒界面が成分結晶の一方の $\{100\}$ 面に近い程大きく、 α の増加とともに小さくなった。

(2) 対称傾角粒界における割れ深さの対称傾角(θ)依存性

隣接する成分結晶の $\{100\}$ 面が粒界に対して対称とみなせる対称傾角粒界におけるDと、粒界面と $\{100\}$ 面とのなす角(対称傾角) θ との関係を Fig.5-7に示した。図中、実線で結んだ二点は両成分結晶の $\{100\}$ 面と粒界面との角度 θ_A, θ_B

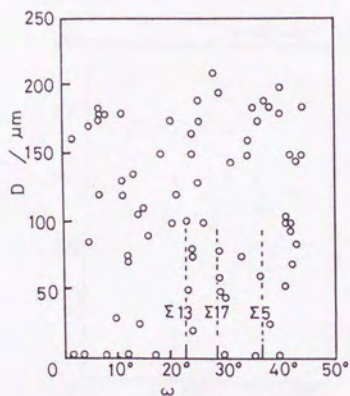


Fig.5-4 Relation between the depth of intergranular cracking, D , and relative tilt angle, ω .

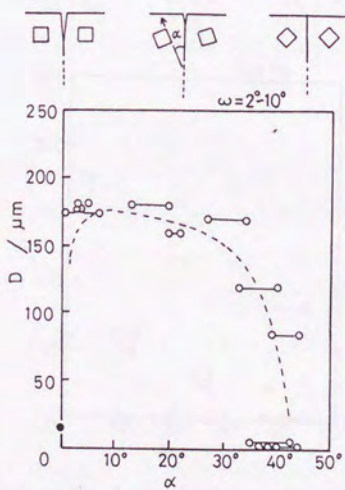


Fig.5-5 Relation between the depth of intergranular cracking, D , and tilt angle, α .

を示し、その角度差は $|\theta_B - \theta_A| < 5^\circ$ である。Dは θ が 0° 付近、すなわち粒界面が両成分結晶の {100}面に近いとき最も大きく、 θ の増加とともに次第に減少し、 θ が 45° 付近、つまり粒界面が両成分結晶の {110}面に近いとき最も小さかった。この両端のデータの一部は Fig.5-5のそれと同じで、中間の α (Fig.5-5)と θ (Fig.5-7)については異なるものである。ここで Fig.5-7のように整理したときの特徴として、対応粒界の効果が明瞭に認められる。すなわち粒界面が両成分結晶の {510}面に相当する $\Sigma 13$ および同 {210}面に相当する $\Sigma 5$ の対応粒界ではDが著しく小さくなることが示される。

5. 3. 3 粒界析出の方位差依存性

第3章において、600合金多結晶時効材の電顕レプリカ観察を行い、同じ時効条件においても、炭化物の存在する粒界と存在しない粒界があることから、粒界への析出が粒界の結晶学的特性に関係する可能性を指摘した。本研究に用いた粗大柱状晶においても、その特性によって析出状態が異なるものと考えられる。Fig.5-8は粒界近傍にできた {100}方位ピットを観察したもので、析出物の有無と同時に粒界とその両側の {100}方位ピットの稜の角度差から粒界の方位差が求められる。このような測定から求められる ω と α が析出におよぼす影響を Fig.5-9に示した。○印は析出の認められた粒界、×印は析出の認められない粒界である。図のように種々の ω と α の組み合わせを持つ粒界が存在することがわかる。しかし析出におよぼす ω と α の間には明瞭な相関関係がないように見える。そこで 5.3.2の(1)および(2)で述べた $\omega=2^\circ \sim 10^\circ$ 、 $\omega=40^\circ \sim 45^\circ$ および対称傾角粒界に注目してみた。 $\omega=2^\circ \sim 10^\circ$ の場合、ほとんどの粒界で析出は認められなかった。また $\omega=40^\circ \sim 45^\circ$ の場合、析出のある粒界とない粒界が存在するが α との相関関係は明らかではない。一方、 $\alpha=\omega/2(=\theta)$ となる破線上では対称傾角粒界を示し、 θ が 40° 付近および $\Sigma 5$ の対応粒界で析出が認められなかった。Fig.5-10は Fig.5-4のすべてのデータを割れ深さの範囲と ω および α との関係について再整理したものである。 $\omega=2^\circ \sim 10^\circ$ および $\omega=40^\circ \sim 45^\circ$ における α の影響、破線上での対称傾角(θ)の影響については前述した通りである。その他の α と ω においては割れ深さとの間には相関関係は認められないが、Fig.5-9とともに全粒界特性との関

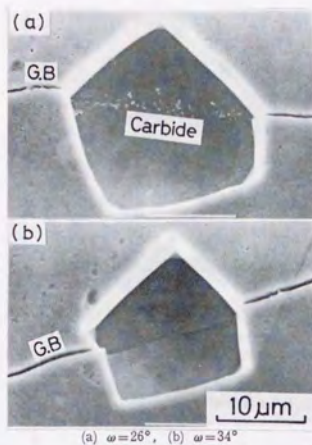


Fig.5-8 Microstructures of the specimen water-quenched and sensitized at 973K for 7.2ks: (a) shows grain boundary (G.B.) with carbide, and (b) shows G.B. free from carbide in oriented pit.

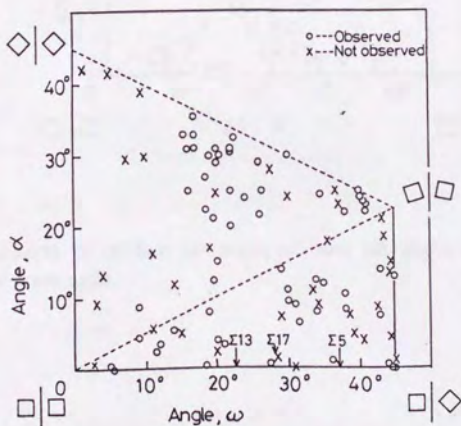


Fig.5-9 Effects of relative tilt angle, ω , and tilt angle, α , on the grain boundary precipitation of the specimen water-quenched and sensitized at 973K for 7.2ks.

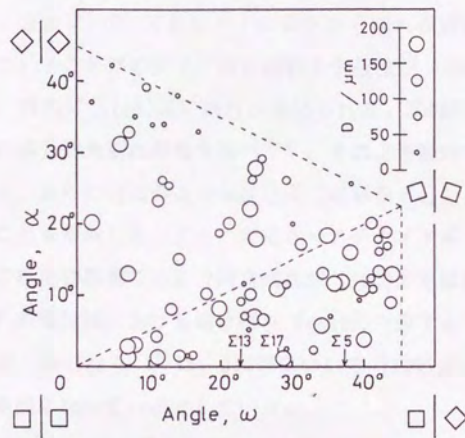


Fig.5-10 Effects of relative tilt angle, ω , and tilt angle, α , on the depth of intergranular cracking, D.

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

5. 3. 4 水素ぜい化粒内割れ

試験後、試片表面には特定の方向に沿った多くの浅い粒内割れが認められ、その割れのトレースはすべり線の方向とは異なっていた。Fig.5-11は表面でその割れを観察したもので {100}トレースに沿っていることがわかる。Fig.5-12はさらに断面で観察したもので、割れ深さは粒内の方位にそれほど依存せず、およそ 20 μ m 程度である。また、{100}方位ピットの向きから割れが表面と同様に {100}トレースに沿っていることがわかる。同じ試験を引張軸が $\langle 100 \rangle$ の単結晶を用いて行ったところ、同様に {100}面の割れが認められた。304鋼粗大柱状晶の塩化第二鉄溶液中での応力腐食割れ挙動を調べ⁽¹⁵⁾、そのとき粒内での割れは特定の結晶面に沿うこと、さらにはこのような結晶面に粒界が平行なときには粒界割れ感受性も大きいことを報告した。また、安定オーステナイト系ステンレス鋼である 316鋼単結晶の塩化物環境での応力腐食割れが {100}または{110}面で起こり、これらはそれぞれの電位域における溶け残り facet に一致する⁽¹⁶⁾ という意味づけを行った。最近、Naritaら⁽¹⁷⁾ は、316鋼について {100}面に析出する水素化物⁽¹⁸⁾ が割れの原因になっているとしている。

5.3.2で述べたように、本実験条件では粒界面が少なくとも一方の成分結晶の {100}面に近いとき高い割れ感受性を有する。このことは粒内割れ感受性が {100}面で高いという本項での観察事実と密接な関係を持つと思われる。

5. 4 結言

$\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ 600合金粗大柱状晶の鋭敏化処理材について水素ぜい化割れ試験を行い、粒界割れ深さ(D)と粒界の方位差との関係を傾角、対応粒界および粒界面方位などに注目して検討した。その結果、Dと相対傾角(ω)との間に明



Fig.5-11 Transgranular cacks propagating along $\{100\}$ traces on the surface.

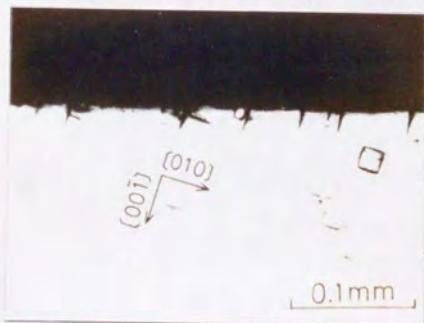


Fig.5-12 Transgranular cracks propagating along $\{100\}$ traces on the cross section.

瞭な相関関係は認められなかった。しかし粒界面と {100}面とのなす角(α)を新たに導入すると次のように整理できた。 $\omega=2^\circ\sim 10^\circ$ のとき、 α が小、すなわち粒界面が両成分結晶の {100}面に近いときDは大きく、{110}面に近い程小さい。

$\omega=40^\circ\sim 45^\circ$ のとき、 α が小、すなわち粒界面が一方の成分結晶の {100}面に近いときDは大きい。対称傾角粒界において $\theta(=\omega/2)$ が小、すなわち粒界面が成分結晶の {100}面に近いときDは大きく、{110}面に近い程小さい。また、このような整理においてはじめて対応粒界ではDが小さいという特性が見られた。炭化物析出と粒界の方位差との間には、割れ感受性の小さい対称対応粒界および $\alpha\geq 40^\circ$ の粒界で析出物が認められなかった以外には、明瞭な関係は得られなかった。柱状晶および単結晶のいずれの試片においても、深さ 20 μm 程度の {100}面に沿った浅い粒内割れが常に認められた。

本実験条件で、粒界面が少なくとも一方の成分結晶の {100}面に近いとき高い割れ感受性を有する。このことは、粒内割れ感受性が {100}面で高いという事実と密接な関係がある。

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

文 献

- (1) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,48(1984),989.
- (2) A.Sato, K.Kon, S.Tsujikawa and Y.Hisamatsu:Proc.4th Inter.Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena,Japan,(1985),773.
- (3) M.A.Adams and G.T.Murray:J.Appl.Phys.,33(1962),2126.
- (4) B.B.Rath and I.M.Bernstein:Met.Trans.,2(1971),2845.
- (5) T.Watanabe and P.W.Davis:Phil.Mag.,A37(1978),649.
- (6) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,43(1979),664.
- (7) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:鉄と鋼,68(1982),843.
- (8) 市野瀬英喜、石田洋一:日本金属学会報,22(1983),165.
- (9) S.Suzuki, K.Abiko and H.Kimura:Scripta Met.,15(1981),1139.
- (10) 石田洋一、市野瀬英喜:日本金属学会報,20(1981),487.
- (11) G.Hasson, J.Y.Boos, I.Herbeval, M.biscondi and C.Goux:Surface Science,31(1972),115.
- (12) J.Y.Boos and C.Goux:Localized Corrosion,NACE-3,(1974),556.
- (13) G.Wasserman and J.Grewen:Texture metallischer Werkstoff,(1962),122.
- (14) T.Watanabe, S.Kitamura and S.Karashima:Acta Met.,28(1980),455.
- (15) 昆 謙造、佐藤昭規、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会講演概要,(1983・4月),238.
- (16) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,45(1981),867.
- (17) N.Narita, C.J.Altstetter and H.K.Birenbaum:Met. Trans.A,13A(1982),1355.
- (18) A.Janko and A.Szummer:Bull. Acad. Polanaise Sci.,14(1966),885.

第 6 章

690 合金粗大柱状晶の粒界腐食の 粒界面方位依存性

6.1 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼の粒界割れや粒界腐食は通常溶接などによる熱影響部で生ずることから鋭敏化材がもつばら問題とされてきた。一方、粒界にクロム炭化物の析出していない非鋭敏化材でも Cr^{6+} イオンを含む沸騰硝酸中などの強酸化性環境において粒界腐食を生ずることが報告されている^{(2), (3)}。これはステンレス鋼が Cr^{6+} イオンのような強酸化性イオンを含む沸騰硝酸にさらされると、その腐食電位が不動態電位領域から過不動態電位領域に移行し、過不動態腐食を生ずるためとされている。

一方、粒界腐食や粒界割れは粒界の方位差の影響を受けることが指摘されている^{(4) - (8)}。Qianら⁽⁵⁾は、粒界腐食が対応方位付近のにある粒界で起こりにくいこと、さらにFromentら⁽⁶⁾は、同じ方位差の粒界でも、粒界の向きによって腐食深さが異なることを報告している。また、Watanabe⁽⁸⁾は、粒界破壊のしやすさと粒界の性格との関係を調べ、対応粒界で粒界破壊が起こりにくいことを示している。これまで第3～5章で述べてきたように、オーステナイト系ステンレス鋼およびニッケル基合金の粒界腐食や粒界割れを粒界特性と関連づけて説明しようと試みている^{(9) - (12)}。このような粒界特性を調べるため、これまで<100>成長方向をもつ粗大柱状晶試片を用いてきた。これは粒界の幾何学的特性に注目した解析が容易に出来る点にあり、その利点については304鋼⁽¹⁰⁾および600合金^{(11), (12)}試片で実証した通りである。

本章では、Ni基合金である600合金よりCr量が多く耐粒界腐食性に優れている690合金についても腐食試験が行われている^{(13), (14)}ことから、690合金粗大柱状晶試片を用い、溶体化材について Cr^{6+} イオンを含む沸騰硝酸溶液中で粒界腐食試験を行い、腐食深さと方位差依存性について相対傾角、対応粒界および粒界面方位に注目して調べた。

6. 2 実験方法

6. 2. 1 試料

用いた試料は 690合金一方向凝固材 (35kg合金塊) より切り出された粗大柱状晶部で、その化学成分を Table 6-1に示した。試片は Fig.6-1に示すような、粗大粒を有する試料から柱状晶の成長方向と平行に厚さ 2mmの板状にワイヤーカット放電加工機により無歪的に切り出した後、粒界が長手方向に対して直角となるよう幅 4mm、長さ60mmに切り出したものである。このときの柱状晶の粒径は 1~2mmであった。これらを真空焼鈍炉中で 1473K-7.2ksの水焼入れの溶体化処理を行った。表面はエメリー研磨後、バフ研磨により鏡面とした。

6. 2. 2 粒界腐食試験

粒界腐食試験は開放型逆流コンデンサ付フラスコ中沸騰60mass%-HNO₃+4kg·m⁻³-Cr⁶⁺溶液中で 86.4ks行った。粒界腐食深さは試片中心部を通る長さ方向断面を光学顕微鏡で観察し、接眼マイクロメータで測定した。

6. 2. 3 結晶方位の測定

柱状晶の成長方向および粒界の方位差の測定は、方位ピット法により行った。すなわち、硫酸-リン酸-クロム酸溶液中、10V-5s電解研磨した後、2.5kmol·m⁻³-H₂SO₄+0.5kmol·m⁻³-NaCl溶液中、-0.1V(vs.SCE)で数10min エッチングすることにより{111}facets で囲まれた数10μmの方位ピットを作成し、面角を傾角顕微鏡で測定することにより決定した。

6. 3 粒界の結晶学的特性の表示法

粒界の結晶学的特性を表示する方法として、次の方法を採用した。後述するように試片の粒界は <100>を回転軸とする傾角粒界として取り扱えるので Fig.6-2に示すように成分結晶の {100}面を基準に取り、両側の結晶の {100}面のなす角 (相対傾角) を ω 、また粒界面と {100}面とのなす角 (傾角) を α とした。第5章において、全粒界特性の表示法について述べたが、本章ではさらにこれをわかりやすく改良した。すなわち、Fig.6-3は α による粒界面方位の変化を示したも

Table 6-1 Chemical composition of Alloy 690 (mass%).

C	Ni	Cr	Fe	P	S	Si	Mn	Ti	Al	N
0.023	59.77	30.56	bal.	0.026	0.008	0.29	0.34	0.25	0.12	0.0231

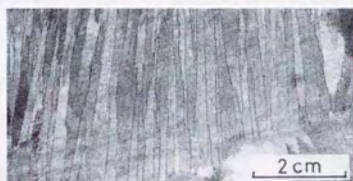


Fig.6-1 Macrostructure of the columnar crystals.

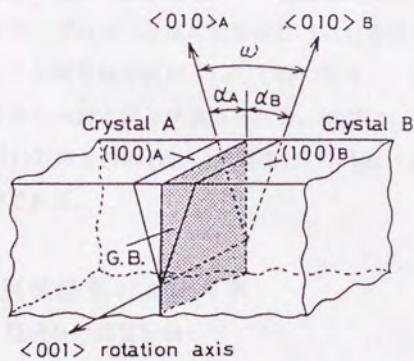


Fig.6-2 Misorientation of coarse columnar specimen.

ので、縦軸は Fig.6-2の左側の結晶において粒界面から {100}面に向かって反時計回りの角度を正としたときの傾角 α_A を、横軸は右側の結晶において粒界面から {100}面に向かって時計回りの角度を正としたときの傾角 α_B を示している。 α_B が負の場合には α_A および α_B の符号を共に変えることにより、図の三角形内に表示できるようにしたものである。図中に{111}方位ピットの形状と向きを示し、両側の α がそれぞれ $0^\circ \sim 45^\circ$ まで変化する時、粒界面は {100}面から {110}面まで変化することに対応する。このとき、 ω は右上がりの斜辺の軸で表示されることになる。したがって、図中の右上がりの斜辺上では ω の増加と共に両側の結晶の粒界面が対称に同時に{100}面から{110}面まで変化する対称傾角粒界を示す。他は非対称傾角粒界であり、右下がりの斜辺上では ω が 0° のまま両側の結晶の粒界面が平行に同時に{100}面から{110}面まで変化する粒界を示す。さらに、中央、横軸上では α_A が 0° のまま α_B が $0^\circ \sim 45^\circ$ まで変化、すなわち一方の結晶の粒界面が{100}面のまま、他方の結晶の粒界面が{100}面から{110}面に変化する粒界を示す。また、 ω が特定の値で対応粒界となることから、その対応関係を Σ 値で図中に示した。ここで ω のとりうる範囲は $0^\circ \sim 90^\circ$ であるが、粒界面を考慮しない場合には方位差として $0^\circ \sim 45^\circ$ で表示できる。この表示法により、 $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ単純傾角粒界のすべての粒界特性を表示できることになる。Fig.6-4は試片の断面に {111}方位ピットを作成したものである。方位ピットの対角線方向が [100]方向に相当し、両側の [100]方向と粒界 (G.B.) 面方向から ω および α が求められる。同図(a),(b)および(c)はそれぞれほぼ粒界面が {100}面と{100}面、{100}面と{110}面および{110}面と{110}面からなる粒界の例である。

6. 4 実験結果および考察

6. 4. 1 柱状晶の成長方向

立方晶の融液からの凝固成長方向は $\langle 100 \rangle$ であるといわれている⁽¹⁵⁾。そこ

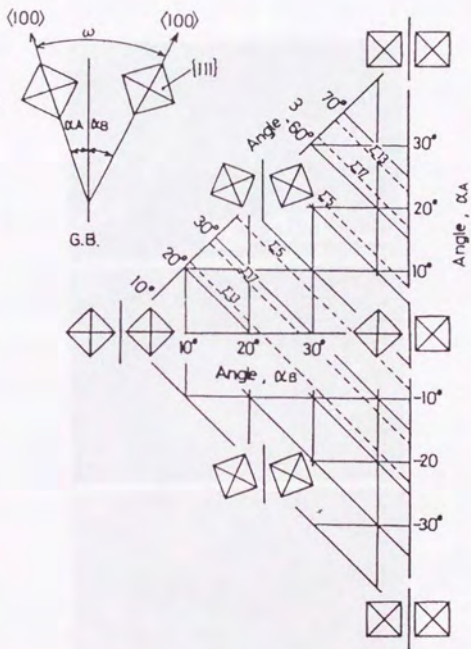


Fig.6-3 Change of orientation of grain boundary plane with tilt angle, α , between {100} plane and grain boundary plane.

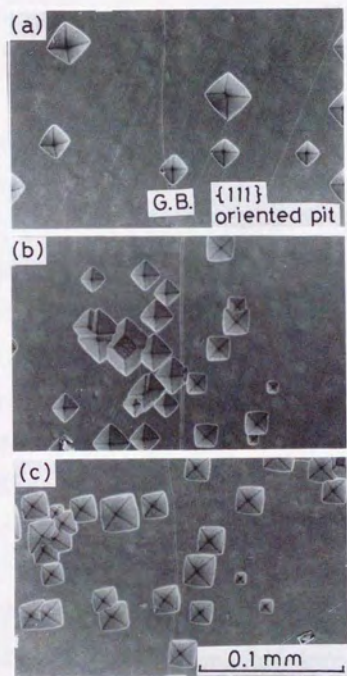


Fig.6-4 Grain boundary inclination showed by oriented pits surrounded by {111}.
 Boundary orientation: (a) {100}/{100} (b) {100}/{110} (c) {110}/{110}.

で本研究に用いた690合金の一方方向凝固材の成長方向をそれに直角な断面で測定した。その結果を Fig.6-5に示した。測定した29点の成長方向は $\langle 100 \rangle$ から 10° 以内の範囲にあることがわかった。このことは粒界の方位差には傾角成分のほか、ねじれ角成分も含むことを意味する。しかし、純鉄の水素割れの研究⁽¹⁶⁾によると、ねじれ角が 10° 以下ではその影響が小さく、また純鉄のSnの粒界偏析の研究⁽¹⁷⁾において、ねじれ角の影響が明瞭に現われないことから、304鋼⁽¹⁰⁾ および600合金^{(11), (12)}の粗大柱状晶と同様、以下の解析ではねじれ角を考慮せずに、粒界は $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ単純傾角粒界として取り扱った。従って、このとき粒界面のとりうる方位はステレオ三角形上の $\{100\}$ から $\{110\}$ まで変化する。

6.4.2 粒界腐食深さの方位差および粒界面方位依存性

Fig.6-6に試験後の断面上の粒界腐食と、方位測定のために作成した $\{111\}$ 方位ピットを示した。このように、腐食深さは粒界により異なることを示している。Alの $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界⁽⁴⁾では粒界の回転軸の方向と粒界腐食の方向が平行か直角かによって腐食特性が異なることが指摘されているが、ここでの腐食深さは $\langle 100 \rangle$ 回転軸に直角な方向のみを測定した。

6.4.2.1 相対傾角 (ω) の影響

まず、粒界腐食深さにおよぼす方位差の影響について調べた。Fig.6-7に非対称・対称傾角粒界を区別せず調査したすべての粒界の粒界腐食深さ (h) と相対傾角 (ω) との関係で示した。 h は同じ ω でも多少バラツキはあるが、 ω の増加とともに大きくなり、 ω が 45° で最大となる傾向を示している。この時、 h の増加は主に ω が 10° 以上から認められる。このことは ω が 10° 以下の粒界で腐食が生じないということではなく、同時に表面の全面溶解も生じており、 10° 以下では粒界腐食速度が遅く全面溶解による肉厚の減少により粒界腐食が相殺されていることを示している。また、このときの全面溶解深さは実測で $40 \mu\text{m}$ 程であった。一方、低エネルギー粒界と言われている対応粒界 ($\Sigma 13$, $\Sigma 17$ および $\Sigma 5$) において、 ω と h との間には明瞭な不連続的な変化は認められない。

6.4.2.2 粒界腐食におよぼす粒界面方位の影響

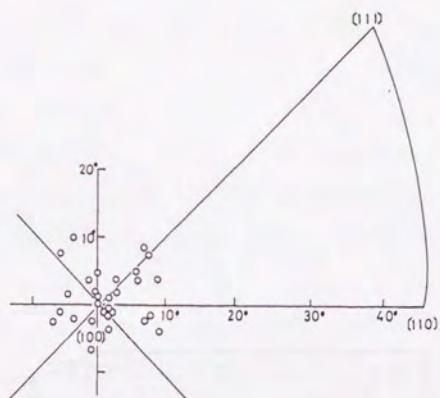


Fig.6-5 Growth direction of columnar crystals.

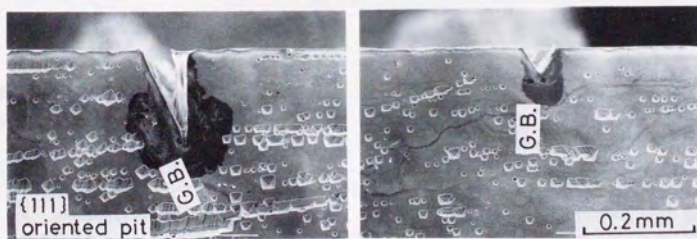


Fig.6-6 Intergranular corrosion showed on cross section after test and oriented pits surrounded by $\{111\}$.

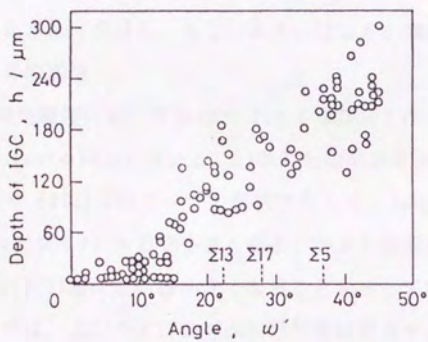


Fig.6-7 Relation between the depth of intergranular corrosion, h , and relative tilt angle, ω ,

一方、粒界は同じ ω でも両側の粒界面がどのような方位をとるかによっても原子配列が異なる⁽¹¹⁸⁾ことから、ここでは粒界面方位と h の範囲との関係を調べた。

Fig.6-8はFig.6-7のデータを再整理した結果を示したもので α_A および α_B はそれぞれFig.6-3に示した左右の結晶の傾角を示している。また、このとき ω は、右上がりの斜辺の軸で表示されることになる。図中、周辺部の $(hk0)/(hk'0)$ はその位置での両側の粒界面指数を示している。 h は前述したように ω が 45° 付近で黒丸で示されるように大きく、 0° および 90° に近づくと白丸で示されるように小さくなる傾向を示している。また ω が 10° 以下の粒界では α_A および α_B によらず、すべて小さく粒界面方位の影響は認められない。このような表示法を用いることは h と全粒界特性との関係が一望できるという点で興味深い。

さらにFig.6-7において、種々の対称傾角粒界および非対称傾角粒界が存在することから、粒界面方位に注目し、 h と ω あるいは α との関係について調べた。

(1) 対称傾角粒界の場合

Fig.6-9は対称傾角粒界付近、すなわち Fig.6-8の右上がりの斜辺上付近の粒界における h と ω ($\omega = \alpha_B + \alpha_A, \alpha_B - \alpha_A \leq 10^\circ$) との関係を示す。図の上部には、両側の結晶の向きを $\{111\}$ 方位ピットの形状で示した。 h は ω が 10° 以上で大きく、 ω が 45° で最大となり 90° 付近で小さくなる。つまり粒界面の両成分結晶が共に $\{100\}$ 面あるいは $\{110\}$ 面に近い程小さくなることを示している。一方、このような対称傾角粒界では、 $\Sigma 13$ や $\Sigma 17$ の対応粒界位置に相当する粒界で h の減少が認められる。

(2) 粒界面の一方が $\{100\}$ 面の場合

Fig.6-10は、 $|\alpha_A| \leq 5^\circ$ のとき、すなわち Fig.6-8の中央横軸上付近の粒界で粒界面の一方がほぼ $\{100\}$ 面のときの h と α_B との関係を示す。 h は α_B の増加と共に大きくなる。すなわち粒界面の両側が共に $\{100\}$ 面のとき h は小さく、一方が $\{100\}$ 面、他方が $\{110\}$ 面の粒界で h が大きくなることを示している。

(3) 粒界面の一方が $\{110\}$ 面の場合

Fig.6-11は、 $\alpha_B = 40^\circ \sim 45^\circ$ のとき、すなわち Fig.6-8の右縦軸上付近の粒界で粒界面の一方がほぼ $\{110\}$ 面のときの h と $|\alpha_A|$ との関係を示す。 h は $|\alpha_A|$

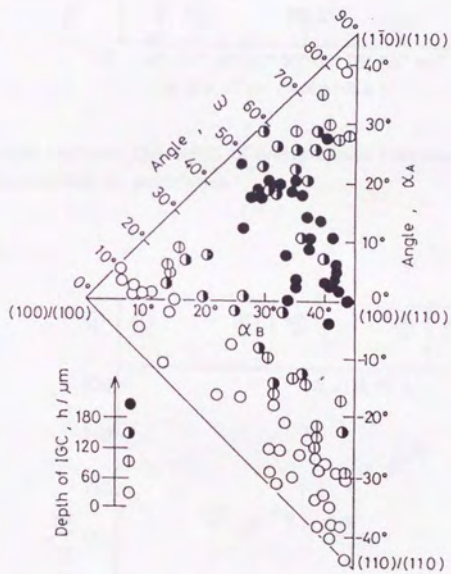


Fig.6-8 Effects of relative tilt angle, ω , and tilt angle, α_A and α_B , on the depth of intergranular corrosion, h .

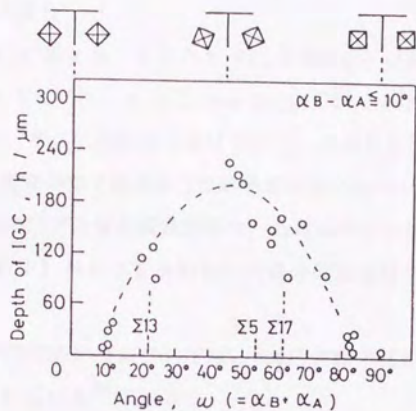


Fig.6-9 Relation between the depth of intergranular corrosion, h , and relative tilt angle, ω of symmetrical tilt boundaries.

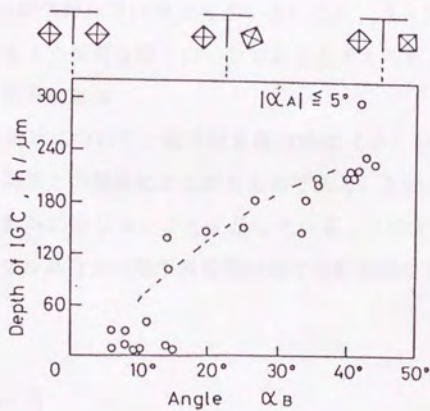


Fig.6-10 Relation between the depth of intergranular corrosion, h , and tilt angle, α_B .

の増加と共に小さくなる。すなわち粒界面の一方が {100}面、他方が {110}面のとき h が大きく、粒界面の両側が共に {110}面で見られることを示している。

(4) 低角度粒界の場合

Fig.6-12は、 $\omega \leq 10^\circ$ のとき、すなわち Fig.6-8の右下がりの斜辺上付近の粒界について、 h と α ($\alpha = (\alpha_B - \alpha_A)/2$, $\alpha_A + \alpha_B \leq 10^\circ$) との関係を示す。この場合、前述したように、すべての粒界で h は小さく、このことは、粒界腐食速度が全面溶解速度とそれ程差がなく粒界面方位の影響が現われないことを示している。

以上のように、本条件での粒界腐食の場合、 h は ω や α に依存し、柱状晶の成長方向のずれ (10° 以下) から生ずるねじれ角成分の影響はそれ程認められなかった。

このような粒界面方位の影響については、600合金粗大柱状晶の水素ぜい化割れにおいても認められている⁽¹⁹⁾。

粒界構造と粒界ぜい化との関係については、いくつか検討されており、 $\langle 100 \rangle$ 対称対応傾角粒界では、 α Cu-Al合金双結晶の応力腐食割れ⁽²⁰⁾ や Nb双結晶の粒界腐食⁽⁵⁾ の感受性が小さいことが報告されている。

本研究の粒界腐食においても、粒界特性と関連し、構造安定な低エネルギー粒界である $\langle 100 \rangle$ 対称対応傾角粒界では感受性が小さいこと、また粒界の方位差のみならず、粒界面方位もまた重要な因子の一つであると考えられる。

6. 4. 3 粒界腐食溝

Fig.6-13は42個の粒界について、粒界腐食溝の角度 (β) の 20° ごとの h と粒界腐食幅 (W) の平均値との関係をまとめたものである。 h は β の増加と共に小さくなるが、 W はそれ程依存しないことを示している。このような粒界腐食は、ステンレス鋼やニッケル基合金の過不動態電位域での粒界腐食形態⁽²¹⁾ と一致している。

6. 5 結言

690合金粗大柱状晶を用い、溶体化材について、 Cr^{6+} を含む沸騰硝酸溶液中で

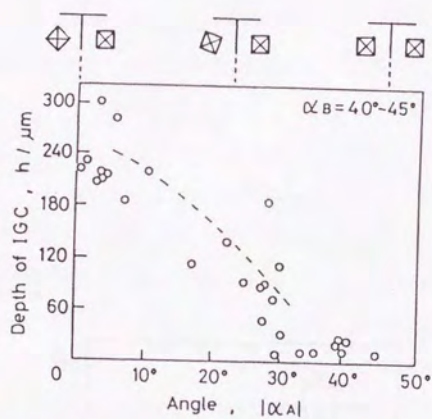


Fig.6-11 Relation between the depth of intergranular corrosion, h , and tilt angle, α_A .

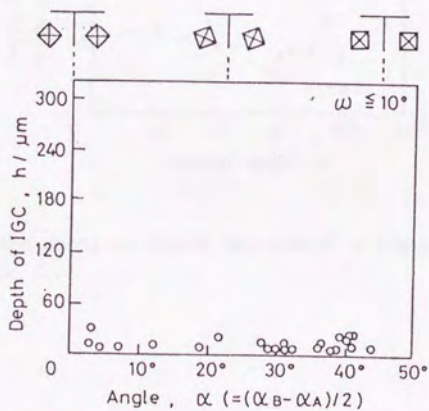


Fig.6-12 Relation between the depth of intergranular corrosion, h , and tilt angle, α .

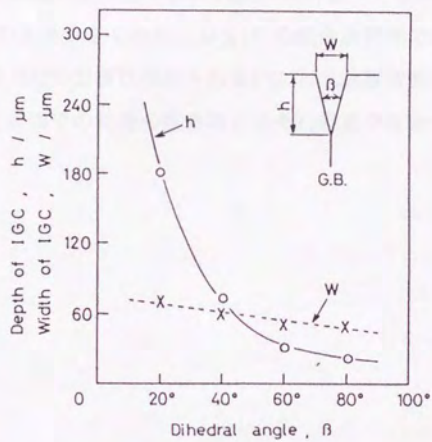


Fig.6-13 Relation among the depth, h , and width, W , of intergranular corrosion and the dihedral angle, β .

粒界腐食試験を行い、腐食深さと粒界の方位差依存性について相対傾角、粒界面方位および対応粒界などに注目して検討した。また、前章の粒界特性の表示法をわかりやすく改良し、粒界面方位との関係を一望できるようにした。その結果を要約すると、一方向凝固材の粗大柱状晶の成長方向は $\langle 100 \rangle$ から 10° 以内にあり、粒界は $\langle 100 \rangle$ 回転軸をもつ単純傾角粒界として取扱える。粒界腐食深さ (h) は相対傾角 (ω) の増加とともに大きくなり、 ω が 45° 付近で最大となる傾向があった。 h に粒界面と $\{100\}$ 面とのなす角 (α) を導入すると次のように整理できた。対称傾角粒界では、対応粒界に相当する ω で h の減少が認められる。粒界面の一方を $\{100\}$ 面または $\{110\}$ 面としてもう一方の結晶の粒界面の α が変化するとき、 h は両側の結晶の粒界面が $\{100\}$ 面と $\{110\}$ 面のとき大きく、共に $\{100\}$ 面あるいは $\{110\}$ 面のとき小さくなる。 $\omega \leq 10^\circ$ の低角度粒界では、すべての粒界で h は小さく粒界面方位の影響は認められない。 h は粒界腐食溝の角度の増加とともに減少し、また表面での粒界の腐食幅にはそれ程差がなかった。

文 献

- (1) 佐藤昭規、昆 謙造: 素材物性学雑誌, 6(1993), 43.
- (2) 熊田 誠: 日本金属学会誌, 44(1980), 562.
- (3) 長野博夫: 防食技術, 37(1988), 301.
- (4) J.Y.Boos & C.Goux: Localized Corrosion, NACE-3(1974), 556.
- (5) X.R.Qian & Y.T.Chou: Phil. Mag., A45(1982), 1075.
- (6) M.Froment: J. Phy.(Paris), 36(1975), C4-371.
- (7) J.A.Kargol & D.L.Albright: Metall. Trans., 8A(1977), 27.
- (8) T.Watanabe: Metall. Trans., 14A, (1983), 531.
- (9) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘: 日本金属学会誌, 43(1979), 664.
- (10) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘: 鉄と鋼, 68(1982), 843.
- (11) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘: 日本金属学会誌, 48(1984), 989.
- (12) A.Sato, K.Kon, S.Tsujikawa & Y.Hisamatsu: Proc. 4th JIM Inter. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena, (1985), 773.
- (13) A.J.Sedriks, J.W.Schultz & M.A.Cordovi: Boshoku Gijutsu, 28, (1979), 82.
- (14) 山中和夫、南 孝男、時政勝行、長野博夫: 日本金属学会誌, 49(1985), 125.
- (15) G.Wasserman & J.Grewen: Texture metallischer Werkstoff, (1962), 122.
- (16) B.B.Rath & I.M.Bernstein: Metall. Trans., 2(1971), 2845.
- (17) T.Watanabe, S.Kitamura & S.Karashima: Acta Met., 28(1980), 445.
- (18) 市野瀬英喜、石田洋一: 日本金属学会報, 22(1983), 165.
- (19) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘: 材料と環境, 41(1992), 31.
- (20) 御牧拓郎、山下正人、橋本 敏、三浦 精: 日本金属学会報, 28(1989), 881.
- (21) L.Beaunier, M.Froment & C.Vignaud: Electrochimica Acta., 25(1980), 1239.

第 7 章

3 0 4 鋼粗大柱状晶の応力腐食割れの

結晶学的検討

第7章 304鋼粗大柱状晶の応力腐食割れの結晶学的検討⁽¹⁾

7.1 緒言

これまで第3章～6章で述べてきたように、オーステナイト系ステンレス鋼やニッケル基合金の粒界ぜい化と粒界特性との関係、さらには粒界割れと粒内割れとの結晶学的関係を多結晶および粗大柱状晶を用いて調べてきた。

粗大柱状晶は成長方向が特定の結晶学的方位をもつので、ねじれ角成分を無視でき、かつ粒界が直線的であるので、傾角および粒界面方位をよく定義しうる。従ってこのような粒界を一本の試片中に多数含む粗大柱状晶は粒界特性における個々の因子を変数とした調査を行う上で、従来の双結晶に比べてはるかに効率的である。これらの利点については304鋼⁽²⁾、600合金^{(3)、(4)}、690合金⁽⁵⁾および310S鋼⁽⁶⁾について先に実証した通りである。

一方、粒内割れの結晶学的特性を調べるときにも、試料軸の角度を系統的に変えることにより、ほぼ全方位を網羅できるので、Schmid因子などの結晶学的因子を変数とした調査を行う上で、従来の単結晶試片を圧倒する能率をもつ。第4章では304鋼粗大柱状晶の粒界腐食および粒界割れ挙動の方位差依存性を主に対応粒界に注目して調べた。本章では同じ粗大柱状晶を用いて粒界割れと破面方位との関係、さらには粒界割れの結晶学的特性について調べた。

7.2 実験方法

7.2.1 試料

用いた試料は第4章と同じ連続鋳造材である。試片はこれより幅4mm、厚さ2mm、長さ80mmに引張方向が粒界に対して0°、30°、45°、60°及び90°になるようにワイヤーカット放電加工機により無歪的に切り出し、これに1373K-3.6ksの水焼入れの溶体化処理後、粒界割れ感受性を高めるために923K-7.2ksの鋭敏化処理を施した。試片表面はエメリー紙で研磨後、表面層を除去するため、リン酸-硫酸-クロム酸溶液中で10V-30s電解研磨した。柱状晶の粒径は2～3mmであるので、

試片の厚さはほぼ1結晶粒から成っている。また試験部分の長さを50mmとしたので、その中に含まれる粒数は20個程度である。

7.2.2 応力腐食割れ試験

試験液には $2.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NaCl}$ 溶液を使用し、200MPaの応力を負荷しつつ、自然浸漬下で割れ試験を行った。

7.2.3 結晶方位の測定

結晶方位の測定は次の方法によった。すなわち $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+2.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NH}_4\text{SCN}$ 溶液中、 $-0.25\text{V}(\text{vs. SCE})$ でエッチングすることにより表面および破面に $\{100\}$ facets で囲まれた方位ピットを作成し、構成面の角度をゴニオメータ付顕微鏡で測定することにより決定した。粒内割れの深さは成長方向に直角な断面を光学顕微鏡で観察し、接眼マイクロメータで測定すると同時に、 $\{100\}$ 方位ピットの向きから割れの方位を求めた。

7.3 実験結果および考察

7.3.1 柱状晶の成長方向

本研究に用いた連続鋳造材の柱状晶成長方向は第4章で述べたように $\langle 100 \rangle$ から 10° 以内の範囲内にあることがわかっている。このことは粒界はほぼ $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ単純傾角粒界であることを示している。

7.3.2 引張軸と粒界とのなす角度(θ)と強度との関係

上述したように、粗大柱状晶は特定の結晶方位をもつので、引張方向の角度により強度が異なるものと考えられる。Fig.7-1に引張軸と粒界とのなす角度(θ)と、そのとき各結晶粒がとりうる引張軸の結晶学方位を計算し、標準ステレオ三角形内に斜線部として示した。これら θ を異にする試片について引張試験を行い、そのときの1%耐力($\sigma_{1\%}$)の変化を3本の試片について求めた結果を Fig.7-2に示した。 $\sigma_{1\%}$ は θ によって異なり、 45° で極大値を示す。同図上に成長方向が $\langle 100 \rangle$ として計算したSchmid因子の変化を θ に対して示した。 $\sigma_{1\%}$ の変化はSchmid因子の変化にほぼ対応している。

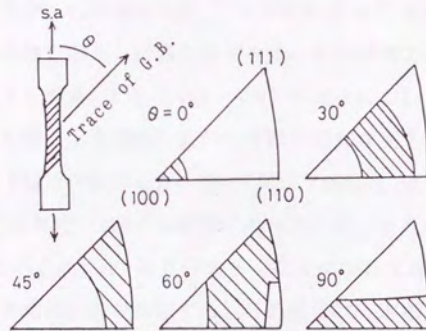


Fig.7-1 Change of crystallographic orientation of s.a. by angle (θ) between specimen axis (s.a.) and grain boundary.

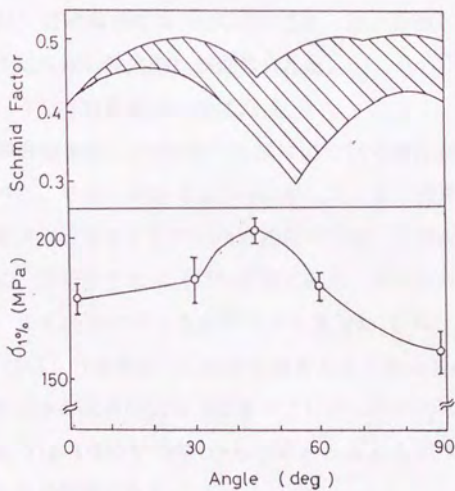


Fig.7-2 Change of schimid factor and 1% proof stress by θ .

7. 3. 3 引張軸と粒界とのなす角度(θ)と応力腐食割れの破断時間(t_f)

オーステナイト系ステンレス鋼の H_2SO_4 -NaCl溶液中における応力腐食割れは一般に粒内で起こるが、自然電位付近⁽⁷⁾や自然浸漬下⁽⁸⁾では一部に粒界割れも起こることが報告されており、鋭敏化処理を施した本研究の試片ではその傾向はさらに大きいと考えられる。Fig.7-3は $\theta=90^\circ$ の試片について割れ試験を中断して表面を観察したもので、引張軸に直角に多数の割れが見られる。これらの割れを拡大したものをFig.7-4に示した。割れ(矢印で示した)はすべり線の方からわかるように(a)では粒内、(b)では粒界に沿っている。また θ と破断時間(t_f)との関係をFig.7-5に示した。 t_f は θ が大きくなるにつれて減少するが、 $\theta=45^\circ$ ではバラツキも大きく極小値が存在する。この結果は一定応力下で試験していることを考えればFig.7-2の $\sigma_{1\%}$ の変化とは逆になる。この傾向は $FeCl_3$ 溶液中の割れ試験ではさらに顕著に現われる⁽⁹⁾。その理由についてははっきりしないが、粒界の強度や粒界をはさむ両結晶のすべり線の角度などに関係するものと考えられる。破断の経路は $\theta=60^\circ$ および 90° では粒界(IG)、 $\theta=0^\circ$ では粒内(TG)、 $\theta=30^\circ$ および 45° では両者の混合(IG+TG)であった。しかし粒界破壊した試片にも前述したように多数の粒内割れが認められた。

7. 3. 4 粒界破壊と破面方位

完全な粒界破壊を起こす $\theta=90^\circ$ の試片について割れ試験を行い、それらの破面方位を調べた。その1例をFig.7-6に示した。また図中に表面の方位ピットから求めた粒界面方位をステレオ三角形内に示した。すなわちA粒の粒界面方位は(100)近傍に、B粒のそれは(110)近傍にある。同じ試片の破面のマクロ写真をFig.7-7に、また破面に作った方位ピットをFig.7-8に示した。Fig.7-6と同様にA破面は(100)、B破面は(110)から成ることがわかる。Fig.7-9はこのような方法で求めた15本の試片の破面方位をステレオ三角形内に示したものである。いずれの方位もFig.7-1の $\theta=90^\circ$ から予想されるように $\langle 100 \rangle$ から $\langle 110 \rangle$ に向けて緯度 10° 以内の範囲にある。

破壊した粒界の破面方位の特徴は次のようである。(a)試片5のように、両方の



Fig.7-3 Macroscopic view of specimen surface during SCC test.

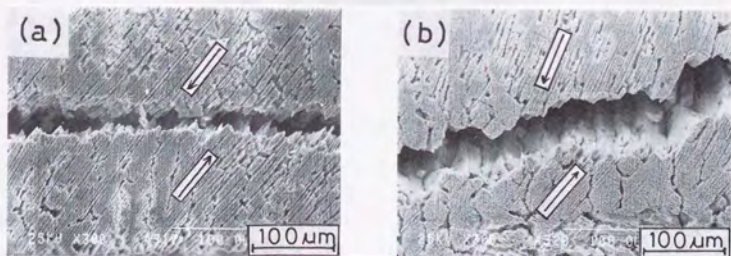


Fig.7-4 Transgranular crack (a) and intergranular crack (b) expected from slip line (arrows).

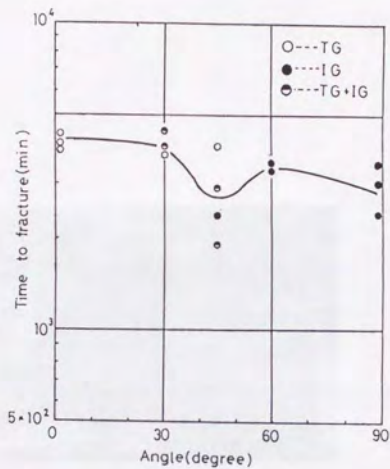


Fig.7-5 Relation between time to fracture and θ .



Fig.7-6 Intergranular cracking and orientation of grain boundary plan ($\theta = 90^\circ$).

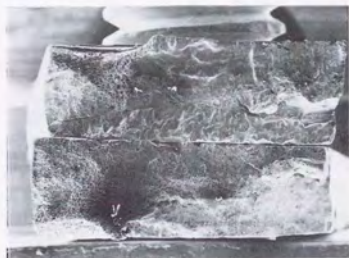


Fig.7-7 Fractograph of the same specimen as Fig.7-6.

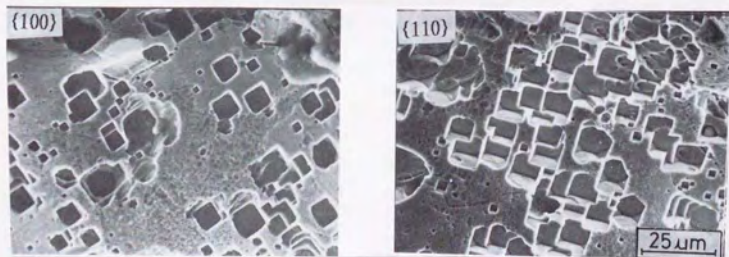


Fig.7-8 Fractograph showing that fracture surface is $\{100\}$ and $\{110\}$ from $\{100\}$ oriented pits.

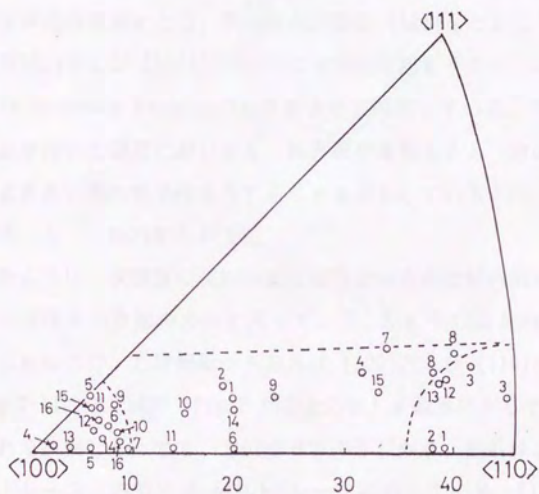


Fig.7-9 Crystallographic orientation of fractured grain boundaries.

破面方位が $\langle 100 \rangle$ 付近（図中、点線で示した $\langle 100 \rangle$ から 10° 以内の範囲）にある場合。(b)試片10のように、一方の粒界が $\langle 100 \rangle$ 付近にある場合。(c)試片3のように、両方の粒界が $\langle 110 \rangle$ 付近（図中、点線で示した $\langle 110 \rangle$ から 10° 以内の範囲）にある場合。(d)試片1のように、一方の粒界が $\langle 110 \rangle$ 付近にある場合。(e)試片13のように、粒界の一方が $\langle 100 \rangle$ 付近、他方が $\langle 110 \rangle$ 付近にある場合。これらのことから少なくとも一方の粒界面方位が $\langle 100 \rangle$ または $\langle 110 \rangle$ のとき破壊していることがわかる。

RathとBernstein⁽¹⁰⁾は水素誘起割れと粒界特性との関係を調べた研究で、粒界面の一方が低指数面をとり、他方が高指数面 $\{hkl\}$ をとるような粒界、すなわち $\{100\}/\{hkl\}$ および $\{110\}/\{hkl\}$ で最も割れを起しやすく、これらを粒界の空隙度(Grain Boundary Porosity)と関連させて説明している。第5章の600合金粗大柱状晶を用いた研究においても、粒界面が少なくとも一方の成分結晶の $\{100\}$ に近いとき高い割れ感受性を有することを報告している^{(3), (4)}。

7.3.5 粒内割れの方位

前述したように、試験後の試片表面には特定の方向に粒内割れが認められ、割れのトレースはすべり線の方向と異っていた。Fig.7-10は $\theta=45^\circ$ の試片表面の割れを示したもので、方位解析から割れは $\{100\}$ および $\{110\}$ トレースに沿っていた。Fig.7-11は同じ試片（Fig.7-10の上の粒）を粒界に対して直角に切断して、断面の割れを観察したもので、方位ピットの形状から、割れは表面に近い部分では $\{100\}$ トレース、内部では $\{110\}$ トレースに沿っている。Fig.7-12(a)は $\theta=0^\circ$ の試片表面と側面を観察したもので、同図(b)に方位ピット作成後の拡大写真（(a)の白枠内）に示すように割れは $\{100\}$ トレースに沿っている。これらのことから粒内割れは $\{100\}$ および $\{110\}$ 面で起こっていることがわかる。そこでこれら結晶面の割れ深さ(D)と引張軸との関係を求めた。Fig.7-13は $\theta=0^\circ, 45^\circ$ および 90° の試片について120ksまで割れ試験を行い、試験後断面上記の関係を測定したものである。 $\{100\}$ 面のDは引張軸が $\langle 100 \rangle$ のとき最も大きく、以後次第に減少し一定値となる。一方、 $\{110\}$ 面のDも引張軸が $\langle 110 \rangle$ のとき最も大きく、 $\langle 100 \rangle$ に向けて減少し一定値となる。 $10^\circ \sim 35^\circ$ の間では深さ $70\mu\text{m}$ 程度の $\{10$



Fig.7-10 Transgranular cracking along $\{100\}$ and $\{110\}$ traces ($\theta = 45^\circ$).

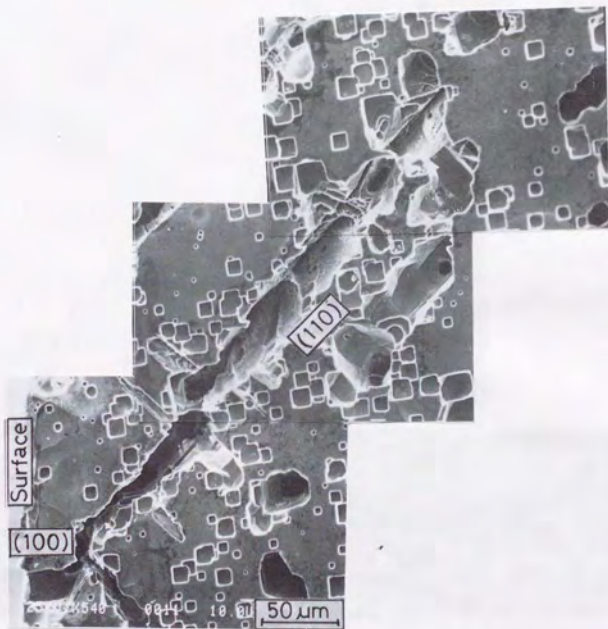


Fig.7-11 Transgranular cracking along $\{100\}$ and $\{110\}$ expected from $\{100\}$ oriented pits formed on cross section in the same specimen as Fig.7-10.

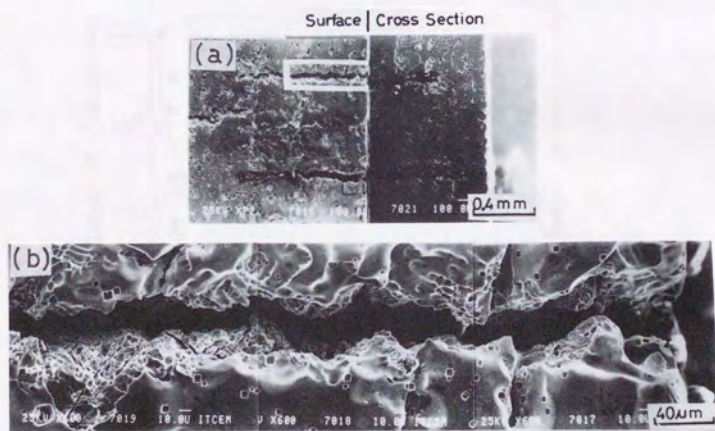


Fig.7-12 Cracks along $\{100\}$ trace on surface and cross section(a), and $\{100\}$ oriented pits formed near cracks(b) ($\theta = 0^\circ$).

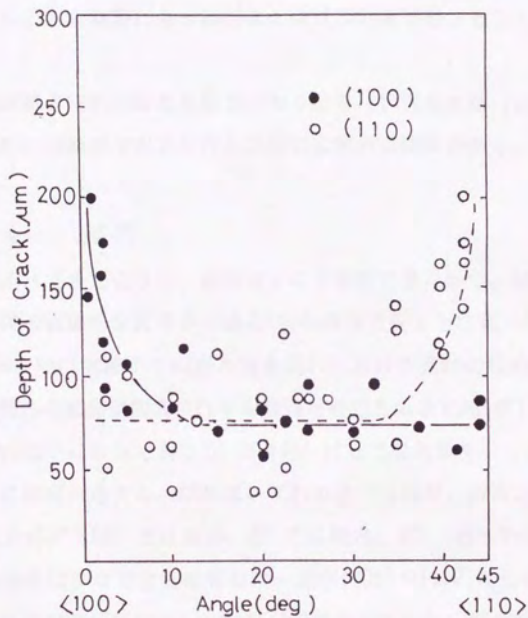


Fig.7-13 Relation between crack depth and crystallographic orientation of specimen axis.

0}と{110}の割れが存在する。

昆らは先に304鋼単結晶の $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 溶液中における割れ挙動を調べ、割れは {100}および {110}面の中で、法線応力の大きい面で起こること⁽¹¹⁾、さらに600合金粗大柱状晶の水素割れ挙動を調べ、そのとき粒内での割れは {100}面に沿い、このような結晶面が粒界に平行なときには粒界割れ感受性も大きいことを報告した⁽³⁾。また、安定なオーステナイトステンレス鋼である310鋼単結晶の塩化物環境での応力腐食割れも {100}または {110}面で起こることについても述べた⁽¹²⁾。

本実験での粒界割れの破面方位が少なくとも {100}または {110}面で起こることと、粒内割れの結晶学的方位性との間には密接な関係がある。

7. 4 結言

これまで述べてきたように、粒界面をよく定義でき、かつ、結晶学的因子を系統的に変え得る直線的な粒界から成る $\langle 100 \rangle$ 成長方向をもつ粗大柱状晶を用いて、304鋼の $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 溶液中での応力腐食割れにおける割れの経路、粒界割れ破面および粒内割れの結晶学的方位性を引張軸と粒界とのなす角(θ)を変えて調べた。強度(1%耐力)は θ によって異なり、 $\theta=45^\circ$ 付近で最大値を示した。この変化はSchmid因子にほぼ対応する。割れはいずれの θ でも粒界、粒内ともに認められるが、破断は $\theta=60^\circ$ 、 90° では粒界、 0° では粒内、 30° 、 45° では混合であった。粒界割れ感受性は少なくとも粒界面の一方が{100}や{110}に近いときに大きい。粒内割れは θ に無関係に{100}および{110}に沿っていた。粒内割れの深さ(D)は θ によって異なり、引張軸が $\langle 100 \rangle$ のときは{100}の、引張軸が $\langle 110 \rangle$ のときは{110}のDが大きい。このことはこれらの面に作用する応力が重要であることを示している。実用多結晶合金の応力腐食割れでは、粒界、粒内、場合によっては両者の混合割れが観察されるが、それらを支配する結晶学的因子は必ずしも明瞭ではなかった。本章では粒界破壊における粒界面方位および粒内割れの方位の重要性、さらには両者の結晶学的相関性が明らかになった。

文 献

- (1) 昆 謙造、佐藤昭規、辻川茂男、久松敬弘:素材物性学雑誌,7(1994),5.
- (2) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:鉄と鋼,68(1982),843.
- (3) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,48(1984),989.
- (4) A.Sato, K.Kon, S.Tsujikawa and Y.hisamatsu:Proc.4th JIM Inter.Symp.
on Grain Boundary Structure and Phenomena,(1985),773.
- (5) 佐藤昭規、昆 謙造:素材物性学雑誌,6(1993),43.
- (6) 佐藤昭規:一関工業高等専門学校研究紀要,21(1986),35.
- (7) M.Takano:Trans.JIM,19(1978),1.
- (8) J.C.Scully:The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys,NATO
Sci.Affairs Div.(1971),127.
- (9) 昆 謙造、佐藤昭規、辻川茂男、久松敬弘:未発表
- (10) B.B.Rath and I.M.Bernstein:Met.Trans.,2(1971),2845.
- (11) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,43(1979),770.
- (12) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,45(1981),1043.

第 8 章

定電位エッチングにおける 600 合金 粗大柱状晶の溶解速度の方位依存性

第8章 定電位エッチングにおける600合金粗大柱状晶の溶解速度の方位依存性⁽¹⁾

8.1 緒言

結晶性物質には一般に結晶面や方向によって物理的、化学的性質が異なるいわゆる異方性と呼ばれる性質がある。その中で例えば大きな単結晶板⁽²⁾、⁽³⁾や球⁽⁴⁾、⁽⁵⁾をエッチングすると、limiting form (非常に深くエッチングしたときの外形)はある種の幾何学的形状を呈するようになる。また単相の多結晶金属・合金をエッチングすると表面に顕微鏡的な段差が観察される。このような現象は結晶面によって金属の溶解速度が異なることを示している。

一方、不動態化した金属を活性態域にもちきたすと、全面溶解の過度的過程として溶解速度の遅い結晶面が溶け残り、その結果として方位ピットが生成される⁽⁶⁾ - ⁽⁸⁾。多くの場合に溶け残り面は {100}、{110}、{111}などの低指数面およびそれらの混合facetsから成ることが確かめられている⁽⁹⁾ - ⁽¹²⁾。一般のエッチングでは必ずしもこのような明瞭な変化が常に観察されるとは限らないが、結晶粒ごとに凹凸を生ずることは方位依存性溶解の可能性を示唆している。このときに現われる結晶面が最初の結晶面とは無関係に現に接して溶解している、いわゆるキンク・レッジ・テラスモデルの対象となるactive frontである⁽¹³⁾。このような溶解が応力腐食割れ破面の結晶学的優先面⁽⁹⁾ - ⁽¹¹⁾や単相合金の粒界腐食⁽¹⁴⁾に重要な役割を果たしていることが示されている。

本章ではエッチングに及ぼす表面方位の影響を効率よく調べるために<100>成長方向を持つ粗大柱状晶を用い、表面方位がステレオ三角形上で {100}から{110}および {110}から{111}と変化する結晶面についてエッチング深さを測定し、それらの溶解速度比から溶け残り面を求めることを試みた。

8.2 実験方法

8.2.1 試験片およびエッチング試験

用いた試料は第5章と同じ600合金一方向凝固材(40kg合金塊)より切り出された粗大柱状晶部である。試片は柱状晶の成長方向と平行に厚さ3mmの板状にワイヤーカット放電加工機により無歪的に切り出した後、粒界が成長方向に対して直角および45°となるよう幅3mm、長さ60mmに切り出した。このときの柱状晶の粒径は1~2mmであった。熱処理として真空焼鈍炉中で1473K-3.6ks後、水焼入れの溶体化を行った。表面はエメリー研磨後、バフ研磨により鏡面とした。

試片のエッチング試験は後述する所定の表面を露出し、他はシリコンシーラントで被覆し、不動態化処理を行わない表面で、25°Cに保持した $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+2.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NH}_4\text{SCN}$ 溶液(A溶液)中、活性領域の-0.1V(vs. SCE)で10.8ksおよび0.1Vで1.8ks、 $2.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NaCl}$ 溶液(B溶液)中、0Vで1.8ks定電位エッチングを行った。ここで NH_4SCN および NaCl を加えた理由は、最大電流密度および活性電位域を拡大するためであり、前者は顕著なfaceting溶解を起こす溶液^{(15)・(16)}として、後者は応力腐食割れ試験液^{(17)・(18)}として用いられている。

8. 2. 2 結晶方位の測定

表面方位の測定はエッチング後、試片中心部を通る長さ方向断面で方位ピット法により行った。すなわち、硫酸-リン酸-クロム酸溶液中、10V-5s電解研磨した後、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中、+1.05V-1.8ks過不動態処理した後、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+2.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NH}_4\text{SCN}$ 溶液中、-0.1V-1.8ks エッチングすることにより{100}facets で囲まれた数10 μm の方位ピットを作成し、面角および面方向を傾角顕微鏡で測定することにより決定した。

ここで本実験で用いる柱状晶の成長方向は、第5章⁽¹⁹⁾で述べたように<100>から10°以内の範囲にある。このことからFig.8-1に示すように粒界が試料軸に対して直角の試片では成長方向と平行な表面の結晶方位は(100)から(110)面まで(成長方向の偏りを考慮すると図中、Aの範囲)、45°の試片では成長方向と45°をなす面は(110)から(111)面付近まで(図中、Bの範囲)変化することになる。

Fig.8-2はエッチング後の試片断面での測定法を図示したもので、溶解による深さの測定および{100}方位ピットの<100>方向から表面方位を求めることがで

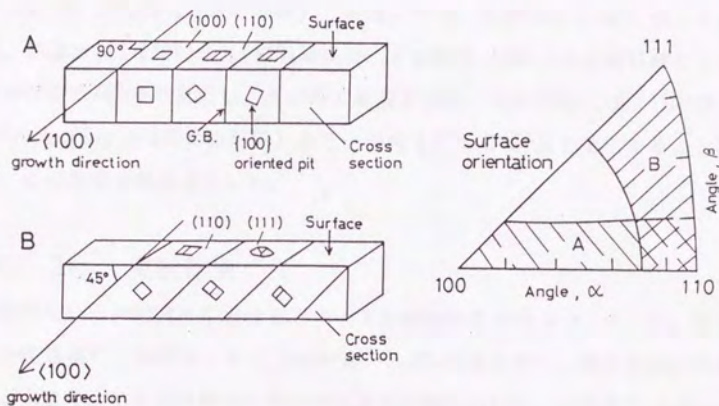


Fig.8-1 Surface orientations of specimens cut at 90° and 45° to $\langle 100 \rangle$ growth direction.

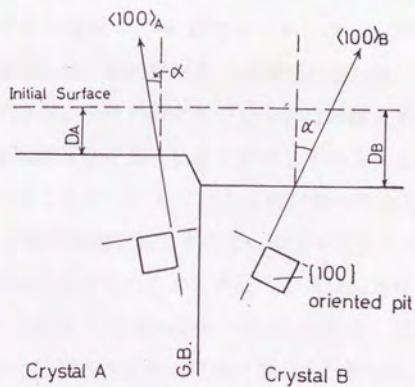


Fig.8-2 Schematic view of relationship between depth of dissolution and surface orientation on the cross section.

きる。粒界を直角に切り出した試片では、断面方位は $\{100\}$ 面であり、傾角 α は表面の法線方向と $\langle 100 \rangle$ 方向とのなす角で示され、表面方位は α が 0° で (100) 面、 45° で (110) 面 (Fig. 8-1のAの範囲) となる。一方、粒界を 45° に切り出した試片では、断面方位が (100) から (110) 面まで、すなわち $\langle 100 \rangle$ 方向を回転軸として回転角が 0° から 45° まで変化し、その時の表面方位は、それぞれほぼ (110) から (111) 面付近 (Fig. 8-1のBの範囲) まで、面角で 0° から 35° まで変化することに対応し、この角度を傾角 β とした。

8. 3 実験結果

本実験で用いた両溶液中におけるアノード分極曲線を Fig. 8-3 に示した。測定電位は活性態域で、両溶液とも $2.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液に比べ、最大電流密度は 2 桁ほど大きく、また活性態域の電位域は貴電位側に広がり、A 溶液で $-0.25 \sim +0.10 \text{ V}$ 、B 溶液で $-0.35 \sim +0.20 \text{ V}$ であった。

はじめに、市販の 600 合金多結晶試片を A 溶液中 $+0.05 \text{ V}$ で 30 分エッチングしたときの表面を Fig. 8-4 に示した。表面には凹凸が観察され、結晶粒により溶解の程度が異なることを示している。

そこで柱状晶試片を A 溶液中、 -0.1 V でエッチングし、30 分ごとに表面の凹凸を表面あらさ計で測定した。その結果を Fig. 8-5 に示した。表面はエッチング時間と共に全面溶解するが、同時に段差も生じそれは時間と共に大きくなる。このことは結晶粒により溶解速度が異なることを意味している。また一つの段はその面内ではほぼ平坦であることから、そこでの溶解が均一であることを示している。Fig. 8-6 はエッチング後の断面を見たもので、粒界を境にして段差が観察される。また、図中の正方形は方位測定のために作成した $\{100\}$ 方位ビットである。

Ruff⁽²⁰⁾ はチタン多結晶を $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中、定電位下でエッチングし、その表面方位と溶解の程度を定性的に調べ、 (0001) に近い表面で最も溶解が少ないこと、同様に Greenら⁽²¹⁾ はチタン単結晶を HCl 溶液中で腐食挙動を調べ、腐食には強い異方性を示し (0001) で最も腐食が少ないことを述べている。

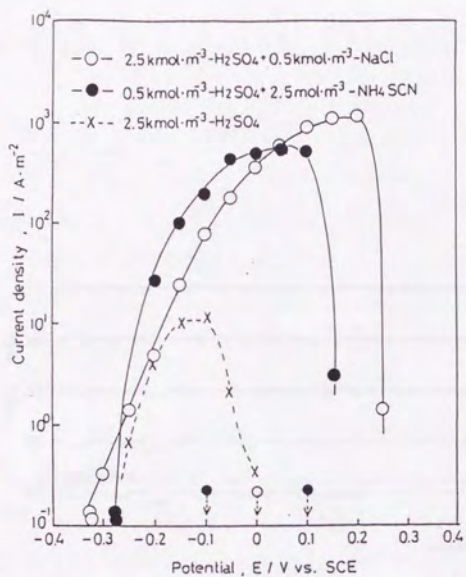


Fig.8-3 Active region of potentiostatic polarization curves of Alloy 600.



Fig.8-4 Steps formed by potentiostatic etching for commercial Alloy 600 polycrystals.

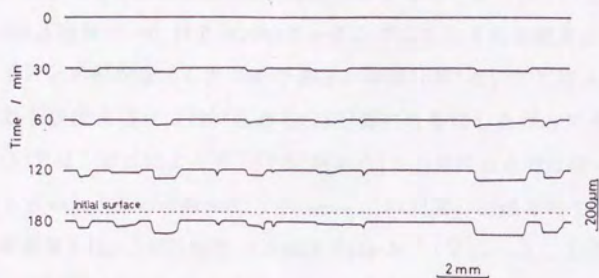


Fig.8-5 The change of depth from initial surface by etching time.

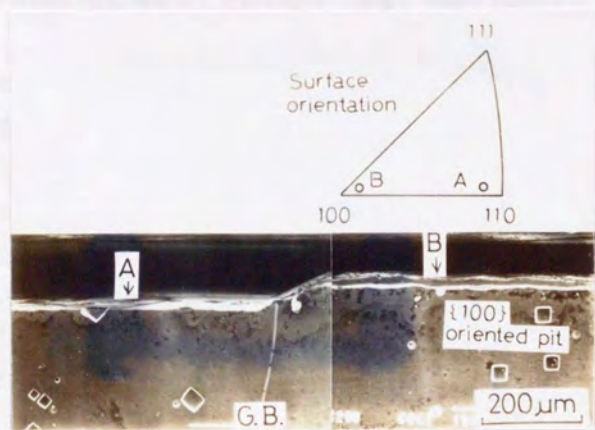


Fig.8-6 Step formed by dissolution and {100} oriented pits on the cross section.

そこで本研究では、粗大柱状晶試片を用い、表面方位の影響について定量的に調べた。

任意の結晶表面a, b, cについて溶解深さ(D)とエッチング時間(t)との関係を Fig.8-7に示した。いずれの表面でもDはtに対してほぼ直線的に増加することから溶解速度はほぼ一定として扱える。また結晶粒により直線の傾きが異なることから、表面の溶解速度には面方位依存性があることを示している。

Fig.8-8はA溶液中 -0.1Vで10.8ksエッチングしたときの溶解速度(V)と傾角(α , β)との関係を示したものである。同図(a)においてVは α の増加と共に、すなわち表面方位が {100}面から{110}面になるにしたがって大きくなる。また同図(b)ではVは β によらず、{110}面から{111}面付近までほぼ一定である。回帰線から求めた表面の溶解速度 ($V_{\langle hkl \rangle}$: {hkl}面の法線方向すなわち3.36 \times 10^{-3} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} ($V_{\langle 100 \rangle}$)、{110}面で $9.32 \times 10^{-3} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\langle 110 \rangle}$) および {111}面で $9.50 \times 10^{-3} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\langle 111 \rangle}$) であり、 $V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle} \doteq V_{\langle 111 \rangle}$ の順であった。

Fig.8-9はA溶液中 +0.1Vで1.8ksエッチングしたときのVと α および β との関係を示したものである。{100}面から{110}面になるにしたがってVは大きくなり、{110}面から{111}面になるにしたがって小さくなる。溶解速度は、{100}面で $2.61 \times 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\langle 100 \rangle}$)、{110}面で $5.50 \times 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\langle 110 \rangle}$) および{111}面で $4.06 \times 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\langle 111 \rangle}$) であり、 $V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle}$ の順であった。また -0.1Vに比べVは大きく、活性溶解の電流密度の大きさに対応している。

Fig.8-10はB溶液中 0Vで1.8ksエッチングしたときのVと α および β との関係を示したものである。{100}面から{110}面になるにしたがってVは大きくなり、{110}面から{111}面になるにしたがって小さくなる。溶解速度は、{100}面で $2.51 \times 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\langle 100 \rangle}$)、{110}面で $3.25 \times 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\langle 110 \rangle}$) および{111}面で $2.48 \times 10^{-2} \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($V_{\langle 111 \rangle}$) であり、 $V_{\langle 111 \rangle} \doteq V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle}$ の順であった。

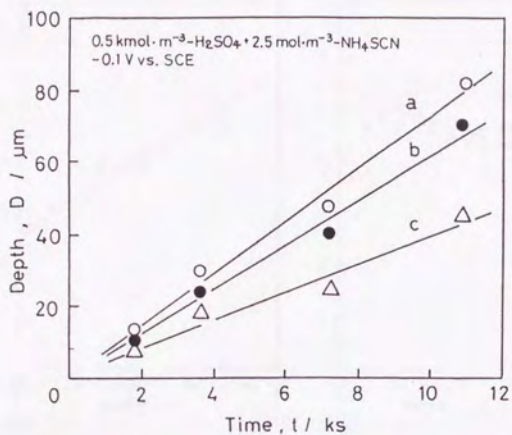


Fig.8-7 The change of depth with etching time on three grain surface of a, b and c.

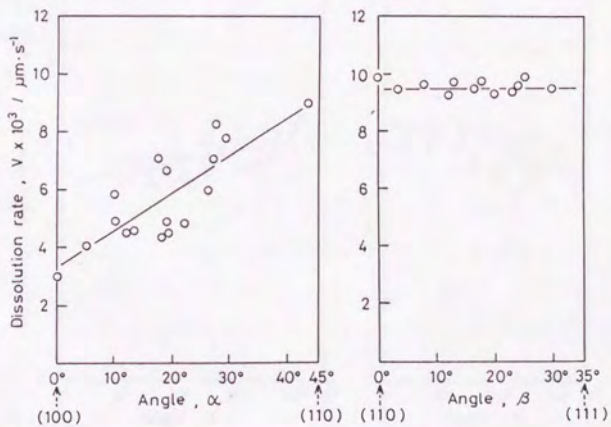


Fig.8-8 Relation between the dissolution rate and surface orientations at -0.1V in 0.5kmol·m⁻³ -H₂SO₄+2.5mol·m⁻³ -NH₄SCN solution.

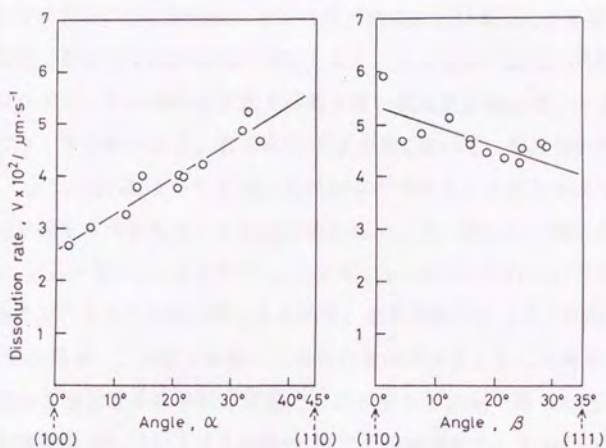


Fig.8-9 Relation between the dissolution rate and surface orientations at +0.1V in $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+2.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NH}_4\text{SCN}$ solution.

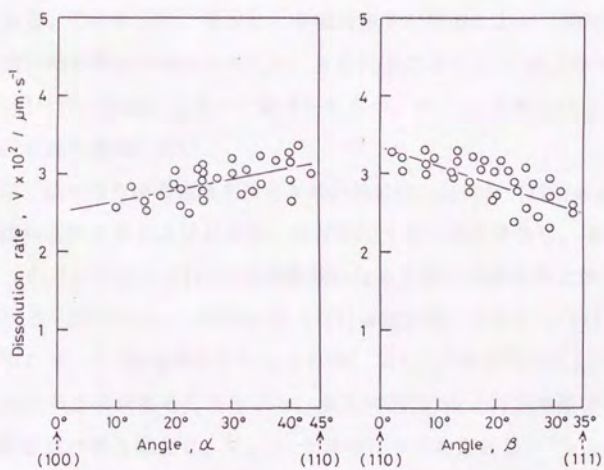


Fig.8-10 Relation between the dissolution rate and surface orientations at 0V in $2.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+0.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NaCl}$ solution.

8. 4 考察

前述したように表面の溶解速度は、表面方位、溶液および電位により変化する。一方、不動態化した表面を活性態域に保持すると、全面溶解の過渡的過程として局部的に溶解が生じ、その時の溶解速度の最も遅い結晶面が溶け残り、その結果として方位ピットが生成される。第2章の Fig.2-8において、結晶面の溶解速度比 $R = V_{\langle hkl \rangle} / V_{\langle h'k'l' \rangle}$ によって単独あるいは混合方位ピットがどのように変化するかを幾何学的モデルをもとに簡単な計算から示した。Fig.8-11はこのような計算を $R = V_{\langle 111 \rangle} / V_{\langle 100 \rangle}$ および $V_{\langle 110 \rangle} / V_{\langle 111 \rangle}$ について行い、それらの関係を正三角形の辺の長さの対数で示したもので、溶解速度比により {100}、{110} および {111} 単独領域、二者混合領域、三者混合領域が存在することを示す⁽¹²⁾。図中の①、②および③はそれぞれ本実験でのエッチング試験で得られた A 溶液中 -0.1V、A 溶液中 +0.1V および B 溶液中 0V での溶解速度比、すなわち $V_{\langle 100 \rangle} / V_{\langle 110 \rangle}$ 、 $V_{\langle 110 \rangle} / V_{\langle 111 \rangle}$ および $V_{\langle 111 \rangle} / V_{\langle 110 \rangle}$ の交点を打点したものである。①では $V_{\langle 100 \rangle}$ が最も小さく、{100}面が溶け残る{100}単独方位ピット領域にある。また②では $V_{\langle 100 \rangle}$ および $V_{\langle 111 \rangle}$ が小さく、{100}+{111}混合方位ピット領域にある。このように、電位による電流密度の増加により {100}面の他に {111}面の溶け残る傾向が現われてくる。さらに③でも $V_{\langle 100 \rangle}$ および $V_{\langle 111 \rangle}$ が小さく、{100}+{111}混合方位ピット領域にあるが、 $V_{\langle 110 \rangle}$ もそれほど大きな差がないため三者混合領域に近い。

このように、溶け残り面の領域を決定するためには、{100}、{110}および{111}面の三つの溶解速度を知る必要がある。幾何学的モデルの計算から、本実験では得られなかった {111}および{110}単独領域になるための溶解速度と表面方位との関係を Fig.8-12に示した。同図(a)は {111}単独領域、すなわち {111}面が溶け残る場合で、 $V_{\langle 111 \rangle}$ を基準に 1 としたとき、 $V_{\langle 110 \rangle}$ が $\sqrt{6}/2$ 以上、 $V_{\langle 100 \rangle}$ が $\sqrt{3}$ 以上となる必要があることを示し、また同図(b)は {110}単独領域、すなわち {110}面が溶け残る場合で、 $V_{\langle 110 \rangle}$ を基準に 1 としたとき、 $V_{\langle 100 \rangle}$ が $\sqrt{2}$ 以上、 $V_{\langle 111 \rangle}$ が $\sqrt{6}/2$ 以上となる必要があることを示す。

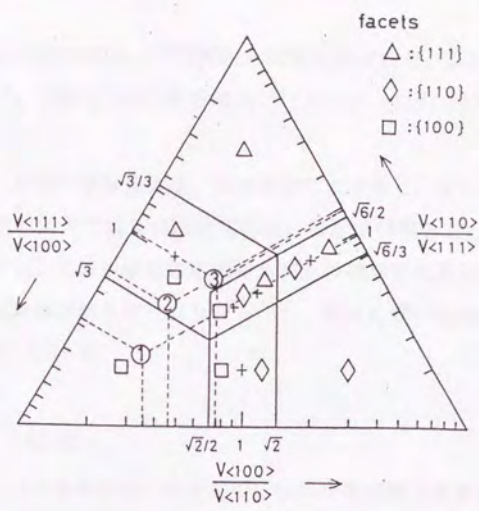


Fig.8-11 Faceting dissolution regions and dissolution rate ratio ($V_{\langle hkl \rangle} / V_{\langle h'k'l' \rangle}$).

① : at $-0.1V$ in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NH}_4\text{SCN}$ solution.
 ② : at $+0.1V$ in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 2.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NH}_4\text{SCN}$ solution.
 ③ : at $0V$ in $2.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ solution.

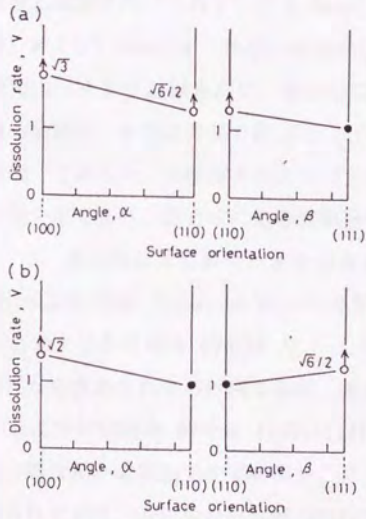


Fig.8-12 Relation between the dissolution rate and surface orientations. (a) {111} faceting dissolution region and (b) {110} faceting dissolution region.

同様に、このような溶解は、310S鋼粗大柱状晶を用いた、 H_2SO_4 系溶液中の定電位エッチングで、 $\{100\}+\{111\}$ 混合領域⁽²²⁾ および $\{110\}+\{111\}$ 混合領域⁽²³⁾ が得られている。

以上のように、表面の溶解速度は、表面方位により異り、また溶液および電位により変化し、その条件で最も溶解速度の遅い面が溶け残ることを示している。このことは、ステンレス鋼単結晶の応力腐食割れの結晶学的優先面が溶け残り面に一致するという結果が得られており⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾、割れのぜい化機構を知る手掛かりとなることを示している。

8.5 結言

粒界割れの優先面や粒界腐食に結晶面の方位依存性溶解が重要な役割を果たしていることから、 $\langle 100 \rangle$ 成長方向を持つ 600合金粗大柱状晶試片を用い、試料長手方向が粒界に対して直角になるように切り出すことにより $\{100\}$ 面から $\{110\}$ 面を、 45° に切り出すことにより $\{110\}$ 面から $\{111\}$ 面付近の表面を得、それらの面について、応力腐食割れ試験で用いられている $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+2.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NH}_4\text{SCN}$ 溶液 (A 溶液) および $2.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NaCl}$ 溶液 (B 溶液) 中、活性領域の電位でエッチング試験を行い、面方位による溶解深さを調べた。定電位エッチング後の表面は、結晶粒界部で段差を生じ、その段差がほぼ平らであり、面内の溶解は均一であった。溶解深さはエッチング時間と共に直線的に増加し、溶解速度はほぼ一定であり、面方位による溶解速度が求められた。表面の溶解速度 ($V_{\langle hkl \rangle}$) は、面方位により異り、また溶液および電位により変化した。A 溶液中 $-0.1\text{V}(\text{vs. SCE})$ では $V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle} \cong V_{\langle 111 \rangle}$ 、 $+0.1\text{V}$ では $V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle}$ および B 溶液中 0V では $V_{\langle 111 \rangle} \cong V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle}$ の順となった。溶解速度比から求められる溶け残り面は、A 溶液中 -0.1V では $\{100\}$ 面、A 溶液中 $+0.1\text{V}$ および B 溶液中 0V では $\{100\}+\{111\}$ 面となる。一方、ステンレス鋼単結晶の応力腐食割れの結晶学的優先面がこのような溶け残り面に一致するという結果が得られており、方位依存性溶解が割れのぜい化機構を知る手掛

かりとなることを示している。

- (1) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (2) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (3) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (4) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (5) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (6) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (7) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (8) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (9) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (10) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (11) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (12) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (13) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (14) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (15) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (16) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (17) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (18) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (19) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。
- (20) 藤田鳴鶴、*和漢書目録*、東京、1877年、頁111。

文 献

- (1) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,57(1993),790.
- (2) H.J.Engell:Archiv. Eisenhuttenw.,26(1955),393.
- (3) J.Mieluch:Bull. Acad. Pol. Sci. Chim.,17(1969),43.
- (4) J.W.Faust, Jr.: "The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors"
Ed. Gatos,(1960),151.
- (5) T.H.Orem:J. Res. Natl. Bur. Standards,58(1957)157.
- (6) C.B.Barrett: "Structure of Metals",3rd Ed.,McGraw Hill,(1966).
- (7) 田岡忠美、小笠和雄、古林英一、竹内 伸:日本金属学会誌,30(1966),820.
- (8) 早川 浩、今村 淳:日本金属学会報:18(1979),282.
- (9) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,43(1979),770.
- (10) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,45(1981),1043.
- (11) 昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,45(1981),867
- (12) 昆 謙造、佐藤昭規、M.B.Ives、辻川茂男、久松敬弘:防食技術,36(1987),
795.
- (13) 久松敬弘、小玉俊明:軽金属,19(1969),352,358.
- (14) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会第111回大会講演
概要集,(1992年10月),751.
- (15) 大谷南海男、相原邦夫、高木俊二:日本金属学会誌,33(1969),432.
- (16) 久松敬弘:電気化学,38(1970),691.
- (17) 辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,41(1977),823,829.
- (18) 辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,42(1978),863.
- (19) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会誌,48(1984),989.
- (20) A.W.Ruff:Met. Trans.,5(1974),601.
- (21) J.A.S.Green and R.M.Latanision:Corrosion,29(1973),386.
- (22) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘:日本金属学会第113回大会講演

概要集, (1993年10月), 437.

(23) 佐藤昭規、昆 謙造、辻川茂男、久松敬弘: 日本金属学会第114回大会講演

概要集, (1994年10月), 334.

第 9 章

総 括

第 9 章では、これまで述べてきた内容を、本編の最終章として、体系的に整理し、その意義を明らかにする。また、今後の研究の方向性についても、概論として述べていく。まず、本編の構成について、簡単に説明する。本編は、第 1 章から第 8 章まで、それぞれ異なる視点から、日本の政治経済を分析している。第 1 章は、日本の政治体制の概論であり、第 2 章は、日本の経済成長の要因を分析している。第 3 章は、日本の社会問題について、第 4 章は、日本の国際関係について、第 5 章は、日本の文化について、第 6 章は、日本の環境問題について、第 7 章は、日本の未来について、第 8 章は、日本の現状について、それぞれ述べている。第 9 章では、これらの内容を、体系的に整理し、その意義を明らかにする。また、今後の研究の方向性についても、概論として述べていく。

第9章 総括

本論文では、ニッケル基合金およびオーステナイト系ステンレス鋼の環境ぜい化の結晶学的関係を明らかにするため、まず 600合金多結晶を用い、粒界腐食の方位依存性について相対傾角で整理した。ついで 304鋼粗大柱状晶試片を用いて、 $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ傾角粒界について粒界腐食および粒界割れの方位依存性について検討し、方位差の影響を述べた。また予歪材では単に方位差のみならず、Schmid因子の影響もあることを、さらに粒界析出もまた方位差に依存することを示した。600合金粗大柱状晶試片の水素ぜい化割れにおいては、粒界の表示法に新たに両側の結晶の傾角を導入した。さらに 690合金粗大柱状晶試片を用いて、 $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界の粒界面方位をわかりやすく表示し、粒界腐食との関係に検討を加え、粒界面方位の重要性を示した。また、304鋼粗大柱状晶試片の応力腐食割れにおける粒界割れおよび粒内割れの結晶学的方位性を調べ、割れが特定の結晶面で進行することを示した。このようにぜい化に方位性が認められることから、600合金粗大柱状晶試片を用い、結晶面方位による溶解速度を調べ、溶け残り面との関係について若干の検討を加えた。以下に各章ごとの研究内容を要約する。

第1章では、金属多結晶に存在する結晶粒界の性格について述べ、ついでこれと粒界に関する諸現象との関係について、従来なされてきた多結晶や双結晶の研究結果を紹介した。特に粒界拡散、粒界偏析、粒界析出、粒界割れおよび粒界腐食に粒界の方位差依存性があることが指摘されていることを述べた。また現在用いられている粒界の方位差の表示法の例について紹介した。それらの表示法では粒界の方位差を回転角で整理しているが、同じ回転角でも粒界面方位もまた重要であることを述べた。一方、結晶面自体にも異方性があり、面方位により溶解挙動が異なることを紹介し、これが結晶面の溶解速度の違いによって生ずる方位ビットや割れ破面の結晶学的優先面に重要な役割を果たしていることを述べた。さらにこれらの関係を調べるための方位測定法や柱状晶試片の特徴について述べた。

第2章では、以下の章で粒界腐食、粒界割れおよび方位依存性溶解の研究に主に使用するオーステナイ系ステンレス鋼について、 H_2SO_4+NaCl 系溶液中、定電位下でエッチングし、 $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$ 単独facetおよびこれらすべての混合facetからなる方位ピットを見出し、結晶方位の測定に適した方位ピットの作成条件を決定した。ついでゴニオメータ付顕微鏡を用い、大きさ $20\sim 50\mu m$ の方位ピットの構成面の角度を測定しステレオ投影することにより、簡単にかつ精度よく結晶方位が求められることを示した。またこのような方位ピットの生成を各結晶面の溶解速度比から計算し、その生成領域を示した。さらにミクロなぜい性破面方位を測定する方法として、予め破面に方位ピットを作成した試料を走査電顕内で傾斜し、そのときの2点間の位置測定と正確な $\langle 100 \rangle$ 方向から破面方位を決定する「傾斜法」を SUS310S鋼および 600合金のぜい性破面に適用できることを示した。以下、各章で述べる結晶学的因子の決定には、解析の容易なこの方位ピット法を利用した。

第3章では、粒界型応力腐食割れが問題となっている 600合金の粒界析出に注目して、まず多結晶を $350\sim 980^\circ C$ の温度範囲で時効し、そのときの粒界析出物の有無を観察することにより、炭化物の析出の開始線を求めた。その結果、析出開始線は従来の結果より短時間側にあり、 $700^\circ C$ では10min程度の時効で炭化物の析出が起こるのに対し、 $350^\circ C$ では9000hの時効でも析出物は認められない。析出開始線近傍では、析出物が存在する粒界と存在しない粒界がある。このことは析出が粒界の結晶学的特性に依存することを示している。ついで各試料について、 $0.5 kmol \cdot m^{-3} - H_2SO_4$ 溶液中で過不動態域に定電位保持する方法、および沸騰 $10 kmol \cdot m^{-3} - HNO_3$ 溶液中で自然浸漬する方法により粒界腐食試験を行って、時効処理と粒界腐食特性との関係を調べた。粒界腐食速度は、時効および試験条件によって異なり、 $0.5 kmol \cdot m^{-3} - H_2SO_4$ 溶液中の定電位試験では、初期には時効時間とともに減少し、極小値を経て一定値となる。それに対し、沸騰 HNO_3 溶液中の自然浸漬試験では、初期には時効時間とともに増加し、極大値を経て一定値となる。この

ように両者の試験法で全く逆の挙動を示す。またそれらの極値は時効温度が高い程短時間側にある。さらに粗大粒について粒界腐食深さの粒界の方位依存性を回転軸方位および回転角で整理し、対応粒界に注目して検討した。焼入れ、時効試料のいずれの試験法でも、粒界腐食深さは、粒界の結晶学的特性に依存し、[100]、[110]および[111]いずれの回転軸でも、対応粒界および双晶境界で減少がみられる。しかし同じ対応粒界でも深さに差があり、粒界面方位の影響もあることが示唆された。

第4章では、第3章で述べたように、一般の多結晶体で方位依存性を調べる場合、粒界は複雑な形状をしている上に、共通の回転軸を持つ粒界の数はそれ程多くなく、その解析に多くの労力を必要としたことから、このような困難に対する一解決方策として、成長方向が $\langle 100 \rangle$ より成り、しかも直線的な粒界を持つ 304 鋼柱状晶試片を用いた。ぜい化試験として、鋭敏化材について粒界腐食試験および粒界割れ試験を行い、粒界腐食深さ(D_i)および粒界割れ深さ(D_c)と相対傾角(ω)との関係を対応粒界に注目して調べた。その結果、923K-7.2ksの鋭敏化処理を施した試料の Strauss試験および沸騰 $10\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-HNO}_3$ 試験において、 D_i は ω に依存し対応粒界付近および $\omega < 10^\circ$ の粒界で減少した。3.0%予歪み後、823K-7.2ksの鋭敏化処理を施した試料の Strauss試験において、 D_i は対応粒界付近で減少した。 $\omega < 10^\circ$ では D_i の大きい粒界と小さい粒界があり、前者では Schmid因子が大きく、後者では小さい。このことは D_i が単に ω だけでなく粒界近傍の塑性変形の難易にも関係することを示唆している。923K-7.2ksの鋭敏化と、3.0%予歪み後 823K-7.2ksの鋭敏化処理を施した試料の $0.26\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-FeCl}_3$ 溶液中での D_c はいずれも対応粒界付近の粒界で減少した。また後者の試料の $\omega < 10^\circ$ の粒界では D_c が大きい粒界と小さい粒界があり、 D_i と同様、前者では Schmid因子が大きく、後者では小さい。さらに粒界への炭化物析出と方位差との関係についても検討した。粒界への炭化物析出は方位差に依存し、炭化物はランダム粒界で認められるが、対応粒界や $\omega=45^\circ$ の粒界では認められない。また炭化物の認められない粒界と、粒界腐食および粒界割れ感受性の小さい粒界とが良く対応

する。

上述したように、単純傾角粒界を持つ粗大柱状晶試片を用いる方法は粒界構造の影響を能率的に調べる有力な手段の一つであることを示した。

第5章では、 $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ600合金粗大柱状晶の鋭敏化材について水素ぜい化割れ試験を行い、粒界割れ深さ(D)と粒界の方位差との関係を傾角、対応粒界および粒界面方位などに注目して検討した。その結果、Dと相対傾角(ω)との間に明瞭な相関関係は認められなかった。しかし粒界面と $\{100\}$ 面とのなす角(α)を新たに導入すると次のように整理できる。 $\omega=2^\circ\sim 10^\circ$ のとき、 α が小、すなわち粒界面が両成分結晶の $\{100\}$ 面に近いときDは大きく、 $\{110\}$ 面に近い程小さい。 $\omega=40^\circ\sim 45^\circ$ のとき、 α が小、すなわち粒界面が一方の成分結晶の $\{100\}$ 面に近いときDは大きい。対称傾角粒界において $\theta(=\omega/2)$ が小、すなわち粒界面が成分結晶の $\{100\}$ 面に近いときDは大きく、 $\{110\}$ 面に近い程小さい。また、このような整理においてはじめて対応粒界ではDが小さいという特性が見られた。炭化物析出と粒界の方位差の間には、割れ感受性の小さい対称対応粒界および $\alpha \geq 40^\circ$ の粒界で析出物が認められなかった以外には、明瞭な関係は得られなかった。柱状晶および単結晶のいずれの試片においても、深さ20 μm 程度の $\{100\}$ 面に沿った浅い粒内割れが常に認められた。本実験条件で、粒界面が少なくとも一方の成分結晶の $\{100\}$ 面に近いとき高い割れ感受性を有する。このことは、粒内割れ感受性が $\{100\}$ 面で高いという事実と密接な関係がある。

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

第6章では、690合金粗大柱状晶を用い、溶体化材について、 Cr^{6+} を含む沸騰硝酸溶液中で粒界腐食試験を行い、腐食深さと粒界の方位差依存性について相対傾角、粒界面方位および対応粒界などに注目して検討した。その結果、一方向凝固材の粗大柱状晶の成長方向は $\langle 100 \rangle$ から 10° 以内にあり、粒界は $\langle 100 \rangle$ 回転軸

をもつ単純傾角粒界として取扱える。粒界腐食深さ (h) は相対傾角 (ω) の増加とともに大きくなり、 ω が 45° 付近で最大となる傾向がある。 h に粒界面と $\{110\}$ 面とのなす角 (α) を導入すると次のように整理できる。対称傾角粒界では、対応粒界に相当する ω で h の減少が認められる。粒界面の一方を $\{100\}$ 面または $\{110\}$ 面としてもう一方の結晶の粒界面の α が変化するとき、 h は両側の結晶の粒界面が $\{100\}$ 面と $\{110\}$ 面のとき大きく、共に $\{100\}$ 面あるいは $\{110\}$ 面のとき小さくなる。 $\omega \leq 10^\circ$ の低角度粒界では、すべての粒界で h は小さく粒界面方位の影響は認められない。 h は粒界腐食溝の角度の増加とともに減少し、また表面での粒界の腐食幅にはそれ程差がない。

このように、本章では、前章の粒界特性の表示法をわかりやすく改良し、粒界面方位との関係を一望できるようにした。

第7章では、これまで述べてきたように、粒界面をよく定義でき、かつ、結晶学的因子を系統的に変え得る直線的な粒界から成る $\langle 100 \rangle$ 成長方向をもつ粗大柱状晶を用いて、304鋼の H_2SO_4 -NaCl 溶液中での応力腐食割れにおける割れの経路、粒界割れ破面および粒内割れの結晶学的方位性を引張軸と粒界とのなす角 (θ) を変えて調べた。強度 (1%耐力) は θ によって異なり、 $\theta = 45^\circ$ 付近で最大値を示した。この変化は Schmid 因子にほぼ対応する。割れはいずれの θ でも粒界、粒内ともに認められるが、破断は $\theta = 60^\circ, 90^\circ$ では粒界、 0° では粒内、 $30^\circ, 45^\circ$ では混合であった。粒界割れ感受性は少なくとも粒界面の一方が $\{100\}$ や $\{110\}$ に近いときに大きい。粒内割れは θ に無関係に $\{100\}$ および $\{110\}$ に沿っていた。粒内割れの深さ (D) は θ によって異なり、引張軸が $\langle 100 \rangle$ のときは $\{100\}$ の、引張軸が $\langle 110 \rangle$ のときは $\{110\}$ の D が大きい。このことはこれらの面に作用する応力が重要であることを示している。このように粒界割れ感受性と粒内割れの結晶学的方位性との間に密接な関係があった。実用多結晶合金の応力腐食割れでは、粒界、粒内、場合によっては両者の混合割れが観察されるが、それらを支配する結晶学的因子は必ずしも明瞭ではなかった。本章では粒界破壊における粒界面方位および粒内割れの方位の重要性、さらには両者の結晶学的相関性が明らかになった。

第8章では、粒界割れの優先面や粒界腐食に結晶面の方位依存性溶解が重要な役割を果たしていることから、 $\langle 100 \rangle$ 成長方向を持つ600合金粗大柱状晶試片を用い、試料長手方向が粒界に対して直角になるように切り出すことにより $\{100\}$ 面から $\{110\}$ 面を、 45° に切り出すことにより $\{110\}$ 面から $\{111\}$ 面付近の表面を得、それらの面について、応力腐食割れ試験で用いられている $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+2.5\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NH}_4\text{SCN}$ 溶液 (A溶液) および $2.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-H}_2\text{SO}_4+0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{-NaCl}$ 溶液 (B溶液) 中、活性態域の電位でエッチング試験を行い、面方位による溶解深さを調べた。定電位エッチング後の表面は、結晶粒界面部で段差を生じ、その段差がほぼ平らであり、面内の溶解は均一である。溶解深さはエッチング時間と共に直線的に増加し、溶解速度はほぼ一定であり、面方位による溶解速度が求められる。表面の溶解速度 ($V_{\langle hkl \rangle}$) は、面方位により異なり、また溶液および電位により変化する。A溶液中 -0.1V (vs.SCE)では $V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle} \cong V_{\langle 111 \rangle}$ 、 $+0.1\text{V}$ では $V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 111 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle}$ および B溶液中 0V では $V_{\langle 111 \rangle} \cong V_{\langle 100 \rangle} < V_{\langle 110 \rangle}$ の順となる。溶解速度比から求められる溶け残り面は、A溶液中 -0.1V では $\{100\}$ 面、A溶液中 $+0.1\text{V}$ およびB溶液中 0V では $\{100\}+\{111\}$ 面となる。一方、ステンレス鋼単結晶の応力腐食割れの結晶学的優先面がこのような溶け残り面に一致するという結果が得られており、方位依存性溶解が割れのぜい化機構を知る手掛かりとなることを示している。

以上、本論文ではニッケル基合金およびオーステナイト系ステンレス鋼の環境ぜい化の結晶学的関係を明らかにするため、まず600合金多結晶を用い、粒界腐食の方位依存性について相対傾角で整理した。ここで得られた焼入れ材および時効材の粒界腐食深さが対応粒界で減少することは一般の析出型合金の特徴であろう。このことは時効したAl合金や鋭敏化した304鋼などの割れの優先的経路を説明するのにある程度の根拠を持つものと考えられる(第3章)。ついで304鋼粗大柱状晶試片を用いて、 $\langle 100 \rangle$ 回転軸を持つ傾角粒界について粒界腐食および粒界割れの方位依存性について検討し、対応粒界でそれらの感受性が小さいこと

を示した。また単に方位差のみならず、塑性変形を生じる場合には Schmid 因子の影響もあることを、さらに粒界析出もまた方位差に依存することを示した。柱状晶の粒界は単純傾角粒界とみなせるために、ステレオ投影を経ずに多数の粒界傾角を測定しうることは本試片の最大の利点である（第4章）。また、600合金粗大柱状晶試片を用いた水素ぜい化割れにおいて、新たに粒界の方位差に、両側の結晶の傾角を導入し、粒界特性の表示法を示し、これまであまり注目されていなかった粒界面方位、さらに粒内割れの結晶学的方位と粒界割れの粒界面方位の間にも密接な関係があることを明らかにした（第5章）。さらに 690合金粗大柱状晶試片を用い、 $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界の粒界面方位をわかりやすく一望できるように表示し、粒界腐食との関係に検討を加え、粒界面方位の重要性を示した（第6章）。304鋼粗大柱状晶試片の応力腐食割れにおける粒界割れおよび粒内割れの結晶学的方位性を調べ、割れが特定の結晶面で進行することを示し、粒界破壊における粒界面方位および粒内割れの方位の重要性、さらには両者の結晶学的相関性を明らかにした（第7章）。このようにぜい化に方位性が認められることから、600合金粗大柱状晶試片を用い、結晶面方位による溶解速度を調べ、溶解速度比から溶け残り面との関係について若干の検討を加え、このような溶解が応力腐食割れ破面の結晶学的優先面や粒界腐食に重要な役割を果たしていることを示唆した（第8章）。

これまでオーステナイト系ステンレス鋼およびニッケル基合金の環境ぜい化における粒界腐食や粒界割れを粒界特性と関連づけて説明してきた。それらの粒界の方位差依存性の調査では対応粒界に注目した。しかし、対応粒界であっても粒界がどのような角度で入っているかによって、粒界面の原子配列が著しく異なることが観察されていることから、粒界面方位の影響についても検討した。ここで本研究で用いた粗大柱状晶試片は成長方向が特定の結晶学的方位をもつので、ねじれ角成分を無視できる。粒界が直線的であるので傾角および粒界面をよく定義しうる。さらにこのような粒界を1試片中に多数含む粗大柱状晶試片は、粒界特性における個々の因子を変数とした調査—スペクトル分布の調査—を行う上で、従来の双結晶試片を圧倒する高い効率を持つことを示した。その結果、対称対応

傾角粒界および低角度粒界で粒界腐食や粒界割れが起こりにくいことを示した。さらに粒界面方位との関係を明らかにし、粒界割れと粒内割れの結晶学的方位性との間に密接な関係があることを指摘した。また、柱状晶試片を用いると、 $\{100\}$ ～ $\{110\}$ 面および $\{110\}$ ～ $\{111\}$ 面付近の表面の方位が連続的に得られ、表面方位の溶解速度が条件により変化することを示した。このことがぜい化現象に関与していることを示唆した。今後、粒界のみならず、粒内での割れや腐食を起こす多くの合金について、食孔やき裂と方位依存性溶解の関係を明らかにすることがぜい化機構を解明するうえで重要である。

謝 辞

筆者は、1974年4月に一関工業高等専門学校に赴任して以来、常に金属の腐食に関する研究に携わってきた。特に結晶解析に関する勉強を続けるうちに、これを金属のぜい性破壊の研究に応用できないかと考え、本研究に着手した。

本研究の主要部分は、1978年から1994年にわたり実施した研究に基づくものである。

静岡理工科大学学長 久松敬弘先生には、東京大学工学部在任中から、終始変わらぬ温かいご指導とご教示を賜りました。ここに深く感謝致します。

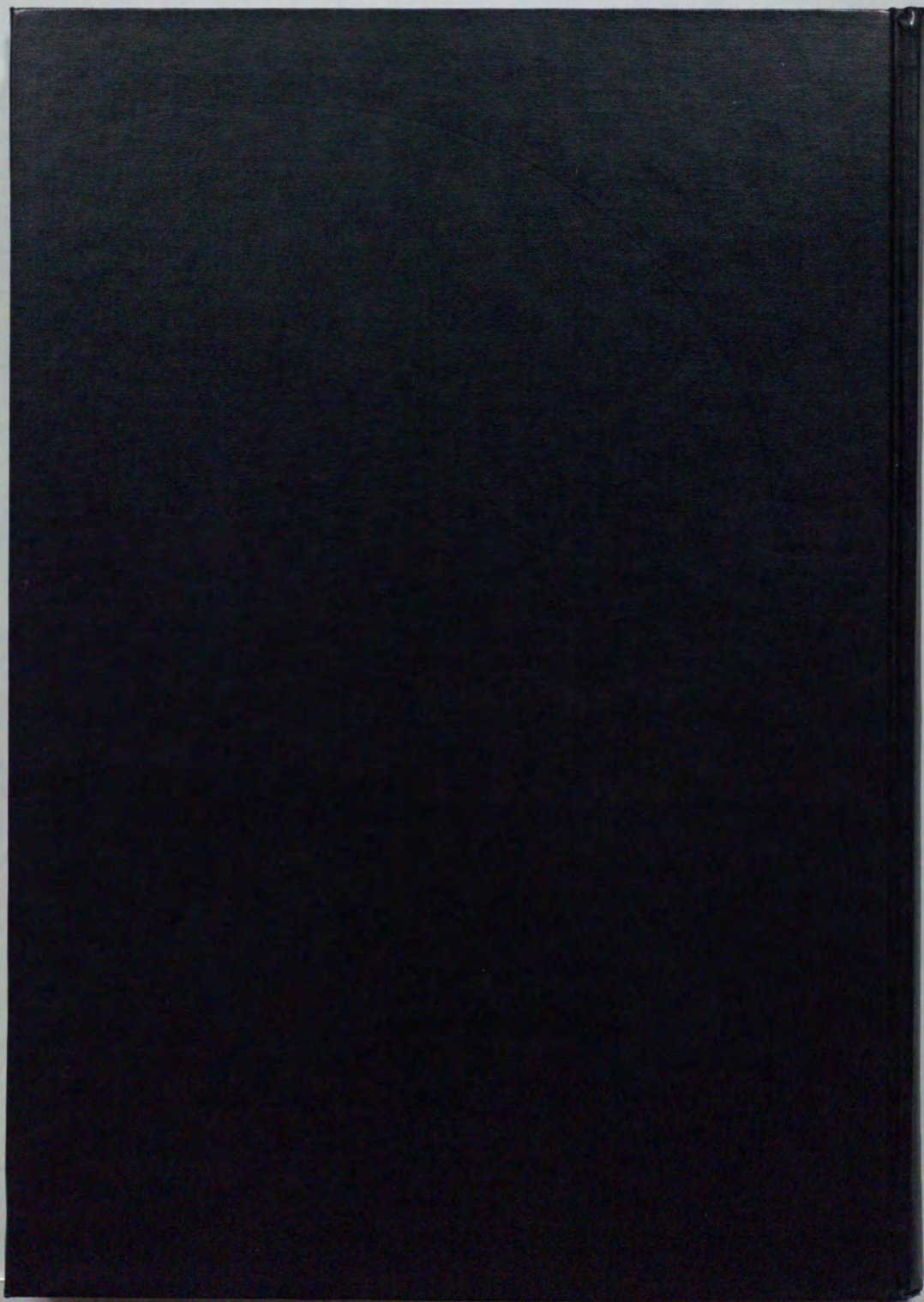
東京大学工学部 辻川茂男教授には、環境ぜい化における方位依存性溶解の重要性について、常に適切な指導と助言を頂いたことに深く感謝致します。

本校 昆 謙造教授には応力腐食割れや方位ビット作成に関する指導を受けた。特に氏の研究に対するきびしい姿勢がこの研究を進める上で励みになったことを付記し、深く感謝します。

本研究で用いた粗大柱状晶試料は、住友金属工業(株)鉄鋼研究所 市橋弘行博士の提供によるものであり、ここに深く感謝致します。

また、本論文を作成するにあたり、本校 堀 清校長の激励とご協力を賜りました。心から感謝申し上げます。

最後に、研究の心を教えて戴いた、故三神梯次岩手大学教授に本論文を捧げます。さらに、筆者を金属工学の道へと導いて下さった、秋田県立大館鳳鳴高等学校教諭野村正幸氏にあらためて感謝致します。





Kodak Color Control Patches

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



© Kodak, 2007 TM Kodak