

修士論文

三次元結晶方位解析と元素分析による  
クリープボイド成長過程の解明

平成 23 年 2 月 10 日提出

指導教員 泉 聡志 准教授

機械工学専攻 96238 平松 嵩大

# 目次

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 第1章 序論 .....                            | 7  |
| 1.1 研究の背景 .....                         | 7  |
| 1.2 研究の目的 .....                         | 9  |
| 1.3 本論文の構成 .....                        | 10 |
| 第2章 クリープボイドおよび結晶粒界の三次元観察手法 .....        | 12 |
| 2.1 シリアルセクションング法 .....                  | 12 |
| 2.2 EBSD 法 .....                        | 12 |
| 2.3 3D-EBSD 法 .....                     | 14 |
| 2.4 先行研究 .....                          | 16 |
| 2.4.1 供試材およびクリープ試験条件 .....              | 16 |
| 2.4.2 観察用試験片 .....                      | 20 |
| 2.4.3 3D-EBSD 観察条件 .....                | 21 |
| 2.4.4 三次元再構築条件 .....                    | 23 |
| 2.4.5 クリープボイド三次元形状およびクリープボイド発生サイト ..... | 24 |
| 第3章 1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼の二次元微視組織観察 .....    | 26 |
| 3.1 レーザ顕微鏡による供試材観察結果 .....              | 27 |
| 3.2 ボイド面積率 .....                        | 31 |
| 第4章 クリープボイド三次元幾何形状の定量評価 .....           | 33 |
| 4.1 定量評価手法 .....                        | 33 |
| 4.1.1 評価手順 .....                        | 34 |
| 4.1.2 主成分分析 .....                       | 35 |
| 4.1.3 三角グラフ .....                       | 37 |
| 4.2 結果と考察 .....                         | 38 |
| 第5章 クリープボイド発生サイトの元素分析 .....             | 40 |
| 5.1 介在物の元素分析 .....                      | 41 |
| 5.2 クリープボイド周辺の元素分析 .....                | 43 |
| 第6章 応力方向および粒界種類とボイド粒界占有率との関係 .....      | 45 |
| 6.1 ベイナイト組織 .....                       | 47 |
| 6.2 粒界面と応力軸とのなす角度分布の算出手法 .....          | 49 |
| 6.2.1 角度分布算出手順 .....                    | 49 |
| 6.2.2 重回帰分析 .....                       | 52 |

|                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| 6.3 結果と考察 .....                     | 54 |
| 6.4 旧オーステナイト粒界における応力軸方向との角度分布 ..... | 56 |
| 6.5 ボイド粒界占有率 .....                  | 59 |
| 第7章 結論 .....                        | 66 |
| 謝辞 .....                            | 68 |
| 参考文献 .....                          | 69 |

# 目次

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1-1 Growth behavior of creep void. ....                                                       | 7  |
| Fig. 1-2 Creep void depth form and actual damage. ....                                             | 8  |
| Fig. 1-3 Flowchart of the thesis. ....                                                             | 11 |
| Fig. 2-1 Kikuchi pattern. ....                                                                     | 13 |
| Fig. 2-2 Schematic drawing of EBSD test. ....                                                      | 13 |
| Fig. 2-3 SEM image and EBSD image. ....                                                            | 14 |
| Fig. 2-4 3D-EBSD method. ....                                                                      | 15 |
| Fig. 2-5 Creep test specimen geometry. ....                                                        | 17 |
| Fig. 2-6 Creep fracture mechanism map of 1Cr-1Mo-0.25V steel. ....                                 | 18 |
| Fig. 2-7 Creep deformation curve ....                                                              | 19 |
| Fig. 2-8 Implantation specimen and stress direction. ....                                          | 20 |
| Fig. 2-9 SEM image of creep voids. ....                                                            | 22 |
| Fig. 2-10 IPF map of crystal grain boundary and creep voids. ....                                  | 22 |
| Fig. 2-11 Relationship between 3-dimensional geometry of creep voids and creep life fraction. .... | 23 |
| Fig. 2-12 Classification of 3-dimensional geometry of creep void. ....                             | 24 |
| Fig. 2-13 Relationship between grain boundaries and creep voids. ....                              | 25 |
| Fig. 3-1 External view of laser microscope. ....                                                   | 26 |
| Fig. 3-2 Microstructure of 25% interrupted damage material. ....                                   | 27 |
| Fig. 3-3 Microstructure of 50% interrupted damage material. ....                                   | 28 |
| Fig. 3-4 Microstructure of 75% interrupted damage material. ....                                   | 29 |
| Fig. 3-5 Microstructure of 100% fractured damage material. ....                                    | 29 |
| Fig. 3-6 Binarized image of creep voids(Observed area: $93\mu\text{m}\times 69\mu\text{m}$ ). .... | 31 |
| Fig. 3-7 Relationship between creep damage and void area fraction rate ....                        | 32 |
| Fig. 4-1 2-dimensional scattering diagram and principal compnent axis. ....                        | 35 |
| Fig. 4-2 Principal component score. ....                                                           | 36 |
| Fig. 4-3 Ternary diagram and plot area. ....                                                       | 37 |
| Fig. 4-4 Result of 3-dimensional creep void shape qantitative analysis. ....                       | 39 |
| Fig. 5-1 External view of energy dispersive X-ray spectrometer. ....                               | 40 |
| Fig. 5-2 Creep voids and inclusion of 25% interrupted damage material. ....                        | 41 |

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 5-3 SEM and EDS mapping image of inclusion. ....                                             | 42 |
| Fig. 5-4 SEM and EDS mapping image of creep voids.....                                            | 43 |
| Fig. 5-5 Precipitation of V and Cr.....                                                           | 44 |
| Fig. 6-1 (a) 2-dimensional observation. (b) 3-dimensional observation. ....                       | 46 |
| Fig. 6-2 (a) Illustration of bainite structure. (b) Result of EBSD observation. ....              | 47 |
| Fig. 6-3 Misorientation distribution of 1Cr-1Mo-0.25V steel. ....                                 | 48 |
| Fig. 6-4 EBSD image of crystal grain boundary. ....                                               | 48 |
| Fig. 6-5 Input data: Boundary images and creep void images. ....                                  | 49 |
| Fig. 6-6 Relations between creep voids and crystal grain boundary.....                            | 50 |
| Fig. 6-7 3-dimensional coordinate of creep voids on crystal grain boundary. ....                  | 50 |
| Fig. 6-8 Calculation method of angle distribution of void boundary.....                           | 51 |
| Fig. 6-9 2-dimensional scattering diagram and regression line.....                                | 52 |
| Fig. 6-10 Angle distribution of 25% interrupted damaged material. ....                            | 56 |
| Fig. 6-11 Relationship between creep voids and color-coded prior austenite grain<br>boundary..... | 57 |
| Fig. 6-12 Angle distribution of Prior austenite grain boundary. ....                              | 58 |
| Fig. 6-13 Void boundary fraction angle distribution of 25% interrupted damaged<br>material.....   | 60 |
| Fig. 6-14 Void boundary fraction angle distribution of 50% interrupted damaged<br>material.....   | 61 |
| Fig. 6-15 Void boundary fraction angle distribution of 75% interrupted damaged<br>material.....   | 62 |
| Fig. 6-16 Void boundary fraction angle distribution of 100% fractured damaged<br>material.....    | 63 |
| Fig. 6-17 Void boundary fraction angle distribution of all damaged material. ....                 | 64 |

# 表 目 次

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Table. 2-1 History of tested material. ....                                      | 16 |
| Table. 2-2 Chemical composition of tested material (mass. %) ....                | 16 |
| Table. 2-3 Creep test condition. ....                                            | 18 |
| Table. 2-4 3-dimensional EBSD observation condition of 1Cr-1Mo-0.25V steel. .... | 21 |

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 研究の背景

我が国では火力発電が重要な電源として位置づけられているが，火力発電プラントの新規建設はほとんど無く，累積運転時間が 20 万時間を超える高経年プラントの割合が年々増加している．そのため既存設備の寿命延伸と検査の合理化による補修コスト低減が求められている<sup>[1,2]</sup>．寿命延伸を図るためには，発電プラントで使用される代表的な機器であるタービンロータやボイラなど高温で使用される機器の損傷メカニズムの把握が不可欠である．高温で使用される発電機器の寿命の大半は，クリープボイドの発生・成長過程で占められている<sup>[3,4]</sup>．クリープボイドとは，空孔の拡散により結晶粒界に発生する孔のことである<sup>[5]</sup>．このクリープボイドが粒界において発生し，それらが合体を伴いながら成長する．成長したクリープボイドはやがて微小き裂，巨視き裂となり，機器を破壊するに至る<sup>[6]</sup> (Fig. 1-1)．したがって火力発電プラントの寿命延伸を図るに当たって，クリープボイドの成長メカニズムを解明することは重要である．

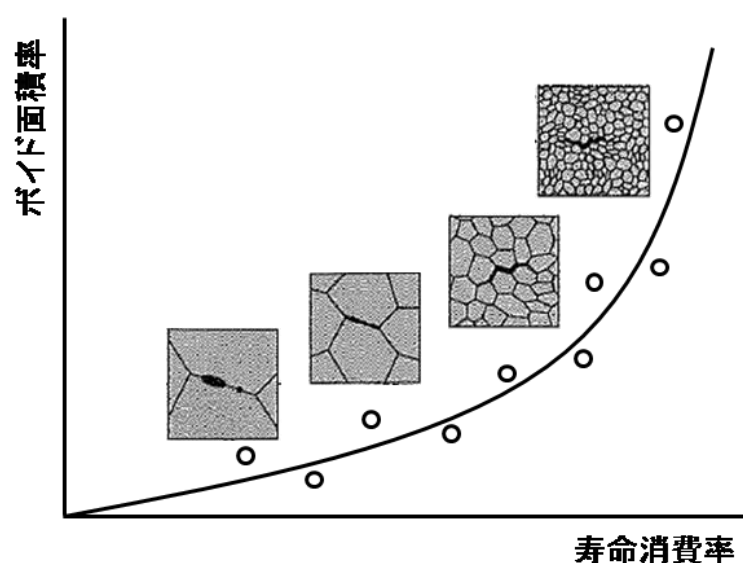


Fig. 1-1 Growth behavior of creep void.

クリープボイドを観察し，クリープ損傷の程度を把握する余寿命評価は以前より行われてきた．代表的な評価法として A パラメータ法<sup>[7]</sup>やボイド面積率法<sup>[8]</sup>などがある．しかし従来の評価法は全て二次元観察に基づくものであり，材料内部の三次元組織は反映されていない．したがってボイド面積率は同じであっても，実際は深さ方向の形状により損傷が大きく異なる(Fig. 1-2)．本来クリープボイドは三次元的な形状をしているため，深さ方向の情報を付加することで三次元幾何形状や体積を評価する必要があると考えられる．つまり今までは観察方法が平面に制限されていたが，本来はクリープボイドの三次元の形状を考えるべきであるということが背景にある．

以上の背景を踏まえ，当研究室の片岡<sup>[10]</sup>により EBSD(Electron Backscatter Diffraction Pattern: 電子線後方散乱回折)法<sup>[11-13]</sup>とシリアルセクションング法<sup>[14]</sup>を組み合わせた 3D-EBSD 法<sup>[15]</sup>を応用した，クリープボイドと結晶粒界の三次元観察手法が確立されている．先行研究では観察手法を確立することに重点が置かれていた．よって本手法を応用し，クリープボイドを三次元的に解析することで，成長メカニズムを明らかにすることが望まれる．

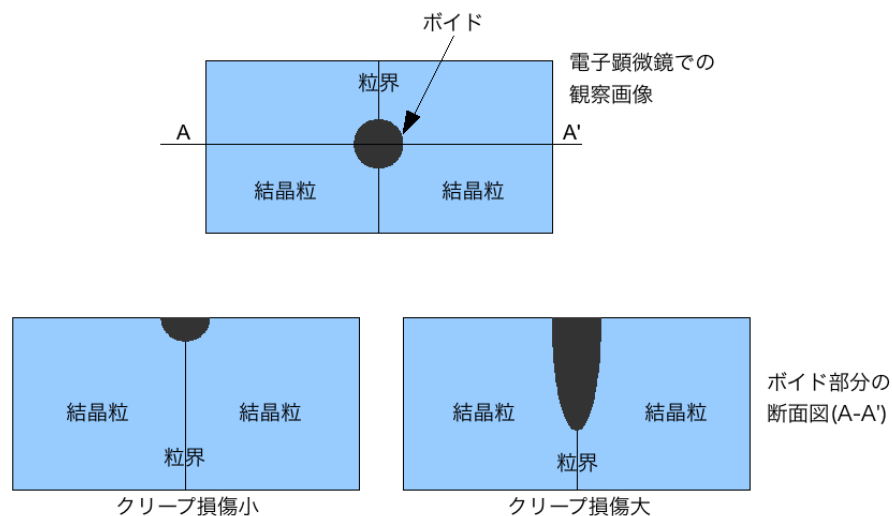


Fig. 1-2 Creep void depth form and actual damage.

## 1.2 研究の目的

本研究では、でクリープボイドと結晶粒界の三次元観察手法を利用し、クリープボイド成長過程のメカニズム解明することを目的とする。解析対象は一般的なタービンロータ材である 1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼とする。本研究ではまずクリープ損傷に伴うクリープボイドの三次元的な形状の変化について評価を行う。またクリープボイドの成長挙動に関しては、元素の偏析状態や、粒界ごとにおける応力状態の違い、および結晶方位差による粒界の違いなどが影響すると考えられる<sup>[16]</sup>。これを踏まえ、クリープボイド発生・成長に寄与する要因を化学的および力学的な観点から解析する。

## 1.3 本論文の構成

### 第1章 序論

本論文の背景および目的について述べた。

### 第2章 クリープボイドおよび結晶粒界の三次元観察手法

本研究で使用した EBSD 法やそれを応用した 3D-EBSD 法について述べる。また先行研究で確立された三次元観察手法とそれによる成果について説明を行う。

### 第3章 1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼の二次元微視組織観察

1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼の微視組織およびクリープボイド発生状況の把握のため、レーザー顕微鏡による観察を行った。クリープボイド発生サイトの特徴やクリープボイド面積と損傷率との関係について述べる。

### 第4章 クリープボイド三次元幾何形状の定量評価

クリープボイド三次元幾何形状の変化を定量的に評価し、新たなクリープ損傷評価法として提案する。クリープボイドが発生から成長に至る過程でどのような形状をとるのかを明らかにする。

### 第5章 クリープボイド発生サイトの元素分析

第3章で得られた観察結果を基にして、元素分析を行うことにより、クリープボイド発生に寄与する化学的要因を明らかにする。

### 第6章 応力方向および粒界種類とボイド粒界占有率との関係

応力軸方向とクリープボイドが発生している粒界面について、応力軸方向と粒界面法線方向とのなす角度分布を算出する。力学的要因からクリープボイドが成長しやすい応力方向があるのかを明らかにする。

### 第7章 結論

本研究を通して得られた結果および知見について総括する。また今後の展望についても述べる。

本論文の構成を Fig.1-3 に示す.

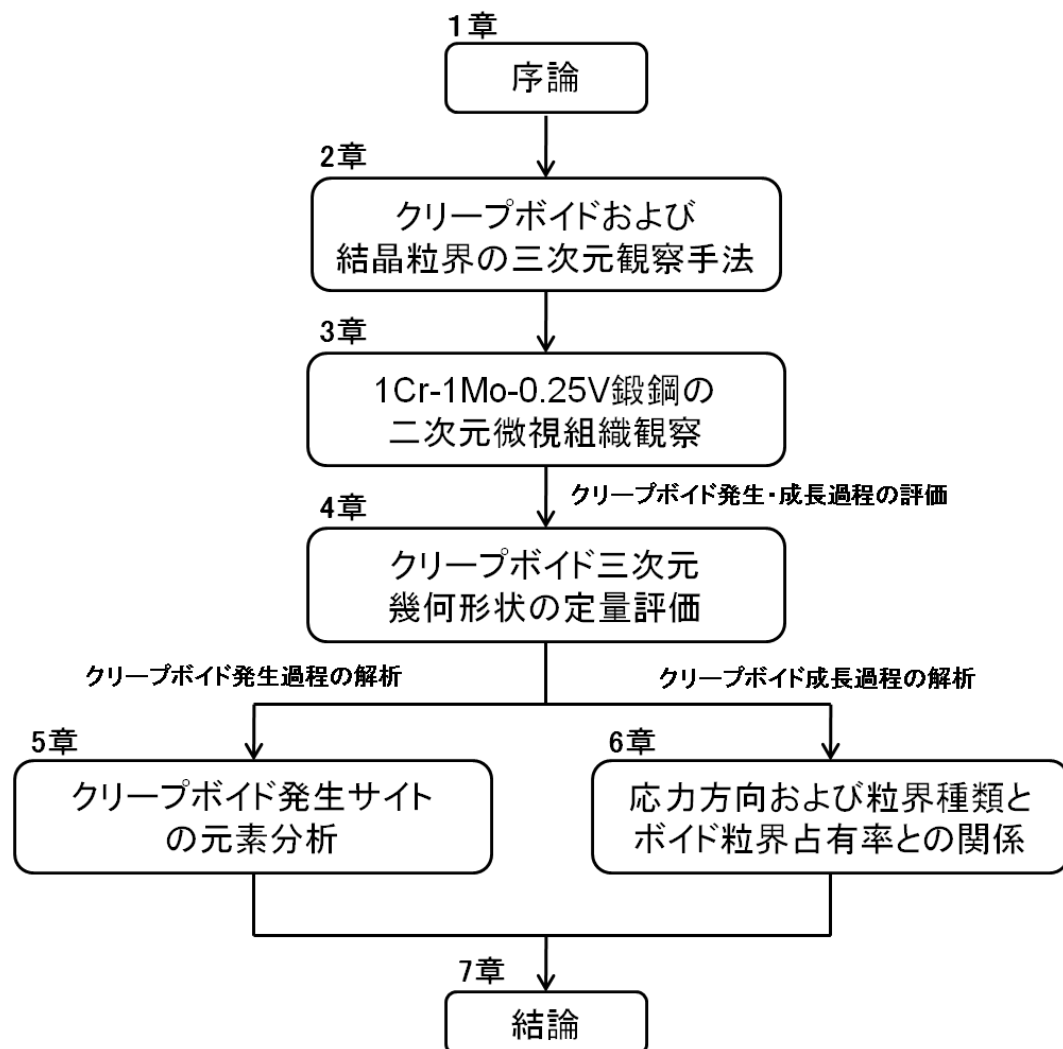


Fig. 1-3 Flowchart of the thesis.

## 第 2 章

# クリープボイドおよび結晶粒界の 三次元観察手法

先行研究および本研究ではシリアルセクショニング法と EBSD 法を組み合わせた 3D-EBSD 法によりクリープボイドおよび結晶粒界の三次元観察を行っている。本章ではこれらの手法について述べる。また先行研究について説明を行う。

## 2.1 シリアルセクショニング法

シリアルセクショニング法とは、表面観察と表面研磨を繰り返して得られた断面画像から三次元像を再構築する方法である<sup>[14]</sup>。試料を鏡面に研磨し顕微鏡によって断面観察を行う。この観察を多断面にわたり実施する。得られた複数の断面画像に対して位置補正を施し、補正後に連続化することによって三次元像が得られる。

セクショニング方法として、FIB 研磨と機械研磨の 2 つがある。FIB 研磨は、機械研磨と比較して高分解能であるが、観察範囲は 50 $\mu\text{m}$  立方が限界である<sup>[16]</sup>。よって比較的広範囲の観察を行う場合には、機械研磨が適している。本研究では研磨法として機械研磨を採用している。

## 2.2 EBSD 法

EBSD(Electron Backscatter Diffraction Pattern: 電子線後方散乱回折)法とは電子線照射点における結晶方位を測定する手法である<sup>[12]</sup>。原子が規則的に配列した物質である金属結晶に対し電子線を照射すると、電子線が試料中で反射、回折され Fig.2-1 のような電子回折パターンを得ることができる。この電子回折パターンを菊池パターンという。

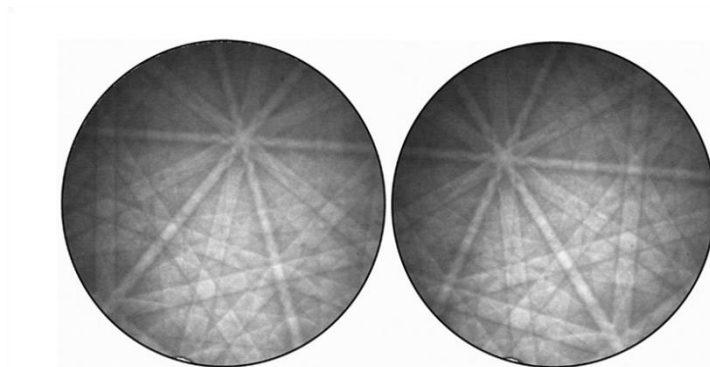


Fig. 2-1 Kikuchi pattern<sup>[17]</sup>.

観察される菊池パターンは結晶構造および結晶方位のずれに依存する．よって菊池パターンを高感度 CCD カメラによって取り込み，画像解析により同定することで結晶構造や結晶方位を得ることができる．図に EBSD 装置の概略を示す．なお菊池パターンの形成に寄与する非弾性散乱電子は進行方向に強度分布を持つため，試料傾斜角が大きいほど菊池パターンの強度が強くなる．ただし傾斜角があまり大きくなると像の観察に支障が生じるため，70 度程度の傾斜角で試料は設置されている<sup>[12]</sup>．

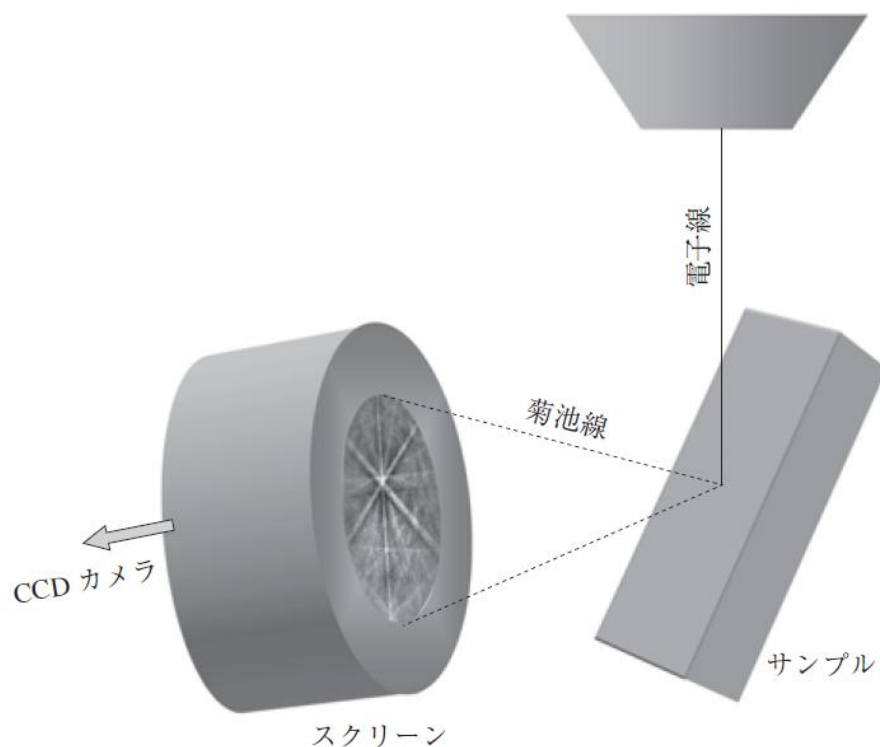


Fig. 2-2 Schematic drawing of EBSD test.<sup>[18]</sup>

EBSD 法を用いるとどのような方位で結晶粒が存在しているのかを計測することが可能となる。ただし EBSD 観察ではクリープボイドを直接観察することができない。これに対し SEM による観察ではクリープボイドを観察することが可能であるが、クリープボイドが結晶粒とどのような関係にあるかは確認することができない(Fig. 2-3)。そのため EBSD と SEM の 2 つを組み合わせることで、クリープボイドが結晶粒とどのような関係にあるのかを解析することが可能となる。

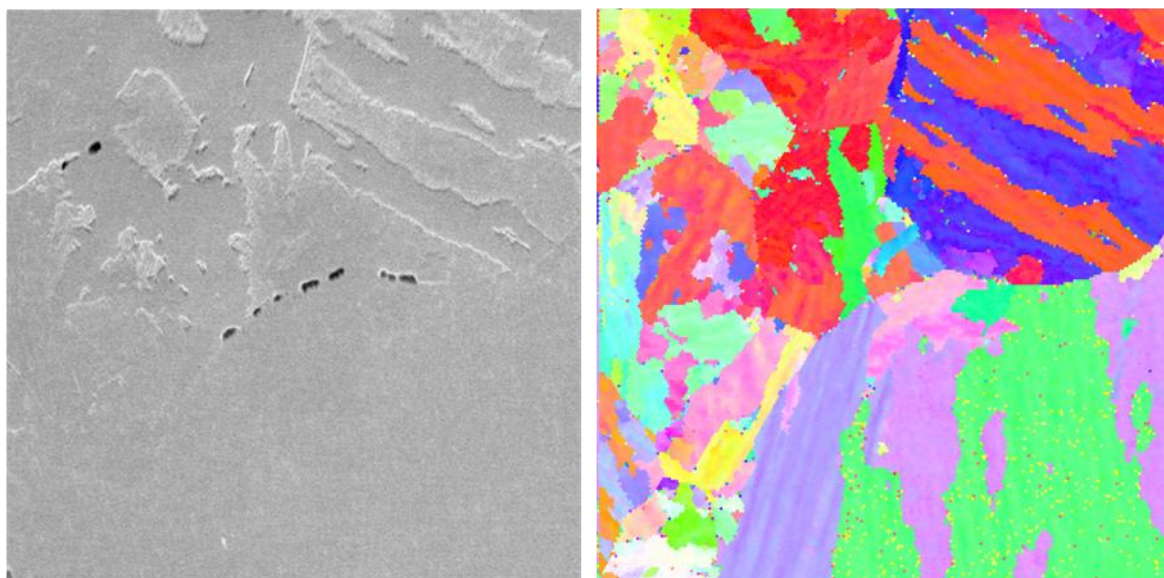


Fig. 2-3 SEM image and EBSD image.

## 2.3 3D-EBSD 法

3D-EBSD 法はシリアルセクションニング法と EBSD 観察を組み合わせた方法である<sup>[19]</sup>。シリアルセクションニング法による断面画像取得の際に、EBSD 観察を行い結晶方位の情報を取得しておく。これにより得られた断面画像から画像処理によって三次元像を再構築することで、結晶粒の三次元構造を観察することができる。

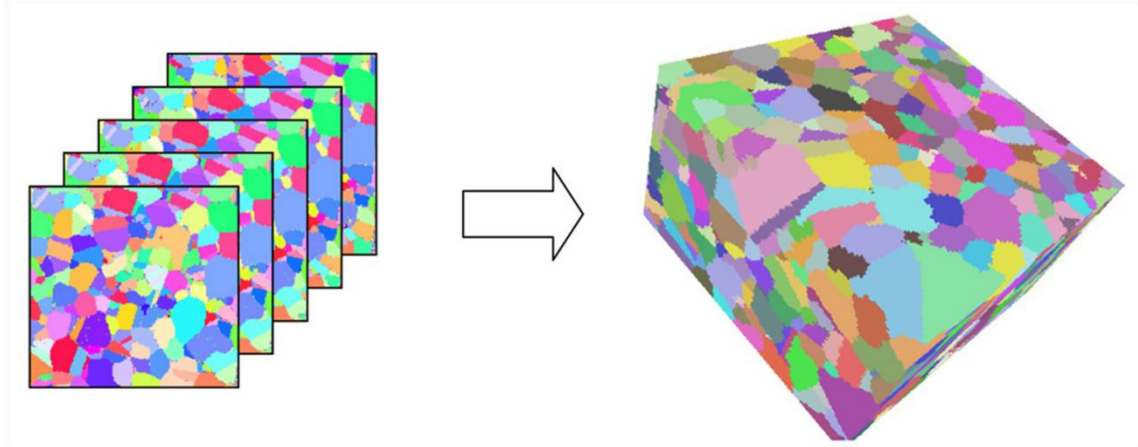


Fig. 2-4 3D-EBSD method<sup>[19]</sup>.

## 2.4 先行研究

解析には片岡<sup>[10]</sup>の研究により得られた三次元計測結果を用いた．計測方法および計測結果について述べる．

### 2.4.1 供試材およびクリープ試験条件

本研究では電力中央研究所より提供された試験片<sup>[1]</sup>を用いた．素材はタービン容量 265MW の火力ユニットにおいて，運転開始以来 141300 時間の累積運転時間を経た高中圧タービンロータから採取したカップリング部である．材質は一般的なタービンロータ材である 1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼となっている．Table. 2-1 に素材の履歴をまとめる．また Table. 2-2 に供試材の化学成分について示す．

Table. 2-1 History of tested material<sup>[1]</sup>.

|             |                            |
|-------------|----------------------------|
| 素材          | タービンロータカップリング部             |
| 運転開始年月      | 昭和 42 年                    |
| 累積運転時間      | 141300 時間                  |
| タービン容量      | 265MW                      |
| 蒸気条件        | 16.57MPa, 566°C/538°C      |
| 起動停止回数      | 86 回                       |
| 材質          | タービンロータ材(1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼) |
| 化学成分(mass%) | Table. 2-2 参照              |

Table. 2-2 Chemical composition of tested material (mass. %)<sup>[1]</sup>.

| C   | Si   | Mn   | P     | S     | Ni   | Cr   | Cu   | Mo   | V    | As    | Sn    | Fe   |
|-----|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| 0.3 | 0.19 | 0.78 | 0.006 | 0.006 | 0.35 | 1.16 | 0.14 | 1.36 | 0.27 | 0.014 | 0.011 | Bal. |

また，図に上記素材から採取した短軸クリープ試験片の形状を示す．中実丸棒試験片であり，標点間距離は 50mm である．

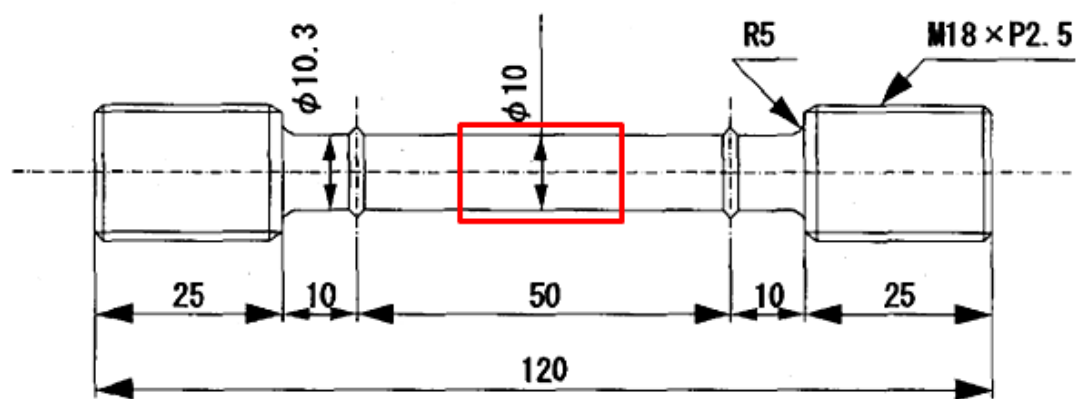


Fig. 2-5 Creep test specimen geometry. <sup>[1]</sup>

電力中央研究所にて行われたクリープ試験条件について述べる。

タービンロータの実際の使用条件は、530℃、100MPa 程度である<sup>[1]</sup>。この使用条件での破壊機構は粒界クリープボイドによる破壊である<sup>[20]</sup>。

クリープ試験では、実際のタービンロータと同様の破壊機構である粒界クリープボイド破壊を再現し、かつ破断時間が短くなる条件が設定されている。試験条件の設定の際には新谷らが報告している 1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼の破壊機構領域図<sup>[20]</sup> (Fig. 2-6)が参照されている。Table. 2-3 にクリープ試験条件を示す。クリープボイドの成長過程を観察するため、クリープボイドの成長過程を観察するため、25%, 50%, 75% 損傷中断材を作成してある。また Fig.2-7 に供試材のクリープ曲線を示す。

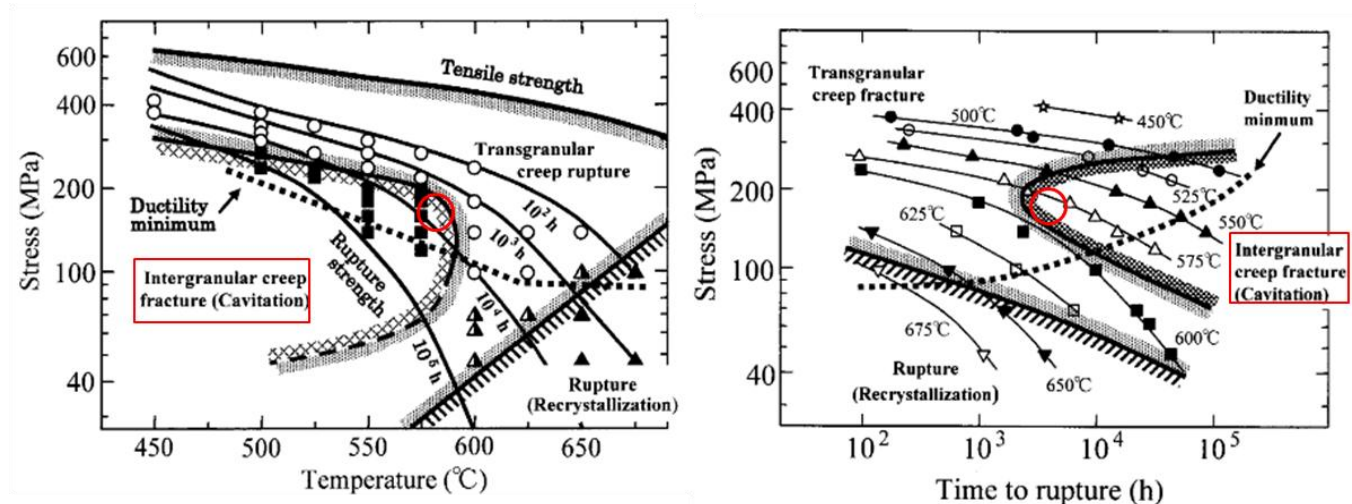


Fig. 2-6 Creep fracture mechanism map of 1Cr-1Mo-0.25V steel<sup>[20]</sup>.

Table. 2-3 Creep test condition.<sup>[1]</sup>

|       |                   |
|-------|-------------------|
| 試験方法  | 単軸クリープ試験          |
| 試験片形状 | 中実丸棒試験片(Fig. 2-5) |
| 温度    | 580℃              |
| 応力    | 180MPa            |
| 損傷中断材 | 25%, 50%, 75%     |
| 破断時間  | 4200hour          |

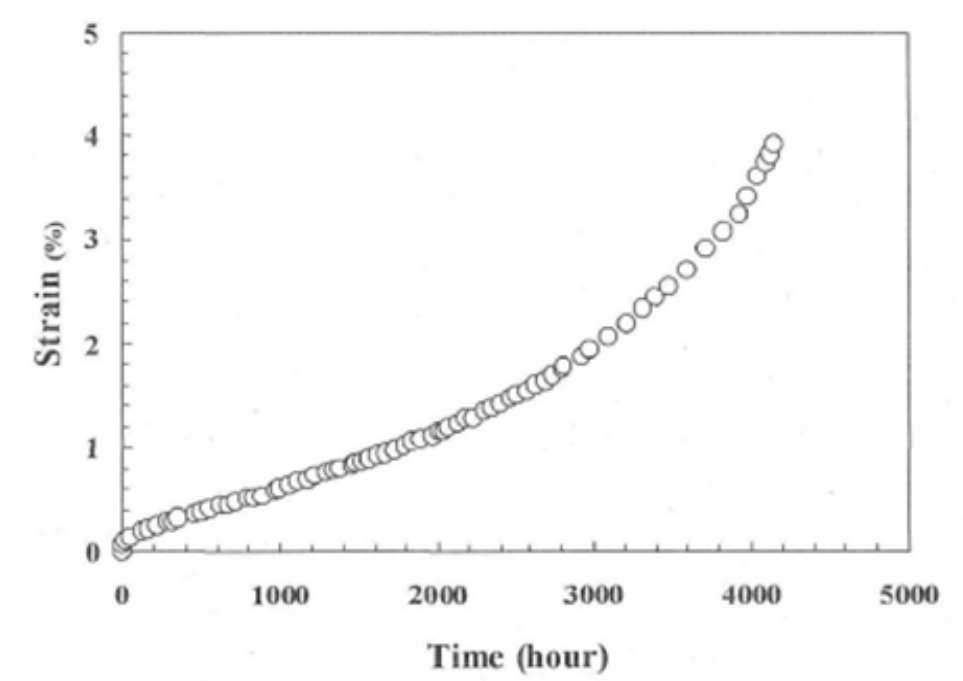


Fig.2-7 Creep deformation curve <sup>[1]</sup>

## 2.4.2 観察用試験片

観察用の試料(Fig. 2-8)について述べる．試料は以下の手順によって作成された<sup>[10]</sup>．

①試験片を平行部のみを残して円柱状に切断する．そして円柱状試験片を更に断面に垂直方向と水平方向に切断する．

②半円柱状試験片を熱間埋込装置 (Struers 製 CitoPress-1)に設置し，熱硬化性樹脂に埋め込む．軸平行断面と軸垂直断面の2つの断面を，応力方向をそろえて埋め込んである．

③埋め込み試料を面出し研磨，精研磨，ダイヤモンド逐磨，酸化物逐磨の順に研磨し，鏡面に仕上げる．

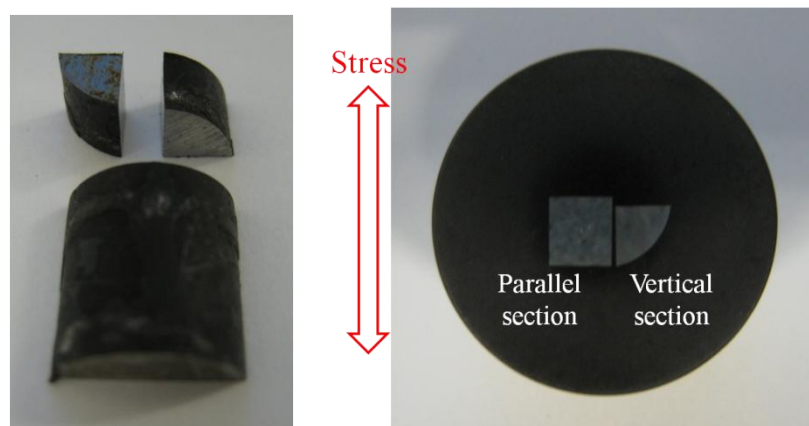


Fig. 2-8 Implantation specimen and stress direction.

軸平行断面と軸垂直断面の観察から，軸平行断面にクリープボイドが多く観察されたことから，軸平行断面が観察対象となっている．

### 2.4.3 3D-EBSD 観察条件

EBS D 観察条件は SEM 倍率 600 倍，観察領域  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ (40section)，分解能  $0.5\mu\text{m}$ ，Phase は Ferrite となっている．Table. 2-4 に観察条件をまとめたものを示す．

また EBS D 観察結果の一例として 50%損傷中断材の SEM 画像と IPF Map をそれぞれ Fig. 2-10 と Fig. 2-11 に示す．ただし IPF Map には，SEM 画像から抽出したクリープボイドを重ねて表示してある．

Table. 2-4 3-dimensional EBS D observation condition of 1Cr-1Mo-0.25V steel<sup>[10]</sup>．

|                    |                                                              |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|
| SEM 倍率             | 600 倍                                                        |
| 加速電圧               | 20kV                                                         |
| WD(EBS D)          | 18～20mm                                                      |
| Camera Binning     | 8×8 (156×117 pixel)                                          |
| Scan Type          | Hexagonal Grid                                               |
| EBS D 観察領域         | $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}\times 40\text{section}$ |
| Scan step          | $0.5\mu\text{m}$                                             |
| Scan Points / Time | 46316points / 22.9min                                        |
| Scan Phase         | Ferrite                                                      |

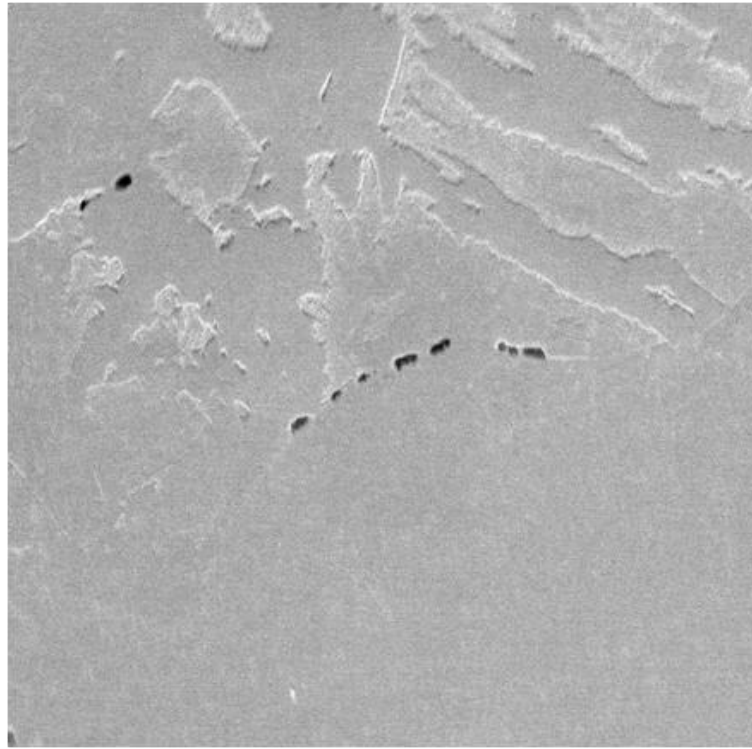


Fig. 2-9 SEM image of creep voids.

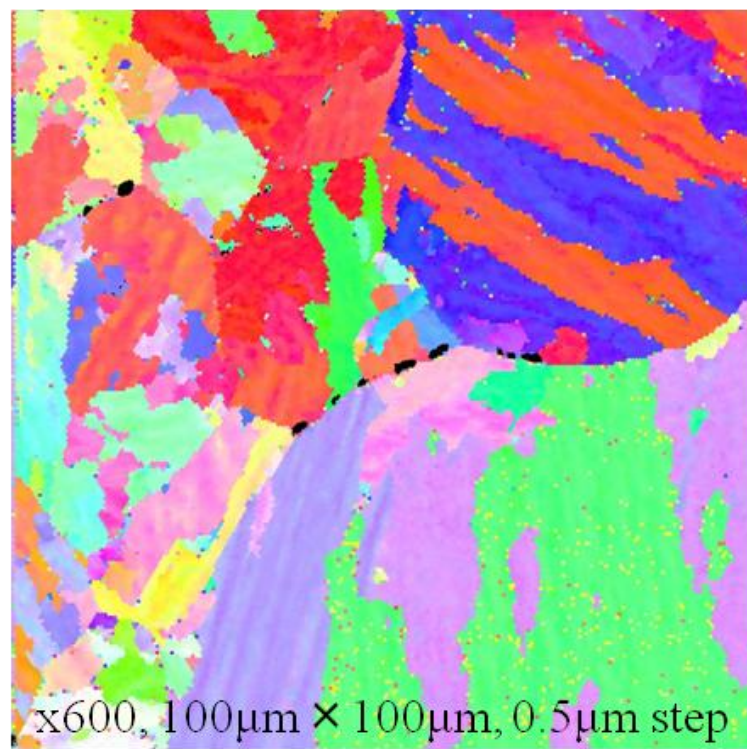


Fig. 2-10 IPF map of crystal grain boundary and creep voids.

## 2.4.4 三次元再構築条件

三次元再構築と表示には三次元モデリングソフトウェアの IMOD(Image processing, Modeling and Display programs)<sup>[21]</sup>を用いている。

表に示した通り，SEM の分解能が  $0.5\mu\text{m}$  であることから，観察できるクリープボイドの最小サイズはクリープボイド径  $\phi 0.5$  以上である．よって径  $\phi 0.5$  以下のクリープボイドは計測対象から除外している．断面画像の間隔は一樣とし，値は間隔の平均値である  $0.5\mu\text{m}$  を用いている．また，各断面は水平に研磨されていると仮定して解析を行っている．なお，計測領域にはクリープボイドが観察される典型的な個所が選択されている．

Fig. 2-11 に各損傷材の三次元再構築結果を示す．直方体は計測領域の境界である．クリープボイドはただの空洞であるが，ここでは欠陥のない金属組織は透明とし，クリープボイドを橙色で表示してある．灰色で表示されている部分は旧オーステナイトを表す．また矢印で示された部分は旧オーステナイト粒界の三重点である．応力はすべて  $y$  方向としてある．

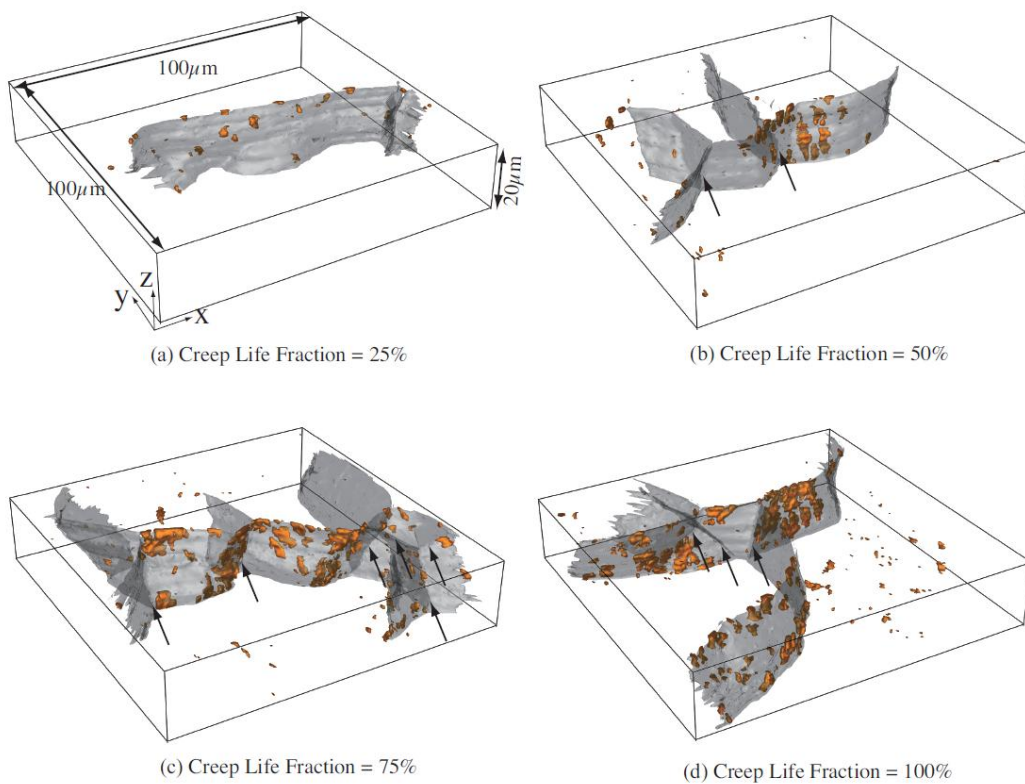


Fig. 2-11 Relationship between 3-dimensional geometry of creep voids and creep life fraction<sup>[22]</sup>.

## 2.4.5 クリープボイド三次元形状およびクリープボイド発生サイト

3D-EBSD 観察から、クリープボイドの三次元形状は(a) 球, (b) 長球(楕円の長軸を回転軸に回転した形状), (c) 扁球(楕円の短軸を回転軸に回転した形状)の3タイプに分類されている。Fig. 2-12 に分類結果を示す。

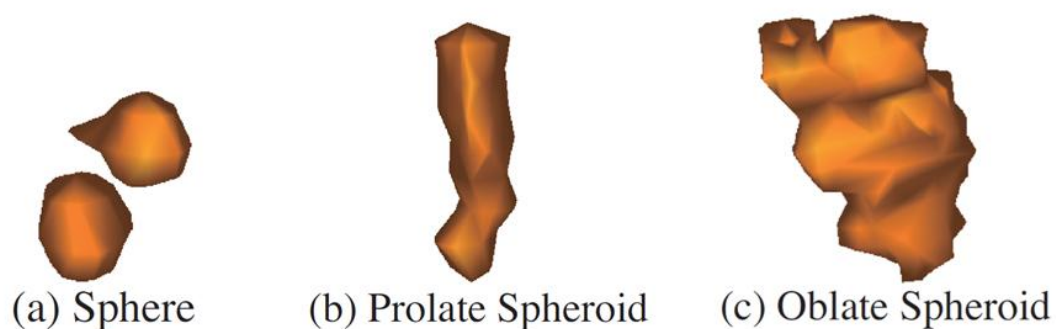


Fig. 2-12 Classification of 3-dimensional geometry of creep void<sup>[22]</sup>.

クリープボイド発生サイトの特徴として、いずれの損傷率においても、応力軸方向(y 方向)に比較的垂直に近い粒界面にクリープボイドの集中が見られる。

Fig. 2-13 に 100%破断材を例として示す。図は z 方向から 100%破断材を観察した状態である。Fig. 2-13 で A に示す応力軸方向に対して垂直に近い粒界面ではクリープボイドが多く存在しているのに対し、B に示す応力軸方向に対して平行に近い粒界面ではクリープボイドが相対的に少ない。

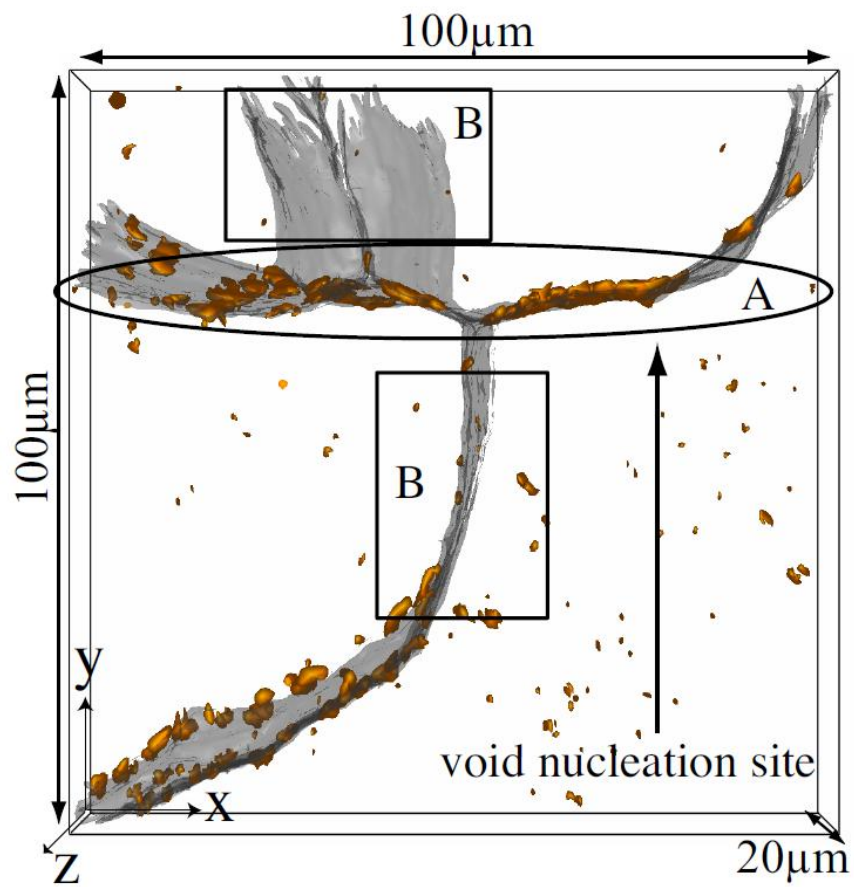


Fig. 2-13 Relationship between grain boundaries and creep voids<sup>[22]</sup>.

## 第 3 章

# 1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼の二次元微視組織観察

損傷中断材 3 種類に破断材を加えた計 5 種類について、微視組織の観察を行い、各損傷状態でのクリープボイドの発生状況を調べた。

腐食液としてナイトルを使用した。また、観察にはキーエンス製のレーザー顕微鏡 (VK-9500)(Fig.3-1)を用いた。

観察は  $1\text{mm}^2$  の領域について行った。ただしクリープボイドサイズは数  $\mu\text{m}$  程度と観察領域に対して極めて小さい。よって一度に観察する領域は  $93\mu\text{m} \times 69\mu\text{m}$  とした。複数枚の画像データを取得し、画像連結を行うことで  $1\text{mm}^2$  の 1 枚の画像データとした。これにより高解像度を保ったまま広範囲計測を行った。



Fig.3-1 External view of laser microscope.

### 3.1 レーザ顕微鏡による供試材観察結果

供試材の微視組織を観察した結果を Fig. 3-2~Fig. 3-5 に示す. クリープボイド発生個所を矢印で示してある.

25%, 50%, 75%損傷中断材の観察結果は検出された反射光量をもとにした画像である(Fig. 3-2~Fig. 3-4). 100%破断材については, 腐食度合いの違いから, 反射光量画像よりもカラーCCD 画像の色情報をもとにしたカラー画像で, よりクリープボイドを観察しやすかった. よって 100%破断材についてはカラー画像を示す(Fig. 3-5).

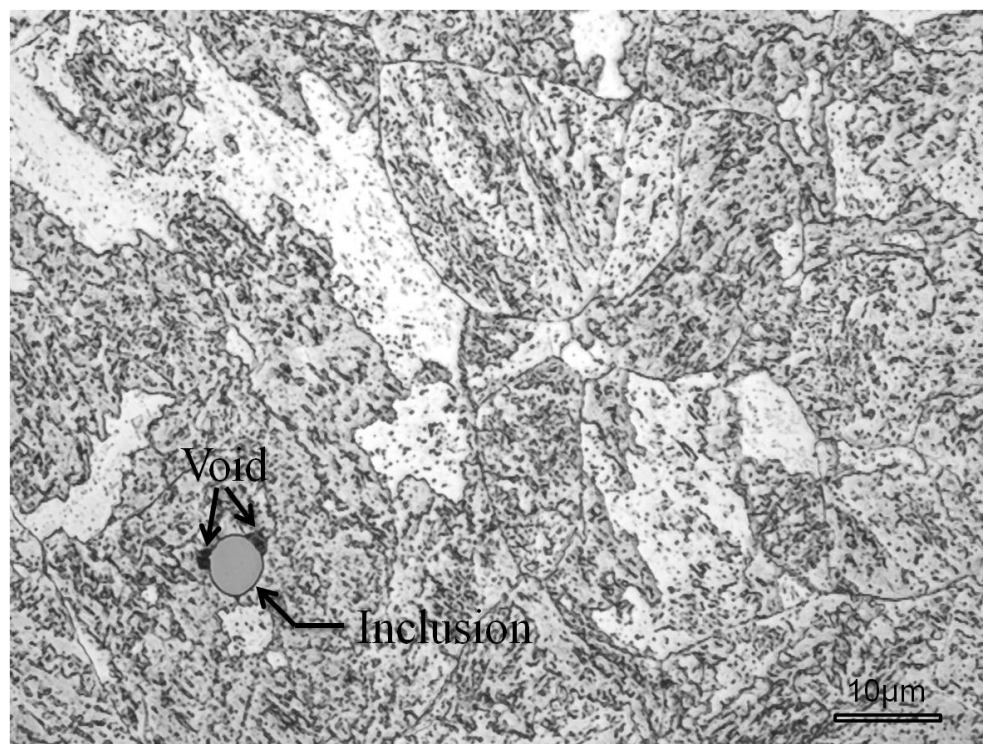


Fig. 3-2 Microstructure of 25% interrupted damage material.

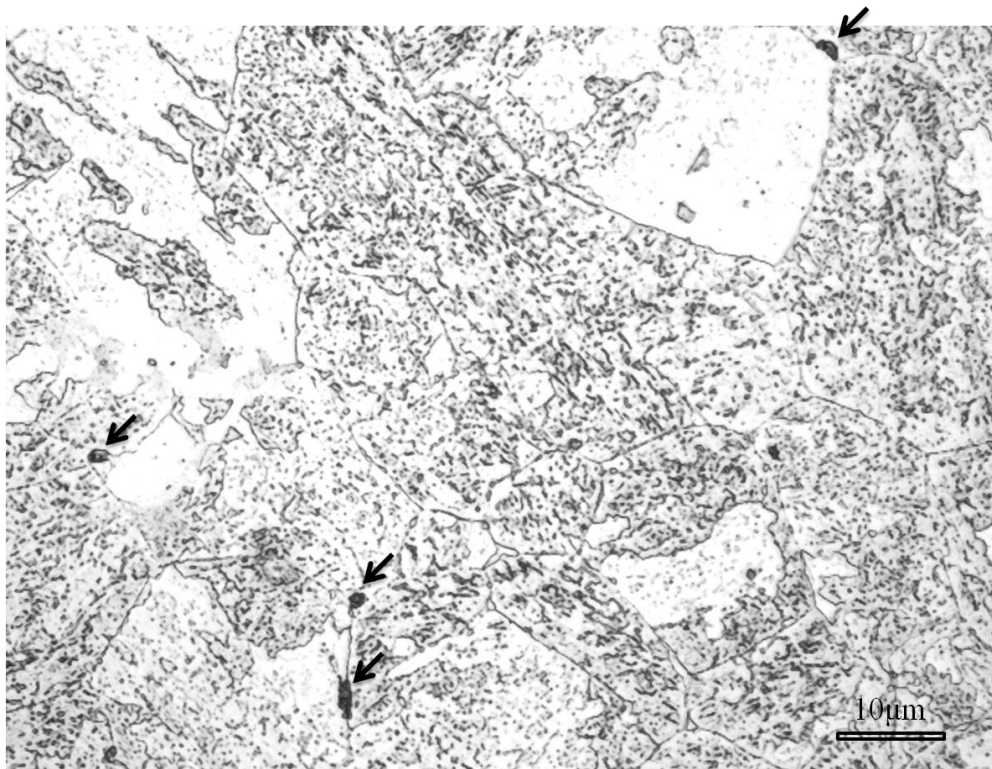


Fig. 3-3 Microstructure of 50% interrupted damage material.

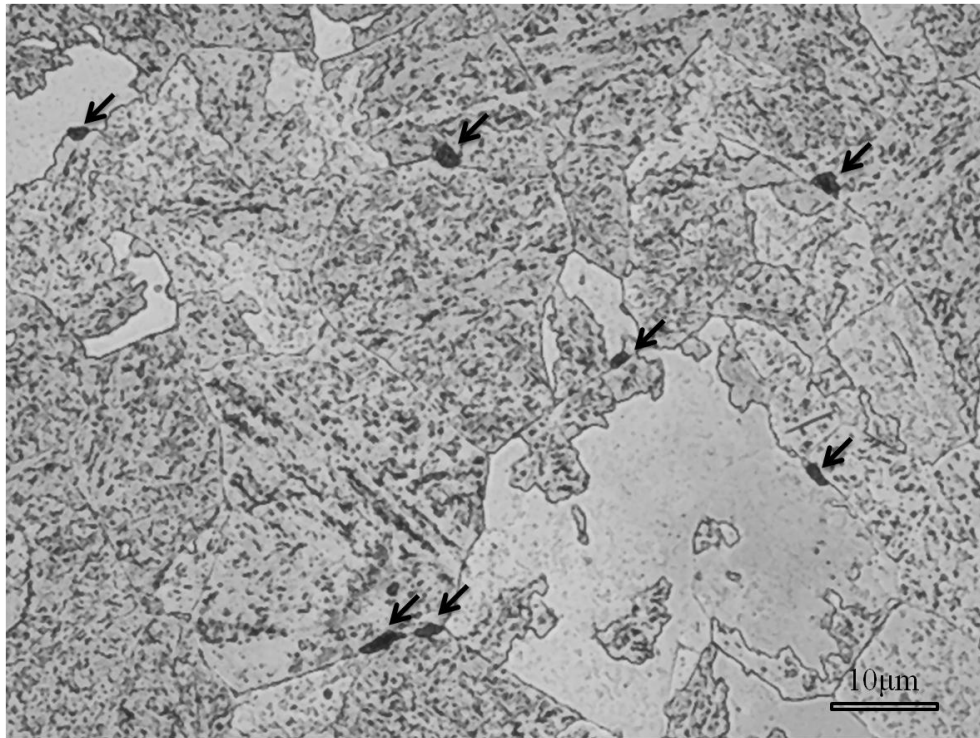


Fig. 3-4 Microstructure of 75% interrupted damage material.

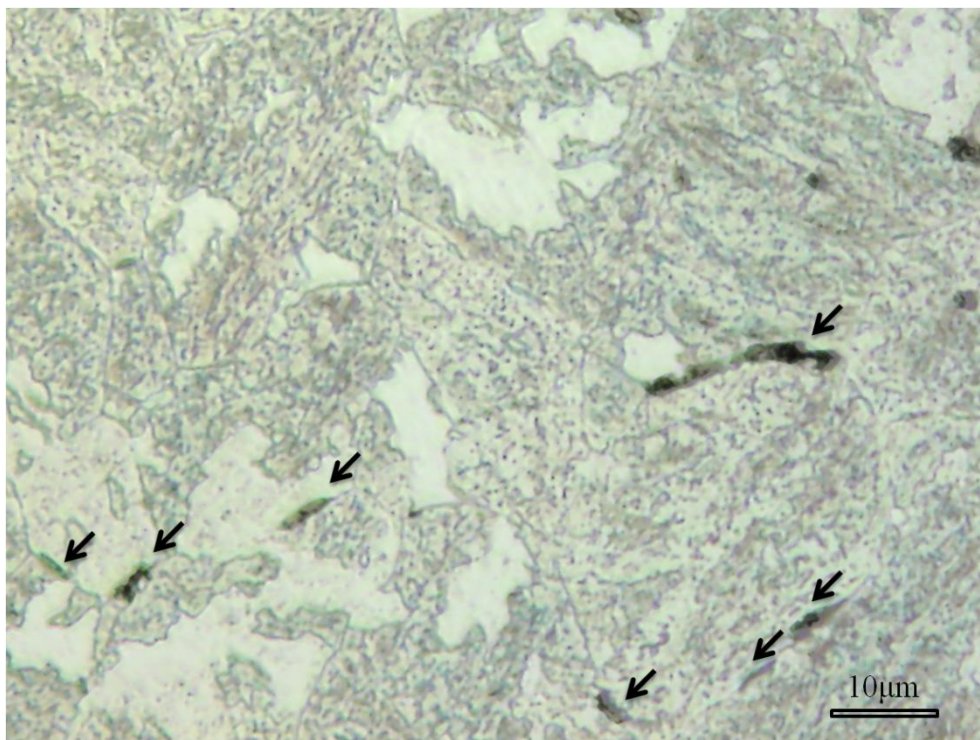


Fig. 3-5 Microstructure of 100% fractured damage material.

1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼は、組織としては微細なフェライト相からなるベイナイトであり、粒径は約 50 $\mu\text{m}$  である。

25%損傷中断材では、クリープボイドを確認することができるが、他の損傷材と比較してクリープボイド数は少ない。一般的にクリープボイドは結晶粒界上に発生するといわれている。しかし損傷レベルが破断時間の 25%の段階では結晶粒界上のクリープボイド数が相対的に少ないため、介在物周辺での発生割合が高い。

介在物は他の損傷材においても確認された。この介在物については第 5 章でくわしく述べる。

50%損傷中断材では 25%損傷中断材に比べクリープボイド数の増加が確認された。またクリープボイド発生サイトは主に結晶粒界上であった。

75%損傷中断材では、クリープボイド数、さらにクリープボイドサイズも増大していた。またクリープボイド同士が連結した例も多くみられた。

100%破断材では多くのクリープボイドが連結し、クリープボイドの総面積も大きく上昇していた。また、主に応力軸に垂直な結晶粒界上に比較的クリープボイドが集中していた。

## 3.2 ボイド面積率

測定した  $1\text{mm}^2$  の領域において、各損傷材のボイド面積率を算出した。ボイド面積率とは、観察領域中に占めるボイド総面積の割合である。

ボイド面積率算出は以下の手順により行った。

- ①レーザー顕微鏡により微視組織を観察する
- ②観察画像を印刷する
- ③印刷した画像にトレーシングペーパーを載せてクリープボイドを写す
- ④トレーシングペーパーをPDF化することにより白黒2値画像を得る(Fig. 3-6)
- ⑤画像の黒色のピクセルの割合を算出する



Fig. 3-6 Binarized image of creep voids(Observed area:  $93\mu\text{m} \times 69\mu\text{m}$ ).

Fig. 3-7 にクリープ寿命消費率とボイド面積率との関係を示す。

寿命消費率とボイド面積率には相関がみられ、寿命消費率の増大と共にボイド面積率は単調に増加する。ただし両者の関係は非線形であり、破断直前でボイド面積率が急激に増加している。

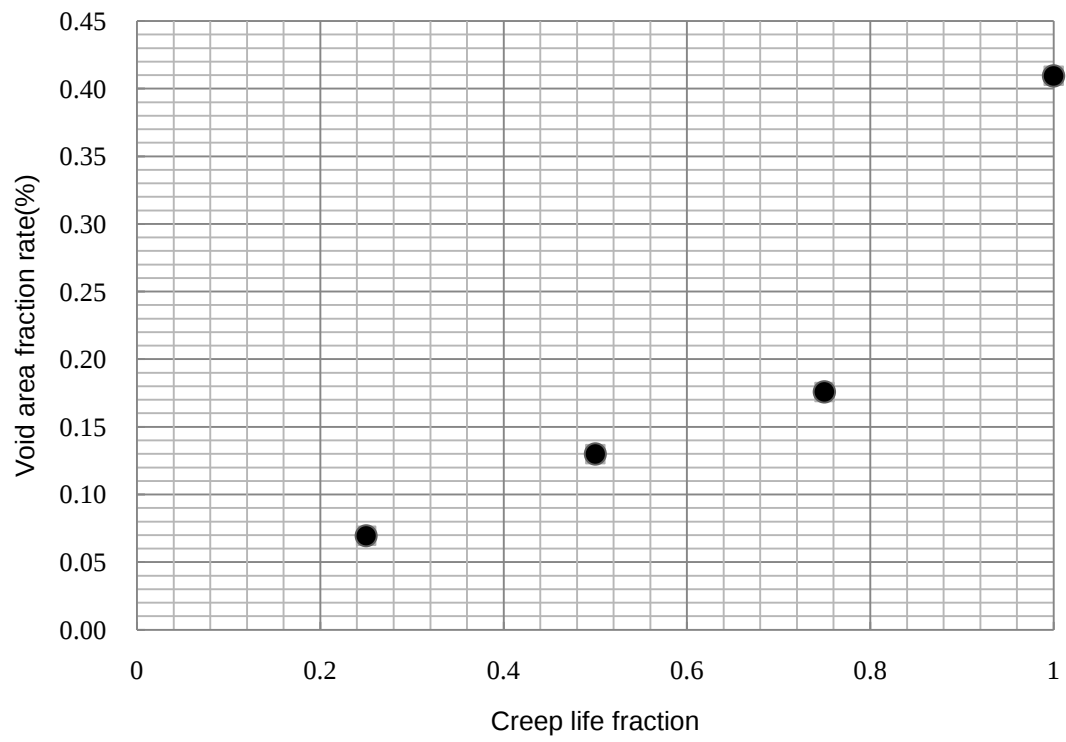


Fig. 3-7 Relationship between creep damage and void area fraction rate

## 第 4 章

# クリープボイド三次元幾何形状の 定量評価

クリープボイドはクリープ損傷の度合いによって様々な形状をとる。損傷によってクリープボイド形状が変化するのであれば、クリープボイド形状の評価がクリープ損傷の評価につながると考えられる。ボイド面積率法に代表される従来の評価法はすべて、実際の損傷度を面積率などの一つのパラメータに置き換えて評価するものである。本章ではクリープボイドの三次元計測情報に基づく多角的な損傷評価として、クリープボイド三次元幾何形状の変化をマッピングする手法を提案する。

### 4.1 定量評価手法

第 2 章で、片岡<sup>[10]</sup>の研究によりクリープボイドが球状、長球状、扁球状の 3 種類の形状に分類されていることはすでに述べた。これらは楕円体として近似できるものと考えられる。球状クリープボイドは 3 つの主軸の長さがすべて等しい楕円体、長球状クリープボイドは 1 軸のみが長い楕円体、扁球状クリープボイドは 2 軸が長い楕円体として評価できる。これを利用してクリープボイド三次元形状の定量評価を行った。

#### 4.1.1 評価手順

クリープボイド三次元幾何形状定量評価の手順を述べる．なお本手法で使用する主成分分析および三角グラフについては次項で説明する．

- ①三次元再構築データより個別のクリープボイドごとに輪郭座標を取得する
- ②各クリープボイドの体積を算出する
- ③クリープボイド輪郭座標に対して主成分分析を施しクリープボイドを楕円体として近似する
- ④近似した楕円体の３軸の長さの比率を算出する
- ⑤主軸３軸の長さを三角グラフの３項目としてプロットする
- ⑥クリープボイドサイズをプロットされた点の濃淡として表示する

以上の手順を各損傷材について適用する．

### 4.1.2 主成分分析

主成分分析(principal component analysis: PCA)とは, 多変量解析と呼ばれる手法の一つであり, 多変量データで  $p$  個の相関のある変数を  $p'$  個の無相関な変数に変換する方法である. また, 主成分分析はデータの共分散構造を分析し, ばらつきが大きい方向を求めることができる<sup>[23]</sup>.

ここでは  $x$  と  $y$  の 2 変量を用いた例について説明する. Fig. 4-1 に示すように, 2 つの変量の組からなる各データを, 横軸に  $x$ , 縦軸に  $y$  をとって平面上に配置する. この 2 次元の散布図に対して, 主成分分析を適用することは, 以下のように解釈できる. まずデータの点集合に対して各変数の平均値(重心)を通り, かつ, ばらつきが最大となる特定の方向に軸を引く. これが第 1 主成分軸(principal component 1)である. 次に各変数の重心を通り, 第 1 主成分軸に直交するという 2 つの条件を満たす軸を第 2 主成分軸(principal component 2)とする. 第 2 主成分軸は第 1 主成分軸が表さない最大の分散を表す. つまり主成分分析を幾何学的に解釈すれば,  $xy$  座標系から, 第 1 主成分軸と第 2 主成分軸で定められる第 1-第 2 主成分座標系への回転であるとみなすことができる.

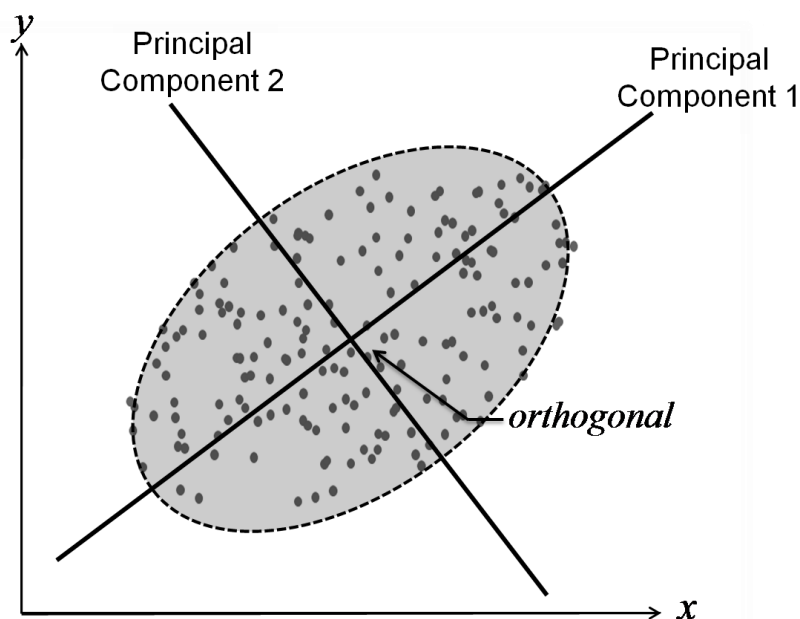


Fig. 4-1 2-dimensional scattering diagram and principal compnent axis.

ここで、Fig. 4-2における点 A の主成分軸上への射影を考える．点 A は  $xy$  座標上では  $(a, b)$  と表現されるが、第 1-第 2 主成分座標上では  $(a', b')$  と表される．このとき  $a'$  の値を第 1 主成分得点、 $b'$  の値を第 2 主成分得点という．

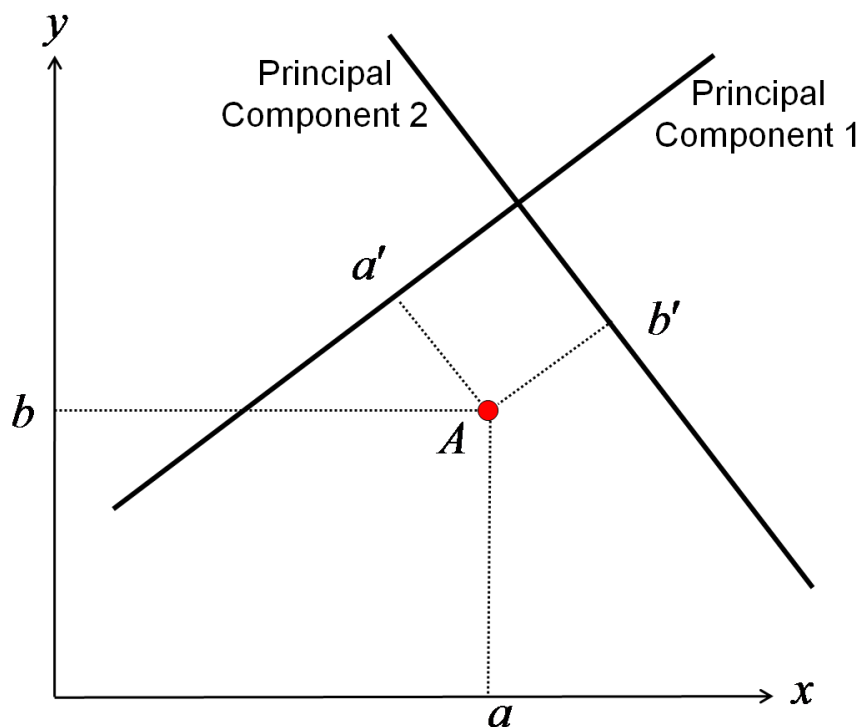


Fig. 4-2 Principal component score.

以下では主成分分析の図形的な解釈を考える。

2次元散布図においては、散布図の各点を囲む楕円を考えたとき、第1主成分軸は楕円の長軸と一致している。また第2主成分軸は楕円の副軸と一致する。さらに第1主成分得点の最大値を2倍した値と第2主成分得点の最大値を2倍した値が、それぞれ楕円の長軸と副軸の長さに相当する。つまり主成分分析を適用することは、散布図を楕円として近似し、各軸の長さを算出するという操作を意味する。

以上の例は  $x$ ,  $y$  の2変数のみの、2次元散布図についてであるが、これは多次元にも拡張することができる。とくにデータが3次元構造を持っている場合には、主成分分析により分布を楕円体として近似し、主軸の長さを算出することができる。

実際に行った定量評価の際には、入力データとしてクリーブボイドの三次元輪郭座標を用いた。入力された輪郭座標に対し、主成分分析を施すことで、クリーブボイドを楕円体として近似し、3つの主軸の長さを出す。ここでは長い順に  $PC1$ ,  $PC2$ ,  $PC3$  とする。 $PC1$ ,  $PC2$ ,  $PC3$  はそれぞれ第1, 第2, 第3主成分得点の最大値を2倍した値である。

### 4.1.3 三角グラフ

三角グラフ(ternary diagram)とは、正三角形の三辺をグラフ化する3項目とし、それらの項目の比率を正三角形内部の点から各辺への垂線の長さで表現したグラフである。正三角形の内部の点から、各辺に垂ろした垂線の長さの和が一定であることを利用している。

クリープボイド三次元幾何形状の定量評価においては、主成分分析を適用することでクリープボイドを楕円体として近似し、算出される3つの主軸をそれぞれ  $PC1$ ,  $PC2$ ,  $PC3$  と置いた。ただし  $PC1 > PC2 > PC3$  としている。例えば構成割合が  $PC1:60\%$ ,  $PC2:30\%$ ,  $PC3:10\%$  であれば、クリープボイドは Fig. 4-3 の赤い点の位置にプロットされる。

三角グラフにプロットされる位置によりクリープボイド形状を判断することができる。グラフ中央にプロットされたクリープボイドは  $PC1=PC2=PC3$  の関係にあることから、球状のクリープボイドである。また、グラフ上部にプロットされたクリープボイドは  $PC1$  の1軸のみが長いということを表し、長球状のクリープボイドであり、さらに、左辺に近くプロットされたクリープボイドは  $PC1$  と  $PC2$  の2軸が長いということを表すことから扁球状のクリープボイドであると分類できる。

ただし、 $PC1 > PC2 > PC3$  の制約を設けていることから、三角グラフ上でのプロットエリアは Fig. 4-3 の左図における三角形左上部に限定される。よってこのエリアのみを抜き出して評価を行うこととした。限定されたプロットエリアを抜き出して適当な方向に回転させると、Fig. 4-3 の右図のような直角三角形を得ることができる。この直角三角形のグラフにおいては、グラフ上部が球状クリープボイド、グラフ左下部が長球状クリープボイド、グラフ下部が扁球状クリープボイドのプロットエリアである。

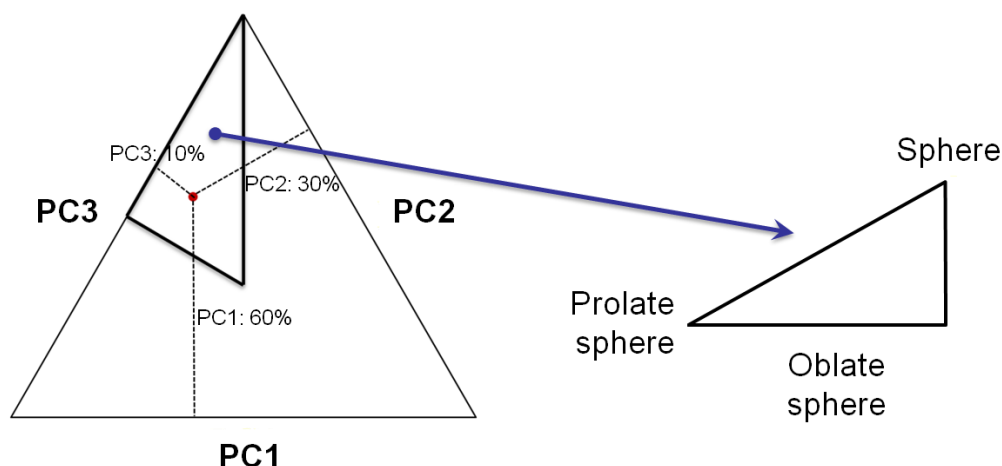


Fig. 4-3 Ternary diagram and plot area.

## 4.2 結果と考察

クリープボイド三次元幾何形状定量評価の結果を Fig. 4-4 に示す.

Fig. 4-4 では, クリープボイド形状とクリープボイドサイズとの関係性を明らかにするため, クリープボイドサイズの大小を濃淡で表わしてある. クリープボイド体積をそのまま評価指標として使用すると, 発生初期のサイズの小さいクリープボイドと損傷後期のサイズの大きい成長したクリープボイドとの体積差が大きい. そのため微小なクリープボイドでは表示が薄くなり確認が難しくなってしまう. よってサイズの表示にはクリープボイド体積ではなく, クリープボイドと同体積の球を考え, 球の直径を持って評価した.

Fig. 4-4 で, プロットされた点がグラフ右上部に近づくほどクリープボイド形状は球に近く, 左下部に近づくほどクリープボイド形状は長球に近いことはすでに述べた.

25%損傷材ではクリープボイド形状が球のエリアに偏っておりクリープボイドサイズも小さい. よって損傷率25%の段階ではクリープボイドは球状に発生していることが分かる. これに対し, 50%損傷中断材では長球状のクリープボイドが発生し始めている. またクリープボイドサイズも25%損傷中断材と比較してやや大きい. よって寿命消費率が25%から50%に至る損傷初期においてクリープボイドは一方向に成長しているものと判断できる.

寿命消費率が50%から75%に至る過程ではクリープボイド数の大幅な増加がみられる. しかし寿命消費率75%から100%に至る過程では逆にクリープボイド数が減少している. しかし全体としてのクリープボイド体積は増加しているため, クリープボイド個数密度の上昇によって, 一つの粒界に存在する近接したクリープボイド同士の連結・合体が起こったと推測される. 連結は粒界上で起こるため, 形状は粒界に沿ったものとなる. よって連結した大型のクリープボイドは長球状もしくは扁球状となっている. 長球状クリープボイドは粒界線に沿った連結, 扁球状クリープボイドは粒界面に沿った連結であると推測される.

またすべての損傷材でサイズの小さい球状クリープボイドがみられることからクリープボイドはクリープ破断時まで連続的に生成されていると考えられる.

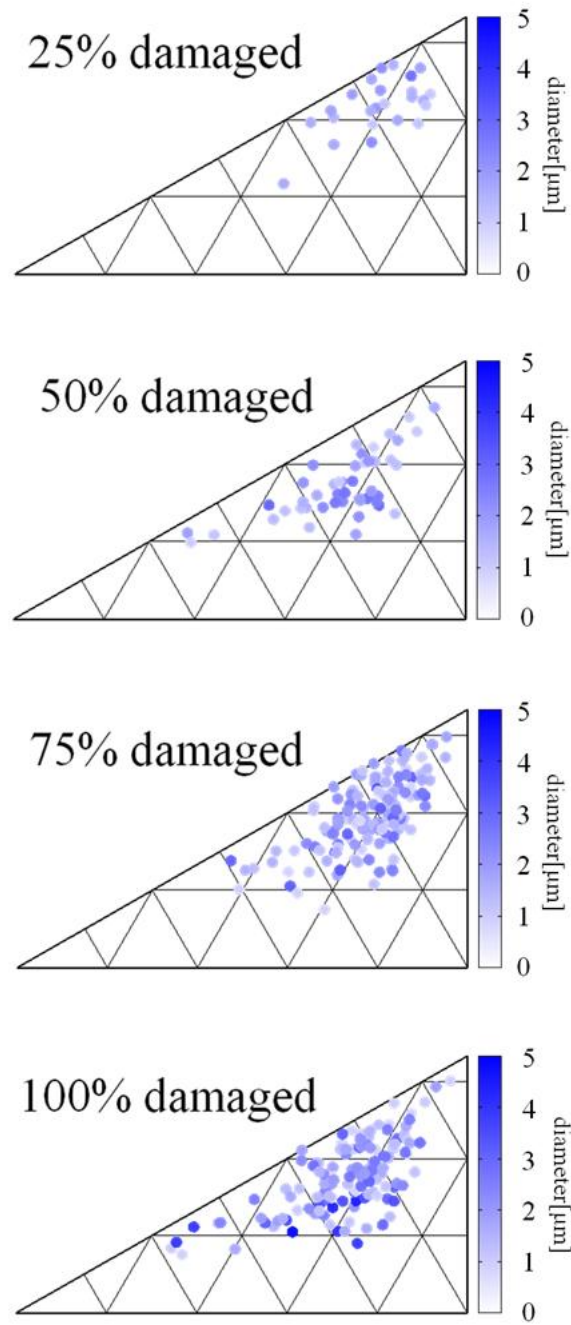


Fig. 4-4 Result of 3-dimensional creep void shape quantitative analysis.

## 第 5 章

# クリープボイド発生サイトの元素分析

クリープボイドの発生・成長に影響する因子の一つとして元素の偏析状態が考えられる<sup>1)</sup>. 本章では観察されたクリープボイド周囲についてエネルギー分散型 X 線分光(Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDS)元素マッピングを行った結果について述べる.

EDS は特性 X 線のエネルギーを測定することによりスペクトルを得る装置である. X 線のスペクトルから, 電子線が照射されている領域にどんな元素が存在するかという定性分析を行うことができる. 分析にはアメテック社製のエネルギー分散型 X 線分析装置を用いた(Fig. 5-1). また分析元素は供試材の化学成分(Table. 2-2)を入力とした.



Fig. 5-1 External view of energy dispersive X-ray spectrometer.

## 5.1 介在物の元素分析

鉄鋼に添加されている元素の中には，鋼中で化合物を生成するものがある．このうち鋼が溶けた状態で既に生成されているものを介在物，鋼となった後に熱処理等により生成されるものを析出物という．また介在物には主として酸化物であり，一部に硫化物がある．析出物には炭化物，硫化物，窒化物，金属間化合物，りん化合物等がある．これらは欠陥の発生や使用中の損傷原因となる場合がある．

一般にクリープボイドは結晶粒界上に発生するといわれているが，25%損傷中断材では結晶粒界上ではなく，介在物周辺でのクリープボイド発生が多くの割合を占めていた．Fig. 5-2に示すように灰色の円状のものが介在物であり，その周囲にクリープボイドが発生していることが分かる．介在物は粒内に発生していた．

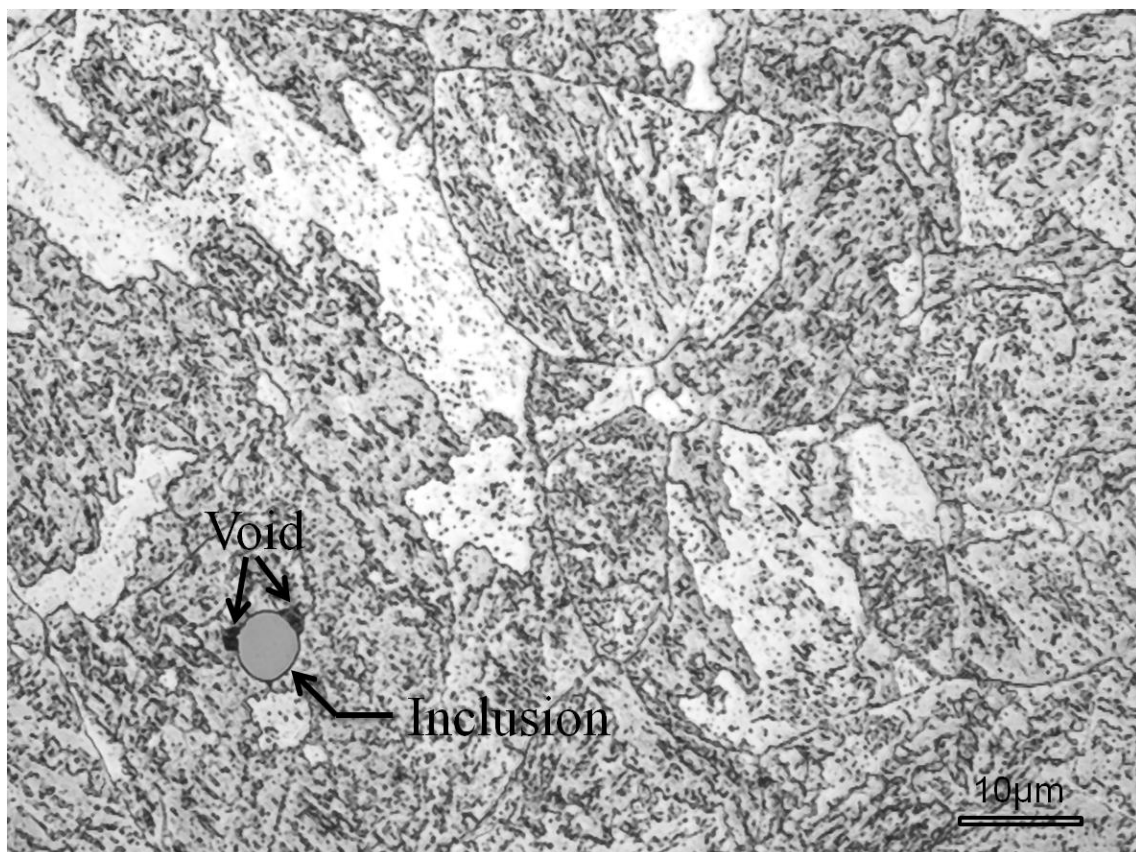


Fig. 5-2 Creep voids and inclusion of 25% interrupted damage material.

FE-SEMにて観察された介在物について、EDS 元素分析を行った。取得した画像を Fig. 5-3 に示す。なお測定は供試材の化学成分に含まれる元素すべてについて行っているが、ここでは偏析が確認された元素についてのみ示している。加速電圧は 20.0kV、観察倍率は 8000 倍である。

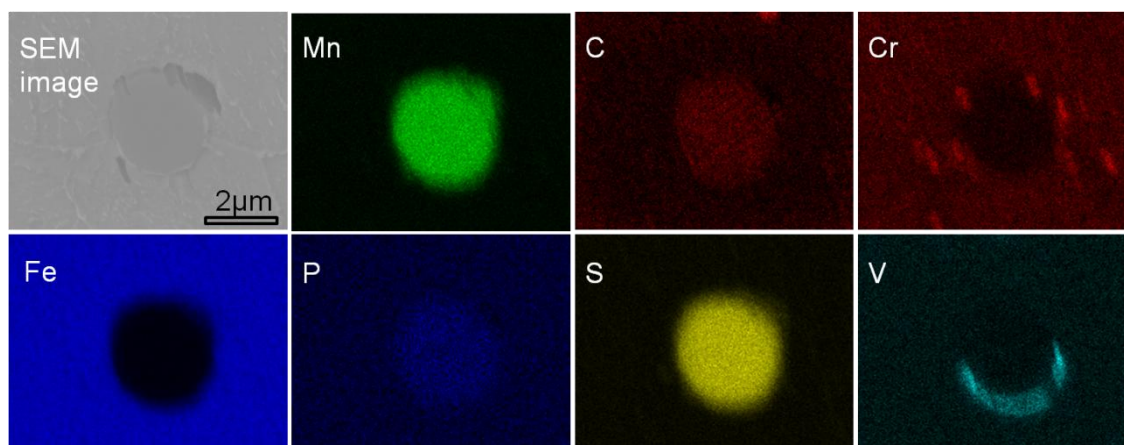


Fig. 5-3 SEM and EDS mapping image of inclusion.

SEM 画像において、介在物の周囲にクリープボイドが発生していることが確認できる。

介在物の元素分析の結果、一部 V などの成分があるものの、とくに Mn と S の強度が高く出ていることが分かった。よってこの介在物は硫化マンガン(MnS)であると推測される。

MnS 周辺がクリープボイド発生サイトとなっている理由として、MnS と母材との結合が弱いことが考えられる。介在物と母材との剥離や空孔集積によってクリープボイドが発生しやすくなっているものと予想される。

介在物周囲でのクリープボイド発生はいずれの損傷材においても確認された。とくに 75% 損傷中断材や 100%破断材のクリープ損傷後期ではクリープボイドは MnS 周囲に沿って成長していた。ただしクリープボイドの成長は介在物周りに限られ、それ以上には成長していないことから、破壊には直接的な影響をもたらしていない。よってクリープ損傷過程に関しては介在物周囲の粒内のクリープボイドの影響はそれほど重要ではないと考えられる。

## 5.2 クリープボイド周辺の元素分析

クリープボイド発生に寄与する要因の解析のため，クリープボイド周辺についても EDS による元素の検出を行った．代表的な結果を図に示す．Fig. 5-4 は 75%損傷中断材で確認されたボイドである．ここでも偏析が確認された元素を中心に結果を示す．

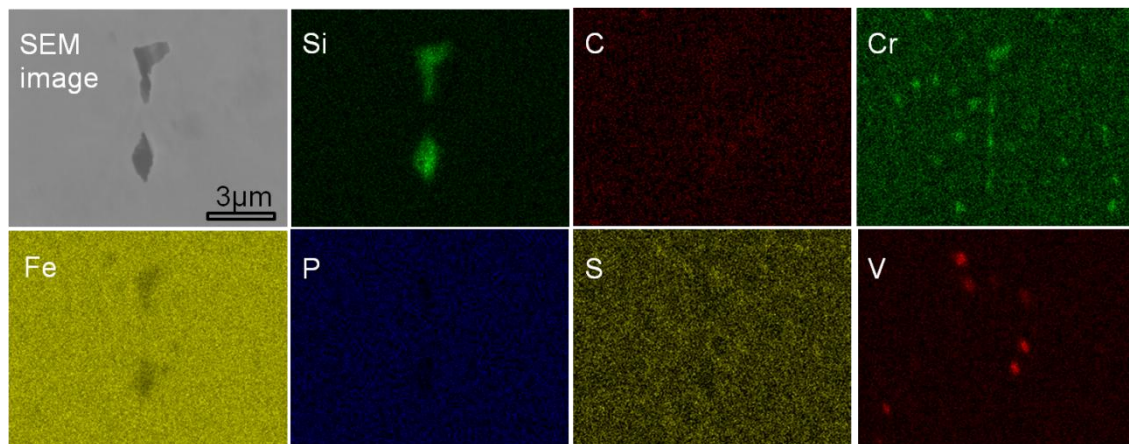


Fig. 5-4 SEM and EDS mapping image of creep voids.

測定結果から考察されることについて述べる．

まず，Fig. 5-4 より Si が明瞭に検出されていることが分かる．これは試料を酸化物逐磨する際に使用したコロイダルシリカ( $\text{SiO}_2$ )が検出されたものであると考えられる．コロイダルシリカの粒子径は  $0.04\mu\text{m}$  程度である．研磨の後には中性洗剤をかけて試料に付着したコロイダルシリカを取り除き，洗い流しているが，ここでは試料表面の穴である  $2\mu\text{m}$  ほどのクリープボイドに溜まってしまったものと予想される．よってこの Si は試料に含まれる元素に起因するものではないと判断する．

また Fe について，クリープボイドに相当する範囲で検出強度が弱くなっている．これは，クリープボイドは数  $\mu\text{m}$  ほどの穴の深さを持っているため，その分検出された X 線エネルギーが弱くなったためである．

ここで重要なのは Cr と V がボイド周囲に検出されたことである．Cr と V はいずれも粒界上に検出された．Fig. 5-4 は 75%損傷中断材で観察されたクリープボイドについて測定を

行ったものだが、他の損傷材においても、測定したほぼすべてのクリープボイド周囲に Cr と V が存在していることが確認された (Fig. 5-5). Cr と V は粒界上の析出物である. 1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼中に析出する析出物のほとんどは炭化物であり、その種類は  $M_3C_6$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_4C_3$  など多岐にわたる<sup>[24]</sup>. そのうち Cr は  $M_{23}C_6$  に, V は  $M_4C_3$  に大部分が分配される<sup>[25]</sup>. したがって観察された Cr と V はそれぞれ  $Cr_{23}C_6$ ,  $V_4C_3$  と考えられる<sup>[26]</sup>. 観察された V の析出は SEM の分解能の関係より, 100nm~500nm 程度であるが,  $V_4C_3$  のサイズは 10nm~500nm<sup>[24]</sup>であり, 析出が確認された V が  $V_4C_3$  であることを裏付ける. また Cr は主に約 100nm~1 $\mu$ m のサイズで析出が確認されたが, 一般的に  $Cr_{23}C_6$  のサイズは数百 nm の発生が確認されており<sup>[27]</sup>, サイズについてもほぼ一致している.

以前より析出物がクリープボイド発生サイトとして有効に働くことは指摘されてきたが, 解析結果はこれを裏付けるものである.  $Cr_{23}C_6$ ,  $V_4C_3$  といった析出物が存在する粒界では粒界エネルギーが変化し, 析出物と母相の界面に空孔が集積する. 空孔集積が進むことにより, やがて SEM 等により観察可能なサブミクロンサイズのボイドへと成長していくと考えられる.

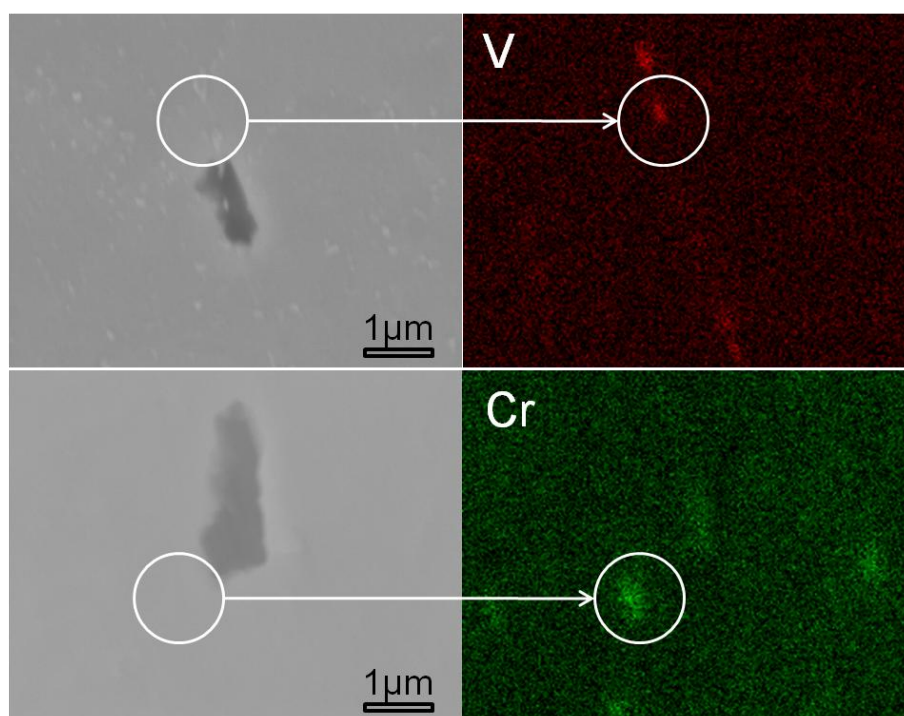


Fig. 5-5 Precipitation of V and Cr.

## 第 6 章

# 応力方向および粒界種類とボイド 粒界占有率との関係

一般にクリープボイドは応力に垂直な粒界面に発生しやすいといわれている．しかし粒界面と応力軸との関係は三次元的なものであるため，従来の二次元観察から評価することはできない(Fig. 6-1)．したがって粒界とクリープボイドの三次元計測データからクリープボイドが発生している粒界面と応力軸との角度の関係について評価した．これにより応力方向との関係からクリープボイドが成長しやすい方向があるのかについて分析した．

また，結晶粒界は結晶方位関係によって様々な種類がある．この粒界の種類の違いもボイドの発生・成長に寄与すると考えられる．よって応力方向との関係に加え，粒界種類の違いも考慮に入れて評価を行った．

なお 1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼の組織構成については次節で述べる．

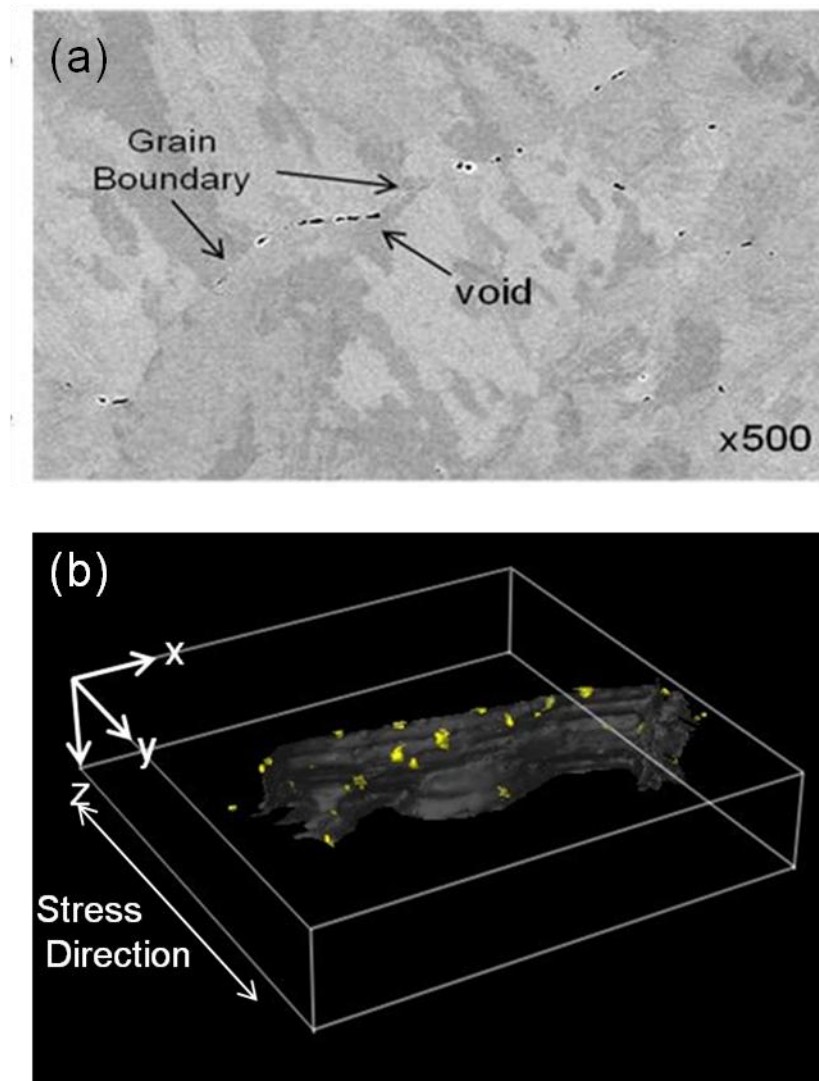


Fig. 6-1 (a) 2-dimensional observation. (b) 3-dimensional observation.

## 6.1 バイナイト組織

1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼はベイナイト組織となっている。ベイナイトとは、フェライト(bcc)とセメンタイトと残留オーステナイトから構成される組織である<sup>[28]</sup>。ベイナイトの組織構成はラスマルテンサイトの組織構成と似ており<sup>[29]</sup>，旧オーステナイト粒，パケット，ブロック，ベイネティックフェライトから構成されている<sup>[30]</sup> (Fig. 6-2)。ベイネティックフェライトの結晶は厚さ 1 $\mu\text{m}$  以下でラス状(一つの優先成長方向を持った板状)であり，オーステナイト母相に対して Kurdjumov-Sachs 関係(K-S 関係)をほぼ満たす<sup>[31]</sup>。

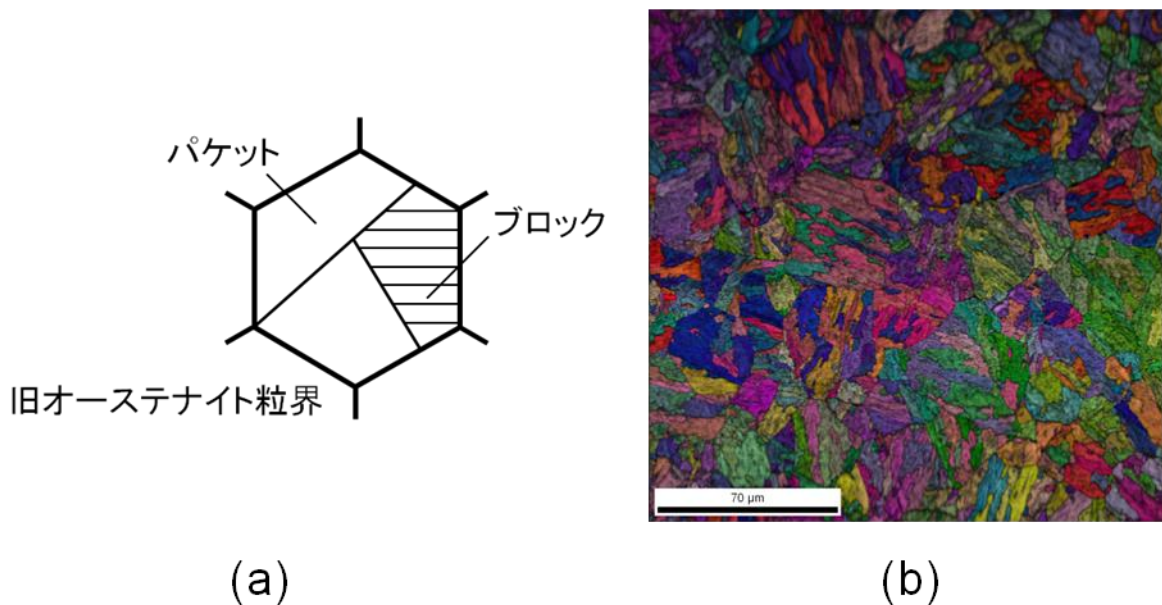


Fig. 6-2 (a) Illustration of bainite structure. (b) Result of EBSD observation.

Fig. 6-3 は片岡<sup>[10]</sup>により計測された EBSD データにおける結晶方位差の平均分布である。この結晶方位差を利用することで，結晶粒界を分類して抽出した結果を Fig. 6-4 に示す。

黒色で示した粒界が旧オーステナイト粒界，紫色が K-S 関係を満たすブロック境界，ピンク色が小傾角粒界に対応する。水色で示した粒界は旧オーステナイト粒界とブロック境界の間の結晶方位差を持つ。Fig. 6-4 から判断すると，この粒界は旧オーステナイト粒界およびブロック境界の一部であると考えられる。

今回は EBSD 観察によって得られた旧オーステナイト粒界，ブロック境界，小傾角粒界の 3 つの粒界のいずれに属しているかについても同時に評価を行った。

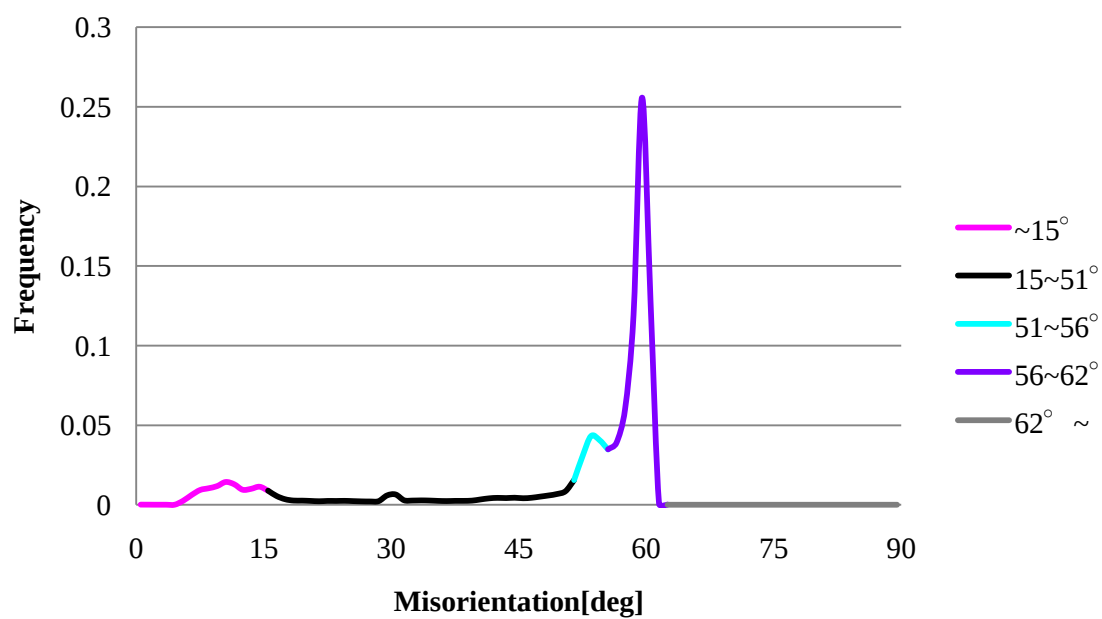


Fig. 6-3 Misorientation distribution of 1Cr-1Mo-0.25V steel.

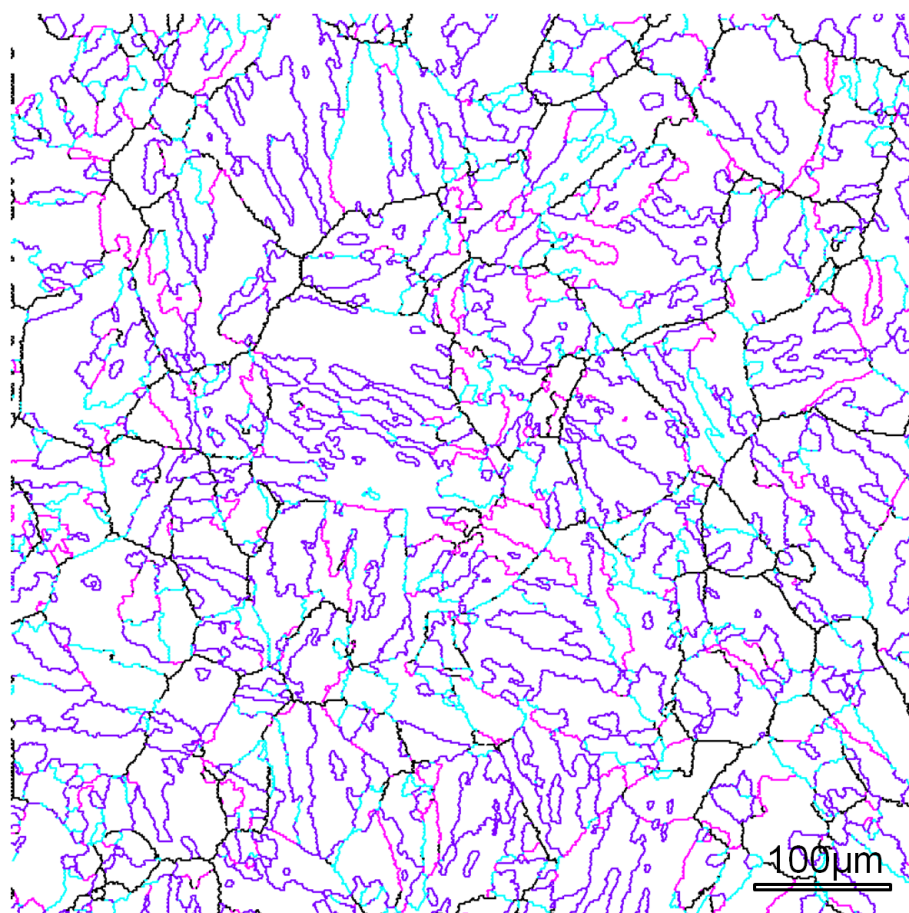


Fig. 6-4 EBSD image of crystal grain boundary.

## 6.2 粒界面と応力軸とのなす角度分布の算出手法

結晶粒界面と応力との関係性を評価する手法について述べる．両者の関係性を解析するため，クリープボイドが発生している粒界面の法線方向と応力軸方向とのなす角度の算出を行った．

### 6.2.1 角度分布算出手順

1) はじめに入力データとして三次元化のために取得した結晶粒界と同視野のクリープボイドの断面画像を用意する．ここでは一つの損傷材について 40section の断面計測を行っているため，結晶粒界画像 40 枚とクリープボイド画像 40 枚を入力とする．結晶粒界画像は旧オーステナイト粒界・ブロック境界・小傾角粒界をそれぞれ色分けして表示した画像であり，クリープボイド画像はあらかじめ白黒 2 値化した画像とする (Fig. 6-5)．

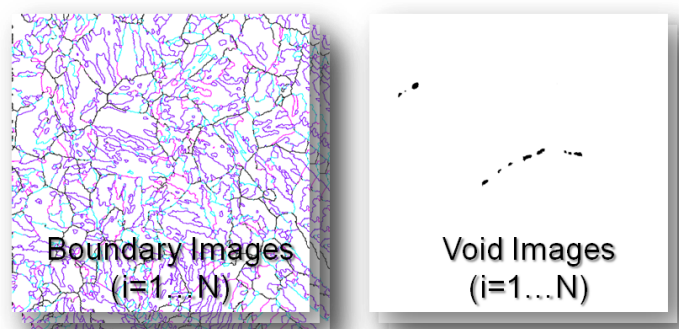


Fig. 6-5 Input data: Boundary images and creep void images.

2) 粒界画像から旧オーステナイト粒界・ブロック境界・小傾角粒界を画像処理により分離して抽出し，それぞれの粒界面の三次元座標を取得する．また，粒界画像とクリープボイド画像を合成し，クリープボイドが存在する粒界を計算する．Fig. 6-6 は粒界を黒色，粒界上に存在するクリープボイドを赤色で表したものである．これにより粒界上にあるクリープボイドの三次元座標を取得する．得られた三次元座標をグラフ化したものを Fig. 6-7 に示す．

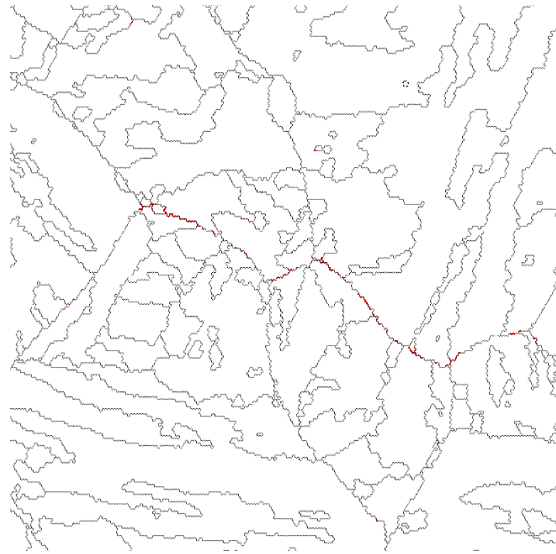


Fig. 6-6 Relations between creep voids and crystal grain boundary.

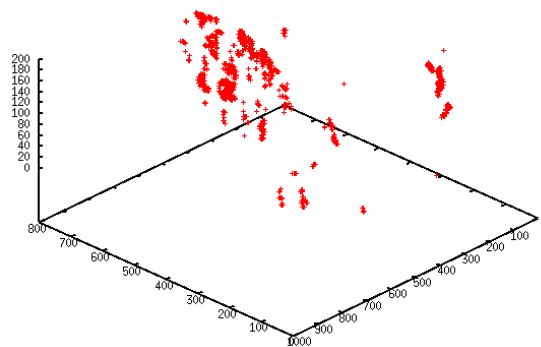


Fig. 6-7 3-dimensional coordinate of creep voids on crystal grain boundary.

3) 2)で得られたクリープボイドの三次元座標における各点について、クリープボイド近傍の粒界座標を取得する。断面画像間の間隔が  $0.5\mu\text{m}$  であることを考慮し、範囲は  $3\mu\text{m}$  四方の領域とした。

4) 3)で得られたクリープボイド近傍の粒界座標に対して重回帰分析を適用することにより、粒界面を平面として近似する。重回帰分析については次節で概要を述べる。

5) 近似された平面の法線ベクトルを計算し、法線ベクトル方向と応力軸方向とのなす角度を算出する。

以上の手順を粒界面上に存在するすべてのクリープボイド座標の各点に対して繰り返す。  
これによりクリープボイド発生粒界面と応力軸方向との角度分布を得る。

算出の手順を Fig. 6-8 に示す。

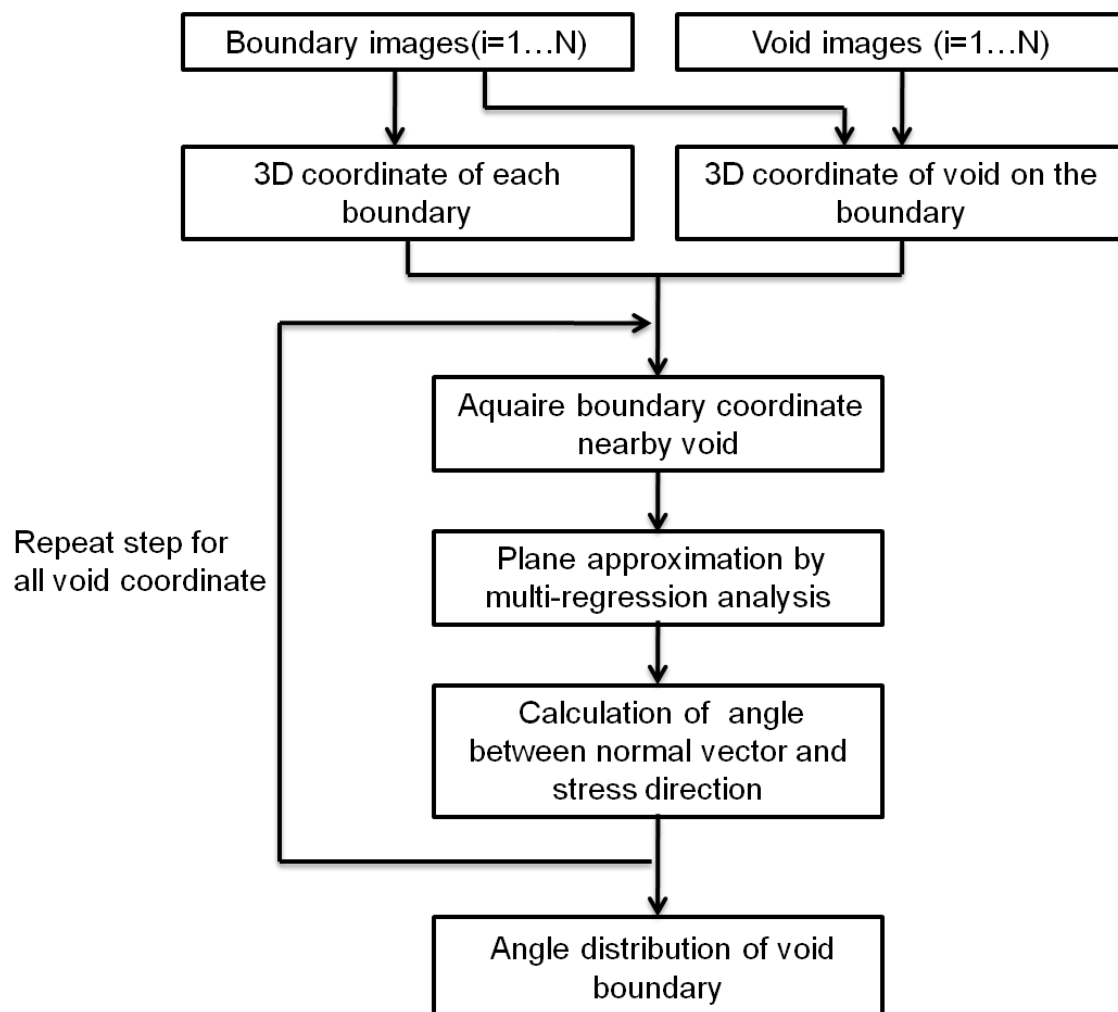


Fig. 6-8 Calculation method of angle distribution of void boundary.

## 6.2.2 重回帰分析

多変量データを解析するための統計手法の一つとして回帰分析(regression analysis)がある。回帰分析とはある変数  $y$ (目的変数, もしくは従属変数と呼ばれる)と, それに影響すると考えられる変数  $x_1, x_2, \dots, x_p$ (説明変数, もしくは独立変数と呼ばれる)の間の関係式を求める分析手法である<sup>[32]</sup>。とくに, 説明変数が一つの場合を単回帰分析(simple regression analysis), 2つ以上の場合を重回帰分析(multiple regression analysis)という。

重回帰分析の説明にあたって, まずより単純なモデルである単回帰分析について述べる。単回帰分析では, 目的変数  $y$  を 1 つの説明変数  $x$  で表現する。これは 2 次元の散布図で各データの定量的関係を最もよく表す  $y = a + bx$  という直線を当てはめることに相当する (Fig. 6-9)。この式のパラメータ  $a, b$  を求めるために, 直線の推定の誤差を最小にすることが必要である。実際の目的変数  $y_i$  と回帰直線によって決められる目的変数の予測値との差の 2 乗を求め, その全データについての合計を最小となるようにパラメータ  $a, b$  を決定する。この手法は最小二乗法と呼ばれる。また最小二乗法によって得られた 1 次式  $y = a + bx$  は回帰方程式(regression equation), もしくは回帰直線(regression line)と呼ばれる。

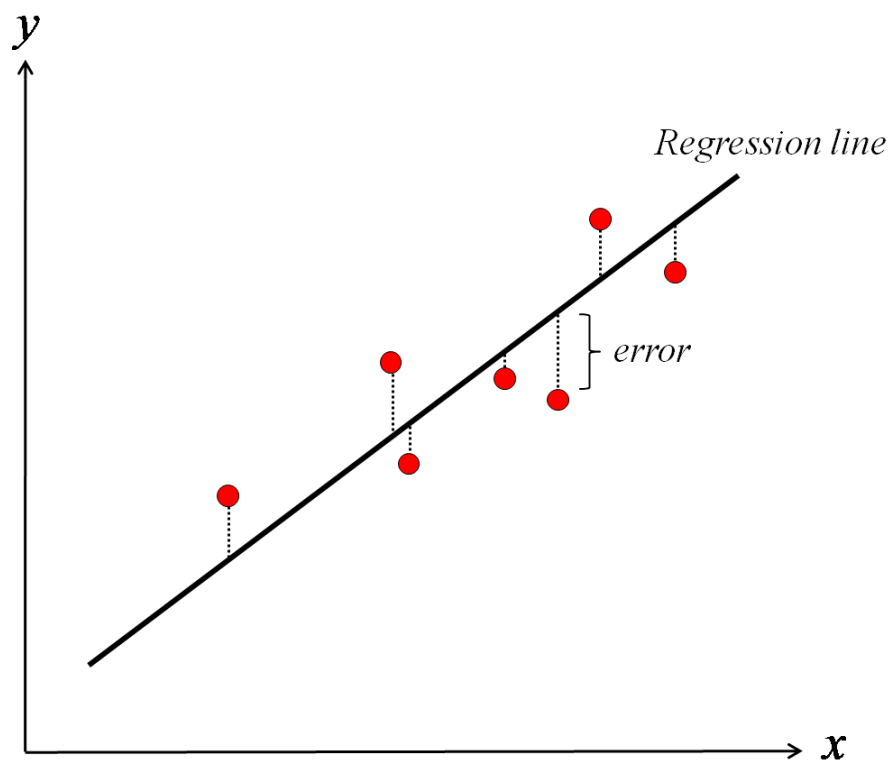


Fig. 6-9 2-dimensional scattering diagram and regression line.

重回帰分析は、単回帰分析を拡張したものとして考えればよい。単回帰分析では目的変数  $y$  を 1 つの説明変数  $x$  で表したが、重回帰分析では目的変数  $y$  を複数の説明変数  $x_1, x_2, \dots, x_p$  で表す。回帰方程式は次のように表現される。

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_px_p$$

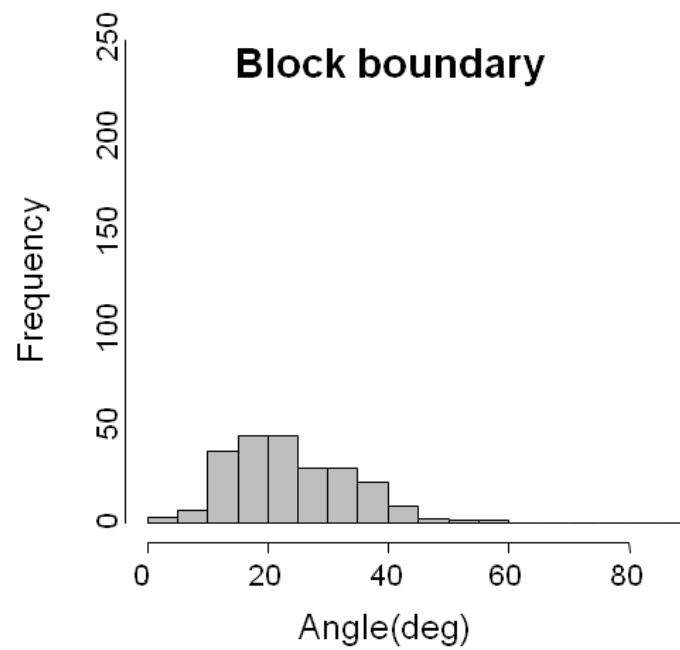
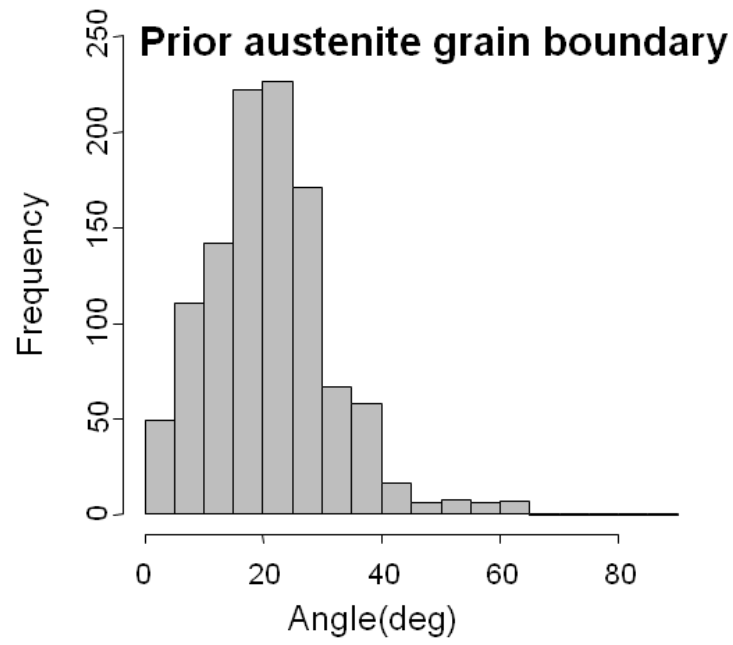
単回帰分析が 2 次元の散布図で各データを最もうまく代表する直線を求めるのに相当したのに対して、重回帰分析は  $n$  次元の散布図で各データを最もうまく代表する  $(n-1)$  次元の超平面(回帰超平面(regression hyperplane))を求めることと解釈できる。超平面の求め方は、単回帰分析の場合と同じく最小二乗法による。

本章の角度分布算出の際には、3 次元の散布図に対して重回帰分析を適用した。すなわち三次元空間の粒界座標を回帰平面により近似するという操作に相当する。

## 6.3 結果と考察

クリープボイド発生粒界面の法線方向と応力軸方向のなす角度分布を解析した結果をヒストグラムとして Fig. 6-10 に示す. Fig. 6-10 は 25% 損傷中断材について解析を行った結果である. 横軸はクリープボイド発生粒界面の法線ベクトル方向と応力軸方向とのなす角度である. ここでは粒界面の法線ベクトルを考えているため, 角度が  $0^\circ$  であれば応力軸方向に垂直な粒界面であることを表す. 縦軸はクリープボイド発生粒界面のある角度における頻度である. この頻度が高いほど粒界面上のクリープボイド面積が大きいことを意味する. なおヒストグラムの区切り幅は  $5^\circ$  としている.

Fig. 6-10 より, クリープボイドは旧オーステナイト粒界上での発生が支配的であり, とくに応力軸とのなす角度が  $20^\circ$  の粒界面においてクリープボイド発生頻度が最も高い. 旧オーステナイト粒界と比較すると, ブロック境界上でのクリープボイド発生頻度は低い. また小傾角粒界上ではほとんどクリープボイドは発生していないことが分かる.



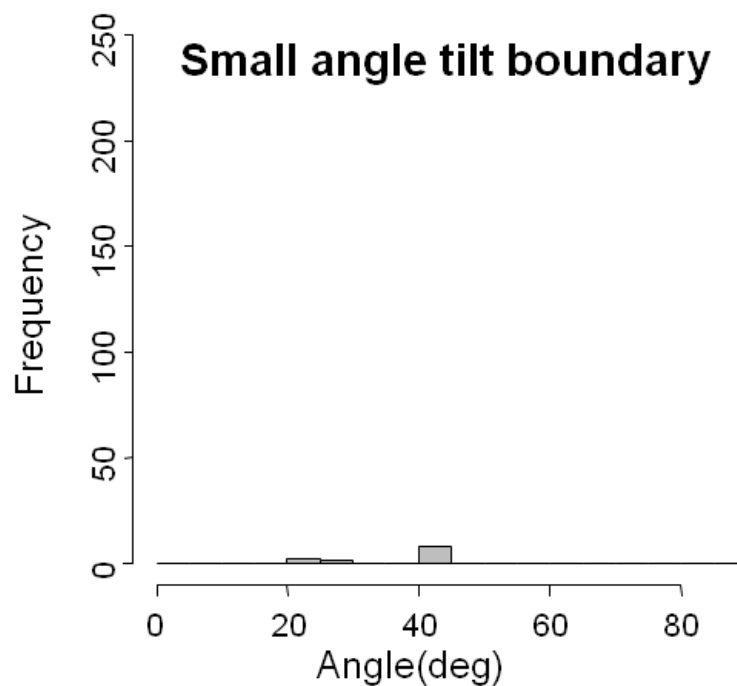


Fig. 6-10 Angle distribution of 25% interrupted damaged material.

## 6.4 旧オーステナイト粒界における応力軸方向との角度分布

クリープボイドが発生している粒界と応力軸との関係を視覚的に確認するため、粒界を応力軸とのなす角度ごとに色分けして可視化した。Fig. 6-10 から明らかとなったように、クリープボイドは旧オーステナイト粒界面上での発生が圧倒的である。よって旧オーステナイト粒界のみを対象とした。結果を Fig. 6-11 に示す。

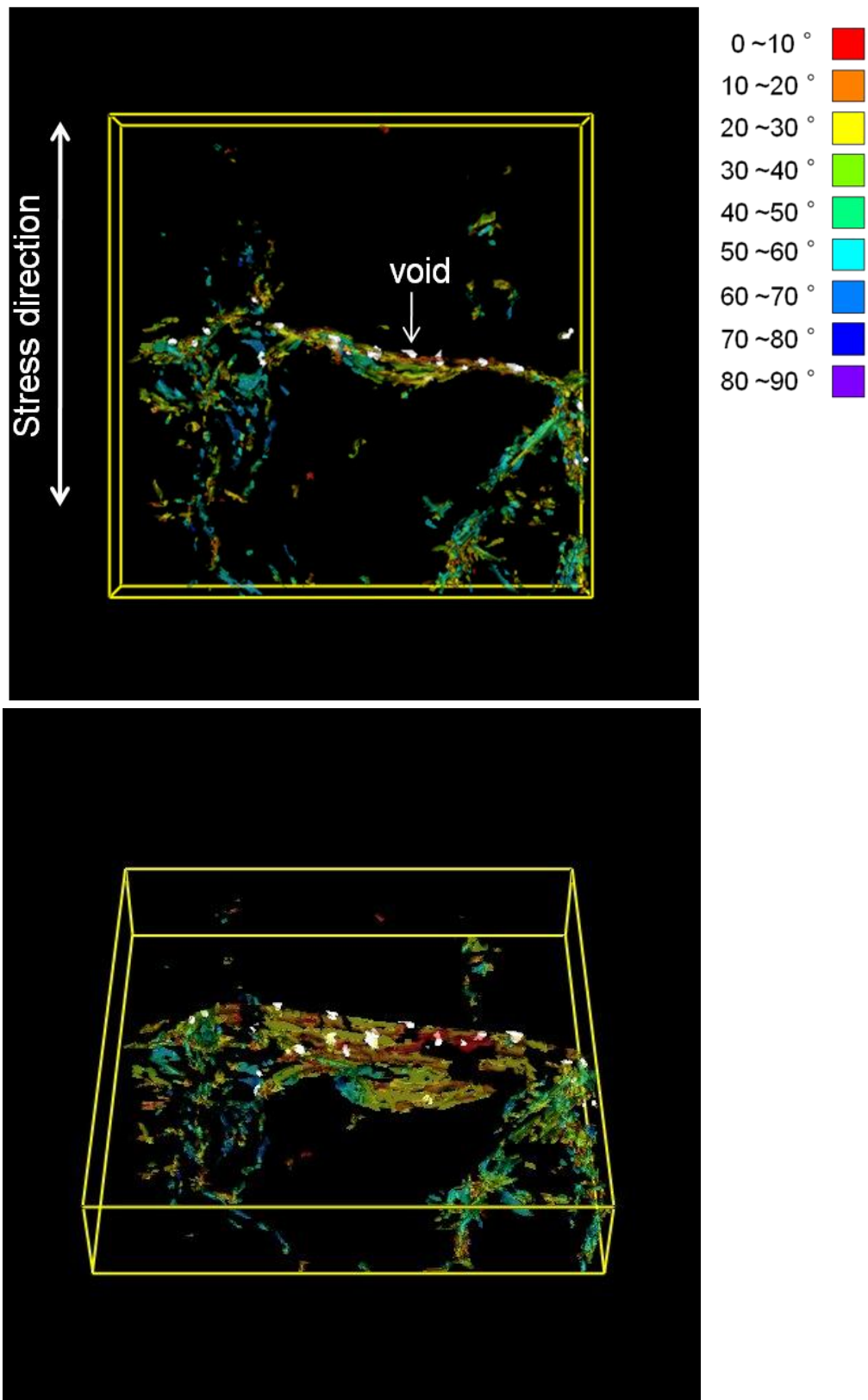


Fig. 6-11 Relationship between creep voids and color-coded prior austenite grain boundary.

Fig. 6-11 で、白色で表示されているものがクリープボイドである。応力軸方向に対して  $20\sim 30^\circ$  傾いた粒界は、ここでは黄色で表示している。よってこれらの粒界でクリープボイドが優先的に発生している様子が視覚的に確認できる。

Fig. 6-11 では粒界が一部途切れて表示されているが、これは可視化の際の問題であり、同一の粒界であると認識されなかったためと考えられる。角度分布の算出の際には、連続した粒界として計算を行っているためとくに問題はない。

また粒界を角度ごとに色分けする際に、粒界全体について角度分布を算出した結果を Fig. 6-12 に示す。横軸は角度、縦軸は確率密度を表す。また粒界の角度分布は連続分布に従っていると考えられるため、密度関数推定を行った。グラフ中の青で示したラインがデータの密度(density)曲線である。

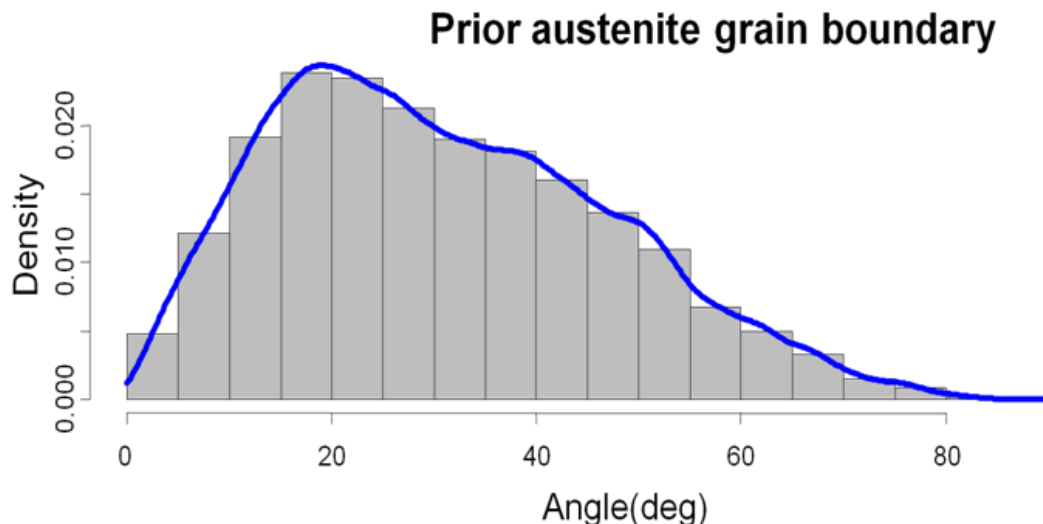


Fig. 6-12 Angle distribution of Prior austenite grain boundary.

Fig. 6-11 より、粒界全体の角度分布自体が  $20^\circ$  付近にピークを持ち、一様ではないことが分かった。ただしこの分布の偏りは物理的に意味のあるものではなく、以下の理由によるものと理解される。

Fig. 6-4 のような EBSD 観察画像から分かるように、旧オーステナイト粒径に対して十分に広い観察領域をとれば粒界の角度分布はほぼ一様になると考えられる。しかし、旧オーステナイト粒径が  $100\mu\text{m}$  ほどであるのに対し、本研究で使用したデータの三次元観察領域は  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  (40section) にすぎない。したがって観察領域内に旧オーステナイト粒の一部しか含まれず、必然的に角度分布の偏りが生じたものと考えられる。

なお EBSD による三次元観察領域は、ボイドサイズと観察時間の兼ね合いから現実的に

測定可能な範囲として決定されたものである。ボイドサイズが数  $\mu\text{m}$  程度であることを考えると、三次元再構築をするにあたって断面画像間隔は  $0.5\mu\text{m}$  程度が適当である。よって旧オーステナイト粒に対して十分な領域を観察するには数百から数千枚の断面画像が必要とされる。100 $\mu\text{m}$  四方の 1 断面画像に対する EBSD 計測時間が約 25 分であることを考慮すると、観察領域を大幅に増やすことは現時点では困難である。

## 6.5 ボイド粒界占有率

観察領域の制限から、粒界の角度分布が一様でないのであれば、単純にクリープボイドの発生頻度を評価することは適当でないと考えられる。よってボイド発生頻度ではなく、粒界に対するクリープボイドの発生率を考えた。ここで結晶粒界の面積に対するクリープボイドの面積の合計の比をボイド粒界占有率(void boundary occupancy)として定義し、このボイド粒界占有率の評価を行うこととした。

$$\text{Void boundary occupancy} = \frac{\text{Creep void area}}{\text{Boundary area}}$$

応力軸方向と粒界面法線ベクトルのなす角度分布とボイド粒界占有率との関係を解析した結果を Fig. 6-13～Fig. 6-16 に示す。Fig. 6-13～Fig. 6-16 でプロットされた点はボイド粒界占有率を算出したポイントである。5° ごとに算出を行い、密度関数推定を行うことで連続分布として評価した。

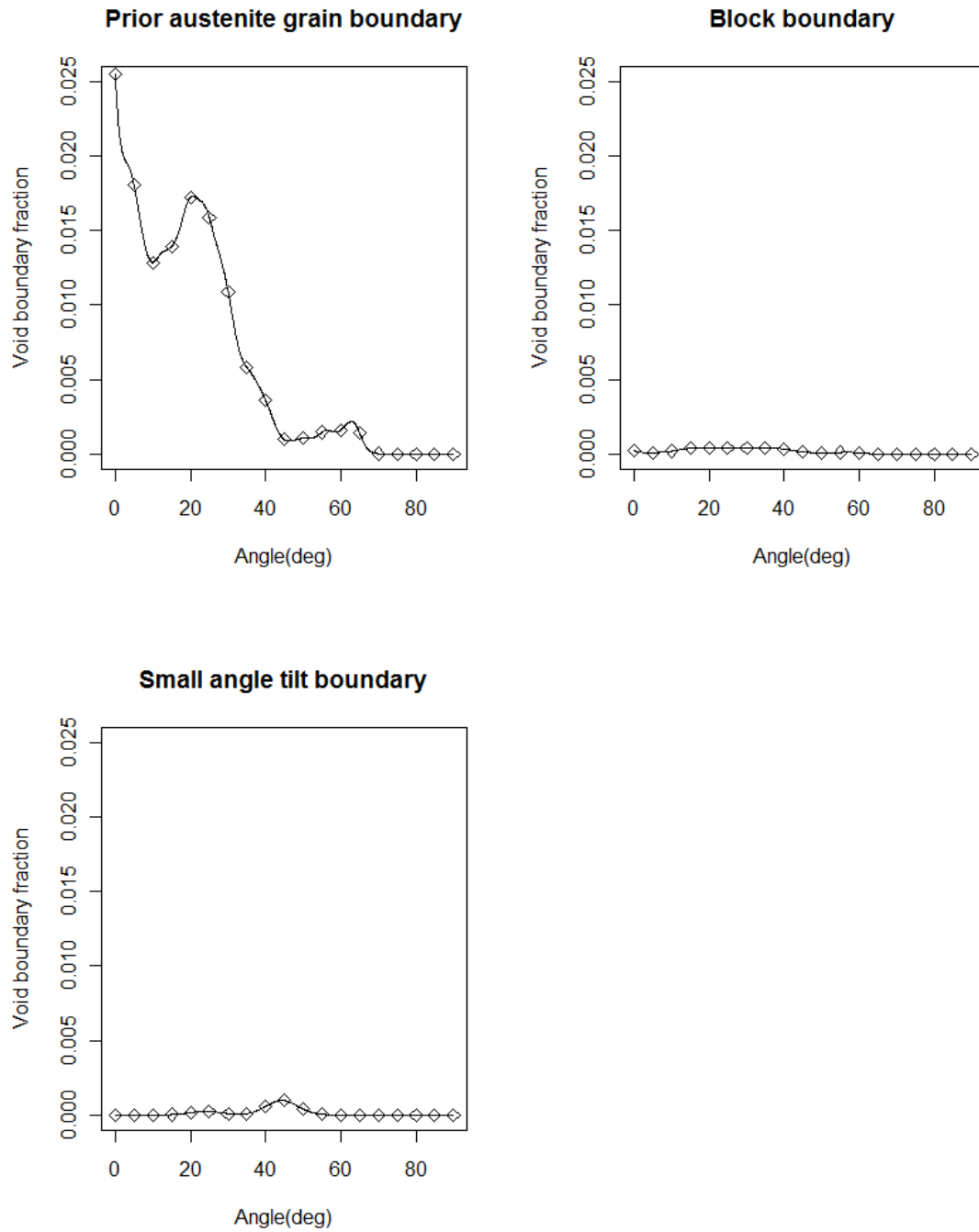


Fig. 6-13 Void boundary fraction angle distribution of 25% interrupted damaged material.

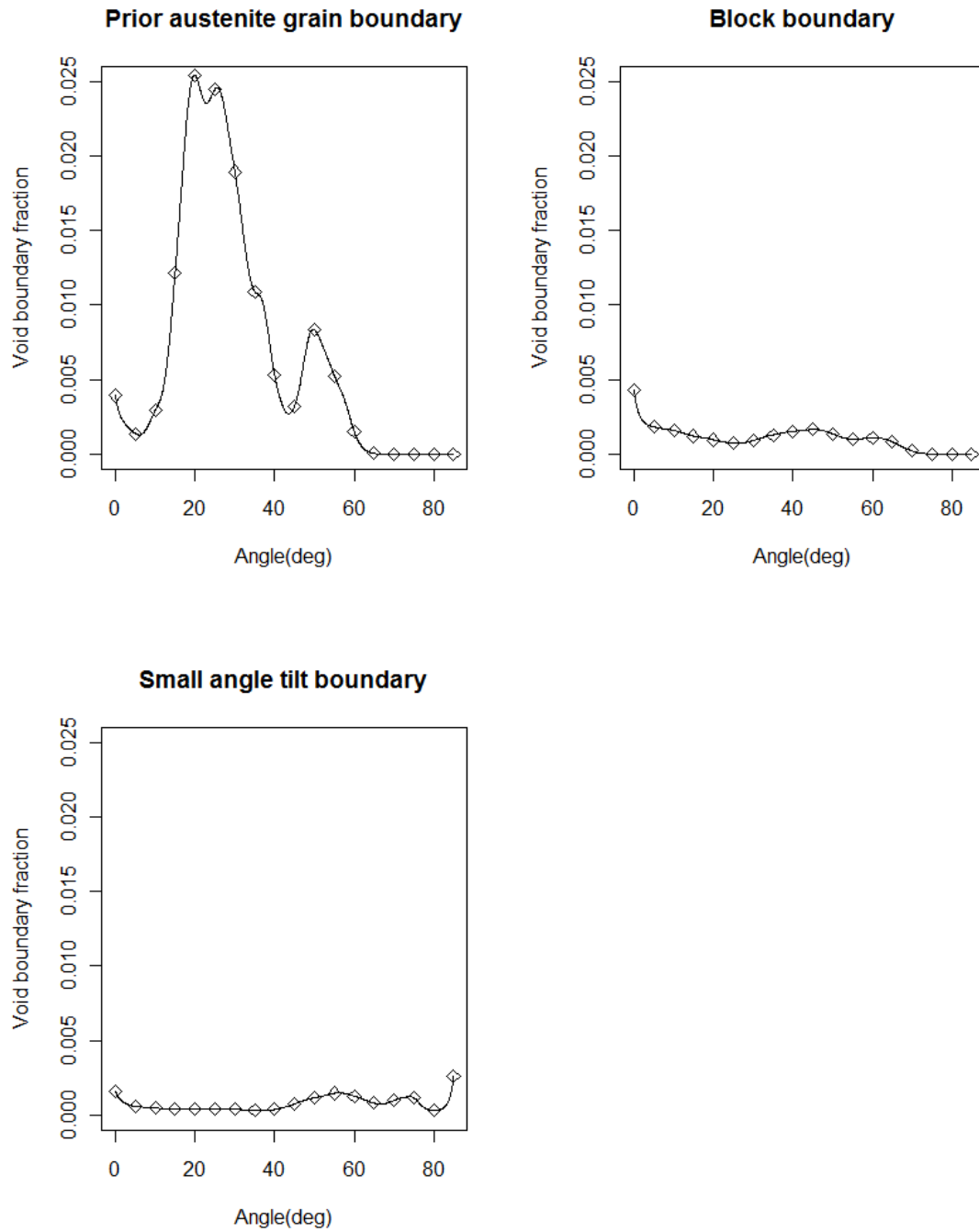


Fig. 6-14 Void boundary fraction angle distribution of 50% interrupted damaged material.

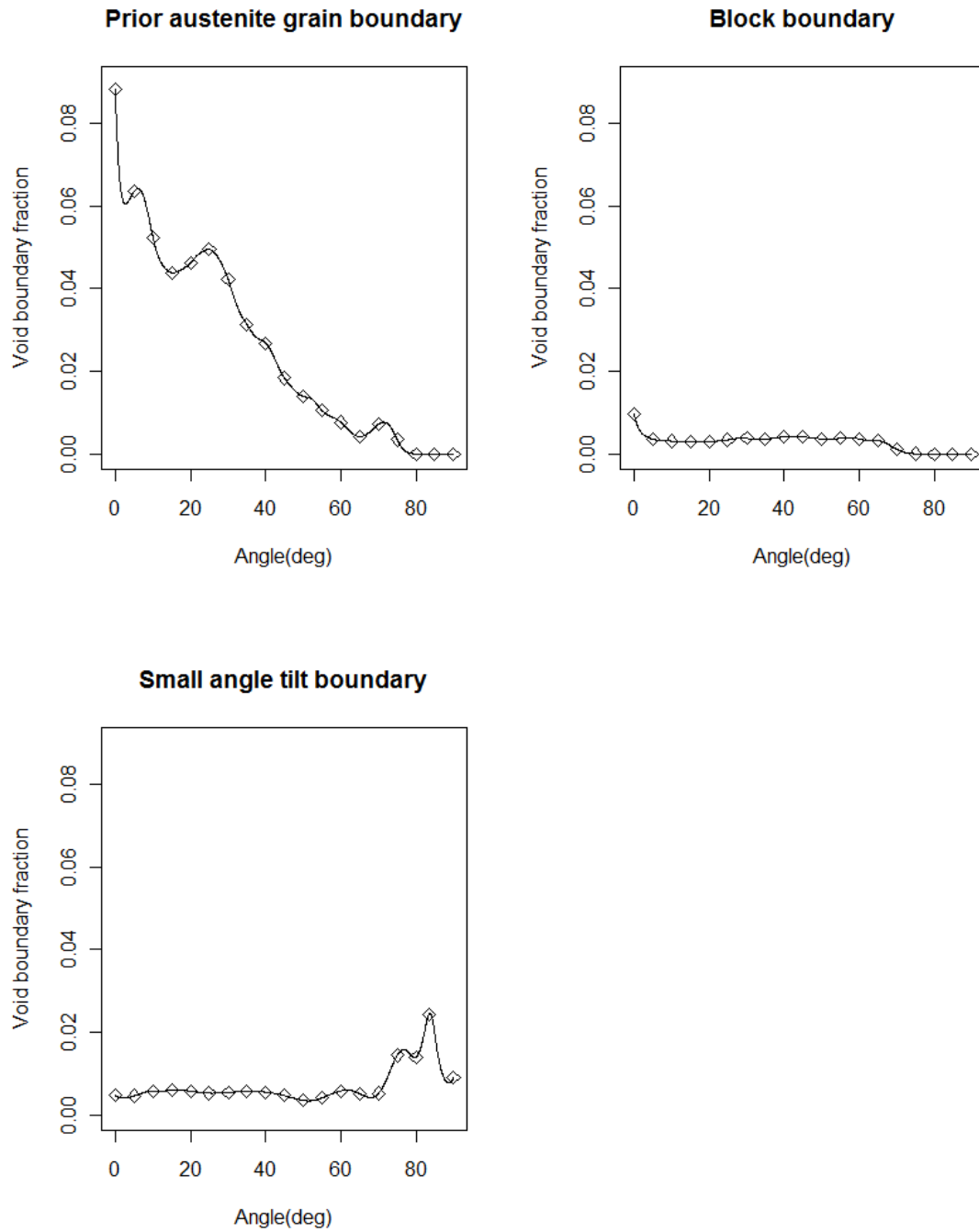


Fig. 6-15 Void boundary fraction angle distribution of 75% interrupted damaged material.

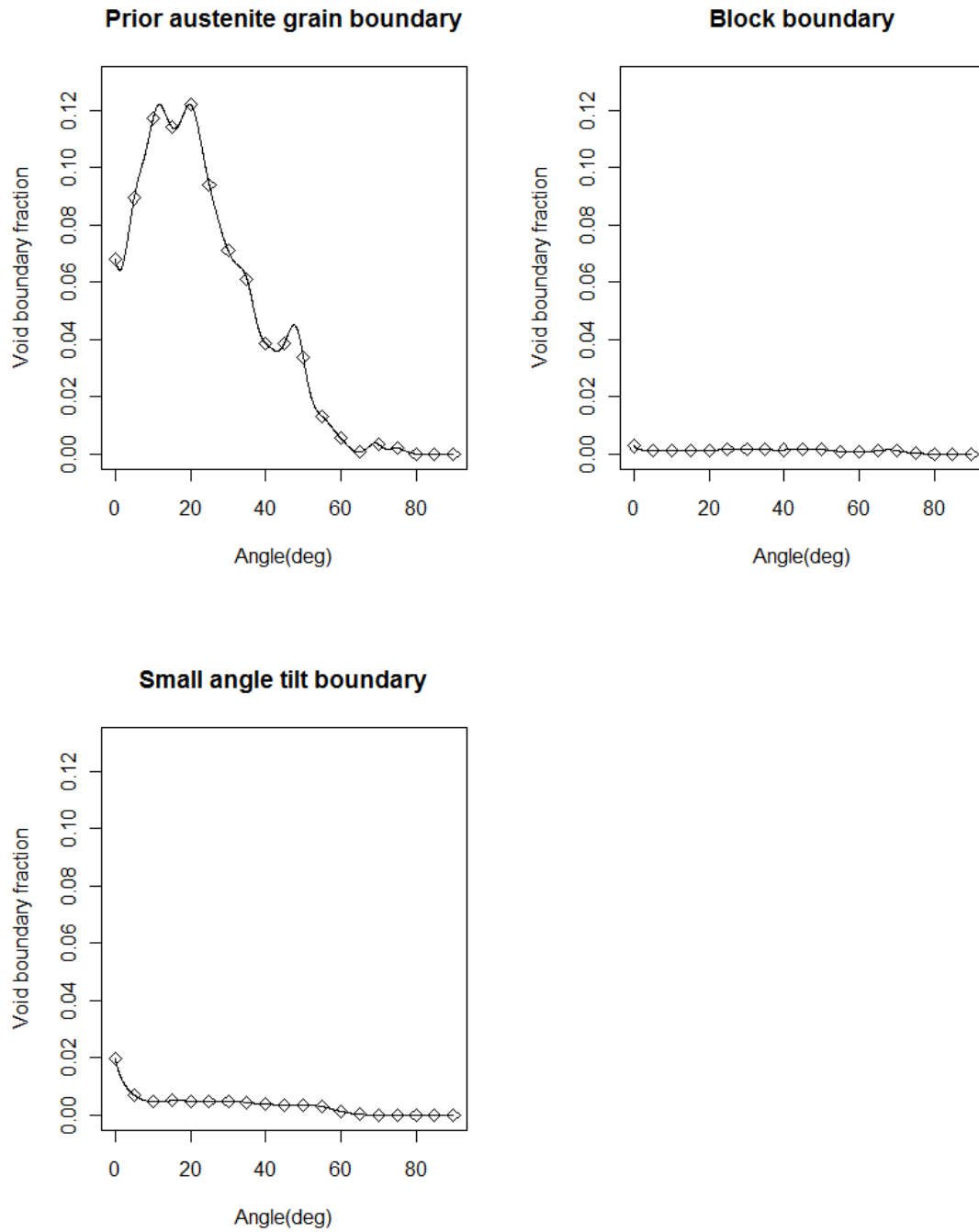


Fig. 6-16 Void boundary fraction angle distribution of 100% fractured damaged material.

いずれの損傷材においてもブロック境界，小傾角粒界でのボイド粒界占有率は小さく，旧オーステナイト粒界でのクリープボイド発生が大部分を占める．

なお 75%損傷中断材において，応力軸方向に対して小傾角粒界法線方向が  $80^\circ$  傾いた界面でボイド粒界占有率が大きく評価されている．しかし 75%損傷中断材では  $80^\circ$  傾いた粒界面の存在自体が少なかった．よってわずかなクリープボイドの存在が大きく評価されることになってしまったと考えられる．

個々の損傷材では粒界の角度分布にある程度偏りがみられるが，全損傷材について平均をとることでその影響を最小限に抑えることができると予想される．全損傷材についてボイド粒界占有率を評価した結果を Fig. 6-17 に示す．

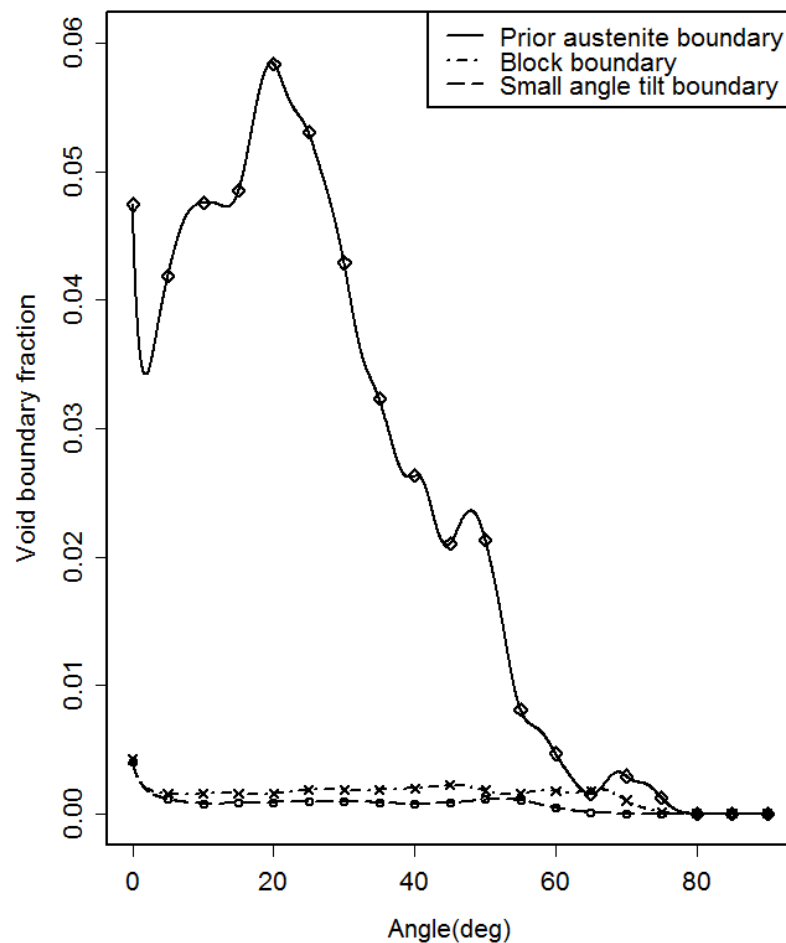


Fig. 6-17 Void boundary fraction angle distribution of all damaged material.

Fig. 6-17 から明らかなように、クリープボイドが粒界に対して占める割合は旧オーステナイト粒界上で突出して大きい。また全損傷材について平均をとった結果、個々の損傷材における粒界の角度分布のばらつきが抑えられ、ブロック境界・小傾角粒界のボイド粒界占有率は極めて低いことが分かった。ただし、ブロック境界・小傾角粒界の総面積は旧オーステナイト粒界の総面積と比較して 10 倍程度大きいことに注意を要する。

応力軸方向とのなす角度に着目すると、旧オーステナイト粒界上でも特に法線方向が応力軸方向に対して  $0\sim 30^\circ$  傾いた粒界面上でクリープボイド発生が多く起こっており、平行な粒界面ではクリープボイドはほとんど存在していないことが分かる。

クリープボイド発生が他の粒界に比べ旧オーステナイト粒界上で圧倒的に多い理由は次のように考察される。旧オーステナイト粒界はオーステナイトに相変態した際に形成されるパケット粒界やブロック境界よりも第 5 章で示した Cr や V といった不純物が偏析しやすい<sup>[33]</sup>。これらの偏析はクリープボイドの発生と成長を活性化させるため、旧オーステナイト粒界上でのクリープボイド発生・成長が支配的になったと考えられる。

また応力軸に平行な粒界面にクリープボイドがほとんど存在せず、法線方向が応力軸方向に対して  $0\sim 30^\circ$  傾いた粒界面上での発生割合が大きいという結果となったが、これには次のような理由が考えられる。応力軸方向に垂直に近い粒界では、粒界垂直応力が大きくなる傾向にある<sup>[34]</sup>。垂直応力の負荷によって空孔拡散の活性化エネルギーが低くなり、空孔集積によるクリープボイドの発生・成長が促されたと推測される。また Fig. 6-17 は  $20^\circ$  にピークを持つが、この理由としてせん断変形によるクリープボイド成長の可能性が示唆される。

# 第 7 章

## 結論

本論文では、3D-EBSD 法を応用したクリープボイドと結晶粒界の三次元計測法を利用し、クリープボイドの成長メカニズムの解析を行った。

第 2 章では 1Cr-1Mo-0.25V 鍛鋼についてレーザー顕微鏡を用い、二次元観察を行った。これにより金属微視組織とクリープボイドの発生状況を調べた。その結果、粒内に存在する介在物周辺でのクリープボイド発生と、粒界でのクリープボイド発生が確認された。また従来から用いられているクリープ損傷評価法であるボイド面積率法により、クリープボイド面積と寿命消費率との関係を算出した。両者の関係は線形ではなく、100%破断材においてボイド面積が大きく上昇していることを示した。

第 3 章ではクリープボイド三次元幾何形状の変化を定量的に評価し、新たなクリープ損傷評価法として提案した。またクリープボイド形状が損傷とともにどのように変化していくかについて明らかにした。

第 4 章では、第 2 章で粒内に観察された介在物、およびクリープボイド周辺についての元素分析を行った。分析の結果、観察された介在物が MnS であることを示した。MnS と母相との結合が弱いことから、周辺でクリープボイドが発生しやすいと考えられる。ただし介在物の発生が粒内であることにより、クリープボイドの成長は MnS 周辺に限られる。クリープボイド周辺では Cr や V の析出が確認された。Cr と V はそれぞれ  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、 $\text{V}_4\text{C}_3$  である可能性が考えられ、これらの析出物周辺がボイド発生サイトとして有効に働いている可能性が示唆された。

第 5 章では応力軸方向とクリープボイドが発生している粒界面について、応力軸方向と粒界面法線方向とのなす角度分布を算出した。またクリープボイドが発生しやすい粒界種類についても同時に評価を行った。これにより応力軸方向に対して粒界面法線ベクトルが  $0 \sim 30^\circ$  傾いた旧オーステナイト粒界でのクリープボイド発生が支配的であることを示した。ブロック境界や小傾角粒界でのクリープボイド発生はほとんど起こらないことがわかった。また応力軸方向に対して平行に近い粒界面でのクリープボイド発生はほとんどないことを示した。

これらの結果より、クリープボイド成長過程として次のことが考えられる。

クリープボイド発生段階においては、析出物の影響が大きい。粒界上に析出した  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$  周辺に空孔が集積し、それが成長することで SEM やレーザー顕微鏡で観察できるサブミクロンレベルの微小なクリープボイドとなる。MnS といった介在物は、その発生が粒内であることから、クリープ破壊には直接影響しない。これは空孔の供給が粒界と比較して粒内ではほとんどない為であると考えられる。一般的に空孔の粒内の拡散速度は粒拡散速度と比較して圧倒的に遅いことによる<sup>[35]</sup>。

クリープボイド発生サイトとなりうる析出物が発生しやすい粒界は旧オーステナイト粒界である<sup>[33]</sup>。よってクリープボイド発生割合はブロック境界・小傾角粒界と比較して旧オーステナイト粒界がほとんどを占める。またクリープボイドの発生・成長は、負荷応力によって空孔の拡散が引き起こされ、空孔同士が合体することに起因すると考えられる。つまり負荷応力が高い粒界においてクリープボイドが発生・成長しやすい。よって垂直応力が高い傾向にある、応力軸に対して垂直な粒界面でのクリープボイドの存在が圧倒的となる。

今後の課題として、結晶異方性を考慮した有限要素解析を行うことにより、粒界面における応力状態を解析することが期待される。

またクリープボイド発生には原子レベルの現象である空孔の拡散が深くかかわってくる。SEM においては  $0.5\mu\text{m}$  以上のクリープボイドしか観察することができないが、クリープボイド発生段階ではナノサイズの空孔クラスターとして存在していると考えられる。したがって分子動力学法により空孔の拡散過程を再現し、結晶粒界や析出物との関係性を明らかにすることが望まれる。

本研究では、結晶方位差がクリープボイド発生・成長に与える影響を解析するに当たり、結晶方位差が  $0\sim 15^\circ$  を小傾角粒界、 $15\sim 51^\circ$  を旧オーステナイト粒界、 $56\sim 62^\circ$  をブロック境界として分類し、解析を行った。今後、結晶方位差を連続的に評価することで、結晶方位・応力軸方向・粒界面法線方向の三者の関係を明らかにすることが期待される。

# 謝辞

本研究は、著者が酒井・泉研究室在籍中に泉聡志准教授のご指導のもと行ったものです。泉准教授には的確なご指導を賜るとともに、素晴らしい研究環境を提供していただきましたことに感謝の意を表します。

酒井信介教授には研究会等において研究に関する貴重なご意見を頂きました。厚く御礼申し上げます。

労働安全衛生総合研究所の山際謙太様には、実験機器の使用法を教えて頂き、また研究内容について議論させて頂くなど、大変お世話になりました。熱心な協力と数多くのご助言なくしては、本論文を完成することは不可能であったことを記すとともに、心より感謝致します。

株式会社 IHI の高梨正祐様にはお忙しい中、研究に関する有益なご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

同研究室の先輩方、同期、後輩の皆さんには、研究室生活を送る上で大変お世話になりました。皆さんのおかげで、楽しく有意義な酒井・泉研究室での 3 年間を送ることができました。深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、多くの方々にお世話になりました。ここに重ねて厚く謝意を表し、謝辞といたします。

# 参考文献

- [1] 緒方隆志, タービンロータ材のクリープボイド成長挙動の解明とボイド成長シミュレーションプログラムの開発, 電力中央研究所, 研究報告:T03007, 2003.
- [2] 中村馨, 緒方隆志, クリープボイド発生観察によるボイド発生モデルの開発, 電力中央研究所, 研究報告: Q08008, 2009.
- [3] 多田直哉, 高温環境下での材料寿命予測, 日本機械学会誌, Vol.113, No.1094, pp.8-11, 2010.
- [4] 田村広治, 火力発電プラントの余寿命診断技術, 溶接学会誌, 65(2), pp.147-153, 1996.
- [5] 丸山公一, 中島英治, 高温強度の材料科学 - クリープ理論と実用材料への適用, 内田老鶴圃, 1997.
- [6] K. Imamura, T. Ogata and M. Yamamoto, Proc. Int. Conf. on Advances. (2002)
- [7] 生野健, A パラメータ法による Cr-Mo-V 炭鉬のクリープ損傷における信頼性確保の検討, 日本機械学会誌, Vol.63, No. 610 pp.1213-1218.
- [8] 日本機械学会編, 動力プラント・構造物の余寿命評価技術, 技報堂出版, 1992.
- [9] R. Viswanathan, R. B. Dooley and A. Saxena, A methodology for Evaluating the Integrity of Longitudinally Seam-Welded Steam Pipes in Fossil Plants, Transaction of the ASME, Journal of Pressure Vessel Technology, Vol.110, Issue 3, pp.283-291, 1998.
- [10] 片岡哲志, Cr-Mo-V 鋼のクリープ損傷過程におけるボイドの 3 次元形態および空間分布の変化, 2010.
- [11] 鈴木清一, 足立吉隆, 材料組織解析における EBSD 解析の進展, まてりあ, Vol.47, No.2, pp.72-78, 2008.
- [12] 鈴木清一, EBSD 読本, TSL ソリューションズ.
- [13] 鈴木清一, EBSP 法の基本原理と最近のナノビーム化の利点, まてりあ, 40(7), pp.612-616, 2001.
- [14] 榎本正人, シリアルセクションングによる鉄鋼組織の 3 次元可視化と解析(相変態・材料組織), 鉄と鋼, Vol.90, No.4, pp.183-189, 2004
- [15] A.C.Lewis and A.B.Geltmacher, Image-based modeling of the response of experimental 3D microstructures to mechanical loading, *Scripta Materialia*, Vol.55, No.1, pp.81-85, 2006.
- [16] M.A.Groeber, B.K.Haley, M.D.Uchic, D.M.Dimiduk, S.Ghosh, 3D reconstruction and characterization of polycrystalline microstructures using a FIB-SEM system, *Materials Characterization*, Vol.57, No.4-5, pp.259-273, 2006.
- [17] 釜谷昌幸, 電子後方散乱回折を用いた多結晶材料の塑性ひずみの測定, *INSS journal*, 11, pp.161-172, 2004.

- [18] 米山夏樹, EBSP を用いた材料評価手法の構築. IHI 技報, Vol.47, No.4, pp157-161, 2007.
- [19] S.Ghosh, Y.Bhandari and M.Groeber, CAD-based reconstruction of 3D polycrystalline alloy microstructures from FIB generated serial sections, Computer-Aided Design, Vol.40, Issue 3, pp.293-310, 2008.
- [20] 新谷紀雄, 京野純郎, 九嶋秀昭, タービンロータ Cr-Mo-V 鋼のクリープ破壊機構領域図とクリープ損傷, 鐵と鋼, 92(5), pp.327-333, 2006.
- [21] JR.Kremer, DN.Mastrorade and JR.McIntosh, Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using IMOD, *Journal of structural biology*, Vol.116, No.1, pp.71-76, 1996.
- [22] 山際謙太, 3D-EBSD 法と電子顕微鏡画像を併用したクリープボイドと結晶粒界の三次元幾何形状の計測, 日本機械学会誌, Vol.76, No.772, pp. 1799-1805, 2010.
- [23] フラーリー, リードウェル著, 田畑吉雄訳, 多変量解析とその応用, 現代数学社, 1990.
- [24] B. A. Senior, Mater. Sci. Eng. A, 103, pp.263, 1988.
- [25] O. A. バニフ著, 鉄合金状態図集, アグネ技術センター, 2001.
- [26] 中村馨, 耐熱鋼中母相/析出炭化物界面における損傷メカニズムの理論解析:  $\alpha\text{Fe}/\text{V}_4\text{C}_3$  異相界面, 2009.
- [27] P. J. Ennis, Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant, Vol. 45, No. 12, pp. 4901-4907, 1997.
- [28] 高木節雄, 津崎兼彰, 材料組織学, 朝倉書店, 2000.
- [29] H.Kitahara, R.Uejii, N.Tsuji, Y.Minamino, Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel, Acta Materialia, Vol.54, Issue 5, pp.1279-1288, 2006.
- [30] 森戸茂一, 組織キャラクタリゼーション--複雑組織は解明されているか, ふえらむ, 14(2), pp.90-96, 2009.
- [31] 古原忠, マルテンサイトおよびベイナイトの基地組織の特徴, ふえらむ, 12(12), pp.748-752, 2007.
- [32] 田中豊, 垂水共之編, 統計解析ハンドブック 多変量解析, 共立出版, 1995.
- [33] 光原昌寿, 2.25Cr-1Mo 鋼 HAZ のクリープ変形中における組織変化, 九州大学大学院総合理工学報告, Vol. 28, No. 1, pp. 9-15, 2006.
- [34] M.Kamiya, Influence of grain boundaries on short crack growth behavior of IGSCC, Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures, Vol. 27, No. 6, pp. 513-521, 2004.
- [35] Th.ホイマン著, H.メーラー協力, 藤川辰一郎訳, 金属における拡散, シュプリンガー・フェアラーク東京, 2005.

以上

通し番号 1-71 完

修士論文

平成 23 年 2 月 10 日提出

機械工学専攻 96238 平松 嵩大