経年模擬ステンレス鋼の機械的特性評価*

(第2報, アトムプローブによるステンレス鋼の時効組織の検出)

吉村 敏彦^{*1}, 石川 雄一^{*1}
榎本 邦夫^{*2}, 坂田 信二^{*2}

Evaluation of Mechanical Properties of Stainless Steels after Simulated Service Conditions (2nd Report, Detection of the Aged Microstructures of Stainless Steels Using the Atom Probe)

Toshihiko YOSHIMURA, Yuichi ISHIKAWA,
Kunio ENOMOTO and Shinji SAKATA

Microstructural changes in the ferritic phase of ferritic and ferritic/austenitic duplex stainless steels during aging have been examined using the atom probe and the position-sensitive atom probe. These provide a means for atomic-scale microstructural and microchemical analysis, and allow the composition variations in the sample to be reconstructed in 3-D with subnanometer resolution. With the progress of aging, the ferritic phase undergoes phase decomposition via the spinodal mechanism, and the initial fluctuation in Cr concentration develops, resulting in the precipitation of Cr-rich particles with modulated three-dimensional interconnected structure. The hardening may be attributed to the spinodal decomposition, that is, the lattice misfit effect, resulting in increase in fluctuation of Cr concentration and Cr-rich particle precipitation in the modulated structure. An increase in hardness is closely related to the volume fraction of Cr-rich particles.

Key Words: Life Prediction, Iron and Steel, Hardness, Aging Embrittlement, Phase Decomposition
Ferritic Stainless Steel, Duplex Stainless Steel, Atom Probe, Spinodal Decomposition

1. 緒 言

経年プラントの長期にわたる健全性と信頼性を確保し、長寿命化を図るためには、プラント機器材料の余寿命評価が必要不可欠な課題となる。このため、(1)機器の長期使用下での材料強度変化の把握、(2)その強度劣化メカニズムの解明、および(3)その早期検出に関する技術開発が望まれている。特に、プラントの主要材料の一つであるステンレス鋼については、その機械的性質の経年変化の解明が必要である。

オーステナイト/フェライト2相ステンレス鋼はプラントのポンプやバルブに使用されており、プラントの長期使用中にフェライト相の475°C脆性が重要な問題となる。この475°C脆性はFe-Cr合金を573~813 Kの温度範囲で保持した際に発生するFeとCrの2相分離反応(Cr濃度の高い α' 相とFe濃度の高い α 相への分解)であることが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。我々は現在まで機器の長期使用下での強度変化のメカニズムの解明のため、フェライトステンレス鋼⁽³⁾や2相ステンレ

ス鋼のフェライト相^{(4)~(6)}の相分離過程をアトムプローブにより調べてきた。そして723 Kにおいてはスピノーダル分解によって2相分離が起き、Cr-richな α' 相を形成し、材料が硬化、脆化することを示した。

本研究では、これまで報告したアトムプローブ(AP)によるデータおよび最近製作した三次元アトムプローブ(POSAP)の結果を総合的に整理することによって、フェライトステンレス鋼とフェライト量の異なる2種類の2相ステンレス鋼のフェライト相に起こる相分離過程と硬化との関連を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材と硬度測定 実験に用いたフェライトステンレス鋼および2相ステンレス鋼の化学組成を表1に示す。なお α 相および γ 相の組成はSEM-EDSにより求めた。時効は電気炉中で表2の条件で行った。

硬さ測定にはマイクロビッカース硬度計を用いて、フェライトステンレス鋼は荷重300 gで、2相ステンレス鋼は50 gで各10箇所測定した。

2.2 アトムプローブ分析 アトムプローブ分析には自作のレーザ型アトムプローブを用いた⁽⁷⁾。アトムプローブ分析には針状試料を用いる。受入れ材およ

* 原稿受付 平成5年3月9日。

^{*1} 正員、(株)日立製作所機械研究所(〒300 土浦市神立町502)。

^{*2} 正員、(株)日立製作所機械研究所(〒317 日立市幸町3-1-1)。

表 1 供試材の化学成分とフェライト量(wt%)

Element	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	P	S	TN	Fe	α (%)
Fe-28Cr	0.020	0.270	0.010	<0.08	28.40	—	0.009	0.011	0.002	Bal.	100
Fe-28Cr-5Ni	0.021	0.280	—	4.990	28.40	—	0.009	0.009	0.002	Bal.	100
SUS329J2L	Bulk	0.010	0.720	0.700	6.150	24.82	3.220	—	—	Bal.	65
	α	—	—	—	4.88	27.26	3.87	—	—	62.82	
	γ	—	—	—	7.85	23.74	2.60	—	—	64.11	
CF-3M		0.016	1.360	0.610	10.05	19.40	2.210	0.014	0.005	0.043	12.5
	α	—	1.19	—	5.81	25.78	3.58	—	—	63.64	
	γ	—	1.34	—	10.00	19.97	2.21	—	—	66.49	

(α :Ferrite, γ :Austenite)

表 2 供試材の時効条件

Material	Aging Temp.(K)	Aging time (h)
Fe-28Cr	623	5000
	673	5000
	723	~11000
Fe-28Cr-5Ni	623	5000
	673	5000
	723	~11000
SUS329J2L	723	~5000
CF-3M	748	~2500

図 1 アトムプローブおよび三次元アトムプローブの分析領域

び時効材から切削加工により 0.25 mm 角で長さ 15 mm の角材を切り出し、先端を酸溶液中で電解研磨し、先端の曲率半径が 100 nm 以下の鋭い針状試料とした。電解研磨した針状試料を超高真空の容器中に導入した後、20~40 K 程度の極低温に冷却し、数 kV の正の高電圧を印加する。He 等の不活性ガスを真空容器内に導入すると、針先端の高電界によりガス原子が表面原子の直上で電界イオン化し、放射状に飛行してスクリーンに表面原子の位置を約 100 万倍に拡大投影する。これは電界イオン顕微鏡(FIM)と呼ばれ、FIM 像より表面原子の配列と結晶構造を調べることができる。さらに、ガスを排気し約 1 nS 幅のレーザパルスを集光照射すると、図 1 に示すように表面原子は電界蒸発しイオンとなって表面から脱離する。脱離イオンのうち、スクリーン上にあけられた捜査穴(プローブホール)を通過したイオンのみが飛行してイオン検出器に到達する。この際タイマーでイオンの飛行時間を測定すると、蒸発イオンの質量すなわち種類を同定することができる。試料先端の表面原子は 1 個ごと順に電界蒸発するので、表面から 1 原子層ごとの組成分析を行うことができる。プローブホールがイオンを取り入

れる領域の大きさは、1 原子層から蒸発する原子の数を規定する。本実験条件ではその数が試料に印加する電圧に依存するため、時系列的に検出されたイオンを順番に 50 個ごとのブロックに分け、各ブロックにおける合金構成元素の組成を求め、印加電圧から深さを較正しほぼ 1 原子層ごとの濃度プロファイルを描くことにした。また、分析範囲をより広くとるため、1 試料あたり約 20 000 個のイオン(≒400 原子層の深さ)を検出した。図 1 にアトムプローブで検出される針先端の分析領域を示す。プローブホールが規定する針先端の分析領域は直径約 10~20 Å の円筒領域に相当し、1 原子層ごとの平均濃度変化が明らかになる。

さらに、最近製作した三次元アトムプローブ⁽⁸⁾では、プローブホールの付いたスクリーンとイオン検出器の代わりに飛行時間測定用のマイクロチャンネルプレートとイオンの飛来位置を決定する位置検出器からなる POSAP 検出器⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ (英国 Kindbrisk 社製)を設置し、針先から電界蒸発したイオンの飛行時間とともに、検出器へ到着した位置を検出する。その結果分析領域は図 1 に示すように約 15~30 倍拡大されて直径

最大 300 Å の円筒領域になり、さらに分析領域内の原子の位置と種類を立体的に調べることができる。1 試料あたり 10~30 万個のイオンを検出した。原子の位置と種類の立体視覚化には、画像処理コンピュータを用いた。

3. 実験結果とその検討

3・1 硬度変化 図 2 にフェライト相の硬度変化と時効時間の関係を示す。Fe-28Cr-5Ni 鋼および SUS 329 J 2 L 鋼では時効の初期から急速に硬化するが、Fe-28Cr 鋼では時効初期にはほとんど硬化を示さず、1 000 h 以降で顕著な硬化を示す。CF-3 M 鋼のフェライト相も時効により硬化する。SUS 329 J 2 L 鋼および Fe-28Cr-5Ni 鋼では、5 000 h から 10 000 h にかけて硬度が減少している。また CF-3 M 鋼も 1 000

h 以上で硬度減少している。

3・2 電界イオン顕微鏡観察 Fe-28Cr 鋼の 5 000 h 時効材の FIM 像を図 3 に示す。輝点 1 個 1 個が針先の表面原子を表し、輝点の集まった明るい領域は Fe-rich 相に相当し、輝点の少ない暗い領域は Cr-rich な α' 相を示している。 α' 相は数原子層のオーダで入り組んだ形態で析出している。このような Fe-rich 相と α' 相からなる変調構造は、Fe-28Cr-5Ni 鋼⁽¹¹⁾ や SUS 329 J 2 L 2 相ステンレス鋼のフェライト相においても、観察されている。

3・3 アトムプローブ分析 Fe-28Cr-5Ni 鋼の受け入れ材、100 h 材、1 035 h 材、および 5 000 h 材から得られた Cr 濃度プロファイルの一部を図 4 に示す⁽³⁾。受け入れ材は、平均組成である 30 at% 近傍を中心とした濃度を示しており、濃度ゆらぎが存在する。1 ブロック 50~100 個という少ないサンプリングによる統計的なゆらぎのみならず、受け入れ材自身に初期濃度ゆらぎが存在するものと考えられる。この初期濃度ゆらぎは 100 h 時効により成長し、1 000 h では Cr 濃度が 60 at% 以上の α' 相の析出が起こる。 α' 相の周囲に Cr 濃度が 10 at% 以下の Fe-rich 相が存在している。5 000 h 時効では、 α' 相の Cr 濃度の増加はないが、粒子サイズがより大きくなる。1 000 h までの初期

図5 2相分離した領域のCr濃度プロファイル

濃度ゆらぎの段階的成長とCr-rich相の析出形態は、 α' 相がスピノーダル分解機構によって形成されることを示唆している⁽³⁾⁽⁵⁾。

フェライトステンレス鋼や2相ステンレス鋼のフェライト相に形成される α' 相およびその近傍のCr濃度を比較検討した結果を図5に示す。ここで各Cr濃度プロファイルは、全プロファイルの一部である。同じ時効条件である723 Kで5000 h材においても、Niを含有しないFe-28Cr鋼では60%以上の濃度を有する α' 相は見当たらないのに対して、Fe-28Cr-5Ni鋼、SUS 329 J 2 L鋼やCF-3 M鋼のフェライト相には多量にまた幅広く存在している。このことは、Niが2相分離を加速する効果があることを示している。SUS 329 J 2 L鋼はFe-28Cr-5Ni鋼に比べて α' 相の分布する波長が長く、低Cr濃度領域も大きくなり、2相分離がより進んだ状態である。両者のフェライト相の平均Cr濃度およびNi濃度はほぼ等しいことから、含有するMoやSi量の違いが相分離速度に影響を与えたのではないと思われる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。CF-3 M材もFe-28Cr-5Ni鋼より α' 相のサイズ、波長とも大きく、相分離が進行している。これは時効温度が高いこと、およびCr含有量は低いもののNi、Mo、Si含有量がFe-28Cr-5Ni鋼より多いため、CF-3 M材のほうが

Black spot: Cr, Dark spot: Fe
図6 蒸発原子の二次元マッピング
(SUS 329 J 2 L, 723 K×1000 h)

図7 α' 相の立体像(SUS 329 J 2 L, 723 K×1000 h, Cr>45 at%)

速く相分離したものと考えられる。

3・4 三次元アトムプローブ分析⁽⁸⁾ 三次元アトムプローブ分析では、まず検出器に到着したイオンの位置と種類の二次元マッピングデータを蓄積する。図6はSUS 329 J 2 L鋼の724 K, 5000 h時効材の二次元元素マッピングで、Cr原子を黒色、Fe原子を灰色で示している。ここで、マッピングの厚さは約1原子層である。Cr原子が凝集した α' 相が二次元的に表示されている。1試料あたり約30万個のデータを採取し、分析前後に試料に印加した電圧と試料表面から検出器までの距離より図2に示した円筒分析領域の直径と深さを算出して、二次元マッピングデータを三次元に拡張する。三次元元素マッピングだけではCr原子

図 8 Cr 濃度の頻度分布(SUS 329 J 2 L, 723 K, 三次元分析)

が立体的に偏析した α' 相の形態を詳細に把握することは困難であるため, Cr 原子が一定濃度以上偏析した領域に色付けを行うアイソサーフェース表示を行った。これは二次元での等高線表示に相当するものである。図 7 は SUS 329 J 2 L 鋼の 5 000 h 時効材のアイソサーフェース表示であり, Cr を 65 at% 以上含有する領域を示している。FIM 像では明確にならなかったが, α' 相は三次元的に分岐した構造をもっていることがわかる。また, 100 h, 1 000 h においても同様に複雑に分岐した Cr-rich 相が観察されている。

3・5 総合的検討 SUS 329 J 2 L 鋼の 723 K 時効材において, 三次元アトムプローブで得られた円柱分析領域を原子 50 個ごとのブロックに区切り, 各ブロック内の Cr 原子の個数より Cr 濃度を求め, Cr 濃度の頻度分布を調べた結果を図 8 に示す。受け入れ材ではほぼ二項分布に近い分布形態であるが, 時効が進展するにつれて分布が幅広くなり, 1 000 h や 5 000 h では 60 at% 以上に新たなピークが発生している。これは, Cr 濃度ゆらぎの振幅の増加と α' 相の析出を示している。

一般の粒子分散強化合金に比べて α' 相の析出は非常に微細であるが, フェライト相の靱性⁽¹⁵⁾を左右する Cr-rich 相の析出とそれに伴う硬化現象を探るため, Cr-rich 相の粒子サイズと分布波長を求め, 硬化との対応を検討した。その結果を図 9 に示す。ここで, 初期硬度の異なる各材料のデータを整理するため, 時効材の硬度から受け入れ材の硬度を引き受け入れ材の硬度で割った値(硬度変化率)を用いた。硬化と粒子サイズや分布波長との関係は, 材料ごとに異なり強い相

- SUS329J2L, 723K(POSAP) ▲ Fe-28Cr-5Ni, 523-673K
- △ SUS329J2L, 723K(AP) ● Fe-28Cr, 523-673K
- Fe-28Cr-5Ni, 723K(AP) + CF-3M, 748K
- Fe-28Cr, 723K

図 9 Cr-rich 相のサイズおよび分布波長と硬度変化の関係((a)粒子サイズ, (b)分布波長)

関を示していない。

Cr 濃度の頻度分布は, 従来のアトムプローブでは図 1 に示したような直径 10~20 Å の円柱領域での濃度別の体積分布を表わし, 三次元アトムプローブでは直径 300 Å の円柱領域での濃度別体積分布を表わしている。こうした Cr 濃度頻度分布から一定の Cr 濃度(40~60 at%)以上の領域が硬化に寄与するものと考え, その体積分率を求め硬化との対応を検討した。その結果, 図 10 に示すように Cr 濃度 45 at% 以上の体

図 10 Cr-rich 相の体積分率と硬度変化の関係

積分率の平方根と硬度変化率がほぼ比例関係にあることが明らかになった。また図2に示したような SUS 329 J 2 L 鋼の 5 000 h での硬さの減少も、過時効によって Cr-rich 相のサイズと波長の比が大きくなり体積分率が低下したことで説明がつく。

図4に示したようにこれらのフェライトステンレス鋼や2相ステンレス鋼では、スピノーダル分解によって Cr の初期濃度ゆらぎが徐々に成長し α' 相が析出する。そしてフェライト相の硬化は、スピノーダル分解の初期段階である Cr の濃度ゆらぎ変調の増加とともに起こり、中～後期では Cr-rich 相の析出に伴う変調構造の形成により生じる。したがって硬度上昇は Cr 濃度 45 at% 以上の領域の体積比に依存する。この初期段階での硬化は、格子のミスフィット効果によるものとされている⁽¹⁶⁾。つまり、転位と、Cr 濃度ゆらぎによりもたらされる弾性ひずみ場との相互作用が硬化の原因となる。一方スピノーダル分解の後期では、析出した α' 相の変調構造により形成される応力場と転位の相互作用が硬さに寄与するものと思われる。このような変調構造による硬化は、粒子サイズや変調波長には影響を受けず、体積分率のみに依存することが報告されている⁽¹⁷⁾。すなわち転位が変調構造を通過するために必要な応力は、次式で与えられる。

$$\tau_a = C \cdot G \cdot \delta \cdot V_f^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

V_f は析出物の体積分率、 δ は格子ミスマッチ、 G は弾性係数、 C は定数である。したがって本結果も極

めて微細な Cr の濃度ゆらぎや析出する α' 相の変調構造が結晶内の転位の運動を阻止し、硬化をもたしたものと考えられる。

またこのような α' 相の析出はフェライト相内の磁区を細分化し、磁壁の移動を阻止する。その結果、経年劣化度を超電導量子干渉計(SQUID)等の高性能の磁束計で磁気特性の変化として計測することができる⁽¹⁸⁾。さらに α' 相の析出に伴い形成される Cr 濃度 12 at% 以下の Cr 欠乏相は電気化学的特性も変化させる⁽¹⁹⁾。したがって、オーステナイトステンレス鋼の鋭敏化による Cr 欠乏層の検出に用いられる電気化学的再活性化法等の手法により経年劣化度を検知することも可能である^{(20)~(21)}。

4. 結 論

アトムプローブ電界イオン顕微鏡と三次元アトムプローブを用い、時効に伴うフェライトステンレス鋼および2相ステンレス鋼のフェライト相のミクロ組織変化を調べた。時効に伴い Cr の初期濃度ゆらぎは徐々に大きくなり、 α' 相が三次元的に分岐した複雑な形態を有する変調構造を形成する。合金の硬化は、スピノーダル分解による Cr 濃度ゆらぎの増幅と、 α' 相の変調構造の形成によって起こり、Cr 濃度 45 at% 以上の Cr-rich 相の体積比とよい対応が付くことが明らかになった。

三次元アトムプローブの製作において、御協力いただいたオックスフォード大学の Dr. G. D. W. Smith, および Dr. A. Cerezo の両氏に深く感謝する。

文 献

- (1) Trautwein, A. and Gysel, W., *ASME STP*, **756**, (1982), 165.
- (2) 本田・酒井・松島・高岡, 鉄と鋼, **69**(1983), 543.
- (3) 吉村・石川・榎本, 機論, **57-542**, A(1991), 2543.
- (4) 吉村・石川, 日本金属学会誌, **56-8**(1992), 873.
- (5) Yoshimura, T. and Ishikawa, Y., *ASME, PED-46*, (1990), 77.
- (6) 土屋・石川・大高, 機論, **59-561**, A(1993), 1345.
- (7) Yoshimura, T. and Ishikawa, Y., *Solid-State Electronics, Suppl.*, (1990), 321.
- (8) Yoshimura, T. and Ishikawa, Y., *Asian Pacific Conference on Fracture and Strength' 93, JSME-MMD*, (1993-7), 745.
- (9) Cerezo, A., Godfrey, T. J. and Smith, G. D. W., *Rev. Sci. Instrum.*, **59**(1988), 862.
- (10) Cerezo, A., Godfrey, T. J. and Smith, G. D. W., *Journal de Physique*, **49-C 6**(1988), 862.
- (11) Yoshimura, T., Ishikawa, Y., Otaka, M. and Tsuchiya, S., *ASME, PVP-208*(1991), 9.
- (12) Solomon, H. D. and Levinson, L. M., *Acta Metall.*, **26**(1978), 429.
- (13) Chung, H. M. and Leax, T. R., *Mater. Sci. Technol.*, **5**

- (1990), 249.
- (14) Cerezo, A., *Vacuum*, **42**-10(1991), 605.
- (15) 榎本・長谷川・大高・斎藤, 日立地方講演会講演論文集, (1989), 19.
- (16) Park, K., Lasalle, J. C., Schwartz, L. H. and Kato, M., *Acta Metall.*, **34**-9(1986), 1853.
- (17) Wagner, R., *Czech. J. Phys.*, **B31**(1981), 198.
- (18) 大高・ほか2名, 機論, **59**-560, A(1993), 1104.
- (19) 石川・姜・吉村・尾崎, 材料と環境, **40**(1991), 674.
- (20) 姜・石川・吉村, 日本金属学会誌, **56**-9(1992), 1037.
- (21) Jiang, X., Yoshimura, T. and Ishikawa, Y., *J. Electrochem. Soc.*, **139**-4(1992), 1001.
-