

γ系ステンレス鋼の3次元微構造解析

研究代表者 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 准教授 寺西 亮

1. 緒言

鉄は、我々の住む地球の地表で、酸素、ケイ素、アルミニウムに次いで多く存在する元素であり、鉄にさまざまな元素を添加することで作製される鉄鋼材料は現代社会の基盤材料となっている¹⁾。ステンレス鋼は、「耐食性」「耐熱性」「意匠性」「低温特性」「加工性」などの優れた特性を有し、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト系、オーステナイト・フェライト系、析出硬化系に大別される。このうち、オーステナイト系（以降γと表記）ステンレス鋼は、耐食性や延性、靱性に富み、また広い温度範囲で優れた機械特性を示すほか磁性や低温脆性がないこと等から、家庭用品をはじめ建築用材、自動車、鉄道車両用材など産業分野に広く普及している（その需要は全ステンレス鋼の6割を超える）²⁻⁵⁾。

これら優れた特性を有するγ系ステンレス鋼ではあるが、環境によっては応力腐食割れや孔食、粒界腐食などの局部腐食現象が起こる⁶⁾。また、鋼を溶接する際の加熱時にCr炭化物生成温度域になると、Fig. 1に示すように結晶粒界にCrを主成分とするM₂₃C₆と呼ばれる炭化物が析出し、その近傍ではCr欠乏層が形成される。その際、Cr濃度が不動態を維持するためのCr濃度（12%）を下回ると耐食性が低下し、その結果腐食が発生する（粒界腐食）。Cr欠乏域が形成された状態は鋭敏化と呼ばれる。

鋭敏化したγ系ステンレス鋼の粒界腐食を防止するためには、粒界にM₂₃C₆が析出した鋼を1273 K以上の高温に再加熱後急冷する処理（溶体化処理）を行う必要がある。この処理によって、析出したM₂₃C₆は再び母相中に溶解込みCr欠乏層が消失し、粒界腐食に対する感受性が低減する。また、実用上溶体化処理が困難な場合は、鋼中の炭素含有量が低い低炭素鋼を使用するか、Crよりも炭素との親和力が強いTiやNbを添加し、鋼中の炭素をTiCまたはNbCの形で予め安定化処理を施した鋼種が使用される⁷⁾。Nb添加

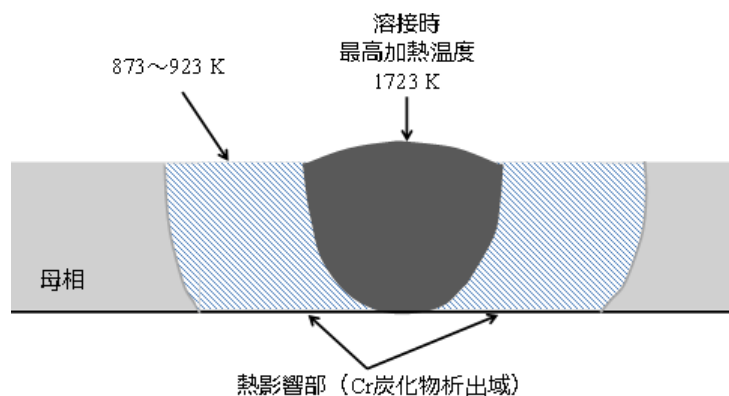


Fig.1 Schematic image of welded part in austenitic stainless steel

鋼は、耐食性や耐熱性が高く、化学プラントの配管やボイラの熱交換器などに使用されている⁸⁾。

Nb 添加鋼では、母相中への Nb 原子の固溶や Nb を主成分とする析出物の生成により材料の強度が向上することが知られている⁹⁻¹²⁾。例えば、結晶粒サイズは溶体化温度に依存するが^{13,14)}、Nb 原子によるドラッグ効果や NbC によるピンニング効果により再結晶速度を遅延させることが可能となる¹⁵⁻¹⁷⁾。その結果、結晶粒の微細化を促進することが可能となり、靱性や引張り強度の向上が期待できる^{18,19)}。さらに、NbC の存在は析出強化や応力にも大きな影響を及ぼすこと²⁰⁾、NbC の析出が M23C6 の析出を誘発すること²¹⁾、また固溶体中の C 量の低下が成形性を改善する²²⁾などの報告がある。このように、元素の添加や第二相の析出によって母材の特性を改質することができるが、鋼のマクロ特性を理解し、更に高めていくためには試料中の析出物などの微構造の知見を得ることが非常に重要となる。

微構造の解析は、これまで走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy、SEM) や走査透過型電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy、STEM) 等の手法を用い、一般的には二次元的に行われている。これに対して、組織を 3 次元的に解析する手法が近年大きく進展してきており、材料開発分野のみならず、医学、地学、鉱物、機械、航空宇宙など多岐にわたる分野で展開されている。3 次元観察は、Fig. 2 に示すように奥行きを正確に把握することができるため、2 次元では捉えられなかった情報も得ることができる。換言すると、組織を 3 次元的に把握しなければ物体の形態や空間分布を正しく評価することにはならないとも言える。これまでに報告されている主な 3 次元解析法を Table1 に示す。3 次元アトムプローブ (3 Dimensional Atom Probe、3DAP) 法^{23,24)}、(S)TEM トモグラフィ法²⁵⁻²⁷⁾、集束イオンビーム (Focused Ion Beam、FIB) 法と SEM 法を組み合わせた FIB-SEM シリアルセクションング法^{28,29)}、光学顕微鏡 (Optical Microscopy、OM) シリアルセクションング法³⁰⁾などがあり、それぞれの手法において分解能と観察領域に特徴がある。そのため、観察対象のサイズや組成など、対象とする材料や要求される情報に対して装置や手法を適切に使い分けることが重要である。

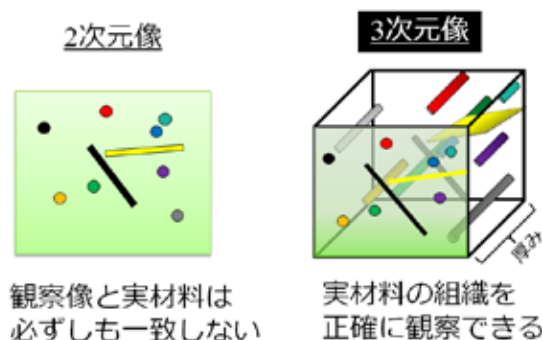


Fig.2 Difference of microstructures observation in 2D and 3D

Table 1 Kinds of 3D observation method ³¹⁾

手法	分解能	観察領域	利点	観察対象	
3DAP	高い ↑ ↓ 低い	狭い ↑ ↓ 広い	元素の偏析まで観察可能	原子	
(S)TEMトモグラフィ			TEMの高い分解能	析出物 転位	
シリアルセクション法			FIB (-SEM)	EDSやEBSDとの組み合わせが容易	結晶粒(方位) 析出物 ポイド
			OM	エッチングによるコントラスト調節可能	結晶粒 析出物 ポイド
X線トモグラフィ	低い	広い	広範囲観察可能	析出物 ポイド 結晶粒	

Nb 添加鋼においても、析出物の析出挙動や分散状態は SEM や(S)TEM 等をはじめとするさまざまな 2 次元的解析手法により数多く解析されてきているが³²⁻³⁵⁾、Fig. 2 に示すように析出物の形態等を 3 次元的に構造解析することができればマクロ的な特性と組織の相関に対する理解をより一層深めることができる。そこで、本研究では Nb 添加鋼を 3 次元解析し、粒界析出物の分散状態や形態の情報を得ることを目的とする。

2. 実験方法

2-1 熱処理条件と試料準備

本実験に使用した Nb 添加鋼は、圧延後の厚み 5 cm 程度のバルク状で、Table 2 に示す化学組成を有する。本研究では Fig. 3 に示す条件で試料を作製した。まず、試料を取り扱いやすくする目的で厚さを 1 mm 程度まで圧延し、その後、1573 K で 3.6 ks の溶体化処理した後、1173 K で 10.8 ks で安定化処理を施した。SEM 用試料は、1 mm×1 mm のサイズに切り出した後、FIB 入射側面と表面をバフ研磨し、TEM 用試料は Automatic power control Model 120 (Fischione 社製) を用いて 90%の酢酸と 10 %の過塩素酸の浴中で電解研磨を行った。

Table 2 Composition of sample

	C	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Nb	Al	N
mass%	0.03	0.37	1.54	0.02	9.77	17.40	0.10	0.15	0.01	0.44	0.02	0.02
at%	0.14	0.73	1.55	0.04	9.20	18.47	0.06	0.13	0.01	0.26	0.04	0.06

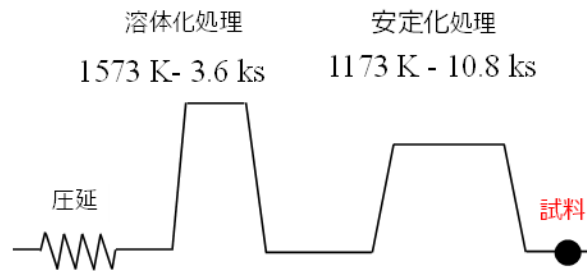
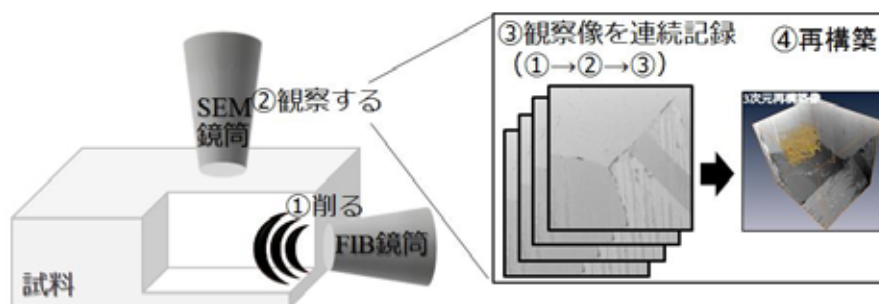


Fig.3 Condition of sample preparation

2-2 解析方法

試料の3次元観察は、FIB-SEMを用いたシリアルセクションング法により観察したデータを3次元再構築することにより取得した。FIB-SEMシリアルセクションング法とは、Table 1に示したように3次元再構築像の取得方法の一つであり、OMシリアルセクションング法よりも分解能が高く、TEMトモグラフィ法よりも広いサブマイクロメートルからミリメートルのオーダーでの観察に優れる。またチャンバー内に挿入できる試料サイズであれば観察が比較的容易に行え、磁性材料や生体材料などTEM観察に不向きな材料に対しても制約が少ないという特長がある。本法による観察像の解像度は、x-y面はSEM装置の分解能に依存し、z方向は試料のスライス厚みに依存する。このことから、必要なボクセル分解能や取得体積を制御しやすいことも特長として挙げられる²⁸⁾²⁹⁾³⁶⁾³⁷⁾。

本研究では、本法を用いて連続的に断面SEM像を取得して3次元可視化を行った。作業手順をFig. 4に示す。



- ① FIBのGa⁺ビームにより試料の最表面の一定厚みを削る。
- ② 現れた新しい断面をSEMで観察する。
- ③ ①と②の工程を繰り返して同視野の連続断面SEM像を取得する。
- ④ 取得した連続SEM像をPC上で3次元可視化する。

Fig.4 Schematic image of FIB-SEM slice-sectioning tomography method

3. 結果と考察

3-1 3次元観察

FIB-SEM シリアルセクション法により得られた連続断面 SEM 像の一部と、観察した部分の説明図をそれぞれ Fig. 5(a)と(b)に示す。この視野では粒界上の析出物が母相よりも濃いコントラストで存在していることが分かる。この断面像のうち、粒界面が可視化領域の側面と平行となるように赤い四角で囲んだ領域(横 1.5 μm , 縦 3.5 μm , 奥行き 4.5 μm)における粒界析出物を PC 上で立体的に可視化した。

3次元再構築を行うために使用した連続断面 SEM 像の一枚を Fig. 6(a)に示す。ここで、淡いコントラストの結晶粒を粒 A、濃いコントラストの結晶粒を粒 B とする。粒 A と粒 B の間の粒界析出物を 3次元再構築したところ、Fig. 6(b)に示すように 124 個の析出物が得られた。この可視化した box 内の x、y、z 方向は Fig. 6(b)中に示している。

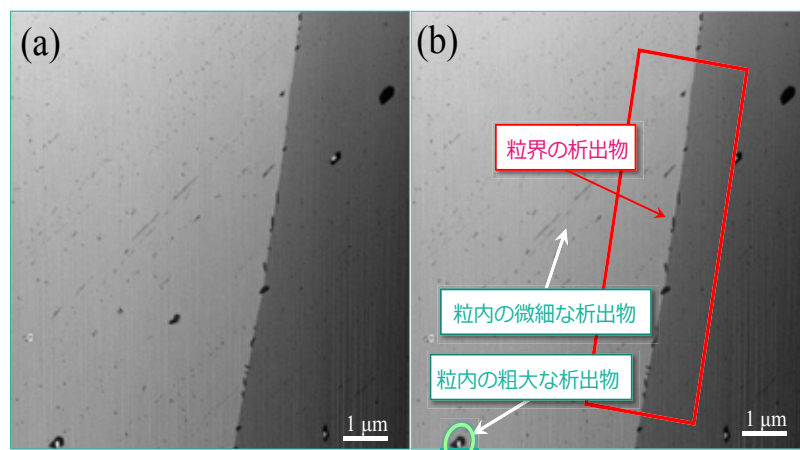


Fig.5 Cross-sectional SEM image (a) and explanations of the observed area

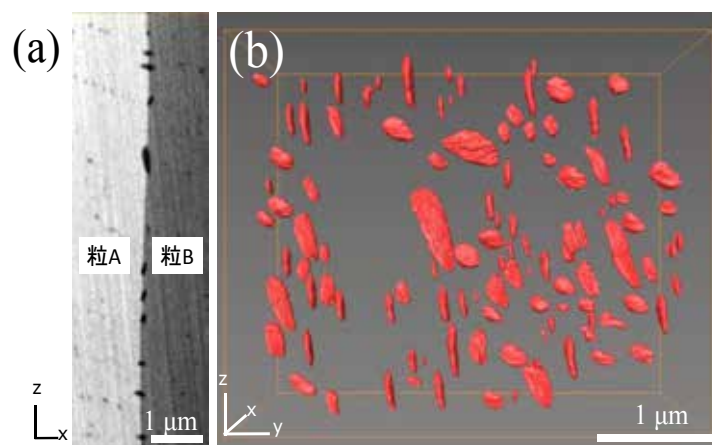


Fig.6 Cross-sectional SEM image of grain boundary at x-z plane(a) and 3D-structure of the precipitations at the grain boundary(b)

3-2 統計処理

得られた粒界析出物について、フェレ径における方位ベクトルを統計的に処理することを試みた。このとき、共分散の固有値および固有ベクトルの概念を用いた。3次元であることを考慮して3×3の共分散行列Aを置き、Aに対して0ではない変換ベクトルxがあるとすると、(1)式が成り立つ。

$$A = \lambda x \quad (1)$$

ここで、 λ はAの固有値、 x は固有ベクトルである。ボクセルデータを共分散行列Aと捉えると、広義では λ は変形の大きさ、 x は変形の方角と考えられる。したがって、(2)式で定義される変数Aを考える(X,Y,Zは各ボクセルの位置)。

$$A = aX + bY + cZ \quad (2)$$

分散が最大となるa、b、cを導出することで、最も散らばる際の度合と方向を決定することができ、フェレ径aにおけるx、y、z方向の固有ベクトルが求められる。フェレ径cにおける固有ベクトルについては、同様に最も散らばりの少ない際の度合と方向により(d,e,f)を求めることができる。フェレ径bの固有ベクトルは、得られた(a,b,c)と(d,e,f)の直交成分から求められる。

上述した定義による統計を用いて成長方向による析出物の判別を行った。フェレ径aにおけるz方向の固有ベクトル(Evector-az)とフェレ径bにおけるx方向の固有ベクトル(Evector-bx)の分布図をFig. 7に示す。分散状態が特定の場所で密であったことから、数値によってしきい値を設け、3種類に色分けした。この数値により、フィルターをかけて再構築を行った像をFig. 8に示す。Fig. 7において飛び地的に存在し分別できなかったプロット点は、Fig. 8において赤で示される析出物である。これらは十分成長していなかったため、フェレ径の固有ベクトルによる傾向が現れていなかったものと考えられる。その他

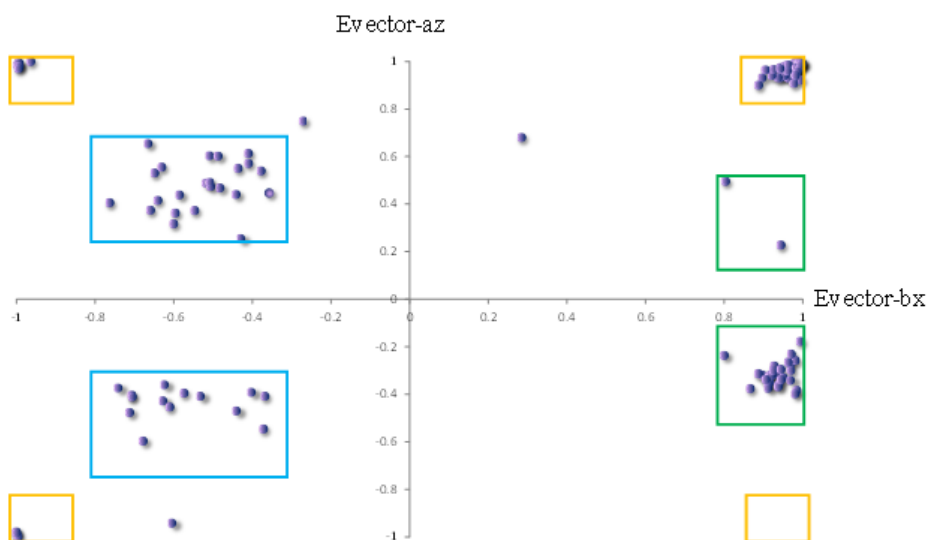


Fig.7 Distributions of characteristic vector of Feret's diameter a and b for z-direction and x-direction, respectively

121 個の析出物については、成長ベクトルの統計的な処理によりはっきりと認識することができた。

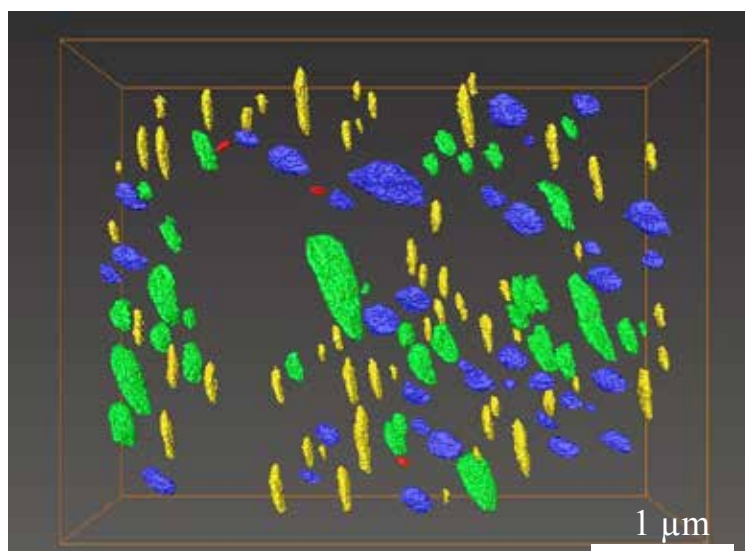


Fig.8 3D image reconstructed after filtration of characteristic vector

3-3 3次元像の構築

Fig. 9(a)に3次元再構築像の観察方向を図示し、これらの観察方向から観察した黄色の析出物の分散状態を Fig. 9(b)に、青色の析出物の分散状態を Fig. 9(c)に、緑色の析出物の分散状態を Fig. 9(d)に示す。x方向観察からどの析出物群も粒界と平行なy-z面上での広がりが一番大きく、粒界に沿って成長している様子がわかる。しかしながら、z方向観察では粒界に沿って成長している青色や緑色の析出物群に比べ、黄色の析出物群だけが粒Aと粒Bを横断するように伸びていた。さらに、y方向観察から黄色の析出物群は粒界と平行に成長しているのに対し、青色の析出物群は粒B側に、緑色の析出物群は粒A側に、粒界から傾いて成長していることがわかった。

ここで、粒界析出物の重心位置を Fig. 10 に示す。各色の析出物の分散状態が偏っていないことから、析出物の配列に規則性がないといえる。また、粒内析出物との相関性を調べるため、Fig. 11 に1つの{111}面に乗った粒内析出物を可視化した像を示す。粒内に発生した転位は粒界へ抜けていく性質を持つことから、転位は粒内析出物のなす面とぶつかる場所に堆積すると考えられるが、粒内観察からは特定の析出物群が優先的に存在したり粒界析出物が密集して存在したりする様子は見られなかったことから、析出物の起点と粒内からの転位に相関はないと考えられる。

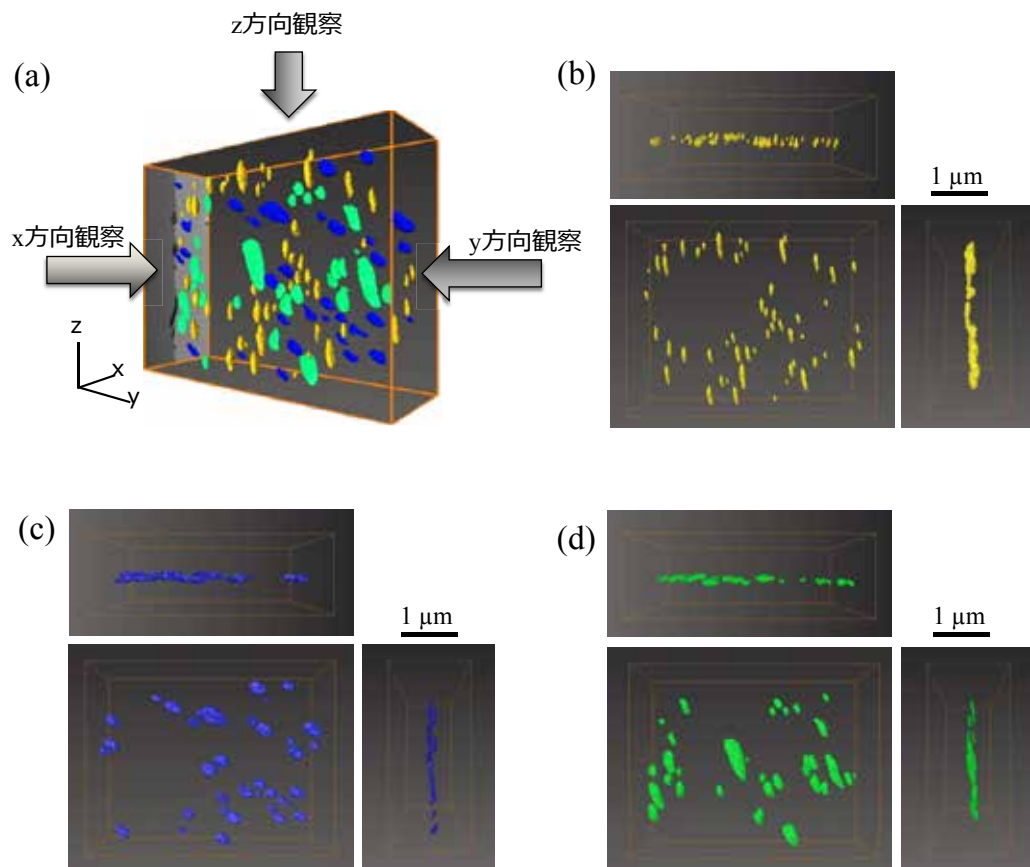


Fig.9 3D image after reconstruction(a), precipitates seen in fig. 8 as yellow(b), blue(c), and green(c)

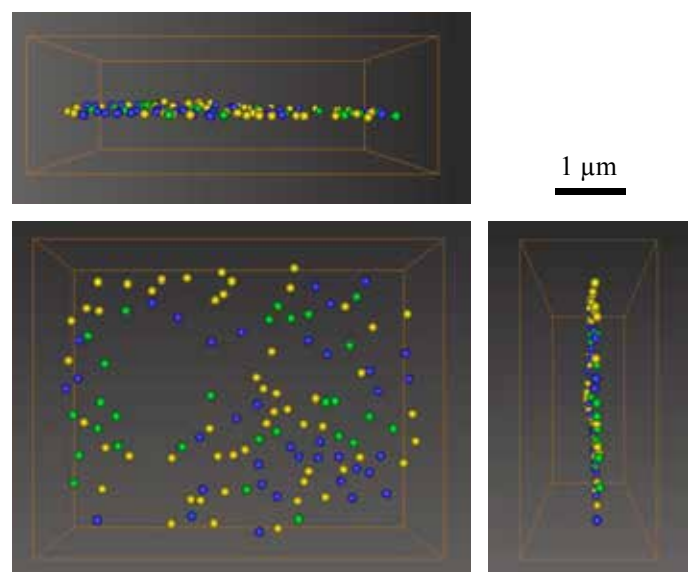


Fig.10 Center of gravity for precipitates

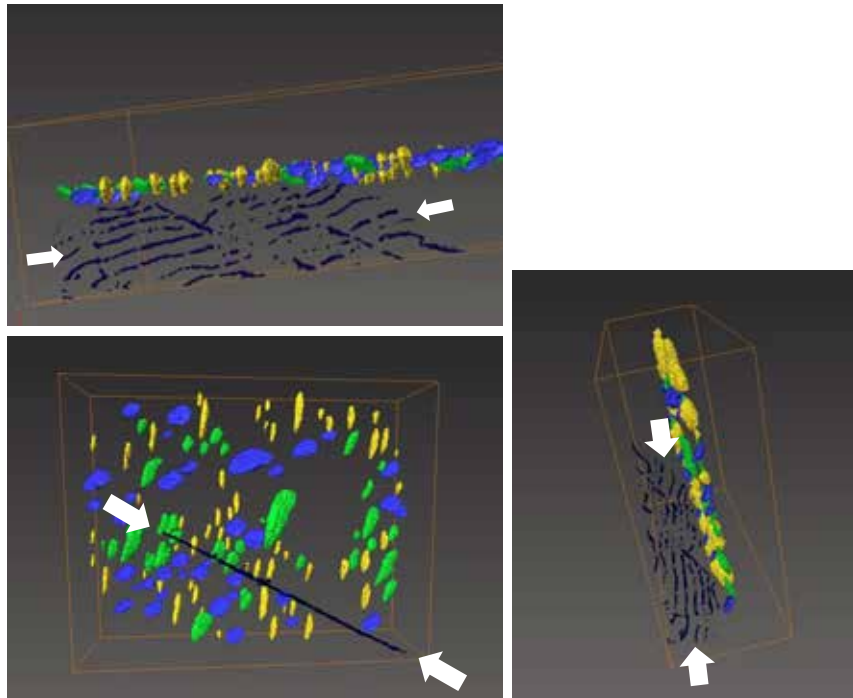


Fig.11 Correlations of precipitates around grain boundary

Table 3 Estimated information from 3D observations

	黄色の析出物群	青色の析出物群	緑色の析出物群
個数	54	36	31
平均体積(10^6 nm^3)	1.19	1.45	1.68
平均a/b	1.84	1.40	2.01
平均a/c	3.10	2.95	4.75
平均b/c	1.68	2.37	2.37

これらの析出物群ごとの個数、平均の体積や長さの比率を Table 3 に示す。黄色の析出物群は個数が一番多いことから最も核生成しやすく、緑色の析出物群は平均の体積が最も大きいことから最も成長しやすいということが分かった。長さの比率の統計から、青色の析出物群においては a/b や a/c が最も小さいため、3つの中で最も球体に近いことが分かる。従って粒界という面欠陥に対して広がりを持って成長しようとしたために成長率も悪くな

り、最も体積が小さかったと考えられる。また、平坦さを表す b/c において、形態の閾値を 2.0 とすると、黄色の析出物群は棒状の、青色と緑色の析出物群は板状の析出物であると分別できる。

以上の結果から、粒内からの転位の堆積による影響はないと考えられることから、粒界析出物の生成は粒界上にもともと存在していた欠陥を起点としており、その後の成長過程によって形態の差異が生じたと考えられる。Cube-Cube の関係を持つ析出物と母相において析出物は片側の結晶粒と整合性を持って析出することは知られており、実際に $M_{23}C_6$ と γ 系ステンレス鋼においても同様のことが観察されている³⁸⁾。したがって、本実験結果で見られた青色の析出物群は粒 A と緑色の析出物群は粒 B と整合性をもって析出したため、それぞれもう片側の結晶粒方向に張り出していたと考えられる。粒界からの傾きが青色と緑色の析出物群で異なるのは、整合析出していない方の結晶粒の格子との整合性を反映した結果、独自の傾きを持ったためである。また、黄色の析出物群は双方の結晶粒と整合していないため、粒界上に存在している直線状の格子ミスフィットによる空隙を反映し、細長く成長したと考えられる。

4. 結言

本研究では、FIB-SEM シリアルセクション法により Nb 添加鋼における粒界析出物の分散状態や形態の 3 次元解析を行った。取得した 3 次元像を基に統計的な解析を行い、析出物としては棒状析出物が 1 種類、板状析出物が 2 種類の計 3 種類の析出物群に大別されることが分かった。析出物の形態や分散状態は母相との整合性が関係していると考えられ、2 種類の析出物群は母相と整合析出したことから粒界にて片側の結晶粒に張り出し、1 種類の析出物群は粒界双方の結晶粒と整合性なく析出したことから格子ミスフィットの空隙に沿って成長したものと考えられる。また、これら核生成は、成長方位ごとの析出の規則性がないことや粒内の転位の影響を受けていないと考えられることなどから、粒界に存在していた欠陥が起点になっているものと推測される。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の技術研究助成（2015 年度）の助成を受けて実施されたものであり、謝意を表します。

参考文献

- 1) 新日本製鉄（株）編著：「鉄と鉄鋼がわかる本」（2004）日本実業出版社.
- 2) 根本力男：「ステンレス鋼の基礎と上手な使い方」（2009）日本工業出版.
- 3) 日本金属学会：「鉄鋼材料」（1985）丸善.
- 4) 菅野照造：「鉄鋼の科学」（2010）日刊工業新聞社.
- 5) 日本金属学会：「講座・現代の金属学材料編 4 鉄鋼材料」（1985）社団法人日本金属学会.

- 6) 須永寿夫: 「ステンレス鋼の損傷とその防止」 2(1979)日刊工業新聞社.
- 7) 遅沢浩一郎: 「鉄鋼技術の流れ 第6巻 ステンレス鋼」 (2000)日本金属協会.
- 8) ステンレス協会編: 「ステンレス鋼便覧—第3版—」 (1995)日刊工業新聞社.
- 9) Z. F. Ni, Y. S. Sun, F. Xue, J. Zhou, J. Bai: *Mater. Sci. Eng. A*, 528(2011), 5664.
- 10) M. Razavi, M.R. Rahimipour, A.H. Rajabi-Zamani: *Mater. Sci. Eng. A*, 454(2007), 144.
- 11) A. J. Craven, K. He, L. A. J. Garvie, T. N. Baker: *Acta Mater.*, 48(2000), 3869.
- 12) S. Campos, H. Kestenbach, E. Morales: *Metall Mater Trans A*, 32(2001), 1245.
- 13) H. Beladi, P.D. Hodgson: *Scr. Mater.*, 56(2007), 1059.
- 14) C. L. Miao, C. J. Shang, G. D. Zhang, S. V. Subramanian: *Mater. Sci. Eng. A*, 527(2010), 4985.
- 15) C. Miao, C. Shang, H. Zurob, G. Zhang, S. Subramanian: *Metall. Mater. Trans. A*, 43(2011), 665.
- 16) C. R. Hutchinson, H. S. Zurob, C. W. Sinclair, Y. J. M. Brechet: *Scr. Mater.*, 59(2008), 635.
- 17) S. H. M. Anijdan, S. Yue: *Mater. Sci. Eng. A*, 528(2011), 803.
- 18) T. Gladman: *The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels.*, The Institute of Materials, London, (2002).
- 19) T.-W. Lee, S.-I. Kim, M.-H. Hong, W.-Y. Kim, Y.-G. Yoo, S.-H. Lim: *J. Alloys Compd.*, 582(2014), 428.
- 20) B. Dutta, E. Valdes, and C. M. Sellars: *Acta Metall. Mater.*, 40(1992), 653.
- 21) T. Fukunaga, K. Kaneko, R. Kawano, K. Ueda, K. Yamada, N. Nakada, M. Kikuchi, J. S. Barnard, P. A. Midgley: *ISIJ Int.*, 54(2014), 148.
- 22) C. Hin, Y. Bréchet, P. Maugis, F. Soisson: *Acta Mater.*, 56(2008), 5535.
- 23) K. Hono: *Acta mater.*, 47(1999), 3127.
- 24) I. Arslan, E. A. Marquis, M. Homer, M. A. Hekmat: *Ultramicroscopy*, 108(2008), 1579.
- 25) K. Kaneko, K. Inoke, K. Sato, K. Kitawaki, H. Higashida: *Ultramicroscopy*, 108(2008), 210.
- 26) K. Misumi, K. Kaneko, T. Nishiyama, T. Maeda, K. Yamada, K. Ikeda, M. Kikuchi, K. Takata, M. Saga, K. Ushioda: *J. Alloys Compd.*, 600(2014), 29.
- 27) K. Inoke, K. Kaneko, M. Weyland, P. A. Midgley, K. Higashida and Z. Horita: *Acta Mater.*, 54(2006), 2957.
- 28) F. Lasagni, A. Lasagni, E. Marks, C. Holzappel, F. Mücklich, H. P. Degischer: *Acta Mater.*, 55(2007), 3875.
- 29) M. Timpel, N. Wanderka, B. S. Murty, J. Banhart: *Acta Mater.*, 58(2010), 6600.

- 30) 榎本正人: ISIJ 6(2004), 4.
- 31) 佐藤直子: 博士論文(2013)九州大学.
- 32) F. Perrard, P. Donnadieu, A. Deschamps, P. Maugis: *Philos. Mag.*, 86(2006), 4271.
- 33) E. Courtois, T. Epicier, C. Scott: *Micron*, 37(2006), 492.
- 34) F. Danoix, E. Bemont, P. Maugis, D. Blavette: *Adv. Eng. Mater.*, 8(2006), 1202.
- 35) A. R. Jones, P. R. Howell, B. Ralph: *J. Mater. Sci.*, 11(1976), 1593.
- 36) M. D. Uchic, M. DeGraef, R. Wheeler, D. M. Dimiduk: *Ultramicroscopy*, 109(2009), 1229.
- 37) F. Schmidt, M. Kühbacher, U. Gross, A. Kyriakopoulos, H. Schubert, R. Zehbe: *Ultramicroscopy*, 111(2011), 259.
- 38) 米澤利夫, 藤本浩二, 金崎宏, 岩村俊彦, 中田志津雄, 安食和英, 浦田茂: *材料と環境* 49(2000), 437.