卒業論文

<u>3D-EBSD を用いた</u> <u>オーステナイト系ステンレス鋼におけ</u> <u>る SCC の三次元幾何形状の計測</u> <u>p.1~p.60 完</u>

<u>平成 25 年 2 月 1 日提出</u> <u>指導教員 原 祥太郎 講師</u> <u>03110173 磯崎 洋平</u>

目次

第一章 序論	7
1.1 研究の背景	7
1.2 研究の目的	
1.3 本論文の構成	10
第二章 SCC の三次元観察手法	11
2.1 シリアルセクショニング法	11
2.2 EBSD 法	
2.3 3D-EBSD 法	
2.3.1 試料下準備	14
2.3.1.1 試料の樹脂埋め込み	
2.3.1.2 機械研磨(試料下準備)	
2.3.2 連続断面観察	
2.3.2.1 機械研磨(微小研磨)	
2.3.2.2 圧痕作成	19
2.3.2.3 研磨量計測	20
2.3.2.4 レーザー顕微鏡によるマクロ観察	
2.3.2.5 SEM,EBSD 観察	
2.4 データ処理	
2.4.1 き裂, 粒界抽出	
2.4.2 断面画像のアライメント	
2.4.3 三次元再構築	
第三章 SUS304の SCC の観察,解析条件および二次元観察	
3.1 SUS304	
3.2 試験片	
3.3 破断面観察	
3.4 観察条件	
3.4.1 マクロ観察条件	
3.4.2 ミクロ観察条件	32
3.4.3 ミクロ観察域とマクロ観察域	
3.4.4 研磨, 圧痕作成条件	
3.5 二次元観察	35
3.5.1 SEM,EBSD 観察	35
3.5.2 結晶方位差(Misorientation)	

3.5.3 レーザー顕微鏡による観察	40
第四章 3D-EBSD 法を用いた SUS304 の SCC の三次元的観察及びその評価	41
4.1 三次元構築条件	41
4.2.1 三次元ミクロ観察	42
4.2.2 三次元マクロ観察	45
4.3 断面間のき裂進展度合いの変化	47
4.4 粒界線及び粒界面と結晶方位差	49
4.5 SCC 進行度合いとき裂進展方向	52
4.6 考察	54
第五章 結論	55
5.1 本研究における結論	55
5.2 今後の課題,展望	56
謝辞	57
参考文献	58
付録 A	59
付録 B	60

図目次

図 1-1 粒内型 SCC と粒界型 SCC	8
図 2-1 EBSD 装置概略	12
図 2-2 菊池パターン	13
図 2-3 3D-EBSD 概要	14
図 2-4 熱間埋込装置	15
図 2-5 埋め込まれた試料	16
図 2-6 回転研磨機	17
図 2-7 連続断面観察フローチャート	18
図 2-8 マイクロビッカース硬さ試験機	19
図 2-9 圧痕撮影画像	19
図 2-10 レーザー顕微鏡	20
図 2-11 圧痕形状	21
図 2-12 SEM-EBSD 装置	22
図 2-13 圧痕を利用したアライメント	24
図 3-1 試料写真 1	28
図 3-2 試料写真 2	28
図 3-3 SEM による断面撮影画像 1	29
図 3-4 SEM による断面撮影画像 2	30
図 3-5 ミクロ観察域とマクロ観察域との関係	33
図 3-6 IPF マップ及び Phase マップ	35
図 3-7 き裂部の SEM 画像及び IPF マップ	36
図 3-8 結晶粒界における方位差分布	37
図 3-9 40°及び 60°近辺の方位差を持つ粒界	38
図 3-10 クロム及び双晶粒界を除いた粒界の方位差分布	39
図 3-11 レーザー顕微鏡による SCC 二次元像	40
図 4-1 ミクロ観察き裂 3 次元モデル	42
図 4-2 ミクロ観察粒界 3 次元モデル	43
図 4-3 ミクロ観察き裂, 粒界統合 3 次元モデル view1	43
図 4-4 ミクロ観察き裂, 粒界統合 3 次元モデル view2	44
図 4-5 き裂進展の方向性	44
図 4-6 マクロ観察き裂 3 次元モデル view1	45
図 4-7 マクロ観察き裂 3 次元モデル view2	46
図 4-8 き裂の 3 次元的つながり	46

図 4-9	ミクロ観察セクション No.16 及び No.17 の IQ+IPF 像及び SEM 像比較	47
図 4-10) マクロ観察セクション No.1 及びセクション No.9 の比較	48
図 4-11	き裂進展部粒界方位差と粒界面角度	49
図 4-12	とき裂非進展部粒界方位差と粒界線、粒界面角度	50
図 4-13	: 粒界と応力方向のなす角	51
図 4-14	. セクション No と粒界線角度	52

表目次

表 2-1	試料埋込条件	.16
表 2-2	IMOD 使用コマンド一覧	25
表 3-1	SUS304の SCC の発生環境	26
表 3-2	SUS304の化学組成(質量%)	27
表 3-3	試料 SCC 形成条件	.27
表 3-4	マクロ観察レーザー顕微鏡撮影条件	.31
表 3-5	SEM,EBSD 観察条件	.32
表 3-6	研磨条件	.34
表 3-7	圧痕作成条件	.34
表 4-1	IMOD モデル作成条件	41
表 4-2	IMOD モデル表示条件	.41

第一章 序論

1.1 研究の背景

プラント等における,構造物の経年劣化事象の一つが,応力腐食割れ(SCC:Stress Corrosion Cracking)であり,現在大きな問題となっている.特に,オーステナイト系 ステンレス鋼は応力腐食割れに対する感受性が強いため,応力腐食割れはオーステナ イト系ステンレス鋼を構造物に使用する際の最大の問題とされており,実際に多数の 損傷事例が報告されている^[1].

応力腐食割れとは、応力因子、材料因子、環境因子の3因子すべてが満たされた際 にき裂が発生する現象である.応力因子とは、引張応力がかかっている状態のことで ある.応力腐食割れが発生する材料と腐食環境には、特定の組み合わせがあり、材料 因子、環境因子とは、この特定の組み合わせのことを指す.

応力腐食割れのき裂の形態には、結晶粒内を進展する粒内型と、粒界に沿ってき裂 が進展する粒界型(図1-1)があり、本研究は粒界型応力腐食割れを観察対象とする. 粒界型応力腐食割れの観察をするにあたり、粒界型応力腐食割れではき裂が粒界に沿 って進展するため、き裂と結晶粒界の両者の関係を追うことが重要であると考えられ る.そのため、結晶粒界レベルの、マイクロメートルオーダーの観察が重要となる. 一方、き裂全長はミリメートルオーダーの大きさであり、き裂の巨視的な観察にはミ リメートルオーダーの観察が必要である.さらに、応力腐食割れによるき裂は、き裂 の枝分かれが多数存在するという特徴がある.三次元的な枝分かれの中で、き裂の全 長や損傷度合いをどのように評価するのかといった問題に対応するためには、三次元 的な観察が望ましい.また、先行研究ではき裂形状を三次元的に測定すること^{[2][3]}や、 き裂と結晶を合わせた二次元観察^[4]は行われているものの、結晶粒とき裂の両者を合 わせた三次元観察はあまり行われていない.

以上のことから,結晶粒と,き裂の三次元的なマイクロメートルオーダーの観察, き裂の三次元的で巨視的なミリメートルオーダーの観察を行うことには大きな意義が あると言える.

き裂と結晶粒界の両者を三次元的に観察する手法に, EBSD 法^[5]とシリアルセクショニング法^[6]を合わせた, 3D-EBSD 法^[7]がある. 3D-EBSD 法は,結晶粒界を同定で きること,及び三次元的な形状を観察できることが特徴であり,当研究室の片岡,興 石らは 3D-EBSD 法を用いて,クリープボイドの三次元的形状の観察及びボイドと結 晶粒界の関係に関し,評価を行った^{[8][9]}.しかし,3D-EBSD法は,数百マイクロメートル立方程度の領域の観察が現実的な限界であり、ミリメートルオーダーのき裂の巨視的な観察に適用することはできない.そのため,顕微鏡により撮影されたき裂の連続断面画像にシリアルセクショニング法を適用し三次元化することでミリメートルオーダーの巨視的な三次元観察を行う.



図 1-1 粒内型 SCC(左, 撮影領域 284×213µm)と粒界型 SCC(右,撮影領域 1422×1067µm))

以上から、本研究では、3D-EBSD 法によるき裂と結晶粒の三次元的観察およびシ リアルセクショニング法による巨視的なき裂の三次元的観察を併せて行い、オーステ ナイト系ステンレス鋼における粒界型応力腐食割れの観察を行う.

1.2 研究の目的

本研究では、3D-EBSD 法による,結晶粒レベルでの,き裂,結晶粒界の三次元観察 およびシリアルセクショニング法によるき裂の巨視的な三次元観察を併せて行うこと による,オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304)の粒界型応力腐食割れの観察を行う ことを目的とする.

以後, 3D-EBSD 法による,結晶粒レベルでの観察をミクロ観察,シリアルセクショニングによるき裂の巨視的な観察をマクロ観察と定義する.

1.3 本論文の構成

第一章 序論

本論文の背景および目的を説明した

第二章 SCC の三次元観察手法

SCC の三次元観察手法である、シリアルセクショニング法、3D-EBSD 法について 説明する

第三章 SUS304の SCC の観察条件および二次元観察

SUS304 の試料調整条件および観察条件,また,SEM や EBSD により二次元的な 観察を行い,観察結果を載せた.

第四章 3D-EBSD 法を用いた SUS304の SCC の三次元観察及びその評価
 観察試料に 3D-EBSD 法を適用する.また,その評価,考察を行う.

第五章 結論

本論文の成果及び今後の課題を述べる.

第二章 SCC の三次元観察手法

本章では、シリアルセクショニング法、3D-EBSD 法といった本研究で用いる観察 手法を説明し、さらに観察の具体的な手順を述べる.

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,試料の表面研磨と試料表面の撮影を繰り返しにより 得られた連続断面画像について,連続断面画像の間を補間することで,三次元再構築 を行う手法である.ただし,三次元化を行う際,各断面画像をアライメントし撮影領 域のずれを補正する必要がある.

研磨方法は、集積イオンビームを試料表面にぶつけることで研磨を行う、 FIB(Focused Ion Beam)研磨と、エメリー紙やラッピングシートを用いる機械研磨と の二種類があるが、FIB 研磨は、機械研磨と比較すると高分解能ではあるものの、研 磨に多大な時間がかかってしまうため、本研究では機械研磨を採用する.

2.2 EBSD 法

EBSD (Electron Backscatter Diffraction Pattern: 電子線後方散乱回折パターン) 法とは,SEM 試料室に約 70°程傾けて配置された試料に電子線を照射し,電子線後方 散乱回折により,菊池パターンを発生させ,カメラで取り込んだ像から,パターンの バンドの角度関係を測定することによって指数付けを行い,測定点の結晶方位を決定 する手法である.EBSD の装置の概略は図 2-1 のようになっている.



蛍光スクリーン

図 2-1 EBSD 装置概略(http://www.weblio.jp/content/EBSD)

同一結晶粒内であれば結晶方位はほぼ一定なので、隣り合うピクセル間の結晶方位 の差が大きい箇所を結晶粒界と定義することができる.なお、菊地パターンは結晶方 位に対し非常に敏感であり、誤差1°以下で結晶方位を測定することができる. オーステナイトの菊地パターンの一例を図 2-2 に示す.



図 2-2 菊地パターン

EBSD による測定では、照射点における菊地パターンがどの程度、基準となる菊地パ ターンと一致しているかを、CI(算出した結晶方位の正しさを示す),Fit(計算上現れる べきバントと、実際に観測されたバンドのずれ角の平均),IQ(結晶性の良し悪しを示す) といった値として、数値的に評価することができる. き裂部ではこれらの数値の値が 小さくなるので、視認では見づらい細かなき裂の確認をする際に役立つ. なお、 EBSD 併用時の SEM の空間分解能は、一般に FE-SEM では 5~15nm であり、EBSD の分解能は 10nm 程度^[5]であるため、本研究で行う観察に対して十分な分解能を有し ているといえる.

2.3 3D-EBSD 法

3D-EBSD 法は、2.1 で説明したシリアルセクショニング法と、2.2 で説明した EBSD 法を合わせた手法である.本研究の場合は、EBSD による各連続断面画像につ いて、粒界抽出画像とき裂抽出画像を作成し、これらの画像を元に、三次元再構築を 行う.



図 2-3 3D-EBSD 概要

2.3.1 試料下準備

以下では,実際に試料の観察に移るまでの,試料の下準備の段階の手順を説明する. 具体的には試料の樹脂埋め込み,試料の鏡面仕上げ,という手順となっている.

2.3.1.1 試料の樹脂埋め込み

試料を熱硬化性樹脂(カーボン系充填剤含有導電性フェノール樹脂)に埋め込む. 試料埋め込みには,熱間埋込装置 CitoPress-1 (Struers 製)(図 2-4)を用い,シリンダ直径は φ 25 とした. この際,マクロ観察のシリアルセクショニングおける,連続画像の位置合わせの目印とするため,SCC 観察領域のそばにアルミニウムの円柱(φ2)を 2 本埋め込む(図 2-5). 表 2-1 に試料の埋め込み条件を記す.



図 2-4 熱間埋込装置



図 2-5 埋め込まれた試料

加熱温度	180°C
加熱時間	3分
圧力	250BAR
冷却モード	High
冷却時間	2分

表 2-1 試料埋込条件

2.3.1.2 機械研磨(試料下準備)

まず, Si-C による荒削りと顕微鏡による観察を, 観察にふさわしいと考えられるき裂が 試料表面に現れるまで繰り返す. 次に砥粒の粒径 3-15µm の精研磨, 砥粒の粒径 1-9µm の ダイヤモンド琢磨, そして最後に粒径 0.04µm のコロイダルシリカを用いた OP(Oxcide Polishing:酸化物琢磨)を行い, 鏡面に仕上げる. OP 研磨後は, 試料上に残ったコロイダ ルシリカが観察の妨げとなるので, 中性洗剤を用いて試料上のコロイダルシリカを洗い流 す. 研磨に用いた装置を図 2-6 で示しておく.



図 2-6 回転研磨機

2.3.2 連続断面観察

以下では連続断面観察の具体的手法を説明する.連続断面の観察は,機械研磨→(圧痕作成)→研磨量測定・(マクロ観察)→SEM・EBSD 観察というサイクルの繰り替えしによって 行う.ただし,本研究では,圧痕作成は2サイクルに一回,マクロ観察は5サイクルに一 回行った.



図 2-7 連続断面観察フローチャート

2.3.2.1 機械研磨(微小研磨)

連続断面観察時の微小研磨では、砥粒の粒径 1-9µm のダイヤモンド琢磨を行い、次にコ ロイダルシリカ(粒径 0.04µm)による OP を行うことにより表面を鏡面に仕上げる. OP の 時間が短すぎると、表面の状態が悪いままとなり、EBSD 撮影画像の質が悪くなって しまうため、OP を行う時間は、ある程度は確保しなければならない. また、2.3.1.2 における研磨と同じく、試料表面にコロイダルシリカが残っていると、観察の妨げとな るので、研磨後に中性洗剤による洗浄を行い、コロイダルシリカを洗い流す. 装置は図 2-6 と同じものを使用した.

2.3.2.2 圧痕作成

圧痕の作成にはマイクロビッカース硬さ試験機(FISCHERSCOPE HM2000)(図 2-7) を用いる. 圧痕は, EBSD 観察領域の外側かつ SEM 観察領域の内側に複数作成する. また,研磨によって圧痕はやがて消失してしまうので,圧痕をオーバーラップする必 要がある.本研究では研磨2回毎に圧痕の打ち直しを行った.

E痕作成の目的は 2 つある. 一つ目が, 圧痕サイズの大きさの変化を利用した, 研 磨量測定である. 二つ目が, シリアルセクショニングにおける, 連続画像の整列の目 印である. 本手法では, SEM,EBSD 画像を一枚取り終わるたびに, 試料を取り出し, 次に取る際に試料をセットしなおす必要がある. そのため, SEM・EBSD 観察におけ る各断面画像の観察領域は毎回ずれが生じてしまい, 観察領域のずれを修正するため の目印が必要である.



図 2-8 マイクロビッカース硬さ試験機



図 2-9 圧痕撮影画像

2.3.2.3 研磨量計測

研磨量は先に述べたように圧痕の大きさの変化より算出する. 圧痕の大きさの測定 にはレーザー顕微鏡(Keyence VK-9500)(図 2-10)を用いる.



図 2-10 レーザー顕微鏡

圧痕は図 2-11 のような 形状をしている.研磨前と研磨後の平均対角線長さ d_1 , $d_2 を$ レーザー顕微鏡によって測定し、下の式より、研磨量を算出する. 圧痕観察の倍率は 2000 倍で行った.



図 2-11 圧痕形状

$$\Delta \mathbf{h} = \frac{d_1 - d_2}{2\sqrt{2}\tan 68^\circ}$$

2.3.2.4 レーザー顕微鏡によるマクロ観察

レーザー顕微鏡(Keyence VK-9500)により,き裂のマクロ観察を行う.この際,シ リアルセクショニングを行う際の連続画像間の位置合わせのために埋め込んだ,2つ のアルミニウムの円柱が十分観察領域内に入るように撮影を行う.

2.3.2.5 SEM,EBSD 観察

SEM (Elionix ERA-8800FE), OIM 検出器 (EDAX-DigiView) (図 2-12)により表面の結晶方位情報を得る. 測定データの収集には TSL 社の OIM Data Collection を使用し,データ解析には同社の OIM Data Analysis を用いた. SEM 画像はき裂が見えやすいように撮影するため,SEM をスロースキャンに設定して撮影を行う. 誤差を小さくするため,撮影時は,各断面画像でなるべく撮影範囲が同じになるように注意する.



図 2-12 SEM-EBSD 装置

2.4 データ処理

本項では,SEM,EBSD,レーザー顕微鏡によって得られた連続断面画像より,三 次元再構築を行うまでの作業を説明する.

2.4.1 き裂, 粒界抽出

き裂, 粒界の抽出には, GIMP2 を使用する. まずはき裂の抽出方法について説明する. き裂の抽出には, ミクロ観察, マクロ観察のどちらにおいても GIMP2 を使用する.

ミクロ観察のき裂の抽出では、SEM 画像の上に、EBSD による IPF(Inverse Pole Figure)画像を重ねた画像をベースとして用いた.この際用いる IPF 画像は IQ 値が 25%を超えた観測点のみを表示し、それ未満の点は黒く出力されるよう設定した.この黒く表示される点は、空孔部や、き裂部といった表面状態が悪い箇所である.黒く表示される箇所が必ずしもき裂であるとは限らないため、SEM 画像との比較を行いな がら抽出を行う.抽出の手順は、GIMP2 の「ファジー選択」によってき裂部を大まか に抽出した後、ファジー選択では抽出しきれなかったき裂部分の補完及び余分な部分 の消去を手動で行った.マクロ観察のき裂の抽出では、レーザー顕微鏡による画像を ベースにして、「色域を選択」により大きなき裂を抽出し、手動描画により細かいき裂 を書き足すことによってき裂の抽出を行う.このようにして、き裂部が黒、それ以外 の部位が白となるような画像を作成する.

粒界の抽出は、OIM Data Analysis から粒界線を表示した画像を出力し、GIMP2 によって必要な粒界線抽出することで行った.この際、クロムとの界面や、明らかに 双晶の粒界面とわかるものについては、抽出を行わなかった.SCC が発生するのはオ ーステナイトの界面であり、またオーステナイト双晶間の粒界面では SCC はほとんど 起こらない^[4]ためである.

23

2.4.2 断面画像のアライメント

まずはミクロ観察のアライメント方法について述べる. ミクロ観察のアライメントに は、SEM 観察領域に写った圧痕を利用する. GIMP を用いて,各断面画像の SEM 像 より圧痕のみを抽出した画像を作成する. この画像を利用して,各画像で圧痕の位置 合わせを行い,各画像の位置合わせのための移動量を求める. そして,求まった移動 量に従い,連続断面画像をアライメントする.



図 2-13 圧痕を利用したアライメント

次に、マクロ観察におけるアライメント方法を述べる.マクロ観察のアライメント は、レーザー顕微鏡画像に写った、観察部近傍の二本の円柱を利用する.マクロ観察 では GIMP を用いて手動で画像のオフセット、回転を行い、画像に写りこんだ円柱の 一部が、連続したセクション画像間で最もよく重なるように画像のアライメントを行 う.

2.4.3 三次元再構築

先に述べたようにして作成された,連続断面画像について,各断面画像間を補完し, 3次元再構成を行う.3次元再構成には、ミクロ観察、マクロ観察、どちらの断面画像 についても、IMODを用いる.IMODで使用したコマンドは以下の通りである.

表 2-2 IMOD 使用コマンド一覧

tif2mrc	Tiff 形式から MRC 形式へ変換
imodauto	自動輪郭作成
smoothsurf	スムージング
imodmesh	表面メッシュ形成
imodjoin	複数の 3D モデルの統合
3dmodv	3D モデルの表示
imodinfo	モデル情報の出力

第三章 SUS304 の SCC の観察,解析 条件および二次元観察

本章では、本研究で観察する観察試験片に関する詳細な説明および、二次元観察結果について述べる.

3.1 SUS304

オーステナイト系ステンレス鋼の中で,最も一般的に用いられ,最も標準的なもの が,SUS304 である.SUS304 は,オーステナイトを主成分とし,18%程のクロムと, 8%の程のニッケルを含有している.オーステナイト系ステンレス鋼は,他のステンレ ス鋼と比較して,耐食性,靱性,溶接性,高温強度で優れている.クロムと空気中の 酸素の反応により,表面に厚さ数 nm の不動態膜を形成され,この不動態膜によって、 酸化性の酸に対して高い耐食性を持つ.また、ニッケルの寄与によって、非酸化性の 酸についても、高い耐食性を持っている。しかし,鋭敏化等の何らかの要因によって 不動態膜を保持できなくなると,その部位では腐食が生じてしまう.特にオーステナ イト系ステンレス鋼 では,フェライト系ステンレス鋼,マルテンサイト系ステンレス 鋼と比べて SCC がはるかに発生しやすい.

SCCの発生する腐食環境例を表 3-1 に示す.

割れの種類	腐食環境	
	塩化物	
粒界割れ	高温水	
	テトラチオン酸	
粒内割れ	ポリチオン酸	
	So2-メタノール	

表 3-1 SUS304 の SCC 発生環境

3.2 試験片

本研究で用いた試験片は、IHI より提供を受けた. 試料作製の手順を説明する. ま ずは SUS304 のブロックに対し, 熱処理を行い, 750℃で二時間, 500℃で 24 時間の 二段階鋭敏化処理を施す. 鋭敏化度は 40.3%である. 熱処理後に長さ 110mm, 高さ 10mm, 幅 5mm の試験片を切り出し,中心部に疲労予き裂を 0.5mm 程入れる. 次に, 背面ひずみが 0.46%となるまで 4 点曲げ(内スパン 40mm, 外スパン 100mm)により荷 重を付加した後,変位を固定し約 70 時間 1%テトラチオン酸に浸漬し, SCC を発生, 進展させる. 最後に,疲労荷重を加え試験片を分離破断させた. このようにしてでき た 2 つの試験片のうち,肉眼や顕微鏡による観察を通じ, SCC がよくあらわれている と思われる方を,観察試料とした.

SCC 作成条件を表 3-3 に示す.

0.46

C

0.05

また、試料の観察は図 3-2 で示された方向より行う.

0.83

試験時間

Si	Mn	Р	S	Ni	

0.03

表 3-2 試料化学組成(質量%)

0.004

8.09

約70時間

Cr

18.28

表 3-3 試料 SCC 形成条件		
鋭敏化条件	750℃で 2 時間 500℃で 24 時間	
応力付加方法	<u>4</u> 点曲げ	
背面ひずみ	0.46%	
環境	1%テトラチオン酸, PH=3.0	



図 3-1 試料写真1

観察方向



3.3 破断面観察

観察試料に, 粒界型 SCC がきちんと形成されているかを確認するため, 観察試料を 樹脂に埋め込む前に, SEM による破断面の観察を行った. 図 3-3 は, 疲労予き裂と粒 界型 SCC の境目の部分を倍率 200 倍で撮影した画像であり, 図 3-4 は SCC 部のみを 同じく倍率 200 倍で撮影した画像である. 図 3-3 の上部では, 粒界割れによる破面の 特徴である粒界破面が観測される. 一方, 下部では破面が比較的滑らかで, 疲労き裂 による粒内割れが生じていると考えられる. また, 図 3-3, 図 3-4, 特に図 3-4 では, 粒界型の破面上に粒界面に沿うようなき裂が確認され, また, SCC の大きな特徴であ るき裂の枝分かれが起こっているということがわかる. これらのことから, 当観察試 料には, 粒界型 SCC が形成されているといえる.



図 3-3 SEM による断面撮影画像 1



図 3-4 SEM による断面撮影画像 2

3.4 観察条件

本項では、ミクロ観察およびマクロ観察における SEM,EBSD 観察条件、レーザー 顕微鏡観察条件、研磨条件、圧痕荷重条件を示す.

3.4.1 マクロ観察条件

表 3-4 にマクロ観察におけるレーザー顕微鏡の撮影条件を示す.

広範囲にわたりき裂を撮影することが目的なので, 倍率は 200 倍とした. 画像モードは, 生画以外であると画像にぶれが生じてしまったため, 生画とした. 生画とは, 深さ方向の異なる部分を鮮明に観測するために焦点位置をずらしながら観測して得られる画像ではなく, 光学顕微鏡のように 1 つの特定の焦点から観察された画像のことである.

撮影倍率	200 倍
画像モード	生画
撮影領域	$1422 imes 1067 \mu m imes 9 section$

表 3-4 マクロ観察レーザー顕微鏡撮影条件

マクロ観察とミクロ観察は同時並行して進められ、ミクロ観察 5 回につき 1 回マクロ観 察を行った.そのため、マクロ観察における研磨条件はミクロ観察における研磨を 5 回、 すなわち表 3-6 の研磨を 5 回行うことに相当する.マクロ観察における観察間の均研磨量 は 9.23µm であり、この値がマクロ観察の三次元モデル作成時のセクション間隔となる.

3.4.2 ミクロ観察条件

ミクロ観察における SEM, EBSD 観察条件を表 3-5 に記す.

き裂のごく近傍に圧痕を打つと、圧痕の形がくずれてしまうので、き裂からある程 度離れた箇所に圧痕を打てるようにしつつ、圧痕が SEM 観察領域内に入れることが できるように SEM 倍率を調整した結果、SEM 倍率は 400 倍とした.

細かいき裂をきちんと反映できるか否かということと、作業時間、観察領域との兼 ね合いから、Scan Step を 0.5µm とした. SUS304 には、Cr が化学成分として約 18%入っているので、Scan Phase はオーステナイトのみではなく、クロムを追加する こととした.

SEM 倍率	400 倍
加速電圧	20kV
WD(SEM)	22mm
WD(EBSD)	17~18mm
Camera Binning	8×8
Scan Type	Hexagonal Grid
EBSD 観察範囲	$100 imes 100 \mu$ m $ imes 35$ section
Scan Step	0.5µm
Scan Phase	Austenite
	Chromium

表 3-5 SEM,EBSD 観察条件

3.4.3 ミクロ観察域とマクロ観察域

ミクロ観察域とマクロ観察域との関係を以下に示す. 図 3-5 に示されたように、マクロ 観察域の中にミクロ観察域が包含されている.



図 3-5 ミクロ観察域とマクロ観察域との関係

3.4.4 研磨, 圧痕作成条件

表 3-6 に研磨機使用条件および平均研磨量を記す.連続断面撮影時の研磨では、まず 1-9µm ダイヤモンド琢磨を行い、その後 OP を行う.

ミクロ観察における平均研磨量は 1.82µm であった. この平均研磨量の値は, 3 次 元モデル作成時のセクション間隔となる.

研磨方法	1-9µm ダイヤモンド琢磨	OP						
研磨時間	45 秒	4 分						
加圧力	20N	10N						
回転数	150rpm	150rpm						

表 3-6 研磨条件

表 3-7 に圧痕作成条件を記す. 圧痕が 2 回以内の研磨でなくなってしまうと,画像のアライメントができなくなってしまう. そのため,圧痕深さが深くなるよう,ビッカーズ硬さ試験機の押し込み荷重は,最大荷重である 2000mN に設定した.

表 3-7 圧痕作成条件

最大荷重	2000mN		
接触から最大荷重に至るまでの時間	10 秒		
クリープ時間	5秒		

3.5 二次元観察

3.5.1 SEM,EBSD 観察

まずは、き裂から遠く離れた、き裂や腐食が生じていないと考えられる部位について、EBSD の撮影を行った. Scan phase がオーステナイトのみであると、CI 値が極めて小さくなってしまう領域が現れた. SUS304 は化学組成で 20%程のクロムを含むため、Scan Phase にクロムを追加したところ、問題となった領域でも CI 値が高くなったため、この領域はクロムであったと考えられる.

下図のどちらの画像も, 観察領域は同じであり, 観察範囲は 200×200µm, Scan Step は 1µm となっている.

左の図は, IPF マップである. IPF マップとは, 測定された EBSD データを結晶方位 によって色分けしたものである. 右の図は, オーステナイト領域を赤, クロム領域を 緑色で示したものである.



図 3-6 IPF マップ及び Phase マップ(赤:オーステナイト,緑:クロム)

次に、本研究で用いる SUS304 の SCC の試料について、二次元に表面を観察した SEM 像とそれに対応する EBSD の IPF マップを図 3-7 に示す.また、この IPF マッ プは、 IQ 値が最大の 25%以上の箇所以外を黒く表示させることで、き裂部が黒くあ らわれるようにした.また、SEM 画像、EBSD 画像どちらも 100×100µm の領域を 表示している.



図 3-7 き裂部の SEM 画像及び IPF マップ

3.5.2 結晶方位差(Misorientation)

結晶方位差とは、隣接したピクセル間の結晶方位の差のことである.結晶方位差と、 SCC 進展のしやすさは深く関係しているとされる.結晶粒界における方位差には、固 有のピークが存在することがある.本研究で用いた試料の方位差分布の一例として、 図 3-6 の領域に対し、Average Orientation per Grain をした後に Grain Dilation によ るクリーンアップ処理(付録 A 参照)を施したものの、粒界の結晶方位差の分布を示す.



図 3-8 結晶粒界における方位差分布

図 3-8 より,結晶粒界での方位差には 45°と 60°近辺にピークが存在することが分かる.

下図は、図 3-6 の結晶粒界での方位差が 40~50°のところを赤線で、55~65°のと ころを青線で示したものである.これより、クロムとオーステナイトの間の方位差は 45°でほぼ一定であり、それにより 45°にピークが現れたことが分かる.また、青線 はオーステナイト同士の粒界に表れているが、これはオーステナイトの双晶間の方位 差が 60°であることに由来している.



図 3-9 45°及び 60°近辺の方位差を持つ粒界

SCC はオーステナイトの結晶粒同士の間で発生するため、本研究ではクロムに関す る方位差の情報は不要である.また、SUS304 ではオーステナイト双晶間に SCC は発 生しにくい^[4]ことがわかっているため、OIM Data Analysis 上でこれらの寄与を除い た場合の図 3-6 領域の方位差分布を示す.



図 3-10 クロム及び双晶粒界を除いた粒界の方位差分布

3.5.3 レーザー顕微鏡による観察

レーザー顕微鏡による観察像を以下に示す.図 3-11 右上,右下に写っているのは, 位置合わせ用に試料に埋め込まれた円柱である.また,図 3-11 右側の広範囲に渡り黒 くなっている部分は,試料の埋め込み樹脂である.観察領域は 1422×1067µm,倍率 は 200 倍である.き裂が多数枝分かれしていることが観察される.



図 3-11 レーザー顕微鏡による SCC 二次元像

第四章 **3D-EBSD** 法を用いた **SUS304** の **SCC** の三次元的観察及びその評価

4.1 三次元構築条件

三次元構築に用いるソフトウェア, IMOD の使用条件について述べる.まず imodauto によって,平均研磨間隔をセクション間隔として,各モデルを Z 方向に並 べる.このとき,平均研磨間隔は,長さをピクセル数に換算して入力する.次に,得 られるモデルを滑らかなものとするため smoothsurf を行う.

表 4-1 IMOD モデル作成条件

imodauto	-l 254 –z (a) –o	モデル作成
		(a)は平均研磨量
smoothsurf	-nz 2 –dist 10	スムージング

表 4-2 では次節以降で示される 3 次元モデルの, IMOD 上での表示条件を記す.

図番号		4-1	4-2	4-3	4-4	4-6	4-7
Edit-Object		Mesh-Fill					
Edit-Controls-Scale		1	1	1	1	0.5	0.5
Edit-Object-	Ambient	127					
Material	Diffuse	0				127	
	Specular	0		180		0	
	Shiness				0		
Edit-Control-Rotation		(0,0,0)	(0,0,0)	(0,0,0)	(-45,0,0)	(0,0,0)	(-45,0,-45)
(X-axis,Y-axis,Z-axis)							
Edit-Control Perspective			20				
Bounding box		Off		On			

表 4-2 IMOD モデル表示条件

4.2.1 三次元ミクロ観察

図 4-1 に SCC によるミクロ観察におけるき裂の 3 次元像を,図 4-2 にその周囲の粒 界の 3 次元像を,図 4-3 及び図 4-4 にき裂と粒界を統合した三次元像を示す.図 4-3 及び図 4-4 では,紫色の領域がき裂を示し,黒色半透明な領域が粒界を示している. 応力方向は,図 4-1 における図の x 方向である.き裂及び粒界の観測領域は,115× 132.5×61.8µm である.

応力方向との関係性に着目すると、応力方向と平行に近い粒界面では、き裂が伝播 していないことが比較的多く(図 4-5)、応力方向に対し垂直に近い角度をした粒界面で は、き裂が伝播しやすいといえる.

また、粒界面が xy 平面に対し平行に近い角度の箇所でも、き裂が確認された.



応力方向

図 4-1 ミクロ観察き裂3次元モデル



図 4-2 ミクロ観察粒界 3 次元モデル



図 4-3 ミクロ観察き裂, 粒界統合 3 次元モデル-view1

応力方向



図 4-4 ミクロ観察き裂, 粒界統合 3 次元モデル-view2



図 4-5 き裂進展の方向性

4.2.2 三次元マクロ観察

図 4-6 及び図 4-7 にマクロ観察におけるき裂の 3 次元像を示す. 応力方向は図 4-5 の左右方向である. 図 4-6,4-7 では黄色の枠(Bounding box)で囲まれた領域が 1422× 1067×73.8µm であり,これが観察領域に相当する. また,き裂は倍率 200 倍のレーザー顕微鏡画像より目視により確認できたものを抽出した.

モデルより,高さ方向の変化に対して,縦,横方向の変化はあまり大きくないこと がわかった.すなわち,き裂は xy 平面に対して垂直に近い角度で進展していることが わかった.また,二次元的にはつながっていないように見えたき裂も,三次元的には つながっていることがあるということが分かり,SCC が三次元的なつながりをもつ現 象であることが確認できた(図 4-8).



図 4-6 マクロ観察き裂3次元モデル view1



図 4-7 マクロ観察き裂 3 次元モデル view2



図 4-8 き裂の 3 次元的つながり

4.3 断面間のき裂進展度合いの変化

本項では,得られた連続断面画像の,断面間のき裂進展度合いの変化に着目する. まずは,ミクロ観察領域について考える.図 4-9 はミクロ観察における連続断面画像 のセクション No16 (図 4-9 上),17(図 4-9 下)について IQ+IPF 像(左)と SEM 像(右) を比較したものである.



図 4-9 ミクロ観察セクション No.16(上)及び No.17(下)の IQ+IPF 像及び SEM 像比較

図 4-9 において赤および黄色で示した領域に着目すると、同一結晶粒間の粒界におけるき裂の進展の度合いがセクション No.16 と No.17の画像とでは大きく異なっていることがわかる.このことから、三次元観察の重要性が確認されたといえる.

次に、マクロ観察領域について考える. 図 4-10 はマクロ観察における連続断面画像の、セクション No.1(図 4-10 左)と No.9(図 4-10 右)を比較したものである.



図 4-10 マクロ観察セクション No.1(左)及びセクション No.9(右)の比較

図 4-10 において赤および黄色で示した領域に着目すると、赤で示した領域ではセクション No.1 と No.9 とで、き裂の分布が大きく異なっていることがわかる. 黄色で示した領域から、No.1 よりも No.9 の方き裂が深く伸びていることが確認できる. これらのことより、マクロ領域でも、三次元観察の重要性が確認されたといえる.

4.4 粒界線及び粒界面と結晶方位差

SUS316L 及び SUS316NG について,き裂進展部では,粒界を形成する2結晶間の 方位差及び応力方向と結晶粒界のなす角が大きいということが報告されている^[10].き 裂の進展した粒界およびき裂が進展しなかった粒界それぞれついて,結晶方位差と, 応力方向に対する粒界線及び粒界面のなす角の関係を図4-11,図4-12に示す.粒界 面及び粒界面の角度は,アライメント後の画像をGIMPに取り込み,き裂部のピクセ ルの座標及び研磨量から計算を行った.粒界線及び粒界面はなるべく粒界線が曲線と なっていないものから抽出を行った.標本数は,き裂進展部が20,非進展部が10であ る.



図 4-11 き裂進展部結晶方位差と粒界線、粒界面角度



図 4-12 き裂非進展部結晶方位差と粒界線、粒界面角度

粒界線角度は全般的に粒界面角度よりも大きくなっているが、これは直線と直線の なす角度は直線と面のなす角度よりも大きくなりやすいためである.特に、粒界線角 度が大きいものほど、z 方向成分の寄与を受けやすいため、粒界面角度の値が大きく 下がりやすい.結晶方位差に着目すると、き裂進展部では 30°未満のものは 1 つしか 存在せず、図 3-10 で示した分布と比較すると、少ないといえる.しかし、標本数が少 ないため、さらなる調査が必要である.き裂非進展部では、結晶方位差が図 3-10 の分 布と比較すると、同程度もしくはやや低くなっている.

粒界線,粒界面の角度は、き裂進展部ではほとんど偏りなく分布している.一方, き裂進展部の粒界線角度の平均値は48.8°,粒界面角度の平均値は37.4°であるのに 対し、き裂非進展部では粒界線角度の平均値が29.8°,粒界面角度の平均値が23.4° と、き裂非進展部では有意に値が小さくなっている.そこで、以降で応力方向と結晶 粒界のなす角について、より詳しく考える. 図 4-13 に粒界と応力方向のなす角の関係を示したグラフを示す. グラフの上側が, 粒界線と応力方向のなす角による,き裂進展,非進展粒界の存在割合の2次元的評価, 下側が粒界面と応力方向のなす角による3次元的評価を示している.



図 4-13 粒界と応力方向のなす角

先に述べたように、き裂非進展粒界では、き裂進展粒界よりも、有意に角度が小さい傾向が認められる.また、2D評価でも 3D評価でも、30°~45°において初めて非 進展粒界と進展粒界の存在割合が逆転しており、このことから、2D評価でも 3D評価 でも定性的な傾向は変わらないと言える.

4.5 SCC 進行度合いとき裂進展方向

本項では、EBSD を用いて撮影した連続断面画像から、き裂が多数観察され、SCC がよく進行していると考えられる断面画像と、き裂があまり観察されず、SCC があま り進行していないと考えられる断面画像間での、き裂部の粒界線と応力方向のなす角 の分布の比較を行う.き裂は EBSD 観察域内の中で、SEM 倍率 400 倍の像から目視 により確認できたものを抽出する.また、本項では、観察域内の全てのき裂を抽出す るため、粒界線の曲がりが大きいものについても抽出を行い、同一結晶粒組における 粒界線の両端部を結んだ線分と、応力方向とのなす角を粒界線角度と定義する.ただ し、き裂が、ある組の結晶粒の粒界の途中で止まっている場合は、き裂の終点を線分 の終点とする.連続断面画像 35 枚のうち、セクション 5,10,15,20,25,30,35 について 調査を行った.また、これらの EBSD 観察域の SEM 画像を付録 B に示した.



図 4-14 セクション No と粒界線角度

付録 Bより, セクション No.30,35 では他のセクション画像と比較して SCC が進行 していないことがわかる. 図 4-14 では, この領域では粒界線角度が比較的大きく出て おり, き裂進展初期では, 応力方向に対して垂直な方向に進展していきやすいと考え られる. しかし, サンプル数が少ないため断定することはできず, 今後, サンプル数 を増やした調査を行う必要がある.

4.6 考察

4.1 章で示した 3 次元ミクロ領域き裂+粒界モデル及び, 4.3 章で示した調査結果から, き裂が進展しなかった粒界の中には,粒界線,粒界面の角度が大きいものが存在し,また, き裂が進展した粒界の中には,粒界線,粒界面の角度が小さいものが存在しているものの, き裂が進展しなかった粒界では応力方向に対する粒界面及び粒界線の角度が小さいという 傾向は得られた.これらのことより,粒界線及び粒界面の応力方向に対する角度は,き裂 の進展を決定するパラメーターの 1 つであると考えられる.応力方向に対し平行に近い面 でき裂が進展しにくい理由としては,応力方向に対し平行に近い粒界では,粒界面に対し て垂直な方向の応力が小さくなる.それによって,き裂先端部で不働態膜が破壊される領 域が小さく,その結果腐食を受けにくくなったといったことが考えられる.

第五章 結論

5.1 本研究における結論

本研究では,SUS304 の粒界型応力腐食割れに対し,3D-EBSD 法による結晶粒レベルの三次元観察,及びシリアルセクショニング法によるき裂の巨視的な三次元観察 を行った.以下に本研究の成果をまとめる.

- 3D-EBSD 法の応用により, SCC き裂と結晶粒を合わせた 3 次元化を行い, ミクロ領域 3 次元モデルを作成した
- シリアルセクショニング法により、SCC き裂のマクロ領域三次元モデルを作成した
- SCCのき裂が, xy 平面に垂直に近い角度で進展していることを確認した
- 応力方向に対して平行に近い角度の粒界面では, SCC が進展しにくいことがわか った.
- 応力方向と粒界のなす角度について、応力方向と粒界線のなす角による二次元的 評価も、応力方向と粒界面のなす角による三次元的評価も、定性的な傾向は変わらないことがわかった。

5.2 今後の課題,展望

本研究では、ミクロ観察における観察域内の結晶粒の数が少なく、き裂と粒界に関 する十分なサンプル数のデータを取ることができなかったため、より広い領域にわた りミクロ組織の観察を行う必要がある.また、SEM 像から細かいき裂をはっきりと読 み取ることができなかったため、より高倍率での観察が必要である.圧痕がき裂と重 なることで圧痕の形がくずれてしまい、アライメントや研磨量測定に支障が出てしま うため、アライメント及び研磨量測定に、別の手法を用いることが望ましい.また、 マクロ観察におけるアライメントにおいても、現在の手法では、目印となる円柱を顕 微鏡観察域内に入れなければならないという制約があるため、試料の外周部近傍のみ 三次元化可能で、中央部を三次元化することができない.そのため、例えば観察域近 傍にマイクロドリルによる穴をあけ、それを目印とするといったように改善すること が望ましい.今後の展望としては、実測に基づいた三次元結晶粒モデルによる、より 現実に則したき裂進展のシミュレーションを行い、損傷評価を行うことが挙げられる. また、本研究のように、3D-EBSD 法を他の手法と合わせることにより、3D-EBSD 法 の適用の幅を広げることが期待される.

謝辞

本論文を執筆するにあたり指導教員として,一年間面倒を見ていただいた原講師,また, 研究発表の場や,何か困ったことがあったときに的確な助言をしていただいた,酒井教授, 泉准教授,田中助教授には心より感謝いたします.

独立行政法人労働安全衛生総合研究所の山際謙太様には,研究を進めていくうえで何度 も話し合いの場を設けていただき,的確な助言を数多く頂いただけでなく,労安研の実験 装置も使わせていただきました.さらに,論文提出二週間前のSEMの故障に始まる幾多 もの緊急事態にも迅速な対応をしていただき,卒論の期日に間に合ったのは,山際様のお かげとしか言いようがありません.深く深く御礼申しあげます.

お忙しい中,私との打ち合わせの時間を取って下さり,実験試料を預けていただいた, IHIの高梨様に深く感謝いたします.

実験装置の使い方を教えて下さり、また卒論提出直前期に私の無理を聞いていただき、 装置を使わせていただいた修士二年の桐谷さんには本当に感謝しております.

日ごろからわからないことがあると、快く教えていただいた研究室の先輩方には本当に お世話になりました.ありがとうございました.

以上,本研究に関わったすべての人に感謝の意を表し,謝辞とさせていただきます.

参考文献

[1] 中野正大,炭矢芳男,安西敏雄.オーステナイト系ステンレス鋼に発生した塩化物応 力腐食割れの事例と対策,2005

[2]中東重雄. 放射光 CT イメージングによる Ni 基合金溶接金属中 SCC の亀き裂検出, 2007

[3] 中東重雄. 放射光 CT イメージングによるステンレス鋼中 SCC き裂の観察, 2008
[4] V. Y. GERTSMAN, S. M. BRUEMMER. Study of grain boundary character along intergranular stress corrosion : Acta Materialia, 2001

[5] 鈴木清一. EBSD 読本:TSL ソリューションズ

[6] 榎本正人.シリアルセクショニングによる鋼鉄組織の三次元可視化と解析,2004

[7] A.B.GeltmacherandA.C.Lewis. Image-based modeling of the response of experimental 3D microstructures to mechanical loading: Scripta Materialia, 2006.
[8] 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.

[9] 輿石和輝. 配管溶接熱影響部におけるクリープボイドの三次元幾何形状の計測,2012 [10]沼田俊一, D.Dorner, 足立吉隆,山田哲広,小島真由美,友田陽. EBSD によるオー ステナイト系ステンレス鋼の塑性変形と応力腐食割れの検討:茨城講演会講演論文集2008

付録A

✓ OIM Data Analysis でのクリーンアップ処理

測定された EBSD データにおいて,うまく測定できなかった部分の補完や,データ を分析する際に,分析しやすいように EBSD データの編集を行うことがある.以下で は,本研究で用いたクリーンアップ処理を説明する.

• Grain Dilation

…結晶粒と認識されていないピクセルの方位データ を,周囲の結晶粒と認識されたピクセルデータのう ち,CI値が最大なもので置き換える.この処理に よって,方位データがうまくとれていないピクセル を処理することができる.



Average Orientation per Grain
 …結晶粒内のすべての方位データを、その結晶内の方位の平均値で置き換える。
 同一結晶粒内での結晶方位の誤差をなくし、結晶方位を均質化することができる

付録 B

✓ 4.4 で用いた SEM 像

応力方向は, 全て図の左右方向である



p.1~p.60 完

卒業論文

平成25年2月1日提出

指導教員 原祥太郎 講師

03110173 磯崎洋平