

低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼溶接熱影響部の Cr 欠乏層の定量解析

Quantitative Analysis of Cr Depletion Layer at Heat Affected Zone in Low Carbon Martensitic Stainless Steel

仲道 治郎 NAKAMICHI Haruo JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副課長)・工博
野呂 寿人 NORO Hisato JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副部長)・Ph.D.
宮田由紀夫 MIYATA Yukio JFE スチール スチール研究所 鋼管・鋳物研究部 主任研究員(課長)

要旨

低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼の溶接熱影響部 (HAZ) で見つかった新しいタイプの粒界応力腐食割れ (IGSCC) の要因を明らかにするため、この鋼のナノ構造を解析した。亀裂は炭化物が列状に形成された旧オーステナイト粒界に沿って伝播していることが明らかになった。HAZ 粒界の Cr 欠乏層を STEM-EDX (scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy) 分析で調査し、この分析結果から Cr 欠乏層の形態を明らかにした。特定の環境下では幅 10~15 nm の Cr 欠乏層によってマルテンサイト系ステンレス鋼の HAZ に IGSCC が発生すると結論した。

Abstract:

A new type of intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) has been observed at heat affected zone (HAZ) in low carbon martensitic stainless steel. Nano level analysis was carried out to investigate IGSCC factors. It was found that cracks propagated along prior austenite grain boundaries where a row of carbides had been formed. Cr depletion at grain boundaries was characterized by scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDX) analysis and the morphology was obtained by deconvoluting the measured STEM-EDX profiles. It is concluded that the Cr depletion with only 10 to 15 nanometers in width is enough to cause IGSCC at HAZ in this type of steels under particular circumstances.

1. はじめに

低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼は、1990 年代後半からラインパイプに使用されており、工業的にも高い信頼を得ている^{1,2)}。腐食環境にあるステンレス鋼では、材料の組成や熱履歴に起因して、使用中に亀裂が発生することがある。そのような亀裂の一つである粒界応力腐食割れ (intergranular stress corrosion cracking : IGSCC) については、これまで数多くの研究がなされており、その発生要因の一つが、粒界での Cr 炭化物形成にともなう Cr 欠乏層であることが分かっている³⁾。多くの研究例がある SUS304 に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼では、炭素濃度を下げることによってこの IGSCC を防止できることも分

かっている⁴⁾。

低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼では、SUS304 であれば溶接熱影響部 (heat affected zone : HAZ) で IGSCC が生じない約 0.01 mass% という極めて低い炭素濃度に抑えられている。

そのため、長い間、本材料では IGSCC が発生しないと考えられてきたが、近年、本材料でも HAZ で IGSCC の発生が認められるようになってきた⁵⁾。この新しいタイプの IGSCC は特定の応力腐食試験条件の下でも観察されている^{6,7)}。この IGSCC の発生要因を明らかにすることは、本材料を安全に使用する上で大変重要である。

低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼の粒界上に Cr が欠乏した点を検出した例がこれまでに数件報告されている^{7,8)}。しかし、これらの報告では、Cr 欠乏層の幅や Cr 濃度の低下といった形態がほとんど明らかにされていない。マルテンサイト系ステンレス鋼では、Cr 炭化物の溶解度積が小さく、Cr の拡散係数が大きいことから、オーステナイト系ステンレス鋼よりも Cr 欠乏層の幅が小さく、その評価

2007 年 4 月 24 日受付
Corrosion Science へ論文提出中
Nakamichi, H.; Sato, K.; Miyata, Y.; Kimura, K.; Masamura, K. Quantitative analysis of Cr-depleted zone morphology in low carbon martensite stainless steel using FE-(s)TEM.

が困難だと予想される。それゆえ、本材料でのIGSCC発生のメカニズムを理解するためには、Cr欠乏層の形態をナノレベルで検出する技術を確立する必要がある。

電界放出型透過電子顕微鏡法 (field emission transmission electron microscopy: FE-TEM) は、ナノ構造評価に最適なツールの一つとして、この10年間広く利用されてきた。また、走査透過電子顕微鏡法 (scanning transmission electron microscopy: STEM) とエネルギー分散型X線 (energy dispersive x-ray: EDX) スペクトルマッピング法を用いた元素分布の定量評価には多くの利点がある。本論文では、STEM-EDX分析を系統的に用いてCr欠乏層の形態と低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼の新型IGSCCの要因を解析した結果について報告する。

2. 実験方法

実験には、Table 1に示す組成のシームレスラインパイプ用低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼を用いた。応力腐食割れ (SCC) 用のサンプルは、グリーンブル試験機の中でラインパイプの円周溶接の際のHAZの熱履歴をシミュレートした2段階熱処理を施してから応力腐食試験に供した。まず1段目の熱処理として1300°Cで1s保持した後、室温まで冷却し、2段目の熱処理は650°Cで1s保持し、この後、Arガス気流中でサンプルを室温まで冷却した。

SCC試験は、Uバンド試験片を用いて行った。応力を負荷したサンプルを、70°C、0.1 MPaのCO₂を含むpH2.5の5%NaCl水溶液に168h浸漬した。取り出し後のサンプルには亀裂が観察された。腐食試験条件、ならびに、熱処理と鋭敏化条件の関係については参考文献⁹⁾に詳しい記載がある。

伝播する亀裂の形態を評価するため、SCC試験後のサンプルをSEMで観察した。SEM用のサンプルは、10%過塩素酸メタノール電解液中で室温で電界研磨してから観察に供した。SEM観察は、Carl Zeiss NTS GmbH, 製FE-SEM LEO-1530を用いて加速電圧3kVで行った。

TEM用サンプルは、供試材を3mm径に切断して作成した。これを0.1mm厚まで研磨した後、SEM用サンプルと同じ電解液を用いて、-25°C、30Vのツイングジェット型電界研磨でTEMサンプルに仕上げた。TEM観察は、EDAX, Inc. 製EDX PhoenixとGatan, Inc. 製電子エネルギー損失分光 (electron energy loss spectroscopy: EELS) システム GIFを備えたFEI COMPANY製FE-TEM CM-20FEG

を用いて行った。系統的なSTEM-EDX線分析が長時間測定になる場合には、Phoenixのドリフト補正プログラムを用いた。定量分析を行う際のサンプル厚と電子ビーム径は、それぞれEELSとTEMフィルムへの直接露光によって求めた。なお、すでに述べたSEMならびにTEM観察用の試料調整は、JFEテクニロジーにて行った。

3. 結果および考察

3.1 亀裂の形態

Photo 1にSCC試験後のサンプルの亀裂先端部のSEM像を示す。同サンプルの粒界に沿って微細な折出物 (白色に観察されるもの) が列状に形成されており、亀裂がその中の特定の粒界に沿って伝播している様子が伺える。この亀裂が伝播している特定の粒界には大傾角粒界 (旧オーステナイト粒界) という特徴がある。

3.2 TEM観察ならびにEDX分析結果

1段目熱処理後のサンプルには析出物の形成が認められなかった。Photo 2に2段目熱処理後のサンプルのTEM像を示す。析出物を識別しやすくするため、写真は明視野デフォーカス法で撮影した。直径約10nmの微小な析出物が旧オーステナイト粒界に沿って観察されている。電子回折とEDX分析から析出物はM₂₃C₆型炭化物であることが分かった。ここで、MはCrとFeから成り、それらの原子数の比はおよそCr:Fe=7:3であることも分かった。

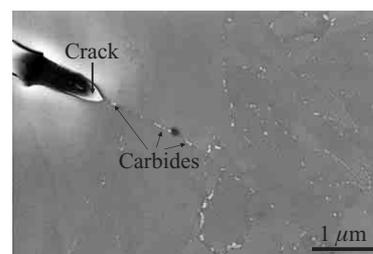


Photo 1 SEM micrograph of crack morphology after SCC test (Small white dot contrast corresponds to small carbides.)

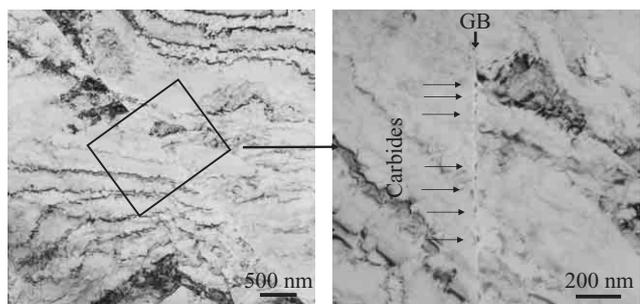


Photo 2 TEM micrographs of prior austenite grain boundary (Micrographs are taken with a defocused bright field technique and small carbides are identified as black dots within the image.)

Table 1 Chemical composition of the low carbon martensitic stainless steel used in the present paper

(mass%)							
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Balance	0.013	0.15	1.1	0.017	0.0027	11.1	1.5

3.3 STEM-EDX 分析で測定したCr 濃度プロファイル

Photo 3 に旧オーステナイト粒界のSTEM 明視野像を示す。この写真では、炭化物が黒く見えている。Photo 3 にラインで示したように旧オーステナイト粒界を横切るようにしてEDX 線分析を行った。分析にはスペクトルマッピング法を適用し、各ライン上のステップ間隔1.9 nm の50 点で、1 点あたりライブタイム15 s でスペクトル測定するよ

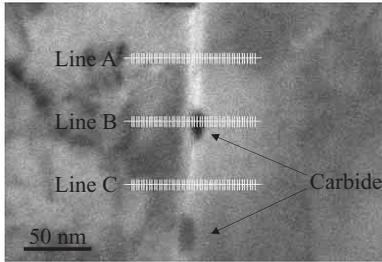


Photo 3 A STEM bright field image of a prior austenite grain boundary (Lines for EDX spectrum analysis are shown on the figure.)

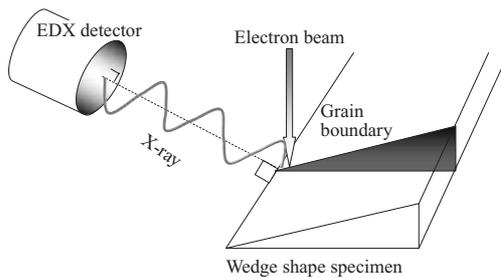


Fig. 1 Ideal geometric relations between the X-ray detector window and specimen grain boundary for precise TEM-EDX analysis (The grain boundary should be perpendicular to the X-ray window.)

うに設定した。粒界上の元素分布を正確に評価するため、EDX 測定は、**Fig. 1** に示す配置で粒界をEDX 検出器の窓に垂直になるように傾斜させて行った。各分析点の位置ずれを1 nm 未満にするため、測定にはドリフト補正を行った。

Fig. 2 に母材と粒界の典型的なEDX スペクトルを示す。Cr とFe のピークが明瞭に認められているが、スペクトルにはNi やSi のピークも含まれている。このようなX 線強度の低いマイナー元素を含めて定量計算するとCr 濃度の誤差が大きくなるため、実際の定量計算は、Cr とFe 以外の元素を除いたFe-Cr 二元系を仮定して薄膜近似¹⁰⁾で行った。**Fig. 2** に各スペクトルから計算したCr 濃度 (mass%) を示す。各分析点で1000 カウント前後のCr のKa 線が計測されていることから、統計的な相対誤差は3% 未満と評価できる。したがって、Cr 濃度が12 mass% であればCr 濃度の測定誤差は0.36 mass% 未満ということになる。**Fig. 3** に旧オーステナイト粒界を横切るように測定したCr の濃度分布を統計誤差 ($\pm 1\sigma$) 付きで示す。ラインA とラインC に沿ってCr の欠乏層が明瞭に観察された。

3.4 Cr 欠乏層の定量評価

本材料のCr 欠乏層の形態を明らかにするため、Cr の濃度分布を定量的に解析した。STEM-EDX 分析では、電子ビームがサンプル内で散乱される影響でEDX の測定濃度プロファイルが実際よりも広がる傾向にある。通常この広がり、サンプル内の濃度変化を考える上で問題にならないレベルだが、本報告が対象とする幅狭のCr 欠乏層の場合には、精密な取り扱いが必要である。

Fig. 4 は、電子ビームの広がり ($I_p(x)$)、測定Cr 濃度 (C_p^{exp})、サンプル内の実際のCr 濃度分布 ($C(x)$) を模式

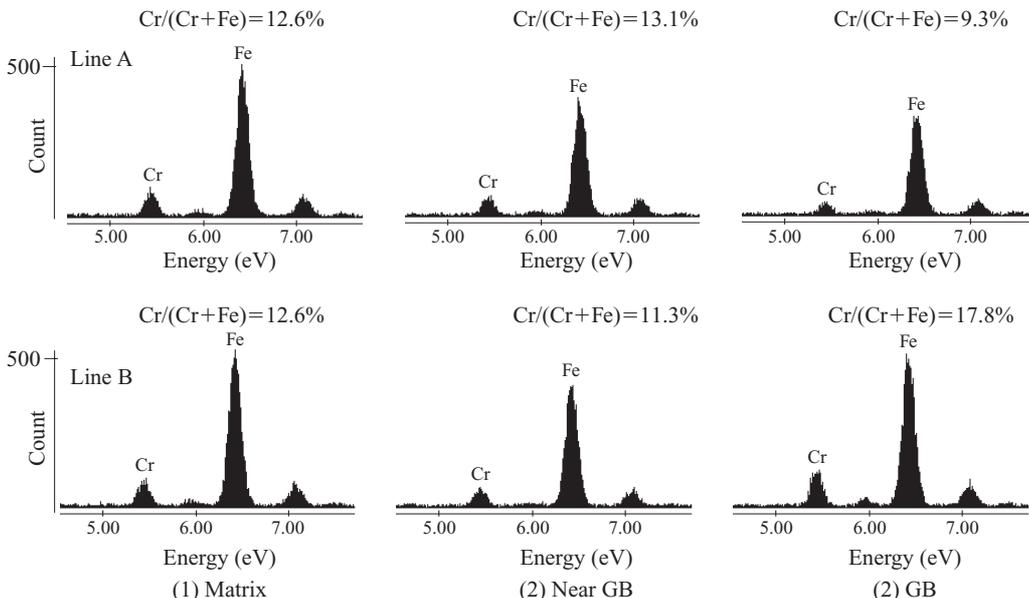


Fig. 2 Typical EDX spectra of the line analysis across the grain boundary (Here measured Cr concentration values, which are calculated by the thin film model using Fe and Cr binary elements, are shown together with the spectrum.)

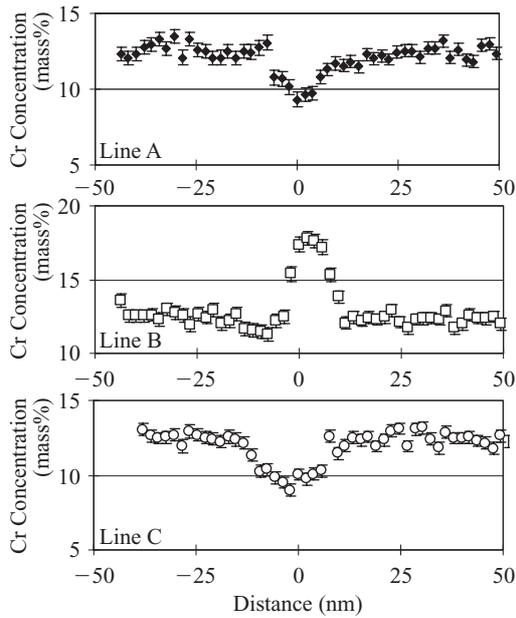


Fig. 3 Cr distribution across the prior austenite grain boundary (Cr depleted zones are identified along line A and C.)

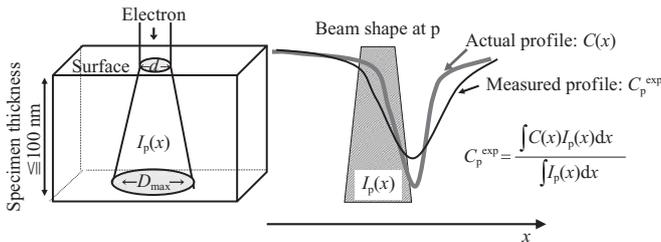


Fig. 4 Schematic model of electron beam spreading in TEM specimens (The measured and actual Cr distribution profiles in a TEM specimen are also shown.)

的に示したものである。ここで、 $I_p(x)$ は点 p での入射電子の強度分布を表している。

EDX 分析した点 p での測定 Cr 濃度 (C_p^{exp}) は、以下の式のように電子ビーム通過領域での実際の Cr 濃度分布の平均値である。

$$C_p^{\text{exp}} = \frac{\int C(x)I_p(x)dx}{\int I_p(x)dx} \dots\dots\dots (1)$$

実際の Cr の分布形態を算出するためには、電子ビームの広がり形状とサンプル厚を考慮する必要がある。文献 11) によるとサンプル下面での電子ビームの直径は、(2)式のように模式的に台形で近似できる。

$$D_{\text{max}} = (b^2 + d^2)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 d はサンプル上面での入射電子ビームの直径で、 b は式(3)で規定されたサンプル内部での広がり幅である。

$$b = 7.21 \times 10^6 \frac{Z}{E} \left[\frac{\rho}{A} \right]^{\frac{1}{2}} t^{\frac{3}{2}} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 Z はサンプルの平均原子番号で、 ρ はサンプルの密度 (g/cm^3)、 t はサンプル厚 (cm)、 E は入射電子のエネルギー (eV)、 A はサンプルの平均質量数を表す。

サンプル中での電子ビームの形状を評価するには、実際の実験条件での入射電子ビームの直径とサンプル厚を知っておく必要がある。サンプル厚は EELS スペクトルから求められる¹²⁾。Fig. 5 に STEM-EDX スペクトルマップ領域 (Fig. 2) の EELS スペクトルを示す。サンプル厚は以下の式から求めることができる。

$$\frac{t}{\lambda} = \ln \left[\frac{I_e}{I_i} \right] \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 I_e と I_i はそれぞれ、弾性散乱電子、非弾性散乱電子の強度である。 t はサンプル厚、 λ は電子の非弾性散乱平均自由行程 (200 kV 加速の場合、Fe で 74 nm) である。本実験では、 $\ln(I_e/I_i)$ が 0.581 であったため、サンプル厚は 43 nm と求められた。Fig. 6 に入射電子ビームの形状を強度プロファイルとともに示す。入射電子ビームの直径 (d) は、プロファイルの半値幅から 2.1 nm と評価された。サンプル厚と入射電子ビームの直径を (2)~(4)式に代入した結

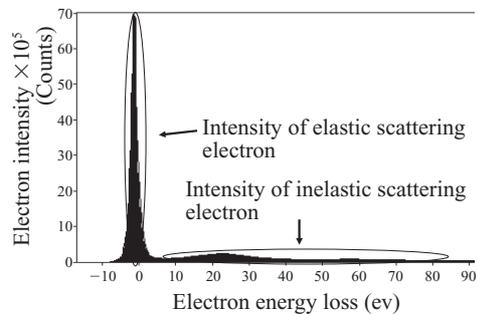


Fig. 5 EEL spectrum from the STEM-EDX analysis area (In the present experiment, the $\ln(I_e/I_i)$ value is 0.54.)

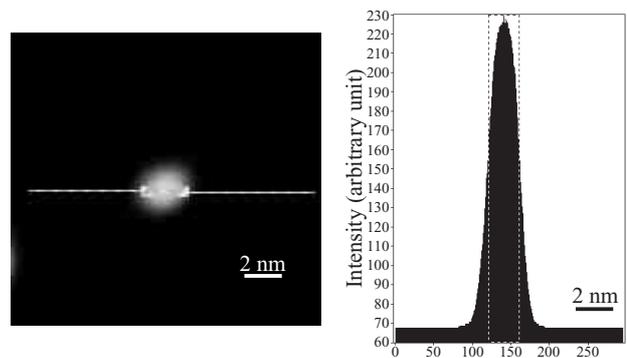


Fig. 6 Photograph and intensity profile of the incident electron beam (The beam diameter is estimated to be 2.1 nm at FWHM.)

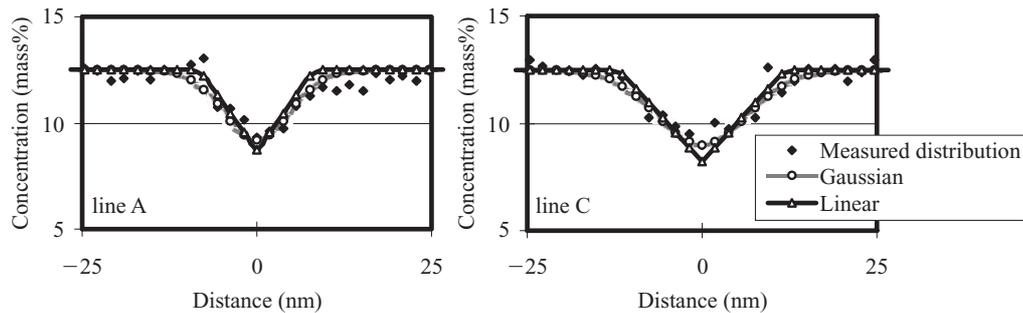


Fig. 7 Deconvoluted Cr profiles for lines A and C (in Fig.3) (Cr distributions are estimated based on two distribution functions. A summary of the distribution morphologies is shown in Table 3.)

Table 2 Assumed functions and parameters for the Cr distribution

Function	Gaussian $C(x)=12.5-C_0\exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right)$	Linear $C(x)=\pm ax+b$ $\left\{-\frac{(12.5-b)}{a}\leq x\leq\frac{(12.5-b)}{a}\right\}$
Parameters	C_0, σ	a, b

Table 3 Definition of Cr distribution parameters. Values of Cr depletion (ΔC) and depleted zone width (w) are also shown in this table

Results	Gaussian				Linear			
	C_0	σ	ΔC (mass%)	w (nm)	a	b	ΔC (mass%)	w (nm)
Line A	3.3	6.7	3.3	11.4	0.40	8.7	3.8	8.2
Line C	3.5	9.3	3.5	15.2	0.36	8.2	4.3	11.8

果, D_{max} は 3.8 nm となった。

本論文では, Cr の濃度分布 ($C(x)$) を, ガウス分布と直線分布の二通りに仮定して評価した。Table 2 に具体的な分布の式とパラメータを示す。Fig. 3 のライン A とライン C の測定データから最小二乗法フィッティングによってそれぞれの分布のパラメータを求めた。Table 3 に得られたパラメータを, Fig. 7 にライン A とライン C での分布曲線を示す。Table 3 には Cr の濃度プロファイルの半値幅から求めた Cr 欠乏量 (ΔC) と欠乏層の幅 (w) も示した。この解析結果から, Cr 欠乏層は幅が 10 ~ 15 nm で, 最小 Cr 濃度が約 9 mass% になっていることが分かった。この最小 Cr 濃度の値は母材 Cr 濃度の約 75% に対応する。このように幅も濃度低下も僅かな Cr 欠乏層でも, IGSCC が発生している実態が明らかになった。

4. 結言

低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼を安全に使用するため, 同材料の HAZ で見つかった新しいタイプの IGSCC の発生要因を解析した。

- (1) 亀裂は Cr 炭化物が列状に生成した旧オーステナイト粒界に沿って伝播している。

- (2) 旧オーステナイト粒界を横切る Cr 欠乏層を STEM-EDX マッピングで精密測定し, 以下のような形態であることが分かった。

(a) Cr 欠乏層内の最低 Cr 濃度は母材 Cr 濃度の約 75% である。

(b) Cr 欠乏層の幅は 10 ~ 15 nm である。

- (3) 特定環境で低炭素マルテンサイト系ステンレス鋼に IGSCC を引き起こすこの欠乏層を解消することが対策として重要であり, それには溶接後熱処理による Cr 拡散の促進や, 極低 C 化, Ti 添加等による Cr 炭化物の成長抑制が効果的だと予想される。

参考文献

- 1) Ueda, M.; Amaya, H.; Kondo, K.; Ogawa, K.; Mori, T. Corrosion96. 1996, paper no. 58.
- 2) Miyata, M.; Kimura, M.; Murase, F. Kawasaki Steel Technical Report. 1998, no. 38, p. 53.
- 3) van Gestel, W. Corrosion2004. 2004, paper no. 04141.
- 4) Rogne, T.; Svenning, M. Supermartensitic Stainless Steels 2002. 2002, no. P028.
- 5) Gregori, A.; Woollin, P.; van Gestel, W. Eurocorr2004. 2004, 13-0-433.
- 6) Simanuki, S.; Nakata, K. Tetsu-to-Hagané. 1997, vol. 83, no. 10, p. 49.
- 7) Akashi, M.; Kawamoto, T. IHI Engineering Review. 1978, vol. 11, no. 1, p. 8.
- 8) Ladanova, E.; Solberg, J. K.; Rogne, T. Supermartensitic Stainless Steels 2002, 2002, no. P024.
- 9) Miyata, Y.; Kimura, M.; Nakamichi, H.; Sato, K.; Itakura, N.; Masamura, K. Corrosion2005. 2005, paper no. 05095.
- 10) Cliff, G.; Lorimer, G. W. Journal of Microscopy. vol. 103, 1975, p. 203.
- 11) Reed, S. J. B. Ultramicroscopy. vol. 7, 1982, p. 405.
- 12) Egerton, R. F. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. 2nd Ed., New York, Plenum Press, 1996.



仲道 治郎



野呂 寿人



宮田由紀夫