

# オーステナイト系ステンレス鋼 $\sigma$ 相の観察方法の開発

隅田 武男\*・生野 健\*・福島 一夫\*<sup>2</sup>・吉川 州彦\*<sup>2</sup>・佐分利 敏雄\*<sup>3</sup>

A New Observation Method of  $\sigma$  Phase in Austenitic Stainless Steels

Takeo SUMIDA, Takeshi IKUNO, Kazuo FUKUSHIMA, Kunihiko YOSHIKAWA and Toshio SABURI

**Synopsis :** In order to establish an appropriate process for observation of distribution of  $\sigma$ -phase particles in austenitic stainless steels, which enables observation of a large numbers of specimens in a short time, extraction replica methods combined with image-processing technique were explored. Obtained results are as follows :

(I) For  $\sigma$ -phase in SUS316H steel, any of the following three extraction method works satisfactorily : (1) electrolytic etching by 10%acetylacetone-1%HCl-metanol followed by extraction by the same electrolyte ; (2) etching by 10%Br<sub>2</sub>-ethanol solution followed by extraction by Vilella's solution ; (3) etching by Vilella's solution followed by extraction by the same solution.

(II) For  $\sigma$ -phase in SUS304H and SUS321H steels, the third method above is suitable.

(III) For exclusive observation of the  $\sigma$ -phase particles from other coexisting M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, TiC and Laves phase particles, image-processing is useful.

**Key words :** stainless steel ;  $\sigma$  phase ; extraction replica ; transmission electron microscope ; image process technique ; phase analysis.

## 1. 緒言

火力発電用ボイラの過熱器や再熱器の一部において高温クリープ強度の観点から使用されるSUS304H, SUS316HおよびSUS321Hなどの18Cr-8Ni系オーステナイト( $\gamma$ )ステンレス鋼(18-8ステンレス鋼)管は、長期間使用すると $\sigma$ 相が析出し機械的性質が劣化することが知られている<sup>1)</sup>。また、実際の使用条件に近い低応力・長時間のクリープ試験では、粗大化した $\sigma$ 相と $\gamma$ 母相の界面に亀裂が発生することにより破断すると報告されている<sup>2,3)</sup>。このように $\sigma$ 相は材料のクリープ寿命に大きな影響を与えていると考えられ、 $\sigma$ 相の面積率によりクリープ損傷を評価する試みがなされている<sup>4-6)</sup>。従って、 $\sigma$ 相の析出状態を定量的に知ることはボイラで使われる18-8ステンレス鋼管の余寿命を評価するために重要である。

微細に析出した $\sigma$ 相の観察には薄膜法による透過型電子顕微鏡(TEM)観察が最も有用であると考えられる。しかし、薄膜法は薄膜の作成および観察に時間を要するため、多量の鋼管試料について $\sigma$ 相を観察する場合にはあまり適さない。ところで、抽出レプリカ法によるTEM観察は、薄膜法に比べ容易に行うことができる。日本鉄鋼協会析出物分析小委員会の報告<sup>7)</sup>によると、SUS317L, SUS310Sおよび22Cr-6Ni鋼に析出した $\sigma$ 相と $\chi$ 相については、1%HA(10%アセチ

ルアセトン-1%HCl-メタノール)電解法により抽出できる。しかし、ボイラで使用されている18-8ステンレス鋼のうちSUS304HおよびSUS321H鋼は、SUS317L等と違いMoを含まないため鋼中に析出する $\sigma$ 相が化学的に不安定であり、予備実験によれば $\sigma$ 相抽出に1%HA電解法を適用できないことが分かっている。

そこで、本研究では、実機ボイラで約11万時間(3.86×10<sup>6</sup>s)以上使用されたMoを含まないSUS304H, SUS321HおよびMoを含むSUS316H鋼を用いて、多数の鋼管試料について $\sigma$ 相を観察する場合に適用可能な抽出レプリカの作成方法を検討した。

## 2. 供試材および実験方法

供試材として、火力発電所のボイラ材として約11万時間(3.86×10<sup>6</sup>s)以上使用され、 $\sigma$ 相が析出していると考えられるSUS304H, SUS321H, SUS316Hの3鋼種を用いた。各供試材の化学組成をTable 1に示す。また、Table 2に各供試材の公称寸法、使用温度、使用蒸気圧力および累積使用時間を示す。供試材を厚さ10mm程度の輪状に切断した後、ボイラで火炎に曝された部分(全周の1/8)を切り出し、そこからさらに薄膜試料を作成した。薄膜試料はTEMにより10000倍の倍率で観察を行い、エネルギー分散型X線分光分

平成7年11月9日受付 平成8年1月18日受理 (Received on Nov. 9, 1995; Accepted on Jan. 18, 1996)

\* 関西電力(株)総合技術研究所 (Technical Research Center, The Kansai Electric Power Company, Ins., 3-11-20 Nakoji Amagasaki 661)

\* 2 住友金属テクノロジー(株) (Sumitomo Metal Technology Inc.)

\* 3 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University)

Table 1. Chemical compositions of austenitic stainless steels used in this study.

	Chemical composition (mass%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti
SUS304H	0.08	0.63	1.76	0.028	0.004	0.07	9.06	18.40	0.06	0.01
SUS321H	0.05	0.60	1.72	0.029	0.002	0.05	12.15	17.40	0.06	0.51
SUS316H	0.06	0.30	1.57	0.025	0.014	0.33	13.24	18.00	2.27	<0.01

Table 2. Nominal sizes and served conditions of austenitic stainless steels used in this study.

	SUS304H	SUS321H	SUS316H
Nominal size (mm)	φ63.5×t3.2	φ54×t8.0	φ63.5×t10.0
Designed temperature (°C)	593	610	614
Designed pressure (MPa)	2.94	18.6	19.0
Service time (h)	107, 277	130, 503	161, 308

析(EDX分析)および電子線回折法により、供試材中の析出物の同定を行った。次に、以下に述べる3種類の方法で析出物のみをレプリカ膜に抽出し、TEM観察により析出物の抽出状況を調査した。抽出レプリカの作成は次の通りに行った。

試料表面(輪切りにした断面)を湿式研磨した後、腐食液または電解腐食により表面のγ母相を溶解除去して(エッチング)析出物のみを浮き出させ、その上に酢酸メチルを溶剤としてレプリカ膜を貼り付けた。この状態で試料表面のγ母相をさらに溶解除去し、析出物のみをレプリカ膜上にもとのままの状態に抽出した。レプリカ膜にカーボン蒸着し、酢酸メチル液中に浸してレプリカ膜を溶解除去し、析出物を取り込んだカーボン蒸着膜を作成した。この膜を酢酸メチル液で洗浄した後、Cuのシートメッシュにすくい取り、TEMで10000倍の倍率で観察を行った。レプリカ膜はアセチルセルロースフィルムとパラフィンを組み合わせたものを用いた。析出物の抽出には、従来から行われている(1)1%HA電解液で電解腐食し同じ液で電解抽出をする方法(1%HA電解法)、(2)ビレラ液(ピクリン酸(1g)-5%HCl-エタノール)で腐食し10%臭素-エタノールで抽出する方法(ビレラ+臭素-エタノール法)に加え(3)ビレラ液で腐食と抽出の両方をする方法(ビレラ法)を試みた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 SUS304H鋼

Fig. 1にSUS304H鋼薄膜試料のTEM像(明視野像)を示す。Fig. 1 (a)はγ母相の粒界近傍を、(b)は粒内を示している。γ母相粒界には、塊状のσ相および点状のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>が存在する。また、ここではTEM像を示さないが塊状のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>も存在する。γ母相粒内には針状のσ相が存在する。Fig. 2に1%HA電解法(図(a), (b)), ビレラ+臭素-エタノール法

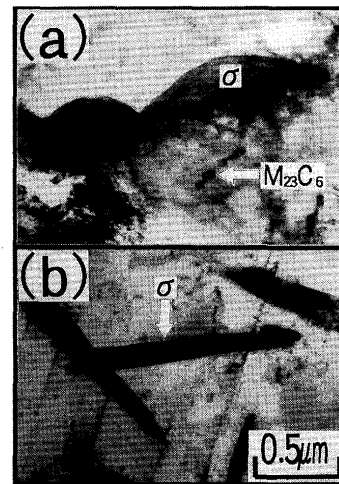


Fig. 1. Transmission electron micrographs of precipitates in a thin film of a SUS304H steel. (a) Precipitates on an austenite grain boundary. (b) Precipitates within an austenite grain.

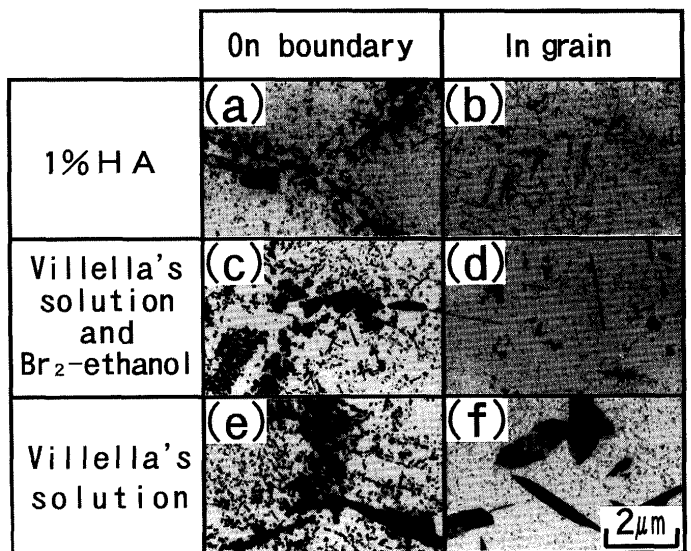


Fig. 2. Transmission electron micrographs of precipitates in a SUS304H steel observed with the 3 kinds of extraction replica.

(図(c), (d))およびビレラ法(図(e), (f))の3種類の方法で作成した抽出レプリカ膜のTEM像を示す。1%HA電解法で作成した抽出レプリカ膜では、図(a)に示すようにγ母相粒界近傍のσ相およびM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>は抽出されている。一方、図(b)に示すように粒内のσ相は抽出されていない。ビレラ+臭素-エタノール法で作成した抽出レプリカ膜では、1%HA電解法の場合と同様に、γ母相粒界近傍(図(c))のσ相およびM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>は抽出されているが、粒内(図(d))のσ相は抽出されていない。一方、ビレラ法で作成した抽出レプリカ膜では、γ母相粒界近傍(図(e))のσ相およびM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>は抽出されている量が先述した2つの方法で作成した抽出レプリカ膜に比べて多い。さらに、γ母相粒内(図(f))のσ相は、先の2の方法で

は抽出されなかったが、ビレラ法で作成した抽出レプリカ膜には抽出されている。

### 3・2 SUS321H鋼

Fig. 3 にSUS321H鋼薄膜試料のTEM像(明視野像)を示す。Fig. 3 (a)は $\gamma$ 母相粒界近傍を、(b)は粒内を示している。粒界近傍には、塊状の $\sigma$ 相が存在する。また、粒内には点状のLaves相が存在する。Fig. 4に1%HA電解法(図(a)),ビレラ+臭素-エタノール法(図(b))およびビレラ法(図(c))の3種類の方法で作成した抽出レプリカ膜における $\gamma$ 母相粒界近傍のTEM像を示す。1%HA電解法で作成した抽出レプリカ膜では、 $\sigma$ 相は抽出されているが、脱落または溶出した粒があるものと考えられ、その痕跡と考えられる白い領域が観察される。ビレラ+臭素-エタノール法で作成した抽出レプリカ膜には、 $\sigma$ 相はほとんど抽出されておらず、脱落または溶出した粒の痕跡のみが観察される。ビレラ法で作成した抽出レプリカ膜には、 $\sigma$ 相はほぼ完全に抽出されており、脱落または溶出した $\sigma$ 相粒の痕跡は観察されない。

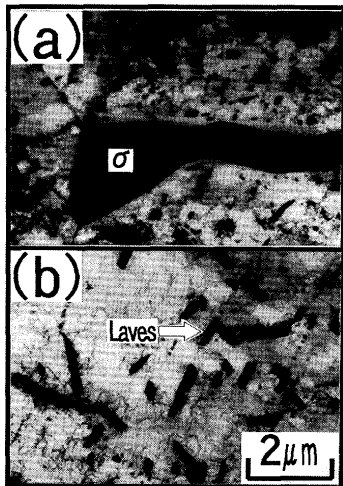


Fig. 3. Transmission electron micrographs of precipitates in a thin film of a SUS321H steel. (a) A precipitate on a triple point of austenite grain boundaries. (b) Precipitates within an austenite grain.

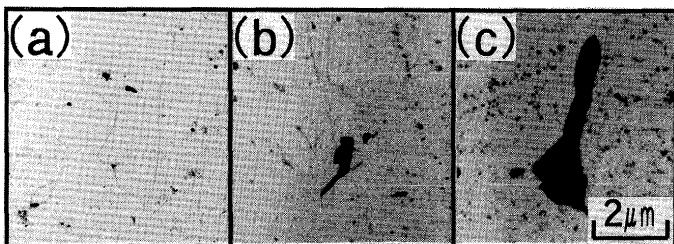


Fig. 4. Transmission electron micrographs of precipitates in a SUS321H steel observed with the 3 kinds of extraction replica. (a) 1%HA. (b) Vilella's solution and Br<sub>2</sub>-ethanol. (c) Vilella's solution.

### 3・3 SUS316H鋼

Fig. 5 にSUS316H鋼薄膜試料のTEM像(明視野像)を示す。Fig. 5 (a)は $\gamma$ 母相粒界近傍を、(b)は粒内を示している。粒界近傍には塊状の $\sigma$ 相が存在する。ここではTEM像は示さないが、塊状のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>も存在する。粒内には点状のLaves相が存在する。Fig. 6に1%HA電解法(図(a)),ビレラ+臭素-エタノール法(図(b))およびビレラ法(図(c))の3種類の方法で作成した抽出レプリカ膜における $\gamma$ 母相粒界近傍のTEM像を示す。いずれの方法でも $\sigma$ 相はほぼ完全に抽出されていることが分かる。

## 4. 考察

SUS316H鋼では、1%HA電解法、ビレラ+臭素-エタノール法およびビレラ法のいずれの方法でも $\sigma$ 相を抽出することができた。一方、SUS304H鋼およびSUS321H鋼では、

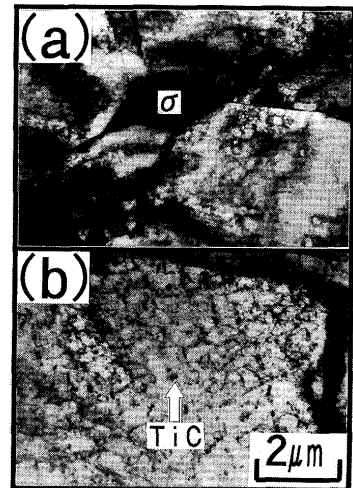


Fig. 5. Transmission electron micrographs of precipitates in a thin film of a SUS316H steel. (a) A precipitate on a triple point of austenite grain boundaries. (b) Precipitates within an austenite grain.

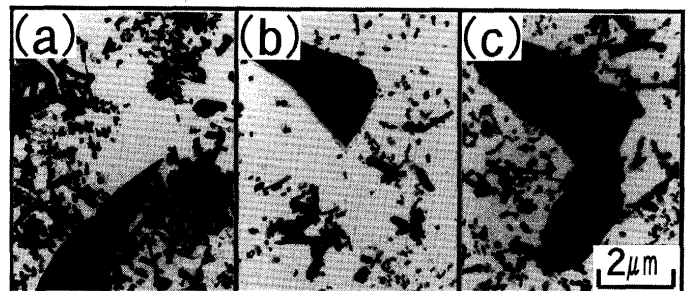


Fig. 6. Transmission electron micrographs of precipitates in a SUS316H steel observed with the 3 kinds of extraction replica. (a) 1%HA. (b) Vilella's solution and Br<sub>2</sub>-ethanol. (c) Vilella's solution.

σ相は1%HA電解法およびビレラ+臭素-エタノール法では完全には抽出できず、ビレラ法によってのみ完全に抽出できた。この理由は、SUS304H鋼およびSUS321H鋼に析出するσ相はMoを含まないため、SUS316H鋼に析出するMoを含んだσ相に比べて化学的に不安定であり、抽出時に脱落または溶出するためであると考えられる。すなわち、FeやCrに比べ標準電極電位が高いMoを含まないσ相は、Moを含むものに比べ化学的に不安定であるので、1%HA電解法およびビレラ+臭素-エタノール法では抽出時に溶出してしまうものと考えられる。以上のように、ビレラ法によって抽出レプリカを作成すると、Moを含まないSUS304H鋼およびSUS321H鋼でもσ相を抽出できることが明らかになった。

Fig. 7にSUS321H鋼におけるσ相のEDX分析結果を示す。Fig. 7 (a)は抽出レプリカ膜、(b)は薄膜試料の分析結果である。抽出レプリカ膜の場合は、γ母相の影響を全く受けないのでσ相そのものの成分が測定されるが、薄膜試料の場合は母相の影響を受けFe濃度が高めに測定されることがある。また、Fig. 3およびFig. 4 (c)から明らかなように、抽出レプリカ法によるTEM観察は薄膜法に比べて析出物のみを明瞭に観察することができる。これらの点において、抽出レプリカ法は薄膜法に比べ優れている。

Fig. 2, Fig. 4 およびFig. 6 から明らかなようにビレラ法ではσ相以外の析出物(M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, TiCおよびLaves相)も同時にレプリカ膜に抽出される。Fig. 8にSUS316H鋼からビレ

ラ法により作成したレプリカ膜のTEM像(Fig. 8 (a))およびFe(Fig. 8 (b)), Cr(Fig. 8 (c))についてのEDX面分析結果を示す。図(a)に示した塊状の析出物はσ相およびM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>であり、点状の析出物はLaves相であることが電子線回折結果から明らかになっている。これらの析出物のなかでも、γ母相粒界に析出したσ相はγ母相との界面がクリープ亀裂発生の起点となるため<sup>2),3)</sup>、その体積率や大きさの分布を知ることがクリープ損傷を評価する上で重要である。そこで、Fig. 8 (a)の様なσ相以外の析出物も存在するTEM像から画像処理技術を用いてσ相の像のみを取り出すことを試みた。σ相におけるCr濃度は約45~55mass%<sup>8)</sup>であることから、EDX面分析結果よりCr/(Fe+Cr)の濃度比が0.45~0.55である粒子のTEM像のみを画像処理技術により取り出した。Fig. 9に画像処理技術を用いてTEM像からσ相粒のみを取り出した結果を示す。Fig. 9においては、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>およびLaves相のTEM像は削除されσ相のみの像が得られている。このように、抽出レプリカ法を用いると、明瞭なTEM像が得られ、析出物のみEDX分析結果が求められるので、σ相以外の析出物(M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, TiCおよびLaves相)が存在していても、画像処理技術を併用することによりσ相のみのTEM像を得ることができる。また、画像処理技術を用いるとσ相粒の面積等の測定は多量にかつ迅速に行うことが可能であるから、抽出レプリカ法と画像処理技術の併用は、ボイラで使われる18-8ステンレス鋼に析出するσ相の体積率や大きさの分布を知るために有用である。

### 5. 結言

- (1) SUS316H鋼からは、1%HA電解法、ビレラ+臭素-エタノール法およびビレラ法のいずれの方法でもσ相を抽出することができる。
- (2) SUS304H鋼およびSUS321H鋼からは、σ相は1%HA電解法およびビレラ+臭素-エタノール法では完全には抽出できず、ビレラ法によってのみ完全に抽出できる。
- (3) 抽出レプリカ法を用いると、σ相などの析出物の形態および分布の詳細な観察ならびに正確なEDX分析が可能である。σ相以外の析出物(M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, TiCおよびLaves相)が存

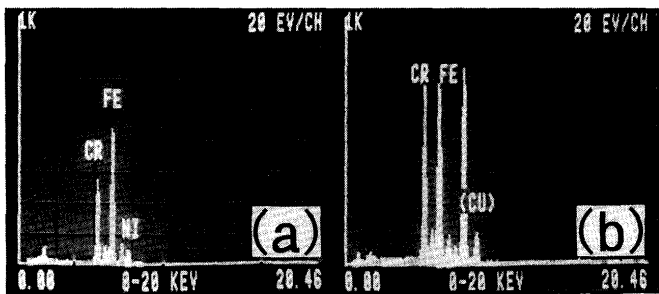


Fig. 7. Result of EDX analysis of a σ phase particle in a SUS321H steel. (a) Electropolished thin film. (b) Extraction replica.

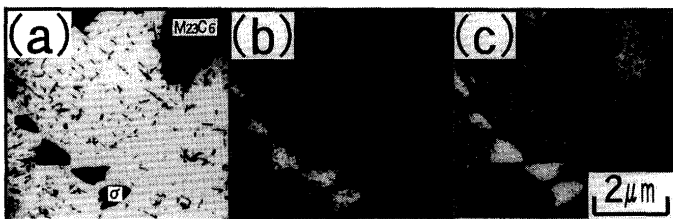


Fig. 8. TEM, Fe-K<sub>α</sub> and Cr-K<sub>α</sub> images of an extraction replica of SUS316H steel. (a) TEM image. (b) Fe-K<sub>α</sub> image. (c) Cr-K<sub>α</sub> image.

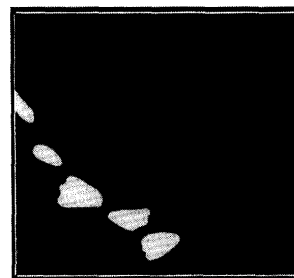


Fig. 9. Image of σ phase in a SUS316H steel after the image processing with the results in Fig. 8.

在していても、画像処理技術を施すことにより $\sigma$ 相のみの分布状態を知ることができる。

#### 文 献

- 1) 新谷紀雄：日本学術振興会，第123委員会研究報告，**23** (1982)，263.
- 2) 新谷紀雄：第124・125回西山記念技術講座，日本金鋼協会，(1988)，4.
- 3) 田中秀雄，村田正治，新谷紀雄：鉄と鋼，**78** (1992)，934.
- 4) 祐川正之，志賀正男，浅野長一，飛田芳光，桐原誠信：材料，**34** (1985)，1478.
- 5) F.Masuyama, N.Nishimura and Haneda: EPRI The 1st Int. Conf. Improved Coal-Fired Power Plants, Palo alto, California, (1986)
- 6) 桐原誠信，祐川正之，志賀正男，吉岡孝利，浅野長一：材料，**33** (1984)，1103.
- 7) 日本鉄鋼協会析出物分析小委員会：鉄と鋼，**79** (1993)，628.
- 8) J.O.Andersson and B.Sundman: CALPHAD, **11** (1987)，83.