

# ペニング放電マイクロ・スパッタリングを用いた 微細組織観察用表面の新しい形成法

田中 秀雄\*・西川 英一\*<sup>2</sup>・阿部 富士雄\*・八木 晃一\*・杉田 利男\*<sup>2</sup>

A New Preparation Technique of Surface to Microstructural Examination of Heat Resisting Steels and Alloys by Using Penning Discharge Micro-Sputtering

Hideo TANAKA, Eiichi NISHIKAWA, Fujio ABE, Koichi YAGI and Toshio SUGITA

**Synopsis :** The microstructure of heat resisting steels and alloys for high-temperature plants changes depending on operating conditions and time. The microstructural changes affect the mechanical properties of the materials at high temperatures. Microstructural examination of the materials is generally carried out using etching techniques by chemical method. For chemical etching, however, high skill is required to produce clear microstructure.

In this research, penning discharge micro-sputtering techniques were applied for etching a variety of heat resisting steels and a super alloy. The etching of 1Cr-1Mo-0.25V ferritic and 316H austenitic steels and Ni-base Inconel 713C superalloy was carried out in the vacuum chamber of a micro-sputtering apparatus. All of the materials exhibited clear microstructure using micro-sputtering, irrespective of different chemical compositions and different history of the materials. The grain boundaries, creep voids and precipitates such as carbides and  $\sigma$  phase were characterized. It was concluded that the present method required less skill and the resultant microstructure was insensitive to sputtering conditions.

**Key words :** etching of microstructure ; penning discharge micro-sputtering ; micro-sputtering apparatus ; precipitates ; creep voids.

## 1. 緒言

火力発電プラントや化学工業プラント等の高温構造物の部材として用いられている金属材料は、使用中に複雑な金属組織変化が生じる。その組織変化は材料の高温機械的特性に大きな影響を及ぼすため、構造物の安全性を確保し、また適切な保守・管理を行う目的で、部材の定期的な金属組織調査が実施されている。

これまで、金属材料表面の組織を現出させるには、薬品を用いて、化学的(浸漬法)あるいは電気化学的(電解法)にエッチングを施すことがなされていた。しかし、このような化学エッチングは、材料の種類や使用履歴等の相違によりエッチング感受性が異なり、最適なエッチング液やエッチング条件を見出すのが難しかった。例えば、浸漬法においてはエッチング液の種類やエッチングの程度によって金属組織が異なって観察されることがしばしばあり、また、電解法においては試料の端部が選択的にエッチングされ易く、表面近傍やクリープボイドの界面等がオーバーエッチングになりやすい、等があり、本当の金属組織を現出させるにはかなりの熟練が必要であった。

そこで、著者らは、化学エッチングによる金属組織現出

法の標準化を計る一方で、化学エッチングに代わる新しいエッチング技術として、ペニングイオンゲージ(PIG)形放電マイクロ・スパッタリング技術を利用した金属組織の現出法を開発した。

ペニングイオンゲージ(PIG)形放電マイクロ・スパッタリング(以下ではPIGマイクロ・スパッタリングと略記)は、筆者らの一部が開発したもので、これまでに、う触予防膜の形成<sup>2)</sup>、水晶振動子発振周波数の微調整<sup>3)</sup>、ダイヤモンドや人工歯面へのマイクロ刻印<sup>4,5)</sup>、人工ダイヤモンド薄膜表面の平坦化<sup>6)</sup>等への適用が研究されてきた。

本論文では、このマイクロ・スパッタリング技術を用いて、上述の高温構造物の部材として用いられている耐熱鋼や耐熱合金の表面に物理的エッチングを施すことで、従来の化学エッチング法と遜色のない試料面が形成されることを報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 PIGマイクロ・スパッタリング装置

#### 2・1・1 装置の基本構成

この装置はペニングイオンゲージ(PIG)形放電を用いたス

平成8年11月1日受付 平成9年1月14日受理 (Received on Nov. 1, 1996; Accepted on Jan. 14, 1997)

\* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305)

\* 2 東京理科大学 (Science University of Tokyo)

パッタリング方式で、その基本電極構成をFig. 1に示す。2枚の平板陰極(C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>)間に円筒状陽極(A)を置き、その軸方向に磁場(B)を付加する。陰極の一方に小孔(H)を設け、その背後にダクト(D)を接続し、ダクトの端面に試料(S)を配置する。これらを小型真空槽内に納め、槽内を排気してから、10<sup>-2</sup>Pa程度の圧力になるようArガスを導入する。陽極に正電位、陰極にアース電位を与えると電極間にペニング放電が生じ、生成されたAr正イオンが陰極面をイオン衝撃して陰極物質をスパッタリングする。この場合、陽極の位置を①にしたとき、エッチングビームが小孔、ダクトを通して試料に達し、その表面をエッチングする。他方、陽極の位置を②にすると、陰極表面からスパッタリングした陰極物質が試料表面に薄膜として堆積する。

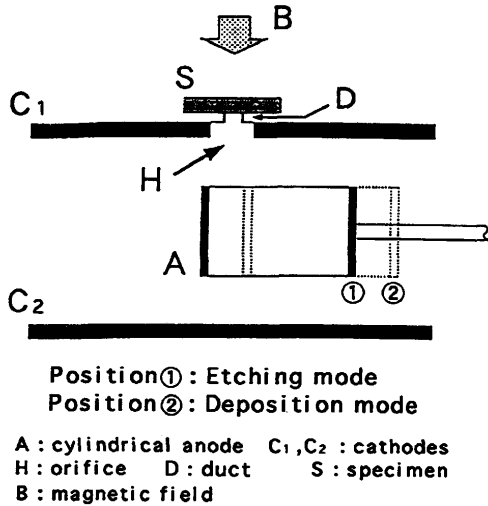


Fig. 1. Electrode arrangement of PIG micro-sputtering apparatus.

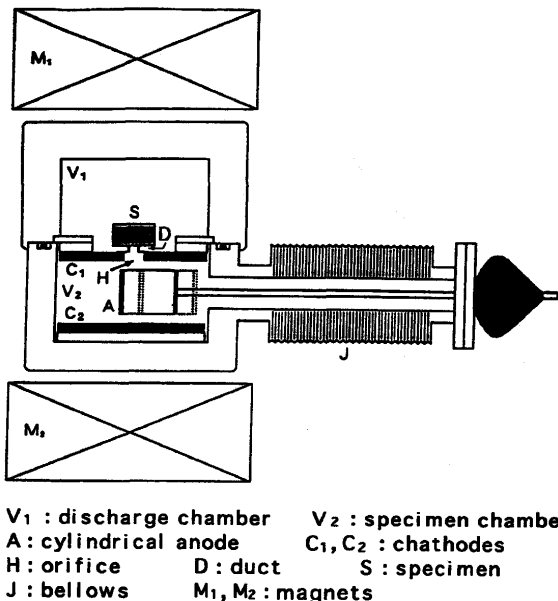


Fig. 2. Schematic diagram of PIG micro-sputtering apparatus.

このように、この装置には試料表面をエッチングする機能と、試料表面に陰極面からスパッタリングした物質を薄膜として堆積させる機能が存在する。本研究では、前者のエッチング機能を利用する。

### 2.1.2 装置の構造

本研究に使用したPIGマイクロ・スパッタリング装置の構造断面をFig. 2に示す。真空槽は放電室と試料室とから成っている。この両室の接合部はOリングシールを用いた真空フランジである。放電室は内径40mm、奥行き23mmで、内部に一对の陰極板(直径40mm、厚さ0.5mmのAu板)と、円筒状陽極(外径11mm、内径10mm、長さ8mm)が収納されている。試料室は内径36mm、奥行き20mmである。放電室と試料室の間に円盤状の仕切り板があり、いずれも6mmφのビーム取り出し口とダクトが設けてある。陽極は金属ペローズ(J)を伸縮させることにより、真空を破らずに移動ができる。ペニングイオンゲージ放電を生じさせるための磁場は0.1Tで、装置の外部から永久磁石により与えている。

### 2.2 供試材

供試材には、化学組成や金属組織が異なり、化学エッチングの条件が大きく異なる、フェライト鋼の1Cr-1Mo-0.25V鋼、オーステナイトステンレス鋼のSUS316H鋼およびNi基超耐熱合金のInconel 713Cの3種類のクリープ試験材を用いた。なお、Inconel 713Cは鍛造材である。これらの供試材に施したクリープ試験条件をTable 1に示す。組織変化とクリープポイド等の損傷を十分に生じさせるために、どの試料もクリープ試験は破断末期(寿命比t/tr=0.9)か、破断するまで行った。

### 2.3 試料面のPIGマイクロ・スパッタリング

試料をセットしてから、装置内を10<sup>-4</sup>Paに排気する。この排気を続けながら、ガス導入管を用いて放電室内に高純

Table 1. Conditions of creep test for three kinds of testing materials.

Testing materials	Conditions of creep test
1Cr-1Mo-0.25V steel	550°C, 157MPa, t=48000h(t/tr=0.9)
SUS316H steel	750°C, 37MPa, t= 3200h(t/tr=0.9)
Inconel 713C	850°C, 22MPa, t= 2500h(ruptured)

(t:time, tr:time to rupture)

Table 2. Sputtering conditions of PIG micro-sputtering.

Anode voltage	1 kV
Discharge current	10 mA
Etching time	5 min
Target (Cathode)	Gold
Argon pressure	(2~3) × 10 <sup>-2</sup> Pa

度Arガスを $(2 \sim 3) \times 10^{-2}$ Paの平衡圧力になるよう導入する。陰極をアースし、エッチングモードに位置させた陽極に1kVの直流電圧を加える。放電電流10mAにて、5分間のエッチングを行った(Table 2)。

### 2・4 試料面の観察

試料面の金属組織観察は光学顕微鏡(OM)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。光学顕微鏡では100~1000倍、走査型電子顕微鏡では1000~5000倍にて観察を行った。

### 2・5 化学エッチング

対照実験としての化学エッチングは、1Cr-1Mo-0.25V鋼に対し4%ナイトール(4%塩酸-エタノール溶液)を用いた浸漬法で、SUS316H鋼には10%塩酸-エタノール溶液を用いた電解法で、そして、Inconel 713Cには希釈した王水(硝酸1:塩酸3:水2)を用いた浸漬法で、それぞれ行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 PIGマイクロ・スパッタリング法により現出させた金属組織

2・3節に記したスパッタリング法により、1Cr-1Mo-0.25V鋼、SUS316H鋼、およびInconel 713Cのクリープ試験材の表面に形成したエッチング部を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察したのがFig. 3~Fig. 5である。対照比較のために、従来の化学エッチング法で形成したエッチング部の

写真をFig. 6に示す。これらの結果をみると、PIGマイクロ・スパッタリング法で得られたエッチング面は、化学エッチング法の場合に比べて若干鮮明さに欠けている。しかし、実験した3種の材料について、析出物やクリープポイドの

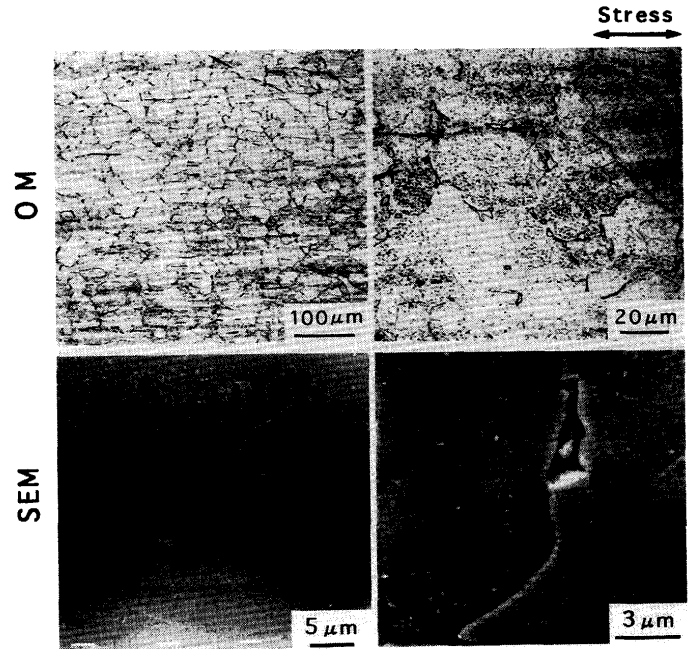


Fig. 4. Optical and SEM micrographs of surfaces etched by PIG micro-sputtering for SUS316 H steel. Creep test and sputtering conditions of this steel are shown in Table 1 and Table 2, respectively.

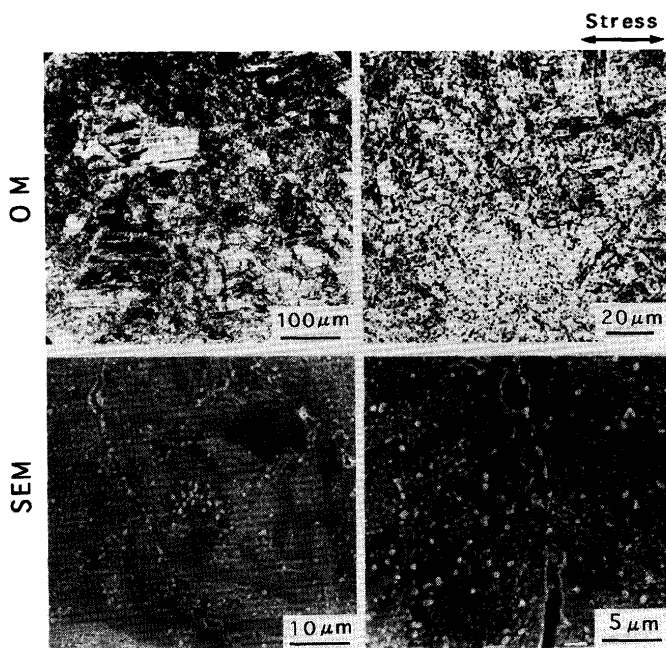


Fig. 3. Optical and SEM micrographs of surfaces etched by PIG micro-sputtering for 1Cr-1Mo-0.25V steel. Creep test and sputtering conditions of this steel are shown in Table 1 and Table 2, respectively.

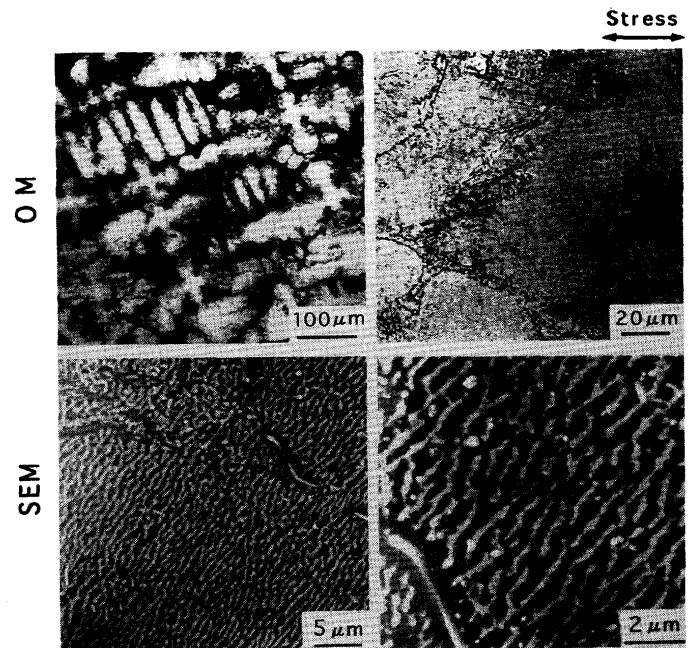


Fig. 5. Optical and SEM micrographs of surfaces etched by PIG micro-sputtering for Inconel 713C superalloy. Creep test and sputtering conditions of this alloy are shown in Table 1 and Table 2, respectively.

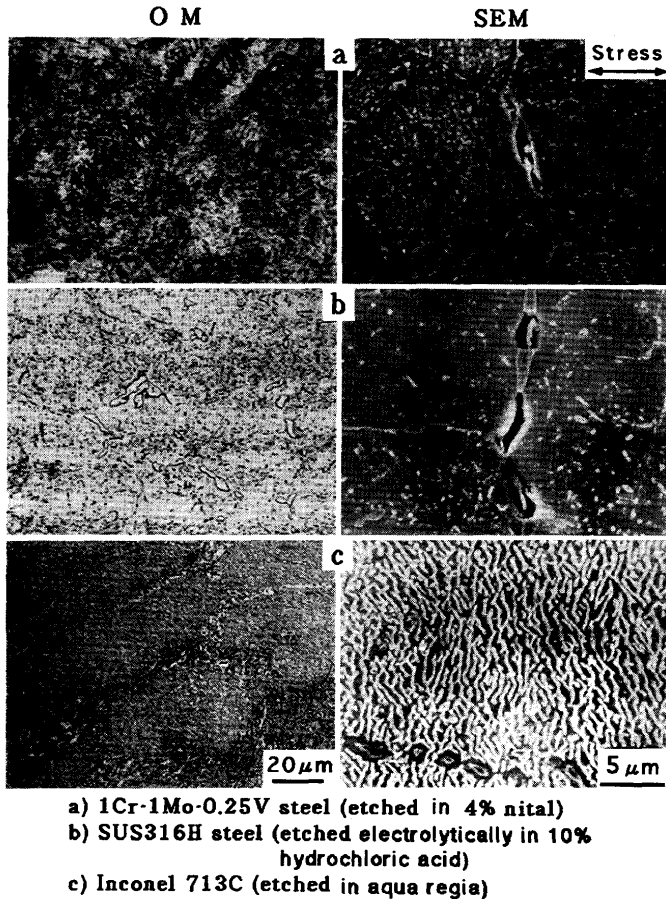


Fig. 6. Optical and SEM micrographs of chemically etched surfaces. Creep test conditions of these materials are shown in Table 1.

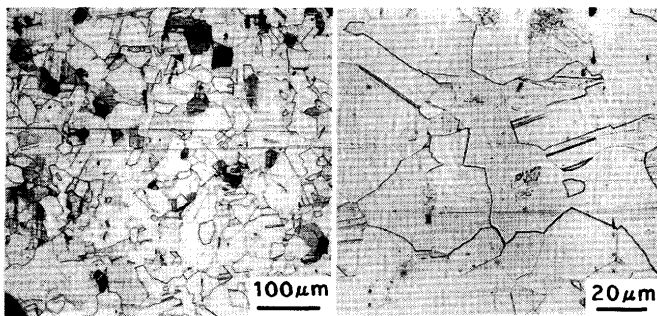


Fig. 7. Microstructures of as-recieved SUS316H steel etched by PIG micro-sputtering.

存在は明瞭に観察でき、最適と思われる条件で行った化学エッチング法の場合に比べ、さほど遜色のない金属組織像が得られている。ベイナイト組織を呈する1Cr-1Mo-0.25V鋼では、析出物(炭化物)及び旧オーステナイト粒界に連続的に生じたクリープポイドの存在がよく認められる(Fig. 3)。またオーステナイト組織を呈するSUS316H鋼では、粒内の析出物、ならびに粒界のσ相およびその界面の粗大なクリープポイドが明瞭に認められる(Fig. 4)。そして、Inconel 713Cではγ(白い部分)とγ'(黒い部分)の2相組織がよく現れてい

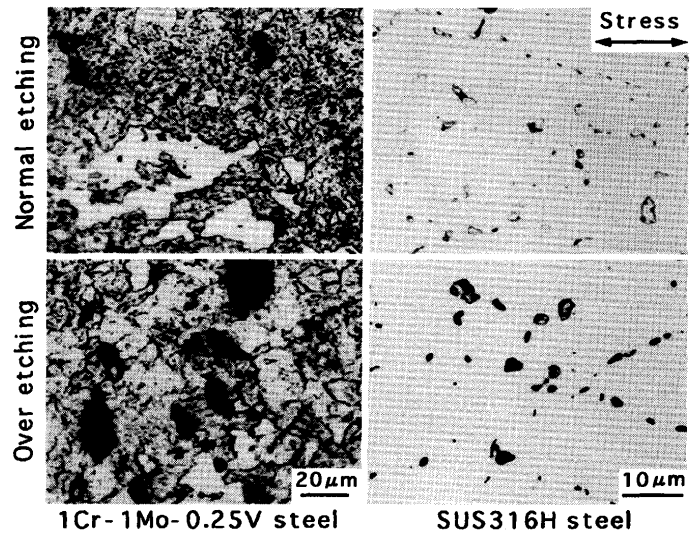


Fig. 8. Effect of chemical etching conditions on quality of microstructures.

る(Fig. 5)。

Fig. 7は化学エッチング法では現出の難しいSUS316H鋼の受け入れままの固溶化組織をPIGマイクロ・スパッタリング法によりエッチングした結果であるが、析出物の存在しない結晶粒界や双晶境界がよく現れている。

### 3・2 クリープポイドの現出

クリープポイドは高温下で長時間のクリープによる主要な損傷で、化学エッチングでは現出がむずかしく、またエッチングの程度によって現れ方が大きく異なる場合が多い。Fig. 8は、1Cr-1Mo-0.25V鋼およびSUS316H鋼のクリープ試験材について、複数の実験者がクリープポイドの定量的観察を目的に化学エッチングを行ったものの中から、標準的なエッチング組織と思われるものと、エッチングがかなりオーバーと思われるものを選んで示した。1Cr-1Mo-0.25V鋼ではエッチングの程度の違いによりクリープポイドの大きさや生成数が大きく違って見える。他方、SUS316H鋼ではエッチングをオーバーにしたものでは析出物(σ相)が脱落してしまい、クリープポイドとの区別がつかなくなっている。

SUS316H鋼のようなオーステナイトステンレス鋼では、母相が柔らかいため、研磨時に母相表面が流動を起こし、本来存在すべきクリープポイドを隠してしまう場合がある。これに対し著者らは隠れたクリープポイドを現出させる目的で、最終のバフ研磨と化学エッチングを繰り返し行い、本来の金属組織を現出させる工夫をしている<sup>8)</sup>。Fig. 9はその一例で、SUS304H鋼クリープ試験材(クリープ試験は750°C, 37MPaにて9600h, 寿命比0.94まで行った)についてバフ研磨と化学エッチング過程の繰り返し数を1回, 2回, 3回とし、同一視野について観察したものである。バフ研磨とエッチング過程の繰り返しを多くするほど現出した組織は明瞭になり、σ相界面にクリープポイドが現れている。

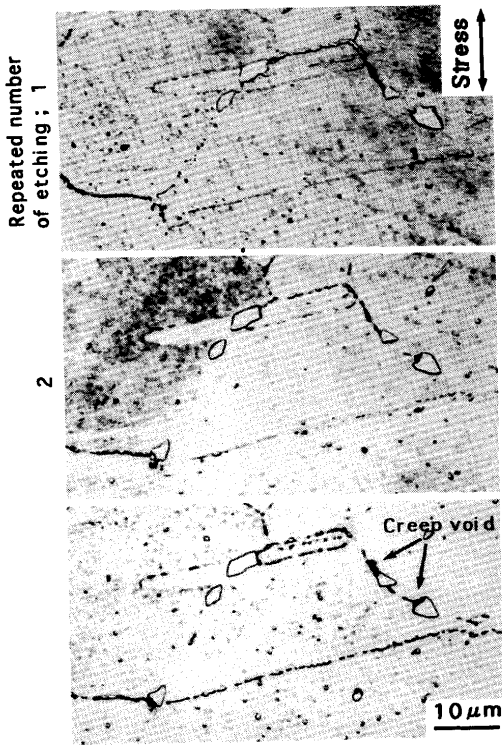


Fig. 9. Effect of repeating of polishing and chemical etching on quality of microstructures for SUS304H steel (Condition of creep test : 750°C, 37MPa, t=9600h, t/tr=0.94).

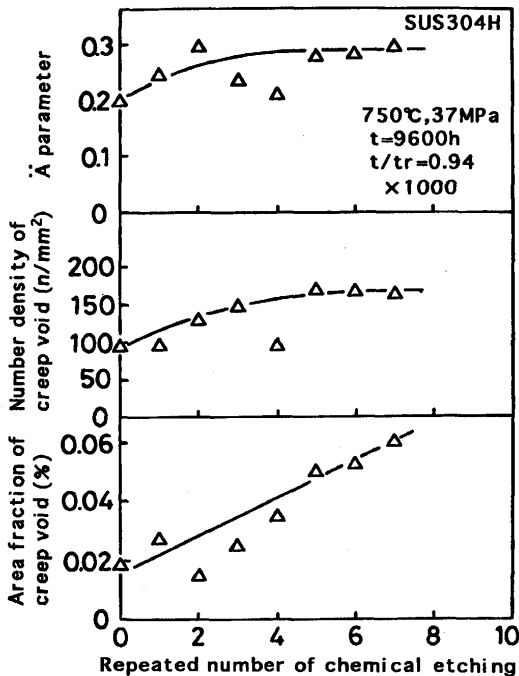


Fig. 10. Change in creep void parameters as a function of repeated number of polishing and chemical etching for SUS304H steel.

Fig.10はバフ研磨と化学エッチング過程の繰り返し数によるクリープボイド定量値への影響を調べた結果で、Aパラメータ値<sup>7,9)</sup>、数密度<sup>7)</sup>および面積率<sup>7)</sup>を計測したものである。ここで、Aパラメータはクリープボイドが存在する粒界の割合

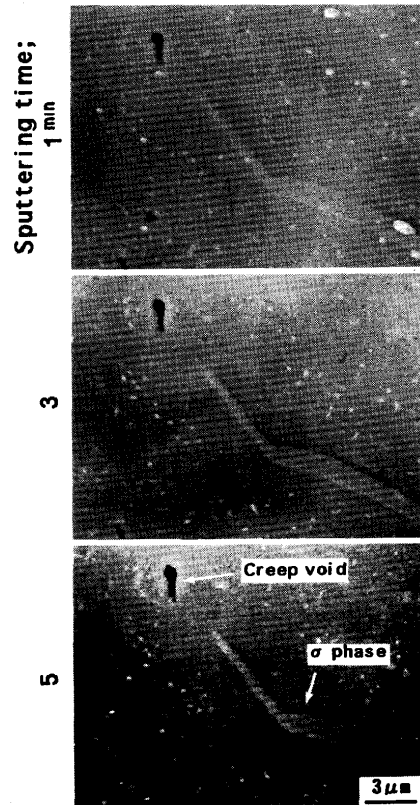


Fig. 11. Effect of sputtering time on quality of microstructures for SUS316H steel.

で、数密度は単位面積あたりのクリープボイドの生成数、そして面積率はクリープボイドの面積が総視野面積に占める割合である。いずれも、繰り返し数を大きくすると、これらの値は増加しており、特に面積率は繰り返しを行うほど増加していく傾向にある。

Fig.11はSUS316H鋼クリープ試験材について、スパッタリング時間を1分、3分、5分と変えたときにエッチング面に出現した金属組織である。スパッタリング時間を1分～5分に変えても、クリープボイドの形状は変化していないことがわかる。クリープボイドはスパッタリング時間が短く、すなわち、エッチング程度が少ない段階から明瞭に現れている。Fig.12は種々のスパッタリング時間に対するクリープボイド定量値を計測した結果である。データはばらついているものの、Fig.10の化学エッチングの場合と異なりスパッタリング時間の違いによる変化はほとんど認められない。したがって、クリープボイドを現出させるには、エッチング条件等の違いの影響が少ないPIGマイクロ・スパッタリング法が有利であるといえる。

以上の実験の結果、Table 2 に示した同一のスパッタリング条件にて、本論文で対象とした3種のクリープ試験材についていずれも良好な金属組織が現出した。スパッタリング条件を変化させた結果を記すと、陽極電圧や放電電流を小さくすると、エッチング面に金属組織が現出しなくなるが、陽極電圧や放電電流を大きくしても、オーバーエッチ

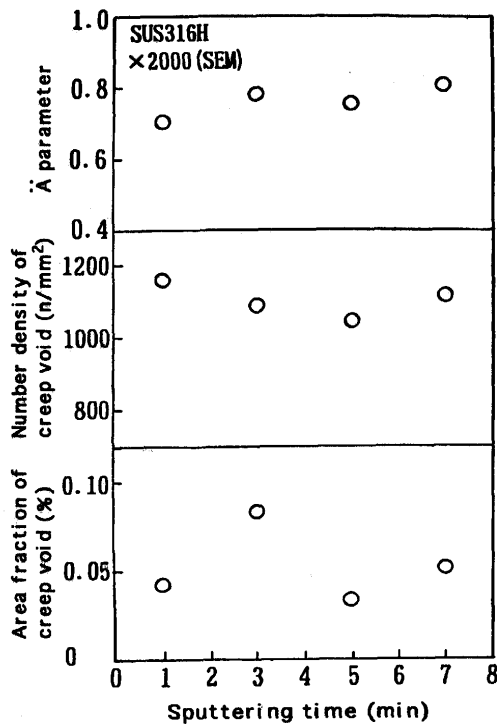


Fig. 12. Change in creep void parameters as a function of sputtering time for SUS316H steel.

ングにはなりにくく、化学エッチングの場合にみられる析出物の脱落や、クリープポイドの肥大化は観察されなかった。

#### 4. まとめ

本論文ではPIGマイクロ・スパッタリング法を用いた金属材料表面の新しいエッチング技術を開発し、複雑な金属組織をもつ3種のクリープ試験材についてエッチングを試みた。そして、それらの結果を従来の化学エッチング法の場合と比較検討した。

得られた結果をまとめると以下のごとくである。

(1)PIGマイクロ・スパッタリング法を用いたエッチングによって、クリープ試験材のエッチング面に析出物やクリープポイド、さらには結晶粒界を明瞭に現出させることができた。そして、従来の化学エッチング法と同程度の良好な金属組織面が得られることがわかった。

(2)従来の化学エッチング法ではクリープ試験材の材質や試験条件等の違いに応じて、適切なエッチング液やエッチング条件を選択する必要がある。これに対し、PIGマイクロ・スパッタリング法では、材質や試験条件等の異なるクリープ試験材について、同一条件のスパッタリングを施すことで目的が達せられることがわかった。

(3)従来の化学エッチング法ではエッチング面にクリープポイドを適切に現出させることが難しく、エッチングの程度によってクリープポイドの形態が異なってしまう場合があった。これに対し、PIGマイクロ・スパッタリング法の場合では、スパッタリングの程度の違いによる影響は小さく、クリープポイドを現出させるのに特に適していることがわかった。

#### 文 献

- 1) 金属材料技術研究所：材料強度データシート資料, No.10, 「クリープデータシート作成の試験計画と試験技術」, (1996), 68.
- 2) T.Sugita, E.Ebisawa, E.Nishikawa, T.Morinushi and S.Hanashima : Jpn.J.Appl.Phys., **26** (1987), 174.
- 3) E.Nishikawa, T.Sugita, E.Ebisawa, M.Tsujimoto, H.Ohki, Y.Kamimura and S.Hanashima : Appl.Surf. Sci., **33/34** (1988), 685.
- 4) 杉田利男, 西川英一, 吉田宜史, 海老沢重雄：ニューダイヤモンド, **5** (1989), 40.
- 5) 杉田利男, 西川英一, 吉田宜史, 海老沢重雄, 森主宜延, 神尾 賢：表面科学, **10** (1989), 594.
- 6) T.Sugita, E.Nishikawa, Y.Yoshida, H.Funamoto and O.Koseki : Vacuum, **41** (1990), 1371.
- 7) 日本鉄鋼協会特定基礎研究会構造材料の信頼性評価技術部会高温強度WG研究成果報告書, 耐熱鋼の高温クリープおよびクリープ疲労損傷材のレプリカ法による非破壊的損傷量/寿命評価, (1991).
- 8) 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄：材料とプロセス, **3** (1990), 843.
- 9) B.J.Cane and R.D.Townsend : Proc.ASME Materials Seminar, Flow and Fracture at Elevated Temperature, (1983), 279.