

粒界工学

−オーステナイト系ステンレス鋼への適用を例として(II) ~粒界劣化現象の抑制~

粉川博之*

2.1 粒界工学制御材料の作製

前稿第1回目では, 粒界の性格は対応粒界とランダム粒 界に大きく分類され、ランダム粒界に比べて対応粒界が粒界 劣化現象に対して強い抵抗性を有することから、多結晶材料 中の対応粒界頻度を高め粒界性格分布を制御することによっ て粒界に起因する劣化現象を抑制する「粒界工学」の概要を 説明した.オーステナイト系ステンレス鋼のように積層欠陥 エネルギーが低く焼鈍双晶が発生し易い材料では、対応粒界 頻度を高める方法として、加工熱処理が有効と考えられる. 著者らは、種々の市販オーステナイト系ステンレス鋼に対し て、室温で少量の予ひずみを与えた後、焼鈍することにより 対応粒界頻度を著しく高めることができることを見出し た⁽¹⁾⁽²⁾.図2.1にSUS304オーステナイト系ステンレス鋼の 加工熱処理条件の最適化の例⁽³⁾を示す.初期母材(Base Material: BM)の対応粒界頻度(全粒界面積に対する対応粒 界面積の比)が60%の市販304ステンレス鋼に対して、冷間 圧延による予ひずみ量と焼鈍温度を変化させた後, EBSD (Electron Back-scatter Diffraction)法で対応粒界頻度を測 定した結果,予ひずみ 3%後 1220 K で 72 h 焼鈍した場合に 最高対応粒界頻度86%の粒界工学制御材(Grain Boundary Engineered Materials: GBEM)が得られた. 図2.2にその EBSD による粒界性格分布を示すが、(a)の母材では連続し ているランダム粒界ネットワークが,(b)の粒界工学制御材 では分断されて不連続になっている.

粒界工学の効果を腐食試験で評価した. 鋭敏化熱処理した 304 ステンレス鋼の母材(304BM)と粒界工学制御材



図2.1 SUS304オーステナイト系ステンレス鋼の対応 粒界頻度に及ぼす予ひずみ量と焼鈍温度の影響⁽³⁾.



図2.2 EBSD による SUS304 オーステナイト系ステン レス鋼母材(a)と粒界工学制御材(b)の粒界性格分布(黒 色線はランダム粒界,灰色線は対応粒界を示す)⁽¹⁾.

^{*} 東北大学教授;大学院工学研究科材料システム工学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02) Grain Boundary Engineering — Application to Austenitic Stainless Steels (II) ~ Suppression of Intergranular Degradation by Grain Boundary Engineering~; Hiroyuki Kokawa (Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai) Keywords: grain boundary engineering, coincidence site lattice, austenitic stainless steel, grain boundary character 2012年9月19日受理



図2.3 鋭敏化した SUS304 オーステナイト系ステンレ ス鋼の母材(304BM)と粒界工学制御材(304GBEM)の 腐食試験速度⁽¹⁾.



図2.4 鋭敏化した SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼の母材(304BM)と粒界工学制御材(304GBEM)の 腐食試験片表面および断面⁽¹⁾.

(304GBEM)の硫酸・硫酸第二鉄腐食試験結果を図2.3に示 すが,母材に比べて粒界工学制御材の腐食速度は著しく抑制 されている⁽¹⁾.図2.4に硫酸・硫酸第二鉄腐食試験後の試験 片表面および断面の走査電子顕微鏡(SEM)写真を示すが, 母材(304BM)では粒界腐食が試料内部まで深く伝搬して結 晶粒の脱落が顕著だが,粒界工学制御材(304GBEM)ではそ れらがかなり抑制されている⁽¹⁾.

2.2 粒界工学による粒界腐食抑制機構

粒界工学制御のための加工熱処理を行った後鋭敏化熱処理 しシュウ酸電解エッチング後の304オーステナイト系ステン レス鋼の SEM-EBSD 写真⁽¹⁾を図2.5に示す.加工熱処理中 にランダム粒界から双晶が発生した部分で、ランダム粒界の



図2.5 加工熱処理を行った SUS304 オーステナイト系 ステンレス鋼のランダム粒界からの焼鈍双晶の発生と粒 界性格変化(SEM-EBSD 写真)⁽¹⁾.



図2.6 SUS304オーステナイト系ステンレス鋼のラン ダム粒界からの焼鈍双晶の発生と粒界性格変化(TEM 写真)⁽⁵⁾.

ー部が Σ 9(図2.5(a))や Σ 29a(図2.5(b))の対応粒界に粒界の 性格が変化し、その部分は腐食が抑制されている。焼鈍双晶 の発生は粒界エネルギーの減少を伴う⁽⁴⁾ことから、加工熱処 理によってランダム粒界から多数の焼鈍双晶が発生し、ラン ダム粒界が部分的に低エネルギー粒界構造に変化すること で、ランダム粒界ネットワークが不連続化する。図2.6に 304オーステナイト系ステンレス鋼のランダム粒界から焼鈍 双晶が発生した部分が Σ 13b 対応粒界に変化した TEM 写真 例を示すが、鋭敏化によりランダム粒界部分のみに炭化物析 出が見られる⁽⁵⁾.図2.7に図2.6のランダム粒界、双晶境界、 Σ 13b 対応粒界を横切るそれぞれ(a)1-1'、(b)2-2'、(c)3-3'および(d) Σ 13b 対応粒界に沿ったクロム濃度分布を示す が、対応粒界ではクロム欠乏が軽減されている⁽⁵⁾.これらの ことから、図2.8の模式図⁽⁶⁾のように、材料表面から内部に



図2.7 図2.6のランダム粒界,双晶境界,Σ13b対応粒 界を横切るそれぞれ(a)1-1',(b)2-2',(c)3-3'および (d)Σ13b対応粒界に沿ったクロム濃度分布⁽⁵⁾.



図2.8 粒界工学による粒界腐食の伝搬抑制機構(6).

向かって浸透する粒界腐食は、ランダム粒界に優先的に沿っ て伝搬するが、粒界工学によってランダム粒界ネットワーク が不連続化することで粒界腐食の伝搬が抑制され高い耐粒界 腐食特性をもたらすものと考えられる.この加工熱処理過程 において、移動する粒界は転位を吸収し他の粒界とも反応し ながら進むが、対応粒界はランダム粒界より転位吸収速度が 遅い⁽⁷⁾⁽⁸⁾ことや、エネルギーの低い粒界構造がより安定であ る⁽⁸⁾⁽⁹⁾ことなどから、ランダム粒界は移動しやすく転位や他 の粒界との反応や双晶発生を頻発することで次第に低エネル ギー粒界構造に変化する確率が高まり、対応粒界頻度が増加 するものと推測される⁽¹⁾.

粒界劣化現象を議論する際に,浸透理論がしばしば用いら れる⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁵⁾.条件を変化させて加工熱処理した316ステンレ ス鋼の対応粒界頻度と2次元のランダム粒界ネットワーク の連続性(浸透確率)を図2.9に示すが,浸透確率の閾値は対 応粒界頻度70%付近にある⁽²⁾.Fraryらは,双晶を有するラ ンダム粒界ネットワークの3次元浸透確率を理論計算し, その閾値が対応粒界頻度約80%であると報告⁽¹⁵⁾している. 対応粒界頻度が80%以上の粒界工学制御オーステナイト系 ステンレス鋼では,ランダム粒界ネットワークの連続性が著



図2.9 SUS316オーステナイト系ステンレス鋼の対応粒 界頻度と2次元のランダム粒界ネットワークの連続性⁽²⁾.

しく低下することから,ランダム粒界ネットワークの不連続 性が高い確率で保証され、ランダム粒界に優先的に沿って伝 搬する粒界腐食は腐食し難い対応粒界に高い確率で進展を阻 止されることによって,高い耐粒界腐食特性を示すと考えら れる⁽¹⁾.

2.3 粒界工学による粒界劣化現象の抑制効果

上述のように粒界工学による粒界劣化現象の抑制を実現す るには、オーステナイト系ステンレス鋼では対応粒界頻度を 80%以上にすることが望ましいと思われる.そこで種々の 市販オーステナイト系ステンレス鋼に対して前述の加工熱処 理を実施した結果、最適加工熱処理条件はそれぞれ微妙に異 なるものの、ほとんどのオーステナイト系ステンレス鋼で 80%以上の対応粒界頻度を有する粒界工学制御材を作製す ることができた.それらは粒界腐食をはじめいくつかの粒界 劣化現象に対して強い抵抗性を示し、粒界工学の効果が確か められた.以下にその例を紹介する.

市販 SUS304 ステンレス鋼の母材と粒界工学制御材を並 べて TIG 溶接した場合の,溶接熱影響部断面をシュウ酸電 解エッチングした光学顕微鏡写真を図2.10に示す(16).図 2.10(a)の母材に見られる典型的な粒界腐食(ウェルドディケ イ)が、図2.10(b)の粒界工学制御材では明瞭には確認できな いことから、粒界工学によるウェルドディケイの抑制効果が 認められる⁽¹⁶⁾. また,安定化オーステナイト系ステンレス 鋼 SUS321 および347鋼の溶体化後の再鋭敏化や溶接部のナ イフラインアタックに対しても粒界工学による抑制効果が見 られた⁽⁶⁾⁽¹⁷⁾. さらに, SUS304ステンレス鋼の母材と粒界工 学制御材に対して, 鋭敏化処理をした後, 高温高圧水中で繰 り返し三点曲げ応力負荷による応力腐食割れ(SCC)試験を行 ったところ,母材では図2.11(a)のように明瞭な粒界型の応 力腐食割れ(IGSCC)の進展が見られたが、粒界工学制御材 では図2.11(b)のように応力腐食割れはほとんど認められな かった⁽¹⁸⁾.

粒界工学が鋭敏化に起因する粒界腐食抑制に効果がある⁽¹⁾⁽²⁾ことはすでに示したが, 鋭敏化し難い低炭素オーステ





図2.10 SUS304オーステナイト系ステンレス鋼の母材 (a)と粒界工学制御材(b)の溶接熱影響部断面の光学顕 微鏡写真⁽¹⁶⁾.



図2.11 鋭敏化した SUS304 オーステナイト系ステン レス鋼母材(a)と粒界工学制御材(b)の応力腐食割れ (SCC)試験結果⁽¹⁸⁾.

ナイト系ステンレス鋼も高酸化性環境下ではリンの粒界偏析 や析出に起因した過不働態腐食が生じるといわれていること から,低炭素型の市販 SUS304L と316Lステンレス鋼の粒 界工学制御材を作製し,コリオー(過不働態)腐食試験を行っ た結果,母材に比べて粒界工学制御材の腐食速度はかなり低 く,粒界工学は過不働態粒界腐食に対しても抑制効果が認め られた⁽¹⁹⁾.

また、対応粒界は粒界すべりが生じ難いことが報告⁽²⁰⁾されていることから、粒界破壊が支配的になる高温低応力条件 の高温クリープでは、粒界工学による破断抑制が期待でき る.そこで、SUS304ステンレス鋼の母材と粒界工学制御材 に対して、高温クリープ試験を行った結果、粒界工学制御材 が母材に比べて2倍程度長い破断時間を示したことから、 粒界工学による高温クリープの長寿命化が認められた⁽²¹⁾⁽²²⁾.

2.4 おわりに

粒界の性格・構造と諸現象の関係については,半世紀以上 の長きにわたる基礎研究により,対応粒界のような低エネル ギー粒界が粒界劣化現象を起こし難いことを示す成果が数多 く報告されてきた.しかし,その成果を利用して実用材料に 適用する現実的な制御方法がなかなか見つからなかった.最 近,上述のような加工熱処理による工業的にも期待できる粒 界工学適用例が出てきている.上述以外にも,放射線損 傷⁽²³⁾,液体金属脆化⁽²⁴⁾などいくつかの粒界劣化現象に対す る粒界工学の効果が報告され,粒界工学制御された粒界性格 分布の熱的機械的安定性⁽³⁾についても検討されており,実用 材料への適用の方向へ今後さらに大きく進むことを期待する. (完)

文 献

- (1) M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato and I. Karibe: Acta Mater., **50**(2002), 2331–2341.
- (2) M. Michiuchi, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato and K. Sakai: Acta Mater., 54(2006), 5179–5184.
- (3) G. Yamada, H. Kokawa, Y. Yasuda, S. Tokita, T. Yokoyama, Y. S. Sato, H. T. Fujii and S. Tsurekawa: Philos. Mag., in press.
- (4) R. L. Fullman and J. C. Fisher: J. Appl. Phys., 22(1951), 1350– 1355.
- (5) H. Y. Bi, H. Kokawa, Z. J. Wang, M. Shimada and Y. S. Sato: Scripta Mater., 49(2003), 219–223.
- (6) H. Kokawa: Sci. Technol. Weld. Join., 16(2011), 357-362.
- (7) H. Kokawa, T. Watanabe and S. Karashima: J. Mater. Sci., 18 (1983), 1183–1194.
- (8) P. H. Pumphrey and H. Gleiter: Philos. Mag., **30**(1974), 593–602.
- (9) H. Kokawa, T. Watanabe and S. Karashima: Scripta Metall., 17(1983), 1155–1159.
- (10) C. A. Schuh, M. Kumar and W. E. King: Acta Mater., 51 (2003), 687–700.
- (11) C. A. Schuh, R. W. Minich and M. Kumar: Philos. Mag., 83 (2003), 711–726.
- (12) J. Hoshen and R. Kopelman: Phys. Rev. B, 14(1976), 3438– 3445.
- (13) D. B. Wells, J. Stewart, A. W. Herbert, P. M. Scott and D. E. Williams: Corrosion, 45(1989), 649–660.
- (14) K. Miyazawa, Y. Iwasaki, K. Ito and Y. Ishida: Acta Crystallogr. A, 52(1996), 787–796.
- (15) M. Frary and C. A. Schuh: Philos. Mag., 85 (2005), 1123–1143.
- (16) H. Kokawa, M. Shimada, M. Michiuchi, Z. J. Wang and Y. S. Sato: Acta Mater., 55(2007), 5401–5407.
- (17) K. Kurihara, H. Kokawa, S. Sato, Y. S. Sato, H. T. Fujii and M. Kawai: J. Mater. Sci., 46(2011), 4270–4275.
- (18) W. Z. Jin, S. Yang, H. Kokawa, Z. J. Wang and Y.S. Sato: J. Mater. Sci. Technol., 23(2007), 785–789.
- (19) W. Z. Jin, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato and N. Hara: ISIJ Int., 50(2010), 476–481.
- (20) H. Kokawa, T. Watanabe and S. Karashima: Philos. Mag. A, 44(1981), 1239–1254.
- (21) H. Kokawa, T. Oyamada, W. Z. Jin, M. Shimada, Z. J. Wang, Y. S. Sato, H. Morimoto and K. Maruyama: to be published.
 (20) MULTER A Control of the second s
- (22) 粉川博之:ふぇらむ, 15(2010), 749-754.
- (23) M. Sekine, N. Sakaguchi, M. Endo, H. Kinoshita, S. Watanabe, H. Kokawa, S. Yamashita, Y. Yano and M. Kawai: J. Nucl. Mater., 414(2011), 232–236.
- (24) S. Saito, K. Kikuchi, D. Hamaguchi, M. Tezuka, M. Miyagi, H. Kokawa and S. Watanabe: J. Nucl. Mater., **431**(2012), 91–96.



1979年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
1995年 東北大学教授(~現在)
専門分野:溶接・接合工学,粒界工学
◎粒界工学による金属材料の特性向上に取り組む.摩 擦攪拌接合過程の材料組織形成機構解明とツール材 料開発に従事.
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

粉川博之