

# 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<sup>(1)(2)</sup>。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<sup>(3)</sup>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

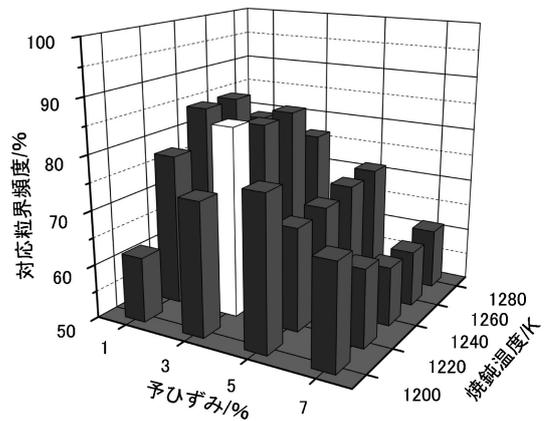


図2.1 SUS304オーステナイト系ステンレス鋼の対応粒界頻度に及ぼす予ひずみ量と焼鈍温度の影響<sup>(3)</sup>。

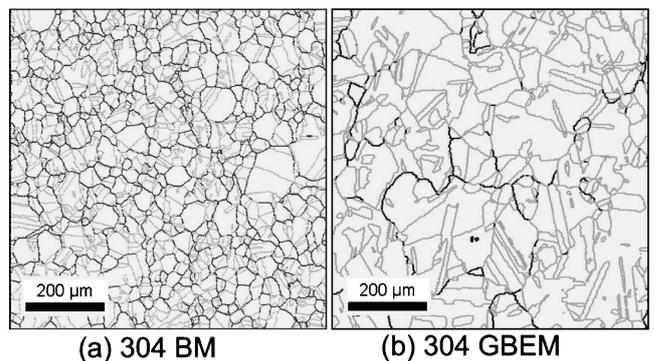


図2.2 EBSDによるSUS304オーステナイト系ステンレス鋼母材(a)と粒界工学制御材(b)の粒界性格分布(黒色線はランダム粒界, 灰色線は対応粒界を示す)<sup>(1)</sup>。

\* 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

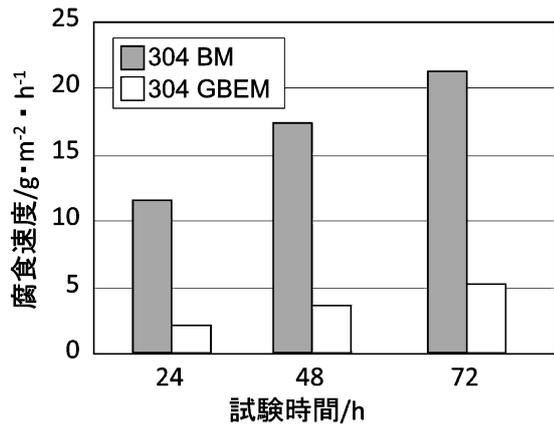


図2.3 鋭敏化した SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼の母材(304BM)と粒界工学制御材(304GBEM)の腐食試験速度<sup>(1)</sup>。

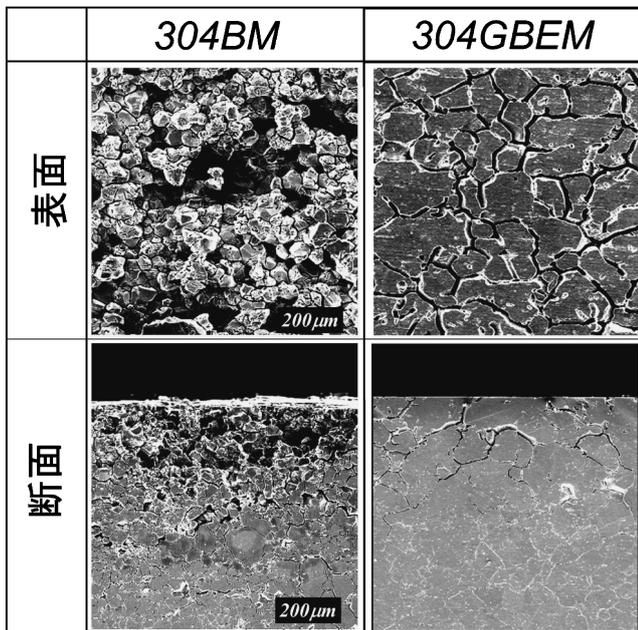


図2.4 鋭敏化した SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼の母材(304BM)と粒界工学制御材(304GBEM)の腐食試験片表面および断面<sup>(1)</sup>。

(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<sup>(1)</sup>。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播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<sup>(1)</sup>。

## 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

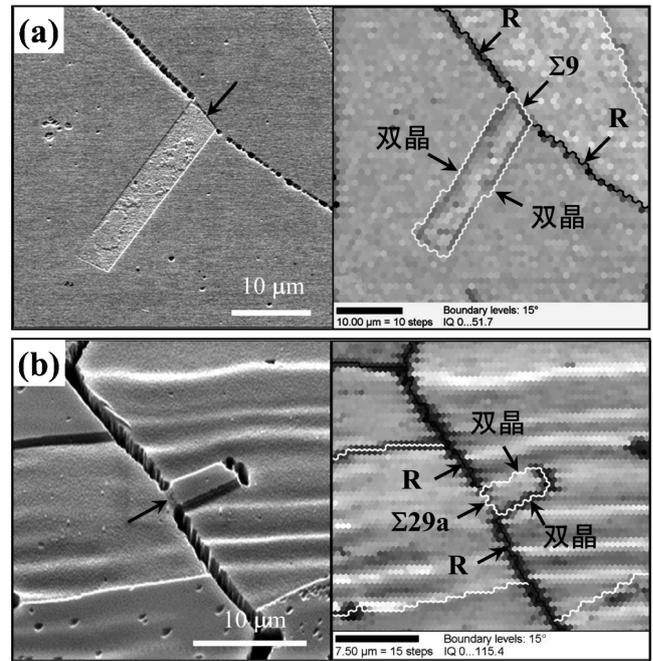


図2.5 加工熱処理を行った SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼のランダム粒界からの焼鈍双晶の発生と粒界性格変化(SEM-EBSD 写真)<sup>(1)</sup>。

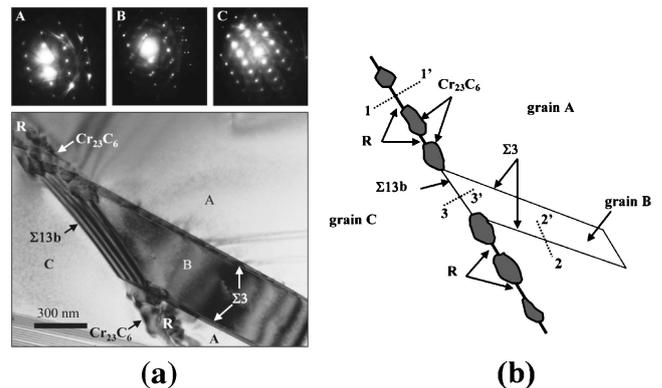


図2.6 SUS304オーステナイト系ステンレス鋼のランダム粒界からの焼鈍双晶の発生と粒界性格変化(TEM 写真)<sup>(5)</sup>。

一部がΣ9(図2.5(a))やΣ29a(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<sup>(4)</sup>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Σ13b 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<sup>(5)</sup>。図2.7に図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を示すが、対応粒界ではクロム欠乏が軽減されている<sup>(5)</sup>。これらのことから、図2.8の模式図<sup>(6)</sup>のように、材料表面から内部に

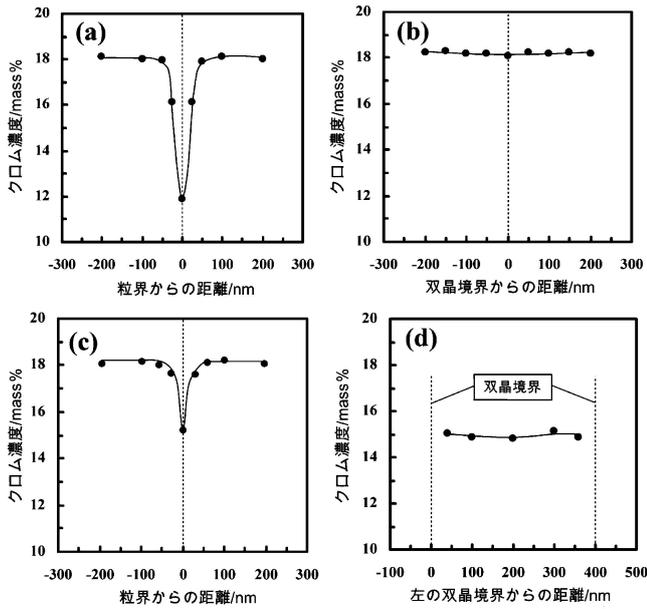


図2.7 図2.6のランダム粒界，双晶境界， $\Sigma 13b$  対応粒界を横切るそれぞれ(a)1-1'，(b)2-2'，(c)3-3'および(d) $\Sigma 13b$  対応粒界に沿ったクロム濃度分布<sup>(5)</sup>。

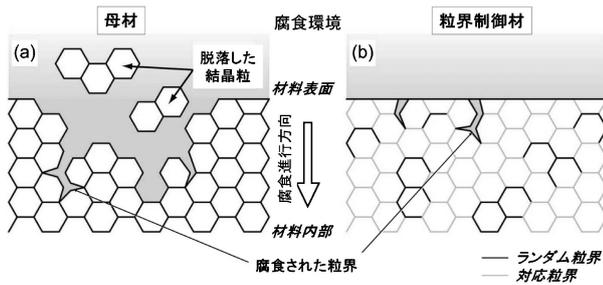


図2.8 粒界工学による粒界腐食の伝搬抑制機構<sup>(6)</sup>。

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<sup>(7)(8)</sup>ことや，エネルギーの低い粒界構造がより安定である<sup>(8)(9)</sup>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<sup>(1)</sup>。

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<sup>(10)-(15)</sup>。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<sup>(2)</sup>。Frury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<sup>(15)</sup>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

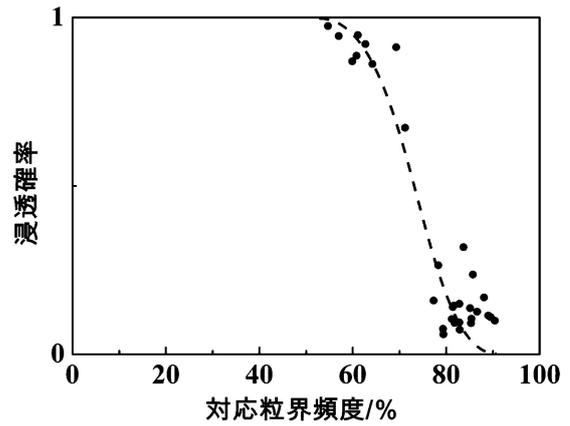


図2.9 SUS316オーステナイト系ステンレス鋼の対応粒界頻度と2次元のランダム粒界ネットワークの連続性<sup>(2)</sup>。

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<sup>(1)</sup>。

### 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<sup>(16)</sup>。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<sup>(16)</sup>。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<sup>(6)(17)</sup>。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<sup>(18)</sup>。

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<sup>(1)(2)</sup>ことはすでに示したが，鋭敏化し難い低炭素オーステ

