

特集記事・2

材料の明日を拓く表面・界面の制御・評価技術

オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学

Grain Boundary Engineering of Austenitic Stainless Steels

粉川博之
Hiroyuki Kokawa東北大学 大学院工学研究科
材料システム工学専攻 教授

1 はじめに

金属材料は通常多結晶体であるため、劣化損傷が結晶粒界を起点として発生し粒界に沿って伝搬することも多く、粒界劣化現象が材料全体の特性を決める場合も少なくない。オーステナイト系ステンレス鋼やニッケル合金のようなオーステナイト系材料は、耐熱耐食材料として優れ、発電や化学プラントなどで非常に過酷な環境で使用されるが、粒界劣化現象の克服が大きな課題として残されている。例えばオーステナイト系ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界腐食（ウェルドディケイ）¹⁾ などがその典型として挙げられる。それら粒界劣化現象の抑制・防止のために、多くの研究と様々な工夫がなされてきているが、その完全な克服にはなかなか至っていない。一方、粒界性格・構造に関する基礎研究²⁾ から、低エネルギー粒界（対応粒界）は粒界劣化現象に対して強い抵抗性を有することが明らか³⁻⁶⁾ になり、粒界での原子配列を低エネルギー構造に変化させ、材料中の対応粒界密度を高め粒界性格分布（Grain Boundary Character Distribution : GBCD）を制御する^{7,8)} 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（Grain Boundary Engineering : GBE）」⁹⁻¹²⁾ の研究が世界中で進められており、次第にその成果¹³⁻¹⁸⁾ を挙げつつある。ここでは、オーステナイト系ステンレス鋼のウェルドディケイと粒界性格・構造との関係を示した後、粒界工学を実現する方法として著者らが実施している加工熱処理法を種々のオーステナイト系ステンレス鋼に適用した場合の、粒界工学制御材料の作製プロセスと種々の粒界劣化現象抑制に対する粒界工学の効果の例について紹介する。

2 ウェルドディケイと粒界性格・構造

図1にSUS304オーステナイト系ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界腐食（ウェルドディケイ）領域を示すが、粒界によ

て腐食の程度が異なり、粒界方位関係の解析結果（図2）から、低エネルギー粒界（対応粒界）（図2中GB1）は腐食され難く、高エネルギー粒界（ランダム粒界）（図2中GB2とGB3）は腐

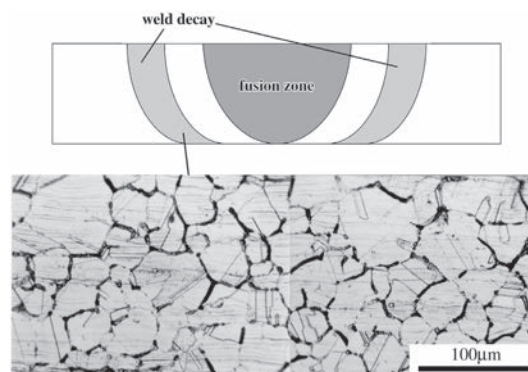


図1 SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼溶接熱影響部の粒界腐食（ウェルドディケイ）³⁻⁶⁾

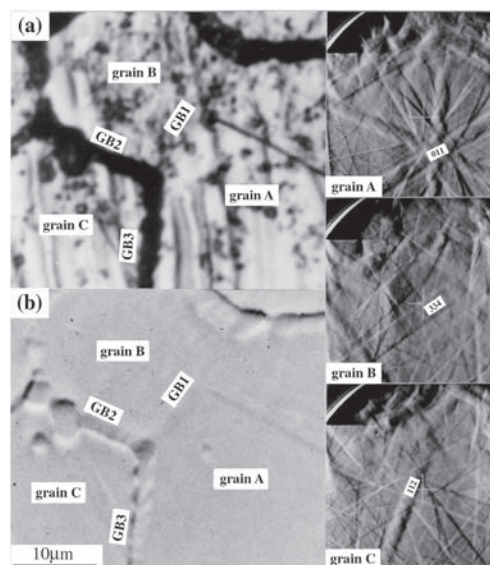


図2 SUS304 ステンレス鋼ウェルドディケイ領域における粒界性格と粒界腐食³⁻⁶⁾

食され易い傾向にある³⁻⁶⁾。同ウェルドディケイ領域のTEM写真を図3に示すが、対応粒界 (a) ($\Sigma 9$) はCr炭化物が析出し難く、ランダム粒界 (b) には析出し易い傾向が認められた。また、粒界炭化物析出は、鋭敏化温度での保持時間の増加とともに顕著になるが、対応方位関係の Σ 値およびずれ角度 $\Delta\theta$ が小さいほど生じ難く (図4)、短時間の溶接熱サイクルでは対応粒界は鋭敏化し難いと考えられる³⁻⁶⁾。

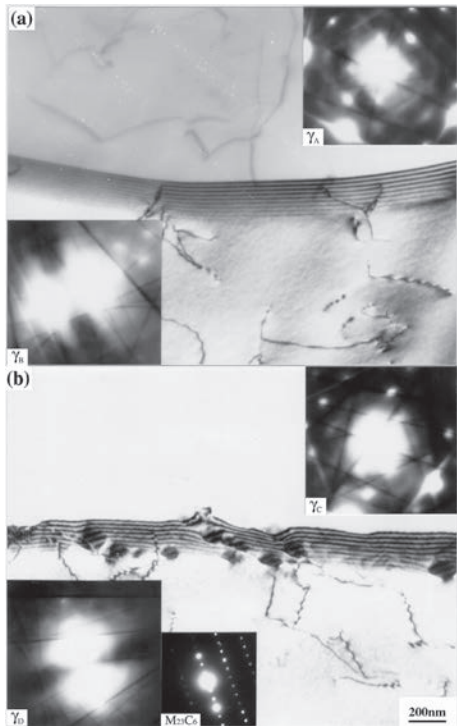


図3 SUS304ステンレス鋼ウェルドディケイ領域における粒界性格と粒界炭化物析出³⁻⁶⁾

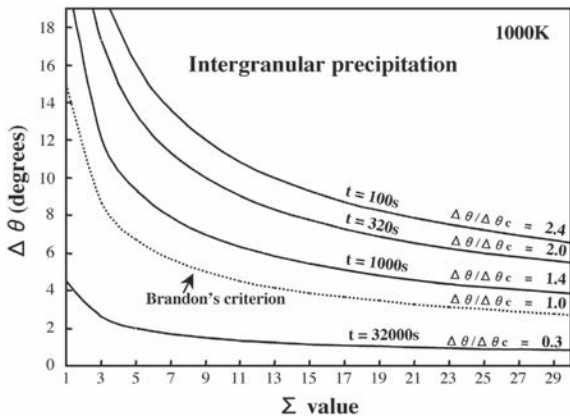


図4 SUS304ステンレス鋼を1000Kで恒温保持した場合の対応方位関係の Σ 値およびずれ角度 $\Delta\theta$ と粒界析出³⁻⁶⁾

3 加工熱処理による粒界工学制御材料の作製と評価

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、対応粒界密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、高温保持する加工熱処理により対応粒界密度を著しく高めることができることを見出した^{14,15)}。図5にSUS316ステンレス鋼の加工熱処理条件の最適化過程の例¹⁵⁾を示す。初期母材の対応粒界密度が56%の市販316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て加工熱処理を行った後、EBSD (Electron Backscatter Diffraction) 法で対応粒界密度を測定した結果、予ひずみ3%後1240Kで72h焼鈍した場合に最高対応粒界密度86%の粒界工学制御材 (GBEM) が得られた。図6にそのEBSDによる粒界性格分布 (GBCD) を示すが、(a) の母材 (BM) 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 (GBEM) では分断されて不連続になっている。

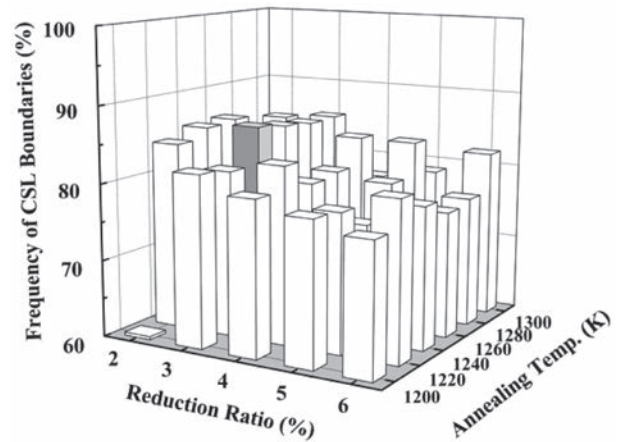


図5 SUS316ステンレス鋼の対応粒界密度に及ぼす予ひずみ量と焼鈍温度の影響¹⁵⁾

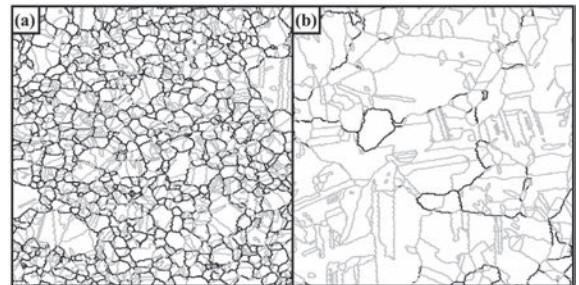


図6 SUS316ステンレス鋼母材(BM)と粒界工学制御材(GBEM)のEBSD粒界性格分布(GBCD) (黒色線はランダム粒界、灰色線は対応粒界を示す)¹⁵⁾

粒界工学制御の効果の評価を腐食試験で行った。鋭敏化した316鋼の母材(316BM)と粒界工学制御材(316GBEM)のストライカー腐食試験結果を図7に示すが、母材(316BM)に比べて粒界工学制御材(316GBEM)の腐食速度は著しく抑制されている。図8にストライカー腐食試験後の試験片表面および断面のSEM写真を示すが、母材(316BM)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(316GBEM)ではそれらがかなり抑制されている。

4 粒界工学制御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304ステンレス鋼のシュウ酸電解エッチング後のSEM-EBSD写真¹⁴⁾を図9に示す。焼鈍中にランダム粒界から双晶が発生した部分で、ランダム粒界の一部が $\Sigma 9$ (図9(a))や $\Sigma 29a$ (図9(b))の対応粒界に粒界性格が変化し、その部分は腐食が抑制されてい

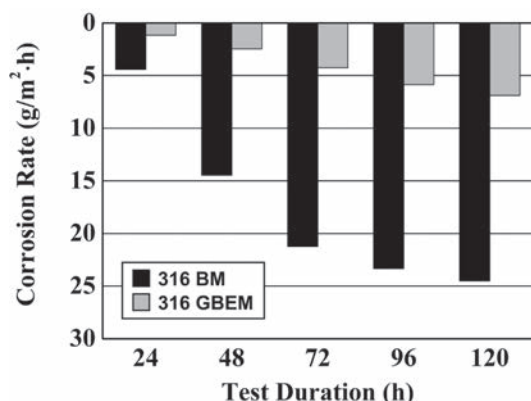


図7 鋭敏化したSUS316ステンレス鋼の母材(316BM)と粒界工学制御材(316GBEM)の腐食試験速度¹⁵⁾

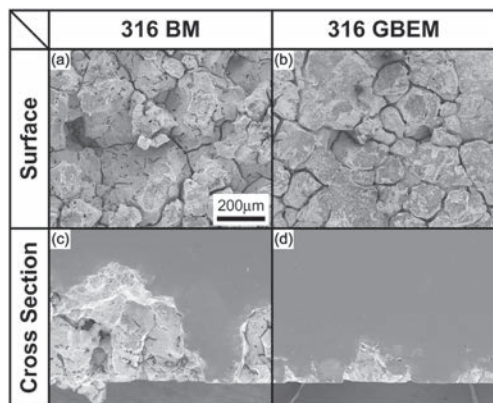


図8 鋭敏化したSUS316ステンレス鋼の母材(316BM)と粒界工学制御材(316GBEM)の腐食試験片表面および断面¹⁵⁾

る。焼鈍双晶の発生は粒界エネルギーの減少を伴う¹⁹⁾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10に304鋼のランダム粒界から焼鈍双晶が発生した部分が $\Sigma 13b$ 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のみに炭化物析出が見られる²⁰⁾。図11に図10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 $\Sigma 13b$ 対応粒界に沿った(d)のCr濃度分布を示すが、対応粒界ではCr欠乏が軽減されている²⁰⁾。これらのことから、図12の模式図¹⁴⁾のように、材料表面から内部に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、粒界工学制御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によって粒界腐食の伝搬が抑制されることが高い耐粒界腐食特性をもたらすと考えられる。加工熱処理過程において、移動する粒界は粒内転位を吸収し他の粒界とも反応しながら進むが、対応

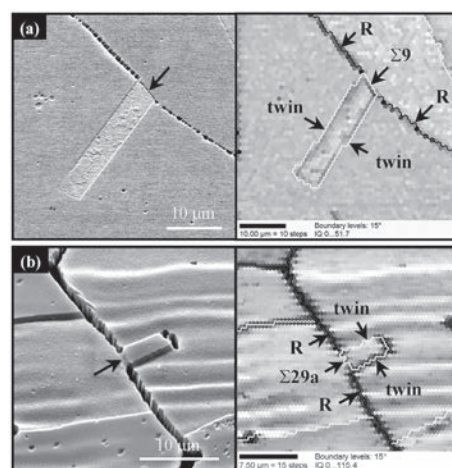


図9 加工熱処理を行った304ステンレス鋼のランダム粒界からの焼鈍双晶の発生と粒界性格変化(SEM-EBSD写真)¹⁴⁾

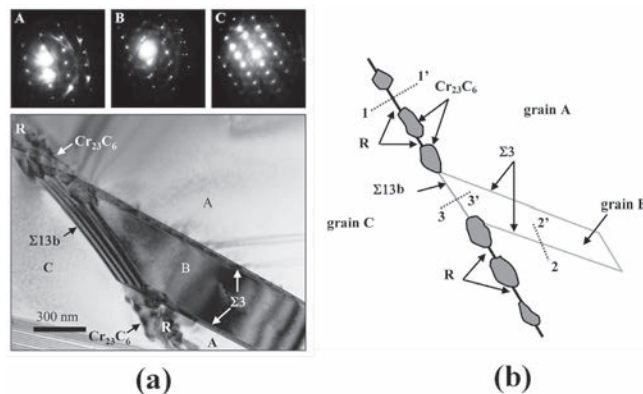


図10 304ステンレス鋼のランダム粒界からの焼鈍双晶の発生と粒界性格変化(TEM写真)²⁰⁾

粒界はランダム粒界より転位吸収速度が遅い^{21,22)}ことや、エネルギーの低い粒界構造がより安定である^{22,23)}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、対応粒界密度が増加するものと推測される¹⁴⁾。

粒界劣化現象を議論する際に、パーコレーション理論がしばしば用いられる²⁴⁻²⁹⁾。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密度と2次元のランダム粒界ネットワークの連続性(パーコレーション確率)を図13に示すが、パーコレーション確率の閾値は対応粒界密度70%付近にある¹⁵⁾。Fraryらは、双晶を有するランダム粒界ネットワークの3次元パーコレーション確率をモンテカルロ・コンピュー

タ・シミュレーションで理論計算し、その閾値が対応粒界密度約80%であると報告²⁹⁾している。対応粒界密度が80%以上の粒界工学制御ステンレス鋼では、ランダム粒界ネットワークの連続性が著しく低下することから、対応粒界密度が80%以上である粒界工学制御ステンレス鋼では、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¹⁴⁾。

5 粒界工学による粒界劣化現象の抑制効果

市販SUS304ステンレス鋼の母材(304BM)と粒界工学制御材(304GBEM)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14に示す¹⁸⁾。図14(a)の母材(304BM)に明瞭に見られる

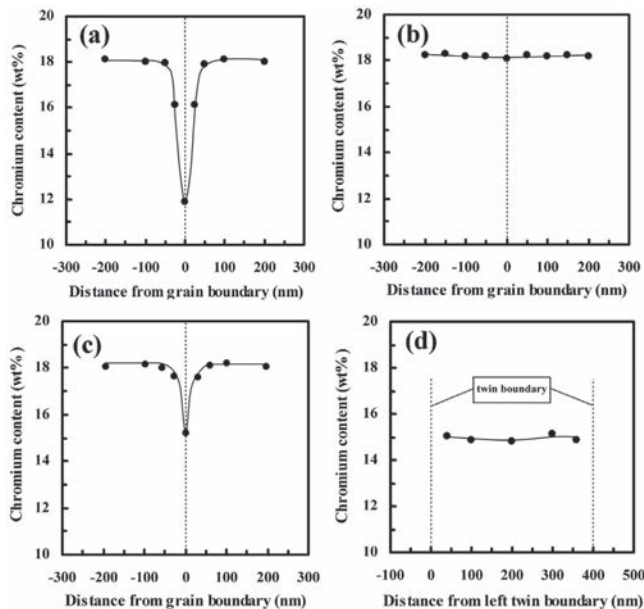


図11 図10のランダム粒界、双晶境界、 Σ 13b対応粒界を横切るそれぞれ(a) 1-1'、(b) 2-2'、(c) 3-3'および Σ 13b対応粒界に沿った(d)のCr濃度分布²⁰⁾

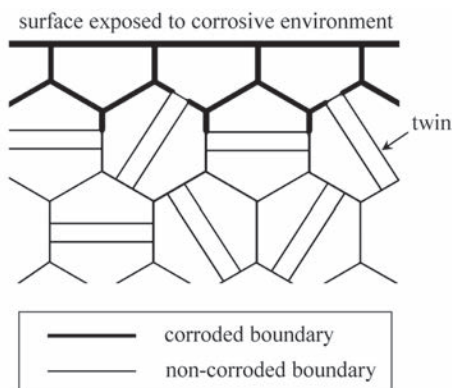


図12 低エネルギー粒界導入による粒界腐食の伝搬抑制¹⁴⁾

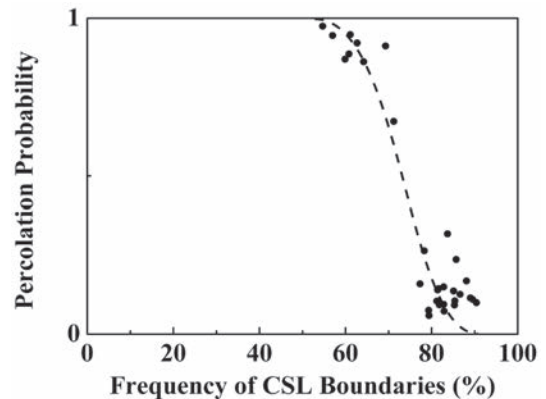


図13 316ステンレス鋼の対応粒界密度と2次元のランダム粒界ネットワークの連続性¹⁵⁾

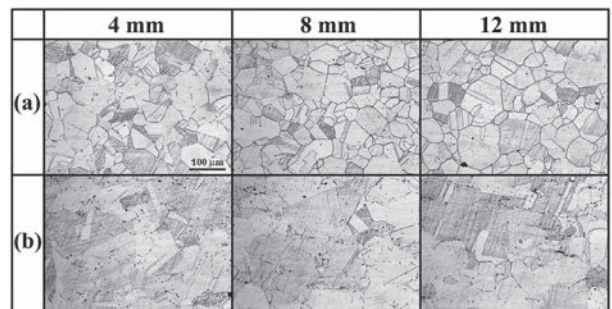


図14 SUS304ステンレス鋼の母材(304BM)(a)と粒界工学制御材(304GBEM)(b)の溶接熱影響部断面の光学顕微鏡写真¹⁸⁾

典型的な粒界腐食（ウェルドディケイ）が、図14 (b) の粒界工学制御材 (304GBEM) 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¹⁸⁾。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³⁰⁾。さらに、SUS304ステンレス鋼の母材 (304BM) と粒界工学制御材 (304GBEM) に対して、鋭敏化処理をした後、高温高压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 (304BM) では図15 (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 (304GBEM) では図15 (b) のように応力腐食割れはほとんど認められなかった¹⁷⁾。

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^{14,15)}ことはすでに示したが、鋭敏化し難い低炭素オーステ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（過不働態）腐食試験を行った。図16に316L鋼の腐食速度の結果を示すが、母材 (316L-BM) に比べて粒界工学制御材 (316L-GBEM) の腐食速度は

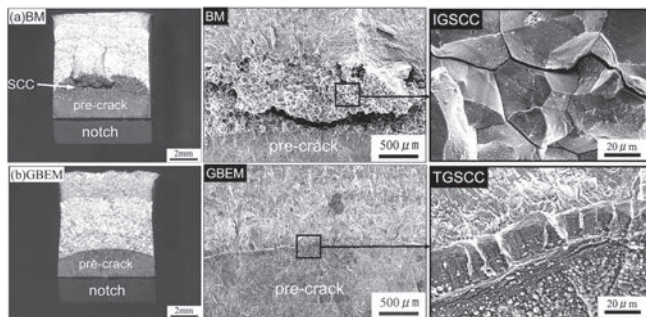


図15 鋭敏化した304ステンレス鋼母材(304BM) (a)と粒界工学制御材(304GBEM) (b)の応力腐食割れ(SCC) 試験結果¹⁷⁾

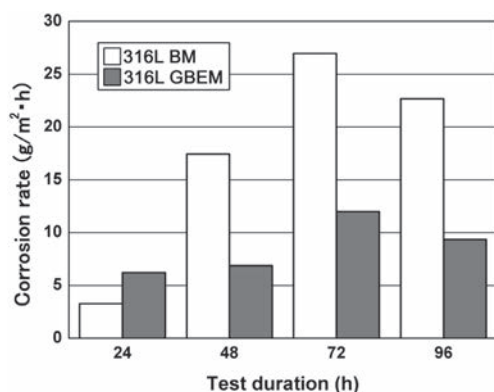


図16 316Lステンレス鋼母材(316L BM) と粒界工学制御材(316L GBEM) の過不働態腐食速度³¹⁾

かなり低い。図17にコリオ試験後の316L鋼試験片表面および断面のSEM写真を示すが、母材 (316L-BM) 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 (316L-GBEM) ではそれがかなり抑制されていることから、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^{16,31)}。

また、対応粒界は粒界すべりも生じ難いことが報告^{32,33)}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 (304BM) と粒界工学制御材 (304GBEM) に対して、高温クリープ試験を行った結果、図18の1023Kにおける応力-破断時間線図に見られるように、母材 (BM) に比べて粒界工学制御材 (GBEM) は1.5倍以上の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³⁴⁾。

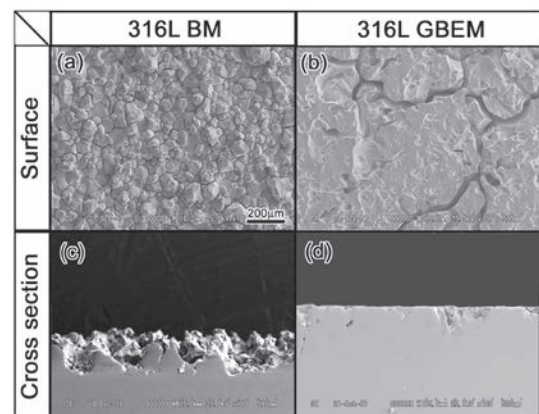


図17 316Lステンレス鋼母材(316L BM) (a,c)と粒界工学制御材(316L GBEM) (b,d)の過不働態腐食腐食試験片表面および断面³¹⁾

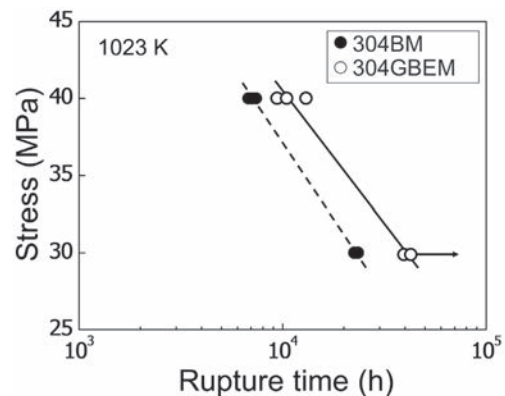


図18 304ステンレス鋼の母材(304BM) と粒界工学制御材(304GBEM) の1023Kでのクリープ試験における応力-破断時間線図³⁴⁾

6 おわりに

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基礎研究はたくさん報告されているものの、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。しかし最近、工業的にも期待できる粒界工学制御の例が上述のように出てきている。現在、放射線損傷、液体金属脆化など上述以外にも多くの粒界劣化現象に対する粒界工学の効果が調査され、粒界工学制御された粒界性格分布の熱的機械的安定性についても検討されており、実用材料への適用の方向へさらに進むものと考えている。

参考文献

- 1) E.Folkhard : Welding Metallurgy of Stainless Steels, Springer-Verlag, (1988) , 104.
- 2) P.H.Pumphrey : Grain Boundary Structure and Properties, G.A.Chadwick and D.A.Smith E.Academic Press, (1976) , 139.
- 3) H.Kokawa and T.Kuwana : Trans. JWS, 23 (1992) , 73.
- 4) H.Kokawa, M.Shimada and Y.S.Sato : JOM, 52-7 (2000) , 34.
- 5) H.Kokawa : J.Mater. Sci., 40 (2005) , 927.
- 6) 粉川博之 : まてりあ, 35 (1996) , 655.
- 7) T.Watanabe : Res Mechanica, 11 (1984) , 47.
- 8) 渡邊忠雄 : 鉄と鋼, 82 (1996) , 15.
- 9) G.Palumbo and K.T.Aust : Acta Metall. Mater., 38 (1990) , 2343.
- 10) E.M.Lehockey, G.Palumbo, P.Lin and A.M.Brennenstuhl : Scripta Mater., 36 (1997) , 1211.
- 11) G.Palumbo, E.M.Lehockey and P.Lin : JOM, 50-2 (1998) , 40.
- 12) V.Randle : Acta Mater., 52 (2004) , 4067.
- 13) M.Qian and J.C.Lippold : Acta Mater., 51 (2003) , 3351.
- 14) M.Shimada, H.Kokawa, Z.J.Wang, Y.S.Sato and I.Karibe : Acta Mater., 50 (2002) , 2331.
- 15) M.Michiuchi, H.Kokawa, Z.J.Wang, Y.S.Sato and K.Sakai : Acta Mater., 54 (2006) , 5179.
- 16) W.Z.Jin, H.Kokawa, Z.J.Wang, Y.S.Sato and N.Hara : ISIJ Int., 50 (2010) , 476.
- 17) W.Z.Jin, S.Yang, H.Kokawa, Z.J.Wang and Y.S.Sato : J.Mater.Sci.Technol., 23 (2007) , 785.
- 18) H.Kokawa, M.Shimada, M.Michiuchi, Z.J.Wang and Y.S.Sato : Acta Mater., 55 (2007) , 5401.
- 19) R.L.Fullman and J.C.Fisher : J.Appl.Phys., 22 (1951) , 1350.
- 20) H.Y.Bi, H.Kokawa, Z.J.Wang, M.Shimada and Y.S.Sato : Scripta Mater., 49 (2003) , 219.
- 21) H.Kokawa, T.Watanabe and S.Karashima : J.Mater.Sci., 18 (1983) , 1183.
- 22) P.H.Pumphrey and H.Gleiter : Philos.Mag., 30 (1974) , 593.
- 23) H.Kokawa, T.Watanabe and S.Karashima : Scripta Metall., 17 (1983) , 1155.
- 24) C.A.Schuh, M.Kumar and W.E.King : Acta Mater., 51 (2003) , 687.
- 25) C.A.Schuh, R.W.Minich and M.Kumar : Philos.Mag., 83 (2003) , 711.
- 26) J.Hoshen and R.Kopelman : Phys.Rev.B, 14 (1976) , 3438.
- 27) D.B.Wells, J.Stewart, A.W.Herbert, P.M.Scott and D.E.Williams : Corrosion, 45 (1989) , 649.
- 28) K.Miyazawa, Y.Iwasaki, K.Ito and Y.Ishida : Acta Crystallogr.A, 52 (1996) , 787.
- 29) M.Frary and C.A.Schuh : Philos.Mag., 85 (2005) , 1123.
- 30) K.Kurihara, S.Sato, H.Kokawa and Y.S.Sato : to be published.
- 31) H.Kokawa, M.Miyagi, M.Michiuchi, S.Sato, Z.J.Wang, Y.S.Sato, N.Hara and M.Kawai : to be published.
- 32) H.Kokawa, T.Watanabe and S.Karashima : Philos.Mag.A, 44 (1981) , 1239.
- 33) H.Kokawa, T.Watanabe and S.Karashima : Scripta Metall., 21 (1987) , 839.
- 34) T.Oyamada, H.Kokawa, W.Z.Jin, M.Shimada, Z.J.Wang, Y.S.Sato, H.Morimoto and K.Maruyama : to be published.

(2010年9月1日受付)