

平成21年 5月12日現在

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18206075

研究課題名(和文) 粒界ナノ工学に基づく超高対応粒界密度材料の開発と粒界劣化現象の抑制

研究課題名(英文) Grain boundary engineered materials with extremely high density of coincidence-site-lattice boundaries and suppression of grain boundary degradations

研究代表者

粉川 博之 (KOKAWA HIROYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10133050

研究成果の概要：

ステンレス鋼やニッケル合金は耐熱耐食材料として優れ、非常に過酷な環境で使用されるが、結晶粒界から腐食や破壊が発生することが未解決の大きな問題である。本研究では材料中の結晶粒界での原子配列を制御して、腐食や割れを起こしにくい対応粒界の密度を非常に高くする粒界工学制御技術の開発に成功した。その技術で作製した材料は通常の材料に比べて著しく高い特性を持ち、高い安全性と長寿命が実現することを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	33,400,000	10,020,000	43,420,000
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	39,000,000	11,700,000	50,700,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：結晶粒界、粒界工学、ステンレス鋼、溶接、腐食、対応粒界、加工熱処理、鋭敏化

1. 研究開始当初の背景

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。一方、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から、粒界での原子配列をナノレベルで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ナノ工学

が注目されている。

2. 研究の目的

粒界ナノ工学的手法を種々のオーステナイト系材料に駆使し、対応粒界密度(CSL%)を著しく高めた超高対応粒界密度材料を作製する技術を確立する。次に、その超高対応粒界密度材料を、耐粒界腐食性、応力腐食割れ感受性および溶接性の観点から特性評価し、高度な粒界ナノ工学制御がオーステナイト系材料の粒界劣化現象に如何に高い抵抗性を有するかを示し、オーステナイト系材料

の従来特性限界の飛躍的超越を目指す。

3. 研究の方法

種々の市販オーステナイト系ステンレス鋼を初期母材に対して、導入ひずみの種類と量を変化させて加工を加えた後、恒温熱処理炉を用いて種々の熱履歴を与え、高対応粒界密度化と粒界性格分布の最適化を検討する。

その際、種々の条件で加工熱処理した試料および加工熱処理過程途中の試料の粒界性格分布を、EBSD/OIM システムを搭載した電界放射型走査電子顕微鏡 (FEG-SEM) (平成 18 年度申請設備品) を用いて対応粒界密度と粒界性格分布を解析し、粒界ナノ工学制御の最適化を検討する。

粒界腐食性および応力腐食割れ感受性を EPR (電気化学的再活性化) 試験、硫酸・硫酸第二鉄腐食試験および応力腐食割れ試験などで評価し、優れた粒界腐食性を示す加工熱処理条件を最適化する。

4. 研究成果

(1) 市販の 304, 304L, 316, 316L オーステナイト系ステンレス鋼を初期母材として、加工熱処理条件の最適化を探索し、いずれも 85% 以上の極めて高い対応粒界密度を有する超高対応粒界密度 (粒界工学制御) 材料の作製に成功した。得られた 304, 304L, 316, 316L 粒界工学制御材料を鋭敏化条件で熱処理した後、硫酸・硫酸第二鉄腐食試験を行ったところ、いずれも初期母材に比べて 4 倍以上も高い耐粒界腐食抵抗性を示した。また、304 初期母材及び粒界工学制御材料に対してアーク溶接を行い、溶接熱影響部の EPR および硫酸・硫酸第二鉄腐食試験を行った結果、初期母材溶接部に比べて著しく粒界腐食が抑制されることが示された。さらに、304 初期母材及び粒界工学制御材料に対して高温高压水中で曲げ疲労による応力腐食割れ試験を行ったところ、初期母材が典型的な粒界型応力腐食割れを示したのに対して、粒界工学制御材料では極めてわずかな粒内型応力腐食割れのみにとどまった。(図 1)

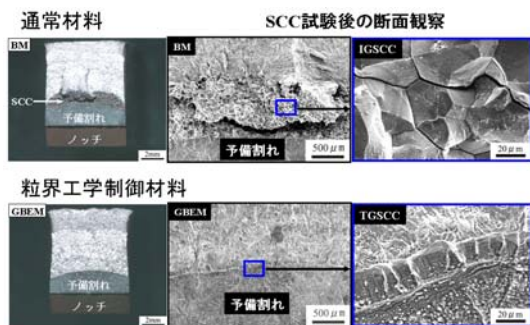


図 1 粒界工学制御による応力腐食割れ抑制

(2) レーザ表面照射後熱処理による 304 鋼の粒界工学制御法と、高窒素オーステナイト鋼

への粒界工学適用可能性を示すとともに、Coriou 試験から粒界工学制御 304L および 316L 鋼が高い耐過不働態粒界腐食特性を有すること (図 2)、電子線および中性子線照射実験から粒界工学制御が照射損傷に抵抗性を示すことなど新たな粒界工学制御の効能が発見された。また、粒界工学制御材料の引張試験を行った結果、強度特性が初期母材に比べて幾分低下するが、規格範囲内であることが確認された。

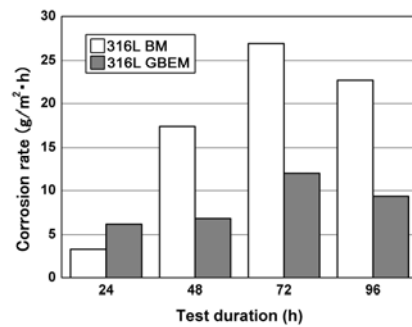


図 2 粒界工学による過不働態粒界腐食抑制

(3) 安定化オーステナイト系ステンレス鋼である 321 および 347 に粒界工学制御を適用した結果、いずれも 85% 以上の極めて高い対応粒界密度を有する超高対応粒界密度 (粒界工学制御) 材料の作製に成功し、安定化ステンレス鋼の問題点である溶接部の粒界腐食であるナイフラインアタックが粒界工学によって非常に抑制されることを示した。このことから本研究で確立された粒界工学制御法がオーステナイト系ステンレス鋼全般に対して広く適用可能であることを立証するとともに、粒界工学による粒界劣化現象抑制が対応粒界による高エネルギー粒界ネットワークパーコレーションの阻止に起因することを明らかにした。(図 3)

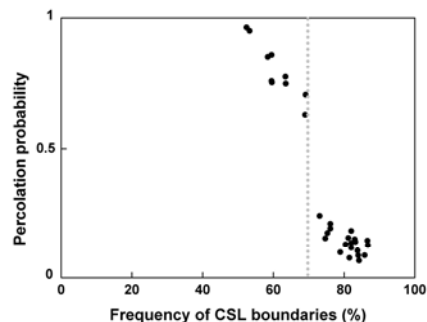


図 3 対応粒界密度と高エネルギー粒界ネットワークのパーコレーション

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 9 件)

- ① M. Kawai, H. Kokawa, M. Michiuchi, H. Kurishita, T. Goto, M. Futakawa, T. Yoshiie, A. Hasegawa, S. Watanabe, T. Yamamura, N. Hara, A. Kawasaki, K. Kikuchi, Present status of study on development of materials resistant to radiation and beam impact, *Journal of Nuclear Materials*, **377** (2008), 21-27. 査読有
- ② S. Yang, Z.J. Wang, H. Kokawa, Y.S. Sato, Reassessment of the effects of laser surface melting on IGC of SUS 304, *Materials Science and Engineering A*, **474** (2008), 112-119. 査読有
- ③ W.Z. Jin, S. Yang, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, Improvement of intergranular stress corrosion crack susceptibility of austenite stainless steel through grain boundary engineering, *Journal of Materials Science and Technology*, **23** (2007), 785-789. 査読有
- ④ S. Yang, H. Kokawa, Z.J. Wang, Effects of Laser Processing Parameters on Grain Boundary Character Distribution and Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steel, *Materials Science Forum*, **561-565** (2007), 2473-2476. 査読有
- ⑤ H. Kokawa, M. Shimada, M. Michiuchi, Z.J. Wang, Y.S. Sato, Arrest of weld-decay in 304 austenitic stainless steel by twin-induced grain boundary engineering, *Acta Materialia*, **55** (2007), 5401-5407. 査読有
- ⑥ S. Yang, Z.J. Wang, H. Kokawa, Y.S. Sato, Grain boundary engineering of 304 stainless steel by laser surface melting and annealing, *Journal of Materials Science*, **42-3** (2007), 847-853. 査読有
- ⑦ H. Kokawa, W.Z. Jin, Z.J. Wang, M. Michiuchi, Y.S. Sato, W. Dong, Y. Katada, Grain Boundary Engineering of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel, *Materials Science Forum*, 539-543 (2007), 4962-4967. 査読有
- ⑧ M. Michiuchi, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, K. Sakai, Twin-induced grain boundary engineering for 316 austenitic stainless steel, *Acta Materialia*, **54** (2006) 5179-5184. 査読有
- ⑨ M. Kawai, H. Kokawa, H. Okamura, A. Kawasaki, T. Yamamura, N. Hara, N. Akao, M. Futakawa, K. Kikuchi, Development of resistant materials to beam impact and radiation damage, *J. Nuclear Materials*, **356** (2006), 16-26. 査読有

〔学会発表〕 (計 28 件)

- ① 丹野敬嗣, 長谷川晃, 野上修平, 佐藤

裕, 粉川博之, 佐藤学, プロトン照射したステンレス鋼の不均一変形における対応粒界頻度の影響, 日本原子力学会「2009年春の年会」(東京) 2009年3月25日.

- ② H. Kokawa, M. Miyagi, M. Michiuchi, S. Sato, Z.J. Wang, Y.S. Sato, N. Hara, M. Kawai, Twin-induced grain boundary engineering of 304L and 316L austenitic stainless steels by one-step thermomechanical processing, The Ninth International Workshop on Spallation Materials Technology (IWSMT-9), Sapporo, Japan, October 19-24, 2008. 2008年10月23日.
- ③ 佐藤信也, 原田晃史, 粉川博之, 小野本達郎, 土山聡宏, 高木節雄, ニッケルフリー高窒素オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学制御, 日本鉄鋼協会第155回秋季講演大会(熊本) 2008年9月24日.
- ④ 小山田哲哉, 横山毅士, 宮城雅徳, 粉川博之, 王占杰, 佐藤裕, 粒界工学制御オーステナイト系ステンレス鋼の引張特性, 平成20年度溶接学会秋季大会(北九州) 2008年9月11日.
- ⑤ 佐藤信也, 粉川博之, 王占杰, 佐藤裕, 321オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学制御, 平成20年度溶接学会秋季大会(北九州) 2008年9月11日.
- ⑥ 矢野康英, 山下真一郎, 遠藤正樹, 坂口紀史, 渡辺精一, 宮城雅徳, 佐藤信也, 佐藤裕, 粉川博之, 川合將義, 粒界組織制御による高性能FBR炉心材料の創製②ー強度特性評価ー, 日本原子力学会「2008年秋の年会」(高知) 2008年9月5日.
- ⑦ 山下真一郎, 矢野康英, 遠藤正樹, 坂口紀史, 渡辺精一, 宮城雅徳, 佐藤信也, 佐藤裕, 粉川博之, 川合將義, 粒界組織制御による高性能FBR炉心材料の創製①ー材料試作ー, 日本原子力学会「2008年秋の年会」(高知) 2008年9月5日.
- ⑧ 斎藤滋, 濱口大, 手塚正雄, 菊地賢司, 宮城雅徳, 粉川博之, S316L粒界制御材の鉛ビスマス流動ループ中における腐食試験, 日本原子力学会「2008年秋の年会」(高知) 2008年9月4日.
- ⑨ S. Sato, M. Michiuchi, M. Miyagi, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, Effect of twin-induced grain boundary engineering on intergranular corrosion propagation in 304 austenitic stainless steel, The 8th International Conference on Trends in Welding Research, Callaway Gardens Resort, Pine Mountain, Georgia, USA, 2-6 June, (2008). 2008年6月4日.

- ⑩ H. Kokawa, Grain boundary engineering of austenitic stainless steels, The 8th International Conference on Trends in Welding Research, Callaway Gardens Resort, Pine Mountain, Georgia, USA, 2-6 June, (2008). 2008年6月2日.
- ⑪ 宮城雅徳, 佐藤信也, 粉川博之, 王占杰, 佐藤裕, 316Lオーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学制御, 平成20年度溶接学会春季大会(大阪)2008年4月9日.
- ⑫ 谷川隆亮, 坂口紀史, 渡辺精一, 木下博嗣, 粉川博之, 粒界制御オーステナイト系ステンレス鋼の照射特性I, 日本原子力学会「2008年春の年会」(大阪)2008年3月27日.
- ⑬ 谷川隆亮, 坂口紀史, 渡辺精一, 粉川博之, 川合將義, 粒界制御したオーステナイト系ステンレス鋼の照射誘起偏析挙動, 日本顕微鏡学会北海道支部会(札幌)2007年12月1日.
- ⑭ H. Kokawa, M. Michiuchi, M. Miyagi, Z.J. Wang, Y.S. Sato, Grain boundary engineering of austenitic stainless steels by one-step thermomechanical processing, The 9th Inter-University Research Seminar (IURS) on Science and Technology of Welding and Joining, Frontiers of Welding and Joining - Processes, Materials, and Automation for the Future, Hiroshima University, Hiroshima, Japan, 2007年11月30日.
- ⑮ M. Miyagi, M. Michiuchi, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, Twin-induced grain boundary engineering of 304L austenitic stainless steel by one-step thermomechanical processing, The 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM6), ICC Jeju, Jeju Island, Korea, 2007年11月8日.
- ⑯ 渡辺精一, 柴山環樹, 坂口紀史, 粉川博之, 川崎亮, 萱島知, 谷川隆亮, 谷津茂男, 川合將義, 放射線と衝撃に強い機能材料の創成研究の進展: (4) 高圧電子顕微鏡による粒界制御材とNb-Al合金の特性評価, 日本原子力学会「2007年秋の年会」(北九州)2007年9月29日.
- ⑰ 粉川博之, 道内真人, 宮城雅徳, 王占杰, 佐藤裕, 放射線と衝撃に強い機能材料の創成研究の進展: (3) 粒界制御オーステナイト系ステンレス鋼の開発, 日本原子力学会「2007年秋の年会」(北九州)2007年9月29日.
- ⑱ 川合將義, 渡辺精一, 柴山環樹, 坂口紀史, 栗下裕明, 粉川博之, 川崎亮, 菊地賢司, 二川正敏, 義家敏正, 竹中信幸, 鬼柳善明, 原信義, 長谷川晃, 山村力, 阿部勝憲, 赤尾昇, 後藤琢也, 五十嵐廉, 李敬鋒, 放射線と衝撃に強い機能材料の創成研究の進展: (1) 概説, 日本原子力学会「2007年秋の年会」(北九州)2007年9月29日.
- ⑲ 宮城雅徳, 道内真人, 粉川博之, 王占杰, 佐藤裕, 304Lオーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学制御, 平成19年度溶接学会秋季大会(長野)2007年9月20日.
- ⑳ M. Miyagi, M. Michiuchi, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, Twin-induced grain boundary engineering of 304L austenitic stainless steel by one-step thermomechanical processing, 第2回日韓合同溶接冶金研究委員会, (大阪)2007年8月6日.
- ㉑ 道内真人, 佐藤信也, 宮城雅徳, 粉川博之, 王占杰, 佐藤裕, オーステナイト系ステンレス鋼の粒界ネットワークおよび耐粒界腐食性に及ぼす粒界工学の影響, 平成19年度溶接学会春季大会(東京)2007年4月20日.
- ㉒ 粉川博之, オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学, 日本金属学会2007年度春期(第140回)大会(津田沼)2007年3月29日.
- ㉓ 道内真人, 佐藤信也, 宮城雅徳, 粉川博之, 王占杰, 佐藤裕, オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食パーコレーションに及ぼす粒界工学の影響, 溶接学会第187回溶接冶金研究委員会(東京)2007年2月9日.
- ㉔ 道内真人, 粉川博之, 王占杰, 佐藤裕, 316オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食パーコレーションに及ぼす粒界制御の影響, 平成18年度溶接学会秋季大会(札幌)2006年9月20日.
- ㉕ 道内真人, 佐藤晶, 粉川博之, 王占杰, 佐藤裕, 粒界制御316オーステナイト系ステンレス鋼溶接熱影響部の耐粒界腐食性, 平成18年度溶接学会秋季大会(札幌)2006年9月20日.
- ㉖ 宮城雅徳, 道内真人, 粉川博之, 王占杰, 佐藤裕, 316オーステナイト系ステンレス鋼の粒界性格分布最適化機構, 平成18年度溶接学会秋季大会(札幌)2006年9月20日.
- ㉗ H. Kokawa, Grain boundary engineering for weld decay resistant austenitic stainless steel, The 3rd International Conference on Advanced Structural Steels (ICASS2006), Gyeongju, Korea, 2006年8月22日.
- ㉘ H. Kokawa, W.Z. Jin, Z.J. Wang, M. Michiuchi, Y.S. Sato, W. Dong and Y. Katada, Grain Boundary Engineering of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel, International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, Vancouver, Canada, 2006年7月8日.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：粒界制御型耐照射性 SUS316 相当鋼およびその製造方法

発明者：山下真一郎，矢野康英，渡辺精一，坂口紀史，谷川隆亮，粉川博之，宮城雅徳，佐藤信也

権利者：山下真一郎，渡辺精一，粉川博之

種類：特許

番号：特願 2008-24422

出願年月日：平成 20 年 2 月 4 日

国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

http://www.material.tohoku.ac.jp/~setsubo/english/kokawa_publicationE.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

粉川 博之 (KOKAWA HIROYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10133050

(2) 研究分担者

佐藤 裕 (SATO YUTAKA)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00292243

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

王 占杰 (WANG ZHANJIE)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20323074