

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02472

研究課題名(和文) 溶接模擬熱処理を応用した粒界組織制御による応力腐食割れに免疫なステンレス鋼の創成

研究課題名(英文) Development of Stainless Steels Immune to Stress Corrosion Cracking by Controlling Grain Boundary Microstructure Using Welding Simulation Heat Treatment

研究代表者

阿部 博志 (Abe, Hiroshi)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30540695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：(1) 粒界島状 相分布組織を有するSCC耐性に優れた316L系ステンレス鋼の創成：オーステナイト系ステンレス鋼試料の化学組成ならびに溶接模擬熱処理条件(ピーク温度・保持時間)を変数とした際の、粒界島状 相分布形態に関する知見を整理するとともに、当該組織のSCC耐性について考察した。(2) 熱時効劣化感受性の低い 相の成分設計指針の確立と実証：新規開発した熱力学データベース(Gver6.54.2)を用いることで、広範な合金組成に対してG相析出挙動の予測が可能になった。すなわち、G相析出とスピノーダル分解が重畳する場合においても、合金のミクロ組織変化を予測し得るモデルを構築する見通しが得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、産業基盤を支える構造材料として既に広く使用されているオーステナイト系ステンレス鋼をベースに、極力簡便な方法でSCCの発生・進展経路(例えば粒界)のみの耐食性を高めることを指向しており、今回得られた結果によりこの成立性を示すと共に、具体的な熱処理条件指針が示された。また、ベース合金と同様の優れた諸特性(機械特性・加工性・溶接性・耐食性など)を有しつつ、広範な温度範囲で長期使用した場合もそれらを維持できる成分範囲を明らかにするために必要なミクロ組織変化予測モデルが、本研究で新規開発した熱力学データベースを活用することで構築できる見通しを得た。

研究成果の概要(英文)：(1) Development of SCC-resistant 316L stainless steels with intergranular island-like γ -phase distribution: Results on the grain boundary island-like γ -phase distribution were obtained for austenitic stainless steel specimens, and SCC resistance of the microstructure was discussed.

(2) Establishment and demonstration of compositional design guidelines for γ -phase with low susceptibility to thermal aging degradation: The newly developed thermodynamic database (Gver6.54.2) can be used to predict G-phase precipitation behavior for a wide range of alloy compositions. In other words, prospects for constructing a model that can predict microstructural changes in alloys even when G-phase precipitation and spinodal decomposition are superimposed have been obtained.

研究分野：腐食防食学、材料強度学

キーワード：オーステナイト系ステンレス鋼 γ -フェライト 応力腐食割れ 熱時効脆化 スピノーダル分解 G相析出

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

老朽化が進む火力・原子力などのエネルギー変換プラントや化学プラント、鉄道・橋梁などの社会インフラにおける構造材料の腐食劣化問題は、経済性のみならず安全・安心な社会実現の観点から近年重要視されている。これらの長期信頼性を担保するためには、劣化メカニズムの解明に基づいた具体的な対策が不可欠である。例えば局部腐食は、均一腐食と比較して高い局所性・腐食速度を示すことから、その発生予測と管理が困難である。加えて、実構造物は静的/動的応力下にあることが一般的なため、孔食等を起点として応力腐食割れ (SCC) が進展する 경우가多く、SCC は構造物の寿命を支配する劣化モードとして広く認識されている。

代表者らは、溶接を模擬した熱処理によってステンレス鋼の粒界に体積分率 1%程度の相が広く分布する 2 相組織を創成することで、仮に SCC が発生してもき裂が準巨視的サイズ以下で停留する (健全性の観点から実質的に SCC き裂が問題にならない) ステンレス鋼の開発に繋がると着想し、一部においてその原理的成立性について確認している (図 1, 2)。

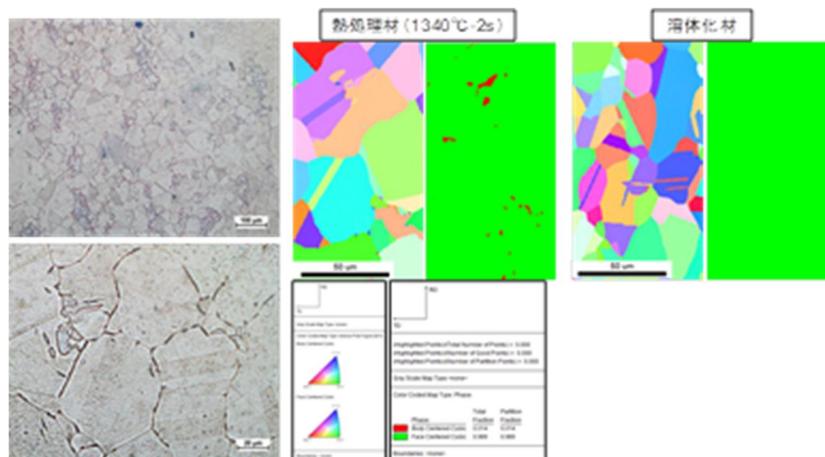


図 1 熱処理材 (1340 °C - 2s) のエッチング後組織写真 (左) と IPF・Phase Map (右) (SUS316L 鋼の粒界に、島状相が広く分布)

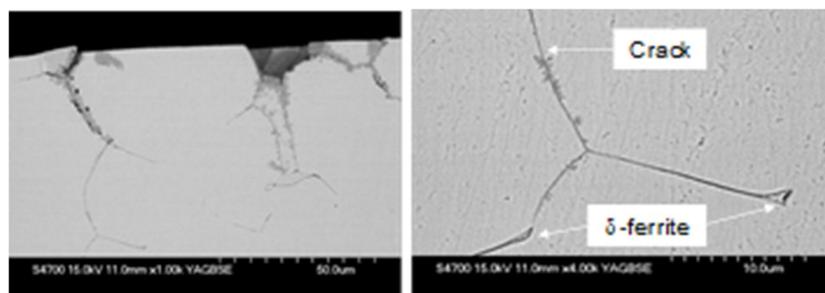


図 2 熱処理材 (1325 °C - 10s) を対象とした SCC 試験結果 (SCC き裂の断面観察例: SCC き裂が島状相により停留)

しかしながら、耐 SCC 性の観点から優れた組織を得るための熱処理条件の最適化ならびに再現性の担保については、今後の課題である。さらに、実用化に向けては相の高耐食性が長期間維持されることが必要条件であり、熱時効に伴う相のミクロ組織変化による脆化と耐食性低下への対策が不可欠である。代表者らは、316L 鋼溶接金属の相が 300 °C 前半の温度域においてもスピノーダル分解による相分離により硬化すること、加えて硬化挙動が相形態・成分の影響を大きく受けること、を指摘している。これはすなわち、熱時効劣化感受性の低い相を得る目的で、合金成分ならびに熱処理条件の最適化する研究ニーズの存在を示している。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえて、本研究の最終的な目標は以下の通り;

316L 系ステンレス鋼を対象として、溶接模擬熱処理により粒界のみに島状フェライト相が晶出・分布した、極めて優れた応力腐食割れ (SCC) 進展抵抗を有する粒界組織を創成する。加えて、相の熱時効に伴う硬化ならびにミクロ組織変化の機構論と速度論を熱時効試験による実測評価ならびに熱力学計算による予測の両面から比較・検討し、熱時効劣化感受性の低い (機械特性・耐食性が維持される) 相の成分設計指針を確立・実証する。

そのため、以下のサブタスクに分けて本研究を遂行する。

(1) 粒界島状相分布組織を有する SCC 耐性に優れた 316L 系ステンレス鋼の創成: 母材成分と熱処理条件を実験変数とした島状相の成分・分布形態評価

(2)熱時効劣化感受性の低い 相の成分設計指針の確立と実証：島状 相の熱時効挙動の評価と計算科学によるミクロ組織変化予測

3. 研究の方法

(1)粒界島状 相分布組織を有する SCC 耐性に優れた 316L 系ステンレス鋼の創成：母材成分と熱処理条件を実験変数とした島状 相の成分・分布形態評価

SUS316L 試料を、高周波誘導加熱により融点近傍まで昇温した後に急冷する（溶融境界近傍と同様の熱履歴を与える）ことで、粒界のみが優先的に溶融・凝固して島状 相が分布した組織を作製する。母材の成分ならびに熱処理条件（最高温度、保持時間、冷却速度等）をパラメータとして、それらが島状 相の分布形態に与える影響を調査する。得られた各種組織について詳細なキャラクタリゼーションを実施し、耐 SCC 性の観点から考察する。

(2)熱時効劣化感受性の低い 相の成分設計指針の確立と実証：島状 相の熱時効挙動の評価と計算科学によるミクロ組織変化予測

長時間の熱時効や中性子線照射により鋼中に G 相(プロトタイプ Ni₁₆Mn₆Si₇)が析出すると、脆化を起こすことが懸念されている[1]。G 相が析出した際の安定性やサイズを正確に把握するためには、G 相の熱力学モデルを正確に評価することが重要である。反面、G 相の実験データは数も少なく、精度もばらばらである。本研究では第一原理計算のデータを基に G 相中に多くの元素が多様に固溶する状態を表現するための熱力学的な相互作用項の設計についてロバストなモデルを構築するための手法について検討を行う。新規開発した熱力学データベース(Gver6.54.2)を用いて種々の平衡計算を行い、G 相の安定性に及ぼす温度や添加元素の影響を再評価する。さらに、得られた計算結果を基に 316L 系ステンレス鋼の規格成分内において G 相の析出が促進または抑制されると考えられる合金組成を提案し、G 相析出のシミュレーションを行って G 相析出挙動の違いを評価する。

4. 研究成果

(1)粒界島状 相分布組織を有する SCC 耐性に優れた 316L 系ステンレス鋼の創成：母材成分と熱処理条件を実験変数とした島状 相の成分・分布形態評価

母材成分を変数とするために、組成の異なる 2 種類の SUS316L 鋼ならびに 1 種類の SUS304L 鋼、計 3 種類の供試材を用意して、溶接模擬熱処理に供した。溶接金属のフェライト率を予測する手法として、Cr 等量 / Ni 等量比を用いたディロング組織図[1]が活用されている。供試材の化学組成から予測されるフェライト率は、それぞれ 316L(1) : 6.5%、316L(2) : 4%、304L : 10%、となった。一般に 304L 鋼の方が 316L 鋼より融点が高いことを考慮して、熱処理のピーク温度は概ね融点 - 30 とした。溶接模擬熱処理後の試験片における断面組織写真を図 3 に示す。316L(1) と 304L では、相の分布形態の特徴はやや異なるものの、結晶粒界上の広い範囲で島状 相が分布していることが確かめられた。一方で、316L(2)においては 相の晶出が極めて限定的で、かつ結晶粒の粗大化が明瞭に認められた。別途フェライトスコープで試験片のフェライト率を測定した結果、316L(1) : 3%程度、316L(2) : 0.5%程度、304L : 3%程度、となった。このことから、少なくとも同一の鋼種であれば、当該熱処理に伴う島状 相の晶出量の傾向は、ディロング組織図から予測できることが示唆された。次に、316L(1)に対して複数のピーク温度・保持時間の組合せで熱処理を実施した結果について、表 1 にまとめて示す。ピーク温度が高い方が 相の晶出が顕著であることがわかる。一方で、保持時間の影響については明確な傾向は認められなかった。加えて、フェライト率が比較的高い試験片においては、平均粒径が小さいことがわかる。これは、粒界に晶出した 相が結晶粒の粗大化を抑制したため[2]と考えられた。結晶粒径が大きくなることで、ひずみを加えた際に粒界近傍にひずみが集中しやすくなり、SCC 感受性が增大する[3]との報告もあることから、耐 SCC 性に優れたステンレス鋼の観点からは、島状 相が粒界上に広く分布することと、熱処理による結晶粒の粗大化の抑制を両立した組織が望ましいと考えられた。

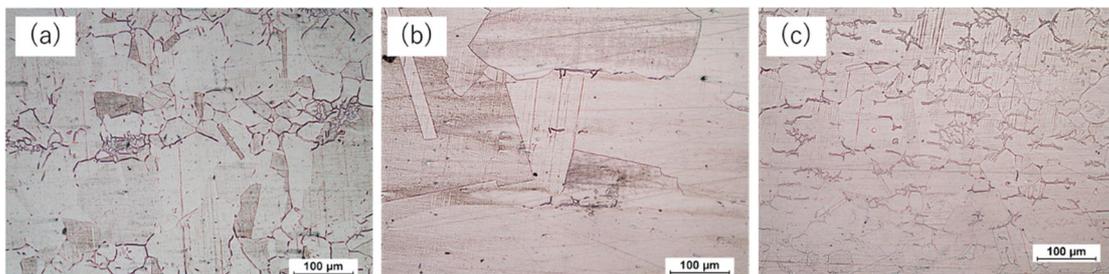


図 3 溶接模擬熱処理後の組織観察結果

(a:316L(1),1340 °C-20s, b:316L(2),1340 °C-20s, c:304L,1358 °C-20s)

表 1 316L(1)試料を対象とした熱処理条件ならびに平均粒径とフェライト率

最高温度	1300°C				1340°C			
保持時間(秒)	1	5	10	20	1	5	10	20
平均粒径(μm)	58.17	50.41	82.58	79.02	60.19	63.59	46.90	47.80
フェライト率(%)	0.2	0.66	0.26	0.31	0.68	0.55	0.71	0.96

(2)熱時効劣化感受性の低い 相の成分設計指針の確立と実証：島状 相の熱時効挙動の評価と計算科学によるミクロ組織変化予測

G相の熱力学モデルの精緻化

すでに得られている G 相の実験データは APT や TEM による察結果が主であるが、その特徴として析出物のみならず周囲の母相(主に Fe, Cr を主成分とする 相や 相)の情報を多く含むため熱力学モデルが定まりにくく、複数提案されてきた[4,5]。G 相の成分を正確に表現するためには、(1)母相の影響を除外した G 相本来の情報を抽出することと、(2)G 相に多様な固溶の状態をモデル化すること、の二点が重要である。我々は熱力学安定性を評価するための有用な手法である CALPHAD 法(計算状態図)における G 相の熱力学モデルの検討を行った。本研究では、G 相の結晶構造(cF116/225)を参考にして、3 副格子に対して、(A)₁₆ (B)₆ (C)₇, A, B, C={Cr, Fe, Ni, Mn, Mo, Si}とした。この場合、216 のエンドメンバーに対し、生成エンタルピーを第一原理的と Neumann-Kopp 則を仮定した純物質の情報[6]の活用で構築した。さらに G 相の元素間相互作用の値を調整して実験データを再現することを試みた。この時、参照できる実験データの数(50 程度)に対して、十分少ない数の相互作用項を未知パラメータとして設定する必要があるため、27 個に設定して最適化計算を行った。しかし 27 個すべてを使うと実験データに対して過適合してしまうため、重要な相互作用項を選択しながら最適化を行うスパースモデルを用いた。スパースモデルは損失関数から得られる RMSE(root mean squared error)に対して正則化項(ここでは Ridge 回帰)を付与し、実験データに過適合することなくモデルを最適化する手法である。

図 4 に、特定の母相組成条件と平衡する G 相組成データを示す。正則化項を用いない結果は、実験データに近い組成を再現できているが、相互作用項値が非現実的になるため、実験データに過適合した好ましくない熱力学関数と判断した。一方、Ridge 回帰では不自然な相互作用項が選択されず、G 相のプロトタイプ組成(Ni₁₆Mn₆Si₇)に近くより現実に近いと判断した。ここから(1)G 相へ Fe はほぼ固溶しない、(2)Mo が固溶するのは Mn サイトが主、(3)Si サイトには他元素はほぼ固溶せず Si は理論組成(24.1at%)に近い、という結論を得た。また 27 個の変数を 20 個まで削減でき、より単純な記述で表現ができた。今回は計算規模の問題で Ridge 回帰の超パラメータの評価を簡略化したなど課題は残るが、熱力学関数として無理のないモデリングの結果、ロバストな熱力学関数の設計が可能となった。今後は、新規の実験データが得られた際、大きくその関数形を変更せずに再度の指摘かが可能になると考える。本研究で得られた成果を一般化すると、従来の CALPHAD 法においては副格子内に等量程度存在する元素間の相互作用を評価することは困難であったが、そのための手法の一つとして本研究での手法が適用可能であると考え

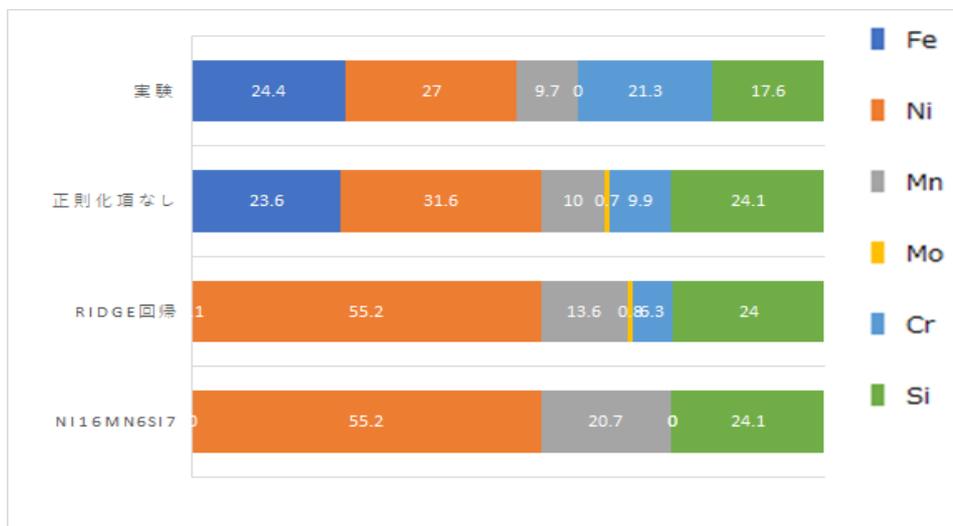


図 4 特定の母相と平衡する G 相組成 (実験データ、正則化項なし、Ridge 回帰)とプロトタイプ組成

本研究で新規開発した熱力学データベース(Gver6.54.2)を用いて種々の平衡計算を行い、G相の安定性に及ぼす温度や添加元素の影響を再評価した結果、Ni, Si, Mo 添加量の増加に伴いG相の安定性は高まることが予測される一方で、Cr, Mn, CのG相の安定性への影響は小さいことが明らかとなった。MnはG相の主要構成元素であるにもかかわらず、相安定への影響が小さいことは興味深い結果である。得られた計算結果を基に、316L系ステンレス鋼の規格成分内においてG相の析出が最も促進されると考えられる組成(Fe-0.01C-1Si-2Mn-18Cr-15Ni-3Mo)及び最も抑制されると考えられる組成(Fe-0.01C-0.2Si-2Mn-16Cr-12Ni-2Mo)を提案し、G相析出のシミュレーションを行ってG相析出挙動の違いを本研究で用いたステンレス鋼の計算結果と比較したものを図5に示す。G相促進組成においてはG相の析出開始時間が短時間側に移行すると共に、G相析出量も10%程度でG相抑制組成の5倍程度と予測されている。G相抑制組成においては、G相の析出開始時間は長時間側であり、G相の成長速度も抑制されることが期待される。本研究で用いた304L系ステンレス鋼は316L系ステンレス鋼と比較してG相の析出開始時間が長時間側であり、G相析出量も少ないと予測されるが、G相の成長速度は316L系ステンレス鋼よりも早いと予測されており、G相析出量とG相成長速度には陽の相関がないことが明らかになった。本研究で新規開発した熱力学データベースにより、広範な合金組成に対してG相析出挙動の予測が可能であることが確認されたため、G相析出とスピノーダル分解が重畳する場合においても、合金のミクロ組織変化を予測し得るモデルを構築する見通しが本研究により得られた。

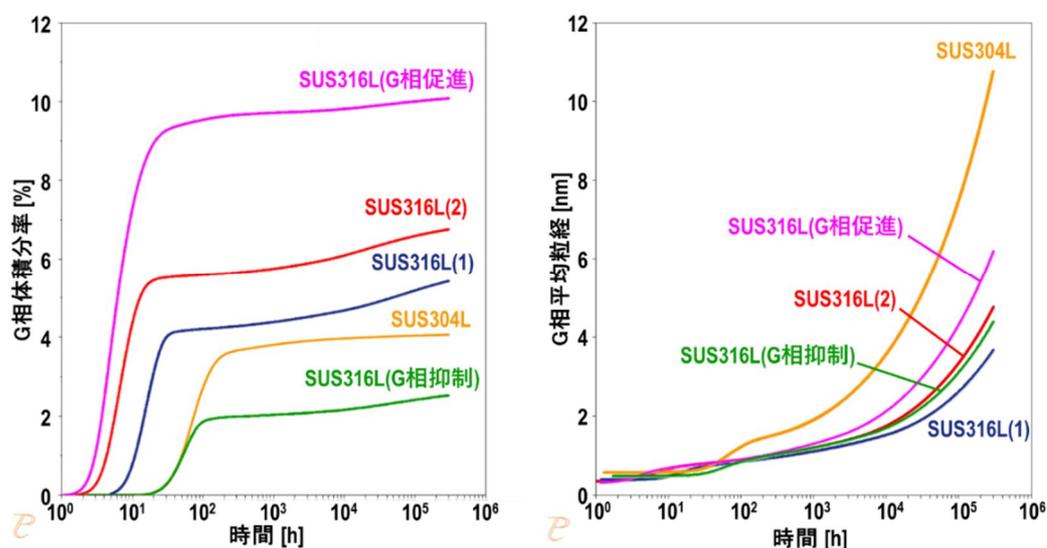


図5 本研究で用いたステンレス鋼とG相促進組成及びG相抑制組成に対するG相析出挙動計算結果

[参考文献]

[1] S. D. Brandi, C. G. Schön, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 38, (2017), pp. 268-275.
 [2] 高山武盛, 魏明鏞, 西沢泰二: 鉄と鋼, 68巻(1982), 8号, p.1016-1023.
 [3] K. Kako, et al.; 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, 2009, p.722-730.
 [4] K. Fujii, K. Fukuya. Effects of Irradiation on Duplex Stainless Steels. INSS JOURNAL. 2012, vol. 19, p. 144.
 [5] Jacob, Aurélie, Domain, Christophe, Adjanor, Gilles, Todeschini, Patrick, Povoden-Karadeniz, Erwin. Thermodynamic modeling of G-phase and assessment of phase stabilities in reactor pressure vessel steels and cast duplex stainless steels. J. Nucl. Mater. 2020, vol. 533, p. 152091. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152091>.
 [6] Thermo-Calc Software TCFE Steels/Fe-alloys database version 12. <https://thermocalc.com/products/databases/steel-and-fe-alloys>.
 [7] Dinsdale, A. T. SGTE data for pure elements. Calphad. 1991, vol. 15, no. 4, p. 317-425. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036459169190030N>.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 源 聡、堀内 寿晃、宮崎 孝道、阿部 博志
2. 発表標題 鋼におけるG相析出計算に向けた熱力学モデルの検討
3. 学会等名 日本金属学会 2022 年春期（第170回）講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀内 寿晃、佐藤 遥彼、源 聡、宮崎孝道、阿部博志
2. 発表標題 熱時効脆化評価に向けた熱力学計算によるG相の析出予測
3. 学会等名 日本金属学会 2022 年春期（第170回）講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 源 聡
2. 発表標題 鋼中のG相に関する熱力学モデル構築
3. 学会等名 一般社団法人 合金状態図研究会 第3回研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Minamoto, T. Horiuchi, T. Miyazaki, H. Abe
2. 発表標題 Robust thermodynamic model for G-phase in steel
3. 学会等名 26th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 阿部 博志、渡邊 豊
2. 発表標題 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の応力腐食割れ感受性に及ぼす表面仕上げならびに熱時効の影響評価
3. 学会等名 日本保全学会 第19回学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宮崎 孝道 (Miyazaki Takamichi) (20422090)	東北大学・工学研究科・技術専門職員 (11301)	
研究分担者	堀内 寿晃 (Horiuchi Toshiaki) (20433419)	北海道科学大学・工学部・教授 (30108)	
研究分担者	源 聡 (Minamoto Satoshi) (90577850)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・統合型材料開発・情報基盤部門・主幹研究員 (82108)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------