

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21246104

研究課題名（和文） 粒界工学に基づく高耐粒界劣化材料作製プロセスの確立

研究課題名（英文） Production process of highly intergranular degradation resistant materials

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（和文）：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、結晶粒界が劣化して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、粒界劣化を起しにくい対応粒界を高頻度に導入する粒界工学制御技術の開発に成功した。その技術を広範囲のステンレス鋼やニッケル合金に適用し、通常の方法に比べて著しく高い特性を持ち、高い安全性と長寿命を付与するプロセスを確立した。

研究成果の概要（英文）：Stainless steels and nickel alloys have high corrosion resistance and high temperature strength, but intergranular degradations are their conventional and momentous problems. The authors have produced highly intergranular degradation resistant materials with commercial austenitic stainless steels and nickel alloys by grain boundary engineering. The grain boundary engineered materials demonstrated much more excellent properties, higher reliability, and longer life than ordinary stainless steels and nickel alloys. This study has developed a thermomechanical processing for grain boundary engineering.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,700,000	4,110,000	17,810,000
2010年度	16,400,000	4,920,000	21,320,000
2011年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
年度			
年度			
総計	37,500,000	11,250,000	48,750,000

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、粒界劣化、溶接、対応粒界、加工熱処理

1. 研究開始当初の背景

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）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)」の研究が著者らの研究をはじめとして世界中で進められており、次第にその成果を挙げつつある。

2. 研究の目的

著者らのグループは、通常のオーステナイト系ステンレス鋼に粒界工学に基づく加工熱処理を適用し、対応粒界密度(CSL%)を高めた超高対応粒界密度材料の作製に成功し、通常材料より4倍以上高い耐粒界腐食特性を示した。そこで、この加工熱処理法をステンレス鋼ならびにニッケル合金を中心に広く一般的な材料に適用して、粒界工学制御材料の作製プロセスの確立を目指すとともに、得られた超高対応粒界密度材料の諸特性を評価し、高度な粒界工学制御が材料の種々の粒界劣化現象に対して高い耐性を示すことを実証し、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およびニッケル合金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プロセスを検討する。

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、最速方位解析が可能なEBSDシステム用高速カメラ(平成21年度設備備品)を搭載した電界放射型走査電子顕微鏡(FEG-SEM)を用いて対応粒界頻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。作製された粒界工学制御材料の腐食試験及び高温クリープ試験などを実施するとともに溶接熱影響などを調査して、諸特性に及ぼす粒界工学制御の効果を検証する。

4. 研究成果

(1) 安定化ステンレス鋼の粒界工学制御

これまでの筆者らの研究から、鋭敏化に起因する粒界腐食は粒界工学により著しく抑制できることが明らかになった。一方、安定化オーステナイト系ステンレス鋼(SUS321, 347など)は、溶接後鋭敏化温度にさらされるとナイフラインアタックという溶融部近傍の熱影響部での粒界腐食が生じることが課題として残されている。そこで、粒界工学プロセス

で材料中の低エネルギー粒界(対応粒界)密度を88%以上に高めた粒界工学制御 SUS321 オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の耐ナイフラインアタック特性を調べた。

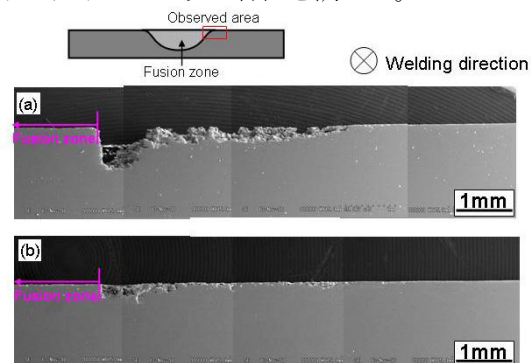


図1 粒界工学のナイフラインアタック抑制効果：(a) 通常母材、(b) 粒界工学制御材料

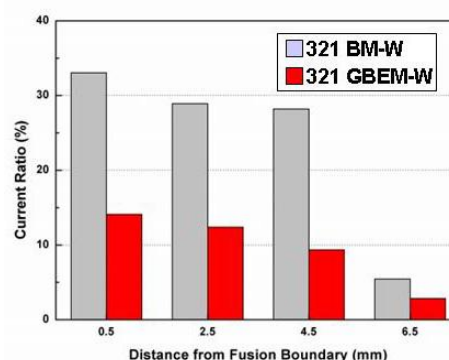


図2 母材と粒界制御材 EPR 試験結果

SUS321 鋼母材(BM)(a)と粒界工学制御材(GBEM)(b)の溶接部を硫酸硫酸第二鉄腐食試験した際の、溶融部近傍の熱影響部でのナイフラインアタックを図1に示す。粒界工学制御材(b)では腐食深さが浅く、母材(a)に比べて粒界腐食による結晶粒の脱落が著しく抑制されている。図2にEPR試験による熱影響部の鋭敏化の度合いを溶融境界からの距離で示す。溶接熱影響部の鋭敏化の度合いは、溶融境界に近づく程高いが、いずれの場所でも、母材(BM-W)に比べて、粒界制御材(GBEM-W)では半分以下と低く、鋭敏化がかなり抑制されている。粒界工学が安定化オーステナイト系ステンレス鋼溶接部のナイフラインアタックに対しても高い抑制効果を示すことが示された。

(2) 粒界工学による高温クリープ破断寿命の延長

オーステナイト系材料は耐熱材料として優れ、高い高温クリープ特性を有する用途にしばしば使用される。長時間の高温クリープ変形時の破断は結晶粒界に起因する場合が多く、

粒界すべりや粒界析出などを抑制することができれば、高温クリープにおける飛躍的長寿命化が期待できる。低エネルギー粒界（対応粒界）は粒界すべりが生じ難く粒界析出も生じ難いことから、粒界工学制御で対応粒界密度を高めることにより、高温クリープの粒界破壊を抑制できる可能性がある。そこで本研究では、粒界工学プロセスで材料中の対応粒界密度を 88% 以上に高めた粒界工学制御 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)に対して、高温クリープ試験を行った。その結果、図 3 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大幅な長寿命化が認められた。

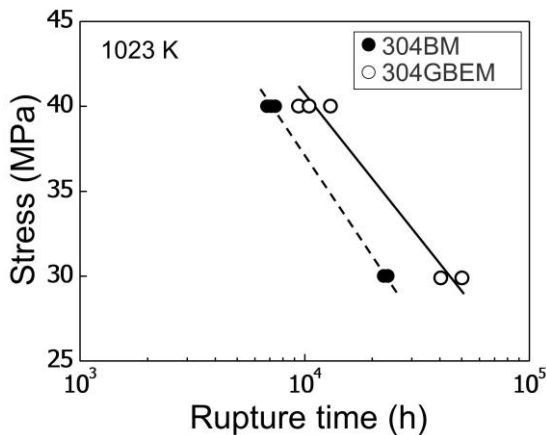


図3 304 ステンレス鋼の母材(304BM)と粒界工学制御材(304GBEM)の 1023K でのクリープ試験における応力-破断時間線図

(3) 粒界工学制御ステンレス鋼の耐腐食性に及ぼすひずみ付加後溶接の影響

オーステナイト系ステンレス鋼は、耐熱耐食材料として優れ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。筆者らのグループは、材料中の低エネルギー粒界（対応粒界）密度を高めることによって粒界劣化現象を抑制する粒界工学による材料の高特性化に取り組んでおり、オーステナイト系ステンレス鋼に対して粒界工学制御を行うことで、極めて高い対応粒界密度が材料全体にほぼ均一に分布した粒界工学制御材料の作製し、顕著な耐粒界腐食性を付与することに成功した。さらに、鋭敏化に起因して溶接熱影響部に生じるウェルドディケイ抑制にも顕著な効果があることも実証した。しかし、粒界工学制御材料の実用にあたっては、実施に際して加工ひずみを受けた後溶接される場合も想定される。そこで、本研究

では、SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼の母材(BM)と粒界工学制御材(GBEM)に対して、0~15%のひずみを与えた後溶接を行い、粒界性格分布の変化とウェルドディケイ領域の粒界腐食性を評価した。ひずみ量 0%では溶接熱影響部は高い対応粒界密度を維持しており、溶接前と比べて粒界性格分布に大きな変化は見られなかったが、ひずみ量 5%以上では回復・再結晶により粒界性格分布に変化が見られた。硫酸-硫酸第二鉄腐食試験の結果、図 4 の断面 SEM 写真に示すように、母材(BM)と粒界工学制御材(GBEM)はいずれもひずみ量が増加するにつれて粒界腐食が増加したが、GBEM は全ての条件で BM より粒界腐食が抑制されていることから、粒界工学制御材料がひずみ付加後溶接においても、高い耐粒界腐食性を維持することが確認された。

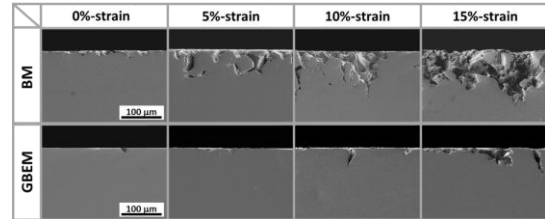


図 4 304 ステンレス鋼の母材(BM)と粒界工学制御材(GBEM)の溶接熱影響部ウェルドディケイ領域の粒界腐食

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 10 件)

- 1) S. Saito, K. Kikuchi, D. Hamaguchi, M. Tezuka, M. Miyagi, H. Kokawa, S. Watanabe, Corrosion-erosion test of SS316L grain boundary engineering material (GBEM) in lead bismuth flowing loop, Journal of Nuclear Materials, (2012), in press. 査読有
- 2) M. Kawai, H. Kurishita, H. Kokawa, S. Watanabe, N. Sakaguchi, K. Kikuchi, S. Saito, T. Yoshiie, H. Iwase, T. Ito, S. Hashimoto, Y. Kaneko, M. Futakawa, S. Ishino, JSPS Grant Team, Development of Advanced Materials for Spallation Neutron Sources and Radiation Damage Simulation Based on Multi-Scale Models, Journal of Nuclear Materials, (2012), in press. 査読有
- 3) M. Sekine, N. Sakaguchi, M. Endo, H. Kinoshita, S. Watanabe, H. Kokawa, S. Yamashita, Y. Yano, M. Kawai, Grain boundary engineering of austenitic steel PNC316 for use in nuclear reactors, Journal of Nuclear Materials, 414-2 (2011),

- 232-236. 査読有
- 4) H. Kokawa, Potential of grain boundary engineering to suppress welding degradations of austenitic stainless steels, Science and Technology of Welding and Joining, 16-4 (2011), 357-362. 査読有
 - 5) K. Kurihara, H. Kokawa, S. Sato, Y.S. Sato, H.T. Fujii, M. Kawai, Grain boundary engineering of titanium-stabilized 321 austenitic stainless steel, Journal of Materials Science, 46-12 (2011), 4270-4275. 査読有
 - 6) 粉川博之, オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学, ふえらむ, 15-12 (2010), 749-754. 査読有
 - 7) W.Z. Jin, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, N. Hara, Improvement of transpassive intergranular corrosion resistance of 304 austenitic stainless steel by thermomechanical processing for twin-induced grain boundary engineering, ISIJ International, 50-3 (2010), 476-481. 査読有
 - 8) S. Yang, H. Kokawa, Application of Laser Surface Remelting in Grain Boundary Engineering, Materials Science Forum, 638-642 (2010), 2876-2881. 査読有
 - 9) H. Kokawa, M. Michiuchi, M. Shimada, Y.S. Sato, Z.J. Wang, Grain Boundary Engineering of Austenitic Stainless Steels, Proceedings of the 18th Conference on Processing and Fabrication of Advanced Materials, edited by M. Niinomi, M. Morinaga, M. Nakai, N. Bhatnagar, T.S. Srivatsan, JSPS, December 12-14, 2009, Tohoku University, Sendai, Japan, (2009), Vol. 2, pp. 517-526. 査読有
 - 10) H. Kokawa, M. Michiuchi, M. Shimada, Z.J. Wang, Y.S. Sato, Grain Boundary Engineering of Austenitic Stainless Steels, Proceedings of the 8th International Conference on Trends in Welding Research, edited by S.A. David, T. DebRoy, J.N. DuPond, T. Koseki, H.B. Smartt, ASM International, June 1-6, 2008, Callaway Gardens Resort, Pine Mountain, Georgia, USA, (2009), p.11-16. 査読有
- [学会発表] (計 29 件)
- 1) M. Ikeshoji, G. Yamada, K. Kurihara, H. Kokawa, Y.S. Sato, H.T. Fujii, Effect of strain plus welding on corrosion resistance of grain boundary engineered 304 austenitic stainless steel, International Symposium on Materials Science and Innovation for Sustainable Society, Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability (ECO-MATES 2011), Osaka, Japan, November 28-30, 2011. 2011 年 11 月 30 日.
 - 2) 池庄司まり子、山田剛毅、栗原耕平、粉川博之、佐藤裕、藤井啓道, 粒界工学制御 304 オーステナイト系ステンレス鋼の耐腐食性に及ぼすひずみ付加後溶接の影響, 平成 23 年度溶接学会秋季大会 (伊勢市、皇學館大学) 2011 年 9 月 7 日.
 - 3) 粉川博之, 粒界工学による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抑制, 第 1 回溶接冶金-腐食防食共催研究委員会 (大阪、大阪市大梅田サテライト) 2011 年 8 月 26 日.
 - 4) H. Kokawa, Suppression of welding degradations of austenitic stainless steels by grain boundary engineering, The 10th 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, University of Toronto, Ontario, Canada, August 8-10, 2011. 2011 年 8 月 8 日.
 - 5) 栗原耕平、佐藤信也、粉川博之、佐藤裕, 321 安定化オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学制御, 第 11 回核破碎材料の科学と技術の研究会 (東海、いばらき量子ビーム研究センター) 2010 年 12 月 16 日.
 - 6) 栗原耕平、佐藤信也、粉川博之、佐藤裕, 安定化オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学, 溶接学会溶接冶金研究委員会創設 50 周年記念シンポジウム「溶接冶金研究の進歩とイノベーション」 (茨木、大阪大学) 2010 年 10 月 8 日.
 - 7) 粉川博之、嶋田雅之、道内真人、宮城雅徳、小山田哲哉、佐藤裕、王占杰, 粒界工学によるオーステナイト系ステンレス鋼の粒界劣化現象の抑制, 溶接学会溶接冶金研究委員会創設 50 周年記念シンポジウム「溶接冶金研究の進歩とイノベーション」 (茨木、大阪大学) 2010 年 10 月 8 日.
 - 8) M. Sekine, Y. Ohguchi, N. Sakaguchi, S. Watanabe, H. Kinoshita, M. Endo, H. Kokawa, M. Kawai, S. Yamashita, H. Yano, Development of high performance PNC316 austenitic steel for nuclear reactor by grain boundary engineering stainless steels to nuclear reactor component materials, The Nuclear Materials Conference 2010, ZKM, Karlsruhe, Germany, October 4-7, 2010. 2010 年 10 月 6 日.
 - 9) 関根恵、遠藤正樹、坂口紀史、木下博嗣、渡辺精一、粉川博之、山下真一郎、矢野康英、川合將義, 電子線・イオン照射し

- た粒界制御型 PNC316 鋼の耐スエリング・耐腐食特性, 日本金属学会 2010 年度秋期 (第 147 回) 大会 (北海道大学) 2010 年 9 月 25 日.
- 10) 坂口紀史、遠藤正樹、大口祐平、関根恵、木下博嗣、渡辺精一、粉川博之、山下真一郎、矢野康英、川合將義, 量子ビームによる材料科学の新展開—物質ダイナミクス解析と非平衡材料創製「イオン・電子線照射による粒界制御ステンレス鋼の照射下特性評価」, 日本金属学会 2010 年度秋期 (第 147 回) 大会 (北海道大学) 2010 年 9 月 25 日.
- 11) 山下真一郎、矢野康英、坂口紀史、渡辺精一、粉川博之、川合將義, 粒界組織制御による FBR 炉心材料の高性能化に関する研究, 日本原子力学会「2010 年秋の年会」(北海道大学) 2010 年 9 月 16 日.
- 12) 山田剛毅、安田悠、粉川博之、佐藤裕、藤井啓道, 粒界工学制御オーステナイト系ステンレス鋼の耐腐食性に及ぼす制御後のひずみ及び加熱の影響, 平成 22 年度溶接学会秋季大会 (郡山市、日本大学工学部) 2010 年 9 月 9 日.
- 13) 栗原耕平、粉川博之、佐藤裕、藤井啓道, 安定化オーステナイト系ステンレス鋼の耐粒界腐食性に及ぼす粒界工学の効果, 平成 22 年度溶接学会秋季大会 (郡山市、日本大学工学部) 2010 年 9 月 9 日.
- 14) H. Kokawa, M. Michiuchi, M. Shimada, Y.S. Sato, Z.J. Wang, Grain Boundary Engineering of Austenitic Stainless Steels, XIII International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (iib2010), Ise-Shima, Mie, Japan, June 27-July 2, 2010. 2010 年 6 月 29 日.
- 15) 粉川博之、宮城雅徳、佐藤信也、佐藤 裕、王 占杰, 加工熱処理によるオーステナイト系ステンレス鋼の粒界性格分布制御, 日本金属学会 2010 年度春期 (第 146 回) 大会 (つくば 筑波大学) 2010 年 3 月 30 日.
- 16) 坂口紀史、遠藤正樹、木下博嗣、渡辺精一、粉川博之、山下真一郎、矢野康英、川合將義, 高エネルギー量子場の材料損傷機構研究と高性能材料の開発: (4) 粒界制御材料のイオン・HVEM 照射とその特性, 日本原子力学会「2010 年春の年会」(水戸 茨城大学) 2010 年 3 月 27 日.
- 17) 粉川博之、宮城雅徳、道内真人、佐藤信也、王 占杰、佐藤 裕、原 信義、川合將義, 高エネルギー量子場の材料損傷機構研究と高性能材料の開発: (3) 304L および 316L オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学, 日本原子力学会「2010 年春の年会」(水戸 茨城大学) 2010 年 3 月 27 日.
- 18) 川合將義、栗下裕明、粉川博之、渡辺精一、柴山環樹、坂口紀史、寺澤倫孝、義家敏正、直江崇、菊地賢司、川崎亮、原信義、長谷川晃、山村力、二川正敏、齋藤滋、石野 葉、橋本敏、兼子佳久、徐超男, 高エネルギー量子場の材料損傷機構研究と高性能材料の開発: (1) 概要, 日本原子力学会「2010 年春の年会」(水戸 茨城大学) 2010 年 3 月 27 日.
- 19) M. Kawai, H. Kokawa, H. Kurishita, M. Futakawa, K. Kikuchi, S. Watanabe, Progress of Materials Developments by JSPS Project, The 9th meeting on Collaboration of Advanced Neutron Sources, March 8-12, 2010, Grindelwald, Switzerland. 2010 年 3 月 10 日.
- 20) H. Kokawa, M. Michiuchi, M. Shimada, Y.S. Sato, Z.J. Wang, Grain Boundary Engineering of Austenitic Stainless Steels, The 18th Conference on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM XVIII), 12-14, December 2009 at IMR, Tohoku University, Sendai, Japan. 2009 年 12 月 12 日.
- 21) 川合將義、栗下裕明、粉川博之、川崎亮、山村力、二川正敏、渡辺精一、核破碎中性子源用材料開発の最前線, 第 9 回日本中性子科学会年会 (茨城県那珂郡東海村 いばらき量子ビーム研究 センター) . 2009 年 12 月 11 日.
- 22) S. Yamashita, Y. Yano, R. Tanikawa, N. Sakaguchi, S. Watanabe, M. Miyagi, S. Sato, H. Kokawa, Thermal Stability of Microstructure in Grain Boundary Character Distribution-Optimized and Cold-Worked Austenitic Stainless Steel Developed for Nuclear Reactor Application, 2009 MRS Fall Meeting, MRS Symposium V on Materials Research Needs to Advance Nuclear Energy, November 30-December 4, 2009, Boston, MA, USA. 2009 年 12 月 1 日.
- 23) H. Kokawa, M. Michiuchi, M. Shimada, Y.S. Sato, Z.J. Wang, Twin-induced grain boundary engineering of austenitic stainless steels, MS&T'09 Conference and Exhibition, Symposium on Structural Transitions and local Deformation Processes at and Near Grain Boundaries, Pittsburgh, PA, USA, October 25-29, 2009. 2009 年 10 月 26 日.
- 24) 丹野敬嗣、阿部数馬、長谷川晃、野上修平、佐藤学、佐藤裕、粉川博之、プロトン照射をした 316L ステンレス鋼の粒界近傍における不均一変形挙動, 日本金属学会 2009 年度秋期 (第 145 回) 大会 (京都大学) 2009 年 9 月 16 日.

- 25) 遠藤正樹、坂口紀史、木下博嗣、渡辺精一、粉川博之、山下真一郎 矢野康英、川合蔭義、オーステナイト系ステンレス鋼の照射後腐食特性に及ぼす粒界性質依存性, 日本金属学会 2009 年度秋期 (第 145 回) 大会 (京都大学) 2009 年 9 月 16 日.
- 26) 栗原耕平、佐藤信也、粉川博之、佐藤裕, 347 オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学制御, 平成 21 年度溶接学会秋季大会 (徳島大学) .2009 年 9 月 10 日.
- 27) 小山田哲哉、嶋田雅之、ジン偉忠、粉川博之、佐藤裕、王占杰、森本裕, 304 オーステナイト系ステンレス鋼のクリープ特性に及ぼす粒界工学制御の効果, 平成 21 年度溶接学会秋季大会 (徳島大学) 2009 年 9 月 10 日.
- 28) T. Tanno, A. Hasegawa, S. Sasaki, S. Nogami, M. Satou, Y.S. Sato, H. Kokawa, Analysis of Localized Deformation near Grain Boundary of Austenitic Stainless Steels Irradiated by Proton, The 14th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-14: 国際核融合炉材料会議), Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, September 7-12, 2009. 2009 年 9 月 9 日.
- 29) C.S. He, S. Tsurekawa, H. Kokawa, X. Zhao and L. Zuo, Microstructure and texture evolution in interstitial free steel sheet during annealing under AC magnetic field, THERMEC'2009, International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, Berlin, Germany, August 25-29, 2009. 2009 年 8 月 28 日.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

http://www.material.tohoku.ac.jp/~setsugo/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