

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H04899

研究課題名（和文）粒界型応力腐食割れの発生および成長機構の解明

研究課題名（英文）initiation and propagation of intergranular stress corrosion cracking

研究代表者

藤井 朋之 (Fujii, Tomoyuki)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：30377840

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 18,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではステンレス鋼に生じる応力腐食割れ（SCC）の寿命評価のために、SUS304を用いて腐食環境中でき裂発生試験および進展試験を行い、以下の4つの結果を得た。1）SCCは粒界腐食感受性が高い粒界で発生・進展する。2）割れ粒界近傍では、転位のパイルアップが顕著に確認でき、粒界では応力・ひずみ集中が生じると考えられる。3）材料表面の粒界における垂直ひずみによりき裂発生を特徴づけられる。4）き裂進展特性は、応力拡大係数とその変化率を用いて定式化できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ステンレス鋼に生じるSCCの発生および進展条件を明らかにした。SCCの発生には、力学および粒界構造に関する条件が必要であり、それらを排除することで耐SCC性を有する材料の設計に生かすことが可能である。さらに、SCC進展式を提案したことから、高精度な寿命予測が可能となる。これらの結果は、高経年化した機械構造物の健全性確保に資する。

研究成果の概要（英文）：The present study elucidated the processes of SCC initiation and growth in stainless steels subjected to tension in a corrosive environment to evaluate their SCC life. SCC initiates and grows at grain boundaries (GBs) with high susceptibility to intergranular corrosion. Crack initiation is characterized by normal strain at a GB on the surface of the material, which is caused by stress/strain concentration due to dislocation pile-up near GBs under tensile loading. Crack propagation rate can be formulated using the stress intensity factor K and its gradient dK/da .

研究分野：材料強度学

キーワード：応力腐食割れ 粒界 応力 ひずみ 応力拡大係数 ステンレス鋼

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

機械・構造物の高経年化の問題より、その劣化評価や余寿命予測法の確立が求められている。化学プラントのような腐食環境にさらされる機器では高耐食性の材料が使用されているが、それらに生じる応力腐食割れ(SCC)に対する寿命評価とそのメカニズムの解明が、近年の重要課題である。SCCは応力と腐食の共同作用によりき裂状腐食が発生・進展する破壊現象であり、以下のような階層構造を有している。

[i] き裂のない潜伏期間、[ii] 複数の微小き裂形成、[iii] 微小き裂合体・進展による大きき裂形成現在のところ、[iii]における大きき裂に対して定期検査等で検出し、き裂進展特性線図に基づいた余寿命評価が行われている。しかしながら、[i]および[ii]はSCC寿命の大部分を占めることから、その評価に考慮することで、より高精度な寿命予測が可能となる。しかしながら複雑なSCCき裂挙動に関して多数の報告があるが、結論は出ていない。SCC発生・進展メカニズムが解明できれば、これらの挙動について詳細に検討することが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、粒界型SCC(IGSCC)き裂挙動を損傷・腐食・変形・微視組織、電気化学に基づく多面的評価を行うことから、IGSCCプロセスの全容解明およびIGSCCにおけるき裂の発生条件および進展条件の検討を目的として、SCC研究を推進した。

3. 研究の方法

上述の目的に対応して、以下の実験を行った。本研究で使用した材料は、オーステナイト系ステンレス鋼SUS304である。

(1) 粒界性格と粒界腐食(IGC)特性の関係

熱処理により鋭敏化度を種々に変化させた試験片を用い、JIS G 0571(ステンレス鋼のシュウ酸エッチング試験方法)に基づくIGC試験を行った。試験片は予め走査型電子顕微鏡(SEM)に取り付けられた電子線後方散乱回折(EBSD)装置により結晶方位を明らかにすることから、各粒界において粒界を構成する粒子の間の方位差に基づき、小傾角粒界(結晶粒の間の方位差が 5° から 15° の粒界)、対応粒界(方位差が 15° より大きく、粒界の原子配列にある種の周期性がある粒界:対応格子(Coincidence site lattice)理論に基づく)、大傾角ランダム粒界(方位差が 15° より大きいその他の粒界)に分類した。腐食試験後に、IGC感受性の指標として粒界を中点における腐食幅を測定し、粒界の分類とIGC感受性を対応づけた。

(2) IGSCCき裂発生プロセスのX線的評価

熱鋭敏化したSUS304を用いて、テトラチオン酸水溶液中で定荷重試験を行った。定期的に光学顕微鏡および二次元検出器を有するX線回折装置を用いて観察し、IGSCC発生挙動と各粒子から得られる回折スポットの変化を対応させた。IGSCC発生試験後にSEM/EBSDを用いて結晶学的評価を行った。

(3) IGSCCき裂発生条件の検討

(2)と同様に熱鋭敏化SUS304を用いて、テトラチオン酸水溶液中で定荷重試験を行った。き裂発生の力学的条件の同定のために、デジタル画像相関(DIC)法に基づくひずみ分布を計測した。試験前に腐食による微細なパターンをつけ、その状態で引張負荷を与えた。試験中に、試験片表面のその場ひずみ測定を行い、き裂発生と局所ひずみを対応付けた。

(4) IGSCCき裂進展のその場観察に基づく評価

熱鋭敏化SUS304を用いて小型引張(CT)試験片を作製し、テトラチオン酸水溶液中で定荷重き裂進展試験を行った。試験中は、ビデオマイクロスコープでき裂先端をその場観察することからき裂進展挙動の同定を行った。試験後に側面をEBSDにより結晶方位を明らかにし、き裂進展挙動に及ぼす微視組織の影響を検討した。

(5) IGSCCき裂進展特性の評価

(4)と同様の試験片を用いて、定変位、定荷重、応力拡大係数(K)一定の各条件においてテトラチオン酸水溶液中でき裂進展試験を行った。本試験のような自由な荷重制御は汎用試験機では実現できなかったため、サーボモーターとロードセルを組み込み、LabViewを用いて制御する自作試験機を製作した。定期的に除荷することで得られる除荷コンプライアンスの傾きからき裂長さを推定し、き裂進展速度を J 積分から換算した応力拡大係数 K_I を用いて評価した。

4. 研究成果

上述の各項目の実験から得られた結果を以下に示す。

(1) 粒界性格と粒界腐食(IGC)特性の関係

図1に小傾角粒界における方位差とIGC感受性の関係を示す。方位差が 10° 未満の粒界では、IGCは観察されなかった。一方で、 10° 以上の粒界では、IGCが生じた粒界と生じなかった粒界が混在した。図2に対応粒界における Σ 値とIGC感受性の関係を示す。なお、

大傾角ランダム粒界も併せて示した。図のエラーバーは実験における最大値，最小値を示す。多くの対応粒界ではランダム粒界と同程度の IGC 感受性を示し， $\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 15$ 等の粒界では，ばらつきは大きいものの，極めて IGC 感受性が低い場合があった。 Σ 値では，IGC 感受性を評価することは出来ないことがわかる。図 3 に単位対応格子の面積と IGC 感受性の関係を示す。IGC 感受性は単位対応格子の面積の一価関数となり，対応粒界においては IGC 感受性は単位対応格子の面積を用いて特徴づけることが適切であることが分かった。上述の議論は，試験片の再活性化率が 3-30% の場合も成立することを明らかにしている。

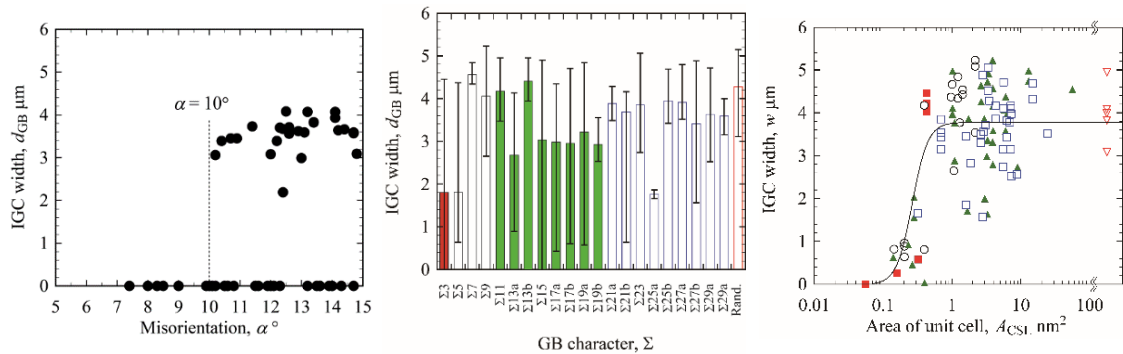


図 1 小傾角粒界における方位差と IGC 感受性 図 2 対応粒界の IGC 感受性 図 3 単位対応格子の面積と IGC 感受性の関係

(2) IGSCC き裂発生プロセスの X 線的評価

図 4 に EBSD で測定した結晶方位マップ，図 5 に X 線回折スポットを示す。なお，Spot A, B はそれぞれ図 4 の Grain A, B の回折スポットと推定されたが，Spot C は推定できなかった。図 6 にこれらの回折スポットから算出された半価幅と浸漬時間の関係を示す。割れ粒界に隣接する粒子の半価幅はき裂発生前まで増加し，き裂発生後に低下した。一方，割れに関与しない粒子の半価幅は，試験開始からほぼ一定であった。図 7 に割れ粒界近傍の局所方位差 (KAM) の分布を示す。負荷により粒界近傍の KAM が増大し，試験後には KAM が低下していることがわかる。これらのことから，割れ粒界では負荷により転位のパイラップが生じ転位密度が増加，定荷重下においてクリープ変形によりさらに転位密度が増加することで粒界に割れが生じ，その後転位密度が低下することが分かった。転位のパイラップにより粒界近傍には応力・ひずみ集中が生じ，その結果，不動態皮膜が破壊され，IGSCC が生じると考えられる。

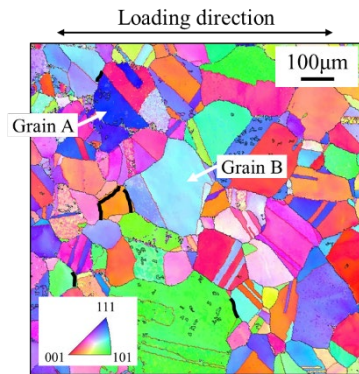


図 4 結晶方位マップ

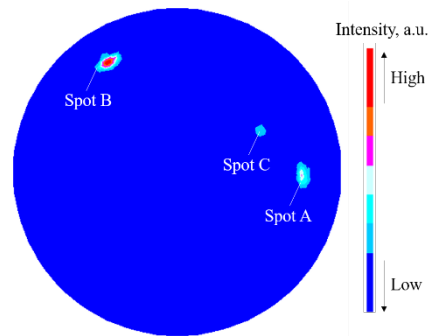


図 5 回折スポット

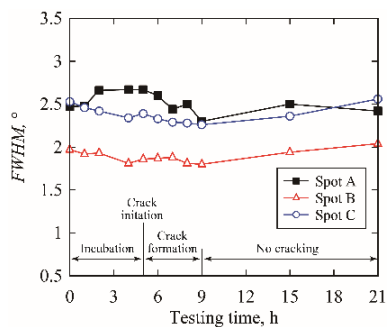


図 6 回折スポットの半価幅の変化

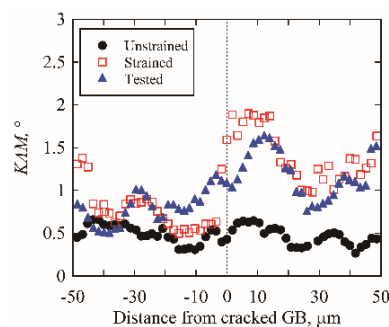


図 7 粒界近傍の KAM 分布

(3) IGSC き裂発生条件の検討

図 8 にその場測定した粒界における最大垂直ひずみとき裂発生割合を示す。なお、割れ粒界におけるひずみはき裂発生直前の値であり、非割れ粒界でのひずみは試験終了時の値である。粒界における最大垂直ひずみが 0.01 (1.0%) を超える粒界でのみ、き裂が発生した。つまり、き裂発生は粒界における最大垂直ひずみで特徴づけることが可能であり、さらにその力学的条件として垂直ひずみが 0.01 (1.0%) 以上であることが分かった。

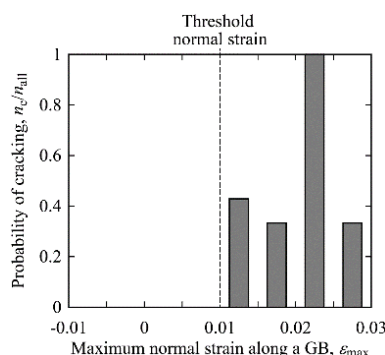


図 8 最大垂直ひずみによる割れ粒界の評価

(4) IGSC き裂進展のその場観察に基づく評価

図 9 にき裂進展のその場観察結果を示す。なお、本図は細線および太線でそれぞれ粒界およびき裂を示しており、上部に予き裂があり下向きに進展している。き裂は、ランダム粒界及び $\Sigma 3$ 粒界以外の対応粒界で進展していることがわかる。これは、(1)で明らかにした粒界腐食感受性と同等であり、き裂進展に及ぼす粒界構造の影響は粒界腐食感受性により評価できると考えられる。その場観察の範囲では、き裂は分岐しながら進むのではなく、き裂進展が停留し、き裂面にある粒界から新たに進展を開始することが分かった。このような特異なき裂進展挙動については、力学的因子からの評価が必要であり、今後の課題である。

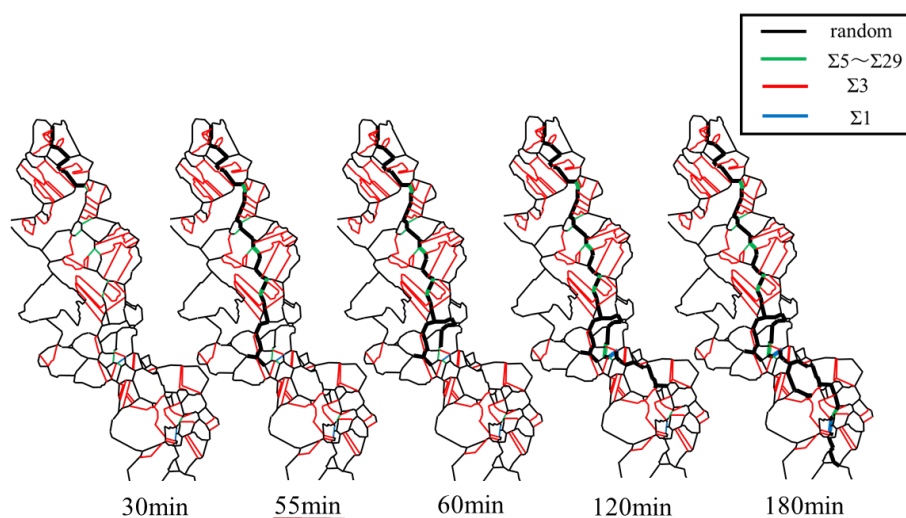


図 9 予き裂からのき裂進展のその場観察結果

(5) IGSC き裂進展特性の評価

図 10 にき裂進展速度 da/dt と等価応力拡大係数 K_I の関係を示す。等価応力拡大係数の増加とともにき裂進展が高速になることがわかる。K 低下, K 一定, K 増加試験結果の順にき裂進展速度が高くなっているようである。そこで、図 11 にき裂進展速度と等価応力拡大係数の変化率 dK_I/da を示す。すべての等価応力拡大係数 K_I の範囲において、 dK_I/da の増加とともに、 da/dt が増加していることがわかる。つまり、き裂進展速度は、等価応力拡大係数とその変化率を用いて定式化できることがわかる。本研究では、実験式として、以下の式を提案する。

$$\frac{da}{dt} = A_1 (K_I)^m \cdot \left[B_1 \exp \left(B_2 + B_3 \frac{1}{K_I} \frac{dK_I}{da} \right) - B_1 \exp(B_2) + 1 \right]$$

A_1, m, B_1, B_2, B_3 は定数であり、本研究では、図 10 および 11 に基づき近似して算出し

た. 図 10 および 11 中の曲線は, 本式を描いたものである. 本式を用いることにより, 高精度にき裂進展速度が評価可能である.

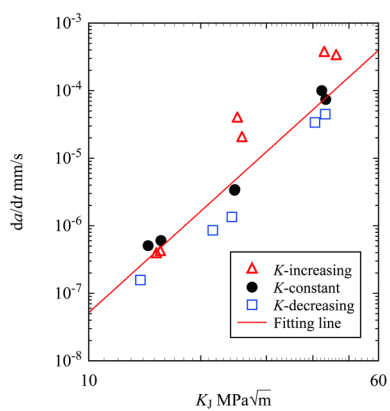


図 10 き裂進展特性

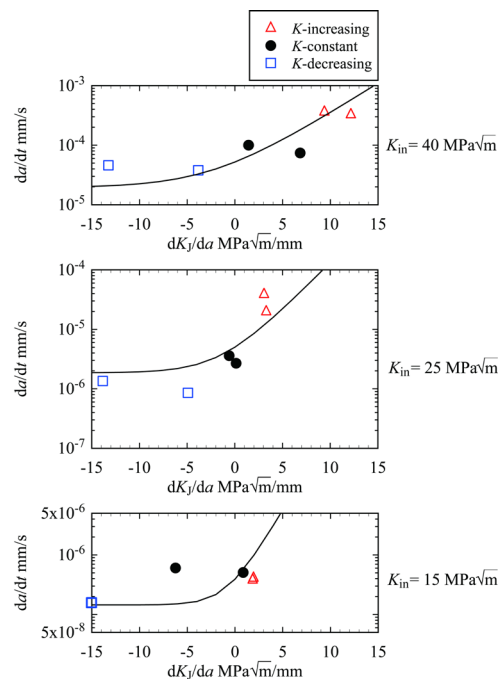


図 11 き裂進展に及ぼす等価応力拡大係数の変化率の影響

以上のことから, おおよそ IGSCC によるき裂発生プロセス, き裂発生条件, き裂進展特性が力学的, 結晶学的に明らかとなった. 今後は, き裂発生からき裂進展の IGSCC 全プロセスを考慮した余寿命評価手法の確立を行う予定である.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Fujii Tomoyuki, Sawada Tatsuro, Tohgo Keiichiro, Shimamura Yoshinobu	4. 巻 3
2. 論文標題 Mechanical criterion for nucleation of intergranular stress corrosion cracking in austenitic stainless steel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Forces in Mechanics	6. 最初と最後の頁 100013 ~ 100013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.finmec.2021.100013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Fujii Tomoyuki, Yamakawa Ryohei, Tohgo Keiichiro, Shimamura Yoshinobu	4. 巻 172
2. 論文標題 Analysis of the early stage of stress corrosion cracking in austenitic stainless steel by EBSD and XRD	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Characterization	6. 最初と最後の頁 110882 ~ 110882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchar.2021.110882	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujii Tomoyuki, Yamakawa Ryohei, Tohgo Keiichiro, Shimamura Yoshinobu	4. 巻 756
2. 論文標題 Strain-based approach to investigate intergranular stress corrosion crack initiation on a smooth surface of austenitic stainless steel	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 518 ~ 527
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2019.04.083	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujii Tomoyuki, Furumoto Takaya, Tohgo Keiichiro, Shimamura Yoshinobu	4. 巻 13
2. 論文標題 Crystallographic Evaluation of Susceptibility to Intergranular Corrosion in Austenitic Stainless Steel with Various Degrees of Sensitization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 613 ~ 613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma13030613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, Yota Mori, and Yoshinobu Shimamura	4. 巻 144
2. 論文標題 Crystallography of intergranular corrosion in sensitized austenitic stainless steel	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Characterization	6. 最初と最後の頁 219-226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchar.2018.07.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, Motohiro Kawamori, and Yoshinobu Shimamura	4. 巻 205
2. 論文標題 Characterization of stress corrosion crack growth in austenitic stainless steel under variable loading in small- and large-scale yielding conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Engineering Fracture Mechanics	6. 最初と最後の頁 94-107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.engfracmech.2018.11.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, Yota Mori, Yutaro Miura, and Yoshinobu Shimamura	4. 巻 751
2. 論文標題 Crystallographic and mechanical investigation of intergranular stress corrosion crack initiation in austenitic stainless steel	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Science & Engineering A	6. 最初と最後の頁 160-170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2019.02.069	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Ryohei Yamakawa, Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, and Yoshinobu Shimamura
2. 発表標題 Investigation of intergranular stress corrosion cracking based on X-ray diffraction analysis
3. 学会等名 The 6th Joint-Symposium on Mechanics of Advanced Materials & Structures (JSMAMS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井朋之, 山川椋平, 東郷敬一郎, 島村佳伸
2. 発表標題 局所ひずみに基づく粒界型応力腐食割れ発生条件の検討
3. 学会等名 M&M2019材料力学カンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryohei Yamakawa, Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, and Yoshinobu Shimamura
2. 発表標題 Nucleation of intergranular stress corrosion cracking based on surface strain distribution measured by DIC
3. 学会等名 The 14th Asia-Pacific Symposium on Engineering Plasticity and Its Applications (AEPA2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山川椋平, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸
2. 発表標題 材料表面のひずみ分布に基づく応力腐食割れの発生挙動評価
3. 学会等名 M&M2018材料力学カンファレンス
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomoyuki Fujii, Keiichiro Tohgo, Motohiro Kawamori, Yoshinobu Shimamura
2. 発表標題 Fracture mechanics approach to stress corrosion crack growth in sensitized austenitic stainless steel
3. 学会等名 The 5th Joint Symposium on Mechanics of Advanced Materials and Structures (JSMAMS2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤井朋之, 東郷敬一郎, 森要太, 島村佳伸
2. 発表標題 オーステナイト系ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ発生挙動
3. 学会等名 M&M2017材料力学カンファレンス
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

島村・藤井研究室 https://mechmat.eng.shizuoka.ac.jp/ 静岡大学大学院工学研究科 機械工学専攻 藤井朋之 https://mechmat.eng.shizuoka.ac.jp/~tofujii/
--

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

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
---------	---------