

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246117

研究課題名(和文) 粒界工学に基づく材料設計・開発原理の構築

研究課題名(英文) Materials science and design by grain boundary engineering

研究代表者

粉川 博之 (KOKAWA, HIROYUKI)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10133050

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,300,000円

研究成果の概要(和文)：通常金属材料は多結晶体であり、粒界劣化現象が材料の性能や寿命・安全性を低下させていることが多い。筆者らは、粒界劣化を引き起こしにくい対応粒界を材料中に高頻度に導入することで、化学組成を変えずに、材料の性能を飛躍的に向上させる粒界工学の手法の有効性を実験的に検証し、通常実用材料の材料特性を著しく改善させた。また、その有効性が生産工程でも維持されることを示し、粒界工学による材料設計・原理の基礎を構築した。

研究成果の概要(英文)：Austenitic stainless steels and nickel alloys have high corrosion resistance and high temperature strength, but intergranular degradations are their conventional and momentous problems. Grain boundary engineering (GBE) can suppress these intergranular degradations by introducing high frequency of coincidence site lattice boundaries into the materials. The authors developed a single-step thermomechanical process for GBE and produced highly intergranular degradation resistant materials by the GBE processing. The grain boundary engineered materials (GBEMs) demonstrated more excellent properties, higher reliability, and longer life than the unGBEed ones. The superiority of GBEMs was confirmed even during manufacturing by examining stabilities of optimized GBEed microstructures and GBE effects by post-GBE straining and sensitization. This study has established the mechanism of GBE effects and the optimization of grain boundary character distribution.

研究分野：材料工学

キーワード：粒界工学 オーステナイト系ステンレス鋼 ニッケル合金 粒界劣化 対応粒界 加工熱処理 粒界腐食 粒界性格分布

1. 研究開始当初の背景

広く世の中で使用されている金属材料のほとんどは多結晶体であり、結晶粒内部より結晶粒界面(粒界)の方が劣化しやすいことから、劣化損傷が粒界を起点として発生し粒界に沿って伝播することが材料全体の特性や寿命と安全性を制限していることが多い。粒界劣化がなければ材料本来のもっと高い性能を発揮できる可能性がある。粒界に関する基礎研究から、粒界はその幾何学的性格により、粒界劣化に強い粒界と弱い粒界があることがわかってきた。通常の粒界(ランダム粒界:弱い粒界)は粒界エネルギーが高く粒界劣化しやすいが、対応粒界(強い粒界)のように粒界エネルギーの低い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低エネルギー構造に変化させ、材料中の対応粒界頻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工学が世界的に注目されている。筆者のグループは、通常の市販オーステナイト系ステンレス鋼に粒界工学制御型加工熱処理を適用し、対応粒界頻度(CSL%)を85%以上に高めた超高対応粒界頻度材料の作製に成功し、同じ化学組成で通常材料より4倍以上高い耐粒界腐食特性を示した。

2. 研究の目的

通常の金属材料は多結晶体であり、粒界劣化現象が材料の性能や寿命・安全性を低下させていることが多い。筆者らは、粒界劣化を引き起こしにくい対応粒界を材料中に高頻度に導入することで、化学組成を変えずに、材料の性能を飛躍的に向上させる粒界工学の手法の有効性を実験的に検証してきた。本研究では、これまでの実績をもとに、筆者らが開発した粒界工学制御型加工熱処理法をさらに広く一般的な材料に適用して、粒界工学制御材料の安定的かつ効率的生産プロセスを確立し、得られた粒界工学制御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、材料の従来性能限界の飛躍的超越と粒界工学に基づく材料設計・開発原理の構築を目指す。

3. 研究の方法

種々の材料に対して、条件を変えて加工熱処理を行い、高対応粒界頻度化と粒界性格分布の最適化条件を調査する。その際、加工熱処理した試料の粒界性格分布を解析して最適化メカニズムを検討する。作製された粒界制御材料の腐食試験及び機械的特性評価試験などを実施するとともに、制御後の付加ひずみと加熱の影響を調査して、粒界制御材料がその後の生産工程を経ても粒界工学によ

る高特性を維持できるかどうかを評価する。

4. 研究成果

(1) 低Ni型ステンレス鋼への粒界工学の適用
筆者のグループでは粒界工学を用いて Ni 量 8%以上含有の汎用 AISI(SUS)300 番台系のオーステナイト系ステンレス鋼に対して粒界工学による粒界性格分布制御を行い大きな特性改善に成功してきた。一方レアメタルである Ni 量を低減した 200 番台系の低 Ni オーステナイト系ステンレス鋼の需要が発展途上国を中心に世界的に高まっている。200 番台系鋼は Mn や N の含有量が比較的高く、機械的特性に優れ、レアメタルの価格変動の影響を受け難いという利点を持つ。一方で、304 ステンレス鋼などの代表的なオーステナイト系ステンレス鋼と比較して耐腐食性が劣ることが問題となっている。そこで、AISI200 系オーステナイト系ステンレス鋼に粒界工学を適用することにより材料特性の向上を試みた。

供試材には AISI201 および AISI204Cu オーステナイト系ステンレス鋼を用いた。201BM (母材: Base Material) および 204Cu BM を様々な条件で加工熱処理することで最適粒界制御条件を特定し、高い対応粒界頻度を有する 201GBEM(粒界工学制御材: Grain Boundary Engineered Material)および 204Cu GBEM を作製した。粒界性格分布は Electron Back Scatter Diffraction (EBSD)で解析した。201GBEM および 204Cu GBEM の耐腐食性を調査するため、硫酸-硫酸第二鉄腐食試験を行った。また、粒界工学制御による機械的特性への影響を調査するため引張試験を行った。比較材として 304BM に対しても同様の試験を行った。

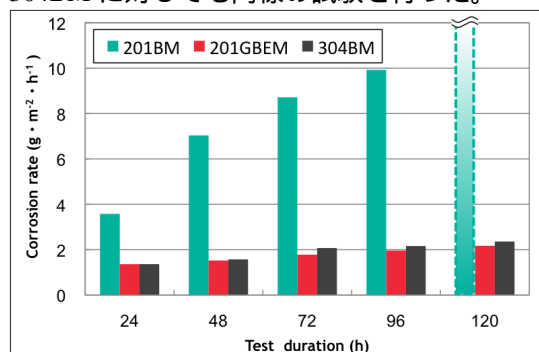


図1 低Ni型201ステンレス鋼の粒界工学による粒界腐食抑制

対応粒界頻度約50%の201BMおよび204Cu BMに対して最適条件で加工熱処理を行うことにより、それぞれ76%、83%の対応粒界頻度を持ち、ランダム粒界ネットワークが十分に不連続化された201GBEMおよび204Cu GBEMの作製に成功した。201GBEMおよび204Cu GBEMはBMと比較して非常に優れた耐腐食性を有した。図1に201鋼の例を示すが、201GBEMは304BMに匹敵する高

い耐腐食性を示した。201GBEM の引張強度は 304BM と同程度、降伏強度は 304BM よりも高い値を維持していた。以上の結果から、200 系オーステナイトステンレス鋼に粒界工学を適用することで、300 系ステンレス鋼に匹敵する高い耐腐食性を持ち、より高強度で安価な材料作製の可能性が示唆される。

(2) ニッケル合金への粒界工学の適用

ニッケル合金 600 の粒界工学に関してこれまでにいくつかの報告があるが、その加工熱処理条件は系統的に調べられておらず、耐粒界腐食向上機構の議論も十分ではない。そこで、加工熱処理条件を系統的に変化させて最適粒界工学制御条件を探索し、低ひずみ、短時間で 80 % 以上の高い対応粒界頻度を有する粒界工学制御材を作製し、二次元浸透確率計算によるランダム粒界ネットワークの連続性評価と腐食試験による耐粒界腐食性評価を行うことで、粒界工学に基づく粒界性格分布制御による粒界腐食抑制機構を議論した。

600 合金の母材(BM)に対して加工熱処理条件を系統的に変化させ、各条件で作製した加工熱処理材の粒界性格分布を EBSD 法を用いて解析した。最も高い対応粒界頻度が得られた加工熱処理条件を最適条件とし、この条件で作製された加工熱処理材を粒界工学制御材(GBEM)とした。ランダム粒界ネットワークの連続性を定量的に評価するため、EBSD 法により得られた各加工熱処理材の粒界性格分布画像を用いてパーコレーション理論に基づく二次元浸透確率を求めた。また、耐粒界腐食性の評価として、BM と GBEM を鋭敏化熱処理した後沸騰硝酸水溶液腐食試験を行った。

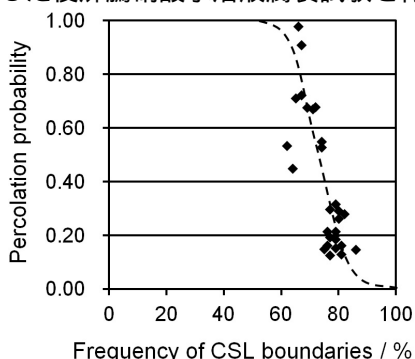


図2 ニッケル 600 合金のランダム粒界ネットワークの連続性と対応粒界頻度

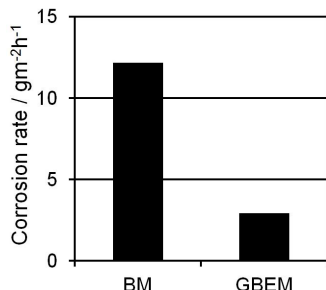


図3 粒界工学による 600 合金の腐食抑制

加工熱処理条件を変化させた結果、比較的短時間の 1 時間で GBEM の対応粒界頻度は BM の 64% から 86% まで増加したことから、ランダム粒界ネットワークの不連続化が期待される。パーコレーション理論に基づいて計算された各加工熱処理材の二次元浸透確率と対応粒界頻度の関係を図 2 に示す。対応粒界頻度の増加によって二次元浸透確率は大きく低下し、ランダム粒界ネットワークが効率的に分断されていることが示唆される。腐食試験により得られた BM と GBEM の腐食速度を比較すると、図 3 に示すように GBEM の腐食速度は BM の 4 分の 1 程度に抑制され、顕著な耐粒界腐食性の向上が認められた。

以上より、比較的短時間の熱処理を用いた粒界工学制御によって対応粒界頻度が増加し、ランダム粒界ネットワークが不連続化されることで、600 合金の耐粒界腐食性が大きく向上することが明らかになった。

(3) 粒界工学効果の安定性の評価

これまでの研究で、適切な加工熱処理により最適な粒界性格分布を有する粒界制御材(GBEM)が優れた特性を有することが明らかになったが、実際に構造材料として用いる際には、その後の製造プロセスにおいて加工や加熱を受けることが予想され、その際の粒界制御組織や粒界工学効果の安定性については十分な研究がなされていない。そこで粒界制御 304 オーステナイト系ステンレス鋼(304GBEM)に冷間圧延と加熱処理を行い、組織安定性を検討するとともに、それらの耐食性と機械的特性を調査した。その結果、304GBEM に 10% 以上の圧延ひずみを加え、かつ 800 以上の高温で熱処理を行った試料において、再結晶にともなう粒界性格分布の大きな変化が見られた。これらの条件においては、対応粒界頻度が減少し、ランダム粒界が再び連続化していたため、耐食性の低下が示唆される。その他の条件においては、結晶粒内の圧延ひずみの残留が見られるものの、粒界性格分布には大きな変化は見られなかった。ひずみの残留と耐食性との関係を調べるため、硫酸・硫酸第二鉄試験を行ったところ、BM、GBEM いずれにおいても、圧延ひずみが大きい材料ほど腐食速度が高かった。圧延ひずみ付加後に鋭敏化熱処理を行った BM と GBEM の腐食速度を図 4 に示すが、すべての条件において GBEM の腐食速度は同一条件での BM に比べてかなり低く、15% ひずみ後でも GBEM の腐食速度は無ひずみ状態の BM と同程度であり、GBEM 制御後のひずみおよび熱処理後も高い耐食性を維持していることが明らかになった。また、圧延および熱処理後の試料の引張試験の結果、GBEM の降伏強度と引張強さは同一条件での BM に比べてや

や低い、これらはいずれも JIS 規格に定められている 304 ステンレス鋼の降伏応力と引張強さの許容範囲内であった。

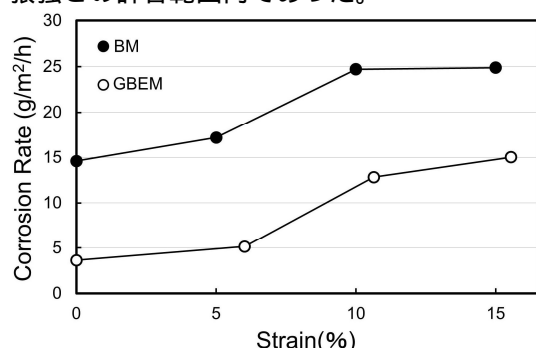


図 4 304 ステンレス鋼の母材(BM)と粒界制御材(GBEM)の腐食速度に及ぼす制御後ひずみ鋭敏化の影響

以上より、粒界工学制御後のひずみ及び熱を加えた粒界制御 304 オーステナイト系ステンレス鋼は、本実験条件範囲内でのひずみ加熱では、十分な機械的特性を維持しつつ、高い耐食性を維持し、粒界工学効果の高い安定性が示唆された。

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 5 件)

- 1) G. Yamada, H. Kokawa, Y. Yasuda, S. Tokita, T. Yokoyama, Y.S. Sato, H.T. Fujii, S. Tsurekawa, Effect of post-GBE strain-sensitisation on corrosion resistance of grain boundary engineered 304 austenitic stainless steel, Philosophical Magazine, 査読有, 93 巻, 2013, 1443-1453 DOI:10.1080/14786435.2012.762467
- 2) N. Sakaguchi, M. Endo, S. Watanabe, H. Kinoshita, S. Yamashita, H. Kokawa, Radiation-induced segregation and corrosion behavior on $\Sigma 3$ coincidence site lattice and random grain boundaries in proton-irradiated type-316L austenitic stainless steel, Journal of Nuclear Materials, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 434 巻, 2013, 65-71 DOI:10.1016/j.jnucmat.2012.11.036
- 3) 粉川博之, 粒界工学—オーステナイト系ステンレス鋼への適用を例として(II)~粒界劣化現象の抑制~, までりあ, 査読無, 52 巻, 2013, 64-67 <http://www.jim.or.jp/journal/m/52/02/index.html>
- 4) 粉川博之, 粒界工学—オーステナイト系ステンレス鋼への適用を例として(I)~粒界の性格と挙動~, までりあ, 査読無, 52 巻, 2013, 10-13 <http://www.jim.or.jp/journal/m/52/01/index.html>

- 5) 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, 査読有, 431 巻, 2012, 91-96 DOI:10.1016/j.jnucmat.2011.11.040

[学会発表](計 24 件)

- 1) 鴫田駿、池庄司まり子、山田剛毅、粉川博之、佐藤裕、藤井啓道、粒界制御 304 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変形後の加熱及び溶接の影響、第 217 回溶接冶金研究委員会(東京、東京体育館)2014 年 10 月 30 日
- 2) 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の粒界劣化現象の抑制、日本金属学会 2014 年度秋期(第 155 回)大会(名古屋、名古屋大学)2014 年 9 月 24-26 日(平成 26 年度功労賞受賞招待講演)
- 3) 山下真一郎、関尾佳弘、坂口紀史、柴山環樹、渡辺精一、鴫田駿、藤井啓道、佐藤裕、粉川博之、粒界制御技術を適用したニッケル基合金の高温引張強度特性評価、日本金属学会 2014 年度秋期(第 155 回)大会(名古屋、名古屋大学)2014 年 9 月 24-26 日
- 4) 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の粒界劣化現象の抑制、日本金属学会東海支部本多記念講演会(名古屋、名古屋工業大学)2014 年 9 月 17 日(招待講演)
- 5) 鈴木佑麻、古積雄人、鴫田駿、粉川博之、佐藤裕、藤井啓道、熱間圧延を用いた 304 オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学、平成 26 年度溶接学会秋季大会(黒部、宇奈月国際会館)2014 年 9 月 10-12 日
- 6) 鴫田駿、粉川博之、佐藤裕、藤井啓道、坂口紀史、柴山環樹、渡辺精一、関尾佳弘、山下真一郎、ニッケル合金 PE16 への粒界工学の適用、平成 26 年度溶接学会秋季大会(黒部、宇奈月国際会館)2014 年 9 月 10-12 日
- 7) S. Tokita, M. Ikeshoji, G. Yamada, K. Kurihara, H. Kokawa, Y.S. Sato, H.T. Fujii, Corrosion resistance of weld HAZ in 304 austenitic stainless steel strained after grain boundary engineering process, 67th Annual Assembly of International Institute of Welding(韓国、ソウル)2014 年 7 月 13-18 日
- 8) S. Tokita, H. Kokawa, Y.S. Sato, H.T. Fujii, Norihito Sakaguchi, Tamaki Shibayama, Seiichi Watanabe, Yoshihiro Sekio, Shinichiro Yamashita, Application of grain boundary engineering to nickel based alloy PE16, Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the Next Generation(宮城、宮城蔵王ロイヤルホテル)2014 年 6 月 23-25 日

- 9) 鴫田駿、横山毅士、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摩擦攪拌接合、平成 26 年度溶接学会春季大会(東京、ビッグサイト)2014 年 4 月 22-24 日
- 10) S. Tokita, T. Yokoyama, H. Kokawa, Y.S. Sato, H.T. Fujii, Friction stir welding of grain boundary engineered 304 austenitic stainless steel, International Joint Symposium of Joining and Welding on Friction Based Welding and Processing (吹田、ホテル阪急エクスポパーク)2013 年 11 月 6-9 日
- 11) 関尾佳弘、山下真一郎、渡辺精一、坂口紀史、柴山環樹、鴫田駿、藤井啓道、佐藤裕、粉川博之、粒界制御技術を適用したニッケル基合金 PE16 の高温引張強度特性評価、日本原子力学会「2013 年秋の年会」(八戸 八戸工業大学)2013 年 9 月 3-5 日
- 12) 鴫田駿、鈴木佑麻、粉川博之、佐藤裕、藤井啓道、竹田貴代子、粒界工学によるニッケル基 600 合金の特性の改善、平成 25 年度溶接学会秋季大会(岡山、岡山理科大学)2013 年 9 月 2-4 日
- 13) 池庄司まり子、尾崎慎太郎、鴫田駿、粉川博之、佐藤裕、藤井啓道、ハンヌ ハンニネン、粒界工学による AISI200 系オーステナイトステンレス鋼の特性改善、平成 25 年度溶接学会秋季大会(岡山、岡山理科大学)2013 年 9 月 2-4 日
- 14) H. Kokawa, Grain boundary engineering of austenitic stainless steels, Seminar at Dalian University of Technology, School of Materials Science and Engineering, (中国、大連)2013 年 8 月 12 日(招待講演)
- 15) S. Yamashita, Y. Sekio, N. Sakaguchi, T. Shibayama, S. Watanabe, H. Kokawa, Evaluation of mechanical property in grain boundary character distribution-optimized Ni-based alloy, The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Symposium(米国、ハワイ)2013 年 8 月 4-9 日
- 16) 鴫田駿、池庄司まり子、嶋田雅之、粉川博之、佐藤裕、藤井啓道、粒界工学によるオーステナイト系ステンレス鋼溶接部腐食の抑制、第 25 回溶接学会東北支部溶接・接合研究会(郡山、日本大学工学部)2013 年 7 月 12 日
- 17) S. Tokita, M. Ikeshoji, G. Yamada, H. Kokawa, Y.S. Sato, H.T. Fujii, Effect of strain plus welding on microstructure and properties of grain boundary engineered 304 austenitic stainless steel, Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the 21st Century (台湾、台北)2013 年 6 月 23-25 日
- 18) Hiroyuki Kokawa, Grain boundary engineering of austenitic stainless steels, Seminar at Shanghai Jiao Tong University, School of Materials Science and Engineering, (中国、上海)2013 年 3 月 18 日(招待講演)
- 19) 粉川博之、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学、日本金属学会北海道支部講演大会本多記念講演会(室蘭、室蘭工業大学)2013 年 1 月 24 日(招待講演)
- 20) H. Kokawa, Suppression of welding degradations of austenitic stainless steels by grain boundary engineering, The 2nd East Asia Symposium on Technology of Welding and Joining (奈良、東大寺文化センター)2012 年 9 月 26-27 日(基調講演)
- 21) 池庄司まり子、細川晋平、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組織及び特性に及ぼすひずみ付加後溶接の影響、平成 24 年度溶接学会秋季大会(奈良、奈良文化会館)2012 年 9 月 26-28 日
- 22) 鴫田駿、山田剛毅、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における制御後のひずみおよび加熱による組織及び特性への影響、平成 24 年度溶接学会秋季大会(奈良、奈良文化会館)2012 年 9 月 26-28 日
- 23) 粉川博之、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界工学、日本溶接協会特殊材料溶接研究委員会(広島、三菱重工業広島製作所)2012 年 9 月 14 日(招待講演)
- 24) H. Kokawa, Potential of grain boundary engineering to suppress welding degradations of austenitic stainless steels, The 3rd International Welding/Joining Conference(韓国、済州)2012 年 5 月 8-11 日(基調講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔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 なし

(3) 連携研究者

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

藤井 啓道 (FUJII, Hiromichi)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70560225