

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420709

研究課題名(和文)金属材料の粒界連結性のフラクタル解析による定量化と粒界劣化現象の制御

研究課題名(英文)Control of intergranular degradation phenomena in metallic materials based on fractal analysis of grain boundary connectivity

研究代表者

小林 重昭 (KOBAYASHI, Shigeaki)

足利工業大学・工学部・准教授

研究者番号：00323931

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：多結晶金属材料における粒界劣化現象抑制のためのフラクタル解析に基づく新しい粒界設計・制御手法を検討した。結晶構造と積層欠陥エネルギーの違いにより異なる粒界微細組織の発達過程を示す5種類の実用金属材料に対し、粒界劣化現象の優先経路となるランダム粒界の連結性をフラクタルにより定量化できることを明らかにした。ランダム粒界連結性のフラクタル次元が低くなるように粒界制御することにより、バルク材料の耐粒界腐食性が向上することを明らかにした。従来の粒界工学の研究において主要な微細組織因子として用いられてきた粒界性格分布の制御のみの場合に比べ、より精密な材料特性の予測と向上が可能となることを示した。

研究成果の概要(英文)：A new approach to grain boundary engineering based on fractal analysis was investigated to obtain a clue to control the intergranular degradation phenomena in the practical metallic materials. For five kinds of practical alloys which show different microstructure evolution process, it was revealed that the random boundary connectivity where intergranular degradation preferentially propagates can be quantified by the fractal analysis. The intergranular corrosion resistance was improved by lowering fractal dimension of random boundary connectivity. It was demonstrated that the more precise prediction and control of intergranular degradation phenomena can be achieved by the grain boundary engineering based on the fractal analysis of grain boundary connectivity.

研究分野：材料工学

キーワード：粒界工学 腐食 破壊 粒界連結性 粒界性格

1. 研究開始当初の背景

多結晶金属材料において、粒界偏析によって生じる粒界脆化、および粒界腐食のような粒界劣化現象は、材料の健全性、寿命を大きく低下させることから、その抑制は実用上重要である。1960年代からの双結晶試料を用いた基礎的研究により、粒界劣化の程度は、個々の粒界の相対方位関係と粒界面方位で記述される粒界性格によって大きく異なることが明らかにされてきた。粒界相対方位差が 15° 以下の低角粒界、および高角粒界のうち粒界構造に高い周期性をもつ対応粒界に比べ、一般的な高角粒界であるランダム粒界は粒界劣化現象に対する抵抗が低い。これらの知見に基づき、1980年代に東北大学の渡邊教授によって提唱された「粒界設計・制御によるバルク多結晶材料の高性能化・多機能化」に基づく「粒界工学」の手法は、多結晶材料の高性能化のための新しい材料組織設計制御手法として国内外で研究が進められている。

これまで、粒界工学に基づく多結晶金属材料の高性能化・多機能化に関する研究は、異なる性格をもつ粒界の存在頻度を統計的に示した「粒界性格分布」の制御を中心に進められてきた。これまでに、低角粒界および対応粒界を高頻度に導入する粒界制御により、ニッケル基合金の高温強度の向上、オーステナイト系ステンレス鋼の耐食性の向上および疲労破壊の抑制など、多くの報告がなされている。

粒界劣化現象はランダム粒界を優先経路として伝播するパーコレーション現象であると考えられる。したがって、ランダム粒界連結性、すなわちパーコレーション経路の広がりやを定量化することができれば、多結晶材料の破壊抵抗、耐食性の予測、さらには高性能化のための新たな微細組織設計指針を得られるものと考えられる。しかし、これまでにランダム粒界連結性の定量化方法および制御方法は、報告者らの純ニッケルに対する先行研究を除き行われていない。今後、多くの実用多結晶材料のランダム粒界連結性に対して、フラクタル次元による定量化が可能であるか検証すること、ランダム粒界連結性のフラクタル次元が種々の粒界劣化現象に及ぼす影響を明らかにすることが、粒界連結性の定量化に基づく新しい粒界工学の手法の確立に対して不可欠であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、これまでに有効性が示されてきた「粒界工学に基づく多結晶材料の高性能化・多機能化に関する研究」を、フラクタル解析による粒界連結性の定量化とその制御を加えることにより、さらに高精度化し発展させることを目的とする。

結晶構造および積層欠陥エネルギーの違いにより、異なる粒界微細組織の形成・発達過程を示す実用金属材料の SUS304 および

SUS316L オーステナイト系ステンレス鋼、インコネル 600 ニッケル基合金、2017 アルミニウム合金および SUS430 フェライト系ステンレス鋼を試料とすることにより、粒界劣化現象の優先経路となるランダム粒界の連結性をフラクタル解析により定量化する方法を確立する。

本研究で導入する「ランダム粒界の連結性のフラクタル次元」とこれまでに微細組織評価因子として用いられてきた結晶粒径分布、集合組織および粒界性格分布との相互関係を明らかにし、ランダム粒界連結性の制御プロセスに関する基本指針を得る。

ランダム粒界連結性のフラクタル次元と粒界腐食および粒界応力腐食割れのような粒界劣化現象との関係を明らかにする。得られた結果から、実用金属材料の粒界劣化現象の抑制による長寿命化と高性能化に対する粒界連結性制御の有効性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 低積層欠陥エネルギー材料の粒界制御

積層欠陥エネルギーの低いオーステナイト系ステンレス鋼およびニッケル基合金に対しては、低圧下率の冷間圧延によるひずみの導入とその後の 1273 K 前後の焼鈍により、整合双晶境界 ($\{111\}/\Sigma 3$ 対応粒界) を高頻度に導入する粒界制御プロセスを検討した。

SUS304 および SUS316L ステンレス鋼の粒界制御

市販の SUS304 および SUS316L ステンレス鋼の冷間圧延材を出発材とし、1273 K で 3.6ks のひずみ取り焼鈍後急冷し、これを低圧下率 3% ~ 20% の冷間圧延後、1173K ~ 1373 K で溶体化熱処理することにより、粒界制御を行った。さらにこれらの試験片を 923K で 14.4ks 保持し鋭敏化処理を行った。

インコネル 600 合金の粒界制御

市販のインコネル 600 ニッケル基合金 (Ni-Cr-Fe 合金) の熱間圧延材を出発材とし、真空中で 1273 K で 3.6 ks 保持後、急冷し、溶体化処理した。これを圧下率 3% および 5% まで冷間圧延した後、それぞれ 1273 K で 3.6 ks、10.8 ks、36.0 ks および 86.4 ks 加熱保持、空冷することにより粒界微細組織の異なる 8 種類の試験片を得た。さらに、これらの試験片をそれぞれ 973 K で 3.6 ks 保持することにより鋭敏化処理を行った。

(2) 高積層欠陥エネルギー材料の粒界制御

高積層欠陥エネルギー材料である 2017 アルミニウム合金および SUS430 ステンレス鋼については、市販の冷間圧延材を溶体化処理後、高圧下率の冷間圧延とその後の加熱保持により、再結晶集合組織の形成を利用した粒界制御方法を検討した。集合組織の種類と配向度に依存した高頻度の小角粒界と特定の性格をもつ対応粒界の導入が期待できる。

2017 アルミニウム合金の粒界制御

市販の 2017 合金 (Al-Cu 系合金) の冷間圧

延材を出発材とし、783 K で 86.4 ks まで加熱保持した後、水中へ急冷し溶体化処理を行った。これを、453 K で 1000 ks 保持することにより過時効状態にし、圧下率 80 % まで冷間圧延した。753 K または 783 K で 300 s から 7.2 ks まで再結晶熱処理を行い、集合組織と粒界微細組織の制御を行った。

SUS430 ステンレス鋼の粒界制御

市販の SUS430 ステンレス鋼の冷間圧延材を 1273 K で 64.8 ks まで保持後、急冷した。これを圧下率 95 % まで冷間圧延し、1043 K から 1133 K の範囲で種々の時間、再結晶熱処理することにより、集合組織と粒界微細組織の制御を行った。

(3) 粒界微細組織の評価と粒界連結性のフラクタル解析

得られた各試験片の微細組織評価は、TSL 社製の後方散乱電子線回折 (Electron backscatter diffraction, EBSD) 測定に基づく結晶方位自動解析装置 (Orientation imaging microscopy) により行った。本研究では、対応粒界の粒界構造の周期性の高さを示す Σ 値が $1 \leq \Sigma \leq 29$ の範囲にある粒界を低 Σ 対応粒界として評価した。

図 1(a) に示すように、各試験片の EBSD 測定範囲内で最大の連結性をもつランダム粒界のネットワーク (Maximum random boundary connectivity, MRBC) について、フラクタル解析法として一般的なボックスカウント法を用いてフラクタル次元を求めた。ボックスカウント法では、図 1(b) に示すように MRBC を一片の長さが η のボックスで覆ったときの、 η の大きさと MRBC を含むボックスの数 $N(\eta)$ の両対数の比から、(1) 式によりフラクタル次元 D_R を求めることができる。

$$D_R = -\frac{\log N(\eta)}{\log \eta} \quad (1)$$

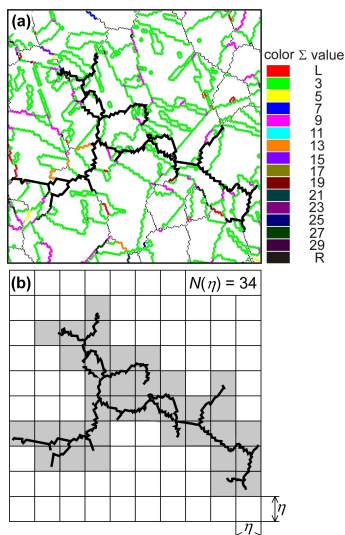


図 1 SUS316L 鋼における MRBC の抽出とボックスカウント法によるフラクタル解析の一例

(4) 試験片の特性評価

SUS304 および SUS316L 鋼の耐粒界腐食性は、硫酸 - 硫酸第二鉄腐食試験により評価した。さらに、SUS304 ステンレス鋼については、U ベント試験片を沸騰させた硫酸 50 %、硫酸第二鉄 50 % の組成の腐食液に浸漬させ、腐食・き裂経路を調べた。

インコネル 600 合金の耐粒界腐食性は、沸騰させた 25% 硝酸水溶液を用いた粒界腐食試験により評価した。腐食試験では、48 h 毎に腐食液から試験片を取出し、質量減少率を評価した。インコネル 600 合金についても U ベント試験片を作製し、沸騰 25 % 硝酸水溶液中での粒界応力腐食割れ試験を行った。

2017 アルミニウム合金の粒界腐食試験は、1 mol 食塩水中に試験片を浸漬することにより行った。24 時間ごとに表面形態の変化を観察するとともに、質量減少率を調べた。

4. 研究成果

(1) 実用多結晶材料におけるランダム粒界連結性のフラクタルによる評価

図 2 は、異なる加工熱処理条件により作製した SUS316L ステンレス鋼試験片の粒界マップである。図には、各試験片の逆極点図と粒界性格分布も合わせて示した。図 2(a) の Type A 試験片は、圧下率 3 % まで冷間圧延した後、1273 K で 86.4 ks 溶体化処理し急冷することにより得られた試験片、図 2(b) の Type B 試験片は圧下率 20 % までの冷間圧延後、1273 K で 3.6 ks まで溶体化処理し、急冷することにより得られた試験片の結果である。図において、赤色の線で示された粒界は低角粒界、緑色の線は $\Sigma 3$ 、ピンク色の線は $\Sigma 9$ 、深緑は $\Sigma 27$ および黒線はランダム粒界である。Type A 試験片および Type B 試験片の対応粒界の存在頻度は、それぞれ 56.7 % および 35.9 % であった。以上の結果から、低圧下率の冷間圧延後、高温で長時間の溶体化処理を行うことにより、焼鈍双晶が発達し、 $\Sigma 3^n$ ($n = 1, 2, 3$) の Σ 値をもつ対応粒界を高頻度に導入できることがわかった。今後、結晶粒の微細化と高頻度の対応粒界の導入とを両立した粒界制御プロセスを検討する必要がある。

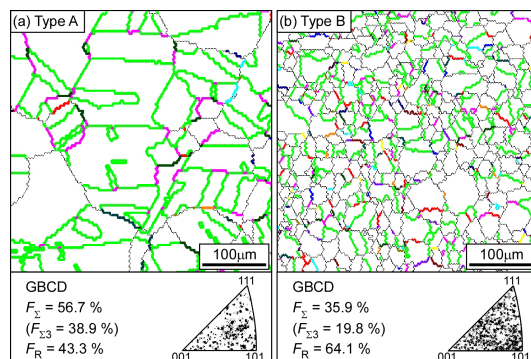


図 2 SUS316L ステンレス鋼試験片の粒界微細組織；(a) Type A (3 % 冷間圧延後、1273K で 86.4 ks 溶体化処理)、(b) Type B (20 % 冷間圧延後、1273K で 3.6 ks 溶体化処理)

高い積層欠陥エネルギーをもつ 2017 アルミニウム合金において、冷間圧延とその後の熱処理により局所的にシャープな {001} 集合組織が発達した。それらの局所集合組織においては、約 40 % の高頻度の対応粒界が導入されることが明らかになった。SUS430 鋼については、圧下率 95 % の冷間圧延とその後の 1073 K 前後の温度での焼鈍によって {111} 集合組織が形成・発達すること、それに伴い低角粒界および <111> 回転軸に対して出現が予測される対応粒界の存在頻度を高められることがわかった。最大で約 40 % まで対応粒界の存在頻度を増加させることができた。

図 3 は、図 2 に示した SUS316L 鋼の Type A および Type B 試験片の MRBC について、ボックスカウント法によるフラクタル解析を行った結果である。両試験片において、ボックスのサイズ η と MRBC を含むボックスの数 $N(\eta)$ の両対数プロットは直線関係にあることから、(1)式より、SUS316L 鋼の MRBC はフラクタルであることが明らかになった。また、これらのプロット傾きから Type A および Type B 試験片の MRBC のフラクタル次元は、それぞれ 1.16 および 1.67 と見積られた。得られたフラクタル次元は、図 4 に示すように、MRBC の経路長さ（連結性）と密接な関係をもつことが示された。

さらに、SUS304 ステンレス鋼およびインコネル 600 ニッケル基超合金のような低積層欠陥エネルギー材料および 2017 アルミニウム合金および SUS430 ステンレス鋼のような高積層欠陥エネルギー材料の MRBC についても同様にフラクタル解析を行った結果、いずれの材料についても MRBC はフラクタルであることが示された。

以上の結果より、実用多結晶材料の MRBC はフラクタルであること、そのフラクタル次元はランダム粒界連結性の経路長さの指標となることが示された。

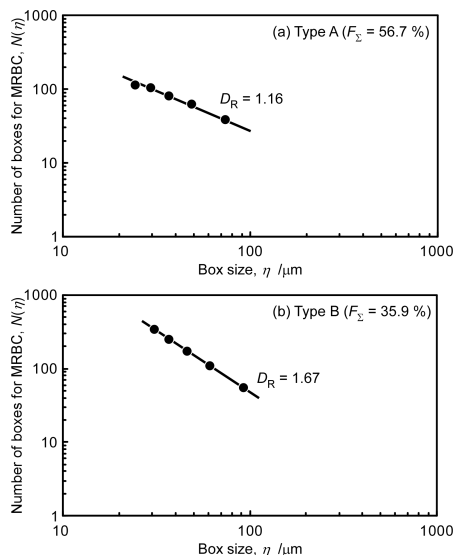


図 3 (a) Type A および (b) Type B 試験片の MRBC を覆うボックスの大きさ η と MRBC を含むボックスの数 $N(\eta)$ の関係

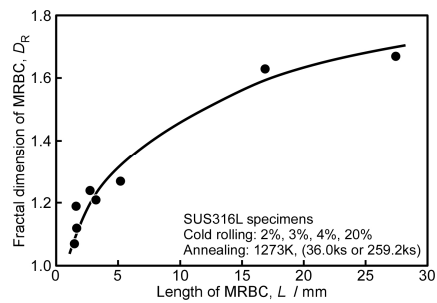


図 4 SUS316L ステンレス鋼試験片における MRBC の全経路長さ とフラクタル次元の関係

(2) ランダム粒界連結性のフラクタル次元の制御

図 5 は、SUS304 ステンレス鋼における MRBC のフラクタル次元と対応粒界の存在頻度（またはランダム粒界の存在頻度）の関係である。図 5 に示されるように、対応粒界の存在頻度の増加（ランダム粒界の存在頻度の減少）に伴い、MRBC のフラクタル次元は低下する傾向にあることがわかる。

図 5 に示される Type A 試験片と Type B 試験片は対応粒界の存在頻度がともに約 50 % であるが、結晶粒径分布の変動係数がそれぞれ 57 % と 43 % と異なる試験片である。さらに Type C 試験片と Type D 試験片は対応粒界の存在頻度がともに約 40 % であるが、結晶粒径分布の変動係数がそれぞれ 63 % と 47 % と異なる試験片である。これらの試験片の結果から、対応粒界の存在頻度が同程度であっても、結晶粒径分布の変動係数が小さい試験片では MRBC のフラクタル次元は小さくなることが示された。

従来の微細組織評価因子である結晶粒径分布および対応粒界の存在頻度の制御方法に基づいて、MRBC の制御も可能性であることが示された。

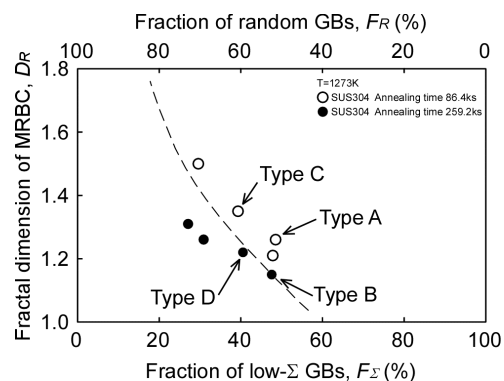


図 5 SUS304 ステンレス鋼試験片における MRBC のフラクタル次元と対応粒界の存在頻度の関係

(3) フラクタル解析に基づくランダム粒界連結性の制御による粒界劣化現象の抑制

図 6 は、異なる MRBC のフラクタル次元をもつインコネル 600 ニッケル基合金試験片の 25 % 硝酸腐食試験による質量減少率の変化

を調べた結果である。粒界腐食試験によるインコネル 600 試験片の質量減少率は、MRBC のフラクタル次元が最も低い試験片 (Type A) において最も低くなった。Type B および Type C 試験片のように対応粒界の頻度が同程度の場合であっても、MRBC のフラクタル次元が低い試験片 (Type B) において粒界腐食は抑制されることが示された。

SUS304 および SUS316L の 2 種類のオーステナイト系ステンレス鋼においても、インコネル 600 の場合と同様に MRBC のフラクタル次元が低い試験片において耐粒界腐食性の向上が示された。一方、2017 アルミニウム合金においては、耐粒界腐食性を比較した試験片においてランダム粒界のフラクタル次元の差が小さかったことから、MRBC のフラクタル次元と腐食試験による質量減少率との間に明確な関係が見いだせなかった。粒界制御プロセスにおける冷間圧延の圧下率を増加させ、形成される再結晶集合組織の配向度の高めることにより、対応粒界の存在頻度を増加させることが MRBC のフラクタル次元制御に対して有効であることが示唆された。

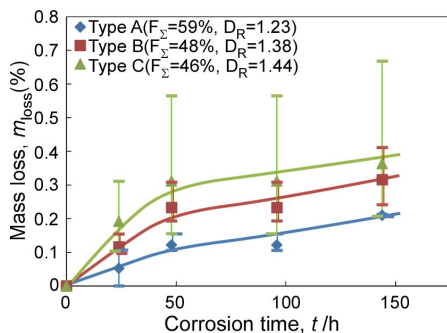


図 6 異なる MRBC のフラクタル次元をもつインコネル 600 試験片の 25 %硝酸腐食試験による質量減少率の変化

(4) まとめと今後の展望

本研究では、結晶構造および積層欠陥エネルギーの違いにより、異なる粒界微細組織の発達過程を示す 4 種類の実用金属材料に対し、粒界劣化現象の優先経路となるランダム粒界の連結性を、複雑図形の定量化に用いられるフラクタルにより評価できることを世界で初めて示した。さらに、ランダム粒界連結性のフラクタル次元が低くなるよう粒界制御を行うことにより、バルク材料の耐粒界腐食性および耐粒界応力腐食割れ性が向上することを明らかにすることができた。従来の粒界工学に関する研究において主要な微細組織因子として用いられてきた粒界性格分布の制御のみの場合に比べ、より精密な材料特性の予測と向上が可能となることを示すことができた。

さらに、本研究の遂行課程において、材料のより広い範囲にわたるランダム粒界の空間幾何学的分布状態もフラクタルであることを明らかにした。図 7 は金薄膜配線におけ

るランダム粒界の空間幾何学的分布をボックスカウント法によりフラクタル解析した結果の一例である。このフラクタル次元が低くなるような粒界制御により、図 8 に示すように、金薄膜配線の電気抵抗率を低下させることを示した。このフラクタル解析に基づくランダム粒界の空間幾何学分布の制御は、パーコレーションが支配する粒界劣化現象だけでなく、より多岐にわたる材料特性の予測・向上に対しても有効であることが示唆された。

Type B (Annealing in Ar: 873K, 10.8ks)
 $\bar{d} = 110 \text{ nm}$, $F_{\Sigma} = 62\%$, $F_R = 38\%$

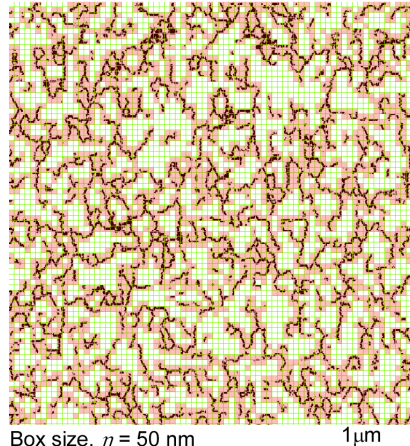


図 7 金薄膜配線におけるランダム粒界の空間幾何学的分布に対するフラクタル解析の一例

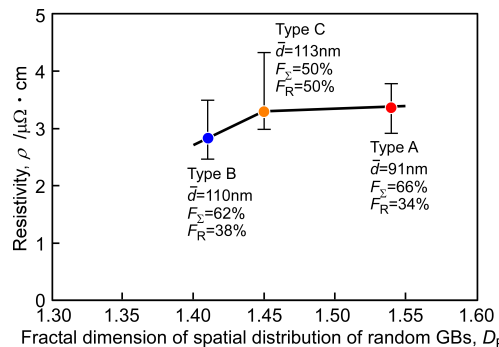


図 8 金薄膜配線の電気抵抗率とランダム粒界の空間幾何学的分布のフラクタル次元の関係

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

楊 蔚涛、小林 重昭、斎藤 栄、SUS430 フェライト系ステンレス鋼の粒界疲労き裂形成に及ぼす粒界性格の影響、日本機械学会論文集、査読有、Vol.83、No.847、2017、16-00460 .

DOI: 10.1299/transjsme.16-00460

Shigeaki Kobayashi, Sadahiro Tsurekawa, Tadao Watanabe, A New approach to grain boundary engineering for nanocrystalline materials, Beilstein Journal of

Nanotechnology, 査読有, Vol.7, 2016, 1829-1849.

DOI: 10.3762/bjnano.7.176

<http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/7/1/176>

Shigeaki Kobayashi, Ryosuke Kobayashi, Tadao Watanabe, Control of grain boundary connectivity based on fractal analysis for improvement of intergranular corrosion resistance in SUS316L austenitic stainless steel, Acta Materialia, 査読有, Vol.102, 2016, 397-405.

DOI: 10.1016/j.actamat.2015.08.075

[学会発表](計 15 件)

小林重昭、小林良輔、SUS304 ステンレス鋼の粒界劣化現象に及ぼす粒界連結性の影響、日本機械学会 M&M2106 材料力学カンファレンス, 2016 年 10 月 9 日、神戸大学(兵庫県・神戸市)。

小林重昭、丸山辰也、多結晶ニッケルにおけるランダム粒界の幾何学的分布のフラクタル解析とそれに基づく粒界工学による偏析脆性破壊の抑制、日本金属学会秋期大会、2016 年 9 月 21 日、大阪大学(大阪府・豊中市)。

石橋一真、小林重昭、粒界微細組織のフラクタル解析に基づく粒界制御による金薄膜の電気抵抗制御、日本金属学会秋期大会、2016 年 9 月 21 日、大阪大学(大阪府・豊中市)。

S. Kobayashi, Y. Sugiyama, K. Ishibashi, Effect of grain boundary microstructure on electrical conductivity in gold thin films produced by sputtering and subsequent annealing, THERMEC 2016, 2016 年 5 月 30 日, Graz (Austria), (Invited).

小林重昭、小林良輔、橋本龍一、粒界連結性を考慮した粒界工学に基づく低積層欠陥エネルギー材料の粒界劣化現象の抑制、日本金属学会春期大会、2016 年 3 月 24 日、東京理科大学(東京都・葛飾区)。

楊蔚涛、小林重昭、齋藤栄、SUS430 ステンレス鋼の高サイクル疲労における微視き裂形成に及ぼす結晶粒界の影響、日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス、2015 年 11 月 21 日、慶応義塾大学(神奈川県・横浜市)。

小林重昭、小林良輔、橋本龍一、多結晶金属材料のフラクタルを用いた粒界連結性の定量化と脆性破壊制御、日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス、2015 年 11 月 21 日、慶応義塾大学(神奈川県・横浜市)。

橋本龍一、小林重昭、インコネル 600 の長寿命化のためのフラクタルに基づく粒界制御プロセスの検討、日本金属学会秋期大会、2015 年 9 月 18 日、九州大学(福岡県・福岡市)。

小林良輔、小林重昭、オーステナイト系

ステンレス鋼の粒界連結性のフラクタルに基づく評価方法の確立、日本金属学会秋期大会、2015 年 9 月 18 日、九州大学(福岡県・福岡市)。

楊蔚涛、小林重昭、齋藤栄、SUS430 ステンレス鋼の疲労破壊に及ぼす粒界微細組織の影響、日本機械学会年次大会、2015 年 9 月 16 日、北海道大学(北海道・札幌市)。

橋本龍一、林翔太、小林重昭、インコネル 600 における粒界劣化現象抑制のためのフラクタル解析に基づく粒界工学、日本金属学会春期大会、2015 年 3 月 20 日、東京大学(東京都・目黒区)。

小林良輔、小林重昭、粒界連結性のフラクタル解析に基づく SUS316L ステンレス鋼の粒界腐食制御、日本金属学会春期大会、2015 年 3 月 20 日、東京大学(東京都・目黒区)。

小林良輔、小林重昭、SUS316L ステンレス鋼の粒界連結性の制御による粒界腐食の抑制、日本金属学会秋期大会、2014 年 9 月 24 日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)。

橋本龍一、小林重昭、インコネル 600 のフラクタル解析に基づく粒界連結性の評価と粒界腐食の制御、日本金属学会秋期大会、2014 年 9 月 24 日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)。

楊蔚涛、小林重昭、SUS430 フェライト系ステンレス鋼の疲労き裂進展における粒界微細組織の役割、日本金属学会秋期大会、2014 年 9 月 24 日、名古屋大学(愛知県・名古屋市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 重昭 (KOBAYASHI, Shigeaki)

足利工業大学・工学部・准教授

研究者番号：00323931