

2022年10月14日

2021年度 大畑財団 研究助成

静岡大学工学部機械工学科 藤井朋之

研究報告書

ステンレス鋼における腐食と力学の相互作用とその耐久性

1. 緒言

ステンレス鋼は優れた機械的特性と耐食性を有しており、化学プラントや各種発電プラントの配管等の様々な機械・構造物に利用される。これらでは溶接による組み立てが多用されるが、溶接部近傍にて粒界腐食(Intergranular corrosion: IGC)や粒界型応力腐食割れ(Intergranular stress corrosion cracking: SCC)といった局部腐食による破損が報告されている。例えば、海に近い地域で使用された鋭敏化したステンレス鋼SUS304製の金具における粒界近傍でのSCCの発生¹⁾等がある。構造物の損傷は経済的損失をもたらすだけでなく事故を起こして人命へ影響を及ぼすことから、局部腐食の解明が必要となる。

溶接などの熱影響を受けたステンレス鋼にIGCが発生するメカニズムは基本的には理解されている：溶接等の入熱により、結晶粒界近傍では素地等に固溶している炭素とクロムがより安定なクロム炭化物として析出するため、周辺ではクロム濃度が低下したクロム欠乏層が生じる（鋭敏化）。ステンレス鋼ではクロム濃度が12%を下回ると急激に耐食性が失われる²⁾。鋭敏化ステンレス鋼では、その結果、結晶粒界近傍のクロム欠乏層が優先的に腐食：いわゆるIGCもしくはIGSCCが生じることになる。従来、無負荷状態で生じるものをIGC、応力作用下で生じるものをIGSCCとして評価が行われてきた。しかしながら、IGSCCは応力の作用が無ければ生じないが、IGCは応力の有無に関わらず生じる。したがって、これまで評価がなされていないIGCに及ぼす応力の影響を評価することが必要である。

そこで本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食に及ぼす応力・ひずみの影響を解明することを目的とする。オーステナイト系ステンレス鋼SUS304を評価する材料とする。1000°Cで1時間保持することで鋭敏化した供試材から試験片を切り出し、表面を電子線後方散乱回折 (EBSD) 法を用いて結晶方位情報を取得した。次いで、JIS G 0571に基づくシュウ酸エッチング試験を、図1に示す①無負荷条件、②引張負荷条件、③ひずみ残留条件のそれぞれにおいて実施した。それぞれの試験片表面に形成された腐食溝を原子間力顕微鏡 (AFM)を用いて形状を測定した。粒界の構造とIGC形状を対応させることで、IGCに及ぼす応力・ひずみの影響を評価した。

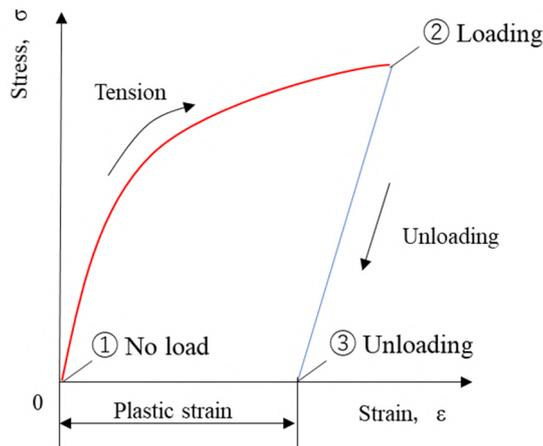


図1. 応力-ひずみ関係と腐食試験の関係（模式図）

2. 原理

2.1 粒界の分類

本研究では、EBSD法により測定された結晶方位情報に基づいて粒界を分類した。隣り合う測定点において、その結晶方位差が 5° 以上となる境界を結晶粒界、 5° 未満である場合には、同一の結晶粒に含まれるとした。方位差が 5° 以上かつ 15° より小さいものを小傾角粒界、 15° より大きいものを大傾角粒界と分類した。さらに、大傾角粒界は対応格子(Coincidence site lattice, CSL)理論を用いてランダム粒界とCSL粒界（いわゆる特殊な構造を有する対応粒界）に分類した³⁾。CSL粒界は粒界を構成する原子の位置にある種の周期性があり、その周期性によりランダム粒界よりも安定であることが知られている。一般には、粒界における原子の粗密を表すパラメータとして結晶の単位胞に対する対応格子の単位胞の体積の逆数で定義される Σ 値が用いられる。本研究では、 $\Sigma 3$ から $\Sigma 29$ に相当する粒界をCSL粒界、 $\Sigma 29$ よりも大きな数字で表される粒界をランダム粒界として評価した。本研究では、EBSD装置に付属ソフトウェアであるTSL OIM Analysisを用いて計算された値をそのまま用いた。

2.2 CSL粒界の詳細な構造と安定性を特徴づけるパラメータ

EBSD測定により解析された粒界の分類は、粒界を構成する2つの結晶粒の方位差のみに基づいたものである。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼のFCC構造では、 $\langle 111 \rangle$ を共通回転軸として 60° 回転してできた粒界、 $\langle 110 \rangle$ を共通回転軸として 70.5° 回転してできた粒界、 $\langle 210 \rangle$ を共通回転軸として 131.8° 回転してできた粒界、 $\langle 211 \rangle$ を共通回転軸として 180° 回転してできた粒界、 $\langle 311 \rangle$ を共通回転軸として 146.4° 回転してできた粒界は、全て $\Sigma 3$ 粒界として表現される。 $\Sigma 3$ 粒界が上記のような5種類の回転軸 $\langle hkl \rangle$ を有していた時の粒界の原子配列を図2に示す。共通回転軸が異なれば原子配列は異なることが分かる。つまり、CSL粒界においてはEBSD測定により同じ Σ 値を示していても、共通回転軸 $\langle hkl \rangle$ により粒界面の種類が異なり、粒界特性も異なる⁴⁾。研究代表者らは、 Σ 値は同一であるが構造の異なるCSL粒界を特徴づけるため、単位対応格子面積 A_{CSL} を提案している⁴⁾。図2に単位対応格子面積 A_{CSL} の定義が合わせて示してある。 A_{CSL} はCSL粒界における4つの対応格子点（隣り合う結晶粒に共有さ

れる原子) からなる面積である。以上の説明は、 $\Sigma 3$ 粒界を例にして行ったが、他のCSL粒界についても同様の定義を行うことが可能である。詳しくは、文献4) を参照する。

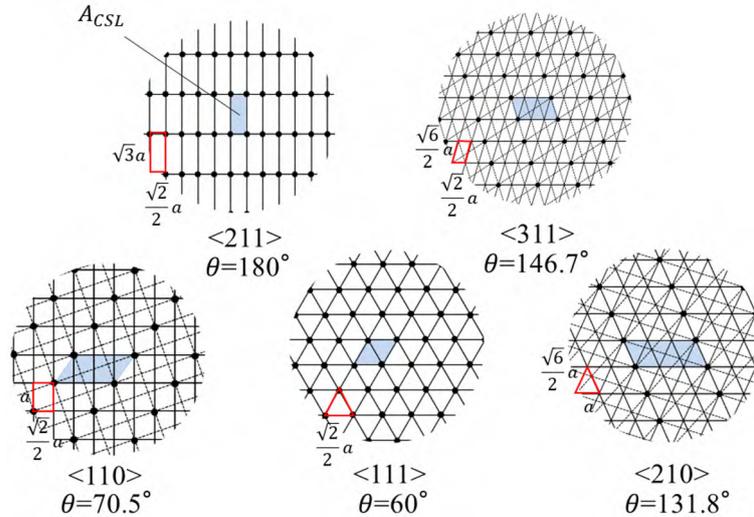


図2. $\Sigma 3$ 粒界の原子配置と単位対応格子面積 A_{CSL} の定義 (a は格子定数)

2.3 粒界の統一的評価

粒界は小傾角粒界，ランダム粒界およびCSL粒界に分類される。小傾角粒界では以下のRead-Shockleyの式により粒界エネルギー E_{GB} を用いて，粒界の安定性が評価されている⁵⁾。

$$E_{GB} = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)} \theta \left[\left\{ 1 + \ln \left(\frac{b}{2\pi r_0} \right) \right\} - \ln(\theta) \right] \quad (1)$$

ここで， μ, ν, b, θ および r_0 はそれぞれ剛性率，ポアソン比，バーガースベクトル，隣り合う結晶粒の方位差および転位芯の半径 (b 程度の寸法) である。第一項は転位芯のエネルギーに関係し，第二項は周囲の弾性ひずみエネルギーに関係するが，方位差の増加とともに粒界エネルギーが増加：不安定な構造となることが分かる。CSL粒界では，単に Σ 値を用いて評価されることが多いが，より詳細には単位対応格子面積 A_{CSL} を用いて評価することが可能である⁴⁾。ランダム粒界の安定性についてはほとんど議論されていない。以上のように，粒界の安定性は，その分類ごとの評価は行われてきたが，それらを統一的に評価する試みはほとんど無い。研究代表者は，粒界エネルギー E_{GB} による統一評価を提案している⁶⁾。粒界エネルギーは実験的に評価され，以下の式を用いて表現できる。

CSL粒界の場合：

$$E_{GB} = 372 \ln(A_{CSL}) + 987 \quad (2)$$

小傾角粒界およびランダム粒界の場合：

$$E_{GB} = \frac{1959}{1 + \exp(-0.6\theta + 7.16)} \quad (3)$$

なお，これらの式は，文献4) の実験結果を近似して得たものであり，一般性はない。

3. 実験方法

3.1 供試材と試験片

供試材には、オーステナイト系ステンレス鋼SUS304を用いた。表1に化学組成および機械的特性を示す。図3に試験片形状を示す。図3(a)は無負荷条件における試験片であり、(b)は引張負荷条件、(c)はひずみ残留条件における試験片である。納入材をアルゴン雰囲気下で1000℃、1時間保持し鋭敏化させた後に機械加工した。試験片はエメリー紙とダイヤモンドサスペンション、コロイダルシリカにより鏡面仕上げした。

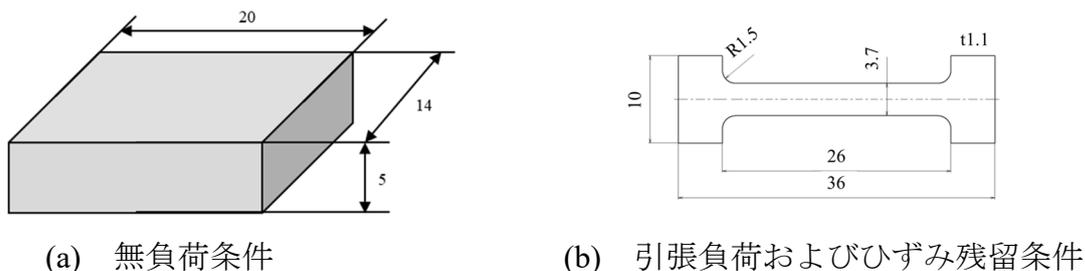


図3 試験片の形状（単位：mm）

表1 使用したSUS304の化学組成（mass%）

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.06	0.47	0.82	0.03	0.003	8.05	18.16	Bal.

3.2 無負荷条件におけるIGC試験

図3(a)に示したように、試験片の中央部の観察面(10mm×10mm)について、走査型電子顕微鏡（SEM）に取り付けられたEBSD装置を用いて取得した結晶方位情報に基づき粒界を分類し、方位差 θ 、 Σ 値、単位対応格子面積 A_{CSL} を算出し、これらを用いて式(2)および(3)に基づき粒界エネルギー E_{GB} を算出した。

粒界のIGC感受性を評価するため、JIS G 0571に基づくシュウ酸エッチング試験（10%シュウ酸水溶液を用いて1cm²あたり1Aで90秒の通電）を行った。実験の模式図を図4に示す。試験終了後に、観察面表面をアセトンで洗浄し、乾燥させた。腐食後の観察面を原子間力顕微鏡(Atomic force microscope: AFM)によって凹凸を測定した。AFMにより観察される腐食溝の模式図を図5に示す。図5(a)は研磨後の試験片表面を示しており、図5(b)は腐食試験後の試験片表面を示す。腐食試験により、材料表面および粒界で顕著な腐食痕が観察できる。IGC感受性は、文献5)では図中の腐食面積 A_{GB} を用いてIGC感受性の評価を行ったが、本研究では簡便化のために、文献4)と同様に腐食幅 w として定義し、評価に使用した。

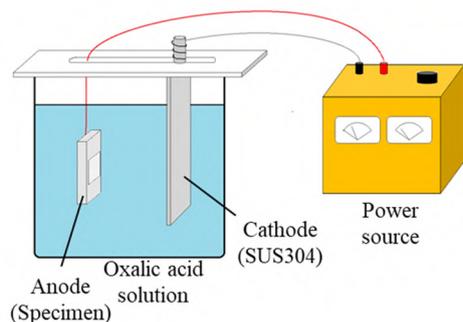
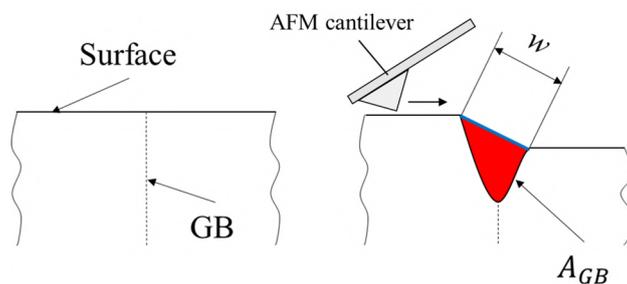


図4 シュウ酸エッチング試験の模式図



(a) 腐食前 (b) 腐食後

図5 腐食前後の粒界の模式図とその評価方法

3.3 引張負荷条件および残留ひずみ条件におけるIGC試験

引張負荷条件では、ひずみが1%になるまで引張負荷を与えその荷重を保ったままシュウ酸エッチング試験を行った。ひずみ残留条件では、ひずみが1%になるまで引張負荷を与え、その後除荷し、その状態でシュウ酸エッチング試験を行った。引張試験機の模式図を図6に示す。なお、引張試験片の寸法の制限から、試験片中央部(1mm×1mm)の観察領域に対してエッチングを行った。IGC感受性は、無負荷条件と同様に腐食幅をAFMにより測定することで評価した。

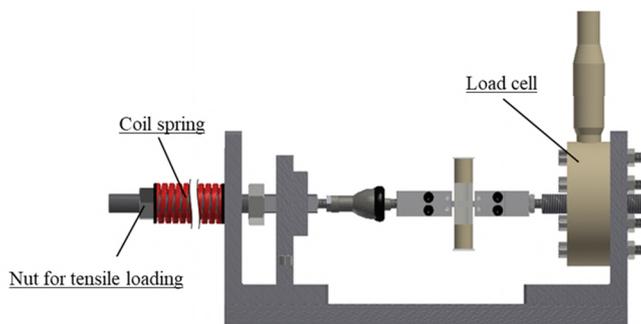


図6 引張負荷治具の模式図

4. 実験結果および考察

4.1 無負荷条件におけるIGC

図7および図8にEBSD測定によって得られた結晶方位マップおよび腐食試験後の試験片表面をそれぞれ示す。粒界近傍で溝状のIGCが生じていることが分かる。また、粒界によってその幅は異なっており、粒界の構造により腐食挙動が異なることが示唆される。

図9および図10にAFMによる測定で得られたランダム粒界およびCSL粒界のAFM像と腐食溝形状の代表例をそれぞれ示す。ランダム粒界では深い腐食痕が形成されている一方、CSL粒界では腐食痕が浅いことがわかる。

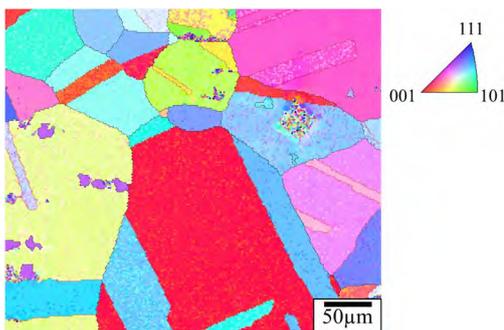


図7 結晶方位マップ



図8 図7と同じ位置の腐食痕



図9 ランダム粒界近傍の高さ分布

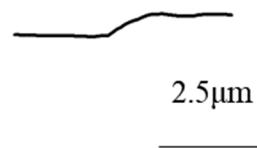


図10 CSL粒界($\Sigma 7$) 近傍の高さ分布

4.2 引張負荷条件におけるIGC

図10および図11にEBSD測定によって得られた結晶方位マップおよび腐食試験後の試験片表面をそれぞれ示す。さらに、図12および図13にAFMによる測定で得られたランダム粒界およびCSL粒界のAFM像と腐食溝形状の代表例をそれぞれ示す。

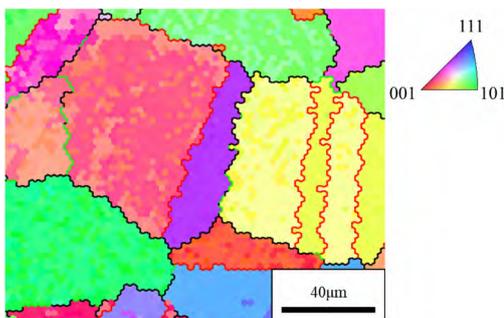


図10 結晶方位マップ

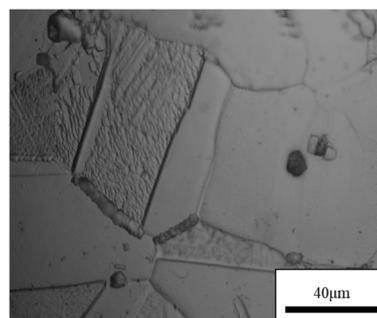


図11 図10と同じ位置の腐食痕



図12 ランダム粒界近傍の高さ分布



図13 CSL粒界($\Sigma 7$) 近傍の高さ分布

4.3 ひずみ残留条件におけるIGC

図14および図15にEBSD測定によって得られた結晶方位マップおよび腐食試験後の試験片表面をそれぞれ示す。さらに、図16および図17にAFMによる測定で得られたランダム粒界およびCSL粒界のAFM像と腐食溝形状の代表例をそれぞれ示す。

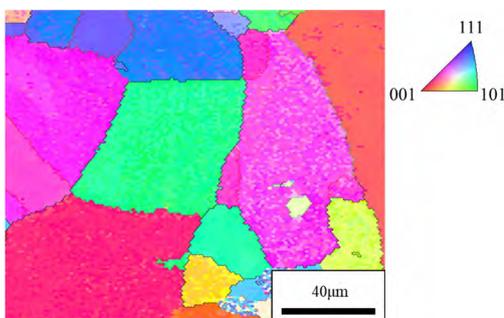


図14 結晶方位マップ

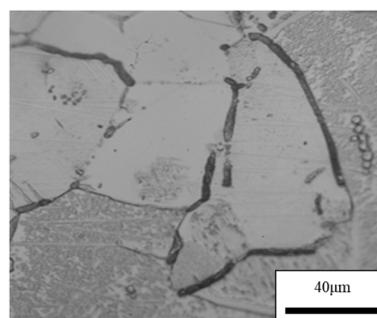


図15 図14と同じ位置の腐食痕



図16 ランダム粒界近傍の高さ分布

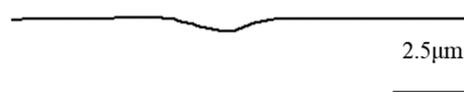


図17 CSL粒界($\Sigma 7$) 近傍の高さ分布

4.4 IGCに及ぼす応力・ひずみの影響

図18に腐食幅と粒界エネルギーの関係の関係を示す。ばらつきは多いものの、力学条件によらず腐食幅は粒界エネルギーの増加とともに増加した。これは、粒界エネルギーが高いほど、粒界での原子配置に乱れが生じ不安定であり、クロム炭化物の析出とそれに伴うクロム欠乏層の生成が生じるためと考えられる。次に、腐食幅に及ぼす力学条件の影響を検討する。粒界エネルギーが低い条件では腐食幅は小さく、力学条件による影響はそれほど大きくない傾向がある。一方、粒界エネルギーが増加するにつれて、力学条件の影響は大きくなる傾向であった。引張負荷条件における腐食幅が最も広く、次いでひずみ残留条件であり、無負荷条件が最も腐食幅が狭くなった。つまり、無負荷、ひずみ残留、引張負荷の順でIGC感受性

が低下していると考えられる。この傾向は、次のように考察できる：クロム欠乏層が生成されていない低粒界エネルギーの粒界では、降伏応力を越える引張負荷が作用し塑性変形したとしても母相のクロム濃度は高く、耐食性が失われていない。そのため、力学条件によらずIGC感受性は低い。一方で、高粒界エネルギーの粒界ではクロム欠乏層が形成されており、降伏応力を越える引張負荷が材料に作用すると粒界近傍に転位のパイルアップが生じることから⁷⁾、粒界近傍では大きなひずみが微視的に生じる。粒界近傍のクロム欠乏層も変形し、その領域が拡大することからIGC感受性が増大する。さらに、腐食中に引張負荷が作用している場合、腐食痕が応力集中部となり微視的に塑性変形が進行する。その結果、さらにクロム欠乏層が拡大することから、IGC感受性が増大する。つまり、低粒界エネルギーの粒界のIGC感受性は、粒界近傍における転位密度および腐食中に作用する応力の影響を強く受けると考えられる。緒言で述べたように、一般にはIGCは無負荷状態で評価がなされることが一般的であるが、力学因子によりIGCは加速されることが分かった。今後は、粒界近傍の転位密度や応力・ひずみに着目して、IGC感受性を低下させる力学因子を定量的に解明することが必要である。

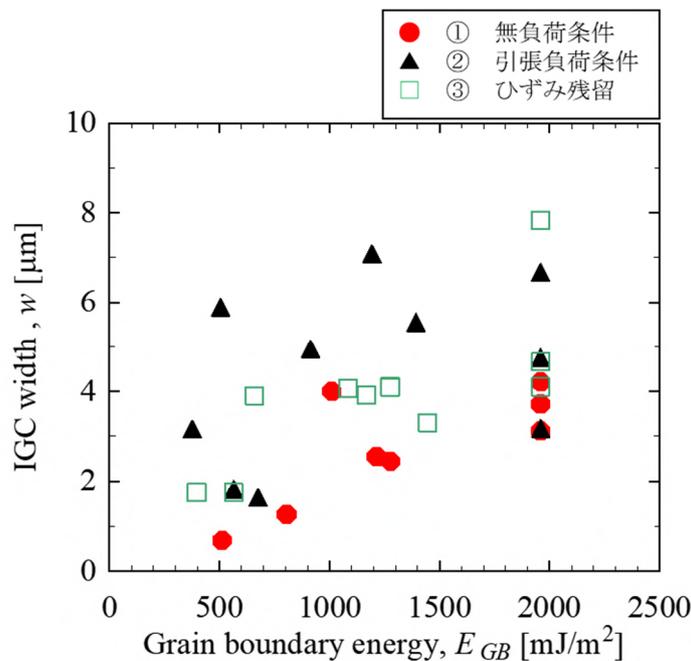


図18 腐食幅と粒界エネルギーの関係

5. 結言

本研究では、熱鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼SUS304におけるIGC感受性と応力・ひずみの影響を検討するため、①無負荷条件、②引張負荷条件、③引張負荷後、塑性ひずみが残留した条件において腐食試験を実施し、IGC感受性を評価した。その結果、低粒界エネルギーの粒界では、IGC感受性は力学因子（引張応力や残留ひずみ）の影響を受けず、低いままであった。一方、高粒界エネルギーの粒界では、IGC感受性は無負荷条件で高いが、力学因子（引張応力や残留ひずみ）の影響によりさらに増大した。特に、引張負荷が作用し

ている状態で腐食が進行する場合、IGC感受性はかなり増大した。これらの結果は、熱鋭敏化により析出したクロム欠乏層の影響によると考えられる。

謝辞

本研究は、公益財団法人大畑財団2021年度研究助成により推進いたしました。心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 新潟県工業技術総合研究所: <http://www.iri.pref.niigata.jp/25new85.html>
- 2) 大谷南海男, ステンレス鋼の腐食, *電気製鋼*, 40巻(1969), pp. 106-117.
- 3) P.H. Pumphrey, Grain boundary structure and properties. ed. by G.A. Chadwick and D.A. Smith, Academic Press, N.Y., (1976), pp. 139-200.
- 4) T. Fujii, K. Tohgo, Y. Mori, Y. Shimamura, Crystallography of intergranular corrosion in sensitized austenitic stainless steel, *Materials Characterization*, **144** (2018), pp. 219-226.
- 5) W.T. Read Jr., W. Shockley, Imperfection in nearly perfect crystals, ed. by W. Shockley, Wiley, N.Y., (1952), p. 352.
- 6) T. Fujii, M. Suzuki, Y. Shimamura, Susceptibility to intergranular corrosion in austenitic stainless steel characterized via crystallographic characteristics of grain boundaries, *Corrosion Science*, **195** (2022), #109946.
- 7) T. Fujii, R. Yamakawa, K. Tohgo, Y. Shimamura, Analysis of the early stage of stress corrosion cracking in austenitic stainless steel by EBSD and XRD, *Materials Characterization*, **172** (2021), #110882.