



Title	オーステナイト系ステンレス鋼の局部腐食挙動に及ぼす冷間加工の影響
Author(s)	齊藤, 知
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70757
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (齊藤 知)

論文題名

オーステナイト系ステンレス鋼の局部腐食挙動に及ぼす冷間加工の影響

論文内容の要旨

オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性ととも加工性に優れるため、汎用ステンレス鋼として広く使われている。オーステナイト系ステンレス鋼は塑性変形にもなって顕著な加工硬化を示すとともに、冷間加工がオーステナイト相に加工誘起マルテンサイト変態を生じることがあり、冷間加工はオーステナイト系ステンレス鋼に様々な組織変化をもたらす。一方、ステンレス鋼の耐食性を維持する不働態皮膜には自己修復作用があるが、塑性変形にもなると不働態皮膜破壊によって新生面が出現した際に、再不働態化する速度よりも新生面のアノード溶解速度が上回ると局部腐食を生じる。従って、ステンレス鋼の塑性変形と耐食性の関係には古くから関心がもたれてきた。これまでに塑性変形によって粒界腐食感受性が增大することや、転位の導入により不働態皮膜の欠陥が増加して耐食性が低下することなど様々な報告がある。さらに応力が局部腐食を誘起する代表的な腐食形態である応力腐食割れの最初期挙動には材料の変形挙動が直接関与すると考えられている。しかし、孔食やき裂発生と金属組織・変形との関係には未解明な部分が多数残されている。そこで本研究ではオーステナイト系ステンレス鋼の局部腐食におよぼす冷間加工の影響について相変態、結晶組織、加工度の観点から検討を行った。本論文は以下の5章から構成される。

第1章では腐食挙動と加工について過去の事象と研究例を紹介し、本研究の目的と構成を述べた。

第2章では純安定なオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304に冷間での圧縮変形にもなると加工誘起マルテンサイト相を導入し、孔食におよぼすマルテンサイト変態の影響を電気化学測定により検討した。

動電位分極曲線から得られた孔食電位は圧縮率にほとんど依存しなかった。加工誘起マルテンサイト変態は化学組成の変化を生じないので皮膜の化学組成・構造も変化しない。したがってマルテンサイト変態は孔食の発生には関与しないことがわかった。定電流分極測定により圧縮率と孔食発生・成長挙動を検討したところ、pH 6のNaCl水溶液中では圧縮率が10%以上、pH 2では5%以上で孔食径が大きくなった。さらに交流インピーダンス測定より、加工誘起マルテンサイト相のアノード溶解速度がオーステナイト相に比べて大きいことがわかり、加工誘起マルテンサイト相が優先して溶解するために孔食が大きく成長することを明らかにした。

第3章では軽水炉冷却環境にて広く採用されておりSUS316Lについて、高温高圧水中で低ひずみ速度試験を行い、粒内応力腐食割れ発生挙動におよぼす冷間加工度の影響を検討した。溶存酸素濃度が8 ppmでは加工度の増加にもなるとき裂発生頻度と進展速度がともに大きくなり、破断ひずみは単調に減少した。一方、溶存酸素1 ppbでは加工度の増加とともにき裂発生頻度は大きくなるが進展速度は減少した。その結果、破断ひずみは冷間加工度が40%で最小値を示した。き裂の発生は塑性変形にもなって材料表面に出現するすべりステップが不働態皮膜を破壊して新生面を露出して局部腐食を発生し、き裂発生に至ることがわかっている。冷間加工度が大きいほどすべりステップは微細化するので不働態皮膜の破壊が多数となり、溶存酸素濃度関係なく冷間加工度の増加にもなるとき裂発生頻度が増大したと考えられる。進展速度の違いは、8 ppmでは不働態域だが破壊後はアノード溶解量が多くなり活性経路機構で進展するため速度が大きくなる、1 ppbでは加工硬化により強度が増大し、き裂進展が抑制されるためである。

第4章ではSUS316LNの高温高圧水中での低ひずみ速度試験後に試料表面のEBSD観察を実施し、得られた結晶方位データを用いて粒内および粒界応力腐食割れの発生位置と結晶組織との関係を検討した。

粒内応力腐食割れでは応力軸とすべり面の法線方向とのなす角度 ϕ が30~40°で最も発生確率が高く、さらに発生した割れの多くが応力軸に対して高角度であったことから粒内応力腐食割れ発生は結晶塑性学的にすべり変形が生じやすく、かつ表面に現れたすべり線が応力軸に対して垂直に近いすべりステップが起点となりやすいことがわかった。粒界応力腐食割れは結晶方位差が40~50°の粒界で最も割れ発生確率が高くなった。粒界応力腐食割れの発生は結晶方位差の大きいランダム粒界が起点となることが多いが、き裂線と応力軸とがなす角度と割れ発生確率に相関見られなかった。

第5章では、本研究の総括をした。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (浅 野 洋)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	藤本 慎司
	副 査	教授	掛下 知行 (福井工業大学工学部)
	副 査	教授	藤原 康文
	副 査	教授	小俣 孝久 (東北大学多元物質科学研究所)
	副 査	准教授	土谷 博昭

論文審査の結果の要旨

本論文は、Cd を含まずに緑色および赤色発光を達成できる新たな量子ドット蛍光体材料の組成とサイズに関する理論的、実験的研究について述べており、以下の第 1 章から第 6 章で構成されている。

第 1 章では、はじめに次世代液晶ディスプレイ技術について概説し、量子ドットは発光波長がサイズにより制御可能で、かつ狭帯域の発光スペクトルを呈することから次世代ディスプレイ用発光材料に適しており、現状では CdSe 量子ドットだけがその要求特性を満たすが、Cd の毒性が汎用ディスプレイへの展開を妨げていることを述べ、Cd を含まない量子ドット蛍光体を開発する意義と本研究の目的を述べている。

第 2 章では、ある種の半導体混晶で発現する巨大バンドギャップボーイングとそれを利用した Cd を含まない量子ドット蛍光体の探索原理について述べている。候補物質として $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 、 $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットを挙げ、その光学ギャップの組成およびサイズ依存性について有効質量近似を用いてシミュレーションし、これらの混晶量子ドットが緑色および赤色蛍光体として有望であることを提案している。

第 3 章では、広範囲の組成およびサイズを有する $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットの合成について述べている。光学ギャップの組成およびサイズ依存性がシミュレーションの結果と一致し、さらにバルク半導体と同等の巨大なボーイングが生じることを明らかにし、巨大バンドギャップボーイングを利用した量子ドットの光学ギャップの設計について論じている。組成 x が 0.3 付近の直径 3~4 nm の量子ドットでは光学ギャップは 2.22~2.38 eV となり、緑色蛍光体としての可能性を有することを実験的に明らかにしている。さらに $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットからの蛍光発光を実現するためには、電子・正孔対の非輻射再結合中心となっている表面準位の不活性化が必要であることを提唱している。

第 4 章では、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットを ZnS で被覆し、電子・正孔対の非輻射再結合中心となる表面準位の不活性化を行っている。得られた $Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS$ コア/シェル量子ドットからは緑色の蛍光発光が観測され、ZnS 被覆が蛍光発光の実現に有効であることを実証している。直径 4.3 nm の $Zn(Te_{0.77}Se_{0.23})$ 量子ドットをコアとしたコア/シェル量子ドットではピーク波長が 535 nm、発光スペクトルの半値幅が 30 nm の緑色の狭帯域発光を達成し、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ 混晶量子ドットが CdSe 量子ドットと同等の性能を有する次世代ディスプレイ用の発光材料となりうることを実証している。第 5 章では、赤色蛍光体の候補材料である $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットの合成方法を検討している。本章で検討したいずれの方法でも、混晶量子ドット内で組成の不均一が生じることが示唆され、光学ギャップの組成やサイズ依存性を検討できる $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットの合成方法を見出せていない。合成が困難な原因として、第三周期の S と第五周期の Te とでは、同じカルコゲンではあるもののそれらの反応性が大きく異なることを挙げ、それを克服できる Zn、S、Te 原料の適用が $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットによる赤色蛍光体の実現に必要な技術であることを提唱している。

第 6 章では、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)$ および $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットが Cd を含まない緑色、赤色量子ドット蛍光体として有望であり、 $Zn(Te_{1-x}Se_x)/ZnS$ コア/シェル量子ドットの緑色蛍光量子収率の向上と $Zn(Te_{1-x}S_x)$ 混晶量子ドットからの赤色発光の実現が、安全な汎用次世代液晶ディスプレイ開発の鍵であることを述べ、本研究を総括している。

以上のように、本論文は Cd を含まない緑色、赤色量子ドット蛍光体の合成についての指針を実験的、理論的に明らかにしており、今後の材料学の発展に寄与する成果である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。