加工後時効熱処理を施した原子炉用低炭素ステンレス鋼の時効析出と残留応力の変化

大西 陽子 藤尾 和樹 角谷 英剛^{*1}
山本 厚之 椿野 晴繁^{*2} 寺澤 倫孝^{*2}

兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 5 (2008), pp. 360-365
© 2008 The Japan Institute of Metals

Changes in Residual Stress in Low Carbon Stainless Steel for Nuclear Reactor Usage Suffered from Deformation and Aging

Yoko Ohnishi, Kazuki Fujio, Eigo Kakutani^{*1},
Atsushi Yamamoto, Harushige Tsubakino^{*2} and Mititaka Terasawa^{*2}

Department of Materials Science and Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji 671-2201

Changes in residual stress and precipitation phenomena were studied, during aging for an austenitic stainless steel, SUS316L, cold-rolled with various degrees of reduction and surface ground by transmission electron microscopy and synchrotron radiation (SR) diffractometry. After aging at 573 K, two kinds of precipitates were observed in the cold-rolled specimens. They were identified as M_7C_3 and $M_{23}C_6$ by SR diffraction and electron diffraction measurements. The precipitate M_7C_3 was formed both in grain interiors and at grain boundaries, while the precipitate $M_{23}C_6$ was formed in grain interiors. Precipitation was promoted with increasing cold-rolling reduction. Additionally, segregation of phosphorous was expected along grain boundaries. Residual stresses measured at a synchrotron radiation facility, SPring-8, showed that the compressive stress detected in cold-rolled specimens was changed into tensile stress with proceeding of aging. On the other hand, the tensile stress induced by surface grinding was decreased.

(Received October 19, 2007; Accepted February 6, 2008)

Keywords: SUS316L, cold-rolling, surface grinding, aging, precipitation, transmission electron microscopy, residual stress, Spring-8

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れているため、ステンレス鋼の中でも大量に、かつ広範囲に使用されている。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼の優れた耐食性は、表面に形成される不動態皮膜によって維持されているため、不動態が局部的に損なわれるとその箇所でも局所腐食が起こる。そのため、応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking, SCC) や遅れ破壊と称されるような一定時間を経た後に起こる脆性の割れを生じることがあり、特に応力腐食割れはオーステナイト系ステンレス鋼の最大の欠点とされる。応力腐食割れにはオーステナイト粒内を伝播する粒内型応力腐食割れ (TGSCC) と粒界型応力腐食割れ (IGSCC) がある。このうち粒界型応力腐食割れは、溶接熱によって材料が 500~800℃ の温度域に曝される間に鋭敏化を受け、粒界腐食 (IGC) を起こしやすくなることが主な原因となっている。鋭

敏化の機構として一般的に考えられているのは Cr 欠乏であり、これは粒界に Cr を主成分とする炭化物 $M_{23}C_6$ が析出することにより、粒界近傍に Cr 欠乏層が形成されるために起こる。

炭素濃度を減少させることは耐鋭敏化性を向上させるのに効果的な方法であるため¹⁾、低炭素 (0.03% 以下) のステンレス鋼 SUS304L, SUS316L などが開発されるなど、IGSCC については多くの研究が行われてきた。しかし、低炭素ステンレス鋼でも応力腐食割れが発生することがあり、実際アメリカでは低炭素ステンレス鋼の応力腐食割れが 1995 年頃にはかなりの数に渡って起こっていることが報告されている²⁾。

その中でも SUS316L は沸騰水型原子炉 (Boiling Water Reactor, BWR) の炉心シュラウドや再循環系配管などに用いられていることから、2002 年の東京電力のひび割れ隠しの発覚をきっかけに、我が国でも低炭素ステンレス鋼におけるひび割れが種々調べられるようになった。その結果、これらのひび割れは、応力腐食割れであるが、従来の応力腐食割れとは異なっており、以下の特徴があることが報告された²⁾。

(1) 割れ起点近傍ではビッカース硬度 (HV) 300 程度の硬化層が存在する

(2) 溶接熱影響部とは離れた位置で割れが発生している

^{*1} 兵庫県立大学大学院生 (Graduate Student, University of Hyogo)

^{*2} 兵庫県立大学名誉教授 (Present: Emeritus Professor of University of Hyogo)

(3) 起点では粒内型応力腐食割れであり、割れの進展につれて粒界に移行している

今まで著者らはこの現象に関して表面研削加工が硬さや残留応力に及ぼす影響^{3,4)}、高温高圧状態で応力分布^{5,6)}、圧延加工後に時効した試料における組織変化⁷⁾について報告してきた。そこで本研究では、シュラウドが高温水中で長時間使用されることに着目して、機械加工を施した SUS316L の残留応力や微細組織に及ぼす時効熱処理の影響について調べた。

2. 実験方法

供試材はオーステナイト系ステンレス鋼の SUS316L であり、その化学組成を Table 1 に示す。試料はおよそ $W 16 \times H 50.5 \times T 1.85$ (mm) の寸法で、1323 K、0.9 ks の熱処理後に氷水焼入れをし、溶体化熱処理とした。結晶粒径は 20～30 μm となった³⁾。溶体化熱処理後、冷間圧延加工および表面研削加工を施した。冷間圧延加工は室温で、1 パスの減少板厚がおよそ 100 μm となるように行い、圧延方向 (RD) は試料寸法の縦 (H) 方向にした。圧下率は 0 (未加工)～80% とした。

また、研削加工に関しては、実機ではハンドグラインダー加工のため加工方向はランダムになるが、本研究においては加工の影響を単純化するために平面研削で評価した。表面研削加工には、砥粒 WA (アルミナ質系)、粒度 # 80 の砥石を用い。加工後の試料は 573 K で時効し、圧延材については 0～15000 時間、また研削材については 0～7000 時間の時効熱処理を行った。全ての時効は電気炉を用いて大気中で行った。

時効熱処理後の試料について硬さ測定を実施した。また、SPRing-8 での回折測定および測傾法を利用した残留応力測定を行って、時効による残留応力と組織の変化を調べた。SPRing-8 での測定条件は、入射エネルギー 1.60×10^{-15} J (10 keV)、波長 1.24×10^{-10} m、回折角の 1 step は 250 pls (0.02 deg) とした。検出器には NaI (Tl)、シンチレーションカウンターを用い、受光部には多軸のソーラーリット (半値幅 $\sim 0.1^\circ$) を装着した。測定に先立って試料表面の酸化皮膜を取り除くため、測定前に表面を電解研磨で仕上げた。電解研磨の条件は電解溶液は過塩素酸：エタノール = 1 : 9 で、電圧 2 V であった。時効に伴う微細組織変化は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて調べた。通常の TEM 用薄膜試料の他、SPEED 法 (Selective Potentiostatic Etching by Electrolytic Dissolution Method)⁸⁾ を応用した抽出レプリカ法によるカーボンレプリカ試料も作製した。SPEED 法の電解溶液には 10% AA 系電解溶液を使用し、電解電位は +100 mV、電気量は 3C であった。10% AA 系電解液の組成は

Table 1 Chemical composition of SUS316L stainless steel (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
SUS316L	0.011	0.89	1.05	0.024	0.006	12.09	17.60	2.03	0.026	bal.

10% アセチルアセトン－1% テトラメチルアンモニウムクロライド－メタノールであった。

3. 結果および考察

3.1 圧延-時効材

冷間圧延材の時効に伴う硬さ変化を Fig. 1 に示す。圧下率の増加につれ、硬さが上昇した。また、時効に伴い、いずれの試料でも硬さが増加する傾向が認められた。573 K で 39 Ms の時効を施した試料の SR 回折結果を Fig. 2 に示す。0% 圧延材、10% 圧延材の回折ピークは全て母相であるオーステナイトのピークであった。50% 圧延材、80% 圧延材では、(200) γ 回折ピークと (220) γ 回折ピークの間の約 50.8 度と (220) γ 回折ピークと (311) γ 回折ピークの間の約 63.6 度にオーステナイト以外のピークが見られた。これらは時効により形成された析出物によるものと考えられる。50% 圧延材よりも 80% 圧延材はそのピーク強度が大きかったことから、圧下率の増加に伴い析出が起こりやすくなったと考えられる。クロム炭化物、窒化物および金属間化合物など、種々の相を想定して解析した結果、時効析出したのは M_7C_3 炭化物である可能性が示唆された。Fig. 2 よりさらに長時間時効した 80% 圧延材では、Fig. 4 に示すように、低角度の約 13.7 度と約 19.4 度にも回折ピークが見られた。これらのピークは $M_{23}C_6$ 炭化物によるものと解釈できる。これらの結果から、Fig. 2 で検出されたピークは、 M_7C_3 によるものであり、さらに時効したことにより $M_{23}C_6$ に変化したのではないかと考えられる。

Fig. 2 および Fig. 4 で検出された析出物をより正確に同定するために TEM 観察を行った。結果を Fig. 3 および Fig. 3 に示す。Fig. 4 は、36 Ms 時効材に関するもので、Fig. 2 の時効処理に対応している。転位密度が高く、識別しにくい、粒界と思われるコントラストを示す部分を (b) に示す。(a)、(c) はそれぞれ (b) 中の A および B の部分の電子回折図形であり、方位が大幅に変わっている、破線で示すような粒界が存在することが判った。(e) は粒界を含む

Fig. 1 Changes in Vickers hardness during aging at 573 K after cold rolling with various reduction ratios.

Fig. 2 SR diffraction spectrum of specimens aged at 573 K for 39 Ms after cold-rolling with various ratio.

Fig. 3 TEM images of specimen aged at 573 K for 36 Ms after 80% cold-rolling. (a) diffraction pattern at A, (b) bright-field image, (c) diffraction pattern at B, (d) dark-field image of (b), (e) diffraction pattern at C and (f) key diagram for (e).

領域の電子回折図形であり、(a)にも(c)にも含まれない回折斑点が見られた。これらを解析した結果、(f)に示すように M_7C_3 として指数付けできた。(d)は(e)中の矢印で示す回折斑点による暗視野像であり、粒界に析出物が認められる。Fig. 5に Fig. 4に対応する 54 Ms 時効材の TEM 観察結果を示す。使用したのは SPEED 法を応用したカーボンレプリカ試料であり、この手法では粒により研磨のされ方が異なるため、粒内、粒界の識別が可能である。(a)に示すのは粒内の明視野像であり、比較的粗大な析出物が形成されていた。(c)に示す電子回折図形は $M_{23}C_6$ によるものとして(d)のように指数付けできる。Fig. 2, 4 の回折測定および Fig. 3, 5 の TEM 観察結果から、80% 圧延材では、573 K, 36 Ms 時効では M_7C_3 が析出し、その後の時効により $M_{23}C_6$ が形成されることが示された。析出サイトは別として、時効に伴い

M_7C_3 から $M_{23}C_6$ に変わったものと考えられる。

時効に伴う残留応力の変化を Fig. 6 に示す。圧延加工により圧縮応力が生じるが、析出物が観察され始めた 36 Ms から応力が急激に変化し、54 Ms において引張応力へと変化していることがわかった。この残留応力の急激な変化は M_7C_3 および $M_{23}C_6$ が析出したことと、Fig. 7 に示すような時効による転位組織の回復によるものではないかと考えられる。

3.2 研削-時効材

前報³⁾で述べたように、研削加工材では、研削面からおおよそ 50 μm までの領域に硬度変化が生じ、表面から 20 μm の深さで HV230, 100 μm の地点で HV160 程度であり⁴⁾、これを試験片の表面部に外挿すると、およそ HV300 であった。これは緒言で述べた低炭素ステンレス鋼における割れ近傍の硬度とはほぼ同じ値である。また、この加工硬化層(最表面から約 25 μm) 内部にはクラックが存在し、加工硬化層の SEM による断面写真と EBSP (Electron Back Scattering Pattern) の解析結果から微細粒になっていることがわかった⁴⁾。すなわち、研削加工により実機のシュラウドに近い状態が再現できた上にクラックが内在していたことを前報^{3,4)}で述べた。このような状況に及ぼす時効の影響を調べるため、まず、時効における残留応力の変化を調べた。その結果を Fig. 8 に示す。研削加工では加工により引張応力が生じた。5000 時間(18 Ms)までは時効による残留応力の変化はほとんど観察されなかったが、7000 時間(25.2 Ms)時効した試料においては残留応力の低下が見られた。

圧延後に時効した試料では残留応力の変化に析出現象が関係していることが示唆されたので、研削加工後についても 7000 時間(25.2 Ms)時効した試料について SR 回折と TEM 観察を行った。研削加工後に 7000 時間(25.2 Ms)時効した

Fig. 4 SR diffraction spectra of specimen aged at 573 K for 54 Ms after cold-rolling with reduction ratio of 80%.

Fig. 5 TEM images of specimen aged at 573 K for 54 Ms after 80% cold rolling.
(a) bright-field image, (b) dark-field image of (a), (c) diffraction pattern of (a) and (d) key diagram for (c).

試料と研削加工をせずに時効した試料の SR 回折の結果を Fig. 9 に示す。研削加工をせずに時効した試料の回折ピークは全てオーステナイトのピークであった。研削加工後に時効した試料においては(111) γ 回折ピークの高角度側にマルテン

サイトの回折ピークが検出された。このマルテンサイトの回折ピークは表面を平面研削したときに生じた加工誘起マルテンサイトであると考えられる。それ以外に研削後時効材においては(200) γ 回折ピークと(220) γ 回折ピークの間の約 52.3

度と(220) γ 回折ピークと(311) γ 回折ピークの間の約65.1度に母相オーステナイト以外の回折ピークが検出された。これらのピークは、3.1で述べたように、時効析出した M_7C_3 炭化物ではないかと考えられる。これを検証するためにTEM観察を行った。研削加工後に25.2 Ms時効した試料のTEM観察結果をFig. 10に示す。前述のように研削加工により生じた表面硬化層は微細粒であり、非常に薄いので、SPEED法を応用したレプリカ試料を作製した。SPEED法のエッチングにより表面から約10 μm 研磨した層から採取したレプリカ試料には析出物が観察された。前述のようにこの手法では粒内、粒界の識別が可能であり、(a)は粒内の析出物を示している。この析出物を解析した結果、(d)に示すような M_7C_3 炭化物であることがわかった。暗視野像(b)から、 M_7C_3 の大きさは0.1 μm 以下であることがわかった。冷間圧延後に時効した試料でも、1500時間(54 Ms)時効した試料で M_7C_3 の析出が観察されたが、この M_7C_3 の大きさは約0.25 μm であった⁷⁾。このように冷間圧延後に時効した試料、研削加工後に時効した試料のどちらにも M_7C_3 が析出したが、研削加工後の試料では析出物はより小さかった。これは後者为微細結晶粒の加工硬化層が存在したことに起因していると思われる。

Fig. 6 Changes in residual stress of specimen aged at 573 K after cold-rolling.

これらの析出物について、含まれる構成成分元素を特定するために、TEM-EDSを用いて測定を実施した。結果をTable 2に示す。冷間圧延後に時効した試料で観察された M_7C_3 (Fig. 3)はP, Mo, Ni, Cr, Feを含むが、この試料をさらに時効した試料で観察された $M_{23}C_6$ (Fig. 5)ではMo, Cr,

Fig. 8 Changes in residual stress of specimen aged at 573 K after grinding.

Fig. 9 SR diffraction spectra of specimens aged at 573 K for 25.2 Ms after grinding.

Fig. 7 TEM images of specimens aged at 573 K after 80% cold rolling. (a) aged for 39 Ms and (b) aged for 54 Ms.

Fig. 10 TEM images of specimen aged at 573 K for 25.2 Ms after grinding.

(a) bright-field image, (b) dark-field image, (c) diffraction pattern and (d) key diagram of (c).

Table 2 Chemical composition of precipitates (mass%).

Work	Cold-rolling		grinding
Element/Precipitate	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆	M ₇ C ₃
P	16.8	—	—
Cr	15.6	30.0	76.0
Fe	54.0	50.1	24.0
Ni	9.2	—	—
Mo	4.5	19.9	—

Fe が含まれていた (Table 2). M₇C₃ には P は固溶するが, M₂₃C₆ には P は固溶しないことが知られており, M₇C₃ が時効により, M₂₃C₆ に変わる過程で P は粒界に偏析した⁷⁾と考えられる. また, 研削加工後に時効した試料で析出した M₇C₃ では Cr と Fe のみが検出された.

4. ま と め

低炭素ステンレス鋼 SUS316L は冷間圧延によって加工硬化を起こし, 圧下率, 時効時間が増加するにしたがって, 硬さが上昇した. また, 冷間圧延後の時効によって, 母相オーステナイト以外の SR 回折ピークが出現し, これらの回折ピークは圧下率が大きい程顕著となった. これらの回折ピークは M₇C₃ 炭化物によるものであり, さらに時効を進めたものでは M₂₃C₆ 炭化物の回折ピークが検出された. これらの析出物は TEM 観察においても確認され, 粒界に沿って M₇C₃ の析出が見られた後に粒内および粒界に沿って M₇C₃

の析出⁷⁾が見られ, さらなる時効の進行にしたがって M₂₃C₆ が粒内に観察され, 時効時間の増加に伴って M₇C₃ が M₂₃C₆ に変わることが示唆された. 冷間圧延材で観察された初期の圧縮応力が時効によって引張応力へ変化した現象には, この M₇C₃ および M₂₃C₆ の析出が関与している可能性がある. 一方, 研削加工後に時効した試料では, 時効により研削加工で生じた引張応力が低下するとともに, M₇C₃ 炭化物の SR ピークが検出された. また, TEM 観察においても粒内に M₇C₃ の析出が確認された.

文 献

- 1) H. S. Betrabet, K. Nishimoto, B. E. Wilde and W. A. T. Clark: Corrosion **43** (1987) 77.
- 2) 原子力安全・保安院「炉心シュラウド及び原子炉再循環系配管の健全性評価について」—検討結果の整理—(2004)
- 3) A. Yamamoto, T. Yamada, S. Nakahigashi, L. Liu, M. Terasawa and H. Tsubakino: ISIJ **44** (2004) 1780–1782.
- 4) 椿野晴繁, 山田孝幸, 山本厚之, 劉莉, 寺澤倫孝, 三田村徹, 中東重雄, 菖蒲敬久, 秋庭義明: 材料と環境講演集. 2005 (2005) 75–76.
- 5) A. Yamamoto, S. Nakahigashi, M. Terasawa, T. Mitamura, Y. Akiniwa, T. Yamada, L. Liu, T. Shobu and H. Tsubakino: J. Synchrotron Rad. **13** (2006) 14–18.
- 6) A. Yamamoto, S. Nakahigashi, M. Terasawa, T. Mitamura, Y. Akiniwa, T. Yamada, L. Liu, T. Shobu and H. Tsubakino: Proc. 9th Inter Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation. (2007), Conf Prof. Vol. 879 American Inst Phys. (2007) pp. 1861–1864.
- 7) Y. Ohnishi, A. Yamamoto, H. Tsubakino, M. Terasawa and S. Nakahigashi: Advanced Materials Research **26–28** (2007) 1287–1290.
- 8) F. Kurosawa, I. Taguchi and R. Matsumoto: J. Japan Inst. Metals, **43** (1979) 1068–1077.