HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | 改良型316ステンレス鋼のボイドスエリング挙動に及ぼす時効処理の影響 |
| Author(s) | 木下, 博嗣; 高橋, 平七郎; 大貫, 惣明 他 |
| Citation | 北海道大學工學部研究報告, 135, 77-87 |
| Issue Date | 1987-05-30 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/42030 |
| Type | departmental bulletin paper |
| File Information | 135_77-88.pdf |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第135号（昭和62年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 135 (1987)

# 改良型316ステンレス鋼のボイドスエリング挙動に及ぼす時効処理の影響

木下　博嗣　　高橋平七郎
大貫　惣明　　長崎　隆吉

（昭和61年12月27日受理）

# Effect of aging treatment on void swelling behavior in modified 316 stainless steel

Hiroshi KINOSHITA, Heishichiro TAKAHASHI, Somei OHNUKI,
Ryukichi NAGASAKI

(Received December 27, 1986)

**Abstract**

The effect of aging treatment on void swelling hehavior in Ti modified 316 stainless steels was investigated by electron irradiations in HVEM. After the specimens were solution-treated at 1448K-1323K for 1 hour, part of the specimens were cold worked by 10% and/or aged at 1073K or 923K for 10-1531 hours. And then electron irradiations and in-situ observations were performed at 773K or 723K up to 80 dpa. When the irradiation doses were over 3-5 dpa, void formation was recognized in all specimens. The mean size of voids became larger with the irradiation dose. Void swelling of no-aged specimens were much lower than aged ones. When the solution treatment temperature was high and the irradiation temperature was low, the void swelling became lower. Thus, it can be said that the behavior of swelling depended on the temperature of the solution treatment. Furthermore, radiation-enhanced precipitation with corresponded to MC carbides was also observed, and then with the occurence of these precipitates, voids were newly formed is such a way that the swelling increased. It is, therefore, assumed that the amount of additional element in the solution in the matrix was more effective in void swlling suppression.

## 1. 緒　　言

316ステンレス鋼に微量のTi，Bなどを添加した，改良316ステンレス鋼（JPCA）は，核融合炉第一壁及び高速増殖炉用材として，その実用化が最も注目されている材料である。しかしながら，核融合反応であるD-T（重水素ー三重水素）反応により生ずる，14 MeV中性子の長期間照射を受けると，材料中に照射で生成される過剰空孔の集合によってボイドを形成し，その結果材料に膨れ（スエリング）を生じ，寸法は変化する。更に，機械的性質の劣化を誘発する。また高温照射時においては，その材質の変化に関与する効果として，照射による効果と，照射温度で

の熱時効の影響が考えられる。それ故，照射中に生ずる析出などの相変化が，照射と熱時効のいずれに律速されるか明らかにする必要がある。しかし，実際の中性子照射下における実験には，非常に長時間の照射を要する事，並びに核融合炉条件下での照射実験ができないため，現在種々のシミュレイション実験がなされている。中でも超高圧電子顕微鏡を利用した電子線照射研究は材料内部に生ずる照射の諸過程を実験条件を制御しつつ，in-situ で観察できる利点がある。このような観点から，本研究では JPCA 試料の照射挙動に及ぼす熱時効効果を調べる目的で，照射前に時効処理をした試料を，超高圧電子顕微鏡を用い，高照射量まで電子線照射を行い，この時効処理による析出物の形成とボイド形成，スエリング挙動について検討した。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 実験試料

供試材は，0.2 % Ti を添加した厚さ 0.2 mm の板状 316 ステンレス鋼（JPCA）で，その化学組成を表 1 に示す。この試料を打ち抜き機で直径 3 mm のディスク形状とした。打ち抜き後，脱

表 1

Chemical Composition

| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.06 | 0.53 | 1.79 | 0.027 | 0.009 | 16.22 | 14.51 |

| Mo | Ti | B | N | Fe |
|---|---|---|---|---|
| 2.57 | 0.020 | 0.0035 | 0.009 | bal. |

脂，洗浄し，$7\times10^{-4}$ Pa の真空度で石英管に封入した。溶体化処理温度の効果を調べるため，表 2 に示した様に，1175 ℃（1448 K），1100 ℃（1373 K），1050 ℃（1323 K）の 3 温度で 1 時間

表 2

| SST | CW | Aging Temp. | Aging Time | Irrad. Temp. | Symbol |
|---|---|---|---|---|---|
| 1448K | | | | 723K | 1448S |
| 1373K | | 1073K | 10hr | 723K | 1373A |
| 1373K | 10% | 923K | 1531hr | 723K | 1373CL |
| 1373K | 10% | 923K | 1500hr | 773K | 1373CH |
| 1323K | | | | 723K | 1323S |
| 1323K | | 923K | 1500hr | 723K | 1323A |

溶体化処理後水焼入れした。また，加工効果を調べる目的から，1373 K で溶体化処理した一部の試料について，10%の冷間加工を施した。更に，650 ℃（923 K）で1500時間以上の長時間，及び800 ℃（1073 K）で10時間熱時効を行った。なお，1448 K，並びに1323 K で溶体化処理した試料は，時効処理しないで供試材とした。

電子顕微鏡用薄膜は，テヌポール研磨装置により電解研磨し作成した。研磨液は，過塩素酸($HClO_4$)：酢酸($CH_3COOH$)=1：19の組成とし，研磨は，液温15℃，電圧50 V，電流100～120 mA で行った。

また，本論文中では以後，表2の右端に記した記号で試料を表わす事にする。

### 2.2　照射および EDS 分析

試料の電子線照射は，HU-1300超高圧電子顕微鏡を用い，加速電圧1000 kV で行った。照射はステンレス鋼でスエリング値が最も高く現われる，450 ℃（723 K），500 ℃（773 K）の温度で約80 dpa (displacement per atom)，約8時間まで行った。照射領域は電子線を集束することによって，直径約2ミクロンで，中心の約1ミクロン径の領域における平均照射損傷速度 D は，次の関係から計算した。

$$D\ (\mathrm{dpa/sec}) = \phi\ (\mathrm{e/cm^2 \cdot sec}) \times \partial\ (\mathrm{cm^2})$$

$\phi$：電子ビーム電流密度　　$\partial$：一次のはじき出し断面積

$$\phi = F\ (\mathrm{m\mu A}) \times 10^{-9} / (C \times A)$$

F（ビーム電流）=90 mμA　（ファラデーカップで測定）

C（電気素量）$=1.602 \times 10^{-19}$ (c)

A（ビームの断面積）$=\pi \times (0.5 \times 10^{-4})^2$ $(\mathrm{cm^2})$

はじき出しのしきい値を25 eV と仮定すると，$\partial = 35 \times 10^{-24}\ (\mathrm{cm^2})$ となり，各々値を代入し計算すると，$D \simeq 3 \times 10^{-3}$ (dpa/sec) が求まる。

ボイドスエリング（%）は，照射で生じたボイドを球形と仮定し，一定体積 (V) 内のボイド数 (Nv)，および，ボイド平均直径 (Rv) を測定し，ボイドスエリング（%）を下記の式により計算した。

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{3}\pi \sum_{i=1}^{Nv} (Rvi)^3 / V \qquad (\%)$$

また，試料の膜圧測定は，200 kV 透過電子顕微鏡 (TEM) でボイドの分布をステレオ観察する方法によって行った。厚さは試料によって異なるが，約250～450 nm であった。

更に，時効中および照射中に生じた析出物の同定，並びに，照射前後の照射領域での合金元素の濃度変化を調べるために，200 kV TEM に装着した EDS 分析装置（堀場 EMAX-2200）を使用した。

## 3.　実験結果及び考察

### 3.1　時効組織

写真1に，1373 K で溶体化処理後，10% CW（冷間加工）し，923 k で 1531 時間時効した試

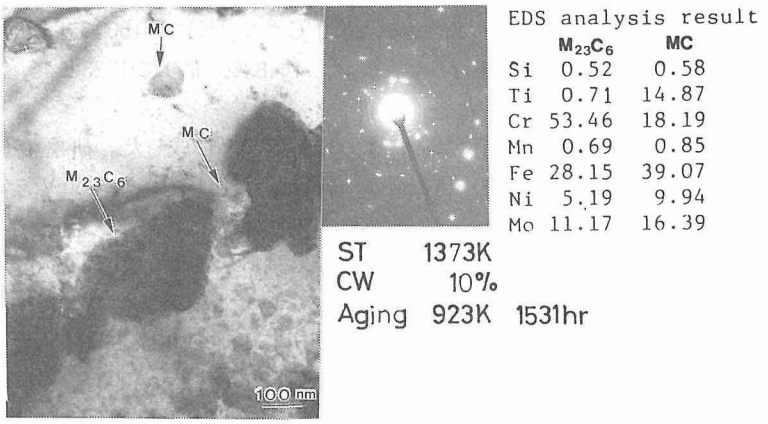


**写真1** Aging structure for JPCA, which was solvtion treated at 1373 K (1100°C) : 10% cold worked and aged at 923 K (650°C) for 1531 hovrs.

料（1373 CW）の200 kV電子顕微鏡（TEM）による時効組織写真，並びに析出物のエネルギー分散型X線分析装置（EDS）の分析値，および制限視野回折の一例を示す。粒内および粒界に析出物が認められ，粒界には形状のことなる2種類が観察され，粒内には，一種類が観察された。これら析出物のEDS分析を行った結果，粒界の塊状の析出物は，Cr，Fe，Moが各々，約53 wt%，28 wt%，11 wt%の組成を示し，$M_{23}C_6$析出物に相当し，また，粒界および粒内に形成した別の析出物は，Ti，Cr，Fe，Moが各々，約15，18，39，16 wt%で，Moを含有するMC炭化物であることが，EDS分析と電子線回折から同定された。同様の析出物は，時効処理しなかった，1448 S及び1323 S試料を除く各試粒で観察され，高温の1073 kで10時間時効した1373 A試料における析出物の量は，他の時効材に比較して少なくなっていた。

### 3.2 溶体化材の照射結果

1175 ℃で1時間溶体化処理した試料（1448 S）を723 k（450 ℃）で照射した時の組織を写真2（a～h）に示す。

照射によって最初に形成される二次欠陥は，格子間原子の集合で形成する格子間型の転位ループである。これら転位ループは，照射量の増加とともに成長し，同時に新たな転位ループが形成した。その結果，写真2(a)に見られるように，照射量約3 dpa後には，個々の転位ループを区別できないほど，転位ループは高密度になった。同一視野をBragg条件からはずした，ボイドコントラストで観察したところ，写真2(b)に認められるように，数密度はかなり低いが，直径12～13 nmのボイドがすでに形成していることが観察できた。照射量とともに，最初に形成したボイドは成長し続け，さらに新たにボイドが形成するのが認められた。写真2(c)に約15 dpa照射量の組織を示す。白いコントラストのボイドの他に，ボイドと同程度の大きさの黒いコントラストを示す析出物が認められた。これら析出物は照射とともにその数を増すが，その大きさは照射量に対してほとんど変化しなかった。写真2(d)は約29 dpa照射後の組織である。ボイドは20～30 nm程度にまで成長，さらに照射を続けると，新たなボイドの形成が観察された。また，析出物の数も増加しているのが認められた。

以上に示したごとく，ボイドが析出物を核として形成されるような，両者が直接関係した組織は認められなかった。さらに，同一照射試料において，未照射領域には実験前後で，析出物の形

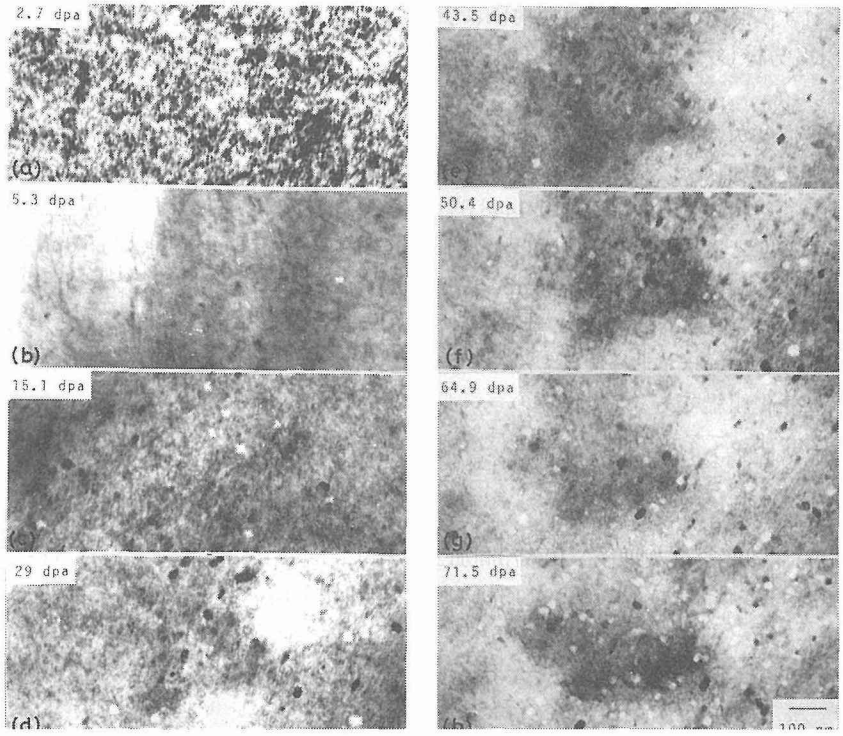


**写真2**　Damage structure for JPCA, which was heat-treated at 1448 k (1175°C) : Irradiation temperature, 723 K

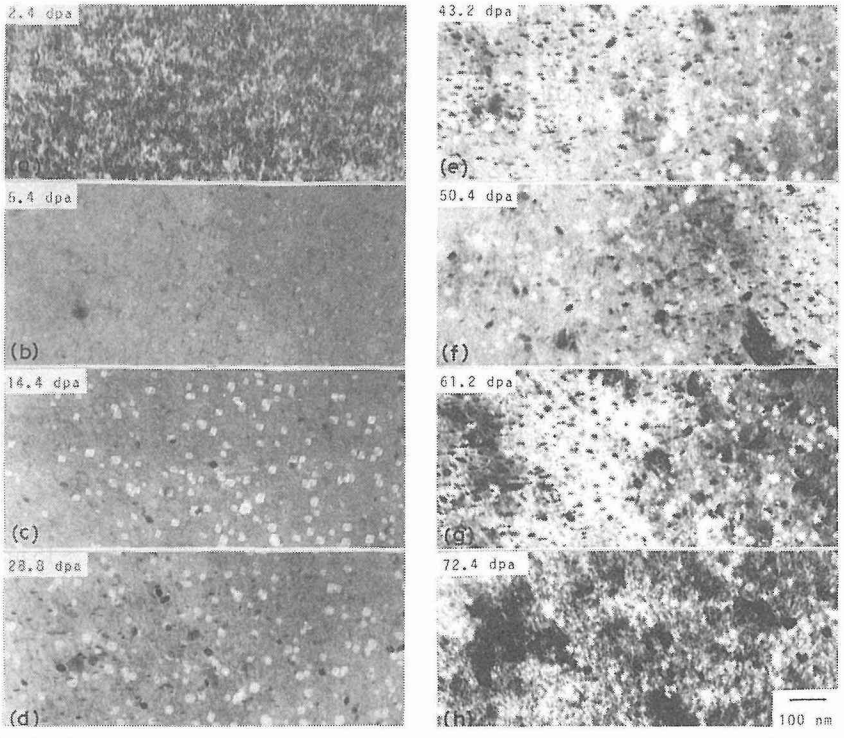


**写真3**　Damage structure for JPCA, which was heat-treated at 1323 K (1050°C) : Irradiation temperature, 723 K

成は認められず，照射域の析出物は照射により誘起し，促進されたものとみられる。照射領域の析出物をEDS分析した結果，Tiの存在が明瞭に認められ，この析出物はTiCに相等することが示唆された。

溶体化処理温度がより低い，1050℃で1時間熱処理した試料（1323S）の組織を写真3に示す。照射前の熱処理状態の試料には，1448S試料とは異なり，10nm程度の大きさの粒状析出物が観察された。照射による組織変化は1448S試料とほぼ同様の挙動を示すが，黒点状の微細ループは非常に高密度であった。写真3(a)は，微細転位組織，また，写真3(b)は約5dpa照射後のボイド組織である。照射量を増し，約14dpa（写真c）照射後には，1448S試料と同様に析出物のコントラストが認められた。さらに，照射量の増加に伴いボイドは大きく成長したが（写真d），さらに照射を増してもボイド径にほとんど変化は見られなかった。写真3（e〜h）は，約43dpa以上照射した損傷組織である。析出物のコントラスト以外に，新たな板状組織が多数観察されたが，回析条件によってそのコントラストは消失し，これらの組織は析出ではなく，転位ループに相当することが示唆された。

### 3.3 時効材の照射結果

1373Kで1時間溶体化処理後，10%冷間加工し，923Kで1500時間時効した試料について，723K（1373 CL），および，778K（1373 CH）で照射した時の組織変化を写真4に示した。723

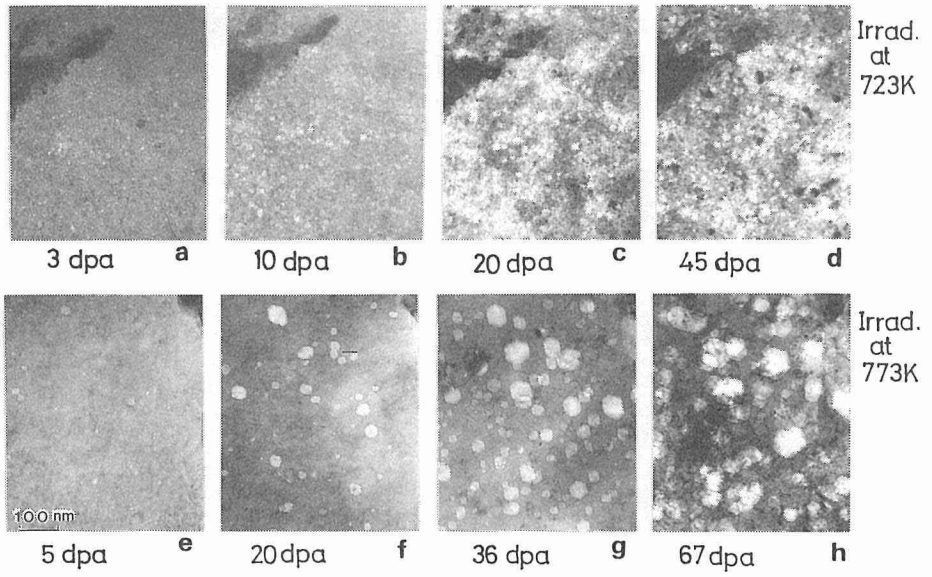


写真4 Damage structure for JPCA, which was solution treated at 1373 K : 10% cold worked and aged at 923 K for 1500 hovre.

Kで照射した場合（写真a〜d），写真(a)に見られるごとく，約3dpa照射後に5〜15nmのボイドが多数観察された。照射量の増加とともに，ボイド径および，ボイド数密度は増大した。また，写真(c)で示したごとく，約20dpa照射後には，析出物が増加し，更に照射を続けると，写真(d)に見られる様に，析出物はボイドと同程度の大きさの，約10〜20nmまで成長した。この析出物は溶体化処理状態の1448S，1323S試料で観察されたと同じ，TiCであると思われる。

より高温の773K（1373 CH）試料でも，約5dpa照射後（写真e）にボイドの形成が確認さ

れたが，低温照射した1373 CL試料と比較し，数密度は減少し，ボイドは大きくなっているのが分かる。照射の継続によって，ボイドは更に成長し，また，新たなボイドの核発生が観察された。この照射においても，写真(g)（約36 dpa照射後）で明らかなように，析出物が照射によって，誘起された。この1373 CH試料の，9，36，77 dpa照射時におけるボイド寸法のヒストグラムを図1に示す。図より明らかなように，初期に形成された5～25nm程度のボイドは，照射の進行にともない，大きいボイドが多くなる分布に変化し，約36 dpaの照射で最大寸法が65 nm程度まで成長した。同時に約25 nm以下の小さなボイドの新たな核発生を示す分布形態である。照射量が77 dpaになると，最も大きいボイドは80 nmまで成長した。この場合も少数ではあるが，新たなボイドの形成が認められる。

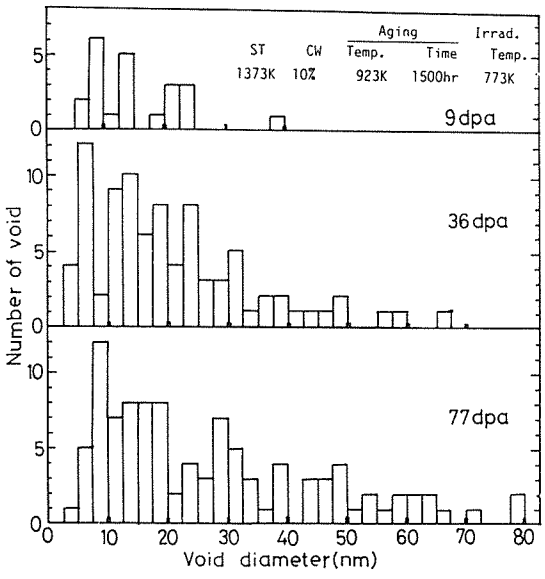


図1

図2は，1373 CH試料について，ステレオ観察し，得られた各ボイドの深さ分布の測定結果を示す。図の下側が電子線の入射方向で各々照射量が9，26，77 dpa後の同一場所の分布を表わしている。図中の一点鎖線は，ボイドの深さ分布を最少二乗法により求めた直線である。この図において，初期に形成したボイドは成長し，一方，新たに形成したボイドは，特に表面に偏在して形成せず，比較的均一に分布しているのが認められる。

1373 Kで溶体化処理後，1073 Kで10時間時効（1373 A），および，1323 Kで溶体化処理後，923 Kで1500時間時効（1323 A）試料の723 K照射損傷組織を写真，5に示す。両試料とも、数dpa照射でボイドが認められた。照射初期は，ボイド数密度，およびボイド寸法に大差ないが，照射前に既存析出物の多い1323 A試料では，ボイドの核発生頻度が高く，その成長も速かった。

図3は，長時間時効処理の1323 A試料を，7，45，および78 dpa照射により形成したボイド寸法のヒストグラムである。照射初期は約8 nm程度の小さなボイドが多数分布し，照射量増加に伴い成長し，45 dpa照射後，最大約70 nmにまで成長している。照射継続に伴

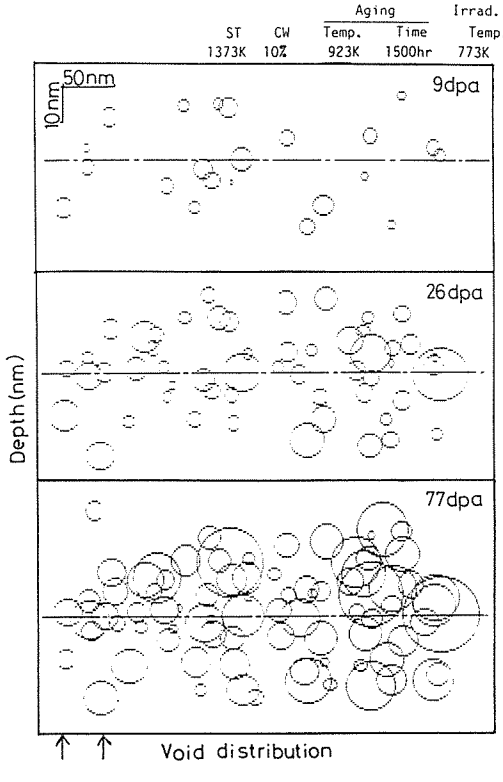


図2

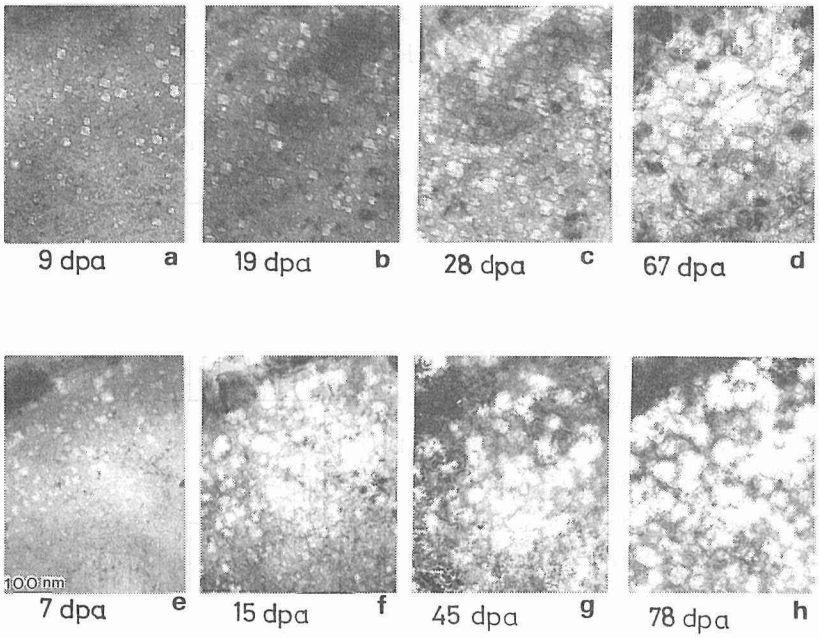


写真5 a～d : solution treated at 1373 K : aging at 1073 K for 10hr : Irradiatoon at 723K
e～h : solution treated at 1323 K : aging at 923 K for 1500hr : Irradiatoon at 723K

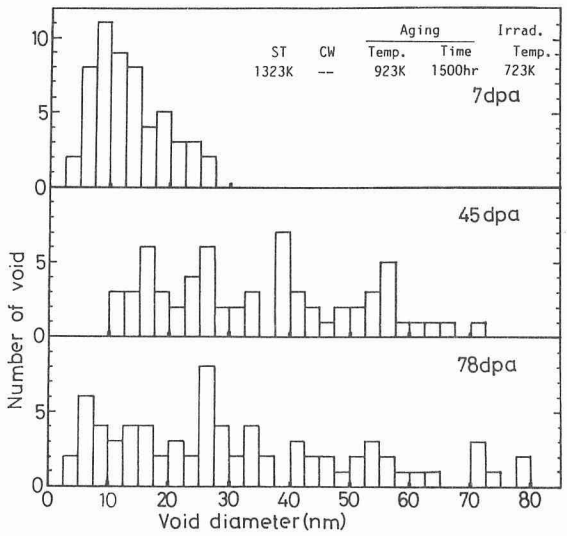


図3

い，さらに新たなボイドが形成され，5 nm～80 nm の広範囲のサイズ分布を示すようになる。

### 3.4 スエリング

以上に述べた結果に基づき得られたボイド寸法，およびボイド数密度から計算したボイドスエリングの照射量依存を，図4，および図5に示す。図4は，溶体化処理のみの，1323 S，1448 S 試料について，照射量（dpa）と，ボイド数密度との関係（破線），およびボイドスエリング（実線）との関係を示す。ボイドスエリングは，高い温度で溶体化処理した1448 S 試料の，70 dpa

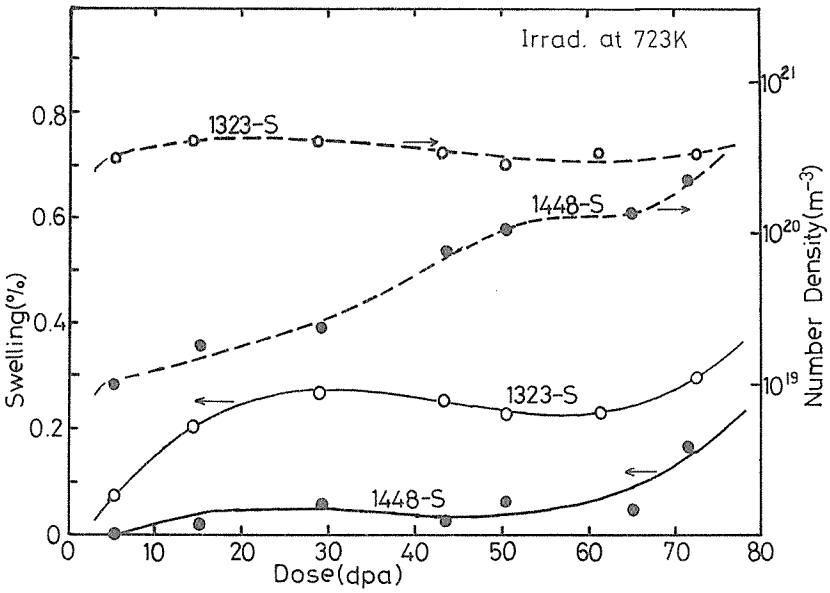


図4　Void swelling and void number density as a function of irradiation dose.

照射量で約0.2％，1323 S 試料では，約0.3％で，溶体化処理温度が高い場合のボイド数密度及びスエリングの値が低くなっている。

図5は，溶体化処理後時効した試料におけるボイドスエリングの照射量依存を示す。図より明らかなように，スエリング量は照射量に依存して増加して行くのが認められた。最もスエリング量の大きい試料は，未加工，長時間時効の1323 A 試料で，70 dpa 照射時で約12％であった。一

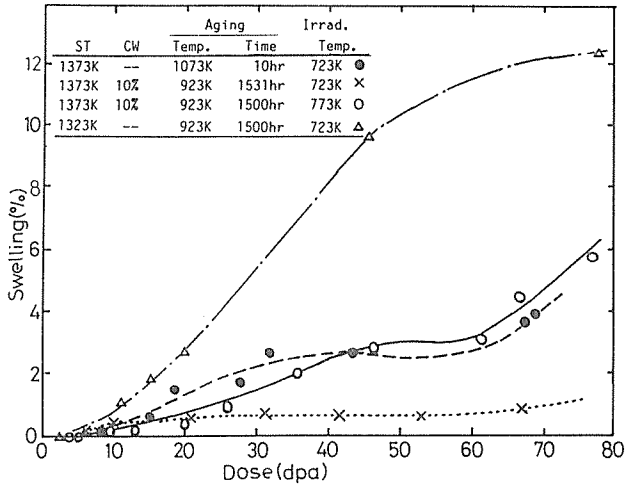


図5　Void swelling as a function of irradiation dose.

方，冷間加工した試料においても，照射温度の低い1373 CL 試料の方が，スエリング値が70 dpa 照射時で約1％と最も低い。しかし，溶体化処理だけの試料と比較すると，相当高い値となっている。未加工の試料においては，より高温で溶体化処理をして，時効時間も短かく，析出物の量の少ない1373 A 試料が，1323 A 試料より低いスエリング値を示した。

### 3.5 考　察

前述のごとく，熱処理温度の相異によってスエリング挙動に明瞭な差異が認められた。析出状組織について検討すると，高い温度で溶体化処理した試料（1448 S）では，未照射試料中には何ら析出物は認められなかったのに対し，1050 ℃（1323 K）の低い温度で熱処理した試料（1323 S）では粒状析出物が多く観察された。EDS 分析結果によると，素地中の分析には明瞭な Ti のスペクトルが現われないのに対し，析出物には高い Ti 成分が明らかに認められた。このことから 1050 ℃（1323 K）の熱処理では TiC とみられる析出物が熱処理段階ですでに形成するのに対し，1175 ℃（1448 K）で熱処理した試料では，Ti はほとんど固溶していたことを示唆している。

一方，照射中に形成した析出状組織は非常に薄く，EDS では十分な収量のエネルギーを得ることが出来ず，明確に分析は出来なかったが，Ti の成分（Kα 強度）をその組織と隣接する素地の値と比較したところ，析出状組織の厚さを考慮すると，高い Ti の濃度は析出状組織が Ti と関係しており，照射中に誘起されて析出した TiC である可能性の大きいことを示唆している。

また，ボイドスエリングについて，熱処理温度の効果を比較した場合，溶体化温度の低い1323 S 試料でのスエリングは，高い温度で溶体化した場合（1448 S）より，高いスエリング量を示すこと，及び TiC 析出が存在していた事実から推測して，スエリング量は，固溶 Ti 量の効果に依存していると考えられる。すなわち，溶体化温度の低い場合には，一部の Ti は析出を形成する結果，ボイド形成を容易にするとみられる。しかし，析出物とボイドとは直接的に関連していなかったことから，析出物がボイドの核として作用しているのではなく，明らかに固溶 Ti の効果，すなわち，点欠陥の Ti との相互作用による過剰空孔の低下（再結合効果による）に起因していると考えられる。同様な固溶 Ti の効果は，1448 S 試料の照射中にも認められる。すなわち，照射が進行し，29 dpa 付近から新たなボイド形成が認められると，同時点で析出状組織が形成され，これが TiC の析出と関連していることから，このボイド形成も照射誘起 TiC 析出による固溶 Ti の低下と密接に関連すると考えられる。

以上のような，熱処理温度の差によるスエリング挙動の変化は，溶体化処理のみの試料と，熱時効させた試料の照射結果の比較においても観察され，70 dpa 照射時におけるボイドスエリング量は，前者は約 0.1～0.3 %であり，後者は約 1 ～12%と，高いスエリング値を示す。これは，溶体化処理後の時効によって，ボイド形成に影響する溶質元素が析出等によって減少する効果によると解釈できる。

1373 K で溶体化処理後，10%の冷間加工を施し，923 K で 1500 ～ 1531 時間時効後，723 K（1373 CL）と，773 K（1373 CH）で照射した結果からも明らかなように，高温度ほど同一照射量でのスエリングは高く，これは照射温度が高いために析出現象を早く生じた事と関係があるとみられる。このように，スエリングは，析出現象と密接に関連することが明白になった。しかし，この場合も，前に述べたように，ボイド核形成と析出物の係りを観察してみると，析出物がボイド核となっていることを示す結果は認められず，析出物はボイド核形成の場所としての作用は，重要な効果でないことを示している。

また，冷間加工した試料（1373 CL，1373 CH）と，未加工の試料（1373 A，1323 A）を比較した場合，加工により予ひずみを加えることにより，スエリング量が抑制されることは，図 5 ににおいて明瞭であるが，これは，加工することにより導入された高密度の転位の効果と関連がある。その一つの効果として，転位の導入による析出抑制，又は微細化により，その微細析出物が欠陥の消滅場所となるか，又は，高転位密度により転位バイアス効果が弱まり，格子間原子の優先吸収が低下し，空孔の相当量が転位に流れ込む結果，全体としての過剰空孔濃度の低下による

と考えられる。

## 4. 結　　論

1）熱時効により析出物が形成されるに伴い，マトリックス中のTiなどの析出物と関係する添加元素の減少によって，スエリング量は増加を示す。

2）照射中の新たな誘起析出によって，素地中の固溶元素が減少し，それに伴い新たなボイドが核形成され，スエリング量の増加に寄与する。

3）溶体化処理温度が高く，固溶している添加元素（Ti）量が多くなると，スエリング抑制効果は大となる。

4）冷間加工による転位導入によっても，又耐スエリング特性は向上する。

## 参考文献

1) I.R. Holland, L.K. Hansur & D.I. Potter: Trans. Met. Soc., AIME (1981) 191
2) 伊藤正彦，小野瀬庄二：日本金属学会誌 Vol.49 No.6 (1985) 389
3) P.J. Maziasz: Trans. Met. Soc., AIME (1973) 160