



Title	316型ステンレス鋼の時効過程における析出挙動およびその組成変化
Author(s)	木下, 博嗣; Kinoshita, H; 高橋, 平七郎 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 143, 23-34
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42146">https://hdl.handle.net/2115/42146</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_23-34.pdf



### 3 1 6 型ステンレス鋼の時効過程における 析出挙動およびその組成変化

木 下 博 嗣      高 橋 平七郎      長 崎 隆 吉  
大 貫 惣 明      佐 藤 義 一      望 月 進

(昭和63年6月30日受理)

## Precipitation Behavior and Compositional Change during the Aging Process on Type 316 Stainless Steels

H. KINOSHITA, H. TAKAHASHI, R. NAGASAKI  
S. OHNUKI, Y. SATO and S. MOCHIZUKI

(Received June 30, 1988)

### Abstract

The precipitation behavior of two species of the thermally aged SUS316 stainless steels (A and B) were examined. After solution treatment followed by 20% cold work, the materials were aged at 500~700°C for 1000~18000 hrs. The structures of the aged materials were investigated by means of Transmission Electron Microscope (TEM) and the mean size, the number density and morphology of precipitates were measured.

According to these measurements, the mean size increased with the increase in temperature but the number density was only slightly changed above 600°C.

Furthermore the precipitates were identified by using a Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and electron diffraction technique. From these analysis, the effects of thermal aging conditions on precipitation behavior were discussed, and finally Time-Temperature-Precipitation (TTP) curve was constructed.

According to measurements of concentration on Laves phase compared to 600°C and 700°C, it was clarified that the concentration of Mo increased and that of Cr, Ni, Si decreased with the increase in temperature.

### I 緒 言

原子炉用材料, 圧力容器等316型ステンレス鋼は種々の用途に使用されているが, 高温で長時間使用すると, 時効効果により析出現象が生じることが知られている。この現象は, 材料の寸法変化, あるいは, 析出物の成長に伴いマトリックス中の合金元素濃度変化を引き起こし, 高温強度, クリープ強度等機械的性質に直接に影響することが考えられる。従って, その析出挙動を系統的かつ正確に把握することが大切である。

このような観点から500℃～700℃、1000～18000時間時効処理を行った材料の組織変化、特に本研究では析出挙動に注目して、温度、時効時間の関数として析出現象を調べ、TTP (Time-Temperature-Precipitation) 曲線の作成、析出物およびその近傍の組成変化を明らかにすることを目的とした。

## II 実験方法

### 2. 1 供試材

供試材は、微量添加元素の異なる2種の316型ステンレス鋼(A材, B材)で、溶体化処理後20%の冷間加工を施し、50種の異なる時効温度、時効時間で時効した材料である。表1にそれら供試材の時効条件を示す。これらすべての試料について200kV電子顕微鏡により組織観察、および析出物とその近傍のEDS分析を行った。また、表中◎印を付けた時効条件の試料については、マトリックス濃度に影響されない析出物のみの組成を調べる目的で、2段階リカ法で析出物を抽出し、EDS元素分析を行った。それら試料の化学組成分析結果を表2に示す。

### 2. 2 電子顕微鏡観察用薄膜の作製

本研究では0.5mm厚さの板状試料を用い、表1に示す所定の条件の時効を行い、時効終了後こ

表1 時効処理条件

鋼種	時効温度	時効時間
A材	500℃	1000時間
	550℃	3000時間
	◎600℃	7000時間
	650℃	12000時間
	◎700℃	18000時間
B材		

れらを化学研磨により約0.2mmの厚さまで薄くした。化学研磨するのに要した時間は各鋼種とも熱時効温度に依存し、500℃から700℃に時効温度が高くなるにつれ、長時間を要し、約15分から最高7時間であった。化学研磨後、打ち抜き装置により直径3mmの円盤状試料とした。その後、さらに電解研磨により電子顕微鏡用薄膜試料を作製した。

化学研磨及び電解研磨条件を以下に示す。

#### (1) 化学研磨

研磨液 塩酸 (HCl) : 硝酸 (HNO<sub>3</sub>) : 磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) : 水 (H<sub>2</sub>O) = 50 : 10 : 5 : 35

研磨液温度 15～17℃

#### (2) 仕上げ研磨 テナポール使用 (Twin jet 方式)

研磨液 過塩素酸 (HC10<sub>4</sub>) : 酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH) = 1 : 19

研磨液温度 15～17℃

電解研磨条件 電圧 55～65V

電流 80～100mA

時間 2～3分

表2 A, B材化学分析値 (wt%)

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Ti	V	Nb+Ta
A材	0.052	0.82	1.83	13.84	16.52	2.49	0.080	0.010	0.079
B材	1.047	92	1.74	13.74	16.50	2.50	0.097	0.002	0.070

### 2. 3 レプリカ試料の作製

析出物自体の元素濃度の測定および、制限視野回折像から析出物を同定することを目的にレプリカ法により、マトリックスから析出物のみを分離し、電子顕微鏡観察及びEDS分析を行った。以下にレプリカ試料の作製方法を示す。

- 化学研磨及び電解研磨で試料表面の酸化膜を除去する。
- プラスチックフィルムを溶剤（酢酸メチル）を用いて試料表面に貼りつける。
- 数分後、試料よりフィルムをピンセットで剥離する。その後、2枚のガラス盤に挟み80℃で、30分加熱し、フィルムのカーリングを取り除く。
- 真空蒸着装置内で、レプリカ面にカーボンを蒸着する。
- パラフィンを薄く溶融塗布したガラス板に、フィルム蒸着膜側を貼りつける。
- 溶剤中にガラス板を浸漬し30℃に保持すると、プラスチックフィルムが溶解しその後パラフィンの溶解につれて蒸着レプリカがガラス板から分離し浮遊する。
- 浮遊した蒸着膜をアセトンで洗浄処理後シートメッシュにすくい取る。
- メッシュを真空乾燥し、電子顕微鏡用試料とする。

### 2. 4 電子顕微鏡観察および析出物の解析

透過電顕観察：200kV 電子顕微鏡

析出物の解析：電子線回折、EDSによる組成分析

EDS分析は200kV電子顕微鏡に装備したEDS分析装置を使用し、スポットサイズ約10~20nmで分析した。

## III 実験結果および考察

### 3. 1 EDS分析と析出物同定結果

各試料における、析出物の同定は、200kV電子顕微鏡に装着されたEDS分析装置および制限視野回折法を用いて行った。その結果の一例を写真1に示す。これは、A材を700℃で18000時間時効したときに観察される析出物とその電子線回折像である。(a)はMC相、(b)は $M_{23}C_6$ 相と $M_6C$ 相、(c)はLaves相とMC相、(d)は $\sigma$ 相である。以下に各相の特徴およびEDS分析により得られた平均的な合金元素濃度 (wt%) を示す。

#### (1) MC相

低温から高温まで、短時間から長時間までほぼ全ての試料で観察され、全般的にTi, Nbの濃度が高く、ほぼ球状の形態を示し、その直径は約20~50nm程度であり、単独あるいは、Laves相と接して存在して析出する場合が多くみられた。また、短時間、低温時効では時効中に析出したのではなく、未固溶と思われる約200nmから300nm程度の大きな析出も観察された。その組成はかなりのばらつきで測定されたが、平均組成としては30~45% (Nb+Ti) - 40%Mo - 6~10%Crであった。

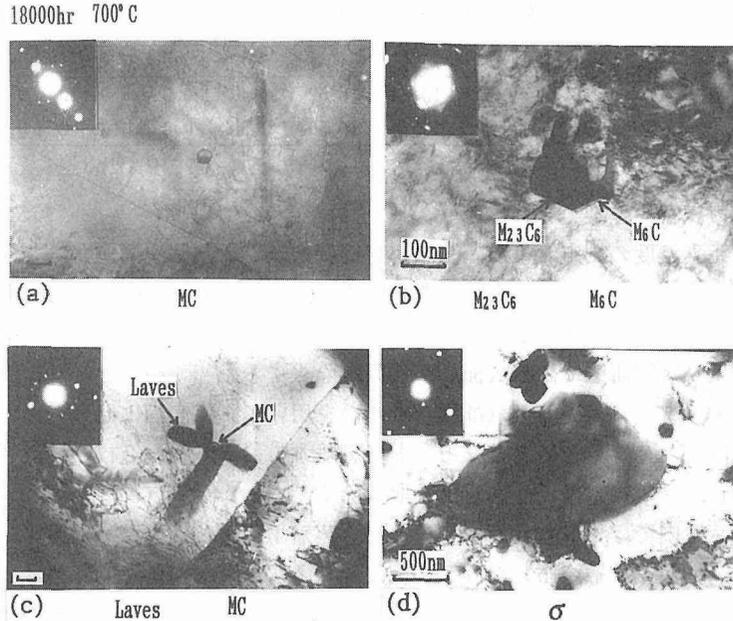


写真1 973Kで18000時間時効したA材で同定された析出物

## (2) $M_{23}C_6$ 相

Cr, Mo の割合が比較的高く, その組成はFe-60~65Cr-13~15Mo-1~2Mn-2~5Niであった。650°C以下で時効した試料全てにおいて観察され, 塊状の形状を示し低温では, 粒界に比較的多く存在した。また, まれにMC相のようにLaves相と接して形成されているのが認められた。

## (3) $M_6C$ 相

$M_{23}C_6$ 相と $M_6C$ 相の格子定数は殆ど同じであるため, 電子線回折像から分離同定することが難しいが, EDS分析によると,  $M_6C$ 相では $M_{23}C_6$ 相に比較してNi, Siの割合が高く, ほとんどの場合 $M_{23}C_6$ 相に隣接して存在していた。550°C, 600°C時効材で同定されたその代表的な組成は, Fe-25~33Cr-22~25Ni-20~23Mo-3~7Siであった。なお, この相の析出量の析出物全体に対して占める割合は, 余り多くなかった。

## (4) Laves相

Mo, Siの割合が高く, 代表的なものに $Fe_2Mo$ があげられる。この組成は, 11~12Cr-4~6Ni-43~45Mo-5~8Siで, 12000時間以下の時効材においては600°C以上の温度で時効した全ての試料において認められた。また, この析出物の量は析出物全体のかかなりの割合を占めていた。また, 18000時間時効材では, 僅かであるが550°Cでも観察された。特徴的に認められた傾向としては, 低温側においては写真1(c)に見られるように, MC(希に $M_{23}C_6$ )析出物を核として, 放射状に形成される場合が多く, その形状は棒状であった。しかし, 高温になると四角形状を示す傾向が認められ, さらに低温側時効とは異なりMC析出物とは関係なくLaves相単独で析出する場合が多く観察された。

## (5) $\sigma$ 相 ( $\chi$ 相)

A, B両材とも650°C以上の高温で時効した時に観察され, 他の相に比べ非常に大きく成長して

いた。多くの場合、この相は粒界に多くみられるが、しばしば粒内にも観察され、その長径は数ミクロンにも達する。また、 $\sigma$ 相内に MC 相、あるいは Laves 相の存在が認められた。これは、MC、Laves 相が $\sigma$ 相成長の核となっているのではなく、 $\sigma$ 相成長の過程で近傍の析出物を取り込んだためと思われる。その析出相の代表的な組成は、30~40Cr-7Mo であった。

### 3. 2 析出物の同定による TTP 曲線

1000~18000時間時効材の各時効温度で観察された析出物の同定結果の一覧を表3に示す。それらを、TTP 曲線 (Time-Temperature-Precipitation) に記載したのが図1である。ここで用いた TTP 曲線は、B. Weiss & R. Stickler<sup>(1)</sup> が SA316steel に関して求めた曲線と、P.J. Maiziasz<sup>(2)</sup> が同様に求めた曲線を基に作成した。この図より明らかのように、A、B 両材ともほぼ従来の結果と一致した析出挙動を示すことが認められた。

### 3. 3 析出物のサイズ、数密度の時効時間依存

650°C で1000時間から18000時間まで5段階の時間で時効した試料の組織を写真2 (A材)、写真

表3 析出物同定結果

時効時間	温度	A材	B材
未時効		MC	MC
1000	500°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	550°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	600°C	MC Laves	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	650°C	MC Laves	MC Laves
	700°C	MC M <sub>6</sub> C Laves	MC Laves
3000	500°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	550°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	600°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C Laves
	650°C	MC Laves	MC Laves
	700°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Laves	MC Laves
7000	500°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	550°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C
	600°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Laves	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Laves
	650°C	MC Laves	MC M <sub>6</sub> C Laves
	700°C	MC Laves $\sigma$	MC Laves $\sigma$
12000	500°C	MC	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	550°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	600°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C Laves	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Laves
	650°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Laves	MC Laves
	700°C	MC Laves $\sigma$	MC Laves $\sigma$
18000	500°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
	550°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C Laves	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Laves
	600°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C Laves	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> C Laves
	650°C	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Laves $\sigma$	MC M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> Laves $\sigma$
	700°C	MC Laves $\sigma$	MC Laves $\sigma$

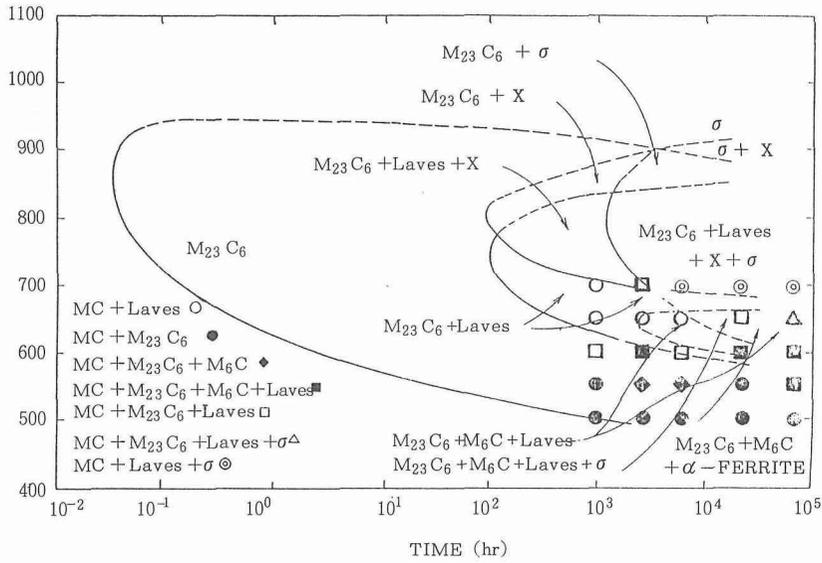


図1 A, B両材における析出相の時間及び温度依存 (TTP曲線)

### A材 18000hr

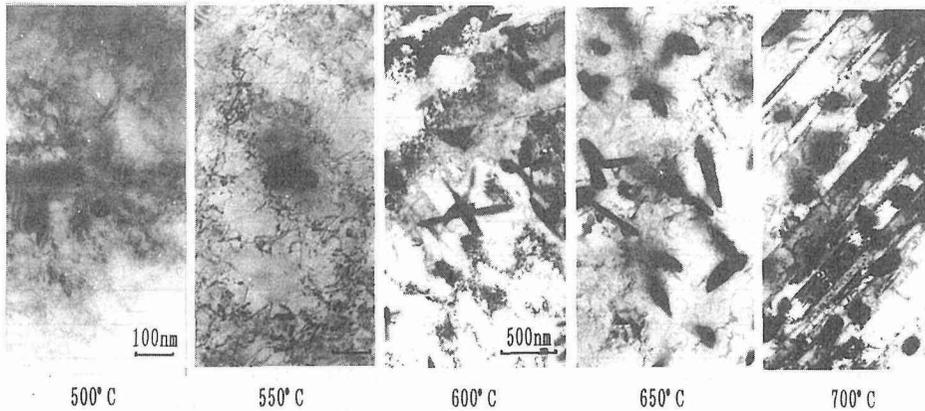


写真2 923Kで1000~18000時間時効したA材の組織変化

3 (B材) に示す。観察された析出物のほとんどは Laves 相であり、前に述べたように MC 相を核として成長しているのが多々観察された。時効時間の増加にともない析出物は成長し、その平均サイズも増加し、両材ともほぼ同様な傾向を示すことが明らかである。一方、析出物の数密度には大きな変化は認められなかった。

これらの組織写真より測定した析出物の平均サイズと、数密度の時効時間に対する変化を図2に示す。但し、この場合低温側における未固溶の析出物、及び高温でしばしば観察された大きく成長した $\sigma$ 相は測定から除外し、主に Laves 相に着目してサイズ、数密度の測定を行った。また、平均サイズについては析出物の長手方向で測定し、数密度については複数を重ねていると思われる場合は、分離して測定を行った。図より明らかなように、平均サイズは、時効時間の増加につれて増大し、1000時間時効で約120~130nm程度のもので、18000時間では約220~230nm程度ま

## B材 18000hr

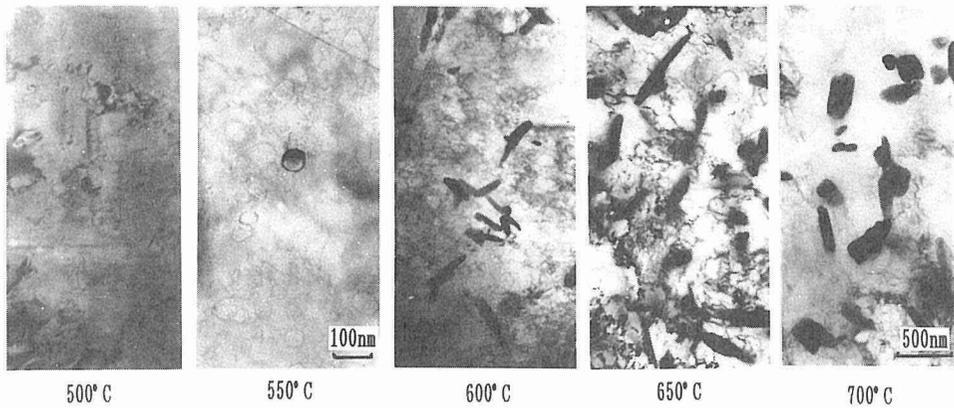


写真3 923Kで1000~18000時間時効したB材の組織変化

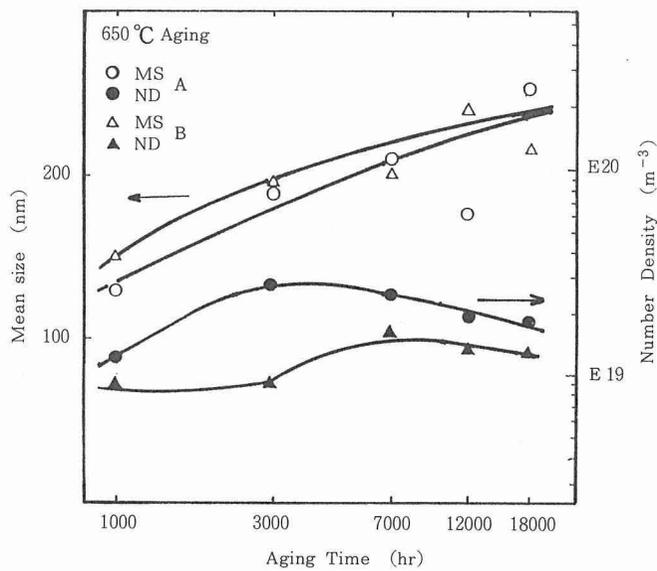


図2 923Kで18000時間まで時効した試料中の析出物数密度と平均径の時効時間依存

で成長するのが分かる。また、析出物の数密度は、わずかに上昇する傾向がみられるが、ほぼ  $2 \times 10^{19}/\text{m}^3$  程度で、1000時間を除いて大きな変化はみられない。

## 3. 4 析出物のサイズ、数密度の時効温度依存

写真4、写真5は、18000時間時効した後のA、B両材における500°Cから700°Cの時効温度に対する組織変化を示す。550°C以下の時効では析出物の数も少なく、その大きさも100nm以下であった。確認された析出物はMCおよび $M_{23}C_6$ であった。600°C以上の温度では析出物のほとんどがLaves相で、平均サイズも、数密度も550°Cの組織に比較してかなりの上昇がみられる。図3に析出物のサイズ、数密度の時効温度に対する変化を示す。但しこの場合も、低温側における未固溶

## A材 650°C

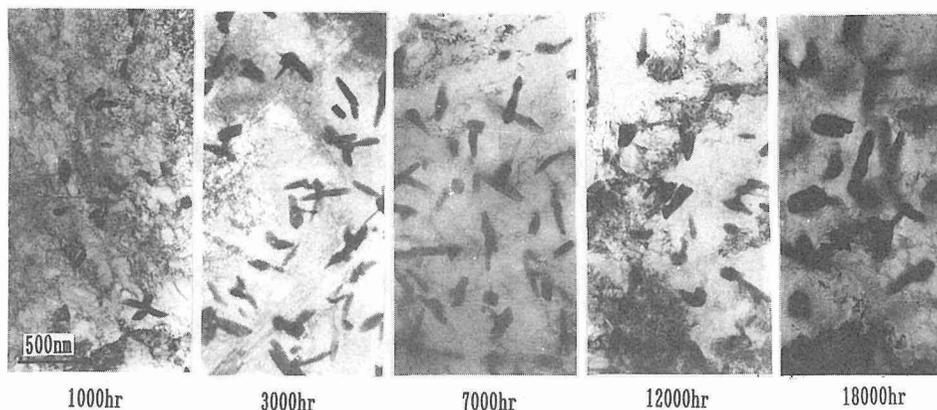


写真4 種々の温度で18000時間時効したA材の組織変化

## B材 650°C

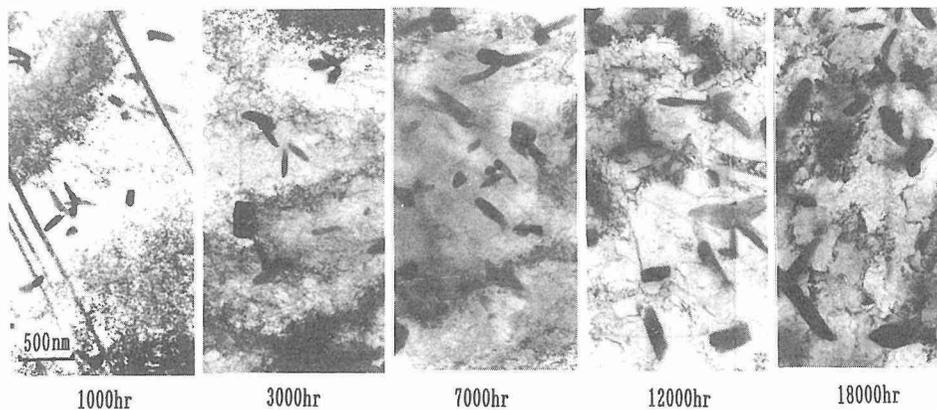


写真5 種々の温度で18000時間時効したB材の組織変化

の析出物，及び高温での $\sigma$ 相を除いた。図中，○，●は，各々A材の平均径と，数密度を表す。また，B材についてはそれぞれ△，▲で表すこととする。図より明らかなごとく，両材とも時効温度の上昇とともに平均サイズが増加する。その増加は，550°Cと600°Cの間で著しく変化し，650°Cをピークとして，より高温における時効によってわずかに減少する傾向がみられる。この平均サイズの減少は，主たる析出物である棒状のLaves相が，高温では棒状から四角形状（又は塊状）に変化した結果，平均サイズが減少し，そのサイズ変化が反映されたものと考えられる。一方，数密度の変化も，550°Cと600°Cの間で大きく増加し，650°C付近が最大となっている。また，A，B両鋼を比較すると，550°C，600°Cでは，A材の方が高い数密度となっているが，650°C以上ではほぼ同じであった。

## 3. 5 析出物，およびその近傍での合金元素濃度変化

前述のごとくA，B材を18000時間まで時効した後の析出物の同定結果を表3に示す。この表から明らかなごとく，500°C時効ではMCと $M_{23}C_6$ が両材で同定された。時効温度が上昇するにつ

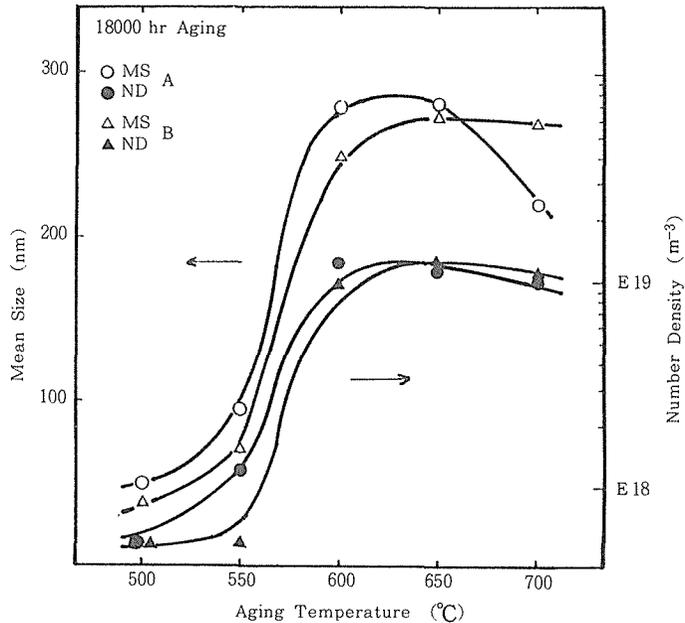


図3 18000時間時効した試料中の析出物数密度と平均径の時効温度依存

れ、Laves相が新たに析出する。さらに高温になるとLaves相の他に $\sigma$ 相が析出するようになる。

時効温度、時間に対する析出物の数密度の変化と対応して、その主な析出物であるLaves相の組成も大きく影響されるとみられる。それ故、析出物の組成変化を主にLaves相に注目し、高温時効の場合にはLaves相の他に $\sigma$ 相についても調べた。

写真6は、A材の700°C、18000時間時効した時のLaves相の組織写真とその近傍のEDS分析結果を示す。写真から認められる様に、Laves相はMCを核として成長しているため、MCならびにLaves及びその析出近傍のマトリックスについて分析を行った。図に明らかなごとく、MC析出物領域では高い濃度でTi、Nbの他にMoも同定され、(Ti、Nb、Mo)C炭化物を形成していることが示唆される。又、隣接するLaves相域内ではMo濃度が急増し、逆にNi、Cr濃度は減少する。さらに、Laves相から離れてマトリックスとの界面およびマトリックスへと析出相から離れるにつれ、Moは次第に減少、一方、Ni、Crは増加し再び合金組成に近づくことが分かる。

写真7は、前と同様の条件で時効した時に析出した $\sigma$ 相の組織写真とそのEDS分析結果を示す。 $\sigma$ 相内には他の析出物(MC、Laves相)が存在していることが多い。写真7の場合はLaves相(図でP(L))が観察される。この領域ではCrの他にMoの濃度も高くなっている。 $\sigma$ 相のみの領域ではCrが最も高く、次にMoも12~16%含有するのに対し、Niは逆に合金組成濃度以下に減少する。また、 $\sigma$ 相にCrが濃化するために析出近傍のマトリックスでは、Cr濃度が合金組成より低下しており、逆にNiの場合は析出物中で濃度の低下がみられるため、析出近傍では合金組成より高い濃度となる場合がしばしば観察された。

### 3. 6 レプリカによるLaves相の組成変化

図4(a)は、A材を600°C、700°Cで1000~18000時間時効した時のLaves相内の主たる成分である、Mo、Fe、Cr、Ni、Siの濃度変化を示す。また、B材については(b)に示す。時効時間の増加に伴いわずかにMo濃度の増加と、Cr濃度の減少が見られるが、時効時間に対する各合金元素の

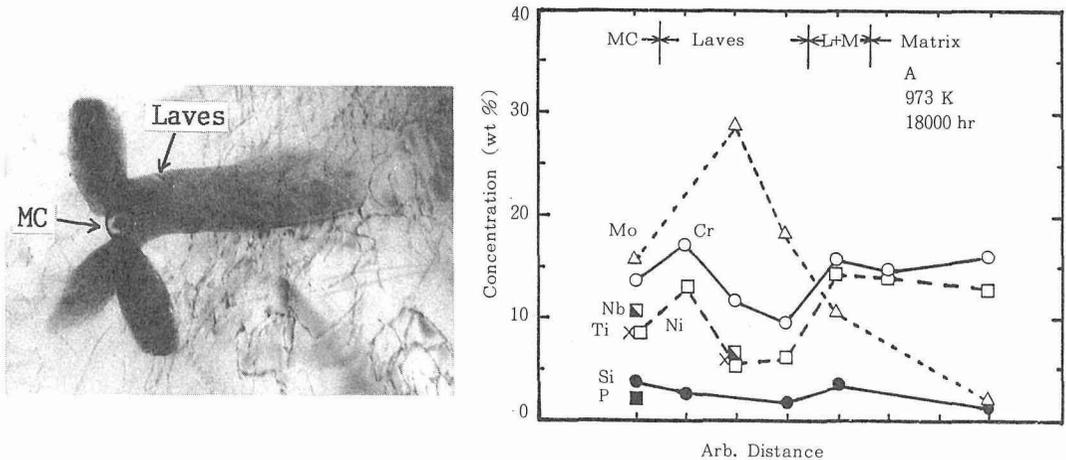
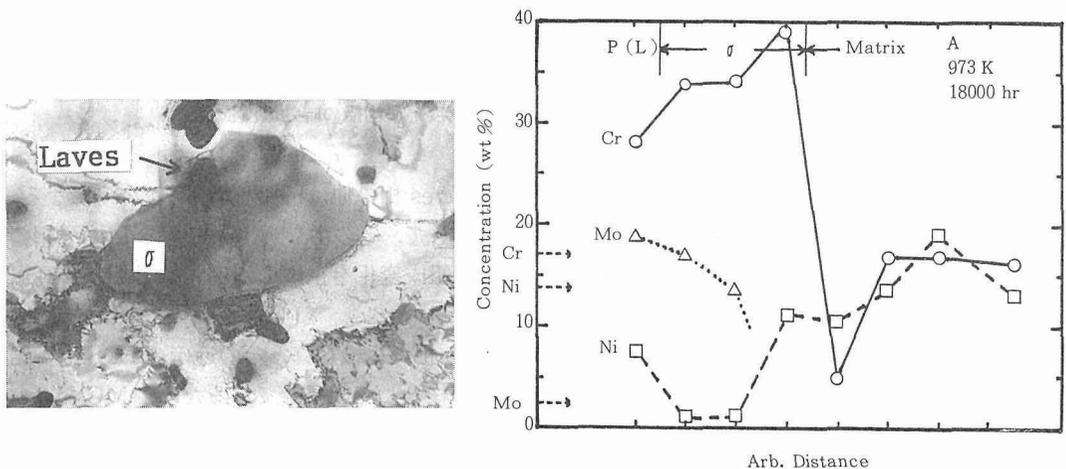


写真6 973Kで18000時間時効したA材中のLaves相及びその近傍の組成変化

写真7 973Kで18000時間時効したA材中の $\sigma$ 相及びその近傍の組成変化

濃度変化は余り顕著には認められない。それに対して600°C, 700°C時効後のA, B両材におけるLaves相中の合金元素濃度の時効温度依存性を, 図. 5に示す。図ではMo, Fe, Cr, Si, Ni, Pの濃度について示した。図に明らかなごとく, 両材とも殆ど同様の変化を示し, Mo, Feは高温ほど上昇し, Cr, Si, Niは幾分減少傾向にあるのが分かる。このような時効温度に伴うLaves相の組成濃度変化は, より高温ほど安定な $Fe_2Mo$ の化学量論組成に近づく傾向を示唆している。

以上に示したごとく, 本研究で特に特徴的な点は, 組織観察と組成分析結果からLaves相がMC相を核として形成する事が初めて見いだされたことである。その理由としては, 分析結果において示されたように, MC析出物はNb, Tiの他にMo濃度も高く含有して析出し, 時効の進行とともに, この時効初期に形成したMC析出物の周りでMoの濃化に伴い, 次第にMoがMCから分離し, それに伴いLaves相の核形成可能な濃度まで, Mo濃度が上昇すると, MCと隣接してLaves相が成長するとみられる。この過程は, 低温時効の場合には長時間を要するが, 高温時効では, 短時間にこの過程が終了し, さらにより安定な形状に移行する結果, 塊状Laves相にな

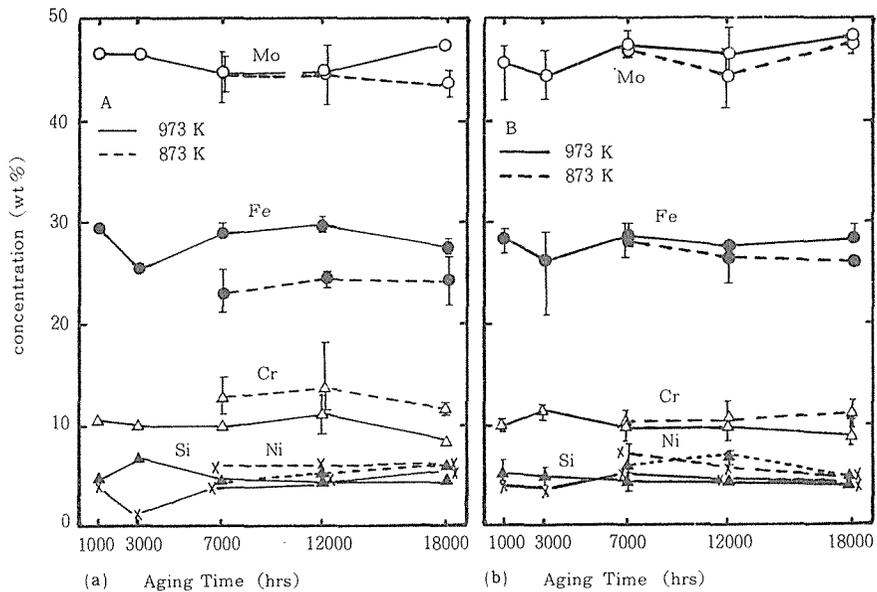


図4 873Kと973Kで時効した試料におけるLaves相の合金元素濃度の時効時間依存(a)A材, (b)B材

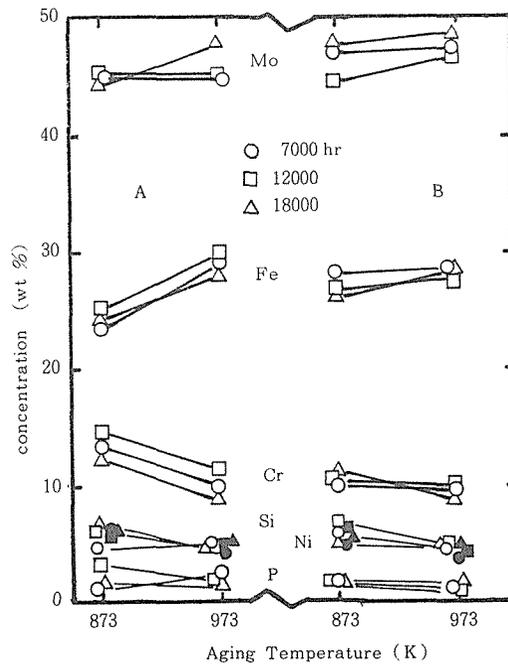


図5 7000~18000時間時効した試料におけるLaves相の合金元素濃度の時効時間

るとみられる。このように Mo を含む MC 析出物が析出することにより、Laves 相の核生成が容易になると思われる。従って Laves 析出物の形成時期、および数密度は MC 析出物の析出条件に大きく影響されることが示唆される。

## 6. ま と め

以上に述べた主な結果をまとめると次のようになる。

- 1) A材, B材共に, その析出挙動は同じで, 時効温度が比較的低い場合は,  $M_{23}C_6$ , MC が MC であり, 温度の上昇と共にさらに Laves 相が析出し, 更に高温では  $\sigma$  相が析出した。
- 2) 析出物の平均サイズは, 時効時間, 温度の増加と共に上昇する傾向が認められた。析出物数密度は, 600°C 以上の温度範囲では, 時効時間, 温度に依存せずほぼ一定であった。
- 3) Laves 相の多くは MC 相を核として形成されることが見い出された。
- 4) 両材ともに, Laves 相の主なる組成は Fe, Mo, Cr, Si, Ni, P で, Mo は高温時効ほど増加し, Cr および Ni は減少傾向を示した。
- 5)  $M_{23}C_6$  及び  $\sigma$  相の主な成分は, Fe, Cr, Ni, Mo であった。
- 6) 析出相近傍では, Laves,  $\sigma$  等の析出物の主成分である Cr, Ni, Mo の濃度に減少または増加傾向が認められた。
- 7) 析出相の多くは Laves 相で, その数密度は Laves 相の核となり得る MC 相の形成条件に影響されることが示唆された。

## 参 考 文 献

- (1) B.Weis and R.Sticker, Met.Trans, 3 (1972) 851
- (2) P.J.Maiziasz, ORNL-6121 Report (1985)