

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-50940

(P2020-50940A)

(43) 公開日 令和2年4月2日(2020.4.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 1 D 6/00 (2006.01)	C 2 1 D 6/00	1 O 2 A
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 O 2 L
C 2 2 C 38/58 (2006.01)	C 2 2 C 38/58	
C 2 1 D 9/46 (2006.01)	C 2 1 D 9/46	Q

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2018-184179 (P2018-184179)	(71) 出願人	505374783 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地 1
(22) 出願日	平成30年9月28日(2018.9.28)	(71) 出願人	000006655 日本製鉄株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
		(74) 代理人	100113608 弁理士 平川 明
		(74) 代理人	100126505 弁理士 佐貫 伸一
		(74) 代理人	100131392 弁理士 丹羽 武司
		(74) 代理人	100175190 弁理士 大竹 裕明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オーステナイト系微細粒ステンレス鋼の製造方法

(57) 【要約】

【課題】原子力用部材として好適な、高温環境下での微細粒組織安定性を有し、かつ溶存酸素変化の影響を受けづらく、引張環境下で優れた強度延性バランスを有する材料を開発することを課題とする。

【解決手段】C量0.15wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量6.0~14.0wt%、Cr量16.0~22.0wt%及びMo量3.0wt%以下を含み、残部がFe及び不可避免の不純物からなり、平均結晶粒径が10μm以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼において、600~700で48時間以上の保持処理を施すことを特徴とする、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C量0.15wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量6.0～14.0wt%、Cr量16.0～22.0wt%及びMo量3.0wt%以下を含み、残部がFe及び不可避免の不純物からなり、平均結晶粒径が10 μ m以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼において、600～700で48時間以上の保持処理を施すことを特徴とする、

オーステナイト系微細粒ステンレス鋼の製造方法。

【請求項 2】

前記オーステナイト系微細粒ステンレス鋼は原子力用である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

C量0.15wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量6.0～14.0wt%、Cr量16.0～22.0wt%及びMo量3.0wt%以下を含み、残部がFe及び不可避免の不純物からなり、平均結晶粒径が10 μ m以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼であって、

325の温度、15MPaの圧力及び1ppb未満の溶存酸素濃度で、低ひずみ速度引張試験での引張強度×伸びバランスが17000MPa%以上である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

【請求項 4】

325の温度、15MPaの圧力及び1ppb未満の溶存酸素濃度で、低ひずみ速度引張試験での引張強度が引張強度750MPa以上、かつ伸びが22%以上である、請求項3に記載のオーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

【請求項 5】

325の温度、15MPaの圧力及び1ppb未満の溶存酸素濃度で、脆性破面率が6%未満である、請求項3又は4に記載のオーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

【請求項 6】

ステンレス鋼のCr炭化物量が、原料の粗粒ステンレス鋼のCr炭化物量の30%以下である、請求項3～5のいずれか一項に記載のオーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

【請求項 7】

C量0.15wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量6.0～14.0wt%、Cr量16.0～22.0wt%及びMo量3.0wt%以下を含み、残部がFe及び不可避免の不純物からなり、平均結晶粒径が10 μ m以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼であって、

ステンレス鋼中のSi濃度分布が、原料の粗粒ステンレス鋼のSi濃度 \pm 0.3wt%未満である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

【請求項 8】

前記オーステナイト系微細粒ステンレス鋼は原子力用である、請求項3～7のいずれか一項に記載のオーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼の製造方法等に関する。より詳細には、溶存酸素下、高温引張下で優れた強度延性バランスを有するオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

現在CO₂排出量削減、電力需要改善のため、いくつかの国では、積極的に原子力発電所の建設が進められている。一方で、我が国の原子力発電所も震災後、新規制基準を満たした軽水炉が徐々に再稼働しており、今後は加圧水型のみならず、沸騰水型も再稼働する可能性もでてきている。ところで、主にこれらプラントの炉内構造物また燃料被覆管には、オーステナイト系ステンレス鋼が用いられる。しかし、これらオーステナイト系ステンレス鋼は、材料成分、溶存酸素、環境、引張残留応力が相まって、粒界型及び粒内型応力腐

10

20

30

40

50

食割れを生じやすい。非特許文献1には、SUS304鋼に対して、高温水環境下で溶存酸素濃度0.2ppm以上の領域で、粒界型応力腐食割れが発生し、溶存酸素濃度20～100ppbで粒内型応力腐食割れが発生することが報告されている。またこれら材料の引張強度は、520MPa程度と決して高強度ではないため、構造部材として、過度の応力を付与することができないことも課題となっている。

【0003】

そこで上記課題を解決するため、これまで各種材料開発が行われてきた。特にオーステナイト系ステンレス鋼SUS316では、C量を極力低減することにより、粒界のCr欠乏層生成を抑えた成分改良がなされている。またN添加により、クリープ強度を向上させたSUS316FRも開発されている。また溶存酸素による腐食進行抑制のため、構造物に対して、水素注入をすることによる現場の改善も行われている。さらに引張残留応力低減のため、意図的に構造物表面にショットピーニング等で圧縮残留応力を付与する対策も検討されている。最近では、非特許文献2に示すように、Ni基合金であるIN600を用いることにより、応力腐食割れ抑制も検討されている。しかしながら、いずれの対策も溶存酸素濃度に依存した応力腐食割れを完全に防ぐことができていないかどうかは不明である。特に最近では、SUS304鋼、SUS316鋼において、これまでの溶存酸素量よりもさらに低い1ppb未満の溶存酸素下で、応力腐食割れが早期に発生することも非特許文献3より、明らかとなっている。したがって、今後は、溶存酸素量を変化させた際の応力腐食割れ現象に対して、その引張強度、伸び、破面形態等、詳細に把握し、調査を行うことで、応力腐食割れの生じにくい材料が望まれている。一方で、最近特許文献1に示すように、従来のSUS304鋼を用い、結晶粒径のみを10 μ m以下とすることで、応力腐食割れを抑制できるとの報告もある。しかしながら、この材料については、溶存酸素の違いにより、脆化現象がどのように変化するのかわかっていない。また、特許文献2では、微細粒ステンレス鋼を作製時に、急速加熱、急速冷却を行うことにより、ステンレス鋼の結晶粒界におけるCr濃度を母相よりも2%以上高めることで、Cr欠乏による鋭敏化の発生を抑制できるとしている。しかしながら、急速加熱、冷却は、微細粒ステンレス鋼母相中の偏析を助長するため、均一変形が要求される低ひずみ速度引張試験法(SSRT)において、所望の延性が得られず、脆性破壊してしまう可能性がある。特に、オーステナイト相、フェライト相が混在した2相ステンレス鋼においては、Cr濃度が高い部分に、脆化を助長する相が生成することが知られている。このことから、鋭敏化抑制に有利なCr濃化は、逆に脆化を引き起こしてしまう可能性もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2011/067979号

【特許文献2】特開2006 233292号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】防食技術, 31, 517-525 (1982)

【非特許文献2】日本金属学会誌第46巻第5号(1982) 526-529

【非特許文献3】T.Takeuchi, Nuclear Materials and Energy, 9 (2016), pp.451-454

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上に述べたように、オーステナイト系ステンレス鋼において、原子力部材として必須である長時間組織安定性、溶存酸素濃度の影響、引張環境下での強度延性特性について、解決した試みは見当たらない。

【0007】

そこで本発明は、原子力用部材として好適な、高温環境下での微細粒組織安定性を有し、かつ溶存酸素変化の影響を受けづらく、引張環境下で優れた強度延性バランスを有する

材料を開発することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、これまで原子力用部材、核燃料再処理プラントにおいて、問題視されてきた溶存酸素濃度に依存して脆性破壊する粒界型及び粒内型応力腐食割れに対して、平均結晶粒径を $10\mu\text{m}$ 以下にまで微細粒化した材料を低温長時間焼鈍処理することにより、脆性破壊を抑制し、かつ優れた引張、延性バランスを発現させることが可能であることを知見した。このような知見に基づき、本発明は完成されたものである。すなわち、本発明は、上記問題を解決したステンレス鋼に関するものである。

10

【0009】

すなわち、本発明の要旨は以下のとおりである。

[1] C量0.15wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量6.0~14.0wt%、Cr量16.0~22.0wt%及びMo量3.0wt%以下を含み、残部がFe及び不可避免的不純物からなり、平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼において、600~700で48時間以上の保持処理を施すことを特徴とする、

オーステナイト系微細粒ステンレス鋼の製造方法。

[2] 前記オーステナイト系微細粒ステンレス鋼は原子力用である、[1]に記載の製造方法。

[3] C量0.15wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量6.0~14.0wt%、Cr量16.0~22.0wt%及びMo量3.0wt%以下を含み、残部がFe及び不可避免的不純物からなり、平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼であって、

20

325の温度、15MPaの圧力及び1ppb未満の溶存酸素濃度で、低ひずみ速度引張試験での引張強度×伸びバランスが17000MPa%以上である、原子力用オーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

[4] 325の温度、15MPaの圧力及び1ppb未満の溶存酸素濃度で、低ひずみ速度引張試験での引張強度が引張強度750MPa以上、かつ伸びが22%以上である、[3]に記載の原子力用オーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

[5] 325の温度、15MPaの圧力及び1ppb未満の溶存酸素濃度で、脆性破面率が6%未満である、[3]又は[4]に記載の原子力用オーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

30

[6] ステンレス鋼のCr炭化物量が、原料の粗粒ステンレス鋼のCr炭化物量の30%以下である、[3]~[5]のいずれかに記載のオーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

[7] C量0.15wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量6.0~14.0wt%、Cr量16.0~22.0wt%及びMo量3.0wt%以下を含み、残部がFe及び不可避免的不純物からなり、平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼であって、

ステンレス鋼中のSi濃度分布が、原料の粗粒ステンレス鋼のSi濃度 $\pm 0.3\text{wt}\%$ 未満である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

[8] 前記オーステナイト系微細粒ステンレス鋼は原子力用である、請求項3~7のいずれかに記載のオーステナイト系微細粒ステンレス鋼。

【発明の効果】

40

【0010】

本発明により、溶存酸素下、高温引張下で優れた強度延性バランスを有するオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法、及び同特性を有するオーステナイト系ステンレス鋼等が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、微細粒ステンレス鋼まま材及び600、100時間焼鈍処理後の微細粒ステンレス鋼の組織の顕微鏡観察像を示す図(写真)である。(a)は、微細粒ステンレス鋼まま材の組織の観察像である。(b)は、微細粒ステンレス鋼まま材を、さらに600、100時間焼鈍処理した微細粒ステンレス鋼組織の観察像である。

50

【図2】図2は、微細粒ステンレスSUS304鋼を各温度で100時間保持した際の結晶粒径変化及び硬さ変化を示す図である。左図は、結晶粒径変化を示す。右図は、硬さ変化を示す。

【図3】図3は、粗粒ステンレス鋼、微細粒ステンレス鋼まま材及びその後各温度で保持した材料におけるX線回折結果を示す図である。

【図4】図4は、微細粒ステンレスSUS304鋼まま材及び粗粒ステンレスSUS304鋼、粗粒ステンレスSUS316鋼における室温での引張試験結果を示す図である。

【図5】図5は、各種材料のSSRT試験後における応力ひずみ線図(溶存酸素<1ppb、8ppm)を示す図である。

【図6】図6は、各種材料の溶存酸素<1ppbにおけるSSRT試験後の最大応力×伸びと脆性破面率との関係を示す図である。

【図7】図7は、粗粒ステンレスSUS304鋼における溶存酸素<1ppb、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図8】図8は、粗粒ステンレスSUS316鋼における溶存酸素<1ppb、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図9】図9は、微細粒ステンレスSUS304鋼における溶存酸素<1ppb、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図10】図10は、微細粒ステンレスSUS304鋼に600 ×100時間焼鈍処理した材料における溶存酸素<1ppb、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図11】図11は、微細粒ステンレスSUS304鋼に700 ×100時間焼鈍処理した材料における溶存酸素<1ppb、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図12】図12は、粗粒ステンレスSUS304鋼における溶存酸素8ppm、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図13】図13は、粗粒ステンレスSUS316鋼における溶存酸素8ppm、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図14】図14は、微細粒ステンレスSUS304鋼における溶存酸素8ppm、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図15】図15は、微細粒ステンレスSUS304鋼に600 ×100時間焼鈍処理した材料における溶存酸素8ppm、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図16】図16は、微細粒ステンレスSUS304鋼に700 ×100時間焼鈍処理した材料における溶存酸素8ppm、325 /15MPa SSRT試験後のSEM破面観察像を示す図(写真)である。

【図17】図17は、微細粒ステンレス鋼及びその後の焼鈍処理をした材料における圧延方向に対する直角方向のEPMAによるSiライン分析結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について説明する。

<製造方法>

本発明の一形態は、C量0.15wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量6.0~14.0wt%、Cr量16.0~22.0wt%及びMo量3.0wt%以下を含み、残部がFe及び不可避免の不純物からなり、平均結晶粒径が10µm以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼において、600 ~700 で48時間以上の保持処理を施すことを特徴とする、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼の製造方法(以下、「本発明の製造方法」とも称する)に関する。

【0013】

以下、ステンレス鋼の化学組成について説明する。なお、各元素の含有量の「%」表示は「質量%」を意味する。

【0014】

(ステンレス鋼の化学組成)

Cは、オーステナイト生成元素であり、オーステナイトの安定度を確保する目的で添加される。多量にCが添加されると、硬質になり加工性が低下する。また、炭化物の析出が促進されて、本発明の目的とする耐応力腐食割れ性が阻害される。そのため、C含有量の

10

20

30

40

50

上限を0.15%とする。この上限は、好ましくは0.08%である。C含有量の下限は、製造性との関係から、0.005%とすることが好ましい。

【0015】

Siは、強力な脱酸剤として有効である。しかし、多量にSiを添加すると、硬質化するとともに製造性を阻害する。このため、Si含有量の上限を1%とする。この上限は、好ましくは0.8%である。一方、Siは、本発明の目的とする耐応力腐食割れ性を向上させる作用を持つ。これら作用を得るには、Siを0.5%以上含有することが好ましい。しかし、過剰な添加は、硬質化を助長するため、Si含有量の下限は、製造性との関係から、0.1%とすることが好ましい。

【0016】

Mnは、オーステナイト生成元素であり、オーステナイト安定度の確保と加工性の向上を目的として添加される。多量にMnが添加されると、MnSが形成され、耐食性が低下する。これにより本発明の目的とする耐応力腐食割れ性が阻害される。そのため、Mn含有量の上限を2%とする。この上限は、好ましくは1%である。Mn含有量の下限は、上記目的のために0.5%とすることが好ましい。

【0017】

Niは、オーステナイト系ステンレス鋼には不可欠な元素であり、オーステナイトの安定度および加工性の確保の点から、Ni含有量の下限を6%とする。この下限は、好ましくは8%、より好ましくは10%である。一方、Niは、高価で希少な元素であり、かつ本発明の目的とする結晶粒の微細化を阻害する作用も有する。このため、Ni含有量の上限を14%とする。この上限は、好ましくは10.5%以下、より好ましくは8%以下である。

【0018】

十分な耐食性を得るためには、Crを16%以上含有する必要があるため、Cr含有量の下限を16%とする。この下限は、好ましくは18%である。一方、多量にCrが添加されると、硬質化し、またフェライトまた相が形成され、これにより加工性が低下する。さらに、本発明の目的とする結晶粒の微細化が阻害される。そのため、Cr含有量の上限を22%とする。この上限は、好ましくは20%、より好ましくは18%である。

【0019】

Moは、耐食性および本発明の目的とする耐応力腐食割れ性を向上させるために適時添加してもよい。しかし、Moは大変高価で希少な元素であるため、添加する場合には、Moの含有量の上限を3%とする。この上限は、好ましくは2.5%である。上記効果を得るために、Moの含有量の下限を0.1%、より好ましくは、2%とすることが好ましい。Moの含有量は、0%でもよい。

【0020】

さらに、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼は、上記の成分以外に、不可避的不純物の一部としてP、Sを下記の範囲で含有してもよい。P、Sは、熱間加工性や耐食性に有害な元素である。P、S含有量を0.1%以下とすることが好ましい。P含有量は、より好ましくは0.045%以下である。S含有量を0.03%以下とすることが好ましい。S含有量は、より好ましくは0.01%以下である。

【0021】

上記化学組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼として、限定されないが、市販のSUS301、SUS304、SUS316等が挙げられる。SUS301としては、具体的には、例えば、C量0.15wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量6.0~8.0wt%及びCr量16.0~18.0wt%を含み、残部がFe及び不可避的不純物からなる、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼である。SUS304としては、具体的には、例えば、C量0.08wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量8.0~10.5wt%及びCr量18.0~20.0wt%を含み、残部がFe及び不可避的不純物からなる、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼である。SUS316としては、具体的には、例えば、C量0.08wt%以下、Si量1.00wt%以下、Mn量2.0wt%以下、Ni量10.0~14.0wt%、Cr量16.0~18.0wt%及びMo量2.0~3.0wt%を含み、残部がFe及び不可避的不純物からなる、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼である。

10

20

30

40

50

これらを平均結晶粒径を10 μ m以下に微細粒化して本発明に用いることができる。

【0022】

なお、本発明において、微細粒とは、平均結晶粒径が10 μ m以下であることを意味する。結晶粒を微細化（平均結晶粒径10 μ m以下、好ましくは3 μ m以下、好ましくは0.5 μ m以上）することによって、割れの起点となる粒内面積率が大幅に減少する。平均結晶粒径は、例えば、実施例に記載の鋼—結晶粒度の顕微鏡試験方法により測定することができる。

【0023】

（製造工程）

本発明の微細粒オーステナイト系ステンレス鋼の製造方法は、上記鋼成分を有し、平均結晶粒径10 μ m以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼において、600～700
10
で48時間以上の保持処理を施す工程を含むことを特徴とする。このような本発明の製造方法により、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼の脆性破壊を抑制し、かつ優れた引張、延性バランスを発現させることが可能である。

【0024】

本発明の鋼板の製造方法には、上記鋼成分を有する鋳片を熱間圧延して熱延板とし、熱延板を焼鈍（熱延板焼鈍）し、焼鈍された熱延板を冷間圧延した冷延板とし、冷延板を焼鈍（冷延板焼鈍）した微細粒ステンレス鋼を使用することができる。

冷延板焼鈍までの製造方法は、特に限定されず、公知の条件が適用される。例えば、以下のような方法により行うことができる。

【0025】

熱延板焼鈍にて、冷間圧延に供するオーステナイト粒を20 μ m以上に粗粒化して、冷間圧延で加工誘起マルテンサイト変態を促進するために、熱延板焼鈍の温度を1050～1200の範囲とすることが好ましい。熱延板焼鈍の温度が1050未満の場合、オーステナイト粒径が20 μ m未満となる場合がある。熱延板焼鈍の温度が1200超の場合、焼鈍後の酸洗性などが低下し、表面品質を阻害する場合がある。また、1200超の焼鈍は、設備への負荷も大きい。熱延板焼鈍の温度は、より好ましくは1080～1180の範囲である。

【0026】

冷間圧延では、加工誘起マルテンサイト変態を促進させるために、圧下率を70%以上とし、かつ圧延温度を50以下とすることが好ましい。

圧下率が70%未満の場合、加工誘起マルテンサイトの体積率は50%未満となり、微細粒組織を形成することが困難となる。圧下率は、80%以上が好ましく、85%以上がより好ましい。圧下率の上限は、特に規定するものではないが、熱延板製造と冷延設備能力を考慮して90%以下が好ましい。

圧延温度が50超の場合、加工誘起マルテンサイト体積率は50%未満となり、前記したように微細粒組織の形成が困難となる。圧延温度の下限は、特に規定するものではないが、工業的には水冷で到達する温度10以上が好ましい。小規模の圧延設備で製造する場合、圧延温度は、10以上に限定されず、液体窒素等の冷却で到達する低温（例えば、200）でも構わない。

【0027】

冷間圧延後の最終焼鈍では、平均結晶粒径を10 μ m以下とするために、最終焼鈍の温度を600～1050の範囲とする。最終焼鈍の温度が600未満の場合、冷間圧延での歪が蓄積された状態であり、オーステナイト粒の再結晶が不十分となり加工性が著しく低下する。最終焼鈍の温度の下限を750以上とすることが好ましい。最終焼鈍の温度が1050超の場合、オーステナイトの結晶粒成長が進行し、平均結晶粒径は10 μ m以上となる。最終焼鈍の温度を900以下とすることが好ましい。

【0028】

最終焼鈍の温度が700～900の場合、最終焼鈍の焼鈍時間を、1時間超とすることが好ましい。最終焼鈍の焼鈍時間は、より好ましくは2時間以上である。最終焼鈍の焼鈍時間（保持時間）の上限は、限定するものではないが、クロム系ステンレスで工業的に公知な箱焼鈍を想定して、24時間以下とすることが好ましい。最終焼鈍の焼鈍時間を4～24時間
40
50

の範囲とすることがより好ましい。最終焼鈍の温度が900 超～1050 の場合、結晶粒成長を考慮して、焼鈍時間を10分以下とすること（短時間保持）が好ましい。より好ましくは、最終焼鈍の焼鈍時間（保持時間）を1分以下としても構わない。

【0029】

次に、本発明の製造方法の特徴である、保持処理（焼鈍）について説明する。冷延板焼鈍後の鋼板を、比較的低温で、長時間保持する。本発明では、上記特定条件の保持処理を行うことで、結晶粒径の粗大化や特定成分の濃化を抑制しつつ、微細結晶のひずみの解消、成分の均一化が進行することにより、脆化が抑制され、延性が付与されるものと考えられる。

なお、保持処理（焼鈍）は、冷間圧延後の最終焼鈍を兼ねることも可能である。

【0030】

保持温度が高すぎる場合、得られた再結晶オーステナイト粒の粗大化によって強度が低下する。さらに析出物が凝集・粗大化し、再結晶オーステナイト粒界に分布する。これらにより、耐粒界腐食性及び耐応力腐食割れ性が劣化する。温度が低すぎる場合、各種溶存酸素濃度環境下での十分な延性が付与されない。よって、焼鈍温度の下限は、通常600 以上、600 超、650 以上、680 以上、又は690 以上、上限は700 以下又は700 未満である。

【0031】

焼鈍時間としては、十分な脆化抑制、延性付与のために、通常48時間以上、60時間以上、72時間以上、84時間以上、96時間以上又は100時間以上である。上限は、限定されないが、効率等の観点から、例えば、1000時間以下、500時間以下、300時間以下又は200時間以下である。

【0032】

（ステンレス鋼）

本発明のオーステナイト系微細粒ステンレス鋼は、溶存酸素濃度に依存せず、高温引張環境下で優れた物性を有することを特徴とする。すなわち、本発明のオーステナイト系微細粒ステンレス鋼は、原子力用部材等として好適に用いることができる。

本発明においては、上記のような低温長時間（例えば600 ～700 、24時間以上）の焼鈍工程とすることで、本発明の特定の物性を有するステンレス鋼を得ることができる。

【0033】

本発明の一形態は、上記鋼組成を有し、平均結晶粒径が10 μ m以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼であって、325 の温度、15MPaの圧力及び1ppb未満の溶存酸素濃度で、低ひずみ速度引張試験での引張強度×伸びバランスが17000MPa%以上である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼である。「1ppb未満の溶存酸素濃度で」とは、検出限界を1ppbとして、溶存酸素を検出しないことを意味する。本発明のステンレス鋼は、溶存酸素濃度に依存せず（例えば<1ppb～8.0ppm）、優れた引張強度×伸びバランスを有する。

【0034】

本発明の一形態は、上記鋼組成を有し、平均結晶粒径が10 μ m以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼であって、325 の温度、15MPaの圧力及び1ppb未満の溶存酸素濃度で、低ひずみ速度引張試験での引張強度が750MPa以上、かつ伸びが22%以上である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼である。本発明のステンレス鋼は、溶存酸素濃度に依存せず（例えば<1ppb～8.0ppm）、優れた引張強度、伸びを有する。

【0035】

引張強度及び伸びは、例えば、実施例に記載のSSRT試験により求められる。引張強度は限定されないが、通常750MPa以上、好ましくは900MPa以上、より好ましくは1000MPa以上である。上限は限定されないが、加工性等の観点から、1500MPa以下である。また、伸びは、限定されないが、通常22%以上、好ましくは23%以上、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは60%以上である。上限は限定されないが、加工性等の観点から、70%以下であ

10

20

30

40

50

る。

【0036】

高強度かつ延性に優れた鋼板の指標として、引張強度×伸びバランスが用いられる。引張強度×伸びバランスは、上記試験により求められる引張強度に伸びを乗じた値である。引張強度×伸びバランスは限定されないが、通常17000MPa%以上、好ましくは25000MPa%以上、より好ましくは28000MPa%以上である。

【0037】

本発明の一形態は、上記鋼組成を有し、平均結晶粒径が10 μ m以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼であって、325 $^{\circ}$ の温度、15MPaの圧力及び1ppb未満の溶存酸素濃度で、脆性破面率が6%未満である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼である。本発明のステンレス鋼は、溶存酸素濃度に依存せず（例えば<1ppb~8.0ppm）、脆化が抑制され、低い脆性破面率を有する。

10

【0038】

脆性破面率は、例えば、実施例に記載のSSRT試験により引張破断した試験片の破面の全面積に対する脆性破面の面積の百分率である。脆性破面率は限定されないが、通常6%未満、好ましくは5%未満、より好ましくは0.1%である。

【0039】

本発明の一形態は、上記鋼組成を有し、ステンレス鋼のCr炭化物量が、原料の粗粒ステンレス鋼のCr炭化物量の30%以下である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼である。

【0040】

ステンレス鋼のCr炭化物量は、例えば、実施例に記載のX線回折分析により求められる。すなわち、ステンレス鋼表面をX線回折分析し、Cr炭化物に由来するピーク強度を測定する。粗粒ステンレス鋼のCr炭化物に由来するピーク強度（すなわち、Cr炭化物量）を100%としたとき、本発明のステンレス鋼中のCr炭化物に由来するピーク強度（すなわち、Cr炭化物量）は30%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは1%以下である。

20

Cr炭化物に由来するピークは、例えば、CuK α 線を用いたX線回折であれば、回折角 $2\theta = 52^{\circ}$ 、 76° 付近に現れるピークである。 $2\theta = 52^{\circ}$ 付近とは、例えば、 $2\theta = 52 \pm 0.5^{\circ}$ 、 $2\theta = 76^{\circ}$ 付近とは、例えば、 $2\theta = 76 \pm 0.5^{\circ}$ である。

上記Cr炭化物は、 $2\theta = 52^{\circ}$ 又は 76° 付近に現れるピークのいずれかのピークについて達成されるものであってよく、 $2\theta = 52^{\circ}$ 及び 76° 付近に現れるピークのいずれもが達成するものであってもよい。

30

【0041】

本発明の一形態は、上記鋼組成を有し、ステンレス鋼中のSi濃度分布が、原料の粗粒ステンレス鋼のSi濃度 $\pm 0.3\text{wt}\%$ 未満である、オーステナイト系微細粒ステンレス鋼である。

ステンレス鋼中のSi濃度分布は、例えば、実施例に記載の電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）分析により求められる。すなわち、ステンレス鋼表面の特定の領域をライン分析し、原料の粗粒ステンレス鋼のSi濃度からの、領域内の平均値又は最高値のSi濃度分布を求める。

ステンレス鋼中のSi濃度分布は限定されないが、通常原料の粗粒ステンレス鋼のSi濃度（例えば、溶鋼分析値、製品分析値等）に対して、 $\pm 0.3\text{wt}\%$ 未満、好ましくは $\pm 0.2\text{wt}\%$ 未満、より好ましくは $\pm 0.1\text{wt}\%$ 未満である。

40

【実施例】

【0042】

以下に実施例を挙げて本発明の詳細を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0043】

本実施形態で用いたオーステナイト系ステンレス鋼は、汎用成分のSUS304鋼である。その成分は、C量0.10%以下、Si量1.00%以下、Mn量2.0%以下、Ni量8~12%、Cr量18~22%を含み、残部がFe及び不可避免的不純物からなる。以下、微細粒化を行っていないステンレス鋼を、「粗粒ステンレス鋼」と称する。これを強加工にて冷間圧延後、加工誘起マルテンサ

50

イトからオーステナイトへの相変態を利用して、600 ~ 1050 にて、1分~24時間保持した。以下、同方法によって得られた微細粒化ステンレス鋼を、「微細粒ステンレス鋼まま材」と称する。この際の平均結晶粒径はJIS G 0551に規定する鋼—結晶粒度の顕微鏡試験方法により求めた。その結果、図1(a)に示す扁平のない平均結晶粒径2.64 μm を有する微細粒ステンレス鋼(600 ~ 1050、1時間未満保持)が作製できている。

【0044】

この材料の加熱処理による結晶粒粗大化傾向を調査すべく、図1(b)に、微細粒ステンレス鋼まま材を600 で100時間保持した後のミクロ組織を示す。平均結晶粒径2.67 μm と、長時間保持にも関わらず、粗大化は確認されなかった。

【0045】

次に図2に微細粒ステンレス鋼まま材を各温度域で100時間保持した際の結晶粒径変化、硬さ変化を示す。硬さは、JIS Z2244に規定する硬度測定方法により求めた。700 までは、微細粒ステンレス鋼まま材と各温度域で100時間保持した材料では、ほぼ同様の結晶粒径を示したのに対し、800 以上の温度域では、徐々に粗大化が加速し、900 で15 μm まで粗大化した。その後1000 になると、114 μm まで急激な粗大化が生じた。一方で、温度上昇に伴う硬さ変化は、微細粒ステンレス鋼まま材から600 で100時間保持した材料まで、硬さ(HV)317とほとんど変化が生じていなかった。その後、温度上昇に伴い、単調に硬さは低下し、1000 でHV150となった。以上のことから、微細粒ステンレス鋼は、700 以下の温度域であれば、100時間以上の長時間の加熱処理においても、結晶粒の急激な粗大化は生じず、かつ強度低下も少ないといえる。

【0046】

図3に、粗粒ステンレスSUS304鋼、微細粒ステンレス鋼まま材及びその後各温度で100時間保持した材料におけるX線回折結果を示す。X線回折は、JIS K0131に規定する試験方法により求めた。すなわち、X線:Cu K α 、出力:40kV、40mA、測定範囲:40 100 $^\circ$ 、ステップ角:0.02 $^\circ$ 、走査速度:2 $^\circ$ /secの条件で測定した。微細粒ステンレス鋼まま材から650 で100時間保持した材料までは、 α 相のピークが観察されていたが、700 で100時間保持した材料で2 θ =52 $^\circ$ 、76 $^\circ$ 付近にCr炭化物のピークが顕著に認められた。以上のことから、微細粒ステンレスSUS304鋼は、700 未満では、超微細粒ステンレスまま材と同様の構成相となっており、700 からCr炭化物が徐々に生成し、750 でCr炭化物周辺は完全にCr欠乏による鋭敏化が生じるものと推察される。一方で、粗粒ステンレスSUS304鋼において、同様の2 θ =52 $^\circ$ 、76 $^\circ$ 付近のピーク強度を比較すると、明らかに微細粒ステンレスSUS304鋼よりも高いピーク強度が観察された。そこで、粗粒ステンレスSUS304鋼のピーク強度(2 θ =52 $^\circ$ 、76 $^\circ$ 付近のそれぞれのピーク強度)をCr炭化物生成量100%と仮定すると、微細粒ステンレスSUS304鋼で、最もCr炭化物ピーク強度の高かった750 加熱材の炭化物生成量は、15~30%であると推定できる。このことから、微細粒ステンレスSUS304鋼は、従来の粗粒ステンレスSUS304鋼よりも、格段に少ないCr炭化物量で存在することができる。また、その後の焼鈍処理を600~700 とすることで、Cr炭化物の生成を抑制することができる。

【0047】

表1に、加圧水型原子炉(Pressurized Water Reactor,PWR)環境下を再現した温度325、圧力15MPa、溶存水素<1ppb、変位速度0.005mm/minで、溶存酸素濃度を<1ppb、8ppmと広範囲に変化させた際の各材料のSSRT試験結果を示す。従来材の結晶粒径100 μm 程度の粗粒ステンレスSUS304鋼、SUS316鋼ではいずれも<1ppbで、引張強度約560MPa、伸び35%、8ppmで引張強度約590MPa、破断伸び39~44%となった。一方で、結晶粒径2.64 μm の微細粒ステンレスSUS304鋼は、溶存酸素濃度<1ppb、8ppmともに引張強度は900~930MPaと高い値を示したが、破断伸びは7~9%と著しく低い値を示した。一方で溶存酸素濃度<1ppbにおけるこれらの脆性破面率を比較すると、粗粒ステンレス鋼では12~24%であったのに対し、微細粒ステンレス鋼まま材では、わずか5%程度、8ppmにおいては、まったく脆性破面は観察されなかった。このことから、微細粒ステンレス鋼まま材では、PWR環境下で脆性破壊しにくいものと推察される。さらに、その後の焼鈍処理で、600 で100時間保持した材料は

10

20

30

40

50

、微細粒ステンレス鋼まま材に対し、いずれの溶存酸素濃度においても、脆性破面率は同等で、伸び、及び最大応力×伸びバランスが向上されている。700 で100時間保持した材料は、微細粒ステンレス鋼まま材に対し、脆性破面率は同等又は低減し、伸び、及び最大応力×伸びバランスが顕著に向上されている。このことから、低温長時間焼鈍処理により、高温引張環境下で優れた強度延性バランスを有する材料となることがわかる。特に700 ×48時間以上の熱処理を行った際の最大応力×伸びバランスは、17000MPa・%以上となっており、優れた機械的性質を示す。

【0048】

【表1】

表1

試料名	溶存酸素濃度	変位速度 mm/s	引張強度 MPa	最大試験力時全伸び %	破断伸び %	最大応力×伸び MPa・%	結晶粒径 μm	脆性破面率 %
粗粒SU S316	<1ppb	0.005	564	31.6	35	19740	109	12
粗粒SU S304	<1ppb	0.005	558	30.6	35	19530	116	24
微細粒SU S304	<1ppb	0.005	900	7.2	8.9	8010	2.64	5.4
微細粒SU S304+ 600°C×100h	<1ppb	0.005	901	8.66	11	9911	2.67	5.4
微細粒SU S304+ 700°C×24h	<1ppb	0.005	783	16.3	21	16443	2.67	—
微細粒SU S304+ 700°C×48h	<1ppb	0.005	773	19.4	22	17006	2.67	—
微細粒SU S304+ 700°C×100h	<1ppb	0.005	768	19.8	23	17664	2.67	5
粗粒SU S316	8ppm	0.005	593	34.6	39	23127	109	0
粗粒SU S304	8ppm	0.005	591	39.2	44	26004	116	0
微細粒SU S304	8ppm	0.005	930	6.4	7.9	7347	2.64	0
微細粒SU S304+ 600°C×100h	8ppm	0.005	887	9.9	12	10644	2.67	0
微細粒SU S304+ 700°C×100h	8ppm	0.005	845	21.8	23	19435	2.67	0

【0049】

図4に、微細粒ステンレスSUS304鋼まま材及び粗粒ステンレスSUS304鋼、粗粒ステンレス鋼SUS316鋼の室温引張試験結果を示す。機械的特性は、JIS Z2241に規定する引張試験方法により求めた。微細粒ステンレスSUS304鋼まま材は、引張強度900MPa、伸び40%以上の優れた強度、延性バランスを示しているのに対し、粗粒ステンレス鋼はいずれも伸びは70%以上と大きいのが、引張強度は600MPa程度と低いことがわかる。SSRT試験での結果と比較すると、溶存酸素を含むPWR環境下では、いずれも伸びの低下が生じるものと推察される。

30

一方で、これら微細粒ステンレス鋼まま材を600 ~ 700 で48時間以上の保持処理を施すと、高強度を保ったまま、優れた延性特性を示す。

【0050】

図5に粗粒ステンレス鋼、微細粒ステンレスSUS304鋼まま材、及び各温度及び時間で保持した微細粒ステンレスSUS304鋼の応力、ひずみ線図を示す。溶存酸素<1ppb、8ppmいずれも微細粒ステンレス鋼まま材では、最大応力に到達した後、急激に破断に至る。一方で、700 で48時間以上保持した材料では、従来材である粗粒ステンレスSUS304鋼、粗粒ステンレスSUS316鋼の引張強度600MPaをはるかに上回る約800MPaの強度を維持しつつ、粗粒ステンレス鋼に迫る伸び値22%を得た。

40

【0051】

図6に溶存酸素濃度<1ppbで実施したSSRT試験での従来材である粗粒ステンレス鋼、微細粒ステンレス鋼まま材及びその後各温度で保持した微細粒ステンレス鋼における最大応力×破断伸びに対する脆性破面率を示す。すなわち、SSRT試験にて破断した試験片の破面を走査電子顕微鏡(SEM)により観察し、脆性破面率を算出した。従来材の粗粒ステンレス鋼は、いずれも12%以上の高い脆性破面率を示したのに対して、微細粒ステンレス鋼まま材及びその後加熱保持した微細粒ステンレス鋼は、いずれも脆性破面率は、6%未満と保持温度に依存せず、非常に低い値を示した。加熱保持した微細粒ステンレス鋼では、微細粒ステンレス鋼まま材に対して最大応力×破断伸びバランスが向上し、特に従来材と同等レベルの強度、伸びバランスを示す材料は、700 ×100時間保持した材料であることがわかる

50

。このことから、微細粒ステンレス鋼まま材の早期破断を改善するのに好ましい熱処理条件は、700 × 48時間以上といえる。

【 0 0 5 2 】

図7に、溶存酸素濃度<1ppbでの粗粒ステンレスSUS304鋼、図8に粗粒ステンレスSUS316鋼のSSRT試験後の破面SEM観察結果を示す。側面部に多くの脆性破面が認められた。また横断面では、脆性的なひび割れが数多く観察された。

【 0 0 5 3 】

図9、10、11に溶存酸素濃度<1ppbでの微細粒ステンレス鋼まま材、その後の600 × 100時間、700 × 100時間保持した材料のSSRT試験後の破面SEM観察結果を示す。いずれも、破面全体のうちの脆性破面は一部のみであった。しかしながら、横断面観察では、微細粒ステンレス鋼まま材で多数の小さなひび割れが観察された。一方で、600、700と保持温度の上昇に伴い、ひび割れの頻度は軽減されていることもわかる。

【 0 0 5 4 】

図12に溶存酸素濃度8ppmでの粗粒ステンレスSUS304鋼、図13に粗粒ステンレスSUS316鋼のSSRT試験後の破面SEM観察結果を示す。いずれも延性破面のみしか観察されず、横断面ではひび割れは観察されなかった。

【 0 0 5 5 】

図14、15、16に溶存酸素濃度8ppmでの微細粒ステンレス鋼まま材、その後の600 × 100時間、700 × 100時間保持した微細粒ステンレス鋼のSSRT試験後の破面SEM観察結果を示す。いずれも明瞭なくびれが観察されるとともに、延性破面のみ認められた。一方で、横断面では一部ひび割れが観察されたが、その頻度は図9、10、11に比べ、明らかに軽微であった。

【 0 0 5 6 】

図17に、超微細粒ステンレスSUS304鋼及びその後各温度で保持処理した材料における圧延方向に直角な方向におけるEPMAによるSi元素のライン分析結果を示す。ここでEPMA(分光結晶:LiF、加速電圧:15kV、照射電流: 2.0×10^{-8} A、照射ビーム直径:1 μ m)により0.12 μ mステップで30 μ mの領域をライン分析し、原料の粗粒ステンレスSUS304鋼のSi濃度に対し、超微細粒ステンレスSUS304鋼及び焼鈍処理した材料の領域内の全測定点のSi濃度を比較した。超微細粒ステンレスSUS304鋼では、一部Siの微量元素の局所的な濃化が確認された。成分濃化分布から、強圧延時のフローに依存した成分偏析が生じている可能性が高い。一方で、600 ~ 750 焼鈍処理した微細粒ステンレス鋼では、それら成分偏析は、平坦となり(原料の粗粒ステンレス鋼のSi濃度 ± 0.3 wt%未満)、成分偏析は改善されていることがわかる。このことから、成分偏析は、微細粒ステンレスSUS304鋼のSSRT試験で生じた脆性破壊の一要因であると推察される。

【 0 0 5 7 】

以上のことから、微細粒ステンレスSUS304鋼に600 ~ 700 で長時間保持処理を施すと、溶存酸素濃度に依存しなく、かつ強度 × 伸びバランスに優れた原子力用材料を形成できると考えられる。

【 0 0 5 8 】

このことは、これまで成分改良により、応力腐食割れ抑制を図ってきた材料開発とは異なり、従来材の結晶粒径を微細化させ、かつ保持温度制御を行うことで、過酷なPWR環境下に耐える材料を創製できる可能性を示唆している。またこの焼鈍処理は、結晶粒界制御にも寄与するものと考えられ、粒界腐食の抑制にも寄与するものと推察される。

【 0 0 5 9 】

これまでのステンレス鋼に対して、微細粒ステンレス鋼とすることに加え、これを600 ~ 700 で長時間保持処理を施すと、溶存酸素濃度の違いによる脆化現象が生じづらく、かつ優れた強度延性バランスを有する原子力材料となりえることが明らかとなった。特にこの材料は、700 までは、ほとんど結晶粒径の粗大化はなく、安定であることから、原子力特に燃料被覆管用材料のみならず、700 以下の発電用耐熱材料としても、その適用範囲を拡大することも可能である。

10

20

30

40

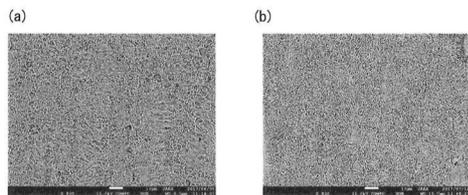
50

【産業上の利用可能性】

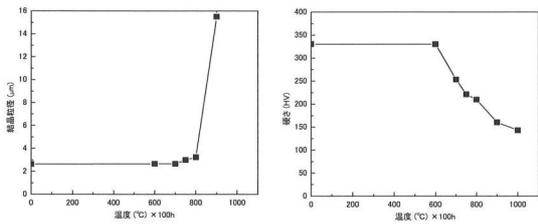
【0060】

本発明は、原子力用部材等に適用できる。

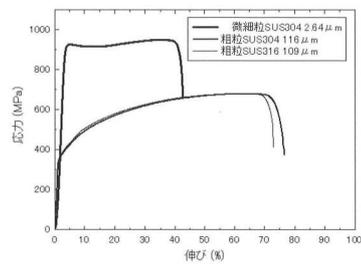
【図1】



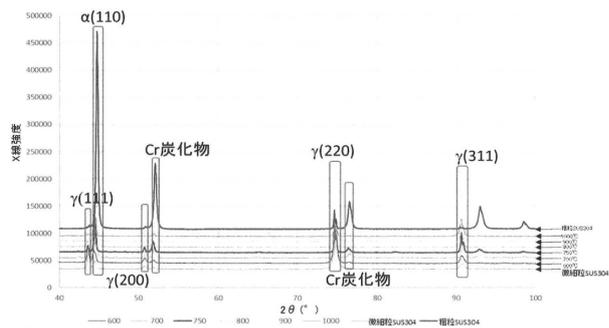
【図2】



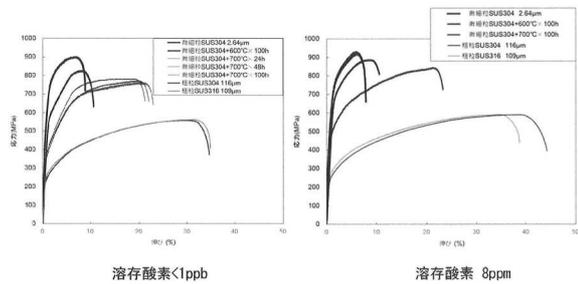
【図4】



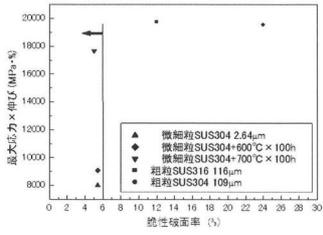
【図3】



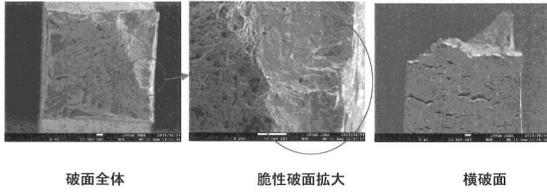
【図5】



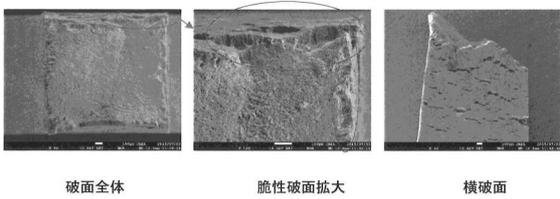
【 図 6 】



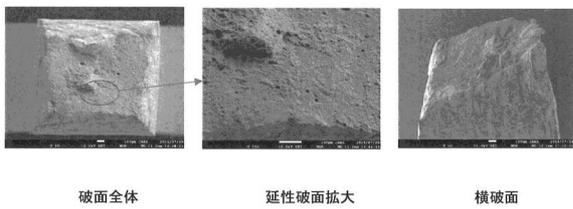
【 図 7 】



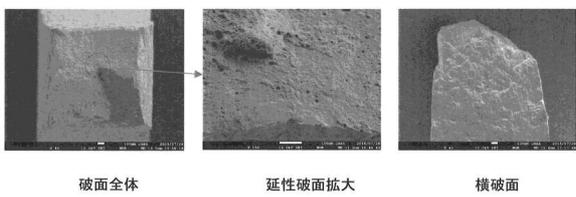
【 図 8 】



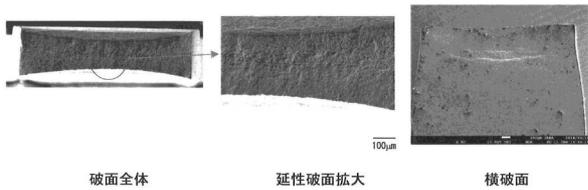
【 図 1 2 】



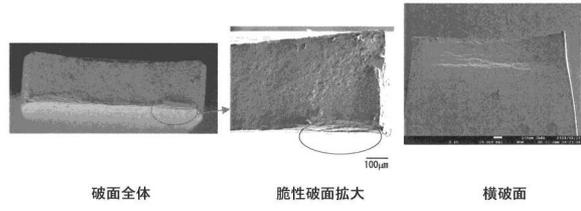
【 図 1 3 】



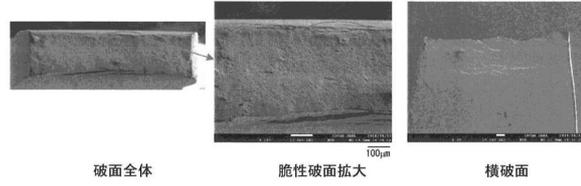
【 図 1 4 】



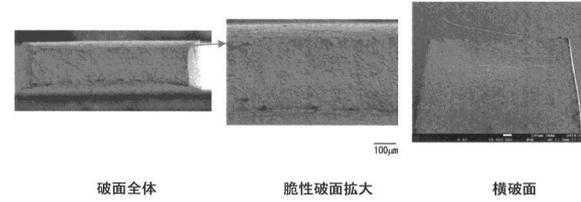
【 図 9 】



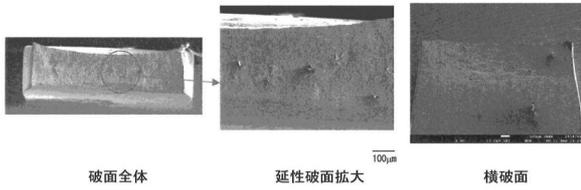
【 図 1 0 】



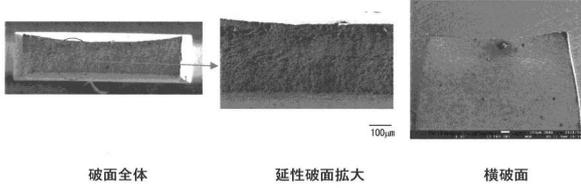
【 図 1 1 】



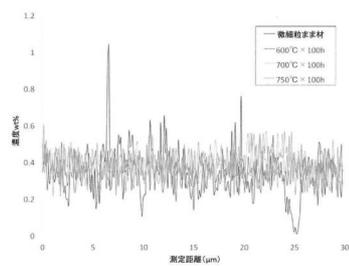
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 広田 憲亮

茨城県東茨城郡大洗町成田町4 0 0 2 番地 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 大洗研究所内

(72)発明者 武内 伴照

茨城県東茨城郡大洗町成田町4 0 0 2 番地 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 大洗研究所内

(72)発明者 中野 寛子

茨城県東茨城郡大洗町成田町4 0 0 2 番地 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 大洗研究所内

(72)発明者 菊池 淳

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

Fターム(参考) 4K037 EA04 EA05 EA06 EA12 EA15 EA17 EA21 EA23 EA25 EA27
EB06 EB08 EB09 FF03 FJ04 FJ05 FJ06 FJ07 FM04 JA07