

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5205577号
(P5205577)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 1 D 8/00 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 2 C 38/58 (2006.01)

C 2 1 D 8/00 E

C 2 2 C 38/00 3 O 2 L

C 2 2 C 38/58

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-24422 (P2008-24422)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成20年2月4日(2008.2.4)		独立行政法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2009-185313 (P2009-185313A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成21年8月20日(2009.8.20)	(73) 特許権者	504173471
審査請求日	平成21年12月21日(2009.12.21)		国立大学法人北海道大学
			北海道札幌市北区北8条西5丁目
		(73) 特許権者	504157024
			国立大学法人東北大学
			宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
		(74) 代理人	100074631
			弁理士 高田 幸彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒界制御型耐照射性SUS316相当鋼およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1373Kで30分間の溶体化熱処理を施した、重量でC：0.04 - 0.08%，Si：0.60 - 1.00%，Mn：1.40 - 2.00%，P：0.015 - 0.040%，S：0.010%以下，Ni：13.00 - 14.00%，Cr：16.00 - 18.00%，Mo：2.00 - 3.00%，Co：0.02%以下，B：0.0020 - 0.0060%，N：0.0100%以下，Cu：0.20%以下，Ti：0.05 - 0.10%，V：0.20%以下，Nb：0.05 - 0.10%，Ta：0.05%以下，As：0.030%以下，Al：0.050%以下，Zr：0.10%以下，およびO：0.0040%以下の化学成分を含有し、残部がFeおよび不可避不純物から成る耐照射性SUS316相当鋼に、圧延率3%の冷間圧延を施した後、1380K以上1420K以下の温度範囲で3時間以上保持する加工熱処理を施すことを特徴とする粒界制御型耐照射性SUS316相当鋼の製造方法。

【請求項2】

原子炉内で使用される、重量で：C：0.04 - 0.08%，Si：0.60 - 1.00%，Mn：1.40 - 2.00%，P：0.015 - 0.040%，S：0.010%以下，Ni：13.00 - 14.00%，Cr：16.00 - 18.00%，Mo：2.00 - 3.00%，Co：0.02%以下，B：0.0020 - 0.0060%，N：0.0100%以下，Cu：0.20%以下，Ti：0.05 - 0.10%，V：0.20%以下，Nb：0.05 - 0.10%，Ta：0.05%以下，As：0.030%以下，

A l : 0 . 0 5 0 % 以下 , Z r : 0 . 1 0 % 以下 , および O : 0 . 0 0 4 0 % 以下の化学成分を含有し、残部が F e および不可避不純物から成る耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼であって、該耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼内の少なくとも一部のランダム粒界が対応粒界によって分断された粒界分布を有する粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、原子炉の炉心構成要素や、特殊な化学プラント等に使用される改良された金属材料に係り、特に、優れた耐食性および耐照射特性を有する粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼およびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

例えば、原子炉の炉心構成要素は、高温の冷却材に接触するため、一般のステンレス鋼を使用した場合、粒界腐食を起こすことが考えられる。また、 γ 線等の高エネルギー粒子線に長時間晒されるため、寸法変化や粒界脆化など材料組織の変化に起因した劣化が生じることも考えられる。このため、現在、原子炉の炉心構成要素等には、耐食性に優れた J I S 規格の S U S 3 0 4 や S U S 3 1 6 などが使用されている。

【 0 0 0 3 】

これら S U S の結晶粒界に起こり得る粒界腐食の可能性をさらに低減するために、これまで S U S 3 0 4 や S U S 3 1 6 を化学的方法あるいは物理的方法を用いて改良する試みがなされてきた。化学的方法を用いたものとして、すでに、S U S 3 1 6 の化学成分を変更した耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼が開発されている（非特許文献 1 を参照）。また、物理的方法を用いたものとして、これらの S U S に所定の条件下で冷間圧延を行った後、所定の条件下で加工熱処理を行って、 Σ 値が 2 9 以下の対応粒界の比率を高め、それにより耐粒界腐食性を高めた S U S 3 0 4 や S U S 3 1 6 が開発されている（特許文献 1 を参照）。

20

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 2 5 3 4 0 1 号公報

【非特許文献 1】立石嘉徳他、日本原子力学会誌、V o l . 3 0 , N o 1 1 (1 9 8 8)
p . 1 0 0 5

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

上述のように、すでに十分に耐照射性および耐食性に優れた原子力用材料が開発されているが、より高出力、長寿命の原子炉に十分適用可能な材料が求められている。

【 0 0 0 5 】

したがって、本発明の目的は、優れた耐照射性および耐食性を持つ金属材料、およびその材料を容易に製造できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

上述の目的を達成するため、本発明では、J I S 規格の S U S 3 1 6 を化学的方法によって改良した、上述の耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼に、さらに物理的方法を加えて粒界を制御し、粒界腐食を顕著に防止できるようにしている。具体的には、耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼に 1 3 7 3 K で 3 0 分間溶体化熱処理を施し、その後 3 % の加工率で冷間圧延を施した後、1 3 8 0 K 以上 1 4 2 0 K 以下の温度範囲で 3 時間以上保持する加工熱処理を施す。各種実験の結果、このようにすることにより、耐食性に優れた粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼が極めて安定的に得られることがわかった。

40

【 0 0 0 7 】

また、このような製造方法で製造された粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼は、ランダム粒界が対応粒界によって分断される粒界分布を有する。したがって、例えば、表面的に腐食が発生したとしても、その腐食は対応粒界によって分断され、それ以上腐食が進行

50

することはない。

【0008】

本発明に係る粒界制御型耐照射性 SUS 316 相当鋼は、より具体的に言えば、原子炉内で使用される、重量で C : 0.04 - 0.08 %、Si : 0.60 - 1.00 %、Mn : 1.40 - 2.00 %、P : 0.015 - 0.040 %、S : 0.010 % 以下、Ni : 13.00 - 14.00 %、Cr : 16.00 - 18.00 %、Mo : 2.00 - 3.00 %、Co : 0.02 % 以下、B : 0.0020 - 0.0060 %、N : 0.0100 % 以下、Cu : 0.20 % 以下、Ti : 0.05 - 0.10 %、V : 0.20 % 以下、Nb : 0.05 - 0.10 %、Ta : 0.05 % 以下、As : 0.030 % 以下、Al : 0.050 % 以下、Zr : 0.10 % 以下、および O : 0.0040 % 以下の化学成分を含有する耐照射性 SUS 316 相当鋼であって、該耐照射性 SUS 316 相当鋼内の少なくとも一部のランダム粒界が対応粒界によって分断された粒界分布を有する。上述の化学成分を含有する耐照射性 SUS 316 相当鋼は、JIS 規格の SUS 316 にクリープ破断強度に好影響を及ぼす P、B、Ti、および Nb などの元素を微量添加して作製したものである。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明に係る粒界制御型耐照射性 SUS 316 相当鋼は、ランダム粒界が対応粒界によって分断される粒界分布を有することから、極めて優れた耐粒界腐食特性を示す。また、本発明に係る粒界制御型耐照射性 SUS 316 相当鋼の製造方法は、耐照射性 SUS 316 相当鋼の化学成分を変えずに、加工・熱処理などの簡単な冶金学的手法により、粒界を制御するようにしているため、非常に簡単で安価な製造方法である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、図面を参照して本願発明の最良の実施形態について説明するが、その前に、以下の説明で使用する用語の定義について明確にしておく。まず、

本願でいう耐照射性 SUS 316 相当鋼とは、重量で C : 0.04 - 0.08 %、Si : 0.60 - 1.00 %、Mn : 1.40 - 2.00 %、P : 0.015 - 0.040 %、S : 0.010 % 以下、Ni : 13.00 - 14.00 %、Cr : 16.00 - 18.00 %、Mo : 2.00 - 3.00 %、Co : 0.02 % 以下、B : 0.0020 - 0.0060 %、N : 0.0100 % 以下、Cu : 0.20 % 以下、Ti : 0.05 - 0.10 %、V : 0.20 % 以下、Nb : 0.05 - 0.10 %、Ta : 0.05 % 以下、As : 0.030 % 以下、Al : 0.050 % 以下、Zr : 0.10 % 以下、および O : 0.0040 % 以下の化学成分を含有するオーステナイト系ステンレス鋼であって、JIS 規格の SUS 316 に、主として P、B、Ti、および Nb の各元素を添加して、クリープ破断強度を高めた改良型のオーステナイト系ステンレス鋼である。

30

(2) 対応粒界とは幾何学的に整合性の高い特殊な粒界のことをいう。この粒界は一般に構造的にも安定で、力学的・化学的にも優れた特性を有している。2つの結晶の一つを回転軸の周囲に回転させた場合の2つの結晶の重なりを考える。この際、回転軸と回転角度によって原点以外にも周期的に重なる格子点が形成されるが、これを対応格子点という。もとの結晶格子の単位胞体積とここで形成される対応格子の単位胞体積の比を Σ (シグマ) 値とよぶ。 Σ 値が物理的な意味を持つのは、比較的小さな Σ 値の粒界であり、これを対応粒界とよんでいる。例えば双晶は $\Sigma 3$ となる。

40

(<http://www.nsg-ntr.com/GLASS/glass20.htm>) から抜粋)

(3) 粒界制御型とは、「加工・熱処理などの冶金学的手法により結晶粒界での原子配列に変化が与えられた」という意味である。

(4) K は絶対温度である。したがって、例えば、本願発明でいう溶体化熱処理温度の 1373 K とは、1100 のことであり、従来の文献に記載された単位との関係で、本願では両者を併用する場合がある。

【実施例 1】

50

【 0 0 1 1 】

さて、図 1 を参照する。この図は、粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼の材料製造プロセスにおける代表的な温度と時間の関係を模式的に表している。粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼は、結晶粒間の相対的な方位関係（粒界性格）において、全粒界長さに対する、 Σ 値が 2 9 以下の粒界長さの和の割合（対応粒界密度）が 8 0 % 以上の耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼と化学成分が同等であるが、両者の粒界性格分布は異なっている。かかる粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼は、図 1 に模式的に示されるような手順で製造した。すなわち、母材料である耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼に 1 3 7 3 K で 3 0 分間の溶体化熱処理を施した後に、圧延率 3 % の冷間圧延を行い、1 3 8 0 K から 1 4 2 0 K の温度範囲で 3 時間以上保持する加工熱処理を行って製造した。

10

【 0 0 1 2 】

耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼に 1 3 7 3 K で 3 0 分間の溶体化熱処理を施した後の内部組織における粒界性格分布を図 2 に示す。図 2 において、濃い線はランダム粒界を示し、薄い線は対応粒界を示している。また、この組織の対応粒界密度は 4 5 . 5 % であり、この段階ではまだ対応粒界密度が極めて小さいことがわかる。

【 0 0 1 3 】

また、粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼の代表例として、1 4 0 0 K で 3 時間の焼鈍熱処理を施して作製された同鋼の内部組織における粒界性格分布を図 3 に示す。図 3 においても、図 2 と同様に、濃い線はランダム粒界を示し、薄い線は対応粒界を示している。また、この組織の対応粒界密度は 8 2 . 9 % であり、粒界性格分布が飛躍的に改善されていることがわかる。

20

【 0 0 1 4 】

次に、実施例 1 によって製造された、H e イオン照射した粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼の薄膜試料における表面腐食挙動について考察した結果を、図 4 を参照して説明する。図 4 (A) において、（矢印で指摘された）ほぼ直線状の白線は粒界腐食を示している。図 4 (B) は、図 4 (A) と同一の構造を示しているが、図 4 (B) では、 $\Sigma 3$ 対応粒界の部分点を点線で明示している。

耐食性評価

【 0 0 1 5 】

腐食挙動を評価するために 1 0 % シュウ酸、並びに 5 0 % 硝酸水溶液による腐食試験を行い、光学顕微鏡、透過型顕微鏡 (T E M) などによって表面腐食状況を調べた。H e イオン照射したものに対しては、5 0 % 硝酸水溶液腐食テスト後の組織観察や厚さ評価マップ (Thickness map) による粒界腐食量の相対的評価などを実施した。図 4 に示しているように、粒界腐食現象が、より対称性の高い対応粒界 (図 4 (B) 中では { 1 1 1 } $\Sigma 3$) で顕著に抑制されることが明らかになった (図 4 (B) の実線と点線の関係に着目) 。粒界制御に伴うランダム粒界の分断化と腐食特性改善の効果が照射後においても担保されていることが確認された。

30

耐照射性評価

【 0 0 1 6 】

照射試験として電子線照射、および H e イオン照射を実施し、照射によるボイド形成、T E M による微細組織観察ならびに E D S (濃度分析装置) による粒界偏析を評価した。その結果を図 5 (A) および (B) に示す。図 5 (A) および (B) は、異なる二種類の粒界組織制御材を同一 H e イオン照射条件でシミュレーション照射した時の対応粒界 (図中では { 1 1 1 } $\Sigma 3$) 近傍におけるボイド形成状況を比較した写真で、図 5 (A) の粒界制御型 3 1 6 L オーステナイト鋼に比べて、図 5 (B) の粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼では明らかにボイド形成が抑制されており、粒界組織制御材料の中でも特に優れた耐照射特性を有することがわかる。

40

【 0 0 1 7 】

(比較例 1)

耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼に対し、温度 1 1 0 0 から 1 3 0 0 の範囲、時間 0 .

50

5 h から 2 . 0 h の範囲で、後述する表に示された組み合わせにおいて、溶体化処理を行い、圧延や焼鈍などのプロセスを加えないで、鋼を作成した。この例では、1 1 5 0 の条件では粒成長もなく一様な粒界性格分布を示した。一方、1 1 6 0 以上の条件では粒成長が既に発生しており、その後の対応粒界密度の増加はあまり期待できなかった。

【 0 0 1 8 】

(比較例 2)

耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼に対し、それぞれ 1 , 3 および 5 % の冷間圧延を行い、その後、後述の表に示される条件の組み合わせで、温度 1 2 6 0 K から 1 3 2 0 K の範囲で 2 4 時間の加工熱処理を行い、鋼を作製した。この例では、圧延率 1 % では粒成長せず、粒界分布は変化しなかった。また、5 % では正常粒成長性が強過ぎた。したがって、3 % が適切とされた。さらに、1 2 6 0 K 乃至 1 3 2 0 K では粒成長にばらつきがあり、焼鈍時間を延長してもばらつきが残った。この例では、安定して粒界制御を行なうことは困難であった。

10

【 0 0 1 9 】

(比較例 3)

耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼に対し、3 % の冷間圧延を行い、その後、後述の表に示される温度について、温度 1 3 2 0 K から 1 3 7 3 K の範囲で 3 時間の加工熱処理を行い、鋼を作製した。この例でも、上記比較例 2 と同様に安定して粒界制御を行うことは困難であった。

【 0 0 2 0 】

20

(比較例 4)

耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼に対し、3 % の冷間圧延を行い、その後、温度 1 4 4 0 K および 1 4 6 0 K で 1 時間の加工熱処理を行い、鋼を作製した。この例でも、上記比較例 2 と同様に安定して粒界制御を行うことは困難であった。温度を 1 時間に設定したのは、焼鈍温度が 1 4 4 0 K 以上と非常に高温であるため、この時間で十分であると判断したためである。この例では、焼鈍温度が 1 4 4 0 K 以上と非常に高温になったことで、正常粒の成長性が高まり、高対応粒界密度組織が形成されなかった。

【 0 0 2 1 】

まとめ

最後に、図 6 に示された表を参照して、実施例 1 と比較例 1 乃至 4 の実験結果について説明する。先に説明したように、溶体化処理条件 (、 h) 、圧延率 (%) 、焼鈍温度 (K) および焼鈍時間 (h) の各種パラメータを変えて実験を行った結果、それぞれの条件に対してこの表に示される対応粒界密度 (%) および粒成長度合いが得られた。

30

先に、実施例 1 および比較例 1 乃至 4 で説明した通り、(1) 1 1 0 0 (1 3 7 3 K) で 3 0 分の溶体化処理、(2) 圧延率が 3 % 、(3) 焼鈍温度が 1 3 8 0 K から 1 4 2 0 K 、かつ (4) 焼鈍時間が 3 時間の条件で製造することにより、優れた耐食性を示す鋼を安定的に得られることがわかった。

【 0 0 2 2 】

以上の説明は、主として原子炉内で使用される材料を例に取って説明したが、本発明の精神を逸脱しない限り、発電プラントに限らず、再処理プラント、化学プラントなどの分野で使用される材料に対しても、本発明が適用されることは明らかであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

【図 1】粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼の製造方法を説明している模式図である。

【図 2】1 3 7 3 K で 3 0 分間の溶体化熱処理を施した耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼の粒界性格分布を示す図である。

【図 3】1 4 0 0 K で 3 時間の焼鈍熱処理を施して作製された粒界制御型耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼の粒界性格分布を示す図である。

【図 4】H e イオン照射した耐照射性 S U S 3 1 6 相当鋼の薄膜試料における表面腐食挙

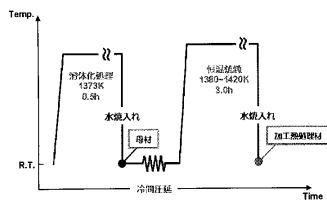
50

動を示す図である。

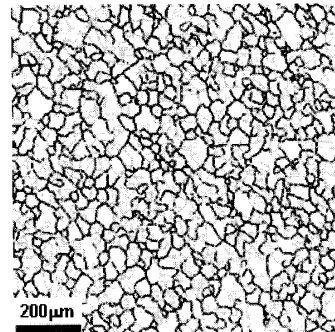
【図5】同一条件下でHeイオン照射した、異なる二種類の粒界組織制御材の粒界近傍におけるボイド形成挙動を示す比較図である。

【図6】温度、時間等の各種パラメータを変えて行った実験の結果を示す図である。

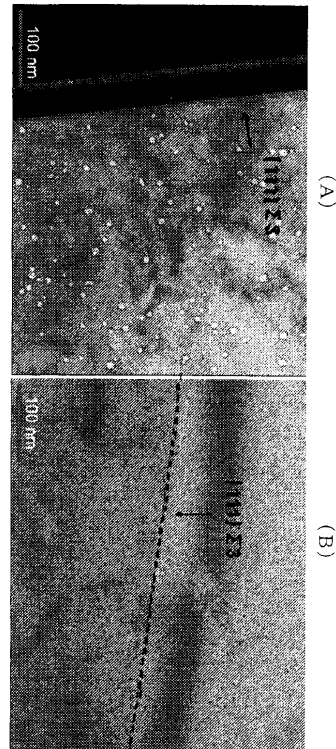
【図1】



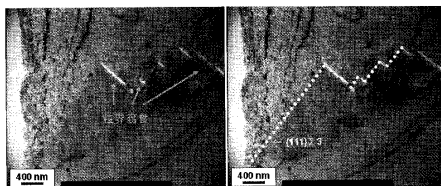
【図2】



【 図 5 】



(A) (B)



【 図 6 】

[illegible]

フロントページの続き

- (72)発明者 山下 真一郎
茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 独立行政法人日本原子力研究開発
機構 大洗研究開発センター内
- (72)発明者 矢野 康英
茨城県東茨城郡大洗町成田町 4 0 0 2 独立行政法人日本原子力研究開発
機構 大洗研究開発センター内
- (72)発明者 渡辺 精一
北海道札幌市北区北 1 3 条 8 丁目 国立大学法人北海道大学
エネルギー変換マテリアル研究センター内
- (72)発明者 坂口 紀史
北海道札幌市北区北 1 3 条 8 丁目 国立大学法人北海道大学
エネルギー変換マテリアル研究センター内
- (72)発明者 谷川 隆亮
北海道札幌市北区北 1 3 条 8 丁目 国立大学法人北海道大学
エネルギー変換マテリアル研究センター内
- (72)発明者 粉川 博之
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6 - 6 - 0 2 国立大学法人東北大学 大学院工
学研究科 材料システム工学専攻内
- (72)発明者 宮城 雅徳
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6 - 6 - 0 2 国立大学法人東北大学 大学院工
学研究科 材料システム工学専攻内
- (72)発明者 佐藤 信也
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6 - 6 - 0 2 国立大学法人東北大学 大学院工
学研究科 材料システム工学専攻内

審査官 田中 永一

- (56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 1 6 1 8 0 2 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 5 3 4 0 1 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 3 3 9 5 7 6 (J P , A)
国際公開第 9 9 / 0 0 9 2 2 9 (W O , A 1)
特開 2 0 0 9 - 0 8 4 6 5 0 (J P , A)
特開昭 6 1 - 0 2 3 7 4 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 1 D 8 / 0 0
C 2 2 C 3 8 / 0 0 - 3 8 / 6 0