

# 冷間圧延したオーステナイト系ステンレス鋼の微細組織の観察

## Microstructural Observation of Cold Worked Austenitic Stainless Steel

山田 卓陽 (Takuyo Yamada)\* 有岡 孝司 (Koji Arioka)\*

**要約** Fe基およびNi基のオーステナイト系合金は、強い加工を加えると高温高压水中のSCC感受性が高くなることが知られている。加工によるSCC感受性促進メカニズムは、耐力による整理がなされているが、微細組織の観点からの検討例は少ない。そこで、本研究では、高温高压水中のIGSCCに与える加工組織の影響を、微細組織の観点から考察することを試みた。

0~20%の冷間圧延した316ステンレス鋼を観察した結果、転位密度は加工度の増加に伴い単調に増加した。すべり変形や変形双晶が10%加工材から観察され、これも加工度の増加に伴い増加した。加工組織がIGSCC感受性を増大させる機構として、①粒界すべりと②粒界拡散の促進機構が寄与するものと推察される。

**キーワード** 加工組織, 応力腐食割れ, 転位密度, すべり変形, 変形双晶, 透過電子顕微鏡

**Abstract** It is known that the SCC susceptibility of iron base and Ni base austenitic alloys in high temperature water were accelerated by work hardening. But it is not clear that the SCC acceleration mechanism of the austenitic alloys. In this study, the influence of cold work on IGSCC of 316 stainless steels was considered from the viewpoint of microstructure.

The microstructure of cold worked, 0~20% rolling reduction, 316 stainless steels was investigated using transmission electron microscopy. As the results, the dislocation density of matrix increases with increasing cold work. The deformation slip or twins were observed on 10% cold worked 316 stainless steel. The deformation twins density also increase with increasing cold work. It is inferred that the accelerated ①grain boundary sliding or ②grain boundary diffusion affect IGSCC susceptibility of cold worked 316 stainless steel.

**Keywords** Deformation slip structure, Stress Corrosion Cracking(SCC), Dislocation density, Deformation slip, Deformation twin, Transmission electron microscopy

## 1. はじめに

材料が強い加工を受けた場合、非鋭敏化ステンレス鋼(316Lなど)においても応力腐食割れ(stress corrosion cracking, SCC)を発生する事例が近年一部の軽水炉プラント(沸騰水型原子炉(boiling water reactor, BWR)におけるシュラウドなどで報告されている。一方、加圧水型原子炉(pressurized water reactor, PWR)においては、酸素滞留部<sup>(1)</sup>や照射誘起応力腐食割れ(irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC)<sup>(2)</sup>など特殊な事例を除いて、実機ステンレス鋼配管でSCC発生事例はなかったことから、この鋼種におけるこの部位でのSCC検討事例はほとんどなかった。

一方、実験室的にはTotsukaやSmialowskaら<sup>(3)(4)</sup>、金島ら<sup>(5)(6)</sup>、有岡ら<sup>(7)</sup>は、予歪付き定引張速度試験

(constant elongation rate technique, CERT)試験により、加工を加えたステンレス鋼が水素を添加した高温水中でSCC感受性を持つ可能性を指摘している。また、KanazawaとTsubota<sup>(8)</sup>は加工度とSCC感受性の関連をBWR環境下で検討した結果、材料の硬度上昇によりSCC感受性が増大することを報告している。き裂進展試験による結果では、Speidelら<sup>(9)</sup>は冷間加工による硬さの上昇によりき裂進展速度が早くなることを示している。また、Andresenら<sup>(10)-(13)</sup>は、水素を添加した高温純水中で、冷間加工により硬度の高くなったステンレス鋼がSCC感受性を持つことを示している。

また、同じオーステナイト系合金のNi基合金においても、Speidelら<sup>(14)</sup>によれば、強加工によりSCC感受性が増大することを指摘している。

以上のように、非鋭敏化材においても、強い加工

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

を加えることにより SCC 感受性が促進されることが、Fe 基および Ni 基のオーステナイト系ステンレス鋼で指摘されている。

加工により SCC 感受性が加速されるメカニズムに関しては、Andresen ら<sup>(12)</sup> は加工材のき裂進展試験と照射材データから、加工や照射に関わらず、SCC 発生にはき裂先端の塑性歪を決定する耐力が大きく関与すると報告している。このような材料の耐力が SCC 感受性に影響するという整理は、他に Speidel ら<sup>(9)</sup>、Shoji ら<sup>(15)</sup> や Castano ら<sup>(16)</sup> からも報告されており、加工が SCC を促進するひとつの大きな要因と思われる。

一方、この加工による SCC 促進要因を微細組織の観点から検討した例は、ほとんどなく、一部、IASCC における Was らの報告<sup>(17)</sup> のように、材料の積層欠陥エネルギーが SCC 感受性に影響するという報告が見られるのみである。いわゆる鋭敏化が材料側の主要原因となるいわゆる鋭敏化が材料側の主要原因となる従来の粒界型応力腐食割れ (intergranular stress corrosion cracking, IGSCC) は、粒界に Cr 欠乏層が生成し、これが耐食性低下原因となるため粒界型のき裂を発生する。しかし、BWR のシュラウドの例や Andresen ら<sup>(13)</sup> のき裂進展試験結果において、SCC き裂は粒界型で進展していることから、非鋭敏化ステンレス鋼においても Cr 欠乏以外の材料因子の究明が望まれる。また、Ni 基合金を含めた全てのオーステナイト系合金の SCC 感受性が、加工により促進されることを考えれば、微細組織、特に変形により導入される材料の微視的变化の観点から SCC 促進要因を考えることは重要と思われる。

そこで、本研究では、冷間加工による加工組織の微視的な観察結果と、他の研究者による報告例から、特に材料側の因子として、IGSCC 感受性に与える加工組織の役割について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

本研究で使用した試験材料は、SUS316 ステンレス鋼で、この鋼塊に加工熱処理工程を施し、1060℃で1時間の溶体化処理後、水冷したものを基本素材とした。この SUS316 ステンレス鋼の化学組成を表 1 に、室温の機械試験データを表 2 に示す。

材料に与える加工方法は、本研究においては圧延

による冷間加工とした。冷間圧延は常温で単一方向とし、1回の圧下率を0.5mm、多パスで圧延し、最終の圧下率(断面減少率)は0、5、10、15、20%の5条件とした。例えば20%加工材の場合パス数は24となった。

表1 化学組成 (mass%)

|     | C    | Si   | Mn   | P     | S      | Ni    | Cr    | Mo   |
|-----|------|------|------|-------|--------|-------|-------|------|
| 316 | 0.05 | 0.44 | 1.42 | 0.024 | 0.0005 | 11.05 | 16.47 | 2.08 |

表2 機械試験データ(室温)

| 加工度 (%) | 0.2%耐力 (MPa) | 引張強さ (MPa) | 伸び (%) | 絞り (%) |
|---------|--------------|------------|--------|--------|
| 0       | 242          | 581        | 73     | 44     |
| 5       | 358          | 596        | 66     | 39     |
| 10      | 499          | 606        | 53     | 35     |
| 15      | 596          | 697        | 44     | 36     |
| 20      | 667          | 742        | 35     | 35     |

試験片はL方向採取

### 2.2 試験方法

一般に、圧延による加工組織は、異方性を持つ事が知られている。本報では、まず予備的な評価を加えるため、組織観察用、および透過電子顕微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 用試験片は、図 1 で示した圧延方向に垂直な方向に採取した。ただし、硬さ試験と後方散乱電子線回折パターン (electron backscatter diffraction pattern, EBSP) については、圧延面に平行な方向で採取した。

各冷間加工材の硬さは、アカシ社製ビッカース硬度計 (AVK-C1) により、荷重 1 kg で測定した。

EBSP 用試料は、観察面をコロイダルシリカによる鏡面仕上げを施した後、5%過塩素酸+無水酢酸溶

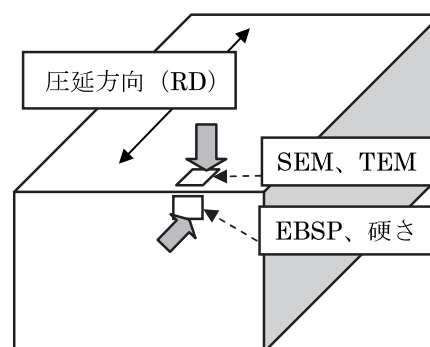


図1 各試験データ採取位置の模式図

液中，10Vで電解研磨した．この試料を用い，結晶粒内の微小方位差分布を測定した．図2に示すように，結晶面間の微小方位差 $\theta$ は，単純せん断変形を仮定した場合，次式の関係から，ひずみ( $\varepsilon$ )に置き換えることができる．

$$\tan \theta = \frac{\Delta x}{h} = \varepsilon$$

ここで， $\Delta x$ は結晶がせん断変形を生じた場合の面のずれの大きさ， $h$ は結晶面の高さである．従って，変形による回転等の変化がなければ，微小方位差の増加がほぼひずみの増加を示すことになる．

冷間加工による加工組織を観察するため，試験片を一部切り出し，樹脂埋め鏡面研磨後，王水(1:3:2=硝酸:塩酸:グリセリン)に30秒浸漬エッチングし，走査型電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)で観察した．

また，より詳細な観察および分析を行うため，透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った．TEM用サンプルは，0.3mm厚さ程度に切り出した試験片をエメリー研磨紙で100~200 $\mu$ m厚さ程度に調整後，パンチで3mm $\phi$ に打ち抜き円板状とした．このTEM用円板を-50~-60 $^{\circ}$ Cの5%過塩素酸+メタノール溶液中，40Vでツイングジェット式電解研磨装置にて孔を空け，TEM試料とした．TEM観察は，加速電圧300kVで行った．

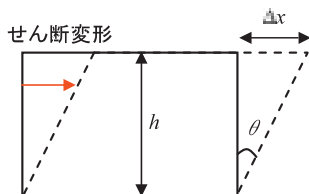


図2 微小方位差と歪の関係の概念図

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 冷間圧延による粒内の変化

各冷間圧延材は，フェライトメータによる磁性体組織量の測定では，いずれも0%であったので，熱処理過程や冷間加工過程で微量存在しうるフェライト相やマルテンサイト相はこれらの材料には含まれていない．また，各試験材の結晶粒度は同程度であった．

各試験材のビッカース硬さは図3に示すように，冷間加工度の増加により増大する．ただし，比較のためプロットしたCastanoら<sup>(16)</sup>の引張変形による硬

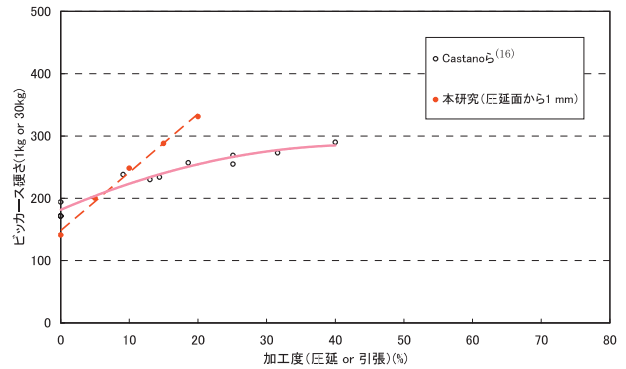


図3 硬さと加工度の関係

さ(荷重30kg)の変化は，冷間圧延の増加傾向とは異なる．これは，加工方法が異なる場合に，それぞれの硬さや耐力で，一義的に加工度を定義できないことを示唆する．

図4に，冷間加工度(a)10%材，(b)20%材における微小方位差分布を示す．図中水色で示した部位は，その両側での方位差が15 $^{\circ}$ 以上のものを示し，即ちほぼ結晶粒界を示す．冷間加工度(a)10%材において，赤色で示した微小方位差1 $^{\circ}$ ~2 $^{\circ}$ の部位，および黄

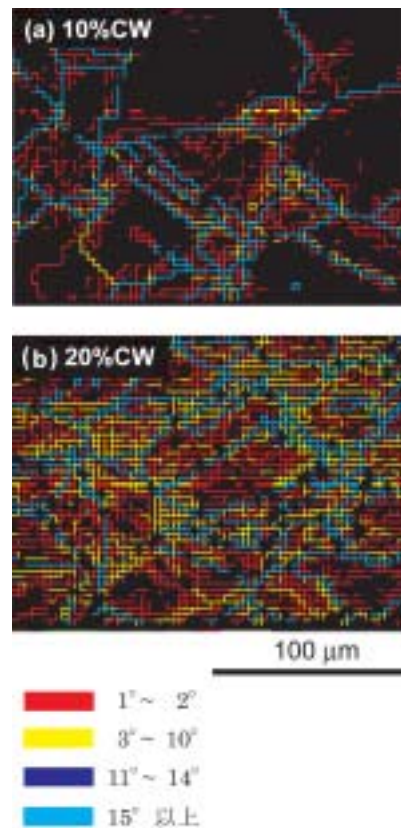


図4 冷間加工度(a)10%材、(b)20%材における微小方位差分布

色で示した $3^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 部位は、結晶粒界近傍により多く観察される。この $1^{\circ}\sim 10^{\circ}$  (赤色と黄色)の微小方位差は、加工を加えていない溶体化材ではほとんど観察されない。従って、この粒界近傍での $1^{\circ}\sim 10^{\circ}$ の微小方位差の増加は、10%の加工により、粒界近傍にひずみが増加していることを示している。冷間加工度(b)20%材の微小方位差分布では、この $1^{\circ}\sim 10^{\circ}$  (赤色および黄色)の微小方位差は、結晶粒界、粒内を問わず、組織全体に分布している。従って、20%の加工により、組織全体のひずみが増加していることが分かる。図5のTEM観察結果からも、転位は5%加工材ですでに増加し始め、加工度10%以上では、いわゆる転位の“Tangle(もつれ)”が観察される。また、加工度15~20%材では、転位はいわゆる“セル状組織”を形成しているのが観察される。これらの転位密度の増加過程は、加工硬化機構のひとつとしてよく知られるものであり、従ってこれが硬度上昇要因である。

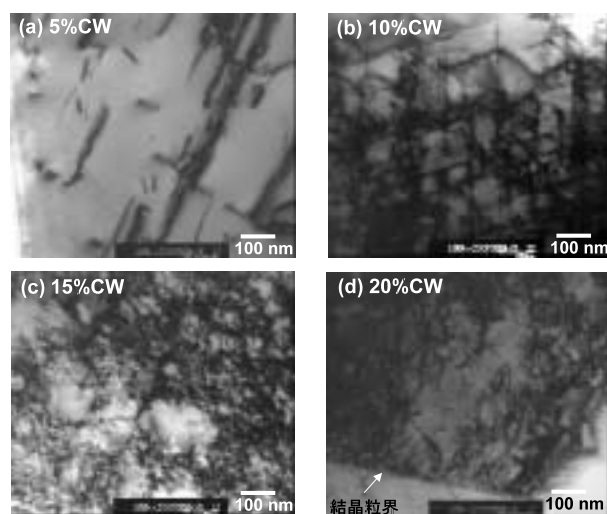


図5 SUS316ステンレス鋼のTEM組織  
(冷間加工度 (a)5%,(b)10%,(c)15%,(d)20%)

### 3.2 冷間圧延による粒界近傍の変化

前項でのTEM観察結果から、粒内の転位密度は冷間加工度の増加に伴い増加し、粒内の変形が抑制される。しかし、BWRのシュラウドの例やAndresenら<sup>(13)</sup>のき裂進展試験結果において、SCCき裂は粒界型で進展している。そこで、本節では特に粒界近傍での変形組織に着目し検討を行った。

図4に示した冷間加工度(a)10%材では、転位導入によるひずみは粒界近傍に多く存在する様子が見ら



図6 SUS316ステンレス鋼のSEM組織  
(冷間加工度20%)

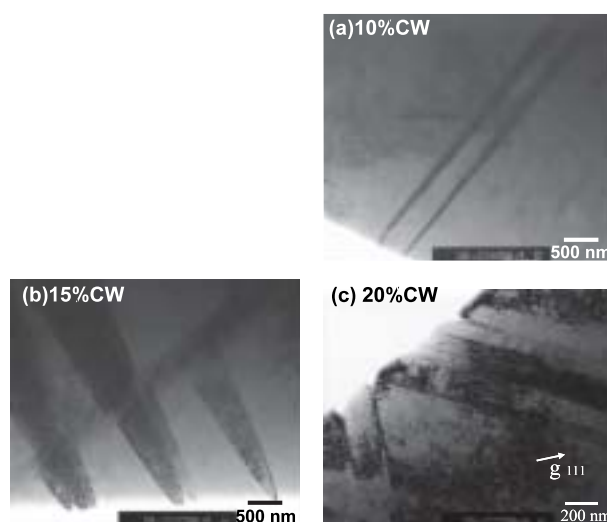


図7 SUS316ステンレス鋼のTEM組織  
(冷間加工度 (a)10%,(b)15%,(c)20%)

れた。しかし、(b)20%の微小方位差分布では、 $1^{\circ}\sim 10^{\circ}$ の微小方位差が、粒界近傍、粒内の区別なく多数観察され、この結果からだけでは粒界でのひずみ増加に大きな違いが見出せない。一方、図6に示した冷間加工度20%材のSEM組織では、いわゆる加工組織(すべり変形組織)が見られ、さらに、拡大した右図を見ると、すべり変形が粒界に突き当たった様子が観察される。このように、加工によって導入される微細組織変化としては、転位密度の増加だけではなく、すべり変形や変形双晶の形成が考えられる。そこで、すべり変形あるいは変形双晶に着目したTEM観察結果を図7に示す。すべり変形かあるいは変形双晶かの同定は完全ではないが、それらは、5%加工材では観察されないが、10%加工材から観察され始め、15%~20%まで加工度の増加とともに増大する傾向が見られる。以上の結果から、比較的 low 加工度(0~10%)においては、粒界への転位の集積による応力集中が起こり、また比較的高加工度(10~20%)においては、粒界近傍のすべり変形あるいは変形双晶による寄与が考えられる。この寄与については、次項で考察する。

### 3.3 高温水中IGSCC感受性に及ぼす加工組織の影響

本項では、高温水中のIGSCC感受性、即ち非鋭敏化ステンレス鋼におけるCr欠乏以外の材料因子として、前項までの加工組織の観察結果から考察する。

加工による転位の挙動として考えられる変化のひとつとして、粒界への転位の集積、および集積に伴う応力集中が考えられる<sup>(18)</sup>。粒界への転位の集積は5~10%程度の加工度から観察された。従って、この範囲の加工度では、応力腐食割れの3要素（応力、材料、環境）のうち、応力の促進が考えられる。

一方、粒界への転位の集積としては、すべり変形や変形双晶も粒界を越えた変形は困難なため、粒界に突き当たる。Byunら<sup>(19)</sup>によれば、316LNステンレ

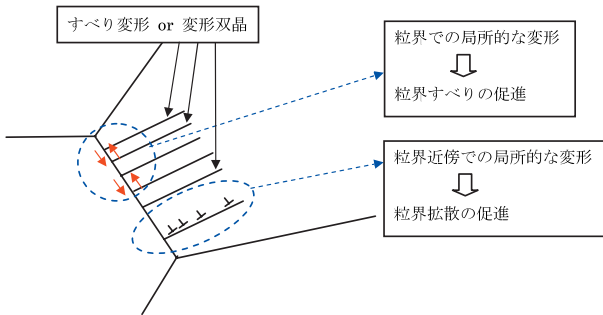


図8 IGSCCに及ぼす変形双晶の役割の模式図

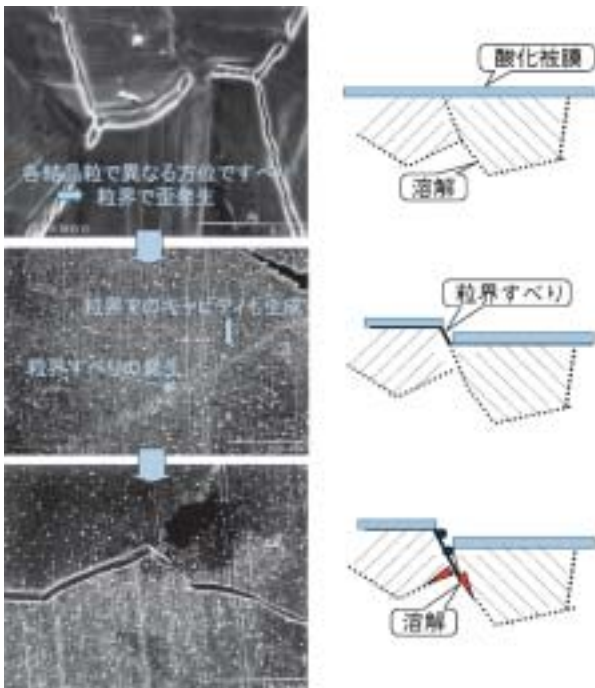


図9 予歪付CERT試験片で観察された粒界すべりの例(左)およびIGSCC発生・進展過程の模式図<sup>(20)</sup>

ス鋼に600MPa相当の応力を付加した材料で、双晶の形成を確認している。本観察結果においても、図7で示したように、10%を越える加工材から、すべり変形あるいは変形双晶が確認された。しかし、応力集中という観点では、双晶形成により生ずるひずみは通常10%程度であり大きくなく、むしろ、双晶形成によって双晶部の応力軸に対する結晶方位が変わり、そこで新しいすべり系が活動しやすくなることが指摘されている<sup>(18)</sup>。また、Wasによれば<sup>(17)</sup>、粒界でのき裂の発生あるいは進展は、低積層欠陥エネルギーと照射により、粒界での局所的な変形を促進することに因ると考察している。

粒内への転位の集積は、硬さの上昇も示すようにその変形抵抗を増大させる。しかし、すべり変形あるいは変形双晶が粒界に突き当たった場合は、図8に模式的に示したとおり、局所的な粒界すべりが可能となり、粒界すべりを促進する機構が考えられる。図9に予歪付CERT試験後の試験片表面観察から、粒界すべりの発生した例を示す<sup>(20)</sup>。この観察結果およびクリープ試験の結果等から、有岡らはIGSCCに及ぼす粒界すべりの関与について考察している。

以上の結果から、以下の機構が考えられる。加工により、粒内では転位密度の増加により変形抵抗が増大し変形しがたくなる。一方、加工により粒界近傍に集積したすべり変形あるいは変形双晶の存在により、図8に示したように局所的な粒界すべりが可能になり、粒界すべりが促進されるものと考えられる。

粒界近傍で塑性変形が促進された場合、もうひとつの効果として、粒界拡散の促進が考えられる。加工により粒界拡散が促進される傾向は、<sup>51</sup>Crトレーサを用いたMizouchiら<sup>(21)</sup>により報告されている。粒界近傍では、先に議論したように変形双晶の堆積により、新たなすべり系が活動しやすくなるので、比較的転位が移動し易い。その結果、図8に模式的に示したように、より粒界に転位が集積しやすくなり、粒界での拡散を促進し、図9に示したような溶解反応の促進機構が考えられる。

以上の考察から、加工組織が高温水中のIGSCC感受性を増大させる促進要因は、加工により粒界すべりおよび粒界拡散が促進されるためと考えられる。

### 4. まとめ

圧延により冷間加工を加えた316ステンレス鋼を、透過電子顕微鏡で観察し、以下の結果を得た。

- (1) 0~20%の冷間加工により，転位密度は加工度の増大に伴い単調に増加する。
- (2) 加工度10%を越えると，すべり変形あるいは変形双晶が導入され始め，これも加工度の増大に伴い増加する。
- (3) 加工組織がIGSCC感受性を増大させる機構として，上記の加工組織が①粒界すべりおよび②粒界拡散を促進する機構を考察した。今後，これらの機構を考慮した更なる検討が必要である。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり，住友金属(株)工藤赳夫博士，谷山明博士，武田貴代子氏にはステンレス鋼の加工材の観察に関する有益な助言を頂きました。この場を借りて謝意を表します。

## 文献

- (1) C.M.Pezze and I.L.W.Wilson, Proceedings of the Forth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Jekyll Island GA, pp.4-164-4-179 (1989).
- (2) G.V.Rao, D.E. Boyle and R. Phillips, Proceedings of International Symposium on Fntevraud IV, SFDN(1998).
- (3) N.Totsuka and Z.Szklarska-Smialowska, Corrosion, 44[2], pp.124-126 (1988).
- (4) Z.Szklarska-Smialowska, Z.Xia and S.W.Shakaway, Corrosion, 48[6], pp.455-462 (1992).
- (5) 金島慶在，戸塚信夫，中嶋宣雄，INSS Journal, Vol.8, pp.118-124 (2001).
- (6) 金島慶在，戸塚信夫，有岡孝司，INSS Journal, Vol.9, pp. 109-115(2002).
- (7) 有岡孝司，INSS Journal, Vol.9, pp. 116-123(2002).
- (8) Y.Kanazawa and M.Tsubota, Stress Corrosion Cracking of Cold Worked Stainless Steel in High Temperature Water, Corrosion 94' Nace, Baltimore, 1994, Paper No.237 (1994).
- (9) M.O.Speidel, Vortrag 5 VGB Konferenz, Korrosion und Korrosionsschutz in der Kraftwerkstechnik, Essen,(1995).
- (10) P.L.Andresen, T.M.Angeliu, W.R.Catlin, L.M.Young and R.M.Hprn, "Effect of Deformation on SCC of unsensitized stainless steel," Corrosion/2000, paper No.203 (2000).
- (11) P.L.Andresen, T.M.Angeliu and L.M.Young, "Effect of martensite and hydrogen on SCC of stainless steel and alloy 600," Corrosion/2001, Paper No.01228 (2001).
- (12) P.L.Andresen, "Similarity of cold work and radiation hardening in enhancing yield strength and SCC growth of stainless steel in hot water," Corrosion/2002, Paper No.2509(2002).
- (13) P.L.Andresen, L.M.Young, W.R.Catlin and R.M.Horn, "Stress corrosion crack growth rate behavior of various grades of cold worked stainless steel in high temperature water," Corrosion/2002, Paper No.2511 (2002).
- (14) M.O.Speidel and Ruth Magdowski, "STRESS CORROSION CRACK GROWTH IN ALLOY 600 EXPOSED TO PWR AND BWR ENVIRONMENTS," Corrosion/2000, paper No.00222(2000).
- (15) T.Shoji, G.Li, J.Kwon, S.Matsushima and Z.Lu, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Stevenson,WA, pp.834-844(2003).
- (16) M.L.Castano Marin, M.S.Garcia Redondo, G.de Diego Velasco and D.Gomez Biceno, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Stevenson, WA, pp.845-854(2003).
- (17) G.S.WAS, Proceedings of the Eleventh International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Stevenson, WA, pp.965-985(2003).
- (18) 日本金属学会，講座・現在の金属学 材料編11 金属加工
- (19) T.S.Byun, E.H.Lee, J.D.Hunn, "Plastic

deformation in 316LN stainless steel-  
characterization of deformation microstructures,"  
Journal of Nuclear materials 321 pp.29-  
39(2003).

- (20) 有岡孝司, 金島慶在, 山田卓陽, INSS  
Journal, Vol.10, pp. 125-135(2003).
- (21) M.Mizouchi, Y.Yamazaki, Y.Iijima and  
K.Arioka, Materials Transactions, Vol.45  
No.10 pp.2945-2950(2004).