

核融合炉第一壁構造用材料としての種々の鋼の 長時間時効に伴う微細組織及び靱性の変化

宮原 一哉*・下出 幸雄*²・裴 東樹*・木村 哲行*³

Change of Microstructure and Toughness during the Long-term Aging of Various Steels for the First Wall Structural Materials of Fusion Reactors

Kazuya MIYAHARA, Yukio SHIMOIDE, Dong-Su BAE and Tetsuyuki KIMURA

Synopsis : Various steels, such as a type 316 austenitic steel, its modified steels, ferritic heat resisting steels and high Mn-Cr austenitic steels have been proposed for their application to the first wall structural component of future fusion reactors and many investigations have been performed concentrating on the heavy irradiation effects of these materials. As a fundamental study, the present authors have investigated the change of microstructure during the long term aging and its effect on the toughness and fracture mode of these materials. Due to the formation of large amounts of coarse carbides within grains and on grain boundaries during the 8000 hours aging, toughness was much deteriorated and intergranular fracture and cleavage fracture were introduced by the impact test at room temperature in these materials.

Key words : aging ; microstructure ; toughness ; fusion reactor ; first wall ; 316 stainless steel ; ferritic heat resisting steel ; Cr-Mn austenitic steel ; carbide ; nitride ; fracture mode.

1. 緒言

近年、苛酷な重照射損傷に耐える核融合炉第一壁構造材料用ステンレス鋼の研究が欧米及びわが国において精力的に行われている。特に、わが国ではSUS316オーステナイト系ステンレス鋼と9-12%Crフェライト系耐熱鋼及びその改良鋼(JPCA (Japanese Primary Candidate Alloy)とJFMS (Japanese Ferritic and Martensitic Steel))について重照射時の微細組織変化について研究が活発に行われている。また、通常規格の316鋼が、国際協力により研究および建設が計画されているITER (International Thermonuclear Experimental Reactor)の第一壁構造材料として使用されることが決まり¹⁾、その研究の重要性が高まっている。一方、炉の維持管理、廃棄の観点から低放射化材料と呼ばれる新材料の開発研究の必要性が提唱され²⁾、多くの研究が行われている³⁾⁴⁾。しかし、これらの材料を苛酷な照射条件下での高温材料として使用しようとする場合、高温強度特性及び耐照射性の検討の他に、材料の基本的特性としての高温長時間時効時の微細組織変化及びそれに伴う靱性変化についても十分に理解しておく必要がある。そこで、本研究では、SUS316, JPCA, JFMS及び低放射化新材料の一つとして種々の研究が為されているCr-Mnオーステナイト鋼^{5)~9)}について、その高温長時間時効時の微細組織及び靱性の変化に

ついて調べ、それらを比較検討し、その挙動を明かにした。

2. 実験方法

用いた試料の化学成分をTable 1に示す。表中のSUS316は市販の316鋼である。JPCA-2は、米国のPCA (Primary Candidate Alloy, 316改良鋼)を参照し、わが国において、核融合炉第一壁構造材料の最も有力な候補材として成分決定し、溶解した材料(316鋼にTi添加)である¹⁰⁾。JFMSは9~12%Crフェライト系耐熱鋼を基にNi 1%の添加により靱性を改善させ、フェライト系第一壁材料研究用参照材としてわが国で溶製した材料である¹¹⁾。2C1NWV, 2C1NWVTi, 1C2NWVTi等は著者らが高温強度の優れた低放射化オーステナイト系新材料として提案している12%Cr-15%Mn鋼である⁹⁾。

SUS316及び12%Cr-15%Mnオーステナイト系鋼は1373K, 3.6ksの溶体化処理後水冷し、873Kでの時効処理を行った。JPCA-2及びJFMSは所定の熱処理済の材料を受領し873Kでの時効処理を行った。JPCA-2の所定の熱処理は1363K, 3.6ks+水冷の溶体化処理であり¹⁰⁾、JFMSでは1323K, 1.8ks加熱保持+空冷のノーマライズ後、1028K, 3.6ks焼戻し+空冷である¹¹⁾。

時効処理は873Kにて 2.88×10^4 ksまで行い、炭窒化物等の

平成7年1月24日受付 平成7年4月24日受理 (Received on Jan. 24, 1995; Accepted on Apr. 24, 1995)

* 名古屋大工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464-01)

* 2 大同工業大学 (Daido Institute of Technology)

* 3 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University)

Table 1. Chemical composition of materials of (a)Cr-Mn, (b)Austenitic and (c)Ferritic and martensitic steels (mass%).

(a)Cr-Mn steels

	C	N	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	W	V	Ti
2C1NWV	0.20	0.13	<0.003	15.36	<0.003	0.006	9.60	0.88	1.83	0.51	—
2C1NWVTi	0.19	0.13	<0.10	15.1	<0.003	0.004	11.97	0.86	2.18	0.48	0.16
1C2NWVTi	0.10	0.18	<0.10	15.1	<0.003	0.005	11.85	0.84	2.15	0.46	0.10

(b)Austenitic steels

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	Ti	B
SUS316	0.03	0.02	0.24	0.002	0.004	16.74	13.91	2.20	—	—	—
JPCA-2	0.055	0.53	1.88	0.024	0.009	15.27	15.80	2.66	0.048	0.24	0.0032

(c)Ferritic and martensitic steel

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Nb	N
JFMS	0.05	0.58	0.58	0.009	0.006	9.85	0.94	2.31	0.12	0.06	0.01

析出挙動の透過電顕観察を行い、また、定電位電解法¹²⁾(電位; +100mV (vs SCE), 電気量; 200Coulomb)により析出物を電解抽出し、抽出残さ(フィルターのメッシュサイズ; 0.2 μ m)をX線回折法により同定した。さらに、77~373Kの温度範囲でのシャルピー試験及び破面の走査型電顕観察を行った。シャルピー試験片はJIS 4号試験片のハーフサイズ(5.0 \times 10.0 \times 55.0mm, Vノッチ)を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 長時間時効における微細組織変化について

Fig. 1に各種材料の873Kでの時効処理におけるビッカース硬さ変化を示す。この図より、Cr-Mn系鋼では 3.6×10^3 ks付近に硬さのピークがあること、オーステナイト系鋼では316鋼, JPCA-2, Cr-Mn鋼のいずれにおいても、およそ

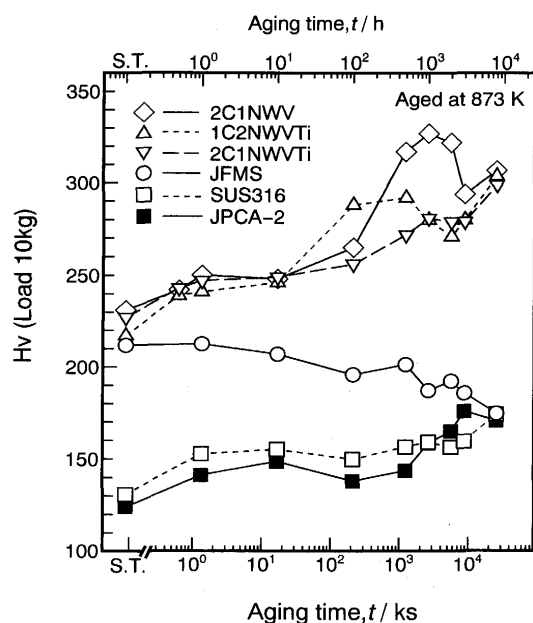
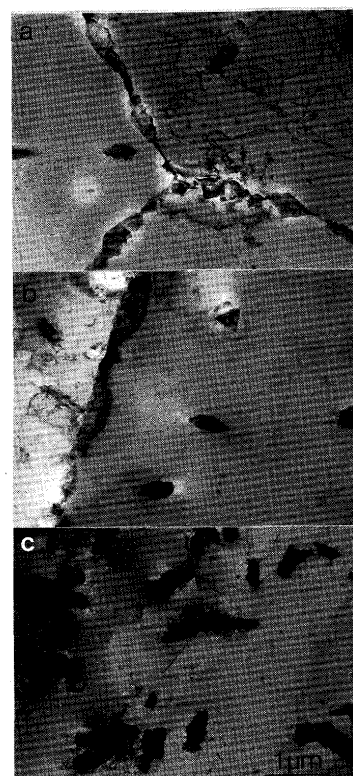


Fig. 1. Vickers hardness change of the materials during the long term aging at 873K.

2.88×10^4 ks時効により著しく硬化すること、またフェライト・マルテンサイト鋼のJFMSは単調に硬さが減少することが分かる。Cr-Mn系鋼では 3.6×10^3 ks付近に硬さのピークがあり、それはバナジウム窒化物(VN)の微細析出によるものであることを著者らはすでに報告している⁵⁾。

Fig. 2-a~cにSUS316の $3.6 \times 10^3 \sim 2.88 \times 10^4$ ks時効における微細組織変化を示す。 3.6×10^3 ks時効においては主として粒界に析出物が形成され、電子線回折及び抽出残さのX線回折では $M_{23}C_6$ 型の炭化物と同定された。 $1.08 \times 10^4 \sim 2.88 \times 10^4$ ksでは結晶粒内にも析出物が多く形成されている。これらの析出物も $M_{23}C_6$ 型の炭化物であることが判別された。ま

Fig. 2. TEM Photographs of the aged SUS316. (a) 3.6×10^3 , (b) 1.08×10^4 , (c) 2.88×10^4 ks.

た、 2.88×10^4 ks時効材の電解抽出残さのX線回折からは $M_{23}C_6$ 型炭化物以外は明確には検出出来なかった。

2C1NWV, 2C1NWVTi, 1C2NWVTiの長時間時効における微細組織変化は次のようであった。 3.6×10^3 ks時効において、2C1NWVではVNが微細且つ密に析出する⁵⁾。また、2C1NWVTi及び1C2NWVTiでは、母相に整合歪を有する微細な粒状のTiNが密に析出した⁶⁾⁹⁾。粒界には2C1NWV, 2C1NWVTi, 1C2NWVTiのいずれの材料においても、 $M_{23}C_6$ 型の炭化物が析出した。さらに長時間時効では、2C1NWVにおいてFig. 3-aに示すように粗大な矩形の析出物が形成し、また、2C1NWVTi, 1C2NWVTiではFig. 3-bに示すように矩形の析出の他に細長い粗大な析出物が多く見られる。矩形の析出物についてはFig. 4に示すように $M_{23}C_6$ 型炭化物であることが確認され、細長い析出物については同様な電子回折により Cr_2N であることが確認された。ただし、 1.08×10^4 ks以上の時効材の抽出残さからは Cr_2N が検出できるだけの2つ以上のX線回折ピークが明確には現れなかった。

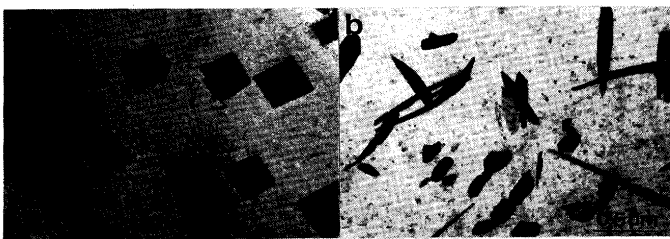


Fig. 3. TEM photographs of the (a)2C1NWV and (b) 1C2NWVTi aged for 2.88×10^4 ks.

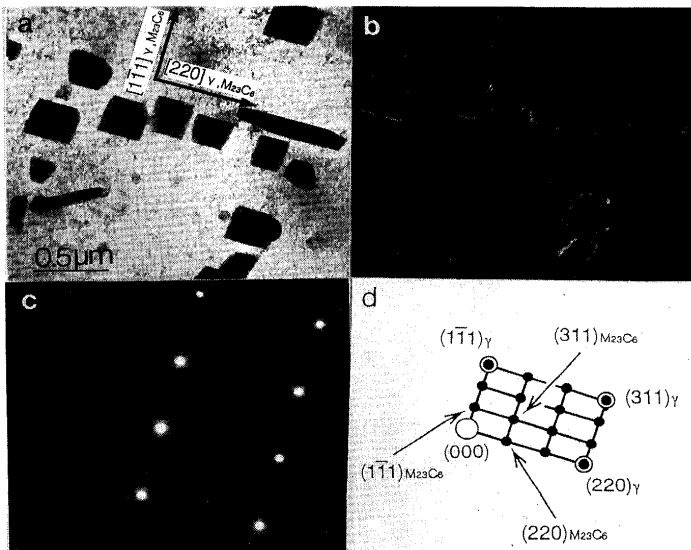


Fig. 4. Identification of the precipitates in the 2C1NWV aged for 2.88×10^4 ks.
(a)Bright field image
(b)Dark field image of type $M_{23}C_6$ carbide obtained by $(111)_{M_{23}C_6}$ spot
(c)Diffraction patterns of the $M_{23}C_6$ carbide and γ phase
(d)Indices of the diffraction patterns of (c)

Fig. 1に示したようにオーステナイト鋼においては316系鋼およびCr-Mn系鋼のいずれにおいても、 1.08×10^4 ks以上の時効においてビッカース硬さが著しく増加している。316鋼については、Weissらが^{3)923K, $3.6 \times 10^2 \sim 1.8 \times 10^3$ ksでの時効において著しい硬化を見だし、その原因について粒界に形成される微細な炭化物によるのでであろうと述べている¹³⁾。吉田らは溶体化処理したSUS304, 316型鋼の長時間時効において僅かな硬化を認め、光学顕微鏡観察結果から σ 相によるものであるとしている¹⁴⁾。しかし、上で述べた観察結果から、 1.08×10^4 ks以上の時効では $M_{23}C_6$ 型の炭化物の粒内析出が硬さの著しい増加に寄与していると考えられる。Lai¹⁵⁾らは316鋼の最大12万時間に及ぶ長時間時効時の炭化物、金属間化合物の析出挙動を詳細に調べ、873Kでは3万時間までの時効では $M_{23}C_6$ 型の炭化物のみが形成され、3万時間以上の時効で η 相(ラーベス相)が形成されると述べている。本研究においても、8000時間までの時効では $M_{23}C_6$ 型の炭化物のみが観察されるという点でLaiらの観察と一致する。}

Cr-Mn系鋼の 1.08×10^4 ks以上の時効では粒内に析出した $M_{23}C_6$ 型の炭化物の他に、細長い粗大な Cr_2N の析出も多く観察されることから、この Cr_2N も硬さの増加に寄与していると考えられる。

Fig. 5にJFMSの長時間時効組織変化を示す。時効時間と共にビッカース硬さが単調に減少しているのに対応して、微細組織もマルテンサイトラスが崩れサブグレイン化して



Fig. 5. TEM photographs of the aged JFMS.
(a) 3.6×10^3 , (b) 1.08×10^4 , (c) 2.88×10^4 ks.

いるのが認められる。

3・2 長時間時効に伴う靱性及び破壊様式の変化

Fig. 6にJPCA-2及びJFMSの受領材, SUS316の溶体化処理材, Cr-Mn系オーステナイト鋼として, 2C1NWV, 2C1NWVTi, 1C2NWVTiの溶体化処理材のシャルピー衝撃値の試験温度依存性を示す。また, Fig. 7にJPCA-2, JFMS, SUS316, 2C1NWV, 2C1NWVTi及び1C2NWVTiの3.6×10³ksの時効材について, また, JPCA-2, JFMS, SUS316の2.88×10⁴ks時効時のシャルピー衝撃値の試験温度依存性を示す。Fig. 6に示すように溶体化処理材のSUS316及びJPCA-2のシャルピー衝撃値には試験温度依存性が見られないが, 同じオーステナイト鋼であるにも拘わらず, Cr-Mn系鋼のシャルピー衝撃値には温度依存性が認められる。また, 全般的にCr-Mn鋼の衝撃値が316系鋼のそれに比べて小

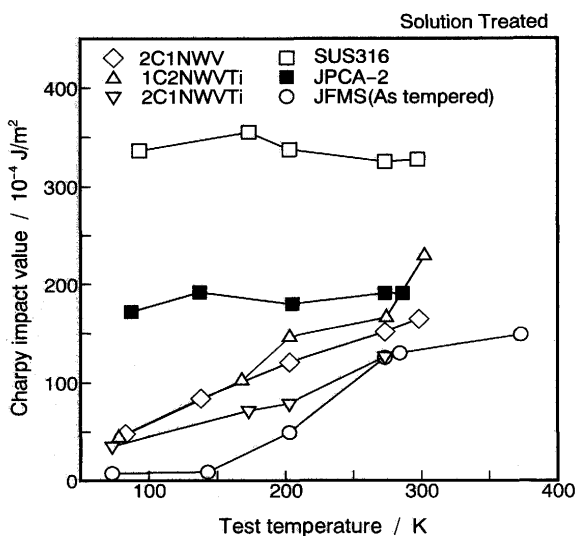


Fig. 6. Effect of test temperature on the Charpy impact value of the as-solution treated or as-received materials.

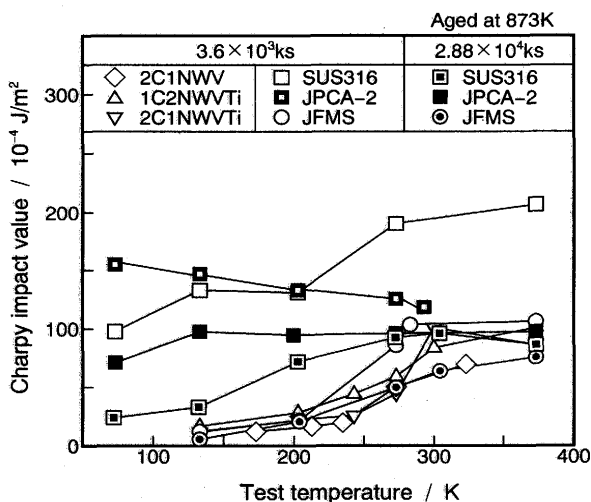


Fig. 7. Effect of test temperature on the Charpy impact value of the aged materials.

さい。JFMSはフェライト鋼であるので, シャルピー衝撃値に温度依存性がある。溶体化処理材のシャルピー試験後の破面SEM観察によると, SUS316及びJPCA-2は低温, 室温のいずれにおいてもディンプル延性破面を示しているのに対し, 2C1NWVTi, 1C2NWVTiではディンプル延性破面が主であるが, 一部に擬へき開破面が見られた。顕微鏡観察では, Fig. 8のように1C2NWVTiでは低温, 室温のいずれの破壊においても破面から10mm以上離れた部位(すなわち, 破壊に伴う変形の影響を受けない部位)においてもεマルテンサイト及び双晶が多く形成されている。特に低温(77K)まで冷却した場合にεマルテンサイトの形成が非常に多い。ここで, 直線的な細かい層状組織がεマルテンサイトとγ(オーステナイト)相との混合組織であることは著者らが2C1NWVについて報告し⁶⁾⁹⁾, また, Fig. 9においても1C2NWVTiの直線的な細かい層状組織はεマルテンサイトにより構成されていることが示される。一方, SUS316及びJPCA-2では低温破壊においては, 破壊変形の影響を受けた破面直近の部位を除くと, Fig.10に示すように, εマルテンサイトは形成されていない。以上の観察より, 2C1NWVTiのように多量の六方晶εマルテンサイト及び双晶が, 溶体化処理および低温冷却時に形成されることにより, 衝撃試験時に変形が拘束され, 破壊様式はディンプル延性破壊だけでなく, 一部に擬へき開破壊が含まれるようになると思われる。その為, 316系鋼に比べCr-Mn系鋼では破壊に要するエネルギー



Fig. 8. Optical micrographs of the 1C2NWVTi cooled down to (a)77 and (b)298K after the solution treatment.

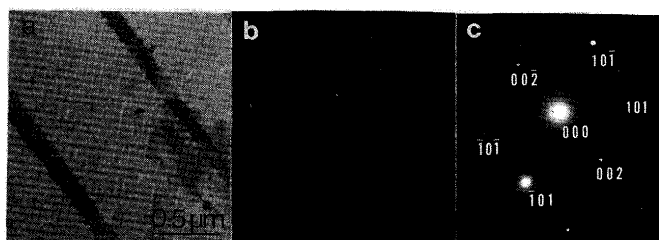


Fig. 9. Identification of ε martensite formed in the 1C2NWVTi cooled down to 133K after the solution treatment. (a)Bright field image (b)Dark field image of the ε martensite obtained by (101)ε spot (c)Diffraction pattern and indices of the ε martensite



Fig. 10. Optical micrographs of the (a)SUS316 and (b)JPCA-2 cooled down to 77K after the solution treatment.

一が小さくなり、且つ、低温ではそれが更に小さくなる為に、衝撃値の温度依存性が現れるものと考えられる。Tomotaらも、Fe-Mn合金において、 ϵ マルテンサイトが存在すると、衝撃値が小さくなることを報告している¹⁶⁾。一方、316系鋼では ϵ マルテンサイトが形成されず延性が大きく保持され、ディンプル延性型破壊を示している。

3.6×10^3 ks時効においては、Fig. 7に示すようにSUS316およびJPCA-2のシャルピー衝撃値は 1.0×10^{-2} J/m²以上の大きな値を示し、破壊様式はどの温度においても主としてディンプル延性破壊であるが、一部に擬へき開破壊が含まれた。一方、1C2NWVTiでは低温、室温の両温度において、へき開破壊と粒界破壊の混合状態であった。

Cr-Mn系鋼は316系鋼に比べてシャルピー衝撃値が小さいが、これは ϵ マルテンサイト形成の有無の影響以外に炭化物析出量の違いの影響もあると考えられる。 1.08×10^4 ks時効時の316鋼およびJPCA-2の炭化物析出の抽出残さ量が、それぞれ、0.785, 1.31mass%であるのに対し、2C1NWV, 1C2NWVTi, 2C1NWVTiにおいては、それぞれ、2.98, 1.48, 2.86mass%であり、Cr-Mn系鋼の炭化物量が316系鋼に比べ全般的に多いことが、衝撃値が小さく、粒界破壊、擬へき開破壊の顕著であることの一原因であると考えられる。しかし、更に長時間の 2.88×10^4 ks時効ではSUS316およびJPCA-2においてもシャルピー衝撃値は低温において(SUS316では200K以下、JPCA-2では77Kにおいて) 1.0×10^{-2} J/m²以下の値を示し、破壊様式もFig.11に示すように、低温試験(77K)では粒界破壊とへき開破壊の混合状態であった。また、室温付近の試験でも、ディンプル延性破壊が一部にわずかに見られるが、粒界破壊とへき開破壊の混合様式であった。316鋼が長時間時効により低温試験においてシャルピー衝撃値が減少することはWeissらも報告し、また、その原因を η 及び χ 相の金属間化合物の析出によるものと考えている¹³⁾。しかし、微細組織変化の節で述べたように、本研究では 2.88×10^4 ks時効後の抽出残さのX線回折では $M_{23}C_6$ 炭化物以外の析出物は明確には検出出来ず、 $M_{23}C_6$ 炭化物の粒内析出によるものと考えられる硬化が著しかった。その硬化の為、結晶粒の塑性変形が抑制され、また、 $M_{23}C_6$ 炭化物の析出増大による母相と炭化物界面の増加による界面剥離の機会が増加し、それらが粒界破壊あるいはへき開破壊の原因

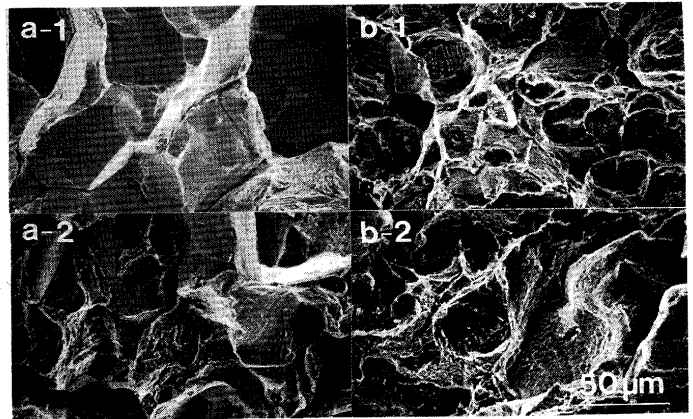


Fig. 11. Fractographs of the (a)SUS316 and (b)JPCA-2 tested at (1)77 and (2)273K after the aging for 2.88×10^4 ks.

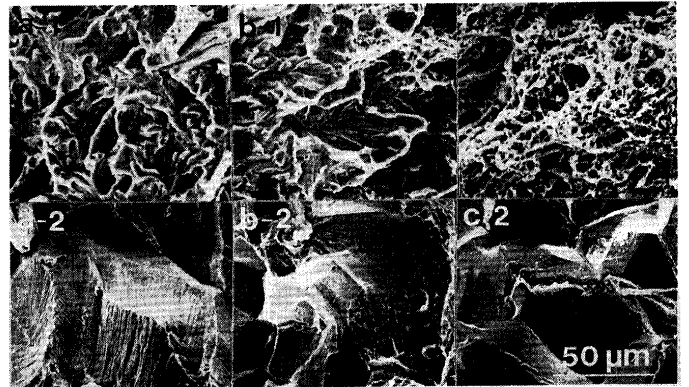


Fig. 12. Fractographs of the JFMS tested at (a)133, (b)273 and (c)373K after the aging for (1) 3.6×10^3 and (2) 2.88×10^4 ks.

になったと考えられる。

JFMSの破壊様式はFig.12に示すように、 3.6×10^3 ks時効の場合、373Kあるいは273K試験ではディンプル延性破壊とへき開破壊の混合状態となり、133K試験ではへき開破壊となっている。一方、 2.88×10^4 ks時効では373Kでの試験においてもへき開破壊と粒界破壊の混合となっている。

以上のようにいずれの材料も高温長時間時効時には、(1)炭窒化物の析出が粒界、粒内を問わず著しく、(2)衝撃試験では室温付近でも、粒界破壊及びへき開破壊が誘起され、靱性が劣化することを留意しておく必要がある。

4. 結論

核融合炉第一壁構造用材料の候補材あるいは参照材としての種々のステンレス鋼について、それらの基本的特性としての長時間時効時の微細組織変化およびそれに伴う靱性変化について詳細に調べ、以下の知見を得た。

(1)オーステナイト鋼の316系鋼では 1.08×10^4 ks以上の時効において粒内に $M_{23}C_6$ 炭化物の析出が著しくなり、それ

に伴い著しい硬化が生じる。また、時効に伴い靱性が減少し、 2.88×10^4 ks時効後の衝撃破壊試験では粒界破壊とへき開破壊を示した。

(2) Cr-Mn鋼においても、 1.08×10^4 ks以上の時効では粒内に $M_{23}C_6$ 型炭化物の析出が著しくなり、更に Cr_2N の棒状析出も顕著になった。Cr-Mn鋼は溶体化処理後から六方晶の ϵ マルテンサイトの形成が著しく、シャルピー衝撃値は316系鋼に比べて小さく、また、衝撃値は溶体化処理試料においても明瞭な試験温度依存性を示した。

(3) JFMS鋼は時効と共に単調に軟化し、また、軟化に対応した炭化物の凝集粗大化とマルテンサイトラスの崩れが観察されるのみであった。 2.88×10^4 ksの長時間時効では破壊様式は低温、室温付近のいずれにおいても粒界破壊あるいはへき開破壊であった。

最後に、Cr-Mn鋼の試料の溶製は新日本製鐵(株)鉄鋼研究所、中沢崇徳博士のお世話になったこと、また、本研究の一部(Cr-Mn鋼関連の研究)は文部省科学研究費補助金一般研究(B)に基づいて行われたことを付記し、感謝の意を表す。

文 献

- 1) ITER Concept Definition (IAEA, Wien), 2 (1989), p.320
- 2) D. G. Doran, H. L. Heinisch and F. M. Mann: J. Nucl. Mater., **133&134** (1985), p.582
- 3) F. A. Garner, H. R. Brager, D. S. Gelles and J. M. McCarthy: J. Nucl. Mater., **148** (1987), p.294
- 4) R. L. Klueh and P. J. Maziasz: Mater. Sci. Eng., **A127** (1990), p.17
- 5) 宮原一哉, 妻 東樹, 酒井英典, 稲波純一, 細井祐三: 鉄と鋼, **78** (1992), p.1737
- 6) K. Miyahara, D. S. Bae, H. Sakai and Y. Hosoi: Mater. Trans., JIM, **34** (1993), p.1036
- 7) Y. Shimoide, K. Miyahara, D. S. Bae, H. Katoh and Y. Hosoi: Mater. Trans., JIM, **34** (1993), p.1006
- 8) 妻 東樹, 宮原一哉: 日本金属学会誌, **58** (1994), p.154
- 9) K. Miyahara, D. S. Bae and Y. Shimoide: J. Nucl. Mater., **212-215** (1994), p.766
- 10) 諸住正太郎, 井形直弘: 核融合炉材料共通試料仕様及び参考資料 (エネルギー特別研究 (核融合) 総括班), (1983), p.5
- 11) 同上, p.7
- 12) F. Kurosawa, I. Taguchi and R. Matsumoto: Trans. of Jpn. Inst. of Metals, **45** (1981), p.55
- 13) B. Weiss and R. Stickler: Met. Trans., **3** (1972), p.851
- 14) 吉田平太郎, 依田連平, 小池喜三郎, 松尾国彦: 鉄と鋼, **56** (1970), p.311
- 15) J. K. L. Lai: Mater. Sci. and Eng., **58** (1983), p.195
- 16) Y. Tomota, M. Strum and J. W. Morris, Jr.: Met. Trans., **18A** (1987), p.1073