

PWR一次系模擬水中における 照射ステンレス鋼の腐食挙動その2

Corrosion of irradiated stainless steels in simulated PWR primary water (2)

福村 卓也 (Takuya Fukumura) *¹ 福谷 耕司 (Koji Fukuya) *¹
藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *¹ 三浦 照光 (Terumitsu Miura) *¹
橋内 裕寿 (Yuji Kitsunai) *²

要約 照射材の腐食挙動を把握することを目的として中性子照射されたSUS316ステンレス鋼をPWR一次冷却材模擬環境中で腐食試験し、照射や応力が腐食に及ぼす影響を調べた。材料は最大73 dpa照射されたフラックスシムブルチューブである。O-ring試験片に加工後、320℃PWR一次系模擬水中で一定荷重を負荷して腐食試験を行った。腐食試験後、表面の腐食状況と粒界酸化状況を表面SEM観察と断面TEM観察により調べた。酸化膜の基本的な構造は、照射と応力負荷の有無によらず、Crリッチな内層酸化膜とFeおよびNiリッチな外層酸化膜の2層構造であった。内層酸化膜の厚さは照射量が大きい方が厚く、照射により腐食が促進されることを確認した。照射材で5か所の粒界を観察し、その全てに粒界酸化が確認された。酸化した粒界ではCrやSiの濃化、粒界酸化の前方ではNiの濃化とFeの減少といった組成変化が観察された。粒界酸化の長さは照射量が大きい方が長く、照射により粒界酸化が促進されることが示唆された。照射材の内層酸化膜厚さは、応力を負荷した部分の方が応力を負荷していない部分より厚い傾向が見られた。

キーワード 照射誘起応力腐食割れ, ステンレス鋼, 腐食, 加圧水型原子炉, 粒界酸化, 応力促進酸化

Abstract In order to understand the corrosion behavior of irradiated material, the effects of irradiation and stress on corrosion behavior of stainless steels irradiated in a PWR were investigated using corrosion tests in simulated PWR primary water. Flux thimble tubes irradiated up to 73 dpa maximum were used for test materials. After being manufactured into O-ring specimens, the O-ring specimens were compressed under constant load and exposed in simulated PWR primary water at 320°C. After the corrosion tests, surface oxidation and grain boundary oxidation of the specimens were investigated with surface SEM and cross-sectional TEM observations. The basic structure of the oxide film was the same in both the presence and absence of irradiation and stress load, and consisted of Cr-enriched inner layer and Fe- and Ni-enriched outer layer. The thickness of the inner oxide layer in the high dose specimens was thicker than that of the low dose specimens, confirming that irradiation promoted corrosion. Grain boundary oxidation was confirmed in all 5 types of grain boundaries in the specimens. Cr- and Si-enrichment at oxidized grain boundaries and Ni-enrichment and Fe depletion in front of the grain boundaries were observed. The oxidation length along grain boundaries in the high dose specimens was longer than that of the low dose specimens, suggesting that irradiation promoted grain boundary oxidation. The inner layer formed on the stress loaded part was thicker tendency than the non-stress part.

Keywords irradiation assisted stress corrosion cracking, stainless steel, corrosion, PWR, grain boundary oxidation, stress assisted corrosion

1. はじめに

軽水型発電用原子炉の炉内構造物の高経年化に対する重要な技術的問題のひとつに照射誘起応力

腐食割れ (Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking, IASCC) がある。IASCCは高温水中で中性子照射されたステンレス鋼に発生する粒界割れである。海外の加圧水型原子炉 (Pressurized

* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

* 2 日本核燃料開発株式会社

Water Reactor, PWR) ではIASCCの事例としてバップルフォーマボルト (Baffle Former Bolt, BFB) の損傷が知られており, IASCC発生条件や発生機構について研究が行われている⁽¹⁾.

BFBは実機で60年運転すると60 dpa程度の多量の中性子照射を受ける. 実機の保全対策を確立するためには, 高照射領域を含めたIASCC挙動を十分把握することが重要である. そのため60 dpaを超える中性子照射を受けた試験材として, 中性子束が高い燃料領域で照射された, BFBと同じ316ステンレス鋼の冷間加工材であるフラックスシムブルチューブ (Flux Thimble Tube, FTT) が広く研究に用いられている.

IASCCはSCCの発生要因である材料, 環境, 応力に照射の影響がそれぞれ加わった複雑な現象である. 中性子照射により材料内に多量の欠陥 (転位ループやキャビティ, 析出物) や粒界偏析 (Cr欠乏, Ni濃化等) が生じるため, これらが腐食挙動 (表面酸化膜性状, 粒界酸化状況) に影響すると考えられる. このためメカニズム解明には, 照射材の機械的性質の変化とともに, 高温水中での腐食挙動の理解が重要と考えられる.

これまで未照射のステンレス鋼の腐食挙動については多くの研究がなされており, PWR一次冷却材環境では酸化膜は内層と外層の2層構造であること⁽²⁾⁽³⁾, 内層, 外層ともにスピネル構造で内層はCrリッチな酸化物であり, 外層はFeとNiリッチな酸化物であること⁽²⁾⁽³⁾, 酸化膜厚さに母材のCr濃度依存性⁽²⁾ や水質の依存性⁽⁴⁾⁽⁵⁾ があることなどが報告されている. 一方, 照射材についてはイオン照射材や核融合炉材を用いた腐食試験により, 照射が腐食を促進することが報告⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾ されているが, 軽水炉の照射材を用いた腐食挙動のデータは少ない. そのため, 前報⁽⁹⁾ では最大73 dpaまで照射したFTT材を用い, PWR一次冷却材模擬環境中で腐食試験を行い, 照射材で腐食が促進されることや粒界酸化が観察されることを報告した.

しかし, 照射材のPWR一次冷却材中の研究例は少なく, 照射材の腐食に及ぼす応力の影響についても調べた例はない.

そのため, 本研究では照射材の腐食挙動をより深く把握することを目的として, 中性子照射されたFTT材に応力を負荷した状態で腐食試験を実施し, 粒界や酸化膜を走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) や透過電子顕微鏡

(Transmission Electron Microscope, TEM) 等で観察し, 酸化膜や酸化した粒界の性状について照射と応力の影響を調べた.

2. 試験方法

2.1 試験材

試験材はPWRで使用されたSUS316ステンレス鋼製FTTである. 化学成分を表1に, 照射条件を表2に示す. FTTは1038-1077°Cで溶体化処理され, 最終冷間引抜により肉厚を15%薄くする加工が施されたものであり, その内径と外径はそれぞれ5.1 mmと7.6 mmである. また, 比較のため未照射材も試験材とした.

表1 試験材の化学成分

単位: 重量%									
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe	
0.04	0.62	1.63	0.022	0.006	12.61	16.94	2.22	Bal.	

表2 試験材の照射条件

試験材名称	照射量 (dpa)	照射量 (n/m ²)	照射速度 (dpa/s)	照射温度 (°C)
3 dpa照射材	3	5.2×10^{25}	8.7×10^{-9}	323
19 dpa照射材	19	2.9×10^{26}	4.8×10^{-8}	323
73 dpa照射材	73	1.1×10^{27}	1.5×10^{-7}	297

2.2 腐食試験

チューブ状のFTT材から2 mm幅のリング状試験片を切り出し, 試験片を作製した. 試験片の切断面を機械研磨とバフ研磨により鏡面仕上げとした.

試験片に圧縮変形により直径方向に一定荷重を負荷するために, 図1に示すように位置決め用の治具に固定し, 治具に入った試験片2個を直列に配置し, 試験片上部の板を下方へ引っ張ることにより圧縮変形を加えた.

試験片の応力分布を有限要素法 (FEM) により解析した結果を図2に示す. 試験片上部を0°とし, 時計回りに90°, 180°, 270°とすると引張応力は試験片外周側の90°および270°位置と試験片内面側0°および180°位置が高い. 90°, 270°と0°, 180°の引張応力部を比較すると, 0°および180°位置は引張応力のかかる範囲が小さいこと, 過去の定荷重試験

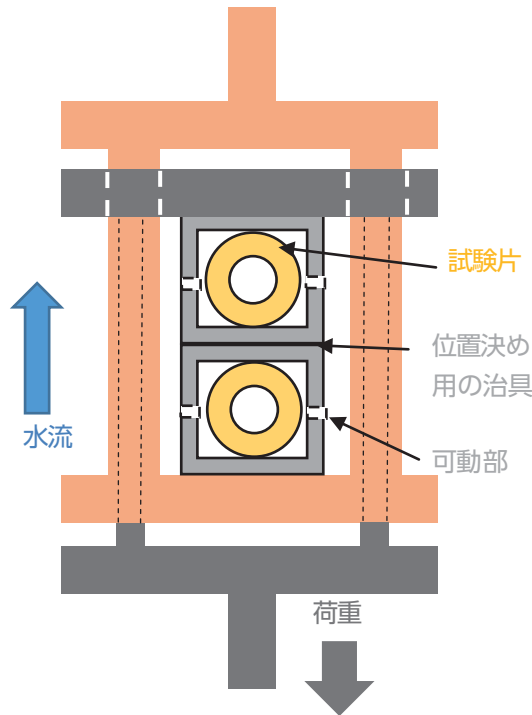
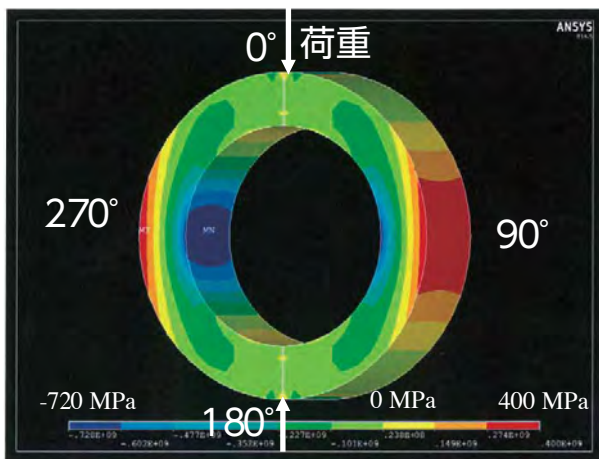


図1 試験片への荷重負荷イメージ

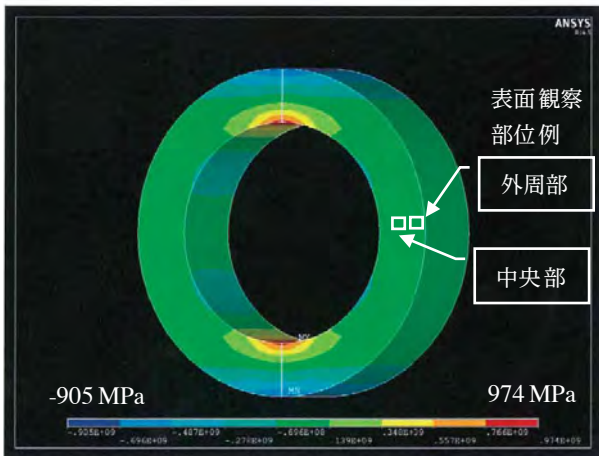
では外周側からき裂が発生していること、0°および180°位置では試験片と治具の接触点から近いことを考慮し、90°および270°位置の外周側に着目することとした。

過去に行われた研究⁽¹⁰⁾より、IASCC発生 of 応力下限は約400 MPaと考えられる。外周側のき裂の発生を避けた上で極力高い応力負荷を目指し、90°および270°位置の荷重方向(0°-180°方向)の引張応力の最大値が400 MPa (FEM解析値)となるよう荷重荷重を設定した。

ロードセルにて荷重を測定し、試験片に一定荷重負荷した状態でPWR一次系模擬水環境に1149時間浸漬した。試験温度は320℃、溶存酸素濃度は2.7 ppm (30 cc・STP/kg-H₂O)、ほう酸濃度は500 ppm as B、水酸化リチウム濃度は2 ppm as Li、溶存酸素濃度は1 ppb以下とした。オートクレープの容量は1.3 × 10⁻³ m³であり、循環流量は2 × 10⁻⁵ m³/分とした。



(1) 荷重方向応力



(2) 荷重と垂直方向応力

図2 試験片応力分布解析結果

2.3 腐食試験片の観察および分析

腐食試験後、デジタルマイクロスコープによる外観観察、SEMによる表面観察を行った。SEMによる表面観察をもとに断面観察箇所を決定し、集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 加工装置を用いてトレンチ状の断面加工を施し、SEMによる断面観察を実施した。SEMによる断面観察をもとにTEMによる断面観察と、エネルギー分散型X線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) 分析箇所を決定し、FIB加工により100 nm程度まで薄膜化したTEM試料を作製し、TEM観察とEDS分析を行った。

3. 試験結果

3.1 表面腐食状況

腐食試験後のデジタルマイクロスコープによる試験片外観写真を図3に示す。いずれの試験片表面も酸化物形成によると考えられる茶褐色を呈しており、未照射材より照射材の方が色は濃かった。過去に実施した応力を負荷しない腐食試験⁽⁹⁾も未照射材より照射材の方が皮膜の色が濃く、同じ傾向であった。19 dpaと73 dpa照射材に色調の違いは観察されなかった。3 dpa照射材はもっとも黒みが

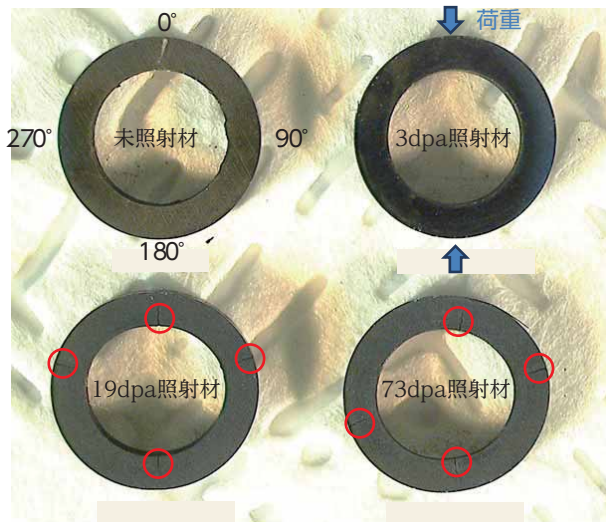


図3 デジタルマイクログラフによる外観観察
(き裂発生箇所を○で示す)

かっていた。同一試験片内で茶褐色の色むらが若干見られたが、試験片内応力分布との明確な関係は見られなかった。なお、未照射材の上部にみられる白い部分は試験後のハンドリングでついた傷である。

未照射材と3 dpa照射材にはき裂は見られないが、19 dpaおよび73 dpa照射材にはき裂が観察された。き裂の位置を図3中に赤い○で示す。19 dpa照射材のき裂は4か所であり、その位置は図3に示す0°および180°近傍内面側に各1個と80°および280°近傍外周側に各1個である。73 dpa照射材のき裂は4か所であり、その位置は0°および180°近傍内面側に各1個と80°および260°近傍外周側に各1個である。き裂の長さはいずれも約1 mmであり、き裂の長さに照射量や発生位置による明確な違いは観察されなかった。

内面側のき裂発生位置は、荷重方向の最大引張応力位置と考えられる位置である。外周部のき裂発生位置は、1/4分割の対称性を考えると約80°の位置に集中している。この位置は応力解析の結果から考えられる外周部での最大引張応力位置(90°および180°)からずれているが、外観観察からはき裂発生につながる特異性は観察されなかった。

19 dpaおよび73 dpa照射材の荷重、変位のトレンドにはき裂の発生を特定できるような明確な変動はなく、き裂の発生時期は不明であるが、試験終了まで変位が暫増傾向にあり、荷重は負荷され続けていたと考えられる。き裂は応力の高い内面側から発生し、定荷重が負荷され続けたため、き裂の進展に伴い試験片が変形し、応力の再分配が起こり、外周

側の応力は負荷され続けたが、腐食試験の期間に変動していた可能性がある。

き裂形状を模擬し、試験終了時における応力をFEM解析により評価した結果、90°および270°位置外周部では当初の400 MPaに比べて応力の値は低下していたが、試験終了時においても19 dpaおよび73 dpa照射材でそれぞれ330 MPaおよび150 MPaの応力が負荷されていたと評価された。また、中央部では試験終了時において19 dpaおよび73 dpa照射材でそれぞれ300 MPaおよび70 MPaの引張応力が負荷されていたと評価された。試験終了時においても19 dpaおよび73 dpa照射材の外周部の引張応力は中央部より高いと評価されたが、き裂進展中の応力履歴が不明なため、照射材の腐食挙動に及ぼす応力の影響の評価については、3 dpa照射材を用いた。

SEMによる試験片表面腐食状況の部位(外周部と中央部)および照射量の違いの比較を図4に示す。試験開始時にはいずれの照射量でも外周部で図のう

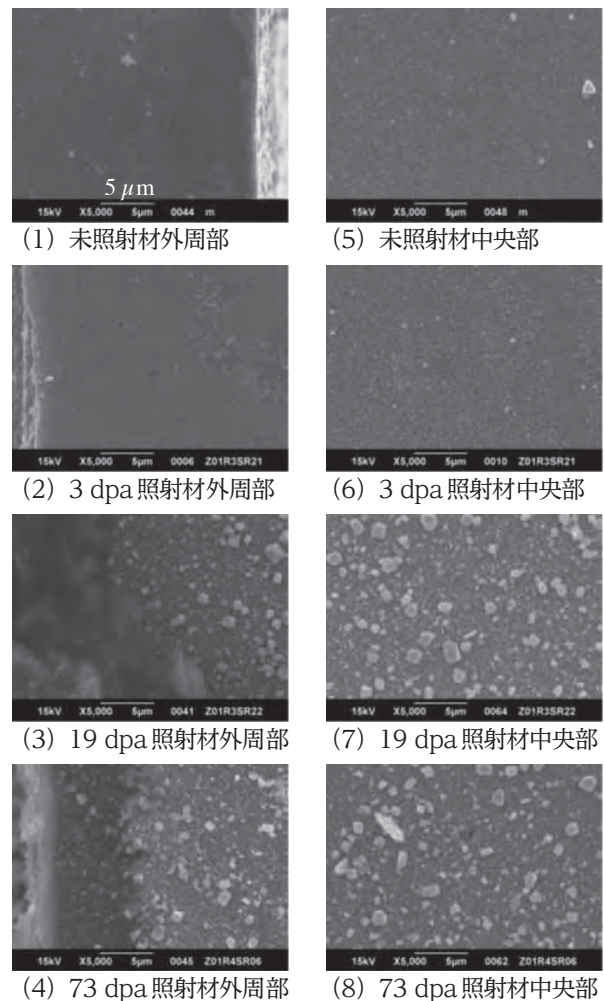


図4 表面腐食状況の部位および照射量の比較

下方向にのみ400 MPaの引張応力が負荷されていた。

いずれの試験片においても外周部と中央部で明確な腐食状況の違いは観察されず、少なくとも未照射材と3 dpa照射材からは400 MPaの引張応力の有無による表面の腐食状況への明確な影響は観察されなかった。

また、いずれの試験片においても表面に腐食生成物と考えられる2 μm 以下の粒子が観察された。未照射材と3 dpa照射材では比較的小さな粒子で覆われており、19 dpaおよび73 dpa照射材では大きな粒子の割合が多かった。粒子による覆われ方に関しては未照射材と3 dpa照射材間で明確な違いが見られず、19 dpaと73 dpa照射材間でも明確な違いは見られなかった。このことは3 dpaを超える照射量で腐食が促進されるが、19 dpaを超える照射量では照射による腐食の促進効果がほぼ飽和しているか、小さい可能性がある。

3.2 酸化膜性状および厚さ

未照射材、3 dpaおよび73 dpa照射材のそれぞれ外周部および中央部の合計6か所についてSEMによる断面観察を行った。観察断面の方向は荷重方向と平行となるようにした。未照射材と3 dpa照射材の酸化膜は非常に薄く、厚さは100 nm以下であった。73 dpa照射材の酸化膜は未照射材や3 dpa照射材に比べて厚く、100 nm以上の厚さの酸化膜が観察された。3 dpa照射材で酸化膜厚さに応力の有無による明確な違いは観察されなかった。

3 dpa照射材の中央部および外周部、73 dpa照射材の中央部および外周部の合計4か所についてTEMによる断面観察を行った。TEMによる断面観察結果をまとめて図5に示す。

3 dpa照射材では中央部、外周部ともに100 nm以下の非常に薄い酸化膜が、73 dpa照射材では中央部、外周部ともに3 dpa照射材より厚く、200 nm程度の厚さの酸化膜がSEM同様に観察された。

3 dpa照射材中央部には2か所の粒界と双晶が、

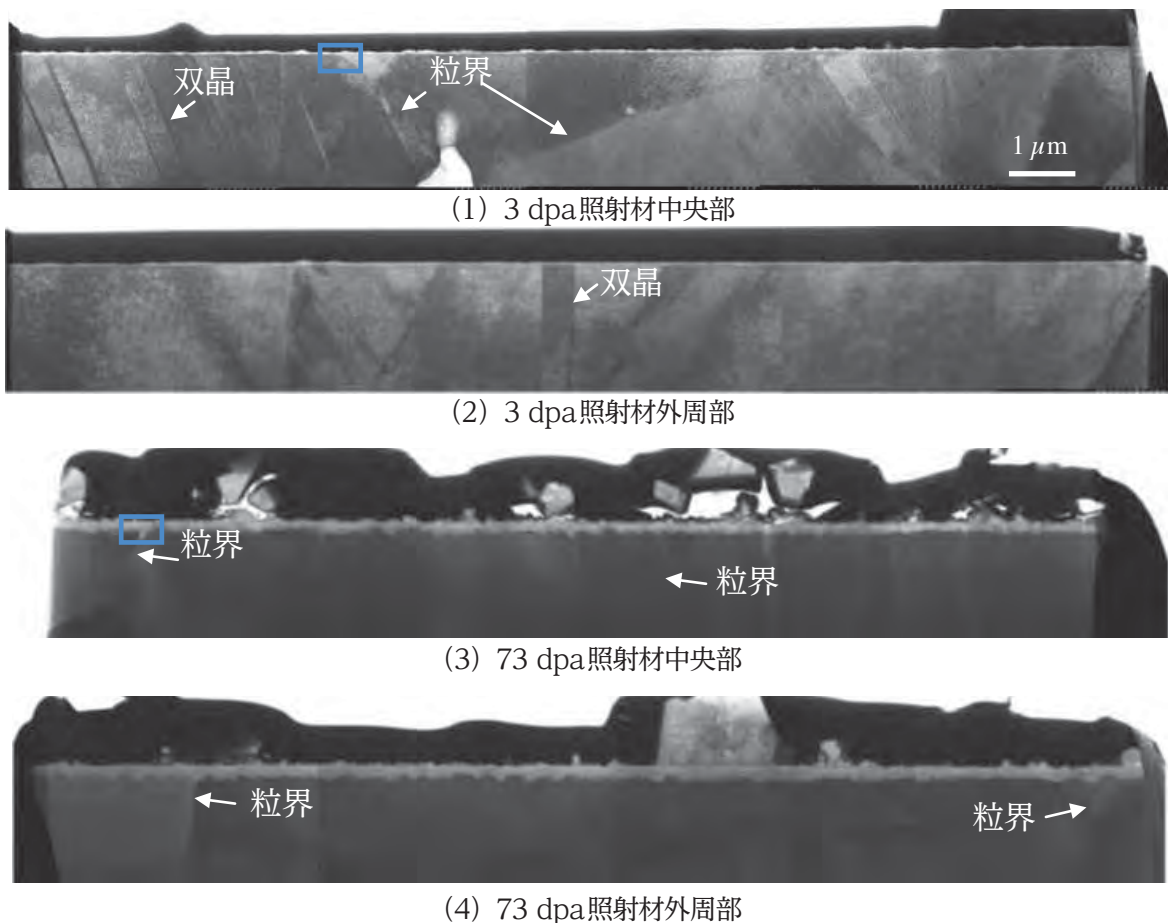
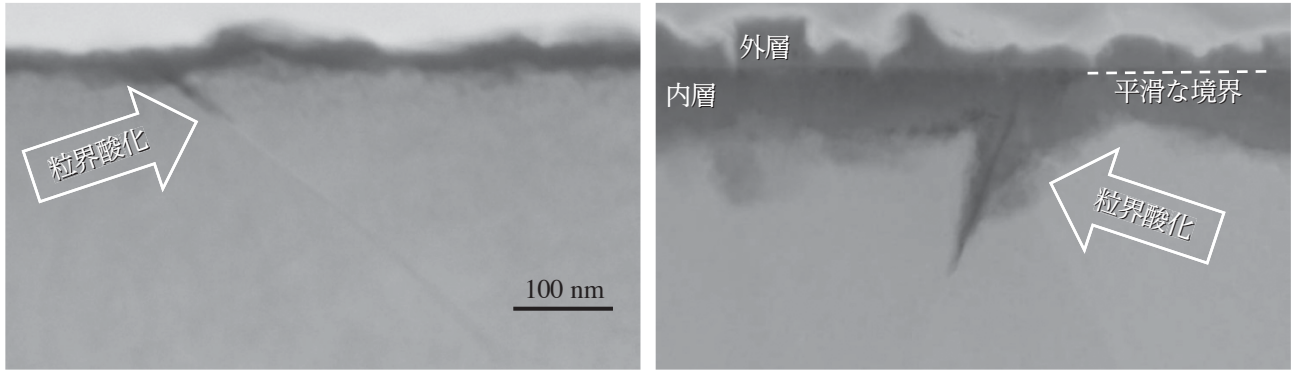


図5 TEM断面観察結果



(1) 3 dpa 照射材中央部

(2) 73 dpa 照射材中央部

図6 粒界酸化部のZコントラスト像

外周部には1か所の双晶が観察され、73 dpa照射材中央部と外周部にはそれぞれ2か所の粒界が観察された。3 dpa照射材中央部と73 dpa照射材中央部の粒界を含む断面（図中水色の四角部分）のZコントラスト像を図6に示す。

内層と外層の境界は平滑であり、元の表面であると考えられる。2層構造は非照射材でも同様に観察されており^{(2),(3)}、酸化膜の基本的な構造が2層構造であることは、照射材と非照射材で変化しないと考えられる。

内層は酸素の内方拡散、外層は溶出した金属が酸化物として析出したものと考えられ、外層は高温水との物質移動を含むため、腐食量の指標として内層厚さを評価した。TEM断面観察から100か所の内層厚さを測定し、酸化膜内層厚さの平均を評価した結果を表3に示す。3 dpa照射材では外周部の内層厚さの平均は23 nmであり、中央部の平均17 nmより若干厚い。73 dpa照射材では内層厚さの平均は外周部と中央部でそれぞれ196 nm, 158 nmであり、3 dpa照射材の外周部と中央部の23 nm, 17 nmより顕著に厚く、内層の平均厚さからも照射により腐食が促進されることが分かった。

表3 照射材の内層厚さ

		内層厚さ (nm)			
		平均	標準偏差	最大	最小
3 dpa照射材	外周部	23	8.3	47	6
	中央部	17	5.4	34	7
73 dpa照射材	外周部	196	35.9	281	116
	中央部	158	33.5	237	53

3.3 粒界酸化

図6に示すように、TEM断面観察で粒界酸化が観察された。本研究では3 dpa中央部で1か所、73 dpa照射材の中央部、外周部でそれぞれ2か所の合計5か所の粒界を観察し、その全てに粒界酸化が観察された。粒界酸化は粒界に沿ったくさび状で表面に向かって広がっていた。TEM Zコントラスト像のくさび状に広がった部分のコントラストは内層のコントラストと明確な違いはなかったが、くさび状の領域の中心には濃いコントラストの線が観察され、酸化前の粒界との関係から酸化した粒界だと考えられる。粒界の酸化は時間とともに表面から深さ方向に進行し、その後粒内へも酸化が進行して、くさび状に広がった酸化領域が形成されたと考えられる。また、Zコントラスト像では原子量に比例して明るい像が観察されるため、濃いコントラストは周りの酸化物に比べて原子量が小さく、ポーラスな構造か軽元素の酸化物が形成されている可能性がある。

73 dpa照射材の粒界酸化を含む断面の組成をEDSにより調べた例を図7（面分析）および図8（線分析）に示す。粒界に沿ったくさび状の領域では、Oの濃化とFeおよびNiの減少が観察された。酸化した粒界上にはCrの濃化とSiの濃化が5粒界の観察中3粒界（73 dpa照射材外周部および中央部、3dpa照射材）で観察された。また、これらの粒界酸化前方にはNiの濃化およびFeの減少が観察された。なお、粒界上で組織の変化が観察されなかった観察箇所は、粒界が観察方向に対して平行ではなく斜めに配しており、粒界の情報が母材の情報により希釈されたため、組織の変化が観察されなかったと考えられる。前報⁽⁹⁾で22 dpa照射材で粒界に沿っ

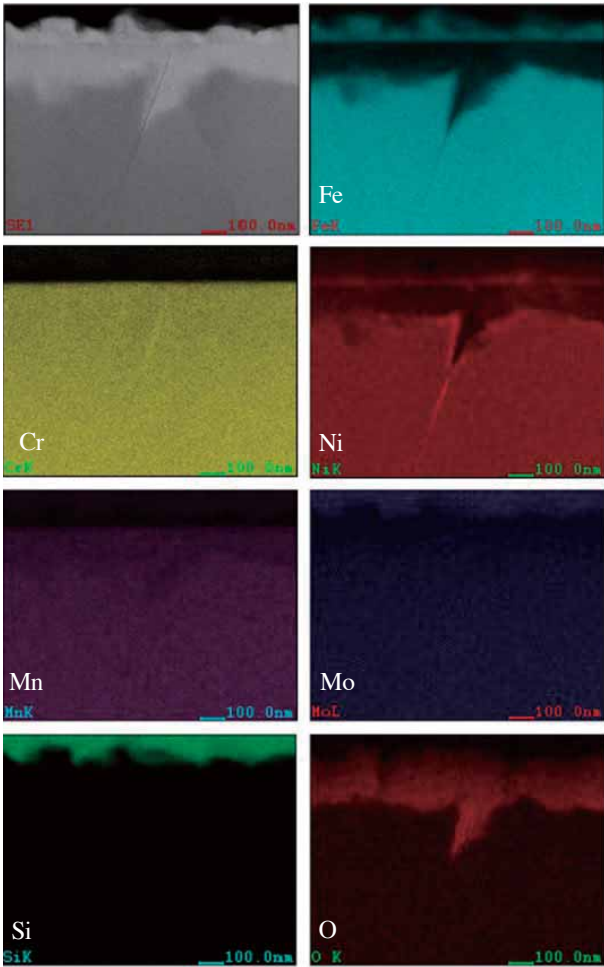


図7 TEM/EDSによる粒界近傍の面分析
(73 dpa照射材の中央部)

た酸化や粒界酸化前方のNiの濃化やFeの減少が観察されており、同様な酸化が3 dpaおよび73 dpaの広い照射量の範囲で起こることが分かった。なお、MoとMnに関しては明確な変化は観察されなかった。また、TEM Zコントラスト像で見られたくさび状の領域の中心の濃いコントラストに相当する部分にSiが濃化しているが、その程度は小さく、濃いコントラストはポーラスな構造と関係していると考えられる。

3 dpa照射材の粒界酸化長さは約100 nmであり、粒界酸化前方の組成変化部の長さは約200 nmであった。73 dpa照射材の粒界酸化長さは4か所とも約400 nmであり、粒界酸化前方の組成変化部の長さは約50~300 nmであった。粒界酸化長さは73 dpa照射材で3 dpa照射材より長く、粒界酸化が照射により促進されることが示唆された。なお、3 dpa照射材の外周部では粒界が観察されず、粒界酸化に及ぼす応力の影響は検討できなかった。

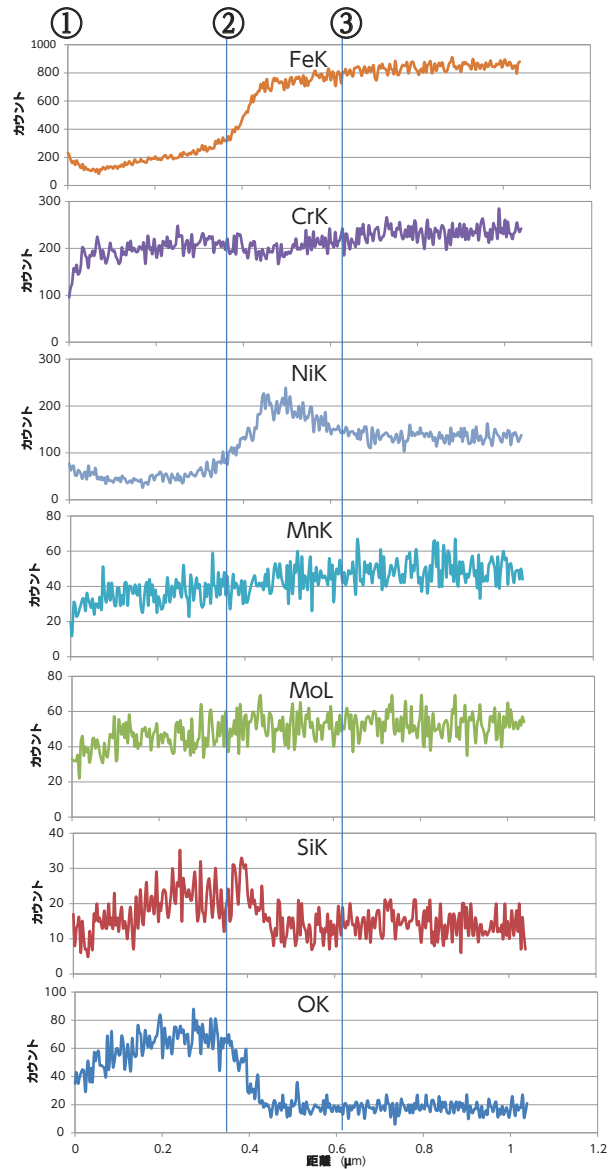
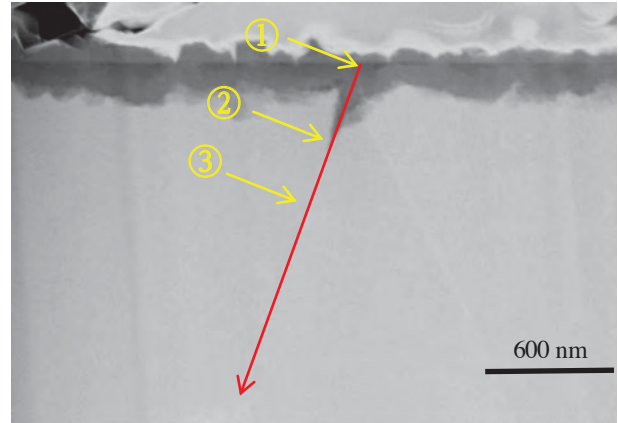


図8 TEM/EDSによる粒界に沿った線分析
(73 dpa照射材の中央部)

4. 考察

照射が腐食に及ぼす影響については、3 dpa照射材の内層厚さ平均17 nmおよび23 nmに比べ、73 dpa照射材の内層厚さ平均158 nmおよび196 nmは顕著に厚く、照射により腐食が促進されたと考えられる。根本ら⁽⁷⁾はNiイオン照射したステンレス鋼を用いて不動態域定電位腐食試験を行い、照射量5 dpaより35 dpaで腐食速度が増加することを報告している。Muraseら⁽⁸⁾は308ステンレス溶接材を高温純水中プロトン照射条件下で腐食試験を実施し、照射は腐食を促進することを報告している。菱沼⁽⁶⁾は7 dpa照射した核融合炉用316ステンレス鋼改良材の電気化学的再活性化法の測定結果を引用し、200℃以上の照射温度で照射が腐食を促進することを報告している。条件は異なるものの照射により腐食が促進されることを示している。照射による腐食促進メカニズムに関してはいまだ明らかではないが、照射欠陥が酸化過程における酸素や金属原子の拡散を助長することや材料表面の照射欠陥が高温水中へのFeイオンの溶出を加速させる可能性がある。

照射が粒界酸化に及ぼす影響については、照射材で観察した全ての粒界で粒界酸化が観察されたことから、3 dpaという低照射量から粒界に沿った酸化の促進が生じることが分かった。3 dpa照射材の粒界酸化長さ約100 nmに比べて73 dpa照射材の粒界酸化長さは約400 nmであり、酸化膜同様に照射により粒界酸化が促進されることが示唆された。照射材で粒界酸化が促進されるメカニズムとしては粒界偏析の影響が考えられる。照射に伴う粒界偏析によりCrおよびMoが欠乏し、NiとSiが濃化することが知られている。粒界偏析量には照射量依存性があり、Cr濃度は照射量3 dpaと73 dpaでは未照射に比べてそれぞれ約4wt%および5wt%低下することが報告されている⁽¹⁾。73 dpa照射材では3 dpa照射材に比べて粒界酸化が促進されることは粒界偏析により粒界のCr濃度が低下し、耐食性が低下したことで定性的には説明できる。米澤ら⁽¹¹⁾は照射誘起偏析を模擬した非照射材料でIGSCC感受性を調べ、粒界のCrが欠乏し、NiおよびSiが濃化した材料でIGSCC感受性が高くなることを報告している。照射による粒界偏析が粒界酸化を促進し、IGSCC感受性を高め、IASCCの発生を促進する可能性がある。粒界偏析により濃化したNiが粒界酸化に与える影響は明らかではないが、寺地ら⁽¹²⁾はNi基合金

である600合金でステンレス鋼に比べて粒界酸化が起こり易いことを報告しており、Niの濃化は粒界酸化を促進する可能性がある。

照射材の粒界酸化のイメージを図9に示す。粒界酸化が起こる前の粒界は照射による粒界偏析によりCrおよびMoが欠乏し、NiとSiが濃化している。Crの欠乏により耐食性が低下した粒界は粒内に比べて選択的に腐食が起こる。ステンレス鋼の主要な構成元素であるFe, Cr, Niを比較すると、NiはPWR一次冷却材環境では金属Niが安定であり、Crは不動態皮膜を形成するため、主な反応としてはFeがFeイオンとして溶出する。溶出したFeイオンは環境水と反応し、Schikorr反応を經由して外層酸化膜を形成する。Feの溶出に伴い空孔が形成され、粒界上を拡散する。さらに環境水中のOが粒界に沿って拡散し、粒界上に酸化物を形成する。一般的に拡散は粒内より粒界の方が速く、粒界の酸化は粒内の酸化に先行し、粒界の酸化が進行すると酸化した粒界を介して粒内の酸化が時間とともに進行し、くさび状の粒界酸化が起こると予想される。Crが空孔により表面方向に粒界に沿って拡散することで先端部にNi濃化が生じるとともに酸化された粒界でCrの濃化が生じる。

粒界酸化長さの時間依存性に関するデータはないが、酸化膜が拡散障壁となる場合、酸化膜厚さは時間とともに増加するが酸化膜の成長とともに腐食速度が低下することが知られている⁽¹³⁾。酸化膜の成長と同様の機構を仮定すると粒界酸化長さも時間とともに成長するが、やがて粒界酸化の成長速度は低下することとなる。しかし、粒界酸化の成長速度が十分に低下するまでの時間は不明である。実プラン

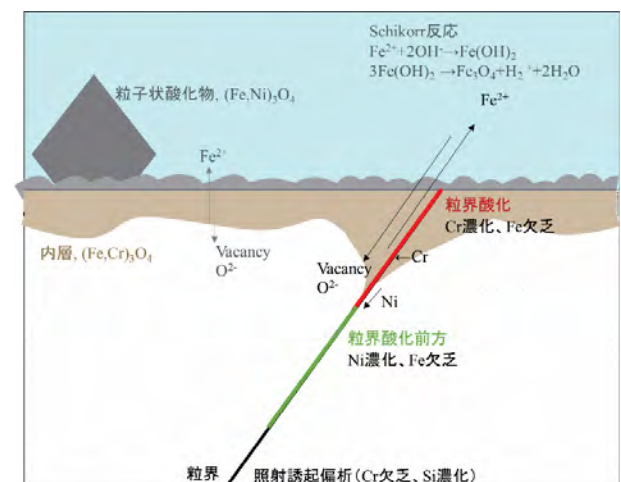


図9 照射材の粒界酸化イメージ

トでの運転時間を考慮した場合どの程度の粒界酸化長さに成長するか不明であり、粒界酸化長さの時間依存性を把握することが必要だと考えられる。

粒界酸化がIASCC発生に及ぼす機構については明らかではないが、粒界結合力の低下に寄与している可能性がある。粒界の強度が低下する要因としては、照射により生じた空孔やヘリウムが粒界に集積して空間を作ることや、酸化物等粒界の組成の変化が考えられる。Ariokaら⁽¹⁴⁾は冷間加工を加えた炭素鋼を用いた定荷重試験で粒界近傍のキャビティ生成速度とき裂進展速度に良い相関があることを報告し、その中で冷間加工により導入された空孔が応力勾配を駆動力として移動し、粒界に集積して粒界の強度を低下させたと考察している。また、気中より水中での定荷重試験でキャビティの生成速度やき裂進展速度が速いことを報告し、水中では腐食により導入された水素がキャビティを安定化させることを考察している。材料は異なるが、ステンレス鋼のIASCCでも粒界への空孔の集積が粒界強度を低下させ、腐食により導入された水素がキャビティを安定化するという機構が共通して働いている可能性がある。

Fujiiら⁽¹⁵⁾はFIBで加工した超微小引張試験片を用い、600合金の酸化した粒界は190~300 MPaの応力で破壊したのに対し、酸化していない粒界は1000 MPa負荷しても破断せずに塑性変形したこと報告している。材料は異なるが、照射材でも酸化した粒界は酸化する前の粒界に比べて強度が低下している可能性がある。粒界強度の低下に関して粒界酸化や空孔の集積がどの程度IASCC発生に寄与しているのか検討が必要だと考えられる。

腐食に及ぼす応力の影響については、3 dpa照射材の内層の平均厚さは、引張応力部で23 nm、応力中立部で17 nmであり、引張応力部で若干厚かった。平均厚さの差は有意水準1%のt検定で有意な差であった。さらなるデータの拡充は必要ではあるが、応力により照射材の腐食が促進されることが示唆された。Muraseら⁽⁸⁾はプロトン照射条件下で腐食試験を実施し、応力は腐食を促進することを報告している。条件は異なるものの引張応力により腐食が促進されることを示唆している。弾性範囲内の応力が腐食に及ぼす影響はよく分かっていないが、応力が腐食を促進するメカニズムとして、応力を緩和するように物質移動が促進されることが考えられる。

粒界酸化深さに及ぼす応力の影響については、寺

地ら⁽¹²⁾は84Ni-16Crのモデル合金を用い、PWR一次系冷却材模擬環境中の定歪下での腐食試験を行い、応力負荷部の粒界酸化長さが応力無負荷部の4倍程度になっており応力が粒界酸化を顕著に促進することを報告している。異なる材料の結果ではあるが応力が粒界酸化を促進することを示しており、照射されたステンレス鋼においても照射だけでなく応力も粒界酸化を促進する可能性があり、粒界酸化に及ぼす応力の影響も把握する必要があると考えられる。

5. まとめ

3 dpa, 19 dpa および73 dpa 照射材と未照射材に一定荷重を負荷した状態で320℃のPWR一次系模擬環境中で腐食試験を行い、以下の知見を得た。

1. 73 dpa 照射材の内層酸化膜の厚さは3 dpa 照射材より厚く、照射により腐食が促進されることが確認された。
2. 3 dpaおよび73 dpa 照射材で観察した粒界全てに粒界酸化が観察され、低照射量から粒界に沿った酸化の促進が生じることが分かった。なお、粒界酸化長さは73 dpa 照射材の方が3 dpa照射材より長く、酸化膜同様に照射により粒界酸化が促進されることが示唆された。粒界酸化の促進は照射による粒界Cr欠乏との関係が考えられるが、粒界酸化機構の解明にはさらなるデータの拡充が必要である。
3. 3 dpa照射材の内層酸化膜の厚さは400 MPaの引張応力を負荷した方が応力を負荷していない方より厚い傾向が見られた。粒界酸化に対する応力影響の把握や応力効果の機構解明が今後必要である。

参考文献

- (1) 福谷耕司, 西岡弘雅, 藤井克彦, “ステンレス鋼の軽水炉照射挙動,” *INSS MONOGRAPHS No.4*, 2009.
- (2) T Terachi, T Yamada, T Miyamoto, K Arioka and K Fukuya, “Corrosion behavior of stainless steels in simulated – Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen –,” *Journal of NUCLEAR SCIENCE*

- and *TECHNOLOGY*, vol. 45, no. 10, pp. 975-984, 2008.
- (3) T Terachi, K Fujii and K Arioka, "Microstructural Characterization of SCC Crack Tip and Oxide Film," *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY*, vol. 42, no. 2, pp. 225-232, 2005.
- (4) T Miyazawa, T Terachi, S Uchida, T Satoh, T Tsukada, Y Satoh, Y Wada and H Hosokawa, "Effects of Hydrogen Peroxide on Corrosion of Stainless Steel, (V)," *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY*, vol. 43, no. 8, pp. 884-895, 2006.
- (5) 福村卓也, 福谷耕司, 有岡孝司, "PWR 1 次冷却材模擬環境中の316ステンレス鋼に生成した皮膜性状に及ぼすほう酸および水酸化リチウムの影響," *日本原子力学会和文論文誌*, vol. 11, no. 2, pp. 133-146, 2012.
- (6) 菱沼章道, "ステンレス鋼の低温中性子照射損傷 HFIR/ORR 日米共同照射実験による最近の成果," *日本原子力学会和文論文誌*, vol. 33, no. 10, pp. 926-932, 1991.
- (7) 根本義之, 三輪幸夫, 辻宏和, 塚田隆, "イオン照射したステンレス鋼腐食挙動の原子間力顕微鏡による評価," *日本AEM学会誌*, vol. 11, no. 4, pp. 242-248, 12 2003.
- (8) Y. Murase, N. Yamamoto and T. Shinohara, "In-Beam Stress Corrosion Tests for Welded 308 Stainless Steel in Pure Water at 473K," *Materials Transactions*, vol. 55, no. 9, pp. 1445 - 1450, 2014.
- (9) 西岡弘雅, 福谷耕司, 藤井克彦, 橘内裕寿, "PWR 一次系模擬水中で形成した照射ステンレス鋼の酸化皮膜分析," *Journal of the Institute of Nuclear Safety System*, vol. 19, pp. 131-143, 2012.
- (10) K. Takakura, K. Nakata, K. Fujimoto, K. Sakima, N. Kubo, "IASCC Properties of Cold Worked 316 Stainless Steel in PWR Primary Water," *Proceedings of 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, pp. 1207-1218, 23-27 August 2009.
- (11) 米澤俊夫, 藤本浩二, 金崎宏, 岩村俊彦, 中田志津雄, 安食和英, 浦田茂, "中性子照射誘起偏析模擬材によるPWR用オーステナイト系ステンレス鋼の照射誘起応力腐食割れ感受性に関する検討," *Zairyo-to-Kankyo*, vol. 49, no. 7, pp. 437-444, 2000.
- (12) 寺地巧, 山田卓陽, 宮本友樹, 有岡孝司, "PWSCC 発生への粒界酸化の役割検討-材料組成および応力の影響-," *Journal of the Institute of Nuclear Safety System*, vol. 18, pp. 137-151, 2011.
- (13) 例えば N Birks, G H Meier, 訳者: 西田恵三, 成田敏夫, *金属の高温酸化入門*, 丸善株式会社, 1988.
- (14) K Arioka, T Miyamoto, T Yamada, M Aoki, "Role of Cavity Formation in Crack Initiation of Cold-Worked Carbon Steel in High-Temperature Water," *CORROSION*, vol. 69, no. 5, pp.487-496, 2013.
- (15) K. Fujii, T. Miura, H. Nishioka, K. Fukuya, "Degradation of Grainboundary Strength by Oxidation in Alloy 600," *Proceedings of 15th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, pp. 1447-1458, 7-11 August 2011.