

# 超微小引張試験法を用いた 中性子照射ステンレス鋼の粒界劣化要因の検討

Micro-mechanical investigations about grain boundary degradation factors  
in neutron-irradiated stainless steels

三浦 照光 (Terumitsu Miura)\*<sup>1</sup>

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)\*<sup>1</sup>

福谷 耕司 (Koji Fukuya)\*<sup>1</sup>

**要約** 本稿では、これまでに照射誘起応力腐食割れ (IASCC) の機構解明を目的として超微小引張試験法を用いて中性子照射ステンレス鋼の粒界劣化要因について検討した結果を紹介する。まず、開発した超微小引張試験法の概要を示し、次に、同試験法を適用して得られた粒界劣化に関する知見を紹介する。最後に、現時点で考えられるIASCCの機構を示す。中性子照射ステンレス鋼に生じる粒界のマイクロ組織と組成の変化のうち、キャビティの形成と粒界偏析に起因する高温水中での選択的な酸化が粒界の結合力を低下させることが、これまでに実施した検討により明らかとなった。これらの劣化要因により結合力が低下した粒界に照射材特有の局所変形により増加した局所応力が作用することで、まず酸化した粒界で割れが生じ、更なる粒界の酸化と破壊を繰り返して微小亀裂が成長し、粒界割れが進展するようになる過程がIASCC機構として考えられた。

**キーワード** 照射誘起応力腐食割れ, 中性子照射, ステンレス鋼, 粒界劣化, 超微小引張試験

**Abstract** In this paper, we explain research activities to date that have examined the grain boundary (GB) degradation factors in neutron-irradiated stainless steels by using micro-tensile testing to elucidate the mechanism of irradiation assisted stress corrosion cracking (IASCC). First, we outline the micro-tensile testing method that we have developed, and then we introduce our findings on GB degradation in neutron-irradiated stainless steels obtained by applying the developed method. Finally, we show the mechanism of IASCC that is based on the presented information. Among the changes in microstructure and microchemistry of GBs that occur in neutron-irradiated stainless steels, the research activities revealed that the formation of GB cavities and the selective oxidation of GBs in high temperature water due to radiation-induced segregation degraded the binding force of GBs. For the IASCC mechanism, three steps were considered. In the first, oxidized GBs cracked by the action of local stress that increased due to localized deformation peculiar to irradiated materials on GBs whose binding force decreased due to the formation of cavities and oxidation. In the second, the micro-cracks on GBs grew by repeated oxidation and fracture of the GBs. In the final step, the grown cracks continued to progress on the GBs.

**Keywords** irradiation assisted stress corrosion cracking, neutron irradiation, stainless steel, grain boundary degradation, micro-tensile testing

## 1. はじめに

原子炉施設の高経年化対策を行う上で、個々の経年劣化事象の機構や発生条件を明らかにすることが重要である。原子炉の構造材料に生じる経年劣化には粒界を破壊の経路とする粒界型応力腐食割れ (intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)

等があり、腐食や熱あるいは照射により生じる粒界の変化が割れの機構や発生条件と密接に関係すると考えられる。IGSCCの機構については、図1に示すように、すべり変形が関与して粒界で溶解や酸化が起こると考える説や、粒内よりも破壊強度が低下することで粒界破壊が生じると考える水素脆化等の説がある<sup>(1)</sup>。加圧水型軽水炉 (pressurized

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

すべり溶解		すべりにより不動態皮膜が破壊され、露出した粒界の新生面から金属が溶出して進行する。腐食性高い環境の機構。
すべり酸化		すべりにより現れた粒界面に酸化が起こり、すべりによる破壊と酸化を繰り返して進展する。高電位環境でのステンレス鋼やNi基合金のIGSCC機構として提案された[185,186]。
クリープ 粒界すべり		き裂先端から酸化過程で空孔が注入され、粒界クリープや粒界すべりによりき裂が発生する。Ni基合金のPWSCCに関して提案された[188]。HIによるクリープ加速を考慮する場合もある[189]。
水素脆化		腐食や酸化にともない発生する水素がき裂先端の粒界に集積して粒界を弱め破壊が進行する。低電位環境のステンレス鋼やNi基合金について提案[190]。
内部酸化		粒界拡散で酸素が侵入し粒界酸化が進行し、強度が弱まった粒界が破壊される。Ni基合金のPWSCCに対して提案された[187]。

図1 主なIGSCC機構の仮説<sup>(1)</sup>

water reactor, PWR) の600合金の割れを例にすると、図1に示したように「内部酸化」、「すべり酸化」、「クリープ、粒界すべり」や「水素脆化」が機構として考えられており、最近では、応力加速による粒界のキャビティ（空孔型欠陥）を主要因とする報告<sup>(2)</sup>がある。照射誘起応力腐食割れ（irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC）は中性子照射の影響が加わることで生じるSCCであり、これも粒界を破壊の経路とするIGSCCである。IASCCの最初の発生事例は、1960年代に沸騰水型軽水炉（boiling water reactor, BWR）で認められたステンレス鋼製の燃料被覆管の割れとされており<sup>(3)</sup>、PWRでは1988年に仏国のBugey 2号機で認められたステンレス鋼製のバフホルムボルト（baffle-former bolt, BFB）の割れである。国内のPWRではIASCCの発生報告はないが、海外では近年もBFBの割れが報告されている<sup>(4)</sup>。

IASCCは、中性子照射が材料や水環境に影響してこれらを変化させるため、他のSCCよりも複雑な事象となるが、照射した材料を非照射下で試験してもSCCの発生を確認できることから、照射によって生じた材料の変化が機構として最も重要と考えられている。照射による主な材料の変化には、転位ループ等の照射欠陥が材料中に形成することによる照射硬化や粒界でクロム（Cr）やモリブデン（Mo）の濃度が減少し、ニッケル（Ni）やシリコン（Si）の濃度が増加する粒界偏析がある<sup>(1)</sup>。IASCCの機構にまだ定説はないが、BWRではステンレス鋼のIGSCCのすべり酸化モデル<sup>(5)(6)</sup>を照射硬化と粒界偏析で拡張した説<sup>(7)</sup>や照射材特有の局所変形による粒界での応力集中を強調した説<sup>(8)</sup>、PWRではクリープ／粒界すべりの促進による説<sup>(9)</sup>等が提案さ

れている。INSSでは、Wasら<sup>(8)</sup>が提唱する局所変形による粒界での応力集中と、照射と腐食によって粒界に生じるマイクロ組織と組成の変化による粒界の結合力の低下がIASCCの発生に関係していると考えている<sup>(1)(10)</sup>。IASCCの対策として、定荷重試験によりIASCC発生しきい線（IASCCが発生するしきい応力と照射量の関係）が評価されており、これを使って発生予測が行われ、BFBの検査時期が設定されている。IASCCの機構が明らかになることで、発生予測を機構論の観点から補強することができ、より合理的なIASCC対策や安全裕度についての説明性の向上が期待できる。

ステンレス鋼の粒界では、中性子照射と腐食により様々な変化が生じる。照射によって粒内に照射欠陥が形成されるとともに、粒界には微細なキャビティが形成される場合がある<sup>(11)(12)</sup>。また、粒界偏析によって粒界組成が変化する。中性子照射による核変換反応により水素（H）とヘリウム（He）が生成され、粒内を拡散したHとHeが粒界に捕捉されて蓄積する可能性がある。また、照射を受けた材料が高温水中で腐食されると、粒界に選択的な酸化が生じる<sup>(13)</sup>。腐食反応により生じるHについても、一部が材料中に固溶し、核変換反応で生成されたHと同様に粒界に蓄積する可能性がある。これらの粒界におけるマイクロ組織と組成の変化は粒界の結合力を低下させ、IASCCの発生を誘起する可能性があるが、それぞれが粒界の結合力にどの程度寄与しているのかは分かっていない。IASCCの機構を明らかにする上で、照射や腐食により生じる粒界の変化と粒界の破壊挙動や結合力との関係を把握することが重要になる。

粒界は隣接する結晶粒の方位関係により、粒界での原子配列が規則的な対応粒界と不規則なランダム粒界（対応粒界ではない大傾角粒界）に大別される。ランダム粒界では粒界のエネルギーが高く<sup>(14)</sup>、腐食や照射によるマイクロ組織や組成の変化が対応粒界よりも大きくなることが知られている。このため、粒界に生じる変化と粒界の破壊挙動や結合力との関係は、多結晶材料中の個々の粒界ごとか、少なくとも同じ性格（対応粒界かランダム粒界）の粒界について調べる必要がある。このための手段としては、単一の粒界のみを含む材料（双結晶材料）を作製して粒界部の機械試験と分析を行う方法と、多結晶材料中の個々の粒界について微視的な機械試験と分析を行う方法が考えられる。前者については、ブリッ

ジマン法と呼ばれる単結晶材料を作製するための加熱炉を使用して双結晶材料を作製する方法が知られているが、実機材料との組織の違いに注意する必要がある。後者については、分析は透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 等を用いて個々の粒界について行う方法が確立されているが、結晶粒のサイズが一般的に  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  のオーダーであることから、一般の機械試験で取り扱う試験片サイズの  $1/1000$  以下のスケールで試験を行う必要がある。

そこでINSSでは、多結晶材料中の個々の粒界から単一の粒界を含むマイクロサイズの試験片を作製し、引張試験により粒界部 (粒界とその周辺を含む微小領域) の破壊挙動を調べる手法<sup>(15)</sup>を開発して、IGSCC等の粒界割れの機構研究に活用してきた。本稿では、これまでにIASCCの機構解明を目的として超微小引張試験法を用いて中性子照射ステンレスの粒界劣化要因について検討した結果を紹介する。まず、開発した超微小引張試験法の概要を述べる。次に、同試験法を適用して得られた粒界劣化に関する知見を紹介する。最後に、現時点で考えられるIASCCの機構を示す。

## 2. 超微小引張試験法の概要

### 2.1 試験の機構

超微小引張試験法は、多結晶材料中の個々の粒界について粒界部の破壊挙動を引張試験により調べるために開発した微小試験法であり、分析により把握した粒界のマイクロ組織および組成との関係を別途検討し、粒界の劣化機構を明らかにすることを目的と

している。試験の機構は、集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 加工装置 (日立ハイテクノロジー製NB5000, 等) を用いて作製されるマイクロサイズの引張試験片と荷重評価に用いるマイクロ梁および試験片を引っ張る駆動機構としてのマイクロプローブから成る。試験はFIB装置内で、室温かつ真空中で行う。超微小引張試験の概略図と試験前の走査イオン顕微鏡 (scanning ion microscopy, SIM) 像の例を図2に示す。試験片はマイクロ梁とFIB装置内で3軸方向に移動可能なマイクロプローブに、FIB装置のタングステン蒸着機構を用いて固定される。図2(a)中の右方向にマイクロプローブを動かし、試験片が破断するまで引張試験を行う。試験片にかかる荷重はマイクロ梁の変位とバネ定数から線形弾性論により算出され、バネ定数は超微小硬さ試験機 (エリオニクス社製ENT-2100) を用いてマイクロ梁の中央部に荷重を負荷して得た荷重-変位曲線から決定する<sup>(16)</sup>。試験中のSIM像を録画し、試験片の形状変化とマイクロ梁の変位を記録して試験片の伸びと応力の関係等を評価する。

### 2.2 超微小引張試験片の作製と応力評価

超微小引張試験片の作製の概略図と試験片の寸法を図3に示す。まず、試料の表面を機械研磨により鏡面研磨まで仕上げ、その後、電子後方散乱回折 (electron backscatter diffraction, EBSD) 測定を実施して試料表面における粒界の位置と性格を調べる。次に、試験対象とする粒界を粒界性格と粒界の長さや湾曲具合を考慮して選定する。なお、粒界は主にランダム粒界から選定される。FIB加工により、選定した粒界を含む  $20 \times 20 \times 10 \mu\text{m}$  程度のマ

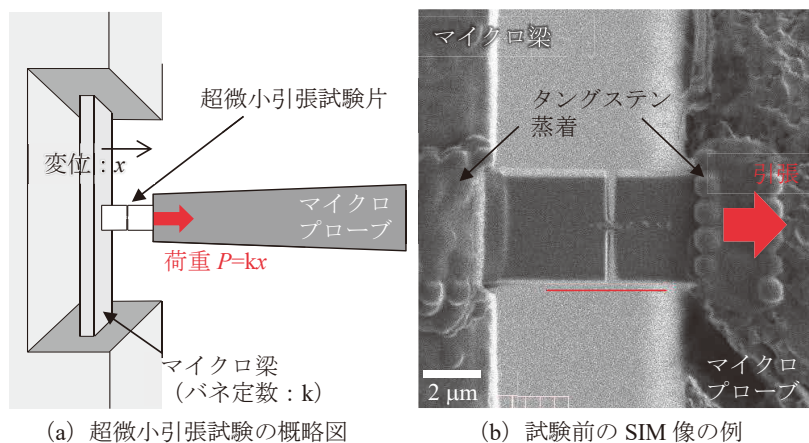


図2 超微小引張試験の概略図と試験前のSIM像の例

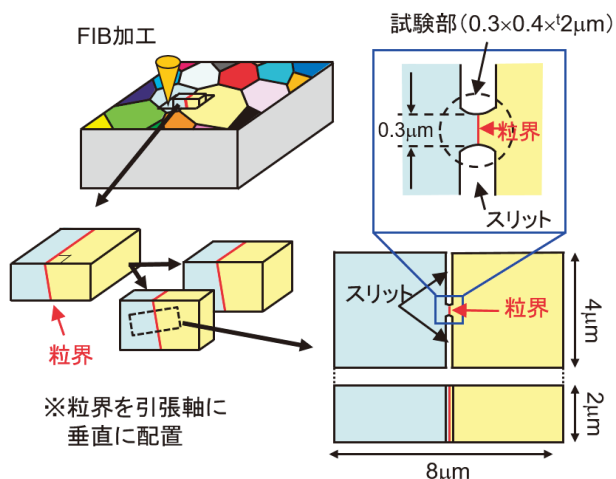


図3 超微小引張試験片の作製の概略図と試験片の寸法

マイクロ試料を採取し、マイクロ試料の一部を切断して引張試験片を作製する。粒界は試験片中央に引張軸に対して垂直に配置され、試験片側面からは粒界に沿ってスリットが加工される。スリットの導入は、粒界面に生じる応力を高めて粒界破壊を促進させるとともに、粒界周辺の塑性変形を抑制し、粒界破壊が起こる前に試験片が伸びて延性破壊することを抑える目的がある。

スリットの加工により粒界周辺は多軸応力場となるため、試験片の応力状態を詳細に評価するためには有限要素法 (finite element method, FEM) 解析等を実施する必要がある。FEM弾塑性解析で求めた粒界面の垂直応力および塑性拘束とスリット先端からの距離の関係の例<sup>(17)</sup>を図4に示す。この解析では、FeSn合金を対象として、試験片破断時の荷重に相当する引張応力を負荷した際の粒界面の垂直応力と塑性拘束の分布を計算している。なお、スリット先端から150 nmの位置が試験片中央に相

当する。粒界面にはスリット先端で最大値となる応力分布が生じているが、粒界破壊はスリット先端からではなく、塑性拘束が強くなる試験部の内部側から生じることが本解析<sup>(17)</sup>と実際の破面観察において粒界破面が試験片の内部側に認められる傾向にあることから分かっている。なお、粒界破壊に要する応力については、粒界破壊の起点を厳密に特定することが難しいことから、試験片破断時の試験部の平均応力 (破断応力と定義) を用いて評価することとしている。図4に示した解析結果における破断応力は2200 MPaであり、試験片内部側の応力値とおおむね一致しており、破断応力を粒界破壊に要する応力の評価に用いることは妥当な方法であると考えられる。

### 2.3 マイクロ梁による荷重評価

一般の引張試験では試験機のロードセル等を用いて荷重が評価されるが、本手法ではマイクロ梁を用いて荷重を評価する。マイクロ梁は、FIB加工によりSi単結晶の板に作製した長さ100~200 μm、断面10×10 μm程度の片持ちあるいは両端固定の梁である。マイクロ梁に固定した試験片を引っ張り、その際のマイクロ梁の変位を測定し、マイクロ梁のバネ定数から試験片にかかる荷重を算出する。試験中のSIM像と走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 像の例<sup>(18)</sup>を図5に示す。なお、SEM像については、マイクロ梁の変位が約500 nm進むごとに観察しており、破断直前の像は観察していない。

片持ち梁形状のマイクロ梁を使用する場合は、引張応力に加えて曲げモーメントも試験片に作用する

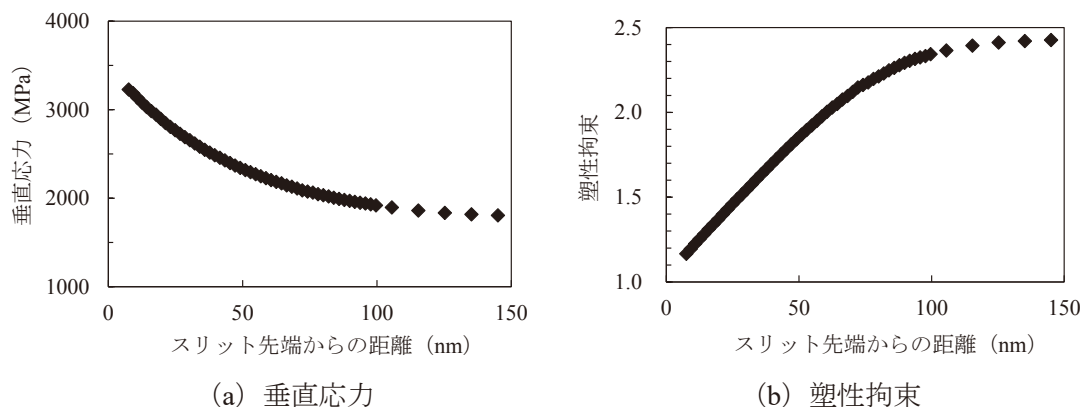


図4 FEM弾塑性解析で求めた粒界面の垂直応力および塑性拘束とスリット先端からの距離の関係の例 (文献<sup>(17)</sup>のデータを引用して示す)

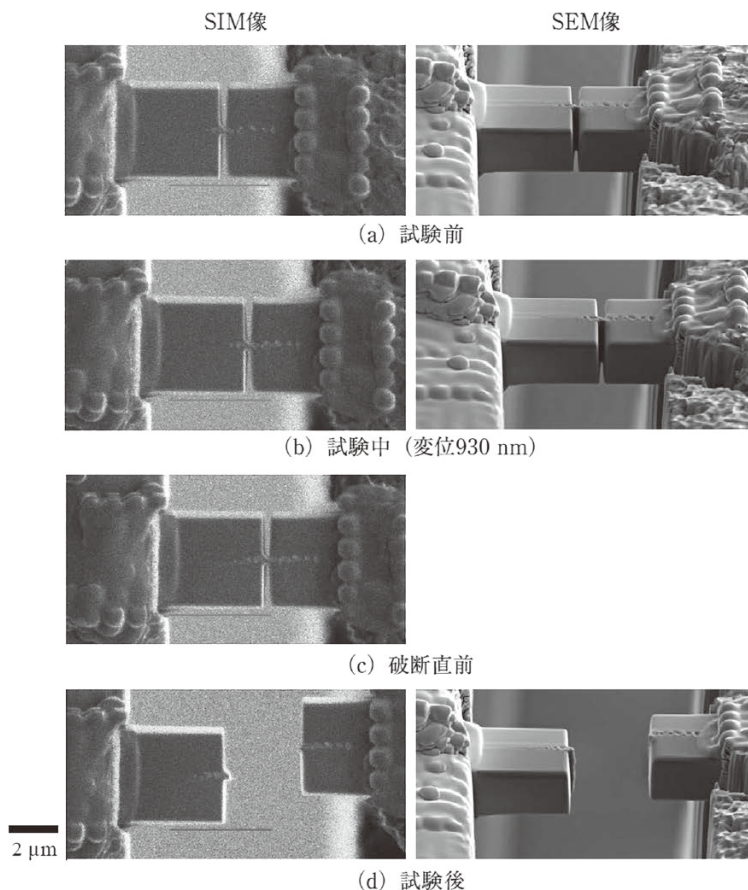


図5 超微小引張試験中のSIM像とSEM像の例<sup>(18)</sup>

ため、正確な応力評価にはFEM解析が必要になる<sup>(15)</sup>。一方、両端固定型のマイクロ梁を用いる場合は、曲げモーメントが発生せず、一軸上の引張応力のみ負荷できる。負荷したい応力の状況によって、片持ち梁か両端固定梁かを選択する。

マイクロ梁のバネ定数は梁の寸法に依存しており、引張試験時に想定される最大応力とSIM像の視野の大きさを考慮して、最適なバネ定数になるようにマイクロ梁の寸法を調整する必要がある。バネ定数が大きすぎると、小さな変位で大きな荷重がかかるため、SIM像の空間分解能（1ピクセル分の変位）に相当する荷重が大きくなり、荷重や応力評価の分解能が悪くなる。また、逆の場合は、荷重分解能は良くなるが、視野を逸脱するような変位を与えても荷重が小さくて試験片が破断に至らない場合があり、破壊挙動の評価が難しくなる。試験には500～600 N/mのバネ定数のマイクロ梁を用いており、スリットで挟まれた試験部に対して、平均応力で約6000 MPaまでの応力を約20 MPaの分解能で負荷できる条件で試験している。

## 2.4 駆動機構としてのマイクロプローブの使用

試験片を引っ張るためには、試験片を保持して動かすことができる駆動機構が必要になる。本手法では、FIB装置に付属する日立ハイテクノロジーズ製のマイクロサンプリングプローブを駆動機構として用いており、試験片の加工とマイクロ梁への固定から引張試験までをFIB装置内で完結することができる。マイクロプローブはFIB装置内に装荷した試料等に対して45度の俯角で設置されており、その先端は数 $\mu\text{m}$ の断面径になっているため、プローブ自体は一軸上に動かすことができるが、試験片と固定して引っ張る際にプローブがしなり、試験片に若干の曲げモーメントが生じる。このため、断面径の細いマイクロプローブの先端部を切断し、断面径が約100  $\mu\text{m}$ になるまで太くして使用することでしなりを抑制している。また、最近では、FIB装置に装荷可能な三軸方向に piezo 駆動できる引張試験ホルダー（三友製作所製引張試験用試料ホルダー）を新たに開発し、引張速度のデジタル制御や完全な一軸上で

の引張試験の実施が可能となっている。

### 3. 中性子照射ステンレス鋼の 粒界劣化要因

#### 3.1 中性子照射ステンレス鋼の 粒界部の破壊挙動

最初に、中性子照射ステンレス鋼の粒界部の破壊挙動を超微小引張試験で調べた結果<sup>(19)~(21)</sup>を紹介する。試験にはPWRで使用された316ステンレス鋼製のフラックスシムブルチューブ (flux thimble tube, FTT) 材とBFB材が用いられ、照射量はFTT材が17 dpaと73 dpa、BFB材が19 dpaであった。これらの材料について、ランダム粒界を対象に超微小引張試験が実施された<sup>(19)(20)</sup>。73dpaのFTT材の試験片破面<sup>(20)</sup>を図6に示す。73 dpaのFTT材では破面のほぼ全面に粒界破壊が確認された。一方、17 dpaのFTT材では破面の一部にのみ粒界破壊が認められ、19 dpaのBFB材では粒界破壊の様子は認められず、試験片は粒内で延性破壊した<sup>(19)</sup>。試験片の粒界破面率と照射量の関係<sup>(19)(21)</sup>を図7に示す。なお、粒界破面率は粒界破面の断面積を試験前の試験部の断面積で除した値で定義している。73 dpaのFTT材では破面のほぼ全面で粒界破面が認められたが、試験片が破断するまでに試験部が絞られており、粒界破面率は50%であった<sup>(21)</sup>。照射量が高いほど、粒界破面率が高くなった。また、17 dpaのFTT材では粒界破壊が確認されたものの、19 dpaのBFB材では粒界破壊は確認されず、粒界の結合力はBFB材よりFTT材の方が低下している可能性が示唆された<sup>(19)</sup>。

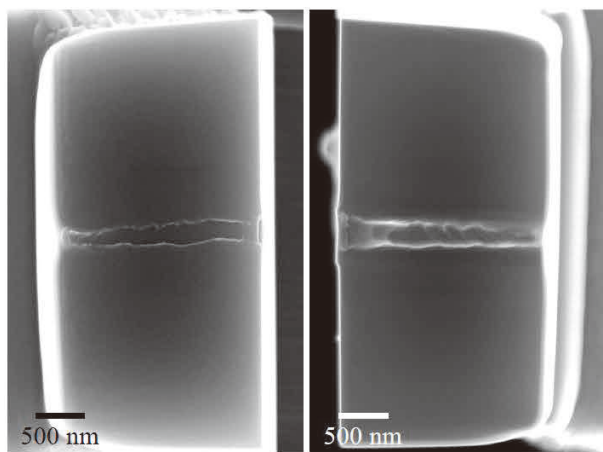


図6 超微小引張試験片の破面 (FTT材-73dpa)<sup>(20)</sup>

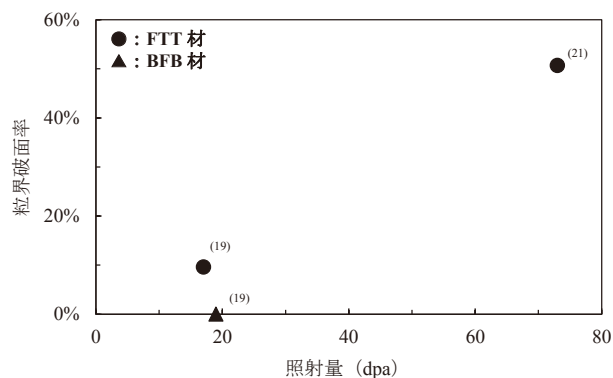


図7 試験片の粒界破面率と照射量の関係 (中性子照射ステンレス鋼)

中性子照射ステンレス鋼の粒界のマイクロ組織を図8に示す。図はアンダーフォーカス条件で撮影された明視野像であり、キャビティが形成されていれば、小さなものは暗いコントラストに縁取られた明るい輝点状の像として観察される。FTT材では粒内と粒界に直径約1 nmのキャビティの像が認められたが、BFB材では粒内にのみキャビティの像が認められた<sup>(21)</sup>。また、73 dpaのFTT材では、17 dpaのFTT材や19 dpaのBFB材と比べて、キャビティの像がより多く、明確に観察された。図8(d)に示した粒界を傾斜させて観察したマイクロ組織では、キャビティの像が粒界のコントラストの両端に偏在している傾向が認められた。観察試料 (厚さ

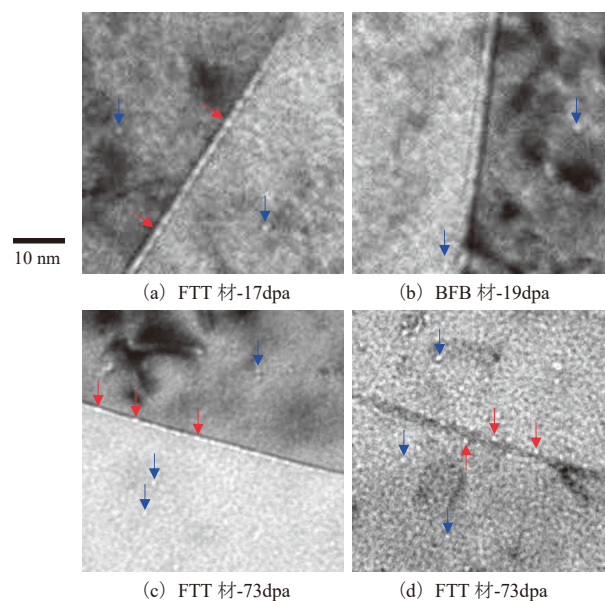


図8 中性子照射ステンレス鋼の粒界のマイクロ組織 (a) (b) (c) は粒界を垂直に立てて、(d) は粒界を傾斜させて撮影したアンダーフォーカス像を示す。代表的な粒内のキャビティ像を青矢印で、粒界上のキャビティ像を赤矢印で示す。

100 nm以下の薄膜)は電解エッチングで作製されており<sup>(21)</sup>,電解エッチングの際に微細なエッチピット(くぼみ)が試料表面に形成すると,キャビティに似た像として観察される可能性がある<sup>(11)</sup>.また,粒界転位が存在すると,その転位芯が小さなキャビティに似た像を示すため,粒界キャビティと粒界転位を混同する可能性もある.試料表面のエッチピットや粒界転位による像は主に粒界のコントラストの端部に現れるため,図8に示した粒界キャビティの像はエッチピットや粒界転位を含む可能性がある.図9は,観察された粒界上のキャビティの像から算出した粒界キャビティの面密度(粒界の単位面積辺りのキャビティの像の数で定義)と照射量の関係<sup>(21)</sup>を示す.粒界キャビティ(エッチピットや粒界転位を含む)の面密度は,FTT材では照射量の増加に伴って増加している.エッチピットや粒界転位を一部混同している可能性があるが,FTT材では照射によって粒界キャビティが形成し,照射量が増すとともに粒界キャビティが増加していると考えられる<sup>(21)</sup>.

中性子照射ステンレス鋼の粒界偏析量と照射量の関係<sup>(1)</sup>を図10に示す.粒界偏析量は粒界組成とバルク組成の差分で定義している.粒界偏析により粒界のCrとMoの濃度が減少し,NiとSiの濃度が増加する.粒界組成は,照射量が10 dpa程度までに大きく変化し,それ以上の高照射量域ではゆる

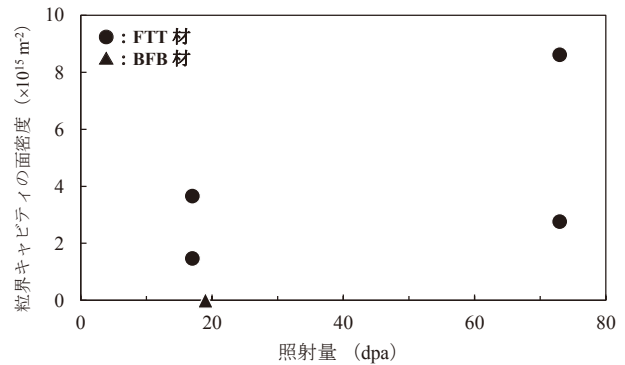


図9 中性子照射ステンレス鋼の粒界キャビティの面密度と照射量の関係 (文献<sup>(21)</sup>のデータを引用して示す)

やかに変化する傾向を示す.なお,図10に示したデータはFTT材について測定されたものであるが,BFB材についてもFTT材と同等の粒界偏析が確認されている<sup>(22)</sup>.

粒界キャビティの数密度や粒界偏析量は照射量が増加するとともに増えており,試験片の粒界破面率の照射量に対する傾向と一致している.粒界キャビティの形成と粒界偏析は粒界の結合力を低下させ,粒界破壊を生じさせる要因であることがこれらの結果<sup>(19)~(21)</sup>から示唆された.しかし,粒界偏析については,19 dpaのBFB材を試験しても,十分に粒界偏析が進んでいたにもかかわらず粒界破壊が認められていないことから,単独で粒界の結合力を強く低下させる可能性は低いと考えられる.また,

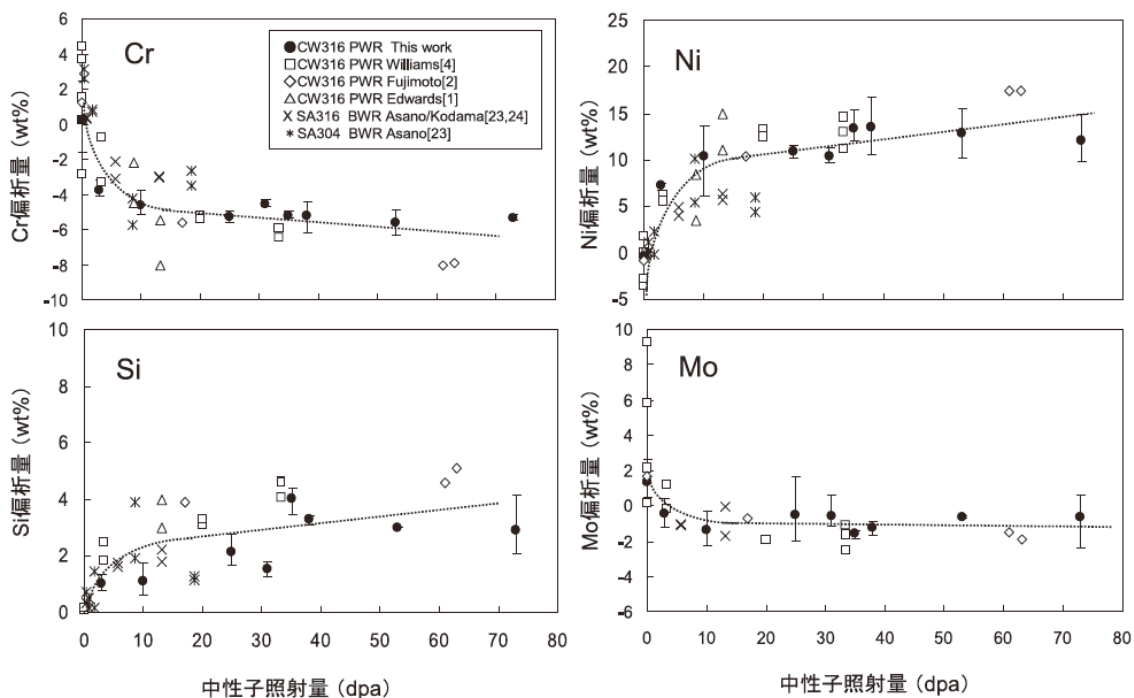


図10 中性子照射ステンレス鋼の粒界偏析量と照射量の関係<sup>(1)</sup>

FTT材の方がBFB材よりも粒界の結合力が低下している可能性が示唆された<sup>(19)</sup>が、その原因としてBFB材では粒界キャビティが形成していないことが関係する可能性がある。

### 3.2 Heイオン照射したステンレス鋼の粒界部の破壊挙動

3.1項では、粒界キャビティの形成と粒界偏析が中性子照射ステンレス鋼の粒界劣化要因として寄与していることを示唆する結果を紹介した。本項では粒界キャビティの形成に着目し、粒界キャビティの単独の影響を検討するために実施されたHeイオン照射したステンレス鋼の粒界部の超微小引張試験の結果<sup>(16)(23)</sup>を紹介する。Heイオン照射では、はじき出し損傷（格子間原子と空孔ペア）の形成に加えて、キャビティを安定化させるHeを同時に注入できるため、キャビティが形成し難い高い照射速度や低い照射温度の照射条件でもキャビティが形成できる。一方で、高い照射速度や低い照射温度の条件では粒界偏析が起こり難く、粒界偏析の影響と区別して、粒界の結合力に対する粒界キャビティの影響を検討することができる。

試験には、若狭湾エネルギー研究センターの200 kVマイクロ波イオン源イオン注入装置を用いて、室温あるいは300℃でHeイオンを照射された316ステンレス鋼の15%冷間加工材が用いられた<sup>(16)(23)</sup>。粒界キャビティの直径と数密度を幅広く変化させるため、照射した材料の一部が650℃等で熱処理されるため、照射した材料の一部が650℃等で熱処理され、粒界キャビティを成長させた材料も準備された。Heイオン照射したステンレス鋼の粒界のマイクロ組織<sup>(23)</sup>を図11に示す。アンダーフォーカス条件で撮影された明視野像であり、図中ではHeバブルと記載されているものがキャビティである。Heイオンの注入量を0.05at%（500 appm）から6at%（60000 appm）まで変えており、図の見出しに温度が表記されているものはその温度で熱処理された材料である。照射のみの材料では直径約1 nmのキャビティが粒内と粒界に形成しており、熱処理をした材料では直径約10 nmの粗大なキャビティが形成している。なお、観察試料はイオンミリングで作製されており<sup>(23)</sup>、中性子照射ステンレス鋼の場合と異なり、エッチピットの様なくぼみは生じ難い。また、粒界を傾斜させて粒界キャビティの位置が確かめられており、中性子照射ステンレス鋼のような粒界のコントラストの両端に偏在する不均一な分布は認められ

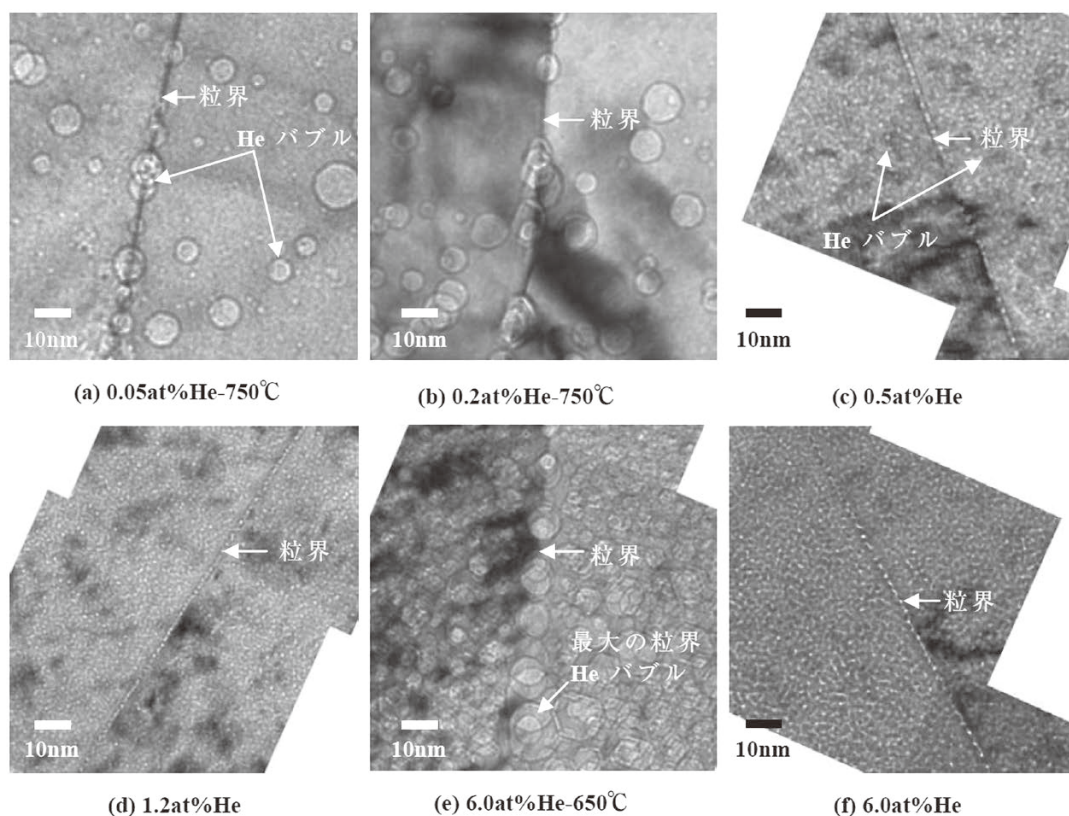


図11 Heイオン照射したステンレス鋼の粒界のマイクロ組織<sup>(23)</sup>



ていない。このため、本試験では粒界キャビティの像は全てキャビティとして扱っている<sup>(16)(23)</sup>。

これらの材料のランダム粒界について超微小引張試験が実施された結果<sup>(16)(23)</sup>、He注入量が1.2at%以上の材料では粒界破壊が認められた。試験片の破壊モードを粒界キャビティの平均間隔と粒界被覆率（粒界の面積に占める粒界キャビティの面積比）で整理した結果を図12に示す。粒界キャビティが数多く形成し、その平均間隔が狭くなると、粒界破壊が起こるようになる傾向が認められた<sup>(16)(23)</sup>。熱処理でキャビティを成長させた材料では、粒界被覆率は大きくなったが、キャビティの平均間隔は広くなり、試験では粒界面のキャビティ間が伸びて延性破壊する粒界延性破壊が生じた。

粒界にキャビティが形成されると、引張応力が負荷された際に粒界キャビティ同士が合体して粒界面に微小亀裂を形成し、これが粒界破壊の起点になると考えられる。粒界キャビティの間隔が狭いと、粒界キャビティ同士の合体が容易になり、粒界面での微小亀裂の形成と成長が促進されるため、粒界破壊の発生は粒界キャビティの粒界被覆率ではなく平均間隔に影響されると考察された<sup>(16)(23)</sup>。中性子照射ステンレス鋼の粒界劣化要因として考えられる粒界キャビティの形成と粒界偏析のうち、粒界キャビティの形成は単独で粒界の結合力を低下させる要因であることが本試験<sup>(16)(23)</sup>により明らかにされた。

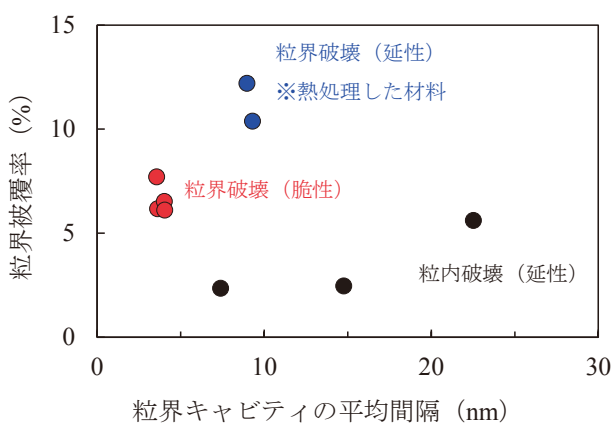


図12 試験片の破壊モードと粒界キャビティの平均間隔および粒界被覆率との関係 (Heイオン照射したステンレス鋼, 文献<sup>(16)</sup>のデータを引用して示す)

### 3.3 腐食試験した中性子照射ステンレス鋼の粒界部の破壊挙動

前述の3.1項と3.2項では、中性子照射によって直接的に生じる粒界のマイクロ組織と組成の変化と粒界劣化の関係を検討した結果を紹介した。本項では、粒界偏析に起因して高温水中での腐食を介して生じる粒界の選択的酸化と粒界劣化の関係を検討した結果<sup>(18)(20)</sup>を紹介する。高温水中で中性子照射ステンレス鋼を腐食試験すると粒界に選択的な酸化が生じることが分かっており、照射量が高いほど深くまで粒界が酸化される傾向にある<sup>(13)</sup>。未照射のステンレス鋼であっても高温水中で一部の粒界が酸化される例<sup>(24)</sup>が報告されているが、中性子照射ステンレス鋼の場合は、3 dpa程度の比較的低い照射量であってもランダム粒界のほぼ全てに選択的な酸化が確認される<sup>(13)</sup>。中性子照射ステンレス鋼の粒界の酸化は、粒界偏析によって耐食性に関係する元素であるCrが粒界から減少することが関係していると考えられる<sup>(13)</sup>。JIS規格で規定されているSUS316ステンレス鋼のCr濃度は16~18%であるが、高照射されたステンレス鋼では、粒界偏析により12%程度まで粒界のCr濃度が低下する<sup>(1)</sup>。

320℃のPWR一次系模擬環境で約1000時間の腐食試験に供された照射量73 dpaのFTT材の粒界部の断面<sup>(13)</sup>を図13に示す。粒界に沿って数100 nmの選択的な酸化が確認される。本材料について、酸化した粒界とその周囲の内層酸化膜を対象に超微小引張試験が実施された結果<sup>(18)</sup>、酸化した粒界を含む試験片では酸化した粒界に沿って割れが生じて試験片が破断し、内層酸化膜の試験片では酸化膜が割

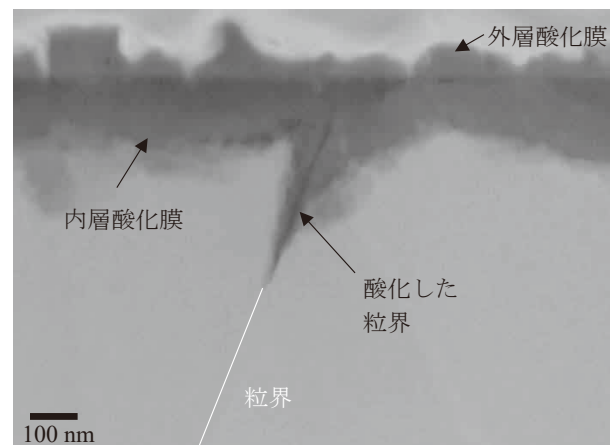


図13 腐食試験した中性子照射ステンレス鋼の粒界部の断面 (FTT材-73dpa)<sup>(13)</sup>

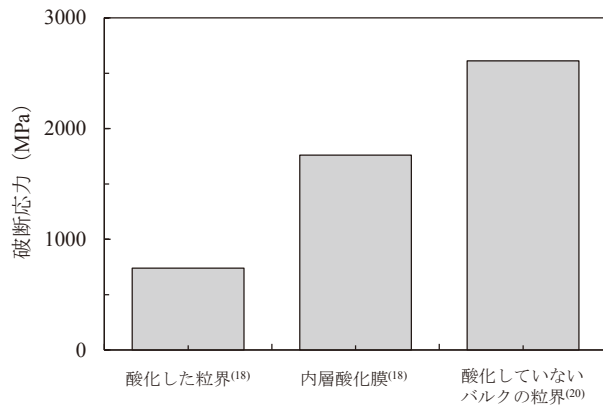


図14 酸化した粒界と内層酸化膜および酸化していないバルクの粒界部の破断応力の比較 (FTT材-73dpa)

れて試験片が破断した。試験片の破断応力を、酸化した粒界と内層酸化膜および同材料の酸化していないバルクの粒界部<sup>(20)</sup>で比較した結果を図14に示す。酸化した粒界の破断応力は1100 MPaであり、内層酸化膜の破断応力1800 MPaの約1/2であり、また、酸化していないバルクの粒界部の破断応力2600 MPaの約1/3であった。高照射されたステンレス鋼の粒界が酸化されると、粒界の結合力が約1/3に低下することが示された。酸化した粒界の破壊強度は周囲の内層酸化膜より低く、高温水中で中性子照射ステンレス鋼に応力が負荷されると、破壊強度の低い酸化した粒界で割れが生じ、これが粒界割れの起点となり、更なる粒界の酸化と破壊を繰り返して粒界割れが進展する過程が考えられる<sup>(18)</sup>。

#### 4. 中性子照射ステンレス鋼の粒界劣化とIASCC機構

中性子照射ステンレス鋼の粒界では、照射によってキャビティが形成される場合があるとともに、粒界偏析が生じて組成が変化する。粒界偏析によりCr濃度が低下した粒界では高温水中で選択的な酸化が生じる。また、中性子照射による核変換反応や腐食反応により生じるHとHeが粒界に蓄積する可能性がある。前章で紹介したこれまでに超微小引張試験法を用いて行った検討により、これらの粒界の変化のうち、キャビティの形成と酸化は粒界の結合力を低下させることが明らかとなった。粒界偏析については、19 dpaのBFB材の超微小引張試験の結果を踏まえると、単独で粒界の結合力を強く低下させる可能性は低いと考えられたが、粒界キャビティの形成等の他の粒界劣化要因と合わさった場合の影

響については明らかではなく、詳細な検討が今後必要である。粒界キャビティの形成と粒界の酸化による粒界劣化の観点から、IASCC機構について以下に考察する。

Fujimotoら<sup>(12)</sup>は、PWRと高速増殖炉 (fast breeder reactor, FBR) でそれぞれ中性子照射されたステンレス鋼をPWR一次系模擬環境中で低ひずみ速度引張 (slow strain rate tensile, SSRT) 試験した結果、PWR照射材に比べてFBR照射材ではIASCC感受性が大きく低下する (粒界破面率が低い) ことを報告している。彼らの報告では、PWR照射材とFBR照射材で同等の照射硬化と粒界偏析が確認されたが、材料中のHとHeの量はFBR照射材ではPWR照射材よりも極めて少なく、また、PWR照射材では粒内と粒界でともにキャビティの形成が認められたが、FBR照射材では粒内のみキャビティの形成が認められた。PWRとFBRでは中性子スペクトルが異なるため、核変換反応によって生成されるHとHeの量がFBR照射材では著しく少ない<sup>(1)</sup>ことが知られている。この報告<sup>(12)</sup>は、硬さと粒界偏析、そしておそらく粒界の酸化についてはPWR照射材とFBR照射材で同等であったものの、粒界キャビティが形成されていないとIASCCの発生に強く影響する可能性を示唆する。

3.3項では、高温水中で中性子照射ステンレス鋼に応力が負荷されると、破壊強度の低い酸化した粒界で割れが生じ、これが粒界割れの起点となり、更なる粒界の酸化と破壊を繰り返して粒界割れが進展する過程が考えられることを紹介した。粒界が酸化される深さは1000時間の腐食試験で数100 nmであり、粒界の酸化深さを腐食試験時間で除した見かけの酸化速度は $10^{-11}$  mm/sのオーダーと小さい。IASCCの発生試験で認められる見かけの亀裂進展速度 (粒界割れの平均深さをSSRT試験の時間で除したものはおよそ $10^{-6}$  mm/sのオーダー<sup>(1)</sup>)であり、粒界の酸化と破壊を繰り返すだけではIASCCの進展速度を説明することは難しい。微小亀裂がある程度成長すると、亀裂先端の応力集中が増し、酸化に頼らずとも亀裂が進展するようになると考えられる。しかし、Fujimotoら<sup>(12)</sup>の報告ではFBR照射材は低いIASCC感受性を示しており、粒界にキャビティが形成してバルクの粒界の結合力が低下していないと、微小亀裂が成長しても粒界割れが進展しないと考えられる。

IASCC機構については、「はじめに」で述べたよ

うに複数の機構が提案されている。これらのうち、Wasら<sup>(8)</sup>が提唱している照射材特有の局所変形による粒界での応力集中は、キャビティと酸化による粒界劣化と合わさってIASCCの発生を加速する可能性がある。照射により転位ループ等の照射欠陥が高密度に形成された金属にすべり変形が起これると、移動する転位が照射欠陥と相互作用してこれらの一部を除去し、転位チャンネルと呼ばれる照射欠陥が減少したパスが転位の移動経路に沿って形成される。転位チャンネル内の変形抵抗は周囲よりも小さくなるため、後続のすべり変形は既存の転位チャンネルに集中して起こるようになり、未照射の金属と比較して粗大なすべり変形が照射された金属で起こるようになる。転位チャンネルが粒界に到達した際に、隣接粒にすべり変形が伝播せずに粒界で転位チャンネルが停止すると、粒界と転位チャンネルの交点で転位が止まり（転位のパイルアップと呼ぶ）、局所応力が発生する。停止した転位チャンネルに後続のすべり変形が加わると、粒界でパイルアップする転位が増え、粒界の局所応力が増加する。粒界の局所応力が増加することで隣接粒にすべりが伝播すれば、転位のパイルアップが解消される場合があるが、解消されない場合は外力の3～4倍に相当する局所応力に達する場合があることがFEM解析を用いた計算で評価されている<sup>(25)</sup>。高照射されたステンレス鋼のIASCC発生しきい応力は400～500 MPaであり<sup>(1)</sup>、この程度の外力が加わった際に、粒界には最大で2000 MPaの局所応力が加わると考

えられる。超微小引張試験で評価した酸化した粒界の破断応力は1100 MPa<sup>(18)</sup>であり、粒界に～2000 MPaの局所応力が加われば、酸化した粒界が開裂してIASCCの起点になる可能性がある。

IASCC機構の仮説を図15にまとめる。照射により転位ループ等の照射欠陥が形成されることで、転位チャンネルを形成して粗大なすべり変形が生じるようになり、粒界に作用する局所応力が増加する。一方で、粒界にはキャビティが形成されるとともに、粒界偏析により高温水中で選択的に粒界が酸化されるようになり、粒界の結合力が低下する。粒界の局所応力が酸化した粒界の破壊強度を上回ると粒界に微小亀裂が形成され（図15(b)）、更なる粒界の酸化と破壊を繰り返して微小亀裂が成長する。亀裂先端の応力がキャビティの形成によって弱化したバルクの粒界の破壊強度を上回るようになると、酸化に頼らずに亀裂が粒界を進展するようになる（図15(c)）。中性子照射ステンレスの粒界劣化の観点から考察すると、このような過程がIASCCの機構として考えられる。

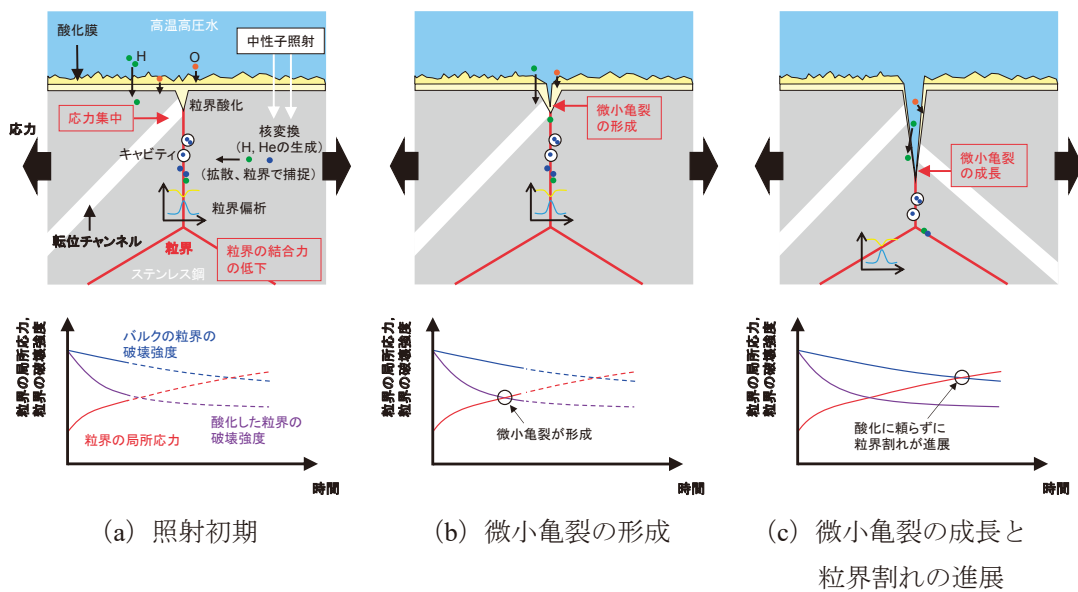


図15 IASCC機構の仮説

## 5. まとめ

本稿では、これまでに超微小引張試験法を用いて中性子照射ステンレスの粒界劣化要因について検討した結果を紹介し、現時点で考えられるIASCCの機構を示した。

- 中性子照射ステンレス鋼に生じる粒界のマイクロ組織と組成の変化のうち、キャビティの形成と粒界偏析に起因する高温水中での選択的な酸化が粒界の結合力を低下させることが、これまでに実施した検討により明らかとなった。
- これらの劣化要因により結合力が低下した粒界に照射材特有の局所変形により増加した局所応力が作用することで、まず酸化した粒界で割れが生じ、更なる粒界の酸化と破壊を繰り返して微小亀裂が成長し、粒界割れが進展するようになる過程がIASCC機構として考えられた。

## 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, 株式会社原子力安全システム研究所, (2009).
- (2) 寺地巧, 山田卓陽, 岡本マキエ, 有岡孝司, TT690合金のSCCに関する知見と今後の課題, INSS JOURNAL, 25 (2018) C-2.
- (3) G.S. Was, Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys, Springer, New York (2017).
- (4) M.R. Ickes, J. McKinley, J.-K. Lee, J.M. Smith, A.M. Ruminski, M.A. Burke, Irradiation-assisted stress corrosion cracking of Type 347 and Type 316 steels irradiated in commercial pressurized water reactors, J. Nucl. Mater. 536 (2020) 152182.
- (5) P.L. Andresen, F.P. Ford, Life prediction by mechanistic modeling and system monitoring of environmental cracking of iron and nickel alloys in aqueous systems, Mater. Sci. Engineering: A 103 (1988) 167-184.
- (6) T. Shoji, Z. Lu, H. Murakami, Formulating stress corrosion cracking growth rates by combination of crack tip mechanics and crack tip oxidation kinetics, Corrosion Sci. 52 (2010) 769-779.
- (7) M. Koshiishi, T. Hashimoto, R. Obata, Application of the FRI crack growth model for neutron-irradiated stainless steels in high-temperature water of a boiling water reactor environment, Corrosion Sci. 123 (2017) 278-288.
- (8) G.S. Was, D. Farkas, I.M. Robertson, Micromechanics of dislocation channeling in intergranular stress corrosion crack nucleation, Current Opinion in Solid State and Materials Science 16 (2012) 134-142.
- (9) B. Margolin, A. Sorokin, N. Pirogova, A. Toivonen, F. Sefta, C. Pokor, Analysis of mechanisms inducing corrosion cracking of irradiated austenitic steels and development of a model for prediction of crack initiation, Engineering Failure Analysis 107 (2020)

- 104235.
- (10) K. Fukuya, K. Fujii, H. Nishioka, Y. Kitsunai, Evaluation of Microstructures and Microchemistry in Cold-work 316 Stainless Steels under PWR Irradiation, *J. Nucl. Sci. Technol.* 43 (2006) 159-173.
- (11) D.J. Edwards, F.A. Garner, S.M. Bruemmer, P. Efsing, Nano-cavities observed in a 316SS PWR flux thimble tube irradiated to 33 and 70 dpa, *J. Nucl. Mater.* 384 (2009) 249-255.
- (12) K. Fujimoto, T. Yonezawa, E. Wachi, Y. Yamaguchi, M. Nakano, R.P. Shogan, J.P. Massoud, T.R. Mager, Effect of the accelerate irradiation and hydrogen/helium gas on IASCC characteristics for highly irradiated austenitic stainless steels, in: *Proc.12th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Salt Lake City, UT, USA, 2005.
- (13) 福村卓也, 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, 橋内裕寿, 照射ステンレス鋼の粒界酸化挙動, *INSS JOURNAL*, 27 (2020) NT-8.
- (14) R. Sumi, N. Toda, H. Fujii, S. Tsurekawa, Impact of a magnetic field on grain boundary energy in 99.9% iron and iron-tin alloy, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 21 (2009) 35-43.
- (15) 藤井克彦, 福谷耕司, 粒界強度測定のためのFIB装置内引張試験法の開発, *INSS JOURNAL*, 17 (2010) 172-177.
- (16) T. Miura, K. Fujii, H. Nishioka, K. Fukuya, Micro-mechanical investigation for effects of helium on grain boundary fracture of austenitic stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 457 (2015) 279-290.
- (17) 三浦照光, 藤井克彦, 西岡弘雅, 福谷耕司, 照射ステンレス鋼の粒界破壊に及ぼすHe影響の検討(その2)-照射誘起偏析との重畳効果-, *INSS JOURNAL*, 21 (2014) NT-6.
- (18) 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, 中性子照射ステンレス鋼の粒界酸化部の破壊特性の評価, *INSS JOURNAL*, 25 (2018) NT-5.
- (19) T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, A micro-mechanical study of grain boundary fracture in neutron-irradiated stainless steels, in: *Proc. 2017 Int. Cong. on Advances in Nuclear Power Plants (ICAPP 2017)*, Fukui and Kyoto, Japan, April 24-28, 2017.
- (20) T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, Y. Kitsunai, Fracture behavior of oxidized grain boundary in neutron-irradiated stainless steel, in: *Proc. 19th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Boston, MA, August 18-22, 2019.
- (21) T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, in preparation.
- (22) K. Takakura, K. Nakata, K. Fujimoto, K. Sakima, N. Kubo, IASCC Properties of Cold Worked 316 Stainless Steel in PWR Primary Water, in: *Proc. 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, Virginia Beach, VA, August 23-27, 2009.
- (23) 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, 照射ステンレス鋼の粒界破壊に及ぼすHe影響の検討, *INSS JOURNAL*, 20 (2013) NT-9.
- (24) T. Couvant, D. Haboussa, S. Meunier, G. Nicolas, E. Julan, K. Sato, F. Delabrouille, A simulation of IGSCC of austenitic stainless steels exposed to primary water, in: *Proc. 17th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, Ontario, Canada, August 9-12, 2015.
- (25) P. Evrard, M. Sauzay, Modelling of the effect of dislocation channel on intergranular microcrack nucleation in pre-irradiated austenitic stainless steels during low strain rate tensile loading, *J. Nucl. Mater.*, 405 (2010) 83-94.