

PWR 1 次系模擬水中で照射ステンレス鋼溶接金属に形成した酸化膜のマイクロ組織と破壊挙動

Microstructure and Fracture Behavior of Oxide Layers Formed on Irradiated Stainless Steel Weld Metal in Simulated PWR Primary Water

三浦 照光 (Terumitsu Miura) *1 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *1 福谷 耕司 (Koji Fukuya) *1

要約 PWR 1 次系環境における照射ステンレス鋼溶接金属の腐食特性を明らかにするため、PWR 1 次系模擬水中でイオン照射したステンレス鋼溶接金属に形成したフェライト/オーステナイト相境界面の酸化膜の特徴と機械的強度を調べた。フェライト相では照射を受けても酸化膜はほとんど形成されず、相境界に沿ってオーステナイト相側の酸化膜が深くまで形成されること、酸化の先端は相境界からオーステナイト相側に離れた位置にあることが TEM 観察により分かった。また、室温の超微小引張試験により、オーステナイト相の酸化膜とフェライト相(金属)との界面に沿って破壊が生じること、酸化物/金属界面の機械的強度は中性子照射ステンレス鋼の酸化した旧粒界と近いことが分かった。照射を受けたステンレス鋼溶接金属では PWR 1 次系環境において相境界に沿って優先的に酸化が進行し、機械的強度の比較的低い酸化物/金属界面が深くまで形成されるようになることが示唆された。

キーワード ステンレス鋼溶接金属, イオン照射, 酸化膜, 透過電子顕微鏡, 超微小引張試験

Abstract To clarify the corrosion properties of irradiated stainless steel weld metals in PWR primary water environments, microstructures and mechanical strength of oxide layers formed at ferrite/austenite phase boundaries of ion-irradiated stainless steel weld metal in simulated PWR primary water were investigated. TEM observations revealed that almost no oxide layers were formed in ferrite phases even when irradiated, but deep oxide layers were formed on austenite phase sides along phase boundaries, and the oxidation front was deflected from the phase boundaries toward the austenite phases. Furthermore, micro-tensile testing at room temperature revealed that fracture occurred preferentially along the interface between the oxide layer in the austenite phase and the ferrite phase (metal), and the mechanical strength of the interface was similar to that of the oxidized grain boundaries of neutron-irradiated stainless steel. It was suggested that in irradiated stainless steel weld metals, oxidation proceeds preferentially along phase boundaries in PWR primary water environments, resulting in the formation of deep oxide/metal interfaces with relatively low mechanical strength.

Keywords stainless steel weld metal, ion irradiation, oxide layer, transmission electron microscopy, micro-tensile testing

1. はじめに

照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) は、中性子照射を受けることで生じるようになる粒界型の応力腐食割れ (intergranular stress corrosion cracking, IGSCC) のことであり、SCC の 3 要因である材料、応力、環境のそれぞれに照射が影響して発生する複雑な事象である。原子力発電所においては中性子照射と高温水に曝される炉内構造物で IASCC が発生する場合があります。加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) では、海外炉においてオーステナイトステンレス鋼(以下、

ステンレス鋼)製のバップルフォーマボルト (baffle-former bolt, BFB) に発生が報告されている。IASCC は、国内 PWR における発生報告はないが、原子力発電所の高経年化技術評価の対象の一つとなっている。

PWR における IASCC の対策や研究は、中性子照射量や環境温度および応力の観点と海外での発生事例から、BFB を主な対象として進められてきた。しかし、近年、米国の St. Lucie 1 号機と H.B. Robinson 2 号機の炉心その溶接部近傍で亀裂の発生が報告されている^(1,2)。亀裂の詳細については調査中のため明らかにはなっておらず、IASCC によるものとは結論付けられてはいないが、中性子照射を受

*1 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

ける炉内構造物であるため、照射が亀裂発生に影響した可能性がある。

PWR の炉心そうは 304 ステンレス鋼製であり、その溶接部は母材と溶接熱影響部 (heat affected zone, HAZ) および溶接金属から成る。溶接には電子ビーム溶接 (electron beam welding, EBW) やガスタングステンアーク溶接 (gas tungsten arc welding, GTAW) 等が用いられ³⁾、国内の比較的新しい発電所では溶接入熱の小さい EBW が用いられることが多い⁴⁾。ステンレス鋼溶接部の金相組織は母材単独のステンレス鋼とは大きく異なり、HAZ では溶接時の熱影響により結晶粒径の粗大化や再結晶化、残留応力や溶接金属からの距離に応じた硬化等が生じる場合がある。また、溶接金属では、化学組成や冷却速度にも依るが、オーステナイト相 (γ 相) とフェライト相 (δ 相) から成る二相組織となり、柱状晶や等軸晶等の複雑な凝固組織が形成される。残留応力も発生し、柱状晶境界におけるマクロな元素偏析が生じる場合がある。これまでに PWR の炉心そう溶接部で亀裂が確認された事例はなく、国内の PWR 炉内構造物点検評価ガイドライン⁵⁾においても比較的高照射量、高応力で使用される炉内構造物ではあるが、BFB よりも照射量や応力が低く、かつ照射誘起応力緩和により運転開始時から応力が徐々に減少するため、IASCC 発生の可能性は低いと評価されている。しかし、ステンレス鋼溶接部における IASCC 挙動 (発生応力や割れの進展経路、等) に関する知見は沸騰水型軽水炉 (boiling water reactor, BWR) の炉心シュラウド等に関するものを除くとほとんどなく、同ガイドラインにおける検討も中性子照射ステンレス鋼 (母材) での知見をもとに行われている。また、原子力発電所で実際に使用された実機材料についてマイクロ組織や材料特性を把握し、現行知見に基づく劣化予測の確かさを検証することが大事であるが、炉心そうについては一部の海外廃炉材研究⁶⁾に限られており、十分には進んでいない。St. Lucie 1 号機や H.B. Robinson 2 号機のような炉心そう溶接部の割れが今後も継続して発生する可能性は低いと考えられるが、原子力発電所のより一層の安定かつ安全運転のためには、PWR 1 次系環境におけるステンレス鋼溶接部の IASCC 挙動を明らかにし、炉心そう溶接部での IASCC 発生に関する現行の評価が妥当であることを検証しておくことが望ましい。このためには、照射ステンレス鋼溶接部の SCC 試験や IASCC 機構についての検討、国内の実機廃炉材を活用した炉心そう溶接部の材料特性の把握が必要である。

ステンレス鋼母材における IASCC 機構の最新の理解によると、照射が SCC の 3 要因に及ぼす影響のうち、材料への影響が最も重要であり、照射と腐食により粒界の破壊

強度が低下することと照射材特有の転位チャンネル形成を伴う変形により粒界に高い局所応力が生じるようになることが IASCC の発生に関係する^{6,7)}。粒界の局所応力が粒界強度を上回ることによって粒界に微小亀裂が発生し、粒界に沿って亀裂が成長することで IASCC の発生につながると考えられる。ステンレス鋼溶接部では母材の他に HAZ と溶接金属が含まれ、特に溶接金属は母材との金相組織の違いが大きい。このため、ステンレス鋼溶接部における IASCC 挙動を把握するには、母材での発生要因となっている照射と腐食による粒界強度と局所応力の変化に相当する変化を、HAZ や特に溶接金属について調べることが重要となる。

IASCC の挙動や機構を明らかにする上で、イオン照射を活用した研究は、中性子照射の代替研究や中性子照射を用いた研究内容を精査する前段の研究として有効である。これまでに著者ら⁸⁾は、316L および 308L ステンレス鋼溶接金属の未時効材と熱時効材にイオン照射を行い、320°C の PWR 1 次系模擬水中で腐食試験することにより、ステンレス鋼溶接金属の腐食特性に及ぼす熱時効と照射の影響を調べている。照射を受けることでフェライト/オーステナイトの相境界に沿って優先的な酸化の進行が認められるようになること、熱時効後に照射をした材料ではより顕著な優先酸化が認められることを報告している。同様の優先酸化はプロトン照射された 308L ステンレス鋼溶接金属についても報告⁹⁾されている。照射を受けることにより高温水中で優先的な酸化が生じるようになる腐食特性の変化は、中性子照射されたステンレス鋼の粒界についても認められており¹⁰⁾、粒界強度を下げる要因の一つとして IASCC 機構で考えられている^{7,11,12)}。相境界の優先酸化が粒界の優先酸化と同様に働くとすれば、IASCC の発生につながる微小亀裂の発生を促す要因になりうる。しかし、相境界の酸化挙動については粒界ほど知見が得られておらず、また、相境界に沿って形成した酸化膜がどのような破壊挙動を示すのか (破壊の経路や強度等) も良く分かっていない。そこで本研究では、ステンレス鋼溶接部の IASCC 挙動を検討する一環として、PWR 1 次系環境における照射ステンレス鋼溶接金属の腐食特性を明らかにするため、イオン照射したステンレス鋼溶接金属の相境界に形成した酸化膜のマイクロ組織を透過電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) で調べるとともに、引張破壊挙動を室温の超微小引張試験で調べ、これまでに報告している中性子照射ステンレス鋼の粒界酸化部についての知見^{10,11)}と比較した。

2. 方法

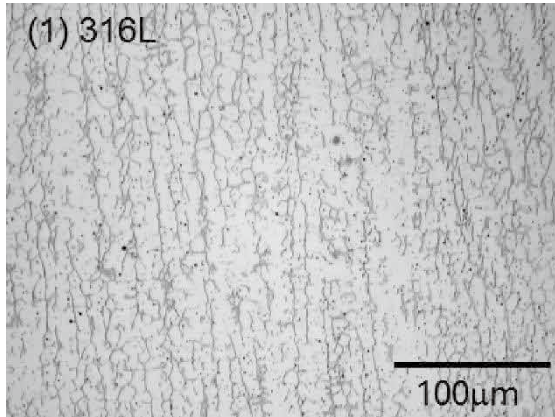
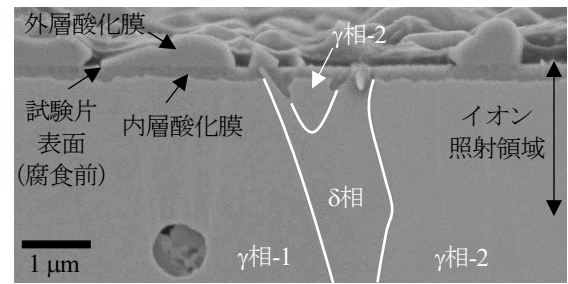


図1 316L ステンレス鋼溶接金属の金相組織

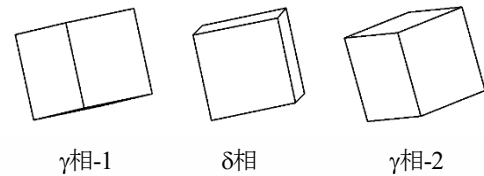
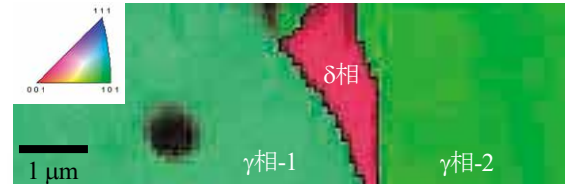
2.1 供試材

前報⁽⁸⁾で腐食試験に供した試験片のうち、相境界に沿った優先酸化が明確に認められた 400°C で 10,000 時間の熱時効を施した 316L ステンレス鋼溶接金属のイオン照射材の試験片を用いた。溶接は表 1 に示す化学組成の溶接棒を用いて被覆アーク溶接 (shielded metal arc welding, SMAW) により行っており、熱時効条件等の詳細は文献⁽¹³⁾に示した。材料の金相組織⁽¹³⁾を図 1 に示す。紐状の暗いコントラストの部分でδ相であり、それ以外の組織はγ相である。なお、δ相の体積率は 15%である。京都大学のイオン照射設備 DuET にて、6.4 MeV の Fe³⁺イオンを深さ 600 nm での値で 5 dpa (displacement per atom) まで照射した後、320°C の PWR 1 次冷却材模擬水 (500 ppmB, 2 ppmLi, 2.75 ppmDH) 中で 1,020 時間の腐食試験に供している。

腐食試験片の表面近傍の断面を走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM, Carl Zeiss 製 ULTRA55) で観察した例と同位置で実施した電子後方散乱回折 (electron backscatter diffraction, EBSD) 測定の結果を図 2 に示す。γ相では厚さ 200 nm ほどの内層酸化膜の形成が認められるが、δ相では内層酸化膜の形成は明確には認められない。δ相とγ相の境界付近ではγ相側で内層酸化膜が深くまで形成されており、相境界に沿った優先酸化が認められる。図 2(b)は母相についての逆極点図 (紙面垂直方向の結晶方位を色で表したものと各相の単位胞 (結晶構造や方位関係を表したもの) である。γ相-1 とδ相の相境界 1 およびγ相-2 とδ相の相境界 2 は、共に(111)γ// (011)δかつ[112]



(a) SEM 像



(b) EBSD マップ (逆極点図) と単位胞

図2 腐食試験した 316L ステンレス鋼溶接金属の断面の例

$\gamma // [110]\delta$ となる Nishiyama-Wasserman の関係 (N-W 関係) を概ね満たす方位関係となっている。ステンレス鋼溶接金属のように凝固過程において二相凝固やδ相とγ相間で相変態が生じる金属材料では、δ相とγ相が N-W 関係や(111)γ // (011)δかつ[110]γ // [111]δとなる Kurdjumov-Sachs の関係 (K-S 関係) をとるものがある。これは、δ相とγ相における原子が最も密になる面や方向が揃うことでδγ相間での結晶学的な格子整合性が最大限に保たれ、界面エネルギーが最小化されることで相の成長や変態が容易になるためと考えられている^(14,15)。なお、K-S 関係と N-W 関係における方位差の違いは約 5.3 度であり、方位の測定誤差や局所的なひずみによる方位の乱れを考慮すると、K-S 関係と N-W 関係の厳密な区別は難しい。ステンレス鋼溶接金属におけるδ相の形態には、曲線的な構造のバミキュラー (vermicular) フェライト、薄い薄板上のレーシー (lacy) フェライト、球状あるいはそれに近い形状のグローブュラー (globular) フェライト等があり、この内のレーシーフェライトは隣接するγ相と K-S 関係や N-W 関係の方位関係になる^(14,16)。δ相の形態は溶接金属の化学組成 (Cr 当量と

表 1 供試材の化学組成 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.024	0.42	1.56	0.025	0.002	12.11	19.26	2.20	balance

Ni 当量の比) と冷却速度により変化するため⁽¹⁷⁾, 化学組成や溶接条件を調整することで K-S 関係や N-W 関係の界面を有するレーシーフェライトの生成比率を増やし, 低温靱性や耐食性の向上を検討した研究もなされている^(14,15). 本研究では, 図 2 に示した N-W 関係を概ね満たす方位関係の相境界について, 相境界に沿って形成した酸化膜のマイクロ組織と破壊挙動を調べた.

図 2 に示した γ 相-1, 2 と δ 相を含むマイクロ試料 (寸法: $15 \times 10 \times 10 \mu\text{m}$) を集束イオン/電子ビーム加工観察装置 (focused ion beam and scanning electron microscope system, FIB-SEM, 日立ハイテクノロジーズ製 NB5000) を用いて採取し, 相境界酸化部の TEM 観察と超微小引張試験に供した.

2.2 TEM観察

採取したマイクロ試料より, 相境界酸化部の断面マイクロ組織を観察するための薄膜試料を作製した. FIB-SEM を用いて厚さ 200 nm 程度で薄膜を作製した後, 精密イオン研磨装置 (Gatan 製 PIPS) を用いて 0.5 kV の Ar イオンビームによるイオン研磨を施し, FIB 加工により導入されたダメージ層を除去するとともに薄膜の厚さを 100 nm 以下にした. 薄膜試料を TEM (日立製作所製 HF-3000) で観察し, 相境界酸化部のマイクロ組織を調べた.

2.3 超微小引張試験

採取したマイクロ試料より FIB-SEM を用いて, 図 3 に示す形状の超微小引張試験片を 1 本作製した. 超微小引張

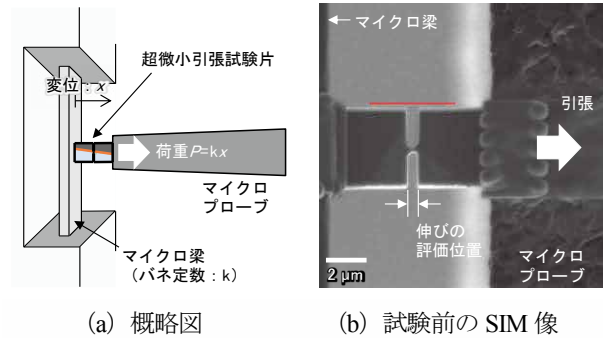


図 4 超微小引張試験の概略図と試験前の SIM 像

試験片の寸法は $8 \times 4 \times 2 \mu\text{m}$ であり, γ 相-1 に形成した内層酸化膜と δ 相との境界が試験片の中央かつ引張軸に対して垂直になるように配した. このため, 外層酸化膜を一部 FIB 加工で除去した後, FIB-SEM 装置の蒸着機構を用いてタングステン蒸着を行い, 試験片の一部を形成した. 試験片の両側面より同境界を挟むようにスリットを FIB 加工で導入し, 応力が集中するようにした. なお, スリットに挟まれた断面積 $0.3 \times 2 \mu\text{m}$ の領域を試験部とする.

超微小引張試験は, FIB-SEM 装置内の真空かつ室温環境下で実施した. 引張試験の概略図と試験前の走査イオン顕微鏡 (scanning ion microscope, SIM) 像を図 4 に示す. 試験手順等の詳細は文献^(18,19)に示した. 引張中の試験片の SIM 像を 512×512 ピクセル ($14.45 \times 14.45 \mu\text{m}$) の解像度にて毎秒 20 コマで録画し, 試験片の形状変化とマイクロ梁の変位を記録した. 試験片にかかる荷重は, マイクロ梁の変位とバネ定数 (620 N/m) から線形弾性論により計算した. なお, 本試験における SIM 像の空間分解能は 28 nm であり, マイクロ梁の変位から算出される荷重の分解能は $17 \mu\text{N}$ ($620 \text{ N/m} \times 28 \text{ nm}$) である. また, マイクロ梁の変位

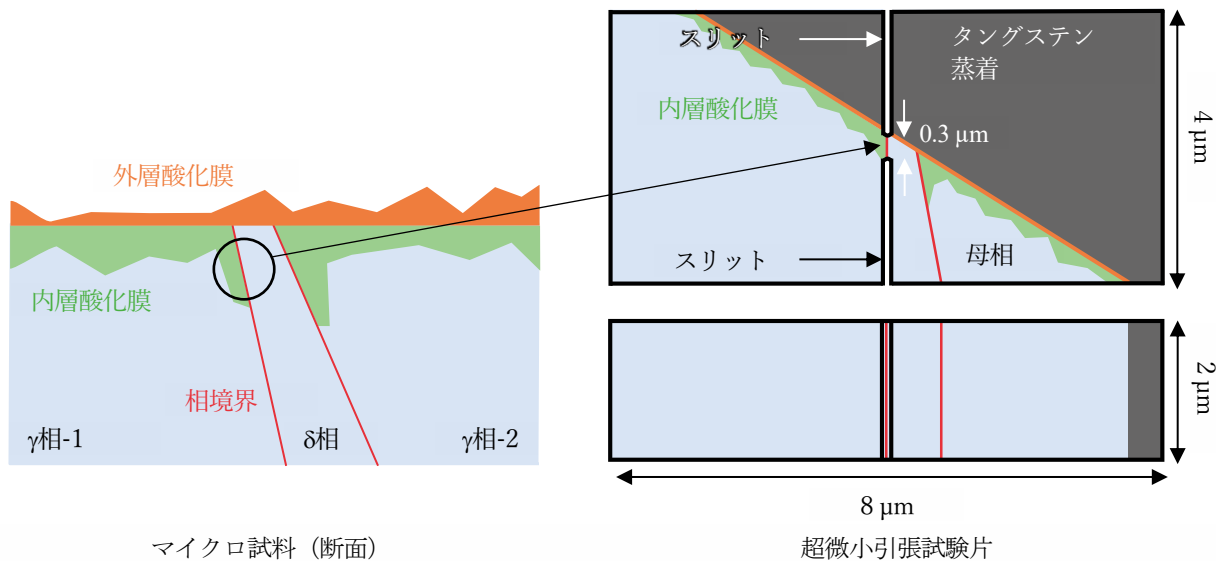


図 3 超微小引張試験片の形状

が 0.5 μm 増すごとに引張と SIM 像の記録を一時中断し、試験片側面から SEM 像を観察した。

試験後、破面を SEM で観察するとともに試験片を FIB 加工で薄膜化し、TEM で試験片断面のマイクロ組織を観察して破壊挙動を調べた。

3. 結果

3.1 TEM観察

相境界酸化部の断面マイクロ組織と薄膜の各位置で撮影した回折図形を図 5 に示す。図 5(a)(b)(c)は、 γ 相-1 と δ 相との相境界面を紙面垂直に立てた状態にてアンダーフォーカス条件で撮影した明視野像である。図 5(d)は、図 5(a)中に示した位置で電子ビームを一点に絞って撮影した回折図形であり、局所的な結晶構造や方位関係を表したものである。 γ 相-1 では内層酸化膜が厚さ 250 nm で形成してい

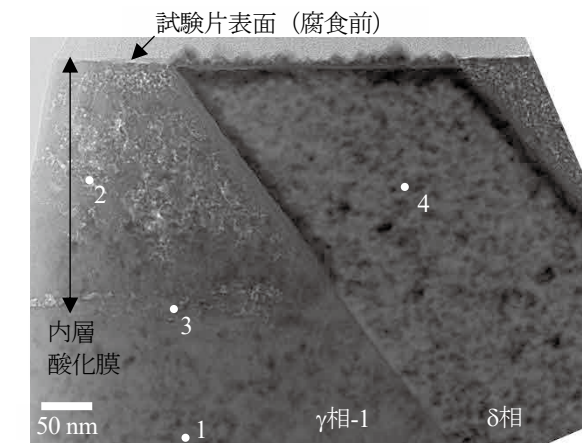
たが、 δ 相では内層酸化膜の厚さは数 nm 程度と極めて薄いものであった。照射を受けたステンレス鋼では粒内の酸化が促進されて内層酸化膜が深くまで形成することが分かっているが⁽¹⁰⁾、ステンレス鋼溶接金属の δ 相については照射を受けても相内の酸化にほとんど影響しない可能性がある。また、 γ 相の内層酸化膜と δ 相(金属)の境界は未酸化部の相境界のほぼ延長線上にあり、 γ 相で内層酸化膜が形成しても相境界を越えて δ 相側に酸化が進行していないことが分かった。 γ 相の内層酸化膜は、相境界の近くでは深くなる傾向にあり、相境界に沿った優先酸化が確認された。

γ 相-1 の内層酸化膜の中央で撮影した 2 番の回折図形ではリング状のパターンが認められており、内層酸化膜が微細な結晶粒からなる多結晶構造であることが分かる。一方、母相と内層酸化膜の境界付近で撮影した 3 番の回折図形では、1 番の母相の回折図形と同じパターンであるが点と点の距離が異なっており、酸化の先端では母相と整合した(母相と結晶方位が同じ)酸化物が形成されて酸化が進行すると考えられる。酸化物は母相よりも密度が小さいため、酸化が進行するにつれて体積膨張によるひずみで酸化物の結晶方位が変化し、内層酸化膜は多数の結晶方位の異なる酸化物からなる多結晶構造に変わっていくと推測される。

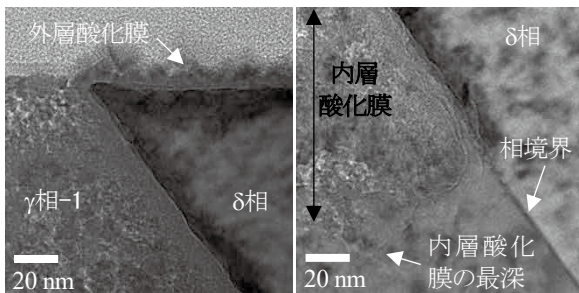
図 5(b)に示した表面の拡大図では、 γ 相-1 の内層酸化膜と δ 相との境界から δ 相側 10 nm の範囲で暗いコントラストが認められており、同様のコントラストは δ 相の表面直下と γ 相-2 の内層酸化膜と δ 相との境界でも認められた。 γ 相での内層酸化膜の形成に伴うひずみが δ 相側に生じ、これがコントラストとして現れている可能性がある。

図 5(c)に示した相境界の酸化先端の拡大図では、 γ 相-1 の内層酸化膜の最も深い位置は相境界上にはなく、 γ 相側に 50 nm 離れた位置にあることが認められた。中性子照射ステンレス鋼では粒界を先端とした楔型形状の酸化物形成が認められており⁽¹⁰⁾、ステンレス鋼溶接金属の相境界に沿った優先酸化と酸化の挙動が異なった。

γ 相-2 と δ 相との相境界面を紙面垂直に立てた状態にてアンダーフォーカス条件で撮影した相境界酸化部の断面マイクロ組織を図 6 に示す。 γ 相-2 の内層酸化膜の厚さは 180 nm であったが、相境界の近くでは深さ 360 nm まで内層酸化膜が形成していた。図 5(c)と同様、 γ 相-2 の内層酸化膜の最も深い位置は相境界から γ 相側に 30 nm 離れた位置に認められた。

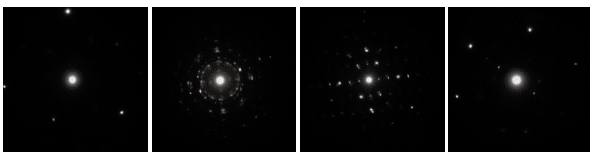


(a) 相境界酸化部



(b) 表面の拡大図

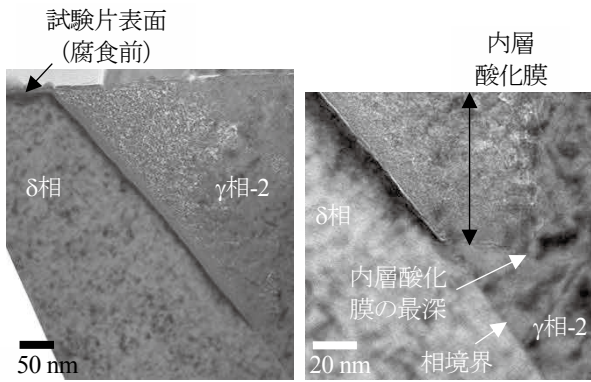
(c) 酸化先端の拡大図



(d) 回折図形

図 5 相境界酸化部のマイクロ組織と回折図形 (γ 相-1 と δ 相との相境界)

3.2 超微小引張試験



(a) 相境界酸化部 (b) 酸化先端の拡大図

図6 相境界酸化部のマイクロ組織 (γ相-2とδ相との相境界)

引張試験中の試験片のSIM像とSEM像を図7に示す。変位 $0.9 \mu\text{m}$ (荷重 $560 \mu\text{N}$) に達した段階で試験片が破断した。破断時の荷重を試験部の断面積 $0.48 \mu\text{m}^2$ で除して求めた公称応力は $1,170 \text{MPa}$ であった。なお、試験部の断面積は、試験後の試験片の未変形部をSEM観察して評価した試験片の厚さに試験部の幅の $0.3 \mu\text{m}$ を乗じて求めた。試験部の伸びを図4(b)に示した伸びの評価位置で評価したが、分解能(試験部の長さが22ピクセルのため4.6%)以上の伸びは認められなかった。

試験片破面のSEM像を図8に示す。破面の試験片前面側(試験中にSIM像を観察していた面)には凹凸が認められたが、背面側は比較的平坦であった。試験片前面側は

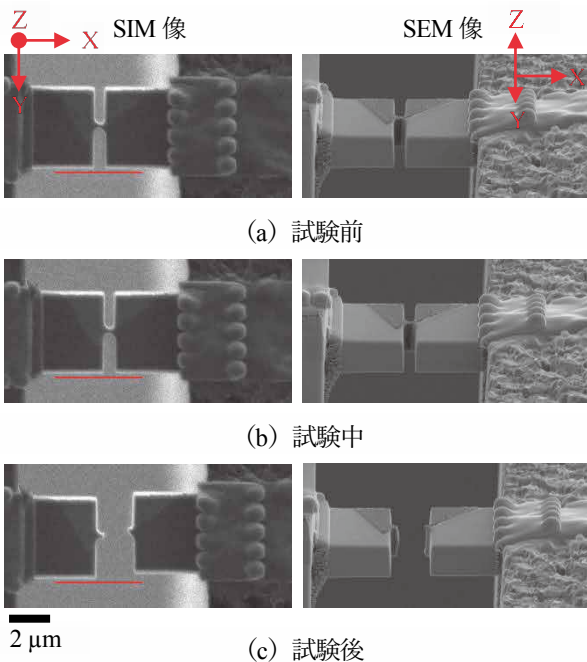
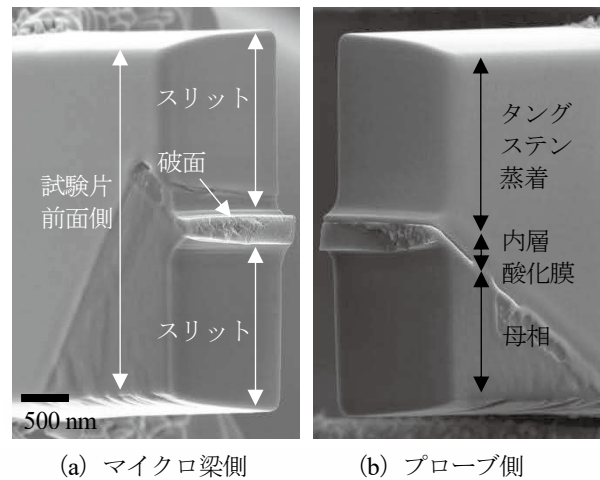


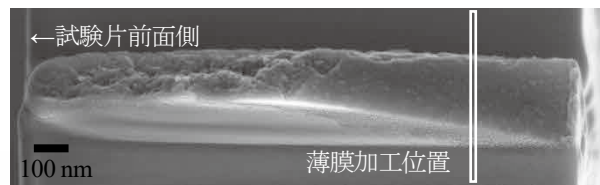
図7 引張試験時のSIM像とSEM像

γ相-1の内層酸化膜で破壊した跡であり、背面側では内層酸化膜とδ相との界面に沿って破壊した跡と推測された。破面の断面積は $0.42 \mu\text{m}^2$ であり、破断時の荷重を除いて求めた破断時の真応力は $1,360 \text{MPa}$ であった。

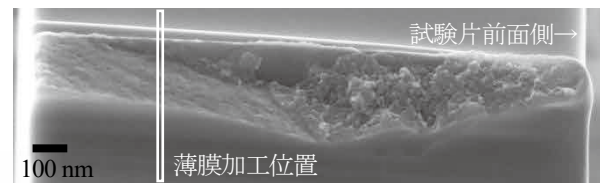
図8(c)(d)の破面の平坦部に示した加工位置が残るようにFIB加工で試験片を薄膜化し、試験片断面のマイクロ組織をTEM観察した結果を図9に示す。なお、マイクロ組織の上下方向の位置関係は図8(a)(b)に示した破面のSEM像と同じである。また、図9(b)は図9(a)に示した位置で電子ビームを一点に絞って撮影した回折図形であり、図9(c)は破壊の概略図である。マイクロ梁側では試験部にγ相-1の内層酸化膜が認められ、プローブ側の試験部にはδ相と外層酸化膜が認められた。プローブ側の破面直下の回折図形を調べたが、外層酸化膜を除くと、3番の回折図形と同じ図形しか認められず、プローブ側にはγ相-1の内層酸化膜はないことが確認された。破面のSEM像に認められた平坦部は、γ相-1の内層酸化膜とδ相(金属)との界面であったことが確認された。なお、マイクロ梁側の試験部にはγ相-1の内層酸化膜や内層酸化膜/母相の界面も含まれて



(a) マイクロ梁側 (b) プローブ側

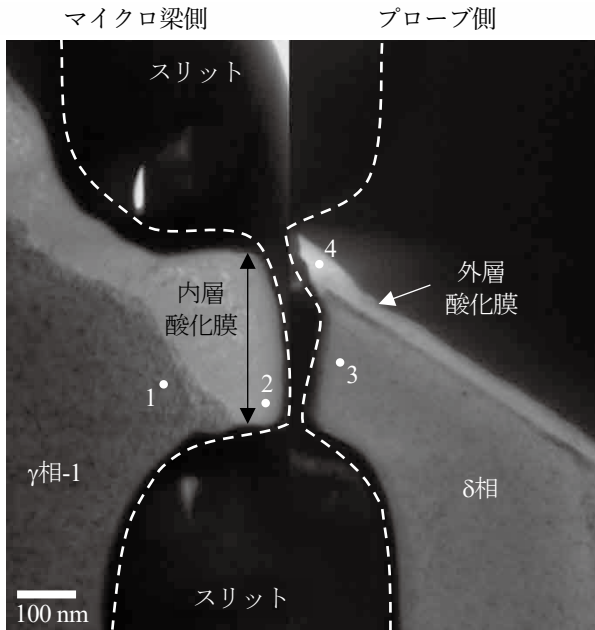


(c) マイクロ梁側(破面の拡大図)



(d) プローブ側(破面の拡大図)

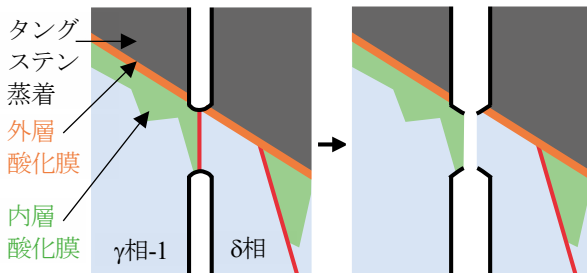
図8 超微小引張試験片の破面のSEM像



(a) 断面マイクロ組織



(b) 回折図形



(c) 試験部の破壊の概略図

図9 超微小引張試験片の断面のTEM像

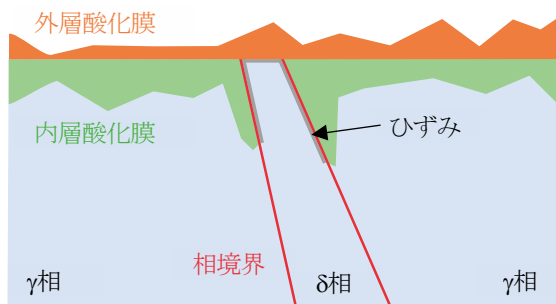
いたが、これらで破壊した様子はなく、 γ 相の内層酸化膜/ δ 相界面の破壊強度はこれらの破壊強度よりも低いことが示唆された。

4. 考察

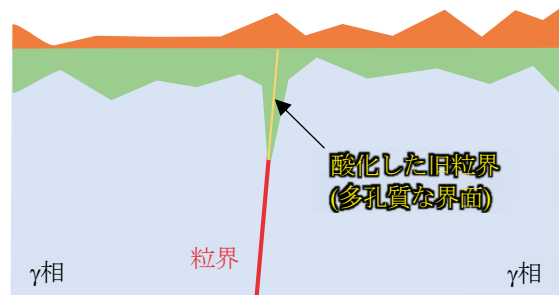
PWR 1 次系模擬水中での腐食により 316L ステンレス鋼溶接金属のイオン照射材に形成した相境界の酸化膜を TEM 観察した結果、 γ 相では内層酸化膜が形成されるものの、 δ 相では照射を受けてもほとんど酸化膜が形成されないこと、相境界を通じた γ 相から δ 相への酸化の進行も生じていないこと、照射を受けることで相境界に沿って γ 相側の内層酸化膜が深くまで形成されるようになることが分かった。

ステンレス鋼溶接金属のイオン照射材の相境界酸化部と中性子照射ステンレス鋼の粒界酸化部を比較した概略図を図 10 に示す。相境界に沿った酸化膜の先端は相境界から母相 (γ 相) 側に離れており、中性子照射ステンレス鋼の粒界酸化部に認められる粒界を酸化の先端とした楔形状の酸化物形成⁽¹⁰⁾と異なっていた。また、中性子照射ステンレス鋼では、酸化した旧粒界は多孔質な界面になっていることが示唆されており^(10,11)、超微小引張試験においては酸化した旧粒界を含まない内層酸化膜が破壊される場合よりも低い応力で酸化した旧粒界に沿った破壊が生じることを確認している⁽¹¹⁾。ステンレス鋼溶接金属の相境界酸化部については、酸化した旧粒界のような多孔質な界面の存在は認められなかった。また、 δ 相で認められた γ 相の内層酸化膜形成に伴うと考えられるひずみコントラストは、中性子照射ステンレス鋼の粒界酸化部では認められていない。照射されたステンレス鋼溶接金属の酸化挙動は、照射されたステンレス鋼と異なることが示唆された。

本研究で用いた 316L ステンレス鋼溶接金属では相境界で照射誘起偏析が生じていることを、アトムプローブを用いた分析により確認している⁽⁸⁾。試験片表面から深さ 600



(a) ステンレス鋼溶接金属 (イオン照射材)



(b) 中性子照射ステンレス鋼

図 10 ステンレス鋼溶接金属 (イオン照射材) と中性子照射ステンレス鋼の酸化挙動の比較

nmにおける相境界について分析した結果、未照射材（熱時効材）ではSi, Mn, Mo, Pの濃化が確認され、照射材（熱時効材）ではNi, Si, Pの濃化とCr, Mn, Moの減少が確認されている。偏析による組成変化は相境界から ± 5 nmの範囲で生じており、中性子照射ステンレス鋼の粒界で認められる照射誘起偏析（粒界でのNi, Siの濃化とCr, Mn, Moの減少）⁽²⁰⁾と同様の偏析が認められた。Crの減少とSiの濃化は共に耐食性を減少させる方向に作用する。Crの濃度は照射により19.9wt%から17.0wt%に、Siの濃度は1.0wt%から2.0wt%に相境界で変化しており、相境界に沿った優先酸化が発現する原因になったと考えられる。なお、これまでに中性子照射ステンレス鋼の粒界部で優先酸化が認められたもののうち、最も照射量の低い材料は3 dpaの材料であり、粒界におけるCrとSiの濃度はそれぞれ13.55wt%と1.50wt%と報告⁽²⁰⁾している。同材料の未照射材では粒界におけるCrとSiの濃度はそれぞれ17.42wt%と0.66wt%であり、最近の研究では未照射のステンレス鋼においても一部の粒界で優先酸化が認められる場合⁽²¹⁾があることから、Cr濃度が17wt%以下、Si濃度が1~2wt%以上が優先酸化の発現するしきい値である可能性がある。

相境界酸化部を超微小引張試験した結果、 γ 相に形成した内層酸化膜と δ 相（金属）との界面に沿った破壊が生じた。試験片には γ 相の内層酸化膜や内層酸化膜/母相界面も含まれていたが、 γ 相の内層酸化膜と δ 相との界面の方が破壊強度が低いことが示唆された。試験片破断時の公称応力は1,170 MPaであり、真応力で1,360 MPaであった。中性子照射ステンレス鋼の粒界酸化部を超微小引張試験した際の試験片破断時の応力⁽¹¹⁾との比較を図11に示す。なお、中性子照射ステンレス鋼については2本の試験片を試験しており、1本は酸化した旧粒界を含む内層酸化膜の試験片であり、もう1本は酸化した旧粒界を含まない内層酸化膜の試験片である。酸化した旧粒界を含む試験片では、酸化した旧粒界に沿って破断したが、試験部に母材が含まれており、破面の一部（20%）は母材であった。酸化した旧粒界を含まない試験片では、内層酸化膜で破断し、破壊強度は酸化した旧粒界を含む試験片よりも高いものであった。本試験での破断時の公称応力は、中性子照射ステンレス鋼の酸化した旧粒界を含む試験片の応力よりも高いものの、酸化した旧粒界を含まない試験片の応力よりは低い結果となった。真応力についても同様の傾向であった。なお、セラミックスの一種である酸化物は本来引張に対して高い破壊強度を有するものであるが、酸化した旧粒界は多孔質な界面になっており、物質密度が低下した旧粒界を破壊の経路とすることで比較的低い応力で破壊が生じたと考えられる。また、内層酸化膜についても微細な酸化物

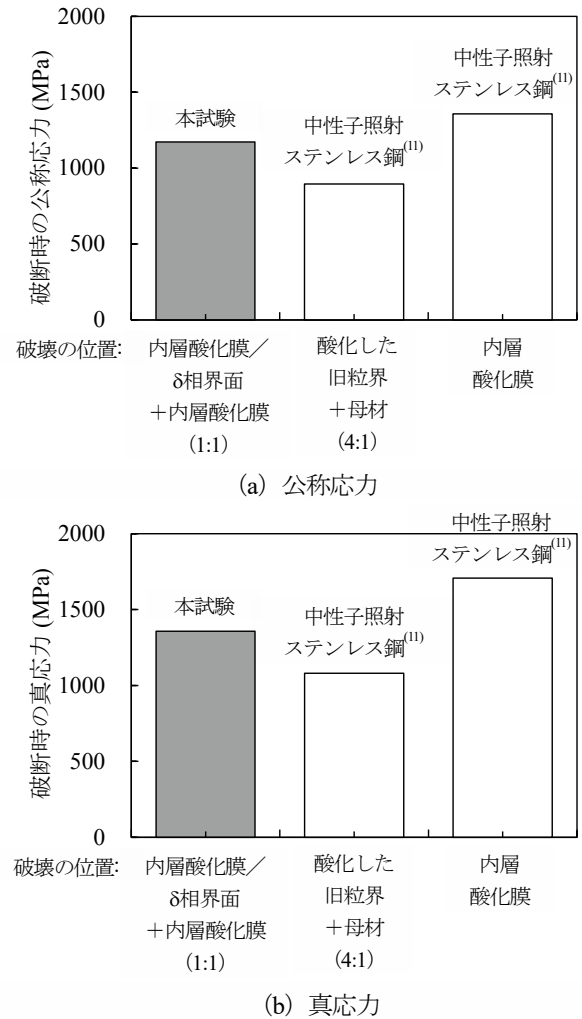


図11 超微小引張試験片の破断時の応力と破壊位置の比較

() : 破面における面積比

から成る多結晶構造となっており、酸化物間の粒界を破壊の経路とすることで比較的低い応力（旧粒界よりは高い）で破壊が生じたと考えられる。相境界酸化部の試験片では、破面の半分は γ 相の内層酸化膜で破壊したと推測される凹凸のある破面であったことから、内層酸化膜/ δ 相界面の本来の破壊強度よりも若干高い応力で試験片が破断したと推測され、内層酸化膜/ δ 相界面の破壊強度は中性子照射ステンレス鋼の酸化した旧粒界の破壊強度と大きく異ならないと考えられる。

照射されたステンレス鋼溶接金属では、PWR 1次系環境において相境界に沿って優先的に酸化が進行し、破壊強度が比較的低い酸化物/金属界面が相境界に沿って形成されることが示唆された。中性子照射ステンレス鋼の粒界と比べて酸化挙動に違いが認められたものの、粒界酸化と同様に、相境界に沿って形成される酸化物/金属界面が微小亀裂の発生や成長のサイトとして働く可能性がある。ま

た、ステンレス鋼溶接金属では δ/γ 相境界の他に粒界 (γ/γ 相境界) もあり、照射を受けることで粒界についても優先酸化が生じると推測される。照射ステンレス鋼溶接金属においては、 δ/γ 相境界と粒界の双方が割れの起点や亀裂の進展経路として複合的に働く IASCC 機構を考える必要があり、この検討にはステンレス鋼溶接部の中性子照射材を使った腐食試験や SCC 試験により、相境界や粒界での優先酸化の発現状況と SCC 挙動との関係を調べる必要がある。

5. まとめ

PWR 1 次系模擬水中での腐食により 316L ステンレス鋼溶接金属のイオン照射材に形成した相境界の酸化膜のマイクロ組織を TEM 観察で調べるとともに、引張破壊挙動を超微小引張試験で調べ、これまでに報告している中性子照射ステンレス鋼の粒界酸化部の知見と比較した。

- ・ δ 相では照射を受けても内層酸化膜はほとんど形成されず、 γ 相では相境界に沿って内層酸化膜が深くまで形成される傾向が認められた。また、相境界を通じた γ 相から δ 相への酸化の進行は生じていないことが確認された。相境界に沿った内層酸化膜の先端は相境界から母相 (γ 相) 側に 30~50 nm 離れており、中性子照射ステンレス鋼の粒界酸化部に認められた粒界を酸化の先端とした楔型形状の酸化物形成と異なることが分かった。
- ・相境界の酸化膜を引張試験した結果、 γ 相の内層酸化膜と δ 相 (金属) との界面に沿って破壊が生じ、その破壊強度は γ 相の内層酸化膜や γ 相の酸化膜/母相界面に比べて低いこと、中性子照射ステンレス鋼の酸化した旧粒界と近いことが分かった。
- ・照射されたステンレス鋼溶接金属では PWR 1 次系環境において相境界に沿って優先的に酸化が進行し、破壊強度の比較的低い酸化物/金属界面が深くまで形成されるようになることが示唆された。

引用文献

- (1) B.M. Wilson, J.K. McKinley, M.R. Fici, Core Barrel Weld Cracking Issue Safety Significance Evaluation, Attachment 2 to MRP 2019-009 (2019).
- (2) 米国 PWR の炉心溶接部で発見された亀裂に関する事業者の対応, 第 63 回技術情報検討会, 資料 63-1-3, 原子力規制委員会 (2024).
- (3) PWR 炉内構造物点検評価ガイドライン [バッフルウォーマボルト] (第 3 版), 一般社団法人原子力安全推進協会 炉内構造物等点検評価ガイドライン検討会, 平成 30 年 3 月 (2018).
- (4) Y. Mogami, N. Ogawa, T. Matsubara, "IASCC evaluation of Core Barrel weld line in PWR," in Proc. Int. Symp. Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability, Fontevraud 8, Sep. 14-18, 2014, Avignon, France.
- (5) A. Jenssen, J. Stjärnsäter, M. Wang, et al., "SMILE Project - Studies on Irradiation Embrittlement and Irradiation Assisted Stress Corrosion Cracking of Core Support Structures and Internals," in Proc. Int. Symp. Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability, Fontevraud 10, Sep. 19-22, 2022, Avignon, France.
- (6) 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, "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," INSS JOURNAL, 28 (2021) C-2.
- (7) G.S. Was, C.-B. Bahn, J. Busby, et al., "How irradiation promotes intergranular stress corrosion crack initiation," Prog. Mater. Sci., 143 (2024) 101255.
- (8) 藤井克彦, 山田卓陽, 國谷耕平, 福谷耕司, "ステンレス鋼溶接金属の PWR1 次冷却水模擬環境中の腐食特性への熱時効と照射の影響," INSS JOURNAL, 28 (2021) NT-3.
- (9) X. Lin, Q. Peng, J. Mei, et al., "Corrosion of phase and phase boundary in proton-irradiated 308L stainless steel weld metal in simulated PWR primary water," Corr. Sci., 165 (2020) 108401.
- (10) T. Fukumura, K. Fukuya, K. Fujii, et al., "Grain Boundary Oxidation of Neutron Irradiated Stainless Steels in Simulated PWR Water," in Proc. 18th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August 13-17, 2017, Portland Oregon, USA, Vol. 2, 937.
- (11) 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.
- (12) S. Swaminathan, K. Sun, G.S. Was, "Decoupling the roles of grain boundary oxidation and stress in IASCC of neutron-irradiated 304L stainless steel," J. Nucl. Mater. 585 (2023) 154604.
- (13) K. Fujii, T. Yamada, K. Yabuuchi, K. Fukuya, "Corrosion Behavior in Simulated PWR Primary Water and

Microstructural Changes of Stainless Steel Welds after Thermal Aging and Ion-Irradiation,” in Proc. 21th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, August 6-10, 2023, Newfoundland, Canada, No. 89.

- (14) 井上裕滋, 小関敏彦, 大北茂, 藤雅雄, “初晶フェライトで凝固するオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動 - Cr-Ni 系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態に関する研究 (第2報) -,” 溶接学会論文集, 第15巻, 第1号, (1997) 88-99.
- (15) 井上裕滋, 小関敏彦, 藤雅雄, 西本和俊, “オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属における形態の異なる δ フェライトの形成機構および低温靱性と耐孔食性に及ぼす δ フェライト形態の影響,” 溶接学会論文集, 第19巻, 第1号 (2001) 100-113.
- (16) 神谷修, 熊谷一男, 菊地靖志, “オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温靱性に及ぼす δ フェライト形態の影響,” 溶接学会論文集, 第9巻 (1991) 第4号, 525.
- (17) 才田一幸, “ステンレス鋼の溶接性,” 溶接接合教室 - 基礎を学ぶ-, 2-8, 溶接学会.
- (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) 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, “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,” INSS JOURNAL, 28 (2021) C-2.
- (20) K. Fukuya, K. Fujii, H. Nishioka, Y. Kitsunai, “Evolution of Microstructure and Microchemistry in Cold-work 316 Stainless Steels under PWR Irradiation,” J. Nucl. Sci. Technol., 43 (2006) 159-173.
- (21) T. Couvant, D. Haboussa, S. Meunier, et al., “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, August 9-12, 2015, Ontario, Canada.