

照射ステンレス鋼の粒界破壊に及ぼす He 影響の検討

Effects of helium on grain boundary fracture of neutron-irradiated stainless steel

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

要約 照射誘起応力腐食割れの機構解明の一環として、核変換により蓄積する He や粒界に形成される He バブルが照射ステンレス鋼の粒界割れに及ぼす影響を検討した。He 注入と熱処理で結晶粒界に He バブルを形成させた SUS316 ステンレス鋼の破断挙動を、室温の超微小引張試験で調べた。He 濃度が 1.2at% 以上で、母相が超微小硬さで 4.6GPa 以上に硬化し、平均直径 2nm の He バブルが粒界に 5nm 以下の平均間隔で形成した場合に粒界で脆性的な破断が生じたが、粒界被覆率とは明確な相関は認められなかった。また、粒界での He バブルの分布が同じでも、He 濃度が高い方が粒界での破断応力は低下した。これらの結果から、He は He バブルを形成するとともに母相を硬化させ、自身も粒界に偏析することで粒界割れに影響することが分かった。しかし、He と He バブル単独では、PWR で照射されたステンレス鋼の粒界割れは説明できず、照射により生じる他の結晶粒界のマイクロ組織と組成の変化も影響している可能性が推察された。

キーワード 照射誘起応力腐食割れ, 粒界割れ, He バブル, 超微小引張試験, ステンレス鋼

Abstract Effects of helium (He) atoms accumulated due to transmutation reactions and He bubbles formed on grain boundaries (GBs) for intergranular (IG) cracking of neutron-irradiated stainless steel was studied for better understanding of the irradiation assisted stress corrosion cracking (IASCC) mechanism. Fracture behavior of type 316 stainless steel which introduced He bubbles on GBs through He implantations and heat treatments was investigated by micro tensile tests conducted at room temperature. Brittle fracture occurred on GBs for specimens that contained more than 1.2at%He and were hardened more than 4.6GPa (nanoindentation hardness) and in which 2nm diameter He bubbles formed on GBs with less than 5nm of spacing; however no apparent relationship between GB fracture and GB coverage by He bubbles was confirmed. When the size and areal density of GB He bubbles were the same, fracture stress was lower for a specimen with higher He concentration. It was revealed that He affects GB fracture by formation of He bubbles and hardening of the matrix and segregation of He itself to the GBs. However, IG cracking of stainless steel irradiated in a PWR could not explained by only the effects of He and He bubbles, suggesting that hardening and other microstructural and microchemical changes on GBs caused by neutron irradiation would affect IG cracking together with He and GB He bubbles.

Keywords IASCC, intergranular cracking, He bubble, micro tensile test, stainless steel

1. はじめに

照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) は、高温高压水中で中性子等の照射を受けたステンレス鋼に応力やひずみが加わることで生じる粒界型の応力腐食割れである。ステンレス鋼は、燃料集合体を保持し、冷却水流路を形成する役割を担う炉内構造物に用いられており、IASCC は軽水炉の主要な高経年化課題の一つに位置

付けられる。加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) については、国内で IASCC の破損事例はないが、海外ではフランスのブジェ発電所やベルギーのティハンジ発電所等でバブルフォーマボルトの破損が報告されている。IASCC の発生や進展を合理的に予測するために機構解明が必要不可欠である。

IASCC の機構に定説はないが、照射された材料に高温高压水中で応力や歪を負荷すると発生を再現できることから、照射による材質の変化が機構解明の観点

* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

から重要と考えられている。照射による材質変化としては、耐力の増加や伸びの減少、破壊靱性値の低下等の機械的性質の変化や、結晶粒界での耐食性の低下等が挙げられる。これらの変化には、照射に伴う転位ループやキャビティ（He バブルやボイドの総称）等の欠陥の形成や粒界での Cr 欠乏や Ni 濃化等の照射誘起偏析、核変換により生じる H や He 原子の蓄積等のミクロ組織と組成の変化が関係する。また、PWR で高照射されたステンレス鋼では、高温高压水中でなくとも、引張試験により粒界割れを生じることが確認されており⁽¹⁾、照射に伴う母相の硬化や、粒界で生じるミクロ組織と組成の変化が粒界の結合力や強度を低下させることで生じると考えられる。しかし、結晶粒界のミクロ組織や組成が粒界の強度や破壊挙動に及ぼす影響は良く分かっていない。粒界割れが発生する機構は、高温高压水中の粒界割れである IASCC の発生機構とも関連する可能性が考えられることから、粒界割れの詳細を明らかにすることは IASCC 機構を理解する上で重要である。

照射に伴う結晶粒界のミクロ組織と組成の変化の一つとして、核変換により生じる He の蓄積とその結果生じる He バブルの形成がある。PWR の燃料領域における He 生成率は約 10appm/dpa であり、炉心近くで 10 年以上にわたって照射されたステンレス鋼では数 100appm 程度の He が材料中に蓄積する。He は空孔（照射等で生じた原子がない結晶格子の格子点）と結合し、He バブルが粒内および粒界に形成される。323℃で 11dpa まで照射された PWR の炉内計装用シンプルチューブ（SUS316 冷間加工材）では、平均直径が 0.9nm の微細なキャビティが $5.0 \times 10^{23}/\text{m}^3$ の数密度で形成し⁽²⁾、333℃で 7.5dpa 照射されたバップルフォーマボルト（SUS316 冷間加工材）では平均直径が 7.7nm で数密度が $1 \times 10^{22}/\text{m}^3$ のキャビティが確認されている⁽³⁾。粒界にも、密度に関する定量的な報告はないが、高密度のキャビティの形成が確認されている⁽⁴⁾。粒界に集積した He や粒界に形成された He バブルが粒界破壊の原因になることは、500℃以上の高温での引張試験⁽⁵⁾や照射材の溶接補修⁽⁶⁾では良く知られている。また、粒界に形成した He バブルは粒界破壊の起点となることが分子静力学（Molecular statics）計算より報告されており⁽⁷⁾、He 自身も粒

界に偏析すると粒界の結合力を低下させることが第一原理計算より報告されている⁽⁸⁾。He や He バブルが粒界の結合力や強度を低下させることで、粒界割れの発生を助長する可能性が考えられる。しかし、He の影響が明確に確認されているのは 500℃以上の高温域であり、300℃近辺の温度域で、PWR 照射材に蓄積される He 量や He バブルのサイズや密度等の性状と粒界割れの関係は良く分かっていない。

最近我々は、結晶粒界のミクロ組織や組成が粒界の破壊挙動に及ぼす影響を調べる手法として、多結晶材料中の粒界について組織と組成を分析するとともに、集束イオンビーム（Focused ion beam, FIB）加工で分析対象の粒界からミクロンサイズの双結晶試験片を作製し、超微小引張試験により強度を評価する手法⁽⁹⁾を開発した。これまでに本手法を用いて、Fe-Mn-P 合金の結晶粒界での P 偏析⁽⁹⁾や 600 合金の粒界酸化⁽¹⁰⁾が粒界割れを促進することを明らかにした。また、前報⁽¹¹⁾では、PWR で 74dpa まで照射された 316 ステンレス鋼に超微小引張試験を実施し、粒界割れの発生を確認した。本研究では、He の蓄積や粒界での He バブルの形成が PWR 照射ステンレス鋼の粒界割れに及ぼす影響を検討するため、He 注入と熱処理で結晶粒界に種々の平均直径と面密度の He バブルを形成させた SUS316 ステンレス鋼について超微小引張試験を室温で実施し、He 注入量や粒界に形成した He バブルの性状と粒界割れとの関係を調べた。

2. 試験方法

2.1 供試材と He 注入および熱処理

供試材には、15%冷間加工した SUS316 ステンレス鋼を用いた。表 1 に化学組成を示した。平均粒径は 30 μm である。試料表面には湿式機械研磨を施した後、粒径 0.04 μm のコロイダルシリカで鏡面研磨した。

He 注入には、若狭湾エネルギー研究センターの 200kV マイクロ波イオン源イオン注入装置を利用した。注入イオンは 190keV He⁺イオンであり、弾き出しエネルギーを 40eV として損傷計算コード SRIM-2006⁽¹²⁾を用いて評価した注入 He の最大深さ

表 1 供試材（SUS316）の化学組成（wt %）

| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | Fe |
|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|---------|
| 0.023 | 0.44 | 1.67 | 0.022 | 0.009 | 12.51 | 17.31 | 2.05 | balance |

は 800nm であった。He 注入量は、PWR で 50dpa 程度照射されたステンレス鋼の He 蓄積量に相当する 0.05at% (500appm) から 6at% の範囲とした。1.2at% 以上の He 注入試料については、注入 He の深さ分布を比較的平坦にするため、75keV と 190keV He⁺ イオンをほぼ半分ずつ注入した。図 1 に、SRIM コードで計算した注入 He の深さ分布を示した。注入時の試料温度は、室温あるいは 300℃とした。バッフルフォーマボルトでは平均直径が約 8nm の粗大なキャビティが確認されていることから、He バブルの粗大化を目的に、一部の試料に真空中で 650℃または 750℃で 15 分間の熱処理を実施した。表 2 に He の注入条件と熱処理条件を示した。本研究では、He 注入量と He 注入に伴う照射損傷量は、表面から深さ 800nm までの平均値で定義する。

2.2 結晶粒界の He バブルの観察

結晶粒界の断面のマイクロ組織を透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) で観察し、結晶粒界に形成した He バブルの平均直径と面密度を表面から深さ 100nm ごとに測定した。装置は HITACHI HF-3000 を用いた。TEM 観察試料は、

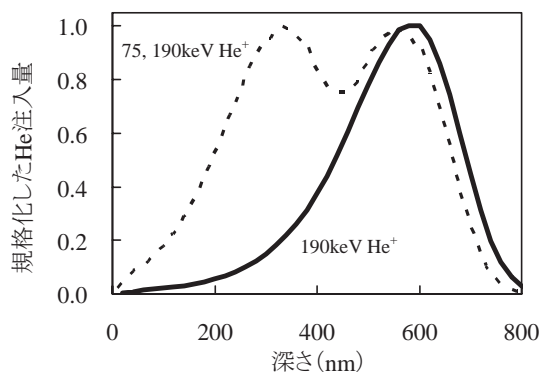


図 1 注入 He の深さ分布

FIB 装置 (HITACHI FB-2000A) を用いてランダム粒界より作製した。TEM 試料の薄膜部に残った FIB 加工によるダメージ層は、精密イオン研磨装置 (Gatan 社製 PIPS 691) を用いて、0.5~2kV の電圧条件で除去した。薄膜部の厚さは、TEM 試料を傾斜させた際に観察される結晶粒界のコントラストより評価した。

2.3 超微小硬さ試験

超微小硬さ試験機 (エリオニクス社製 ENT-1100a) を用いて、He 注入領域の硬さを測定した。圧子は、三角錐形状であるバーコピッチ型を用いた。He 注入量が深さ方向に分布を持つため、He バブルの形成は深さ方向に一様ではなく、硬さも深さ方向に異なる。本試験では、試料表面より圧子を打ち込み、He 注入領域の平均的な硬さを評価した⁽¹³⁾。圧痕形成による塑性変形領域が表面から深さ 800nm までの He 注入領域内となるように、圧子の押し込み深さを 150nm に制御した。超微小硬さは圧痕形成面の結晶方位の影響を受けるため⁽¹⁴⁾、圧痕同士の間隔を 15 μ m 以上として 100 点以上ずつ測定し、多様な結晶方位から平均値を求めた。

2.4 超微小引張試験

2.4.1 試験対象とする結晶粒界の選定

試験対象の粒界として、表面に対する粒界の角度が 90 度に近いランダム粒界で、引張試験中に試験片に生じる塑性変形ができるだけ小さくなるような結晶方位と隣接粒からなる粒界を選定した。まず、電子後方散乱回折 (Electron backscatter diffraction, EBSD) により、試料表面の結晶粒界の位置と性格を特定した。装置は TSL 社製 OIM (Orientation imaging mic-

表 2 He 注入と熱処理条件

| 試料 ID | He 注入 | | | 温度 | 熱処理温度 |
|----------------|----------------------------|-------------|-------------|------|-------|
| | イオン | 平均注入量 (at%) | 平均損傷量 (dpa) | | |
| 0.05at%He-750℃ | 190keV He ⁺ | 0.05 | 0.04 | 室温 | 750℃ |
| 0.2at%He-750℃ | | 0.2 | 0.16 | 室温 | 750℃ |
| 0.5at%He | | 0.5 | 0.4 | 300℃ | — |
| 1.2at%He | | 1.2 | 0.9 | 室温 | — |
| 6.0at%He-650℃ | 75, 190keV He ⁺ | 6.0 | 4.8 | 室温 | 650℃ |
| 6.0at%He | | | | | — |

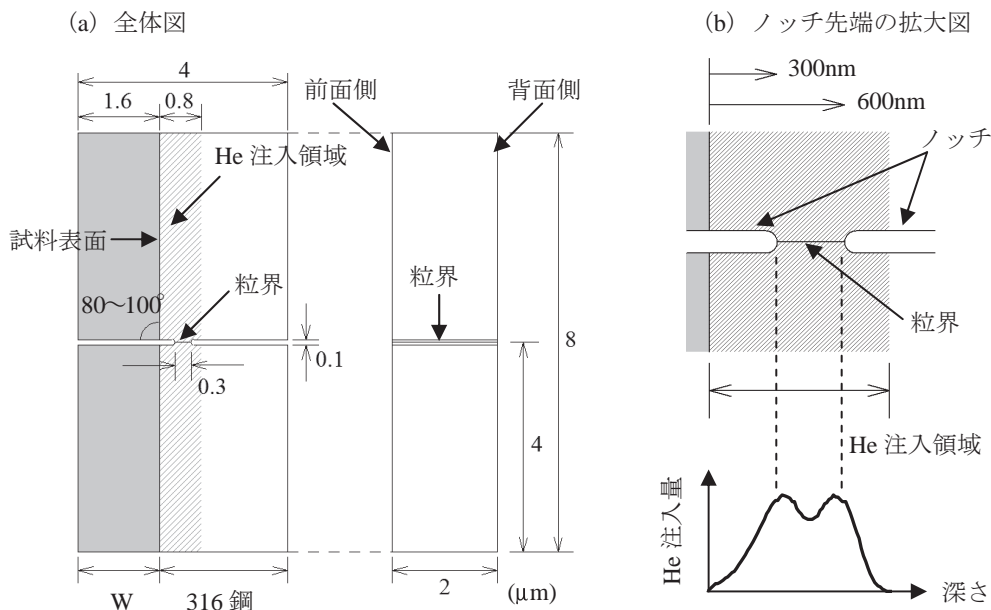


図2 超微小引張試験片の形状

roscopy) を使用した。次に、長さが $15\mu\text{m}$ 以上の真っ直ぐなランダム粒界から、表面に対する粒界の角度が $80\sim 100$ 度である粒界を3つ選定した。粒界の角度は、粒界端にFIB加工で溝を作製し、粒界の断面を走査イオン顕微鏡像 (Scanning ion microscope image, SIM 像) で観察して測定した。選定した3粒界より、粒界面の垂直方向に引張変形を加えた場合の隣接する結晶粒のシュミット因子の最大値が小さい結晶粒界を試験対象として選定した。

表面に対する粒界の角度が 90 度より大きく異なると、He注入領域が表面近傍に限られていることから、粒界面を荷重方向に垂直に配した試験片を作製することが困難になる。シュミット因子については、引張応力が負荷された際にすべり面に生じるせん断応力の割合に相当する値であり、塑性変形の起こり易さと関係する⁽¹⁵⁾。試験片が塑性変形して形状が変化すると応力分布が変化し、応力評価の誤差要因となることから、隣接する結晶粒のシュミット因子の最大値が小さい結晶粒界で試験することで、同一の塑性変形量に対して粒界に負荷できる引張応力を最大化した。

2.4.2 超微小引張試験片の作製

試験対象として選定した結晶粒界より、図2に示した形状の超微小引張試験片をFIB加工により作製した。図3に、試験対象の結晶粒界のSIM像と超微小引張試験片の作製位置の例を示した。結晶粒界は、試

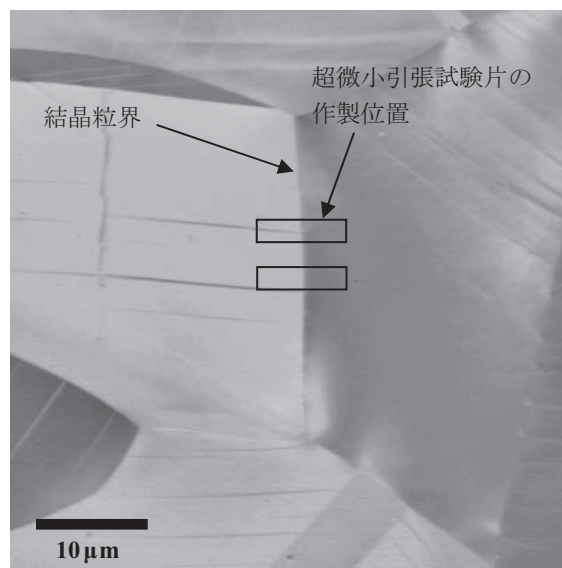


図3 試験対象として選定した結晶粒界のSIM像と超微小引張試験片の作製位置

験片中央に引張軸に対して垂直に配した。He注入領域内の結晶粒界を試験片中央に配するため、試験片の左側はFIB装置内のW (タングステン) デポジション装置を用いてW蒸着した後に加工した。試験片の両側面より、先端半径約 50nm のノッチを試料表面から深さ 300nm と 600nm に相当する位置まで粒界に沿って導入し、結晶粒界周辺の塑性拘束を強めるとともに粒界に高い応力が作用するようにした。また、一部の試料については、粒界で破断する場合と比較するた

め、粒界を含まない試験片も作製した。

2.4.3 超微小引張試験

超微小引張試験は、FIB装置内で室温にて実施した。まず、試験片の下端をSi製のマイクロ梁の上面中央位置に、上端をFIB装置内で3軸方向に移動可能なマイクロサンプリングプローブにWデポジションにより固定した。図4に試験片固定時のSIM像を示した。次に、マイクロサンプリングプローブを平均100nm/sの移動速度で画面上方に動かし、試験片が破断するまで引張試験を行った。試験片にかかる荷重は、マイクロ梁のたわみとバネ定数より算出した。なお、マイクロ梁はSi単結晶よりFIB加工で作製しており、梁部の寸法が $232 \times 7 \times 7 \mu\text{m}$ の両端固定梁である。バネ定数は、超微小硬さ試験機で460N/mと決定した。試験片の塑性変形と荷重を評価するため、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たわみを記録した。SIM像のスキャン速度は毎秒10コマであり、空間分解能は30nmに相当する。試験後、試験片の破壊様式を調べるため、破面を走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope, SEM）Carl Zeiss ULTRA55で観察するとともにFIB加工により試験片を薄膜化し、断面のマイクロ組織をTEM観察した。

3. 試験結果

3.1 結晶粒界のHeバブルの観察

図5に各試料について、結晶粒界の断面のマイクロ組織の明視野像を示した。撮影は $1 \mu\text{m}$ のアンダーフォーカスで行っており、Heバブルが粒界及び粒内に形成していることを確認した。熱処理をしていない試料ではHeバブルの平均直径は粒界と粒内とともに1~2nmであり、熱処理をした試料では最大16nmまでHeバブルが成長した。Heバブルは、粒界に偏在する傾向が認められた。図6に、表面から深さ100nmごとに整理した、結晶粒界に形成したHeバブルの平均直径と面密度および平均間隔と粒界被覆率を示した。なお、粒界被覆率は、Heバブルによって覆われている粒界の面積割合である。粒界Heバブルの平均間隔 L と粒界被覆率 α は、次式より計算した。

$$L = \sqrt{1/N_s} - d \quad (1)$$

$$\alpha = N_s \cdot \pi(d/2)^2 \quad (2)$$

ここで N_s および d は、粒界Heバブルの面密度と平均直径である。熱処理をしていない試料では、Heバブルの平均直径は深さに依存せずに1~2nmであり、面密度も高い値を示した。熱処理をした試料では、平均直径が大きくなるとともに面密度が低下した。ま

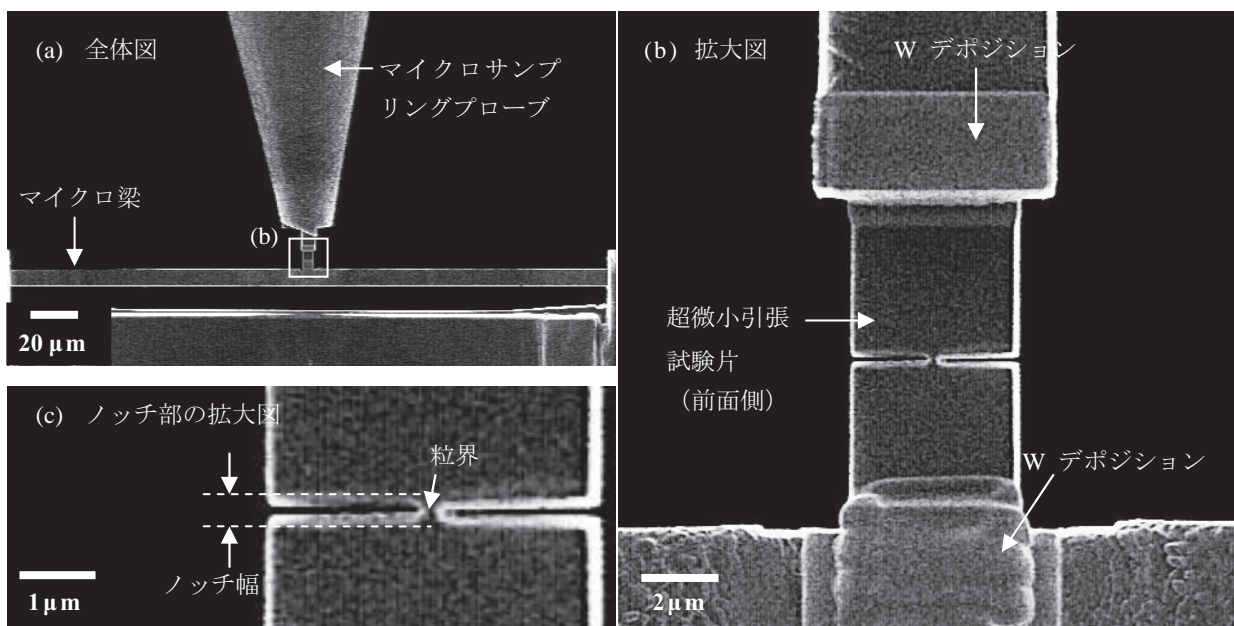


図4 超微小引張試験

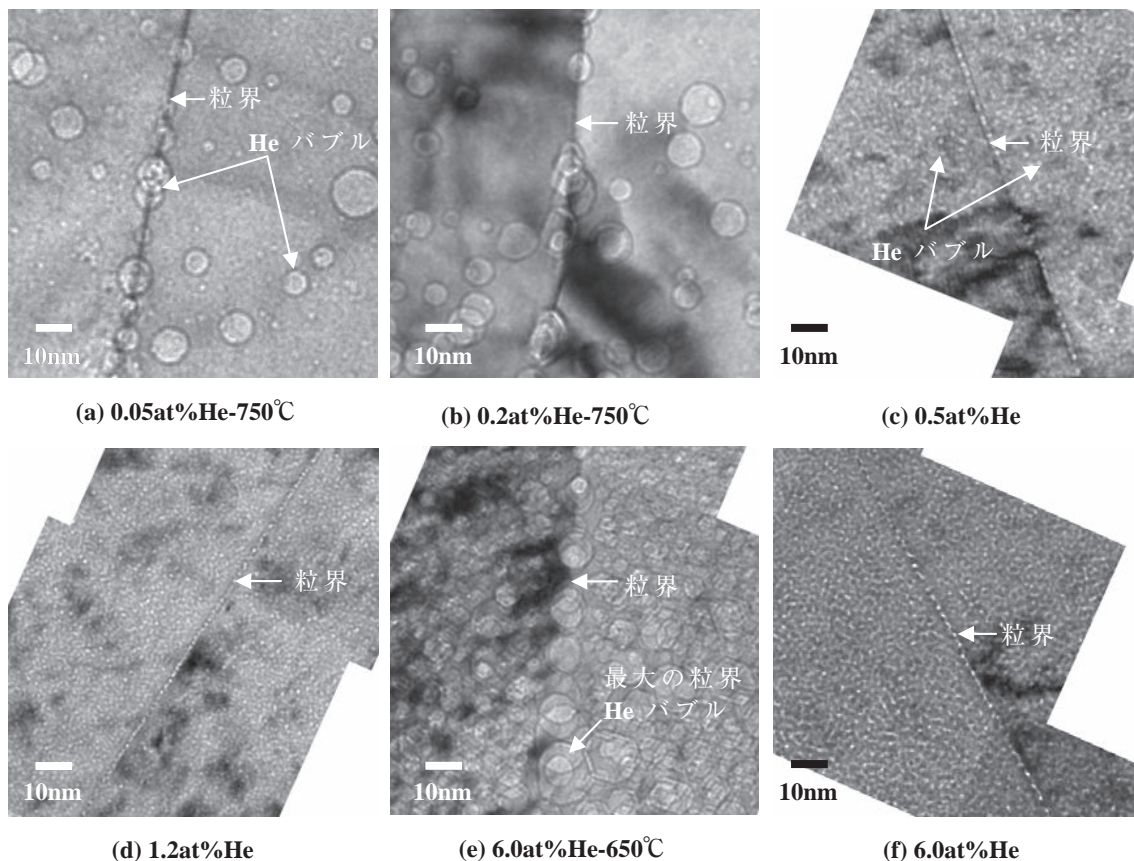


図5 結晶粒界のマイクロ組織の明視野像
(a) (b) (c) (d) (f) : 深さ 500~600nm, (e) : 深さ 200~300nm

た、平均直径は、注入 He の深さ分布に対応した深さ分布を示す傾向が認められた。He バブルが成長するかどうかは、He バブルに吸収される空孔の量と熱的な放出および格子間原子（空孔と対で生成され、空孔とは対消滅する）の吸収量のバランスで決定される。He バブルに含まれる He 量が多いと内圧が上がり、空孔の熱放出が小さくなるので、He バブルが成長できるサイズは He 含有量に依存する。He 含有量は、図 1 に示した注入 He の深さ分布に依存していると考えられるため、熱処理後の He バブルの平均直径も、注入 He の深さ分布に対応した深さ分布を呈したと推察された。平均間隔については、面密度にほぼ逆比例することから、面密度の高い熱処理をしていない試料で狭くなった。粒界被覆率については、He 注入量の多い試料や熱処理により He バブルの平均直径が増大した試料で高くなった。

3.2 超微小硬さ試験

図 7 に、各試料の硬さを示した。熱処理をしていな

い試料については、He 注入量が増すにつれて硬さは増加し、熱処理をした試料では硬さは大きく低下していることを確認した。750°C の熱処理後では未注入材よりも硬さが小さくなっており、熱処理で転位組織が回復したと考えられる。

3.3 超微小引張試験

図 8 に、引張試験中の SIM 像の例を示した。試験片は、ノッチに挟まれた試験片中央部（以下、ノッチ部）がわずかに伸びた後に破断した。伸びは SIM 像の空間分解能と同程度で、図 5(c) に示したノッチ幅で評価すると最大で 20% であった。なお、試験片の変形速度は、ノッチ部の伸びで換算すると 5×10^{-3} /s であった。

図 9 に、破断した試験片の SEM 像の例として、6at%He 試験片を示した。試験片は平滑な破面を呈しており、結晶粒界で脆性的に破断したと推測された。SIM 像の観察結果と同様に、試験片は背面側でわずかに変形したのみで、ノッチ部以外はほとんど変形せ

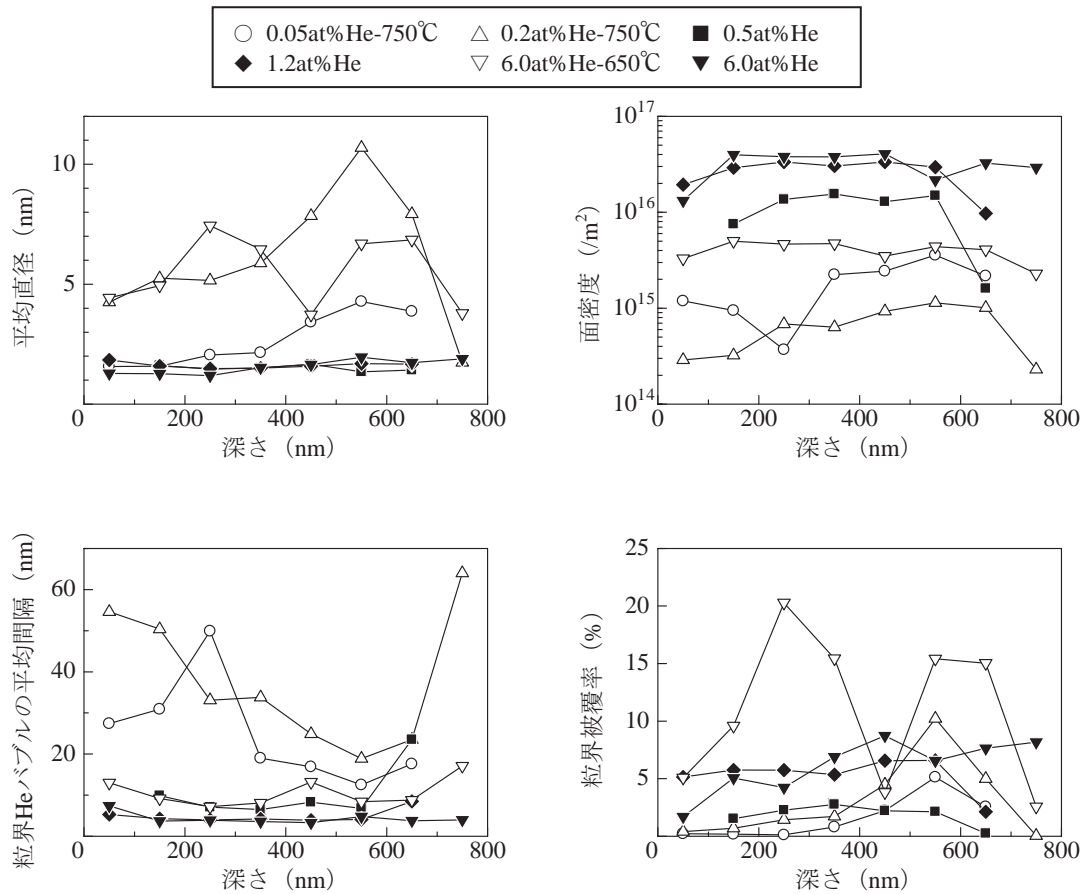


図6 粒界 He バブルの平均直径と面密度と平均間隔および粒界被覆率の深さ分布

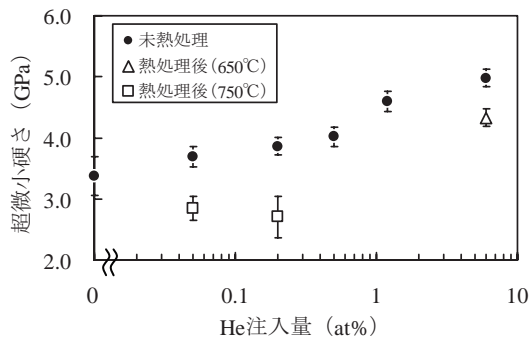


図7 超微小硬さ

ずに破断した。図10に破面の拡大図を、他の試験片を含めて示した。He注入量が少ない図10(a)~(c)については、破面が線状になるまで絞られており、粒内で延性的に破断したことが確認された。図10(b)の破面に見られる20nm程度の穴は、Heバブルに相当するものと考えられる。He注入量が多く、熱処理をしていない図10(d)~(f)については、破面端で延性的に破断した様子が認められるが、大部分の破面は平坦で

あり、粒界で破断したと推測された。He注入量が多く、熱処理をした図10(e)では、破面に直径10nm程度の半球状のくぼみが多数確認された。同一面上にHeバブルとほぼ同じサイズのくぼみが生じていることから、このくぼみは結晶粒界に形成したHeバブルの跡と考えられる。くぼみの縁は引張方向にわずかに伸びており、この破壊は結晶粒界に形成したHeバブル間の組織が延性破壊し、バブル同士が合体して生じた破壊(粒界デンプル破壊)であると推測された。

図11に、破断後の6at%He試験片の断面のマイクロ組織を示した。破面近傍に結晶粒界が認められないことや破面が平坦であることから、破面が粒界面であり、6at%He-650°C試験片のような粒界Heバブル間の延性破壊ではなく、脆性的に粒界で破断したと判断した。1.2at%He試験片についても、同様の観察結果が得られており、粒界で脆性的に破断したと判断した。

表3に、試験片のノッチ部内に含まれる粒界Heバブルの性状と超微小引張試験の結果を示した。6at%He-650°C試験片と6at%He試験片については、2本の

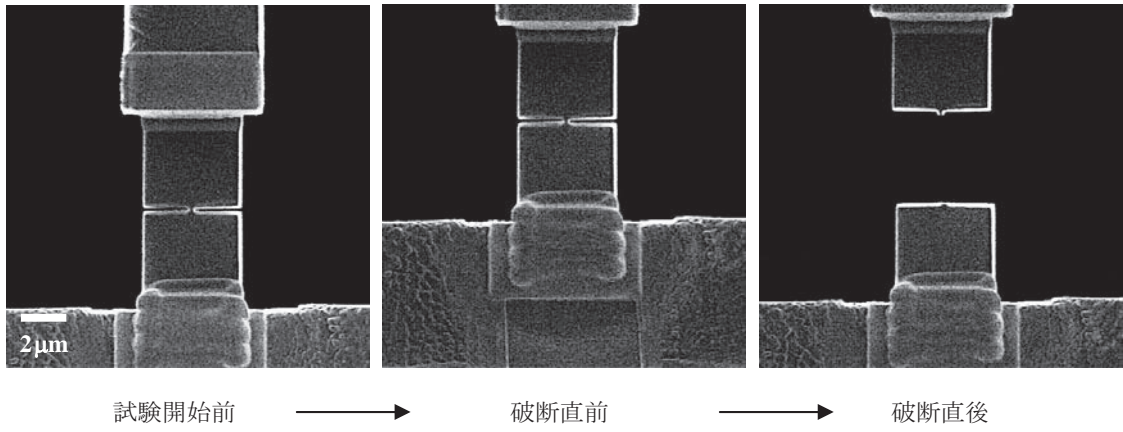


図8 引張試験中のSIM像 (6.0at%He)

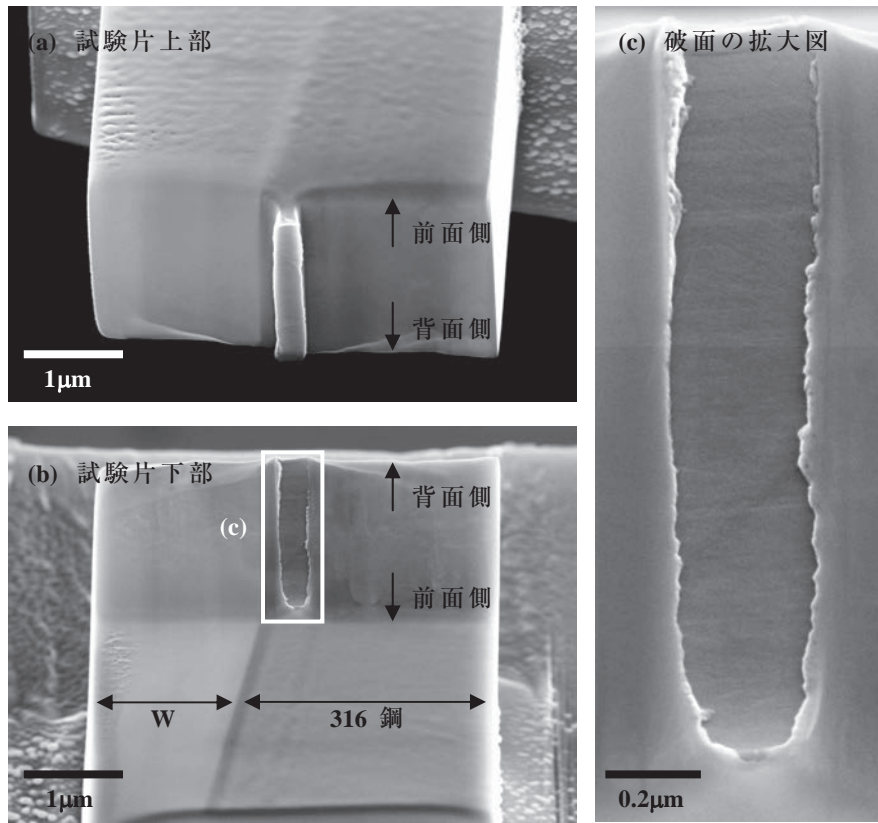


図9 破断後の超微小引張試験片 (6.0at%He)

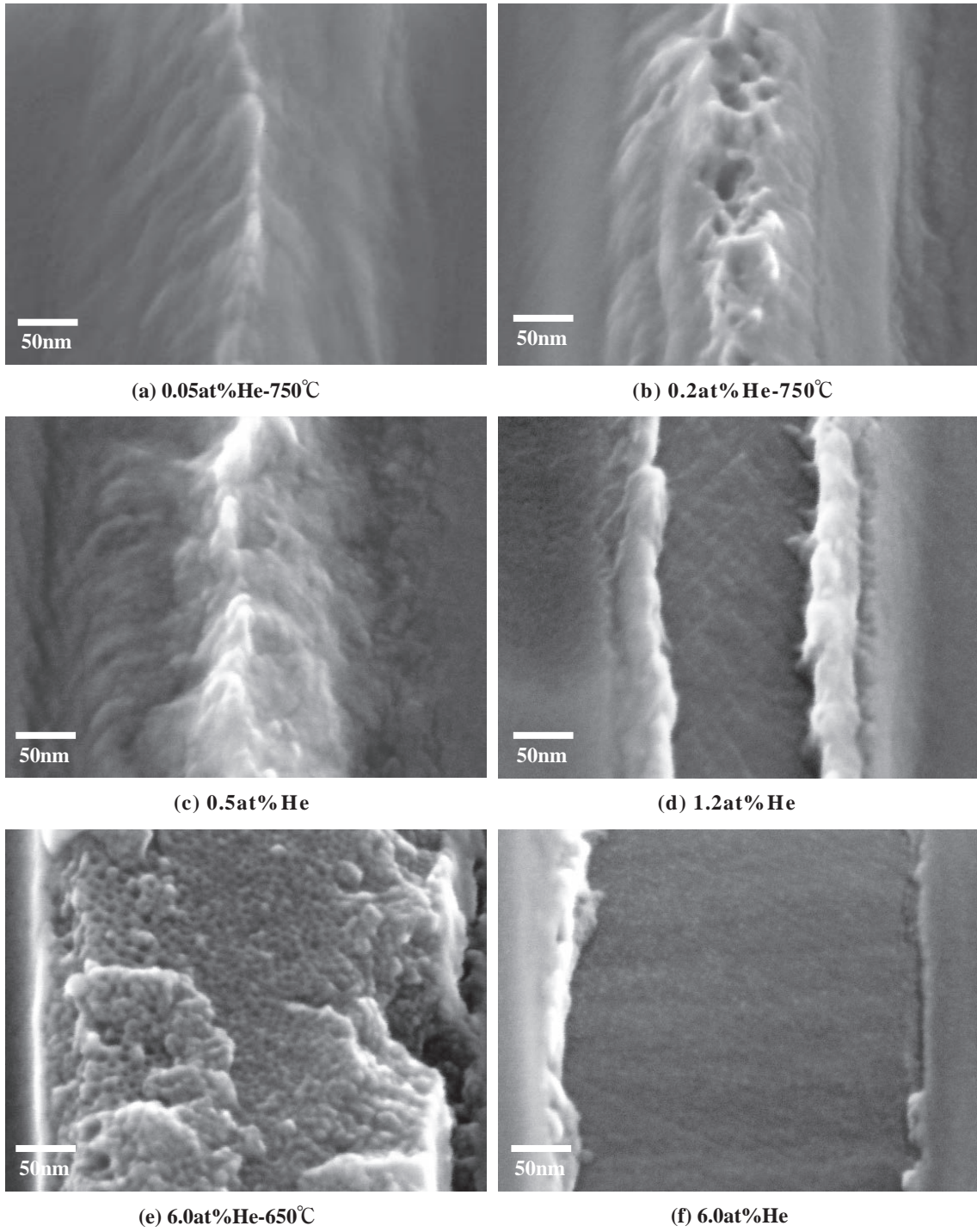


図 10 破面の SEM 像

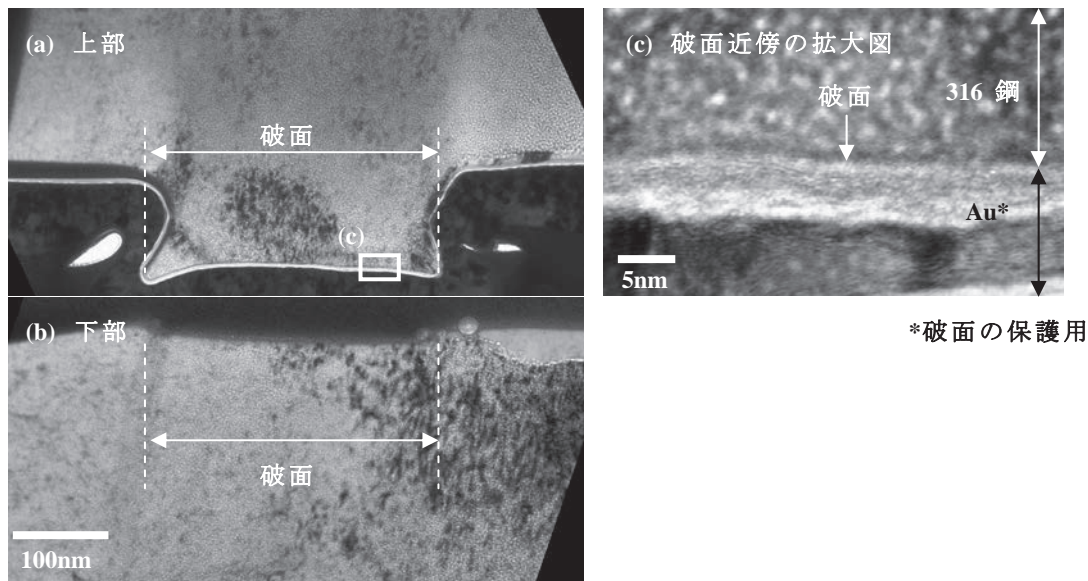


図 11 破断した超微小引張試験片の断面のマイクロ組織 (6.0at%He)

表 3 粒界 He バブルの性状と超微小引張試験の結果

| 試料 ID | 粒界 He バブル* | | | | 伸び (%) | 破壊の位置 / 様式 | 粒界破面率 (%) | 破断応力 (MPa) |
|-----------------|------------|------------------------|-----------|-----------|--------|--------------------|-----------|------------|
| | 平均直径 (nm) | 面密度 (/m ²) | 平均間隔 (nm) | 粒界被覆率 (%) | | | | |
| 0.05at%He-750℃ | 3 | 3×10^{15} | 14 | 3 | 10 | 粒内 / 延性 | — | — |
| 0.2at%He-750℃ | 8 | 9×10^{14} | 23 | 5 | 10 | 粒内 / 延性 | — | — |
| 0.5at%He | 2 | 1×10^{16} | 10 | 2 | 0 | 粒内 / 延性 | — | — |
| 1.2at%He | 2 | 3×10^{16} | 5 | 7 | 10 | 粒界 / 脆性 | 70 | 4900 |
| 1.2at%He (粒界なし) | — | — | — | — | 20 | 粒内 / 延性 | — | 6800 |
| 6.0at%He-650℃ | 5 | 4×10^{15} | 9 | 10 | 0 | 粒界 / 延性 (粒界デンプル破壊) | — | — |
| | 6 | 4×10^{15} | 9 | 12 | 10 | | | |
| 6.0at%He | 2 | 4×10^{16} | 4 | 8 | 10 | 粒界 / 脆性 | 70 | 2800 |
| | 2 | 4×10^{16} | 5 | 6 | 20 | | 90 | 2800 |

* ノッチ部内の平均値

試験を実施している。ノッチ部内での粒界 He バブルの値が異なっているのは、FIB の加工精度により、ノッチ先端に対応する試料表面からの深さが若干異なるためである。粒界破面率は、破面に占める平坦部分の割合であり、この部分は TEM 観察から粒界面に相当することを確認している。試験片の破断応力は、破断荷重を破面の断面積で除して求めた平均応力であり、He や He バブルとの関係を考察にて議論する。なお、試験片のノッチ部には応力集中が生じているため、破壊はノッチ先端近傍の応力の高い領域で発生したと思われる。しかし、粒界面に生じた応力分布を正確に求めるのは困難であるため、本試験では試験片形状が共

通していることから、破断時の粒界面の応力分布についても同じ形状であると仮定し、平均応力で整理した。

4. 考察

4.1 破壊様式と He や He バブルおよび硬さとの関係

本試験では、粒界脆性破壊の他、粒界延性破壊（粒界デンプル破壊）と粒内延性破壊の 3 つの破壊様式が確認された。まず、これらの破壊様式と He 注入量

や粒界 He バブルの性状および超微小硬さとの関係を検討した。図 12 に、表 3 に示した粒界 He バブルの性状や超微小硬さと破壊様式との関係を示した。なお、図中の値は各項目の最大値で規格化した。粒界脆性破壊は、He 注入量が 1.2at% 以上で、熱処理をしていない試験片で確認されており、粒界 He バブルの平均直径については小さい場合に生じた。He バブルの平均直径が小さくても粒内で延性破壊する場合があります。平均直径が小さいことが本質的に重要であるかは断言できない。面密度については、高い場合にのみ粒界で脆性破壊が生じており、粒界に高密度に He バブルが形成することが重要であると推測される。同様に、平均間隔が狭いことや硬さが大きいことも重要と考えられる。平均間隔については、面密度の平方根にほぼ反比例することから、面密度が高くなれば間隔は狭くなる。粒界被覆率については、高いと粒界で破壊が生じるようになるが、脆性的な破壊であるかは別の要因に依存していると考えられる。以上の結果から、粒界脆性破壊の発生には、He 濃度が高く、結晶粒界に狭い間隔で He バブルが高密度に形成するとともに

母相が硬化していることが重要であることが分かった。

Benettch らは、中性子照射したステンレス鋼と He イオン照射したステンレス鋼について、マクロ体系での引張試験で確認された粒界破壊の有無と粒界 He バブルとの関係を調べており、550℃以下の温度域では、He バブルの粒界被覆率が粒界破壊と相関しないことや、粒界 He バブルのサイズが小さく、平均間隔が狭い方が粒界破壊し易いことを報告している⁽¹⁶⁾。粒界破壊の発生に、He バブルの平均間隔が影響し、粒界被覆率とは明確な相関関係が認められないことは本試験の結果と共通する。Benettch らの報告を考慮すると、本試験で確認した粒界脆性破壊の発生条件は、He 注入量が 1.2at% 以上で、平均直径 2nm の He バブルが 5nm 以下の平均間隔で粒界に形成し、母相が超微小硬さで 4.6GPa 以上に硬化していることであった。

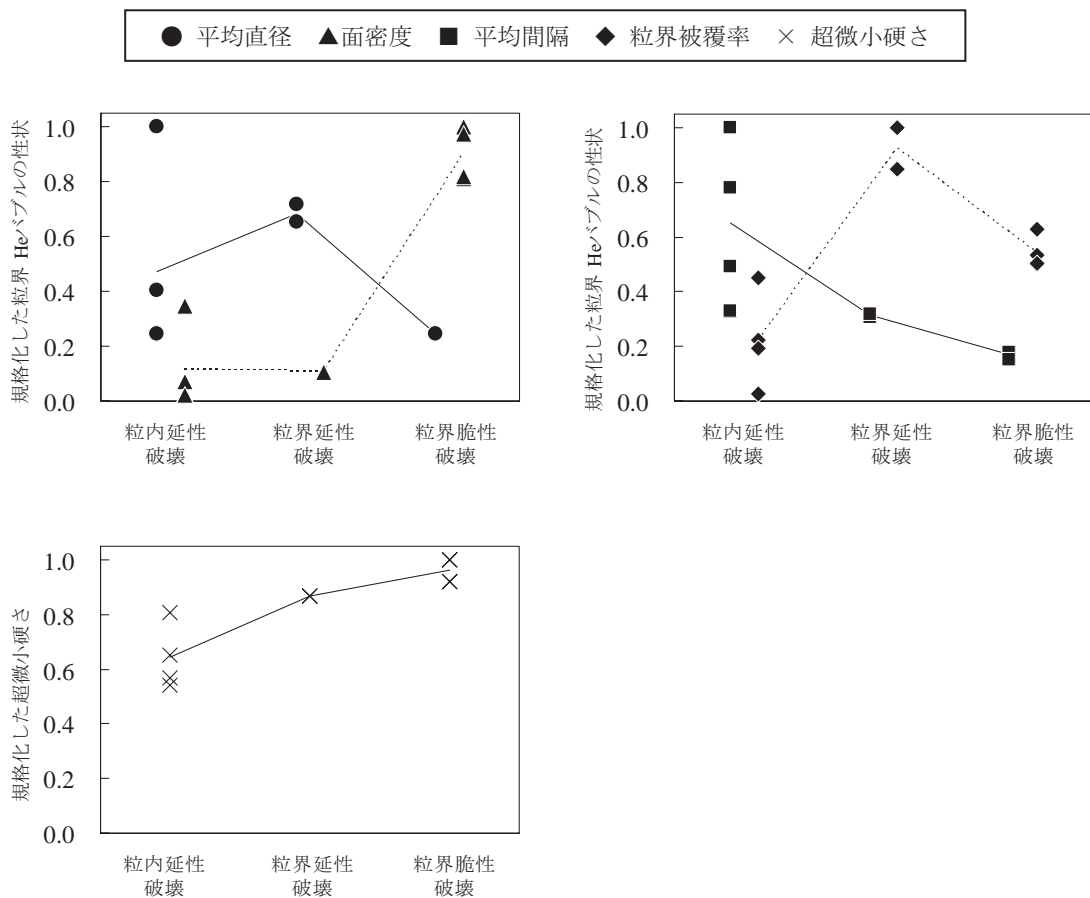


図 12 最大値で規格化した粒界 He バブルの性状および超微小硬さと破壊様式の関係

4.2 破断応力と He や He バブルとの関係

試験片の破断応力と He や He バブルとの関係から、粒界割れに及ぼす He と He バブルの影響を評価した。表 3 に示した 1.2at%He 試験片の破断応力は、粒内で破断した場合は 6800MPa であったが、粒界で破断した場合は 4900MPa であった。粒界で破断が生じた結晶粒界の強度は、粒内よりも低いことが分かった。また、6.0at%He 試験片では、破断応力は 2800MPa であった。6.0at%He 試験片では、1.2at% He 試験片と破面形態は類似しており、粒界 He バブルの平均直径や平均間隔、粒界被覆率もほぼ同じであった。6.0at%He 試験片では、1.2at%He 試験片よりも粒界の強度が低くなっており、He バブル以外の要因としては、固溶した He が考えられる。He 濃度が高い場合には、一部の He は空孔と結合せずに粒界に捕捉され、粒界結合力を低下させていると推測された。

4.3 照射ステンレス鋼の粒界破壊に及ぼす He と He バブルの影響

PWR で 73dpa まで照射された 316 ステンレス鋼を 1.1×10^{-4} /s の変形速度にて室温で引張試験すると、延性破壊を伴った粒界破面（混合破面）が破面中央 40% の領域に生じ、 6.8×10^{-8} /s の変形速度にて 320°C の Ar ガス雰囲気中で引張試験すると、粒界破面が破面周辺 6% の領域に生じることが報告されている⁽¹⁷⁾。室温と 320°C では破面の様子が異なっており、320°C の試験で変形速度を速くした場合には粒界割れは生じない。PWR で照射されたステンレス鋼の粒界割れは温度と変形速度の影響を受け、低温高変形速度型と高温低変形速度型に分類される。これらの粒界割れについて、He と He バブルが及ぼす影響を検討した。

PWR で 74dpa まで照射された 316 ステンレス鋼に超微小引張試験を実施し、粒界割れの発生を確認した結果を前報⁽¹¹⁾で報告した。73dpa の PWR 照射材では、平均直径 1.1nm の He バブルが数密度 4×10^{23} /m³ で粒内に形成していることが確認されている⁽²⁾。He 蓄積量については測定されていないが、10appm/dpa の He 生成率から計算すると、約 700appm と推測される。結晶粒界に粒内と同じ平均直径と密度で He バブルが形成していると仮定すると、74dpa の PWR 照射材では、粒界 He バブルの平

均間隔は 47nm で、粒界被覆率は 0.04% と計算された。なお、計算に必要な粒界 He バブルの面密度 N_s は、粒内での平均直径 d と数密度 N_v より次式で求めた。

$$N_s = N_v d \quad (3)$$

これらの値は、本試験では粒内で延性破壊する条件に相当する。He や He バブル単独では PWR 照射材の粒界割れを説明することはできず、粒界割れの発生には硬さ等の他の要因の影響も考慮する必要があることが分かった。また、本試験と同様に破面の断面積で破断荷重を除いて評価した破断応力は 2800MPa であり、この値は 6.0at%He 試験片の破断応力とほぼ同じ値であった。6.0at%He 試験片の粒界 He バブルは、PWR 照射材の計算値と比較して約 100 倍の面密度に相当しており、He と He バブルのみで粒界の結合強度を 74dpa の PWR 照射材と同程度まで低下させるには、約 100 倍の He 量と面密度に相当する粒界 He バブルが必要になることが分かった。

超微小引張試験で検討した PWR 照射材の粒界割れは、低温高変形速度型に相当する。IASCC が問題になるのは 300°C 近辺の温度域であり、粒界割れは高温低変形速度型に相当する。室温と比較して 300°C 近辺の温度域で、He や He バブルを原因とする粒界破壊が促進されたとの報告はないが、He による粒界破壊は、温度が高いほど少ない He 量で生じるようになることが 500°C 以上の引張試験で報告されていることから⁽⁵⁾、室温に比べて 300°C では He による影響が大きくなる可能性があると考えられる。

He の蓄積や粒界 He バブルの形成単独では、PWR 照射材の粒界割れに及ぼす影響は弱いことが分かった。しかし、PWR 照射材の結晶粒界では、照射誘起偏析や固溶した H 原子の集積等のマイクロ組織と組成の変化が他にも生じており、粒界 He バブルの形成と重畳効果が生じ、粒界の結合強度が低下する可能性があると考えられる。PWR 照射材の粒界割れに対する He 影響を完全に解明するには、他の結晶粒界のマイクロ組織や組成の変化との重畳効果や高温（300°C 近辺）での効果について、更に検討を重ねる必要がある。また、IASCC については、粒界の結合強度への直接的な He 影響の他に、腐食への影響についても検討する必要がある。著者らは IASCC の機構として、腐食に伴って生じる H、O 原子や空孔が結晶粒界に侵入し、粒界の結合強度を低下させて IASCC の発生と進展を促進する機構を提案している⁽¹⁾。結晶粒界に形成された He

バブルは、これら H, O 原子や空孔の粒界侵入に対して高速拡散経路として機能し、侵入を促進する可能性が考えられる。

5. まとめ

He 注入と熱処理で結晶粒界に He バブルを形成させた SUS316 ステンレス鋼の破断挙動を、室温の超微小引張試験で調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) He 注入量が 1.2at% 以上で、母相が超微小硬さで 4.6GPa 以上まで硬化し、平均直径 2nm の He バブルが 5nm 以下の平均間隔で粒界に形成した場合に、粒界で脆性的な破断が生じた。He バブルの粒界被覆率については、粒界での脆性的な破断と明確な相関は認められなかった。
- (2) 粒界で脆性的に破断した結晶粒界の強度は、粒内の強度よりも低くなっていることが確認された。また、He 注入量が多い場合には、一部の He が粒界に捕捉され、粒界結合力を低下させることが推察された。
- (3) He と He バブル単独では、PWR で照射されたステンレス鋼の粒界割れを説明できず、硬化や他の結晶粒界のミクロ組織や組成の変化も影響している可能性が推察された。

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) K. Fukuya, K. Fujii, M. Nishioka, Y. Kitsunai, “Evolution of microstructure and microchemistry in cold-worked 316 stainless steels under PWR irradiation”, J. Nucl. Sci. and technol., Vol. 43, No.2, P. 159, (2006).
- (3) D.J. Edwards, E.P. Simonen, F.A. Garner, L.R. Greenwood, B.M. Oliver, S.M. Bruemmer, “Influence of irradiation temperature and dose gradients on the microstructural evolution in neutron-irradiated 316SS”, J. Nucl. Mater., Vol. 317, P.32, (2003).
- (4) D.J. Edwards, F.A. Garner, S.M. Bruemmer, Pål Efsing, “Nano-cavities observed in a 316SS PWR flux thimble tube irradiated to 33 and 70 dpa”, J. Nucl. Mater., Vol.384, P.249, (2009).
- (5) A. Hasegawa, N. Masuda, M. Satou, K. Abe, “Effects of Helium on Grain Boundary Fracture of Austenitic Stainless Steel”, Proc. of 10th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, TMS, (2002).
- (6) 黒田敏雄, 菊池靖志, “ヘリウムイオン注入した原子炉ステンレス鋼溶接部におけるヘリウムバブルの挙動”, 溶接学会論文集, 第 16 巻, 第 4 号, P. 503, (1998).
- (7) D. Terentyev, X. He, “Effect of Cr precipitates and He bubbles on the strength of < 110 > tilt grain boundaries in BCC Fe: An atomistic study”, Computational Materials Science, Vol.50, P.925, (2011).
- (8) M. Yamaguchi, M. Shiga H. Kaburaki, “Energetics of segregation and embrittling potency for non-transition elements in the Ni Σ 5 (012) symmetrical tilt grain boundary: a first-principles study”, J. Phys. Condens. Matter, Vol.16, P. 3933, (2004).
- (9) K. Fujii, K. Fukuya, “Development of Micro Tensile Testing Method in an FIB System for Evaluation Grain Boundary Strength”, Materials Transactions, Vol.52, P.20, (2011).
- (10) K. Fujii, T. Miura, H. Nishioka, K. Fukuya, “Degradation of grain boundary strength by oxidation in alloy 600”, Proc. of 15th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, TMS, P.1447, (2011).
- (11) 三浦照光, 藤井克彦, 西岡弘雅, 福谷耕司, 橋内祐寿, “超微小引張試験による中性子照射ステンレス鋼の粒界破壊特性の評価”, INSS Journal, Vol. 19, P.155, (2012).
- (12) J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, “The Stopping and Range of Ions in Solids”, Pergamon, New York, (1985).
- (13) 微小試験片材料評価技術の進歩, 日本原子力学会, (1992).
- (14) T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, “Influence of crystal orientation on hardness and deformation microstructure”, J. Nucl. Mater., Vol.417, P.984, (2011).

- (15) 改訂 材料強度学, 日本材料学会, (2009).
- (16) J. I. Bennetch, W. A. Jesser, "Microstructural aspects of He embrittlement in type 316 stainless steel", J. Nucl. Mater., Vol.103&104, P. 809, (1981).
- (17) K. Fukuya, H. Nishioka, K. Fujii, M. Kamaya, T. Miura, T. Torimaru, "Fracture behavior of austenitic stainless steels irradiated in PWR" , J. Nucl. Mater., Vol.378, P.211, (2008).