

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－

Effects of Helium on Grain Boundary Fracture of Neutron-irradiated Stainless Steel, (II)
－ Synergistic Effects with Radiation-induced Segregation －

三浦 照光 (Terumitsu Miura) *¹ 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *¹
西岡 弘雅 (Hiromasa Nishioka) *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、中性子照射によるHeの生成と粒界キャビティの形成が照射誘起偏析と重畳した場合に、ステンレス鋼の粒界の強度と破壊挙動に及ぼす影響を検討した。照射誘起偏析した粒界の組成に基づき作製したモデル合金に、1.2at%以上のHeを室温のイオン照射で注入し、室温の超微小引張試験で粒界部の強度と破壊様式を調べた。イオン照射により結晶粒界には平均直径1～2nmのHeバブルが平均面密度 $3 \times 10^{16}/\text{m}^2$ で形成し、母相は超微小硬さで4.8GPa以上に硬化した。超微小引張試験の結果、試験片は粒界で破断した。He量が増すと、粒界Heバブルの分布は変わらなかったが硬さが増加し、粒界破面率が増すとともに破断応力が低下した。高He条件では、Heバブルの他に、He自身が粒界に偏析して強度を低下させる可能性が推察された。前報のSUS316ステンレス鋼と比較すると、破断応力に大きな違いは認められなかったが、粒界破面率が高い傾向が認められた。モデル合金の硬さがSUS316ステンレス鋼と比較して大きいことや粒界Heバブルが小さいことが、粒界破壊を促進した原因であると推察された。Heの生成と粒界キャビティの形成に照射誘起偏析が重畳しても、ステンレス鋼の粒界の強度はHe単独の影響と比べて大きく変わらないが、粒界キャビティの形成に影響することで粒界割れが促進される可能性があることが推察された。

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

Abstract Synergistic effects of helium(He) production, formation of grain boundary(GB) cavities and radiation-induced segregation(RIS) through neutron irradiation on GB strength and fracture behavior of stainless steel have been investigated for better understanding of the irradiation assisted stress corrosion cracking(IASCC) mechanism. Strength and fracture mode for GBs of a model alloy that represented the GB composition of a neutron-irradiated stainless steel as the bulk composition were investigated by micro tensile tests conducted at room temperature after He ion irradiation at room temperature to more than 1.2at% of He concentration. 1 to 2 nm diameter He bubbles were formed on GBs with an average areal density of $3 \times 10^{16} / \text{m}^2$, and the matrix was hardened to more than 4.8 GPa (nanoindentation hardness) by the ion irradiation. The micro tensile test specimens fractured at their GBs. The intergranular(IG) fraction was higher and fracture stress was lower for a specimen with higher He concentration; the distribution of GB He bubbles was not changed but hardness was larger for the specimen. The GB strength might be weakened by He segregation to the GB in addition to formation of GB He bubbles for the specimen with higher He concentration. The model alloy had a higher IG fraction than type 316 stainless steel(316SS) used in a previous study, but fracture stress was not. Higher hardness and smaller GB He bubbles of the model alloy than 316SS would promote GB fractures of the model alloy. It was concluded that the synergy of He effects and RIS would not decrease GB strength of neutron-irradiated stainless steel much compared with the He effect alone, whereas IG cracking of the steel might be promoted more by reducing the size of GB cavities.

Keywords IASCC, intergranular cracking, stainless steel, helium, radiation-induced segregation, micro tensile test

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

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照射を受けたステンレス鋼に応力やひずみ加わることによって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。IASCCの発生は沸騰水型軽水炉 (boiling water reactor, BWR) や加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) にて確認されており、PWRについては国内でのIASCCによる破損事例はないが、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ップルフォーマボルト (SUS316冷間加工材) の破損が報告されている⁽¹⁾。

IASCCによる損傷を未然に防ぐためには、その発生を正確に予測し、検査や取替等の保全対策を適切に行う必要がある。バップルフォーマボルトの場合、ボルトにかかる応力とIASCCが発生する応力のしきい値を把握することで、IASCCの発生を正確に予測することができる⁽¹⁾。IASCCの発生応力については中性子照射材を用いた定荷重試験等によりデータが蓄積されており⁽¹⁾、照射量が増すにつれて発生応力のしきい値が低下することが分かっている。しかし、低照射量側等でデータが不足していることや、データのばらつきのために高照射量側での飽和傾向を正確に把握できない等の課題がある。発生応力のしきい値を正確に把握するためには、試験データの不足している領域やデータの解釈が難しい領域について行う内挿や外挿の正当性を機構論的な解釈に基づいて担保する必要がある、機構の理解を深めることが重要となる。

IASCCの機構について定説はないが、照射された材料に高温高压水中で引張応力を負荷すると発生を再現できることから、照射による材質変化が機構として重要と考えられている。この材質変化には、耐力の増加や伸びの減少、靱性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あり、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) 等の欠陥の形成や偏析による粒界組成の変化 (Cr, Moの欠乏とNi, Siの濃化)、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。PWRで高照射されたステン

レス鋼では、不活性ガス環境中でも引張試験により粒界割れを生じることが報告されており⁽²⁾、照射に伴う母相の硬化の他に粒界でのキャビティ形成等の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た可能性が原因として考えられる。粒界割れが発生する機構は、高温高压水中での粒界割れであるIASCCの機構とも関連する可能性がある。藤本ら⁽³⁾は、PWRで照射されたステンレス鋼では高速増殖炉で照射されたステンレス鋼よりもIASCC感受性 (引張試験における粒界破面率) が高いことを報告しており、PWRの中性子スペクトルが柔らかいためHやHeの生成率が高くなることや粒界にキャビティが形成されることがPWR環境でのIASCC機構として重要である可能性を指摘している。近年、照射に伴ってすべり変形が局所化し、結晶粒界に高い応力やひずみが生じるようになることがIASCCの発生機構として重要であるとの提案がなされている^{(4),(5)}。粒界の強度や破壊様式に及ぼす照射影響を明らかにすることは、IASCC機構の理解を深める上で重要と考えられる。

これまでに我々は、中性子照射がステンレス鋼の結晶粒界の強度や破壊挙動に及ぼす影響を検討するため、粒界部のみでの引張試験が可能な超微小引張試験法⁽⁶⁾を用いてPWRで74dpaまで照射されたSUS316ステンレス鋼の粒界部の強度と破壊様式を調べ、室温引張で粒界はく離の発生を確認するとともに照射による粒界の強度低下を示唆する結果を得た⁽⁷⁾。また前報⁽⁸⁾では、Heの影響として核変換によるHe生成と粒界でのキャビティ形成が粒界の強度や破壊挙動に及ぼす影響を明らかにするため、イオン照射でHe注入したステンレス鋼の粒界部の強度と破壊様式を同手法で調べ、1.2at%以上のHeが注入され、粒界に平均直径1~2nmのHeバブルが平均面密度 $3 \times 10^{16}/\text{m}^2$ で形成した試験片で粒界破壊の発生を確認し、Heの影響が粒界の強度を低下させ、粒界破壊を促進する要因の一つであることを明らかにした。しかし、He単独の影響で74dpa照射の実機材と同等のレベルまで粒界の強度を低下させるには、実機照射材で確認されているよりも高密度の粒界Heバブルと約100倍の量に相当するHeが必要であったことから、実機照射材での粒界の強度低下にはHe以外にも偏析等の粒界のミクロ組織と組成の変化が同時に影響している可能性が推察された。照射誘起偏析で粒界組成が変化すると、粒界本来の結合力や強度が変化することや粒界でのHeバ

ブルの形成とHe原子の集積の度合いが変化する可能性が考えられる。本報では、照射誘起偏析による粒界組成の変化がHeの影響と重畳した場合に粒界の強度や破壊挙動に及ぼす影響を超微小引張試験法により検討した。

2. 試験方法

照射誘起偏析による粒界組成の変化をバルク組成として模擬したモデル合金（以下、radiation-induced segregation, RIS合金）にイオン照射でHe注入することにより、中性子照射によるHeの生成と粒界キャビティの形成および照射誘起偏析を模擬した。透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope, TEM）によるミクロ組織観察で粒界に形成したHeバブルの直径と面密度を測定するとともにHeイオン照射による硬さの変化を超微小硬さ試験機で測定し、超微小引張試験で粒界部の強度と破壊様式を調べた。試験手順は前報と同じであるが、超微小引張試験については手順の一部を変更した。前報⁽⁸⁾のSUS316ステンレス鋼（以下、316鋼）の結果と比較することで、He単独で影響する場合とHeの影響に照射誘起偏析が重畳した場合の違いを評価した。なお、超微小引張試験については手順の一部を変更したため、前報で使用した316鋼試料について再度試験を実施した。316鋼の粒界のミクロ組織と硬さのデータは前報で報告済みの値を用いた。

2.1 供試材とHeイオン照射の条件

供試材として、RIS合金の溶体化熱処理材を用いた。平均粒径は100 μm である。表1に化学組成を316鋼と合わせて示した。RIS合金の組成は、PWRで35dpaまで中性子照射された316鋼の粒界組成⁽⁹⁾に基づくものである。試料表面に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。

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使用し、室温でHe

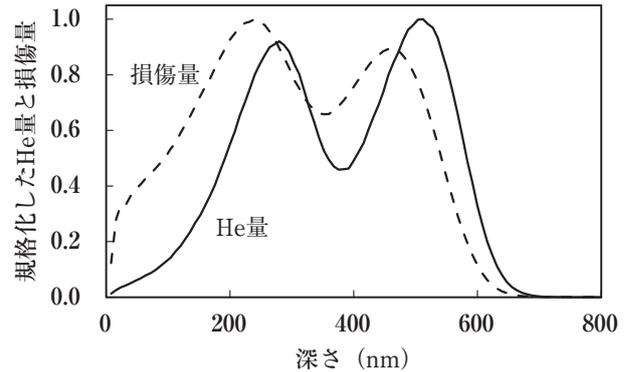


図1 He量と損傷量の深さ分布

イオンを照射した。試料中のHe分布を平坦化するため、Heイオンのエネルギーは75keVと190keVを組み合わせた。図1に、弾き出しエネルギーを40eV、試料組成をFe-12Cr-27Niとして損傷計算コードSRIM-2013⁽¹⁰⁾を用いて計算したHeと損傷量の深さ分布を示す。分布は最大値を1として規格化した。照射は、表面から深さ800nmまでのHe注入領域における平均He量で、1.2at%と6at%の2条件とした（損傷量で0.7dpaと3.6dpa）。本研究では、He量と損傷量をHe注入領域内の平均値で定義した。

2.2 結晶粒界のHeバブルの観察

結晶粒界の断面のミクロ組織をTEMで観察し、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。装置は日立製HF-3000を用いた。TEM観察試料は、集束イオンビーム（focused ion beam, FIB）加工装置（日立製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）を用いて除去した。

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-2100）を用いて、Heイオン照射に伴う硬さの変化を測定した。損傷量とHe量が深さ方向に分布を持つため、硬さは深さ方向に異なる。超微小硬さ試験では、一

表1 供試材の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
RIS合金	0.040	5.07	1.50	0.076	0.001	27.26	12.00	0.74	balance
316鋼	0.023	0.44	1.67	0.022	0.009	12.51	17.31	2.05	balance

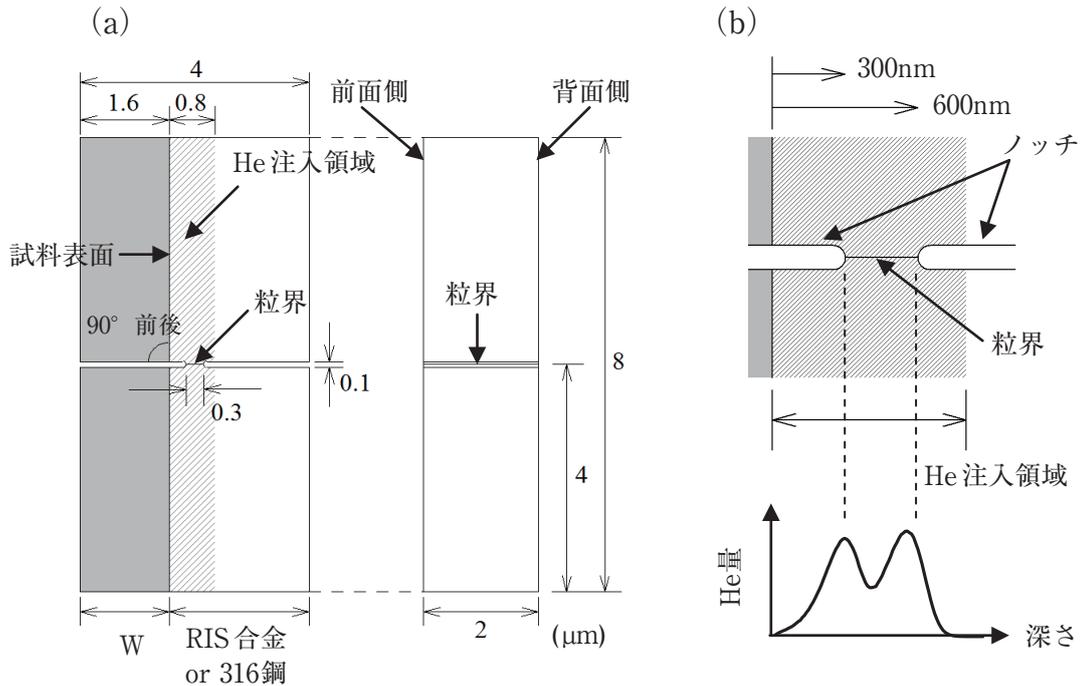


図2 超微小引張試験片の形状 (a) 全体図, (b) ノッチ先端の拡大図

般に広く用いられているビッカース硬さ試験と同様に、押し込み深さの4倍程度の深さまでの領域について平均的な硬さが評価される⁽¹¹⁾。試料表面より押し込み深さを150nmに制御して圧子を打ち込み、He注入領域の平均的な硬さを測定した。なお、硬さは最大荷重と最大押し込み深さから求めた。

2.4 超微小引張試験

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後、ランダム粒界より図2に示した形状の超微小引張試験片をFIB加工で作製した。EBSD測定には、TSL社製OIM (orientation imaging microscopy) を使用した。粒界面は、引張軸に対して垂直に配した。He注入領域内の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 (タンゲステン) デポジション装置を用いてW蒸着した後に加工した。先端半径約50nmのノッチを粒界に沿ってFIB加工し、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。ノッチ先端は、左側が試料表面から深さ300nm、右側が深さ600nmに相当し、He量の高い領域のみが残るようにした。なお、深さ300~600nmにおける平均He量は、1.2at%He条件では2at%であり、6at%He条件では10at%となる。試験

片は、RIS合金と316鋼から選定した各粒界について2本ずつ作製し、6%RIS合金では2粒界について作製した。

図3に、試験片をマイクロ梁に固定した際の走査イオン顕微鏡像 (scanning ion microscope image, SIM像) を示した。本報では、Si単結晶よりFIB加工で作製した梁部の寸法が $220 \times 7 \times 7 \mu\text{m}$ のマイクロ梁を使用した。バネ定数は、超微小硬さ試験機で660N/mと測定した。試験片の固定位置は、前報ではW蒸着による固定強度を高めるためにマイクロ梁の上面中央からやや前面側で固定していたが、曲げ応力が若干生じるために粒界の強度を引張応力で評価する際の誤差要因になる懸念があった。本報では、図3(d)に示した通りにマイクロ梁上面のほぼ中央位置での固定に変更し、曲げ応力がほとんど生じない一軸条件での引張試験が行えるようにした。また、試験片下部を固定するW蒸着を試験片前面側と背面側の両方から行うようにし (前報では前面側のみ)、試験片の固定強度を高めた。

マイクロプローブを試験片上端に固定した後、画面上方に動かすことで室温の引張試験を実施した。試験中のSIM像より、試験片にかかる荷重と伸び等の塑性変形を評価した。破面を走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) (Carl Zeiss社製ULTRA55) で観察し、断面のマイクロ組織を観察するために試験片をFIB加工により薄膜化した。

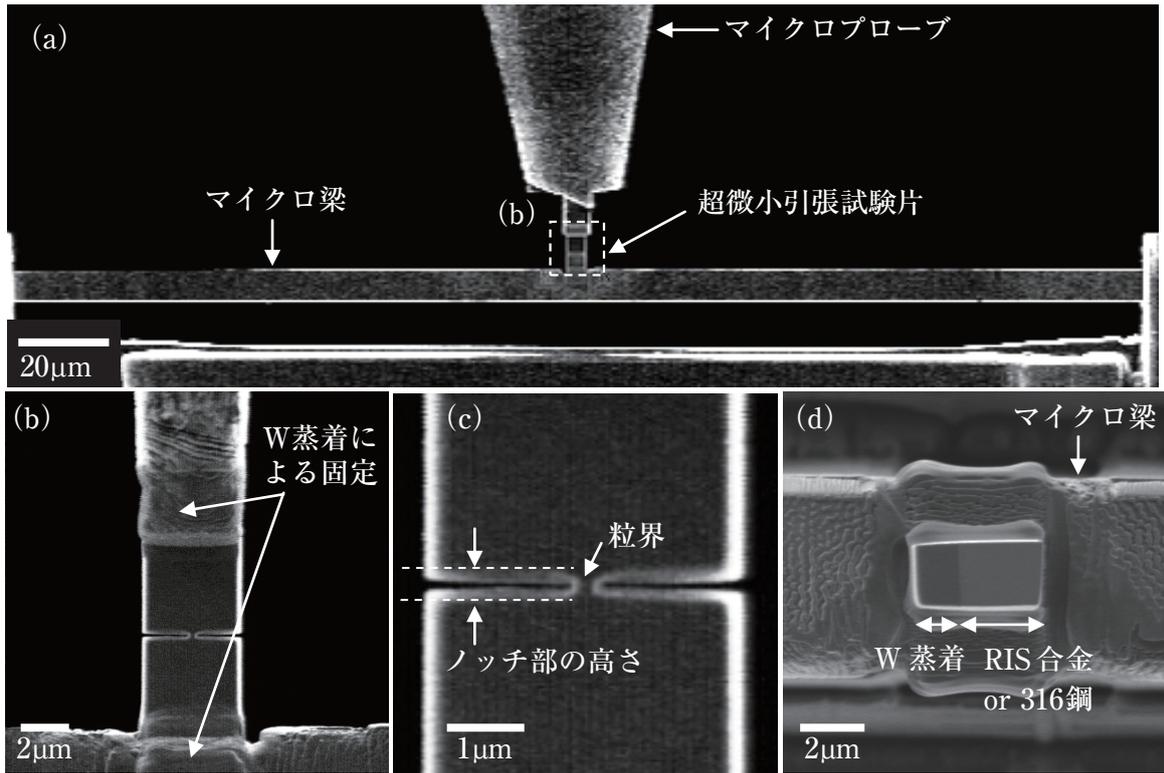


図3 超微小引張試験 (a) 全体図, (b) 拡大図, (c) ノッチ部の拡大図, (d) マイクロプローブ固定前の拡大図 (垂直方向)

3. 試験結果

3.1 結晶粒界のHeバブルの観察

図4に、RIS合金の結晶粒界の断面についてマイクロ組織の明視野像を示した。撮影は1 μ mのアンダーフォーカスで行っており、Heバブルが粒界および粒内に形成していることを確認した。Heバ

ブルの直径は粒界と粒内で共に1~2nmであり、1.2%RIS合金と6%RIS合金で平均直径に有意な違いは認められなかった。図5に、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ごとに示した。また、Heバブルの分布状態を表すため、Heバブルの平均間隔と粒界被覆率についても合わせて示した。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

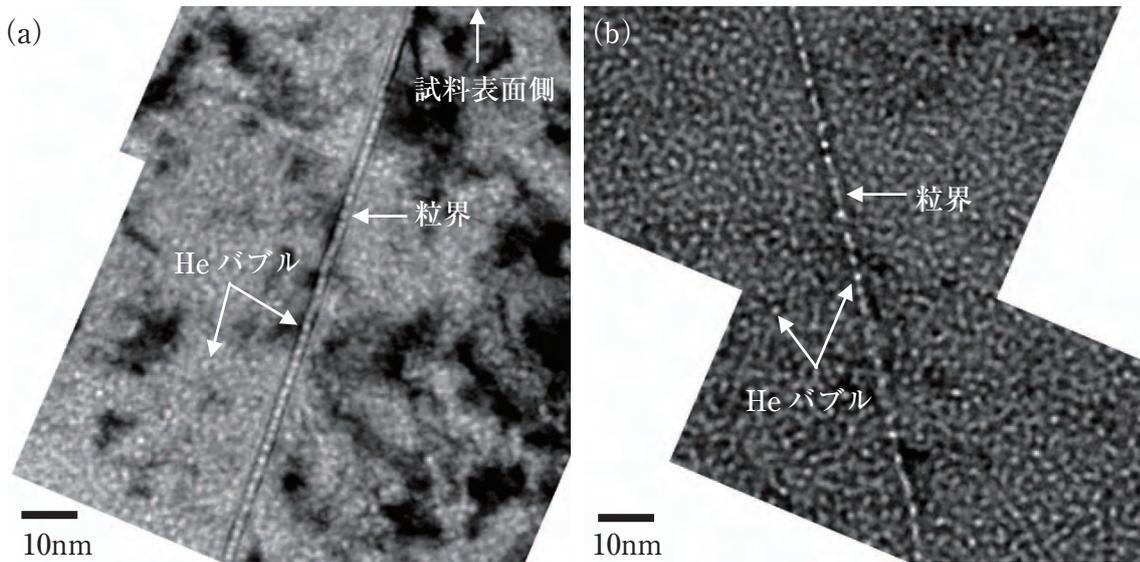


図4 結晶粒界のマイクロ組織の明視野像 (a) 1.2%RIS合金, (b) 6%RIS合金 (共に深さ500~600nm)

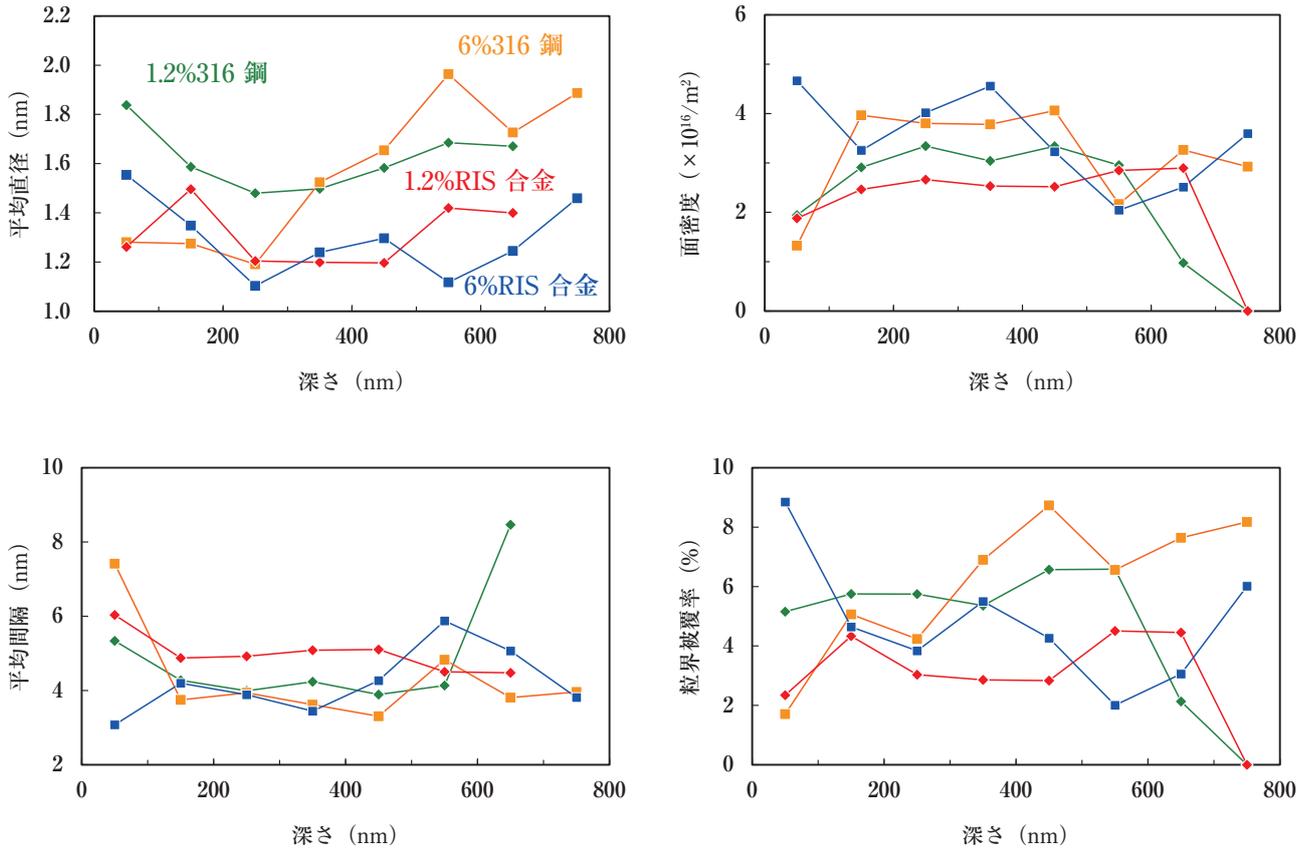


図5 粒界Heバブルの平均直径、面密度、平均間隔および粒界被覆率の深さ分布

る。粒界Heバブルの平均間隔 L (nm) と粒界被覆率 α (%) は、次式より計算した。

$$L = \sqrt{1/N_s} - d \tag{1}$$

$$\alpha = 1/100 \cdot N_s \cdot \pi \cdot (d/2)^2 \tag{2}$$

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。図中には比較のため、316鋼の結果⁽⁸⁾も合わせて示した。Heバブルの平均直径は1~2nmであり、深さ方向に大きく変化する傾向はなかったが、316鋼に比べてRIS合金では平均直径が小さい傾向が認められた。面密度については、表面近傍や深さ800nm近くでは少ないあるいはHeバブルの形成が確認されない場合があったが、それ以外の領域では深さ方向に大きく変化する傾向は認められず、316鋼とRIS合金でも大きな違いは認められなかった。平均間隔と粒界被覆率については平均直径と面密度に依存しているため、316鋼に比べてRIS合金では平均間隔が広く、粒界被覆率が低い傾向があった。

3.2 超微小硬さ試験

図6に、He注入に伴う硬さの変化を示した。図中には、316鋼の結果⁽⁸⁾も合わせて示した。硬さはHe量が増すにつれて増加し、RIS合金の方が316鋼よりもHe注入後の硬さが若干大きくなった。

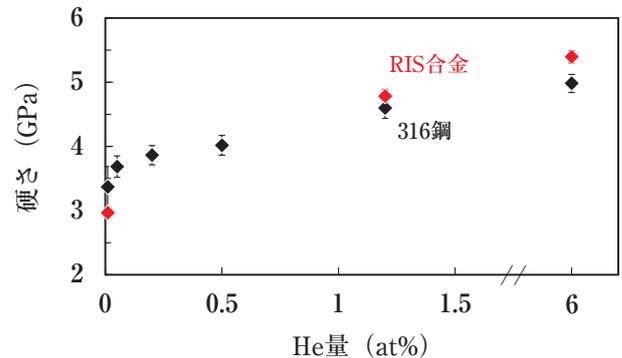


図6 He注入に伴う硬さの変化

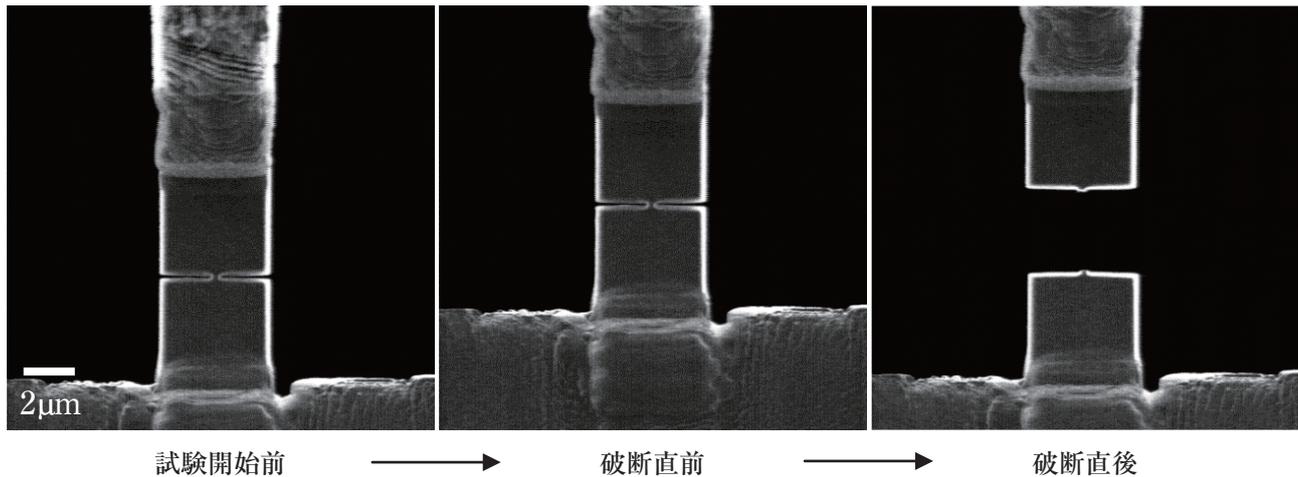


図7 引張試験中のSIM像 (6%RIS合金-GB1)

3.3 超微小引張試験

図7に引張試験中のSIM像の例として、6%RIS合金-GB1試験片を示した(試験片のIDはHe量と材料および粒界番号で表記する)。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。

図8に試験片の破面を示した。図8(a)と(b)は1.2%RIS合金である。2本の試験片ともに半分程度は平坦な破面を呈していたが、残りの破面は線状になるまで絞られていた。粒界破壊が破面の半分程度の領域で生じた後に、残りの領域で延性破壊が生じたと推測された。また、破面の平坦部の端は延性破壊の様相を呈しており、粒界破壊はノッチ先端からではなくノッチ部の内側より生じたと考えられた。図8(c)~(f)は6%RIS合金であり、4本の試験片全てが平坦な破面を呈した。He量が増すことでより脆性的に破断したことを確認した。破面には微細な段差が生じており、破断前に粒界近傍で若干の塑性変形が生じたことが確認された。破面の端部については、1.2%RIS合金と同様に延性破壊の様相を呈した。図8(g)と(h)は1.2%316鋼であり、図8(g)では破面全体が絞られた完全な延性破面であった。図8(h)では破面の半分程度に比較的平坦な部分を確認されており、1.2%RIS合金と同様に粒界破面と延性破面が混在する混合破面と推測された。図8(i)と(j)は6%316鋼である。1.2%316鋼に比べて平坦な破面であり、RIS合金と同じくHe量が増すことでより脆性的な破面形態になった。2本の試験片とともに平坦な破面が確認されたが、図8(i)に示す破面では一部に延性破面が確認された。破面の端部で

は、RIS合金と同じく延性破壊の様相が確認された。

図9に、破断した6%RIS合金-GB1の断面についてマイクロ組織の明視野像を示した。破面には、薄膜加工前に保護膜としてAuとWの蒸着を施した。試験片下部の破面端部は粒内で破断しており、結晶粒界が確認された。破面の平坦部がこの粒界と一致していたことと試験片上部に粒界が確認されなかったことから、SEM像で観察された平坦な破面が粒界面に相当することを確認した。1.2%RIS合金についても同様の観察結果を得た。

表2に、超微小引張試験の結果を、試験片のノッチ部に含まれる粒界Heバブルの性状とともにまとめた。粒界Heバブルの値はノッチ部内での平均値であり、図5に示した値より試験片ごとに求めた。試験片ごとに値が異なっているのは、FIBの加工精度により、ノッチ先端の位置(試料表面からの深さ)が若干異なるためである。RIS合金では316鋼に比べてHeバブルの面密度はほぼ同じであったが平均直径が小さいため、平均間隔が広く、粒界被覆率も低くなった。伸びは図3(c)に示したノッチ部の高さの変化で定義しており、1.2at%He条件では10~30%であったが、6at%He条件では0または10%に減少した(誤差±10%)。RIS合金と316鋼では伸びの違いは誤差範囲内であり、明確な違いは認められなかった。伸びを試験開始から破断までの時間で除して求めた試験片の変形速度は、最大の試験片では 3×10^{-2} /sであった。

粒界破面率は、破面に占める平坦部分の面積比で定義した。ただし、1.2%RIS合金については破面の半分程度が線状になるまで絞られていたため、面積比による算出では粒界破面率が100%近くになり、

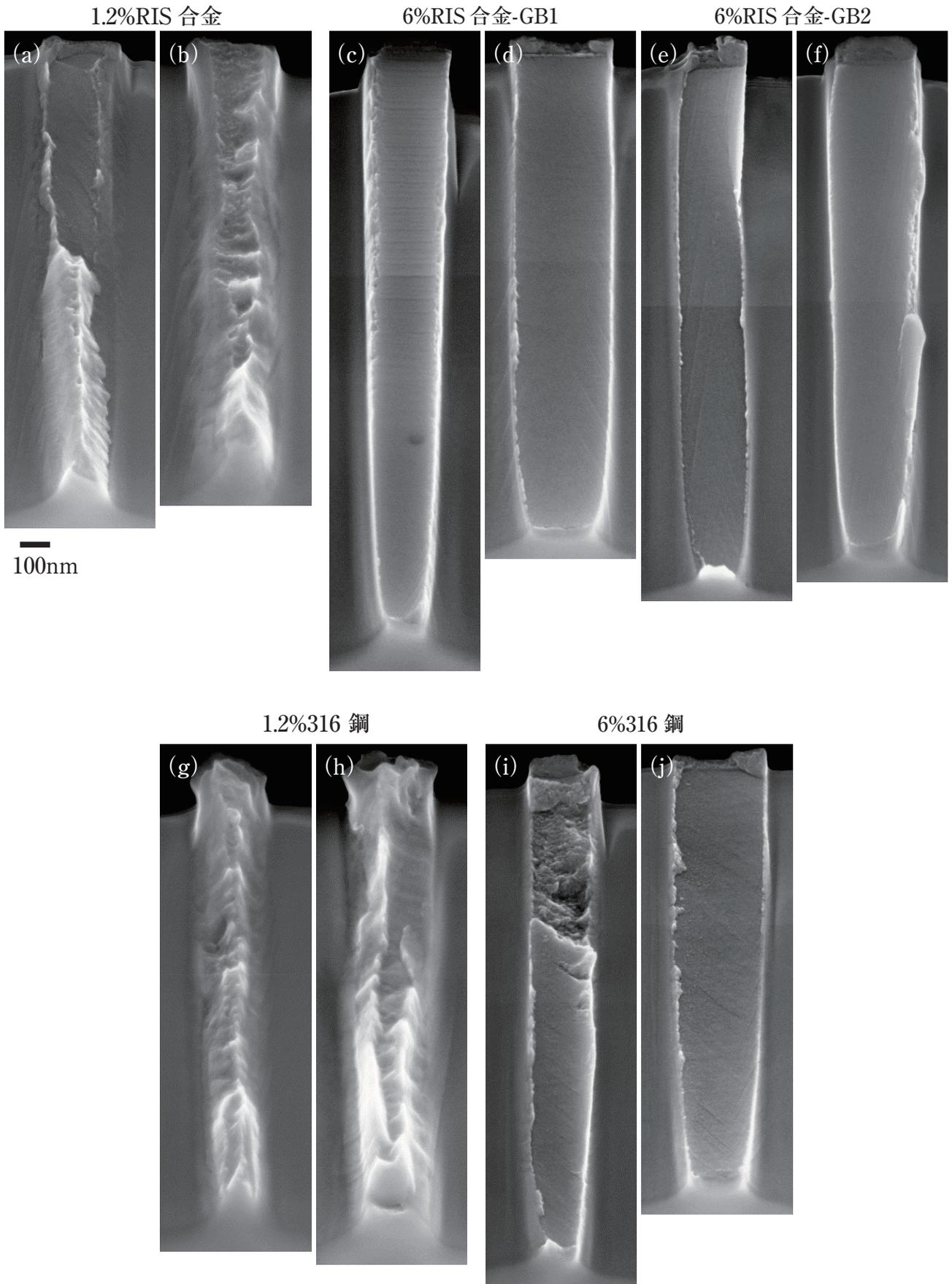


図8 破面のSEM像（試験片上部，斜め45度より撮影）

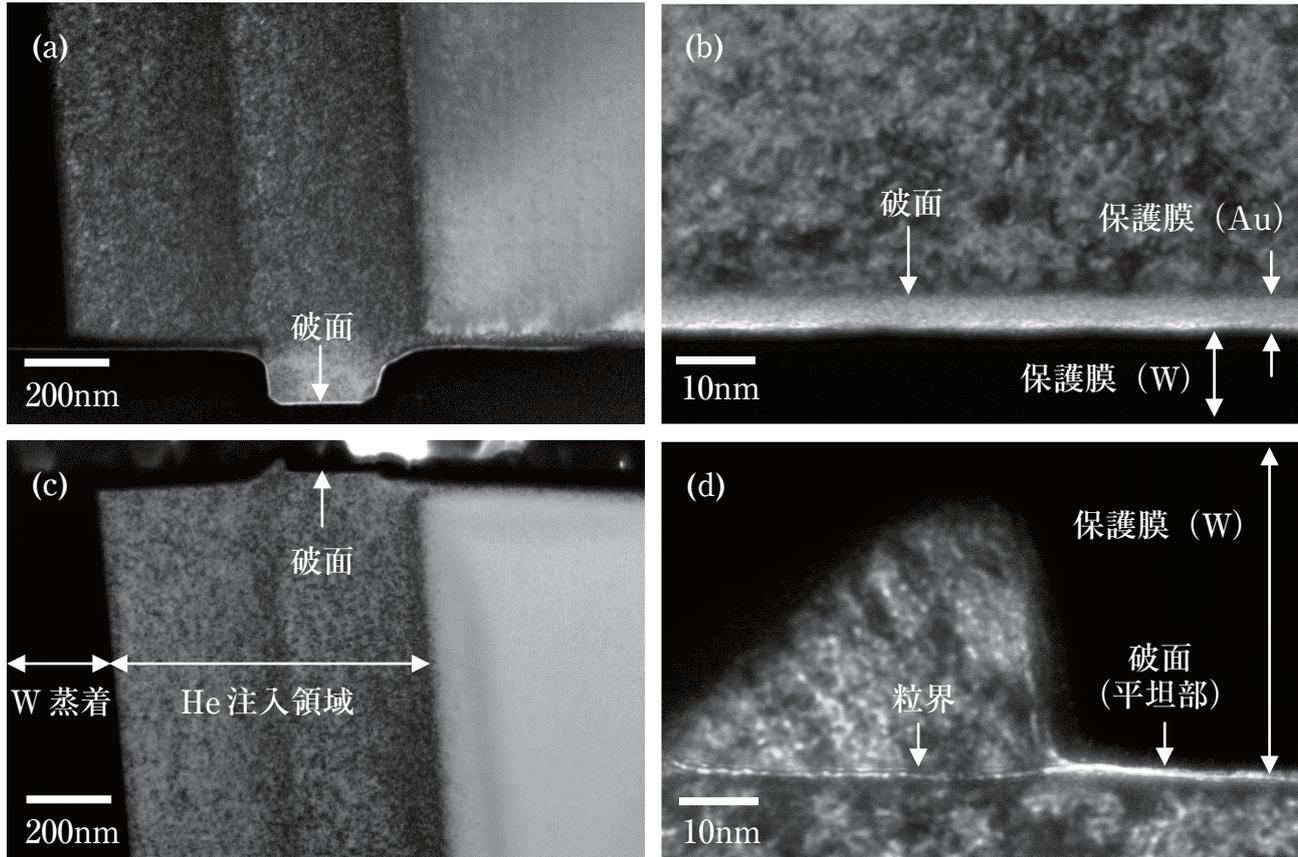


図9 試験片断面の明視野像 (6%RIS合金-GB1)
試験片上部の (a) ノッチ部周辺, (b) 破面近傍の拡大図 試験片下部の (c) ノッチ部周辺, (d) 破面端の拡大図

表2 粒界Heバブルの性状と超微小引張試験の結果

試験片		粒界Heバブル				伸び (%)	破面形態	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 (%)				
1.2%RIS合金	-1	1.3	2.7×10^{16}	4.9	3.5	30	混合	50*	4,000**
	-2	1.3	2.6×10^{16}	4.9	3.4	20	混合	60*	6,000**
1.2%316鋼	-1	1.6	2.9×10^{16}	4.6	6.0	10	延性	0	ND
	-2	1.7	2.0×10^{16}	6.2	4.5	30	混合	50	5,600
6%RIS合金	GB1-1	1.2	2.8×10^{16}	4.9	3.4	10	粒界	100	2,300
	GB1-2	1.2	2.9×10^{16}	4.8	3.5	10	粒界	100	2,600
	GB2-1	1.2	3.3×10^{16}	4.5	3.9	10	粒界	100	2,800
	GB2-2	1.2	3.0×10^{16}	4.8	3.5	10	粒界	100	2,600
6%316鋼	-1	1.7	3.4×10^{16}	3.8	7.6	0	混合	60	2,300
	-2	1.7	3.4×10^{16}	3.9	7.2	10	粒界	100	2,600

ND: 破面の全てが線状になっており, 正確な算出ができない

* 試験片厚さ方向に破面平坦部が確認される領域の線分比で算出

** 破面平坦部の断面積で破断荷重を除し, 粒界破面率を乗じて算出

破面形態の面積率が正しく評価されない。そこで、試験片の厚さ方向について平坦な破面が確認された領域と延性破面が確認された領域の線分比を算出し、これを見かけの粒界破面率とした。1.2at%He

条件では破面率は0~60%であったが、6at%He条件では60または100%であった。He量が増すと粒界破壊が生じ易くなることが確認された。また、RIS合金では316鋼よりも粒界破面率が高い傾向が

認められた。

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定義した。試験片にはノッチを加工しているために破断時の粒界面の応力は一様ではないが、超微小引張試験片による粒界の強度評価について検討した結果（詳細は付録に記載する）、破断時の平均応力で結果を整理することが試験結果の比較を行う上で妥当であると判断した。なお、1.2%RIS合金については、粒界破壊が破面の半分程度の領域で生じた後に残りの領域で延性破壊が生じたと推測されたことから、破面の断面積を線分比により算出した見かけの粒界破面率で除すことで粒界破壊が生じた際の断面積を仮定して求めた。また、1.2%316鋼の1本の試験片については破面の全てが線状になっていたために正確な断面積が測定できず、破断応力の算出は行わなかった。破断応力は、1.2at%He条件では4,000～6,000MPaであったが、6at%He条件では2,300～2,800MPaに減少しており、He量が増すと粒界の強度が低下することが確認された。RIS合金と316鋼では、破断応力に明確な違いは認められなかった。

4. 考察

試験結果より、照射ステンレス鋼の粒界の強度や破壊挙動に及ぼすHeの影響と照射誘起偏析との重畳効果を検討した。RIS合金では、316鋼と比べて破断応力に有意な違いは認められなかったが、粒界破面率は高い傾向が認められた。RIS合金で粒界破壊が促進された要因としては、組成の違いにより、粒界本来の強度や粒界でのHeバブルの形成とHe原子の集積の度合いが316鋼と異なっていた可能性が考えられる。粒界本来の強度については、照射影響等で粒界の強度が低下していないと粒界破壊が生じないために直接測定できないが、RIS合金と316

鋼で破断応力に有意差が認められなかったことから、RIS合金と316鋼の組成の違いは粒界本来の強度に大きな差を生じさせるものではないと推察された。

粒界でのHeバブルの形成については、RIS合金では面密度は316鋼とほぼ同じであったが、平均直径は316鋼よりも小さい傾向があり、平均間隔は広く、粒界被覆率は低くなった。室温等の低温条件では粒界キャビティのサイズが小さく、平均間隔が狭い方が粒界割れし易いことをBennetchとJesser⁽¹²⁾が報告しており、前報⁽⁸⁾にて316鋼で同様の傾向を確認している。ただし、Heバブルが小さいことや平均間隔が狭いことが粒界の強度や破壊挙動に影響する機構は明らかではない。図10に示すように、粒界破壊は引張応力を負荷することにより粒界面の一部がはく離し、微小き裂が発生することから始まると考えられる。微小き裂は引張応力を駆動力に成長し、粒界面を進展するが、その際に粒界のHeバブルとき裂は合体する。Heバブルと合体した微小き裂の先端はバブルの形状を反映するため、バブルが大きい場合は微小き裂の先端が鈍化すると考えられる。き裂先端が鈍化すれば、先端での応力拡大係数は低下し、脆性破壊が生じにくくなり、粒内で延性破壊が生じ易くなる。RIS合金の粒界Heバブルが小さかったことが、粒界破壊を促進した可能性が推察された。

He原子の粒界への集積については、直接的には測定できていないが、1.2at%Heと6at%He条件で比較した場合に、RIS合金と316鋼ともに粒界Heバブルの分布状態は変わらないが破断応力は大きく低下していたことから、He濃度が高い場合はHeバブル形成の他に、He自身が粒界に集積して粒界の強度を低下させたと推察される。6at%He条件でRIS合金と316鋼の破断応力に差が認められなかったことから、He原子の集積の度合いはRIS合金と316

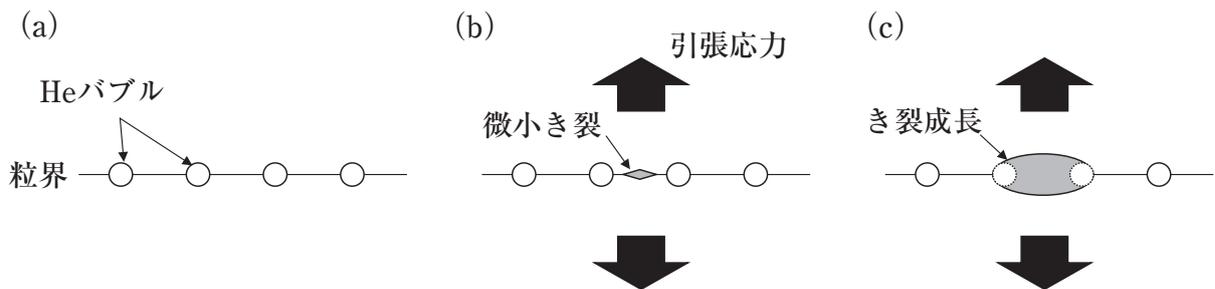


図10 粒界での微小き裂の発生と成長の概略図

(a) き裂発生前, (b) 微小き裂の発生, (c) 微小き裂の成長とHeバブルとの合体

鋼では大きく異ならないと考えられる。また、照射後のRIS合金の硬さは316鋼よりも大きくなっており、粒内強度の増加は粒界の強度には影響しないが相対的に粒界破壊を生じ易くすると考えられることから、RIS合金の粒界破壊を促進した要因の一つである可能性が考えられる。以上の検討から、RIS合金の高い粒界破面率は、粒界Heバブルが小さいことや硬さが大きいことが影響した可能性が推察された。粒界Heバブルが小さかったことが粒界破壊を促進した原因であり、組成の違いがHeバブルのサイズを小さくした原因であるならば、Heの影響と照射誘起偏析の重畳は、He単独で影響する場合に比べて、照射ステンレス鋼の粒界の強度を大きく低下させることはないが、粒界割れの発生を促進する可能性が推察された。

Edwardら⁽¹³⁾は、PWRで照射された316鋼の結晶粒界に形成したキャビティのサイズが粒内に比べて若干小さい傾向を有することを報告しており、照射誘起偏析による粒界組成の変化がキャビティのサイズを小さくする可能性が示唆される。しかし、平均直径が1~2nmのHeバブルは、ゆっくりと成長する段階である潜伏期に該当しており、潜伏期におけるバブルのサイズに及ぼす組成の影響を系統的に調べた報告例はない。Heバブルが十分に成長し、空孔主体のボイドに変わるような400℃以上の高温条件であれば、高速炉照射やイオン照射したFe-Cr-Niモデル合金について、Crの減少やNiとSiの増加がボイドの数密度を減少させ、スエリング（体積増加）を抑制することが報告されている⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。ただし、Heが含まれる条件では低温になるにつれて組成の影響が小さくなることが指摘されている⁽¹⁴⁾。また、表面張力 γ と平衡する半径 r のHeバブルの内圧 P は $P=2\gamma/r$ で示されるが、Fe-Cr-Niモデル合金にてCrの減少やNiの増加は表面張力を減少させることが報告されており^{(17),(18)}、Heバブルの成長が促進される方向に作用すると考えられる。これらの報告からは、照射誘起偏析による粒界組成の変化が粒界キャビティを小さくする可能性は小さいと推測されるが、詳細な検討には潜伏期のHeバブルの形成や成長に及ぼす組成の影響を明らかにする必要がある。

5. まとめ

中性子照射によるステンレス鋼の粒界の強度低下には、Heの影響以外にも照射誘起偏析等の粒界のミクロ組織や組成の変化が同時に影響している可能性があり、照射誘起偏析がHeの影響に重畳した場合の効果を本報で検討した。Heイオン照射したRIS合金と316鋼の粒界部の強度と破壊様式を室温の超微小引張試験で調べた結果、Heが粒界割れを促進する要因であること、He量が増すと粒界破面率が増すとともに破断応力が低下することがRIS合金と316鋼について確認された。RIS合金では破断応力は316鋼とほぼ同じであったが、粒界破面率は高い傾向があり、Heの影響と照射誘起偏析が重畳するとHe単独の影響に比べて照射ステンレス鋼の粒界割れが促進される可能性が推察された。しかし、その重畳効果が粒界の強度を大きく低下させる可能性は低く、照射によるステンレス鋼の粒界の強度低下にはHeの影響と照射誘起偏析の他にも粒界のミクロ組織と組成の変化が影響している可能性が推測された。

文献

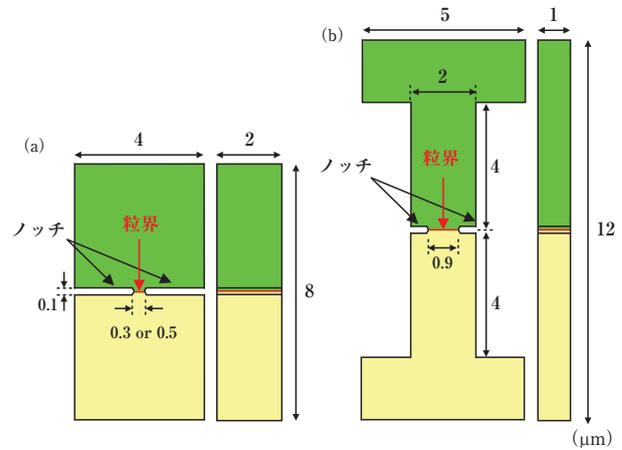
- (1) PWR炉内構造物点検評価ガイドライン [バッフルフォーマボルト] (第2版), 一般社団法人原子力安全推進協会 炉内構造物等点検評価ガイドライン検討会, (2014).
- (2) K. Fukuya, H. Nishioka, K. Fujii, M. Kamaya, T. Miura, T. Torimaru, "Fracture behavior of austenitic stainless steels irradiated in PWR", J. Nucl. Mater., Vol.378, P.211, (2008).
- (3) K. Fujimoto, T. Yonezawa, E. Wachi, Y. Yamaguchi, M. Nakano, R.P. Shogan, J.P. Massoud, T.R. Mager, "Effect of the accelerated irradiation and hydrogen/helium gas on IASCC characteristics for highly irradiated austenitic stainless steels", in: Proceedings of 12th International Symposium on Environment Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, The Minerals, Metals and Materials Society, P.299, (2005).
- (4) 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).
- (5) G.S. Was, D. Farkas, I.M. Robertson, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, Vol.16, P.134, (2012).
- (6) 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).
- (7) 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).
- (8) 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*, Vol.20, P.125, (2013).
- (9) 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).
- (10) J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon, New York, (1985).
- (11) 微小試験片材料評価技術の進歩, 日本原子力学会, (1992).
- (12) 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).
- (13) 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.*, Vol.384, P.249, (2009).
- (14) Y. Murase, J. Nagakawa, N. Yamamoto, H. Shiraishi, "Void swelling in Fe-15Cr-xNi ternary alloys under proton irradiation", *J. Nucl. Mater.*, Vol.255, P.34, (1998).
- (15) F.A. Garner, W.G. Wolfer, "Factors which determine the swelling behavior of austenitic stainless steels", *J. Nucl. Mater.*, Vol.122&123, P.201, (1984).
- (16) F.A. Garner, "Recent insights on the swelling and creep of irradiated austenitic alloys", *J. Nucl. Mater.*, Vol.122&123, P.459, (1984).
- (17) 森克巳, 岸本誠, 下瀬敏憲, 川合保治, "溶融鉄-ニッケル-クロム系合金の表面張力", *日本金属学会誌*, 39巻, 12号, P.1301, (1975).
- (18) H. Pitkanen, M. Alatalo, A. Puisto, M. Ropo, K. Kokko, L. Vitos, "Ab initio study of the surface properties of austenitic stainless steel alloys", *Surf. Sci.*, Vol.609, P.190, (2013).

付 録 超微小引張試験片による粒界の強度評価に関する検討

超微小引張試験による粒界の強度評価では、破断荷重を破面の断面積で除した平均応力を用いて、相対比較により強度変化を調べている。しかし、試験片には粒界に沿ってノッチを加工しているため、粒界面には応力分布が生じる。ノッチにより生じる応力集中や塑性拘束の度合いは、試験片形状や伸び等による試験時の塑性変形により変化するため、これらが異なる場合には破断時の平均応力に影響すると考えられる。平均応力による粒界の強度評価の妥当性を検討するため、超微小引張試験と有限要素法 (finite element method, FEM) による弾塑性応力解析で試験片形状の違いが破断時の平均応力に及ぼす影響を調べた。また、平均応力による評価が、照射により硬化し、伸びが著しく減少した材料についても妥当であるか合わせて検討した。

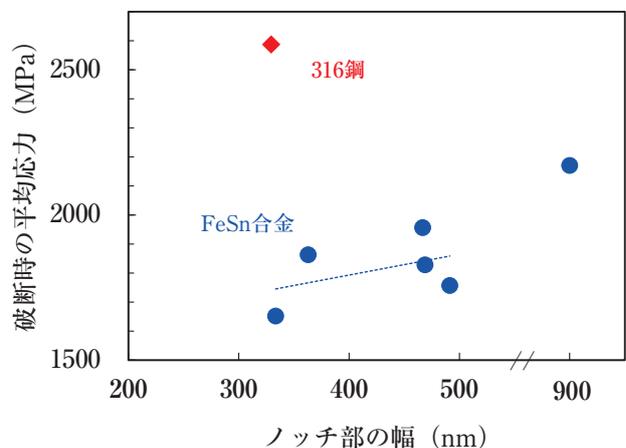
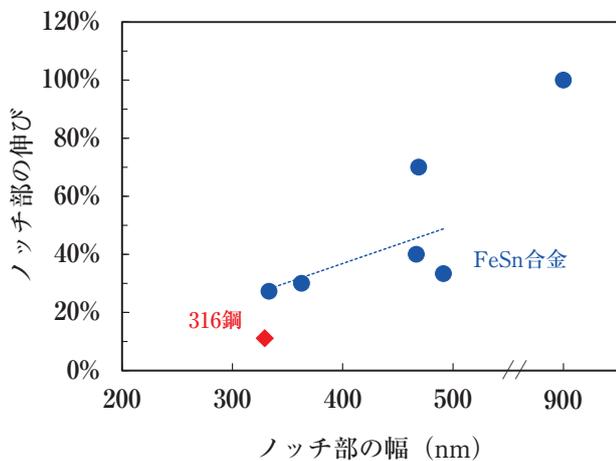
Snを添加して粒界脆化させたFeSn合金 (Fe-2wt%Sn) より図A-1に示した3種の形状の試験片と、イオン照射により6at%までHe注入した316鋼より本文の図2に示した形状の試験片をFIB加工で作製し、室温で超微小引張試験を実施した。試験対象の粒界は、ランダム粒界より選定した。全ての試験片は、ほぼ100%の粒界破面率で破断した。図A-2に、試験片の伸びと破断時の平均応力を、試験片のノッチ部の幅で整理して示した。ノッチ部の幅が広くなるにつれて伸びが増加するとともに破断時の平均応力も増加する傾向が認められた。ノッチ部の幅が狭い試験片ではノッチによる塑性拘束が大きくなるため、伸びが減少したと推察された。316鋼は、照射により硬化しているために同じノッチ部



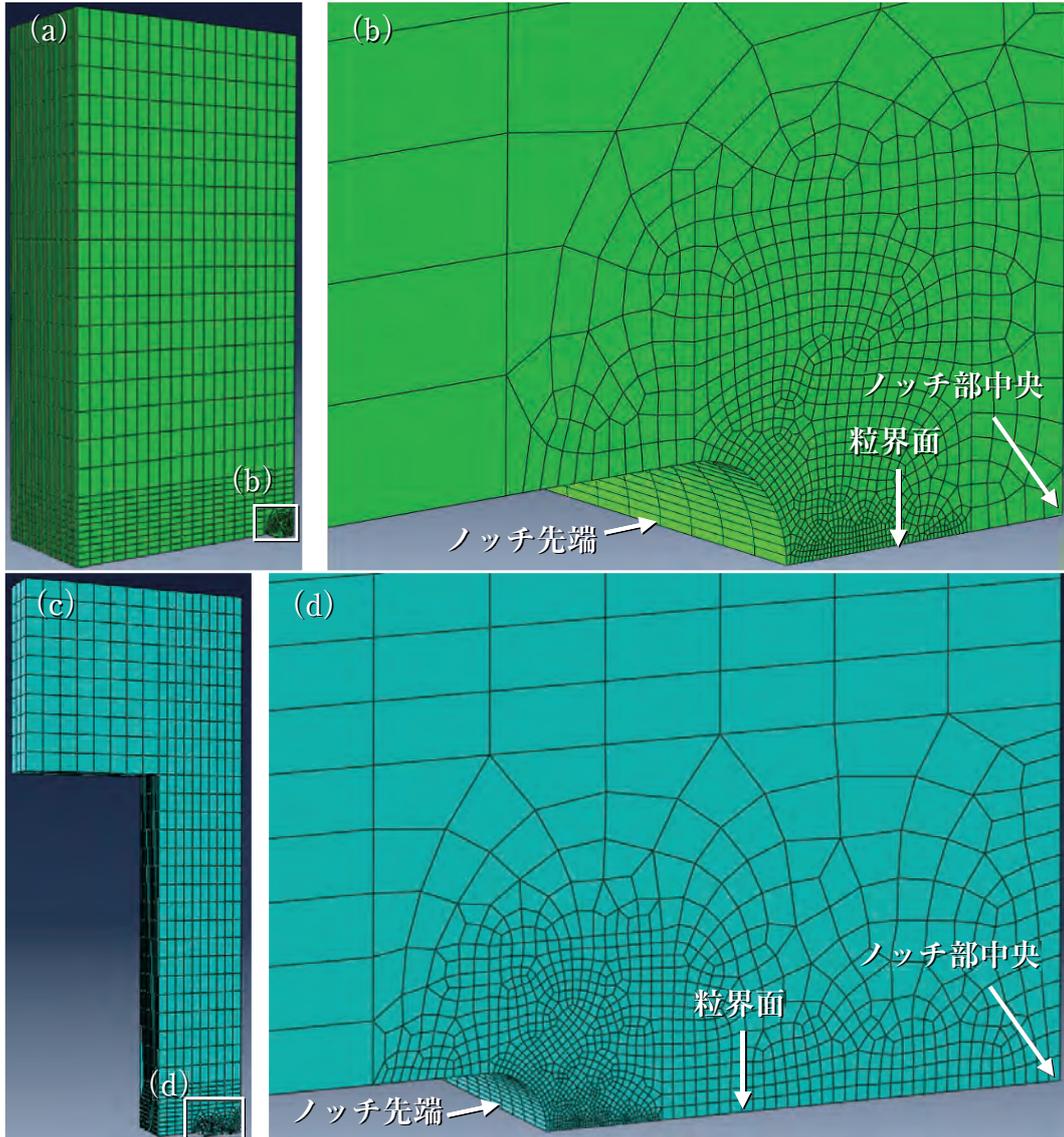
図A-1 超微小引張試験片の形状
(a) ノッチ部の幅：300 or 500nm,
(b) ノッチ部の幅：900nm

の幅 (300nm) のFeSn合金よりも伸びが小さくなった。

破断直前の超微小引張試験片を対象とした弾塑性応力解析をFEM解析コードABAQUS (ver. 6.9) を用いて実施し、粒界面の垂直応力と塑性拘束の分布を求めた。解析は試験片の対称性を考慮して、図A-3に示す試験片の1/8モデルを対象に実施した。解析に用いた応力と塑性ひずみの関係は、試験片ノッチ部で測定された伸びを再現するよう逆解析により推定した。ヤング率はFeSn合金が205GPa、316鋼が193GPaとし、ポアソン比はともに0.33とした。破断直前の試験片に負荷されていた平均応力 (測定値) を試験片上端部に与え、垂直応力と塑性拘束の分布を求めて比較し、破壊に影響するパラメータを検討した。



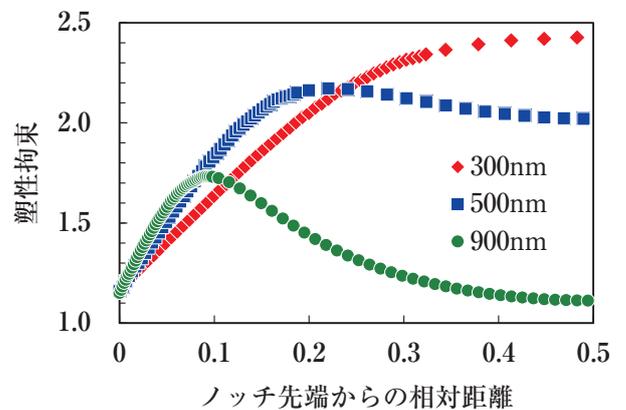
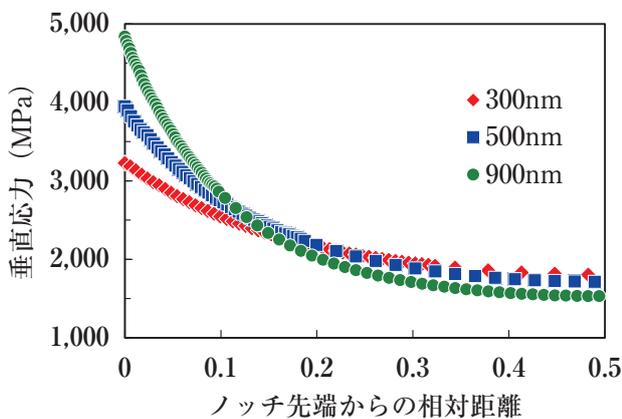
図A-2 超微小引張試験片のノッチ部の伸びと破断時の平均応力



図A-3 FEM解析モデル (a) 全体図, (b) ノッチ部周辺の拡大図 (ノッチ部の幅: 300, 500nm), (c) 全体図, (d) ノッチ部周辺の拡大図 (ノッチ部の幅: 900nm)

図A-4に、FeSn合金について粒界面における垂直応力と塑性拘束の分布を示した。図は、ノッチ

先端からノッチ部中央までのノッチ方向の分布を示しており、相対距離はノッチ先端からの距離をノッ

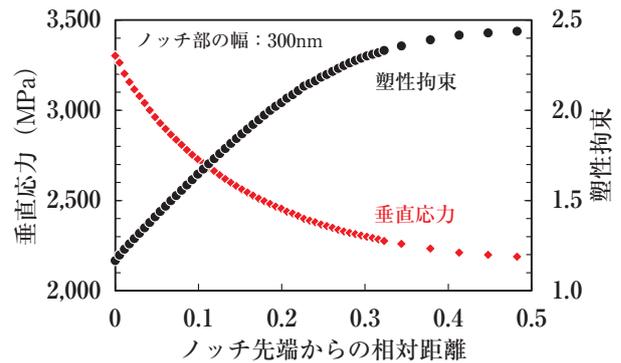


図A-4 破断時の粒界面における垂直応力と塑性拘束の分布 (FeSn合金)

チ幅で除した値である（0がノッチ先端，0.5がノッチ部中央）。塑性拘束は，垂直応力をミーゼス応力で除した値で定義しており，応力の多軸度（複数方向から応力が負荷される状態）の度合いを表す。垂直応力はノッチ先端で最も高く，ノッチ部の幅が広がるほど値が高くなる傾向が認められた。垂直応力が破壊を支配するのであれば，垂直応力の最大値（ノッチ先端での垂直応力）は粒界の強度に相当する値であり，3つの試験片形状で同値になるはずである。この結果は，垂直応力以外に破壊を支配するパラメータがあることを示唆する。ノッチ先端は，応力は高いが塑性拘束の度合いが小さいために塑性変形し易く，脆性破壊の起点にはならず，延性破壊が生じると推察された。多軸応力下での破壊には塑性拘束の度合いが影響することが知られており，塑性拘束の大きいノッチ部中央側で破壊が生じる可能性が高いと考えられた。また，塑性拘束の度合いはノッチ部の幅が広いほど小さいことから，ノッチ部の幅の広い試験片では破壊に要する応力が大きくなると予想された。

試験片形状がノッチ部の幅で300nmから900nmに変わり，伸びが20%から100%まで変化しても，破断時の平均応力は数100MPa程度しか変わなかった。平均応力が1,000MPaのオーダーで異なるような場合には，誤差が生じることに注意する必要があるが，平均応力で相対比較することで粒界の強度を評価することは妥当な方法であると考えられる。ただし，試験片形状や塑性拘束の度合いが大きく異なる場合には，同じ形状の試験片同士で比較する必要がある。

次に，照射により硬化した材料についても平均応力による粒界の強度評価が妥当であるか検討した。図A-5に，316鋼について粒界面の垂直応力と塑性拘束の分布を示した。垂直応力と塑性拘束の分布形状はFeSn合金の分布（図A-4中のノッチ部の幅300nm）と類似しており，照射により硬化した材料であっても試験片形状が同じであれば垂直応力や塑性拘束の分布は大きく変わらないことが分かった。本文の図8や図9に示した破面の端部（ノッチ先端）では延性破壊が確認されており，照射硬化した材料についてもFeSn合金と同様に塑性拘束の大きいノッチ部中央側で破壊が生じたと考えられる。照射材についても，平均応力で相対比較する方法が粒界の強度評価方法として妥当であると結論された。



図A-5 破断時の粒界面における垂直応力と塑性拘束の分布（316鋼）