

照射ステンレス鋼の粒界酸化挙動

Grain Boundary Oxidation Behavior of Neutron Irradiated Stainless Steels

福村 卓也 (Takuya Fukumura) *1 三浦 照光 (Terumitsu Miura) *2

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *2 福谷 耕司 (Koji Fukuya) *2 橋内 裕寿 (Yuji Kitsunai) *3

要約 照射誘起応力腐食割れ (IASCC) の機構解明の一環として、加圧水型原子炉 (PWR) で照射されたステンレス鋼製のフラックスシンブルチューブ材とバッフルフォーマボルト材を用いて、PWR一次冷却材模擬環境水中の腐食状況を走査型透過電子顕微鏡により分析し、照射ステンレス鋼の粒界酸化挙動に対する照射量、応力および溶存水素濃度の影響を調べた。照射量が高いほど粒界に沿った酸化は深くまで進む傾向にあり、粒界酸化が照射により促進されることが分かった。また、腐食中の引張応力負荷により粒界酸化が促進される傾向が認められた。一方、溶存水素濃度が30と45 cm³/kg-H₂Oでは粒界酸化の長さや組織に大きな違いは認められず、溶存水素濃度による粒界酸化挙動への影響は小さいことが示唆された。IASCC発生しきい応力やIASCC感受性の照射量に対する変化は粒界酸化長さの照射量に対する変化の傾向と類似しており、照射を受けて粒界酸化し易くなることで粒界割れであるIASCCが起こり易くなると考えられる。

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, 粒界酸化, 溶存水素濃度

Abstract As part of the work to elucidate the mechanism of irradiation assisted stress corrosion cracking (IASCC), using a flux thimble tube material and a baffle former bolt material irradiated in a pressurized water reactor (PWR), the corrosion status of irradiated stainless steel in a simulated PWR primary coolant environment was analyzed by scanning transmission electron microscopy and the effects of irradiation dose, stress and dissolved hydrogen concentration on the grain boundary oxidation behavior of irradiated stainless steel were investigated. It was found that the higher the irradiation dose, the deeper the preferential oxidation of grain boundaries, and this was promoted by irradiation. It was also confirmed that the grain boundary oxidation length was promoted by the tensile stress load during corrosion. On the other hand, the dissolved hydrogen concentration was changed from 30 to 45 cm³ / kg-H₂O, no significant differences were observed on the length and structure of the grain boundary oxidation, and it was suggested that the effect of dissolved hydrogen concentration on the grain boundary oxidation behavior was small. Changes in IASCC stress and IASCC susceptibility to irradiation dose corresponded to the tendency of grain boundary oxidation to change for the irradiation dose, and it was considered that IASCC, which is intergranular SCC, would occur because the grain boundary oxidation was likely to occur due to irradiation.

Keywords IASCC, neutron irradiation, stainless steel, grain boundary oxidation, dissolved hydrogen concentration

1. はじめに

軽水炉炉内構造物の高経年化における重要な技術的問題の一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 Water Reactor, PWR) ではIASCC事例としてバッフルフォーマボルト (Baffle Former Bolt, BFB) の損傷が知られている⁽¹⁾。IASCCの発生条件や発生機構についてはこれまでに多くの研究が行われており^{(2)~(5)}、IASCC発生し

*1 元(株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現 関西電力(株)

*2 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

*3 日本核燃料開発株式会社

きい応力については約20 dpaまでは照射量の増加に伴って大きく低下するが、約20 dpa以上では漸減する照射量依存性が知られている^{(6)~(10)}。

BFB材を用いたIASCC発生しきい応力の試験データは約20 dpaまでの照射量しかなく、BFB材と同じ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)材を用いた試験データがより高照射量まで取得されている。約20 dpaまでのIASCC発生しきい応力をBFB材とFTT材で比較すると、FTT材の方がBFB材よりも低い傾向が認められるが⁽⁹⁾、その原因は必ずしも明らかではない。FTT材の試験データを用いた評価が保守的であることを示すには、BFB材とFTT材でIASCC発生しきい応力が異なる理由を明らかにすることが重要である。

IASCCはSCCの発生要因である材料、環境、応力にそれぞれ照射が影響する複雑な事象である。材料への照射影響としては、中性子照射により材料内に欠陥(転位ループやキャビティ、析出物等)や粒界偏析(Cr欠乏やNi濃化等)が生じ、これらが機械的性質や腐食挙動(酸化皮膜の性状、粒界酸化の状況)に影響する。このためIASCC機構の解明には、照射による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なる。軽水炉環境における照射ステンレス鋼の腐食挙動に関する報告^{(11)~(13)}は多くなく、系統的なデータは少ない。INSSではFTT材を用いてPWR一次冷却材模擬環境水中における酸化皮膜の性状や粒界酸化の状況を調べ、照射ステンレス鋼の腐食挙動について系統的にデータを蓄積している^{(14)~(16)}。これまでに酸化皮膜はFeを主とした粒子状のスピネル酸化物である外層とFeとCrを主とした微細なスピネル酸化物である内層の2層構造であり、未照射材と同じ構造であること、73 dpaまでの照射量範囲で照射量の増加に伴って腐食の促進が確認されること、未照射材ではほとんど認められないが、照射材ではほぼ全ての粒界に優先的な酸化が認められること、照射量の増加に伴って粒界酸化長さが長くなり、照射により粒界酸化が促進されること、粒界酸化長さはIASCC発生しきい応力と類似した照射量に対する変化傾向を示すことを明らかにしている⁽¹⁵⁾。しかしながら、照射量とともに変化する材料特性は多く、粒界酸化とIASCC発生との関係を明らかにするには更なる検討が必要である。IASCC発生しきい応力や感受性(低歪み速度引張試験(Slow Strain Rate

Technique, SSRT)での粒界破面率)は水環境中の溶存水素(Dissolved Hydrogen, DH)濃度により変化することが報告されているが^{(17)~(19)}、粒界の酸化挙動とDH濃度の関係はよくわかっていない。また、供用中のBFBには応力が負荷されているが粒界の酸化挙動に対する応力影響についてもよくわかっていない。

本研究では、PWR一次冷却材模擬環境水中での照射ステンレス鋼の粒界酸化挙動に及ぼすDH濃度と応力の影響をFTT材とBFB材を用いて調べた。そして、これまでに調べた照射ステンレス鋼の粒界酸化挙動と合わせて、粒界酸化とIASCC発生との関係を検討した。

2. 試験方法

2.1 試験材と腐食条件

試験材はPWRで使用された冷間加工316ステンレス鋼製のFTT材とBFB材である。FTT材は国内のPWRより入手し、照射量が3, 17, 19, 73 dpaの部位を用いた。また、未照射のFTT材も試験材として用いた。BFB材は米国のPWRより取得され、旧独立行政法人原子力安全基盤機構(Japan Nuclear Energy Safety Organization, JNES)の「照射誘起応力腐食割れ(IASCC)評価技術」事業で使用された残材を入手して用いた。照射量は19 dpaである。試験材の化学組成を表1に、照射量、照射速度および照射温度を表2にまとめて示す。FTT材の結晶粒径は約10 μm であり、BFB材は約70 μm である⁽⁹⁾。

試験材をOリング試験片、Cリング試験片および短冊試験片に加工した後、PWR一次冷却材模擬環境水中で定荷重SCC試験と腐食試験を実施した。水環境の温度は320°Cであり、水質は純水にほう酸をほう素換算で500 g/m^3 、水酸化リチウムをリチウム換算で2 g/m^3 添加し、高純度アルゴンガスで脱気後(溶存酸素濃度<1ppb)に水素ガスを添加したものである。

試験片のID、材料、照射量、DH濃度および形状を表3にまとめて示す。なお、IDは材料、照射量、形状の順に設定した。FTT-0-OからFTT-73-Oまでの4つの試験片については、DH濃度は30 $\text{cm}^3/\text{kg-H}_2\text{O}$ (以降DH30)の条件で定荷重SCC試験(最大引張応力900 MPa)に1149時間供されたOリング

表1 試験材の化学組成 (単位: wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
FTT材	0.04	0.62	1.63	0.022	0.006	12.61	16.94	2.22	balance
BFB材 ⁽⁹⁾	0.05	0.55	1.55	0.021	0.025	12.45	17.71	2.26	balance

表2 試験材の照射条件

材料	照射量 (dpa)	照射速度 (dpa/s)	照射温度 (°C)
FTT材	3	8.7×10^{-9}	323
FTT材	17	4.0×10^{-8}	323
FTT材	19	4.8×10^{-8}	323
FTT材	73	1.5×10^{-7}	297
BFB材	19	3.8×10^{-8}	302

表3 試験片のID, 材料, 照射量, DH濃度および形状

ID	材料	照射量 (dpa)	DH濃度 (cm ³ /kg-H ₂ O)	形状
FTT-0-O	FTT材	0	30	Oリング
FTT-3-O	FTT材	3	30	Oリング
FTT-19-O	FTT材	19	30	Oリング
FTT-73-O	FTT材	73	30	Oリング
FTT-17-C	FTT材	17	45	Cリング
FTT-73-P	FTT材	73	45	短冊
BFB-19-P	BFB材	19	45	短冊

試験片である。Oリング試験片は管状のFTT材から軸方向に長さ2 mmで切断して作製した。管の外径は7.62 mm, 管の肉厚は1.24 mmである。なお, 管断面は機械研磨とバフ研磨による鏡面仕上げである。試験条件と結果については前報⁽¹⁵⁾で詳細を報告している。FTT-17-Cは, DH濃度は45 cm³/kg-H₂O (以降DH45) の条件で定荷重SCC試験 (最大引張応力400 MPa) に1002時間供されたCリング試験片である。Oリングと同様に軸方向に長さ2 mmで切断し, 幅1.5 mmの開口を加えて作製した。Oリングと同様に管断面は機械研磨とバフ研磨による鏡面仕上げである。FTT-73-PとBFB-19-Pについては, FTT-17-Cと同時に腐食試験した短冊試験片である。寸法はそれぞれ2×3×0.2 mmと3×4×0.2 mmであり, 2×3 mmと3×4 mmの面は機械研磨とバフ研磨による鏡面仕上げである。

2.2 試験片の観察および分析

腐食後の試験片の外観をデジタルマイクロスコープを用いて観察した。また, OリングおよびCリン

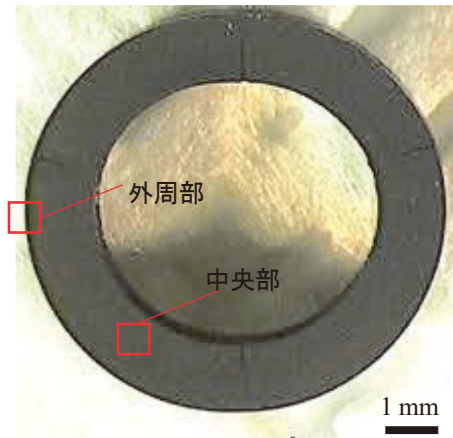
グ試験片の管断面並びに短冊試験片の鏡面仕上げ面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いて観察するとともに, 走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) を用いて粒界部の断面を観察をした。なお, 断面観察には集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) 加工で作製した粒界を含む厚さ100 nm以下の薄膜試料を用いた。薄膜試料には加速エネルギーを2 kVまで低下させたGaイオンビームで最終加工を行い, FIBにより導入されるダメージ層の低減を図った。また, 酸化皮膜と粒界酸化部のマイクロ組成をSTEMに付属のエネルギー分散型X線 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) 分析装置を用いて調べた。

3. 試験結果

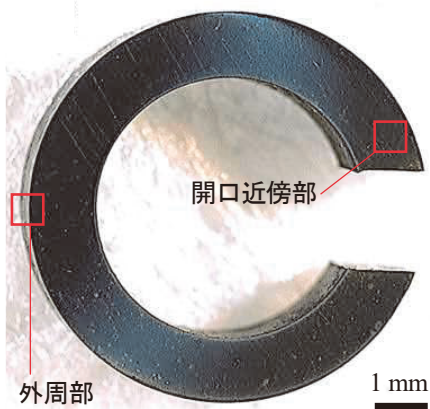
3.1 表面および粒界の腐食状況

腐食後の試験片の外観を観察した例を図1に示す。なお, FTT材Oリングの代表例としてFTT-19-Oを示した。DH30で腐食されたOリング試験片は黒褐色の酸化皮膜に覆われていたが, DH45で腐食されたCリングと短冊試験片は金属光沢が認められ, 酸化皮膜が比較的薄いことが分かった。また, SEMおよびSTEM観察を行った部位を図中に合わせて示した。Oリングについては, 外周部 (初期引張応力400 MPa) と中央部 (初期引張応力0 MPa) を, Cリングについては外周部 (引張応力400 MPa) と開口近傍部 (応力0 MPa) である。なお, FTT-19-OとFTT-73-Oは試験中にSCCが発生したため, 変形による荷重の再配により応力分布が変化し, 初期には応力が0 MPaであった中央部でも応力が生じたと考えられる。

SEMによる表面観察例を図2に示す。表面の腐食生成物は未照射材FTT-0-Oと照射量の低いFTT-3-Oでは小さく, 照射量の高いFTT-19-OとFTT-73-Oでは大きい傾向がある。DH45で腐食試験したFTT-17-C, FTT-73-PおよびBFB-19-Pでは, ともに表面の腐食生成物は小さく, 粒界の位置が明瞭に



a. FTT-19-O



b. FTT-17-C



c. FTT-73-P

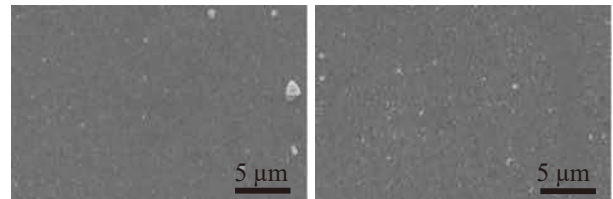


d. BFB-19-P

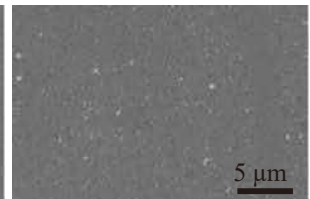
図1 腐食後の試験片外観観察例

観察された。

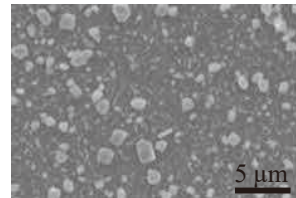
STEMによる粒界部の断面観察結果として原子番号 (Z) コントラスト像 (ZC像) を図3に示す。ZC像では広角散乱した電子線を検出して結像するため、組成情報を反映して原子番号の2乗に比例したコントラストが得られる。これは、重たい原子ほど電子線を広角散乱させる確率が高いためである。このためZC像では母相に比べて酸化部のコントラストは暗くなる。DH30で腐食されたFTT-3-O, FTT-19-OおよびFTT-73-Oの酸化皮膜は粒子状の外層 (FeとNiを主体としたスピネル) と薄い膜状の内層 (Crを主体としたスピネル) を形成してい



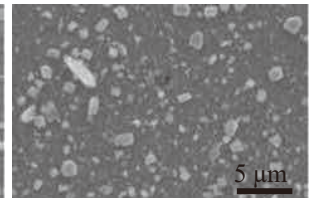
a. FTT-0-O 中央部



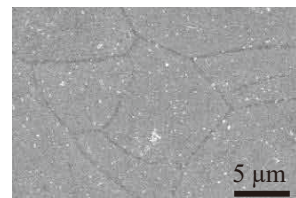
b. FTT-3-O 中央部



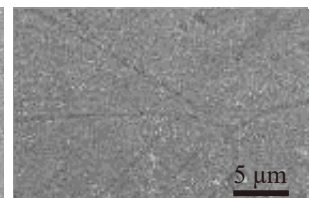
c. FTT-19-O 中央部



d. FTT-73-O 中央部



e. FTT-73-P



f. BFB-19-P

図2 試験片の表面観察例

ることが確認された。内層の厚さは3 dpaでは薄く、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であったが、19 dpaと73 dpaでは $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であった。DH45で腐食されたFTT-17-C, FTT-73-PおよびBFB-19-Pの酸化皮膜も外層と内層からなっていたが、ともに薄く、ほとんど観察されない箇所もあった。粒界については、未照射材ではほとんど認められなかったが、照射材では観察したほぼ全ての粒界に優先的な酸化が確認された。粒界酸化部は表面側で広く内部側 (先端側) でくさび状の尖った形状であった。また、一部に旧粒界に沿って、より暗い線状のコントラストが認められた。

3.2 粒界酸化部の構造および組成

DH30で腐食したFTT材Oリング試験片については、粒界酸化部の構造および組成はすでに報告している⁽¹⁵⁾。粒界酸化部は母材と整合した酸化物であり、酸化した旧粒界は結晶性の低い酸化物であり、粒界酸化部はFeとNiが少なく、粒界酸化の先端近傍でNiが濃化しており、構造や組成に照射量による大きな違いは認められなかった。

DH45で腐食したFTT-17-C, FTT-73-PおよびBFB-19-Pについて、粒界酸化部の構造と組成を調

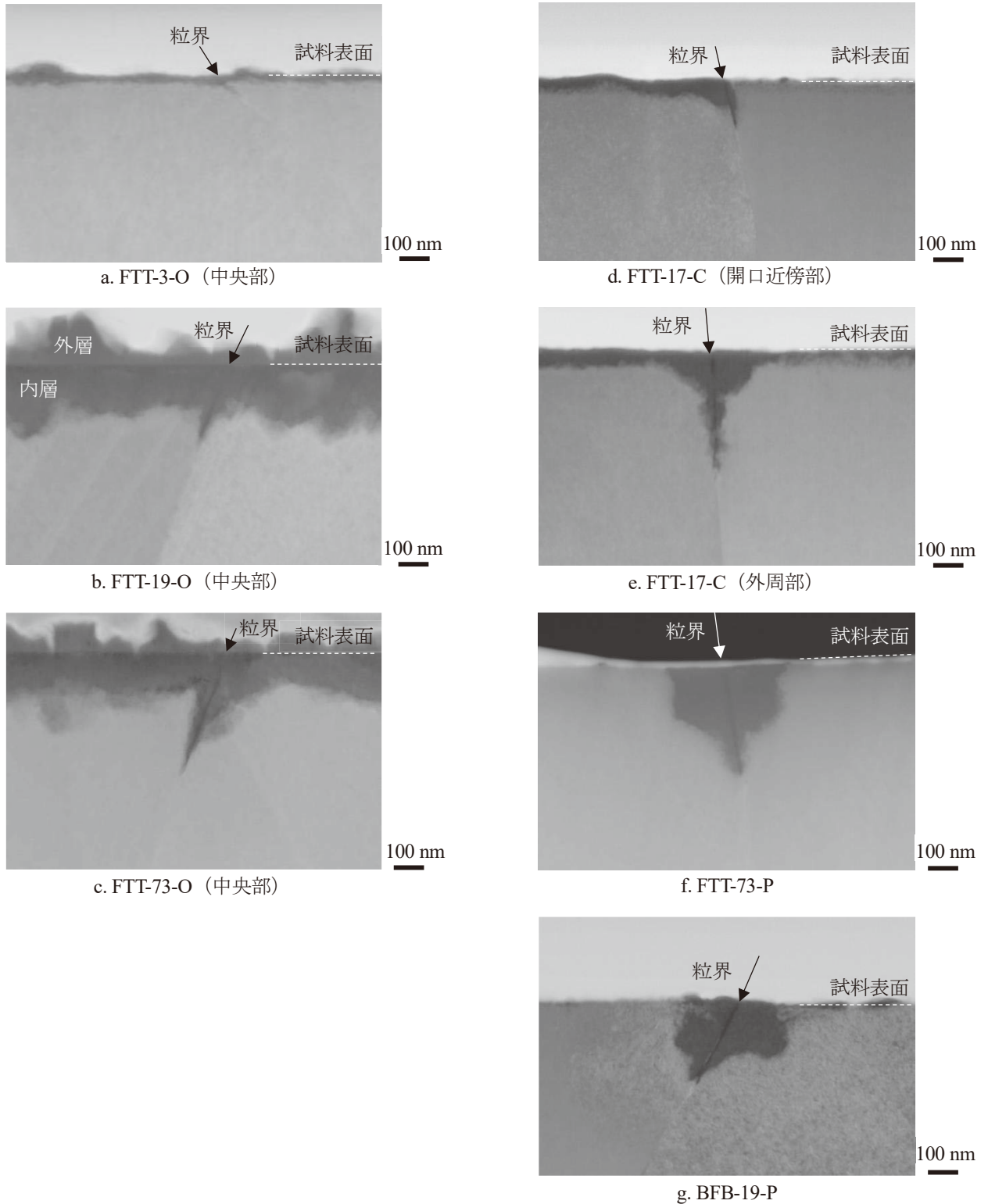


図3 粒界部の断面観察例 (ZC像)

べた。FTT-17-Cで観察された粒界酸化部の電子線回折図形を図4に、EDS分析による粒界酸化部の断面の元素分布を図5に、粒界上および粒界を横切る方向での元素分布を図6にそれぞれ示す。図6の横軸は表面あるいは粒界からの距離を、縦軸は特性

X線の信号強度(カウント)である。

図4に示したように酸化した旧粒界は結晶性が低いことを示唆するやや不鮮明な電子回折図形を示した。また、図5に示したように、ZC像の暗いコントラストはOの分布に対応し、同じ位置でFeとNi

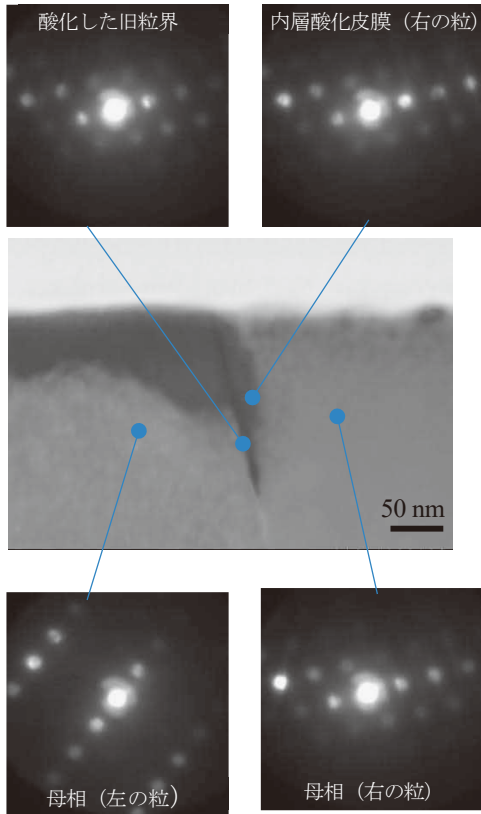


図4 粒界酸化部の電子線回折図形 (FTT-17-C 開口近傍部)

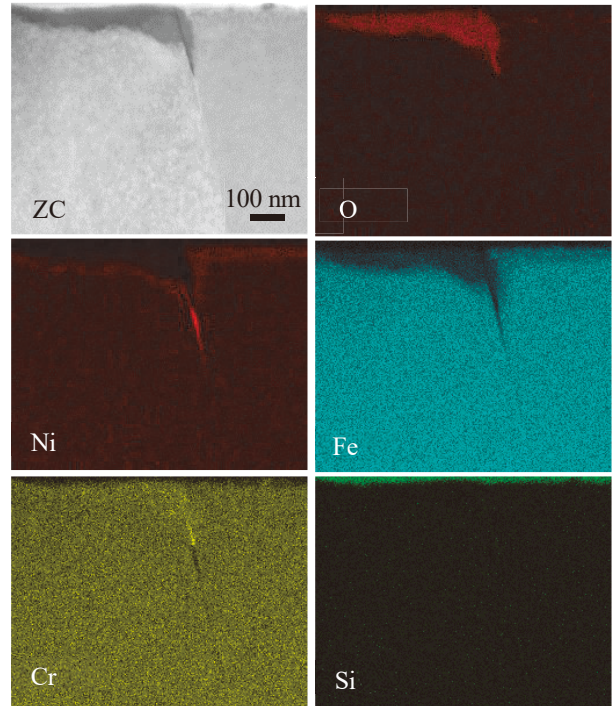


図5 EDS面分析による粒界酸化部の元素分布 (FTT-17-C 開口近傍部)

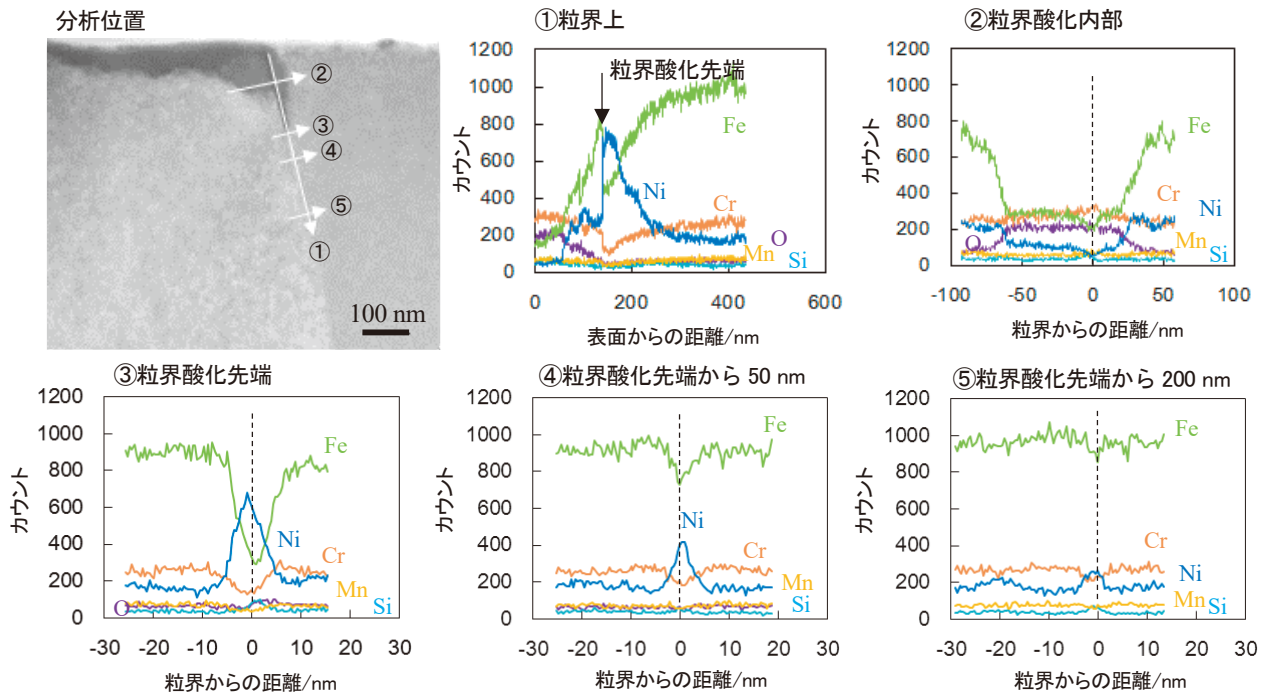


図6 EDS線分析による粒界酸化部の元素分布 (FTT-17-C 開口近傍部)

が欠乏していた。さらに、粒界酸化の先端より深い位置ではFeとCrの欠乏とNiの濃化が認められた。図6の①に示したように酸化した旧粒界ではFeと

Niのカウントが低下し、粒界酸化の先端ではNiがカウントのピークを、Crがカウントのボトムを示し、粒界酸化の先端を超えた未酸化の粒界ではFe

とCrのカウントが増加する傾向が認められた。また、図6の③に示したように、粒界酸化の先端では粒界の両側～10 nmにわたりFeとCrのカウントの低下とNiのカウントの増加が認められた。これに対して、MnとSiの変化は大きくなかった。これらの観察結果は、DH45で腐食されたFTT-17-C、FTT-73-PおよびBFB19-Pについて共通して認められ、DH30で腐食されたFTT材の粒界酸化部とも同じであった。照射量やDH濃度が異なっても同じ腐食機構であると考えられる。

酸化した旧粒界については、図3や図4に示したZC像から原子番号の小さい原子の割合が大きいか、原子密度が低下していると考えられる。原子密度の変化は、膜厚が一定の場合にはEDSのカウント数の変化から定性的に評価可能である。図7にFe、Cr、Niについて、FTT-19-OとFTT-73-Oの中央部とFTT-73-Pの粒界に沿ったEDSのカウント数の変化を示す。なお、カウント数は試料表面から最も離れた位置の測定点10点の平均値でそれぞれ規格化

した。表面からの距離200～400 nmが酸化した旧粒界に相当する。Feは酸化した旧粒界でカウントが大きく低下し、試料表面では未酸化の粒界の0.2以下に低下した。Crは酸化した旧粒界での変化は小さく、未酸化の粒界の0.8程度であったが、粒界酸化の近傍で未酸化の粒界の0.4程度に低下している例もあった。Niは酸化した旧粒界でカウントが低下し、試料表面では未酸化の粒界の0.5程度に低下していたが、粒界酸化の先端近傍では1以上に増加した。未酸化の粒界では組成の7割強がFeであることから、酸化した旧粒界では主にFeが溶出し、金属原子密度が低下していると考えられる。また、EDSカウント数の変化にDH濃度や照射量による差は認められず、酸化した旧粒界での原子密度の低下はDH濃度や照射量に依らないことが分かった。

3.3 粒界酸化長さ

照射ステンレス鋼の粒界酸化長さの測定結果を図8にまとめて示す。粒界酸化長さは試料表面から粒界酸化先端までの粒界に沿った長さで定義した。なお、引張応力の負荷された部位からのデータはハッチングで示した。また、3.1で述べたようにFTT-19-OとFTT-73-Oについては、SCCの発生により腐食中に応力分布が変化したと考えられることから、中央部についても「応力あり」として扱った。

DH30で腐食された試験片については、照射量が高いほど粒界酸化長さは平均値、最大値ともに増加する傾向が確認されている⁽¹⁵⁾。DH45でもFTT-17-Cの開口近傍部とFTT-73-Pを比較すると、照射量が高いほど粒界酸化長さの平均値、最大値ともに増加する傾向が認められた。

粒界酸化長さに対する応力の影響については、FTT-17-Cの開口近傍部の粒界酸化長さと同外周部の粒界酸化長さを比較すると、外周部の方の最大値が大きく、応力による促進が認められた。また、外周部では粒界酸化長さのばらつきが大きい傾向がある。FTT-3-Oの中央部の粒界酸化長さと同外周部の粒界酸化長さについても、外周部の方の粒界酸化長さが長い傾向が認められた。差が小さい原因は、照射量3 dpaでは腐食量が少なく、応力の影響が現れにくかったためと考えられる。FTT-19-Oの中央部の粒界酸化長さと同外周部の粒界酸化長さを比較すると、初期引張応力の高い外周部の方が長い傾向が認められた。同様の傾向はFTT-73-Oの中央部と同外

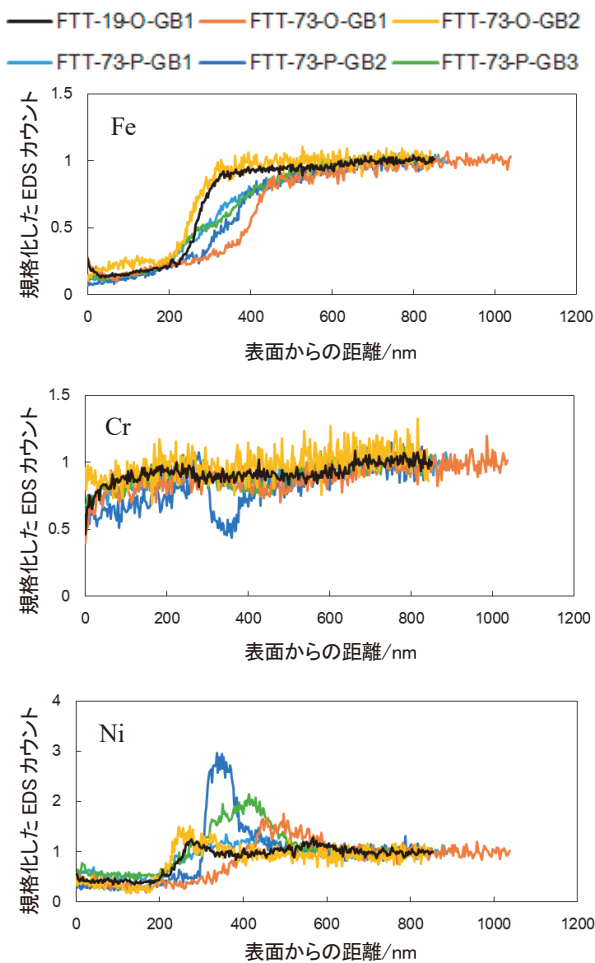


図7 粒界に沿ったEDSカウント数の変化の比較

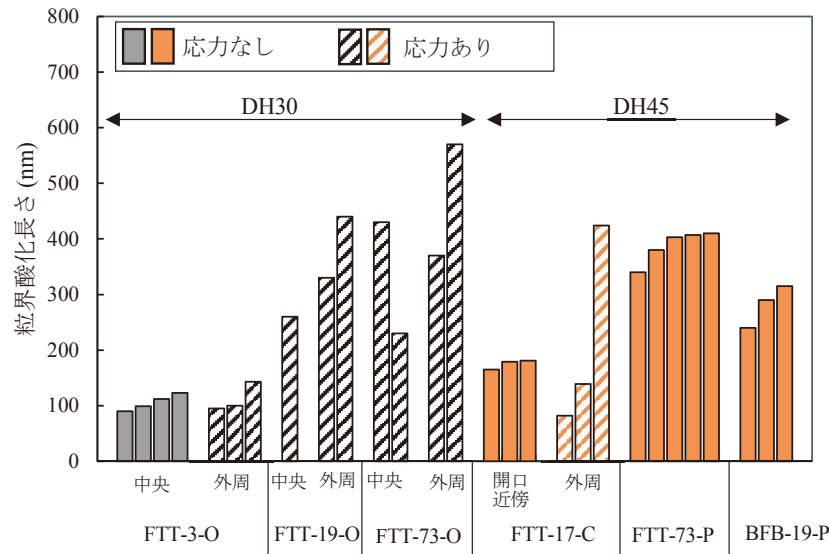


図8 照射ステンレス鋼の粒界酸化長さの比較

周部の粒界酸化長さについても認められた。FTT-19-OとFTT-73-OではSCC発生後の応力分布の変化を考慮する必要があるが、初期引張応力の高い方がより粒界酸化長さが長く、応力による粒界酸化の促進が示唆される。

粒界酸化長さに対するDH濃度の影響については、FTT-19-Oの外周部の粒界酸化長さと、FTT-17-Cの外周部の粒界酸化長さを比較すると、最大値に大きな差はないが、平均値はFTT-19-Oの方が大きかった。また、西岡ら⁽¹⁴⁾は、DH30のPWR一次冷却材模擬環境水中で無負荷で腐食試験した照射量22 dpaのFTT材について粒界酸化を観察しており、約220 nmの粒界酸化長さを報告している。この結果はFTT-17-Cの開口近傍部と同程度である。さらに、FTT-73-Oの中央部とFTT-73-Pの粒界酸化長さを比較しても、最大値は同程度である。DH濃度が増加しても粒界酸化長さに明確な違いは認められず、照射や応力のように粒界酸化を促進する影響は、DH濃度では小さいことが示唆された。

BFB-19-Pの粒界酸化長さとFTT-17-Cの開口近傍部の粒界酸化長さを比較すると、BFB材の方が平均値、最大値ともに大きく、BFB材で粒界酸化が促進された可能性が示唆された。

4. 考察

4.1 照射ステンレス鋼の腐食機構

PWR一次系環境中でのステンレス鋼の腐食機構は、母相から高温水中へのFeと一部のNiの優先的な溶出、溶出したFeとNiの一部が再析出することによる粒子状のスピネル酸化物の外層酸化被膜の形成、および表面からのOの内方拡散によるCrとFeを主体とした微細なスピネル酸化物の内層酸化被膜の形成である。照射ステンレス鋼の場合、照射により導入される欠陥が物質移動の拡散パスとなることで腐食が促進されると考えられる。根本ら⁽²⁰⁾はNiイオン照射したステンレス鋼での腐食速度が照射により増加すること、Muraseら⁽²¹⁾は308ステンレス溶接材が高温純水中プロトン照射条件下で腐食が促進されることを報告している。本研究で認められた照射ステンレス鋼のマイクロ組織はこれらと共通するものであり、照射量や応力、DH濃度が異なっても同一の腐食機構であることが分かった。

4.2 粒界酸化に対する影響因子

粒界酸化に対する照射量、応力、DH濃度の影響およびBFB材とFTT材での違いについて検討する。

図8に示したようにDH30とDH45の環境でともに照射量の増加に伴う粒界酸化の促進が確認された。粒界酸化の促進には照射誘起偏析による粒界組

成の変化量が関係していると考えられる。福谷ら⁽²²⁾はFTT材の粒界偏析量の照射量依存性を調べ、照射により粒界Cr濃度が低下し、Ni濃度とSi濃度が増加すること、その変化は10 dpa程度まで大きく、その後は緩やかになることを報告している。Crは耐食性に関係しているため、照射による粒界Cr濃度の低下に伴う耐食性の低下が粒界酸化が照射により促進された要因として考えられる。

400 MPaの引張応力が作用したFTT-17-Cの外周部では応力負荷のない開口近傍部に比べて粒界酸化長さの最大値が大きい傾向が認められた。また、FTT-3-O、FTT-19-OとFTT-73-Oの初期応力の高い外周部でも、初期応力が負荷されていない中央部に比べて粒界酸化長さが大きい傾向が認められた。さらに、応力なしの部位と比べて、応力ありの部位では粒界酸化長さのばらつきが大きい傾向が認められた。応力は粒界の破壊という直接的な作用だけでなく、粒界酸化の促進にも関係していると考えられる。応力が負荷されることにより応力を緩和する方向に物質移動(Feの溶出とOの内方拡散)が促進され、粒界酸化が促進される可能性が考えられる。寺地ら⁽²³⁾はニッケル基合金を用いた腐食試験により、応力負荷が粒界酸化を促進することを報告している。釜谷ら⁽²⁴⁾は有限要素法解析により多結晶材料中の局所応力の分布を評価し、粒界三重点の近くでは平均応力の2倍程度の局所応力が生じる場合があることを報告している。粒界ごとに作用する局所応力は分布を持っており、応力による粒界酸化の促進効果は粒界ごとに異なると考えられ、応力負荷によって粒界酸化長さのばらつきが大きくなる原因と考えられる。

DH濃度の影響については、DH30とDH45で粒界酸化長さを比較したが、有意な違いは認められなかった。ただし、表面の腐食状態がDH30とDH45で異なっており、DH30では0.1~0.2 μm の厚さの内層酸化皮膜に覆われているのに対し、DH45では内層酸化皮膜は薄く、結晶粒によってはほとんど認められなかった。村上ら⁽²⁵⁾はNiイオン照射した冷間加工316ステンレス鋼を用いて腐食試験を実施し、DH濃度5と30 $\text{cm}^3/\text{kg}\cdot\text{H}_2\text{O}$ で腐食量に大きな差がないことを報告している。また、寺地ら⁽²⁶⁾による非照射材の316ステンレス鋼を用いた腐食試験の結果では、DH濃度が1~45 $\text{cm}^3/\text{kg}\cdot\text{H}_2\text{O}$ の範囲でDH濃度の増加により酸化皮膜が厚くなることが報告されている。本研究でDH45の表面腐食が少な

いことはこれらの報告と異なり、この原因については今後の検討課題である。

DH45で腐食されたBFB材も内層酸化皮膜は薄く、FTT材と同様の腐食組織が観察された。一方で、粒界酸化長さは同程度の照射量であるFTT-17-Cと比べて長い傾向が認められた。BFB材とFTT材ではTEM/EDSで分析された粒界組成に大きな違いは報告されておらず⁽⁹⁾、粒界酸化がBFB材で促進された理由を粒界組成から説明することは難しい。粒界が優先的に腐食されていたことから、粒界がアノード、粒内がカソード反応を担っていると考え、粒径がFTT材の7倍大きいBFB材では試験片の観察面におけるカソードに対するアノードの面積比が小さく、アノード反応が促進されることで粒界酸化がFTT材よりも促進された可能性が考えられる。

4.3 粒界酸化とIASCC発生の関係

DH30のPWR一次冷却材模擬環境でFTT材について報告されたIASCC発生しきい応力⁽⁸⁾、感受性(SSRT試験の粒界破面率)⁽¹⁷⁾および粒界酸化長さ⁽¹⁵⁾の照射量に対する変化を図9に示す。図9の縦軸は、発生しきい応力は1000 MPa、感受性は100%、粒界酸化長さは600 nmを100%とした相対値である。なお、IASCC発生しきい応力の傾向線はTakakuraら⁽⁹⁾がFTT材で報告したものをを用いた。発生しきい応力と感受性は、照射量の増加に伴い約20 dpaまでにそれぞれ大きく変化(低下と増加)し、それ

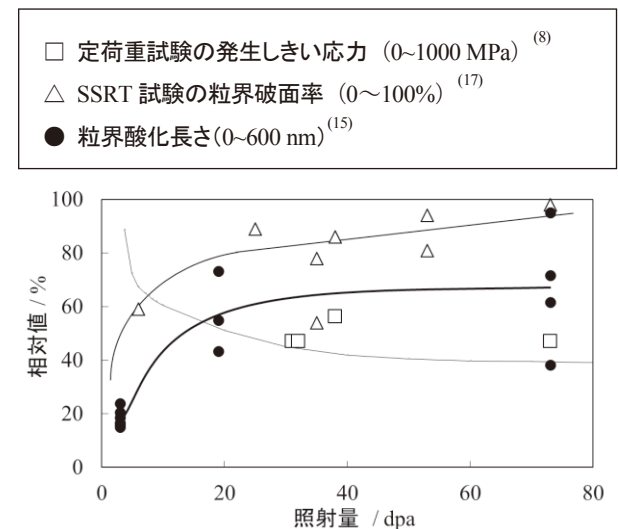


図9 IASCC発生しきい応力、感受性および粒界酸化長さの照射量に対する変化傾向

以上の照射量では変化は小さい（漸減および漸増）。粒界酸化長さの照射量に対する変化は、発生しきい応力および感受性と類似の変化傾向を示しており、相関があると考えられる。

水環境中のDH濃度が増加すると、発生しきい応力は低下し⁽¹⁷⁾、感受性は増加する⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ことが報告されており、IASCC発生を促進させる。一方、粒界酸化の長さや組織についてはDH濃度が30と45 cm³/kg-H₂Oで明確な影響は認められなかった。DH濃度が増加すると材料中に取り込まれる水素の量が増加し、転位と照射欠陥の相互作用に影響して変形挙動に影響を及ぼす可能性や、粒界に捕捉された一部の水素が粒界強度に影響を及ぼす可能性が考えられる。発生しきい応力や感受性に確認されたDH濃度の影響については、粒界酸化以外の機構によってIASCCの発生に影響している可能性が示唆される。

BFB材とFTT材ではIASCC発生しきい応力に違いがあり、BFB材の方がFTT材よりも200 MPa程度高いことが報告されている⁽⁹⁾。BFB材の粒界酸化長さは同程度の照射量のFTT材よりも長くなるが、IASCC発生しきい応力の傾向とは一致しない。BFB材とFTT材の発生しきい応力の違いについては、製造工程の違いによる結晶粒径と冷間加工度の違いが影響する可能性があること、表面硬化層の有無が違いの一因となることがTakakuraら⁽⁹⁾により報告されている。また、三浦ら⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾によりBFB材の粒界強度はFTT材より低いこと、BFB材とFTT材では変形挙動に違いがあり、IASCCの発生を誘起する粒界での高い局所応力はBFB材では比較的生じにくいと考えられることが報告されている。BFB材とFTT材の発生しきい応力の違いについては、報告されているこれらの違いによる影響も含めて検討する必要がある。

粒界酸化はIASCCの発生要因である粒界強度を低下させる原因の一つと考えられるが、粒界強度は照射によっても低下する。例えば、ステンレス鋼をアルゴンガス中で引張試験すると、高照射材ではわずかであるが粒界破壊が生じるようになることが報告されている⁽²⁹⁾。また、高照射材の定荷重SCC試験では、10時間程度の比較的短時間で試験片が破断する場合は報告されている⁽³⁰⁾。このような短時間の試験については、粒界酸化が十分に進んでおらず、破壊における粒界酸化の寄与は小さいと考えられる。高応力での定荷重SCC試験でも、高照射材

と同様に、試験片の破断時間が短くなる傾向が報告されている⁽³⁰⁾。高応力では粒界酸化のような反応プロセスを必要とせず、機械的な割れにより短時間で破壊が生じると考えられる。ただし、三浦ら⁽³¹⁾は高照射されたステンレス鋼を超微小引張試験し、酸化した旧粒界は酸化していない粒界よりも粒界強度が低いことを報告している。海外の実機に報告されているIASCCのように、長期間の供用後に発生するIASCCについては、粒界酸化およびこれに伴う強度の低下も発生に対して考慮すべきと考えられる。

5. まとめ

IASCC機構の解明のため、320°CのDH濃度30および45 cm³/kg-H₂OのPWR一次冷却材模擬環境水中で腐食された照射ステンレス鋼の粒界酸化挙動を調べ、粒界酸化に対する照射量、応力およびDH濃度の影響を検討するとともに、粒界酸化とIASCC発生との関係を検討し、以下の知見を得た。

1. 粒界酸化は未照射材ではほとんど認められないが、照射材ではほぼ全ての粒界に認められる。
2. 照射量が3～73 dpaの範囲では、照射量が高いほど粒界酸化が促進される。
3. 腐食中の400 MPa程度の引張応力負荷は粒界酸化を促進する。
4. 粒界酸化は粒界結合力を低下させ、粒界酸化の促進により粒界割れであるIASCCが起り易くなると考えられる。
5. DH濃度が30と45 cm³/kg-H₂Oでは、粒界酸化挙動に差は認められない。DH濃度によるIASCC発生しきい応力や感受性の影響は、母相に取り込まれる水素量の増加による変形挙動の変化や粒界強度の低下が影響していると考えられる。

参考文献

- (1) R. Cauvin, O. Goltrant, Y. Rouillon, E. Verzaux, A. Cazus, P. Dubuisson, P. Poitrenaud and S. Bellet, *Proc. of Fontevraud 3*, FNES, vol.1, pp.54-65,1994.
- (2) O.K. Chopra, A.S. Rao, "A review of irradiation effects on LWR core internal materials - IASCC susceptibility and crack growth rates of austenitic stainless steels," *Journal of Nuclear Materials*, vol.409, pp.235-256, 2011.
- (3) G.S. Was, S.M. Bruemmer; "Effects of irradiation on intergranular stress corrosion cracking," *Journal of Nuclear Materials*, vol.216, pp.326-347, 1994.
- (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*, 2009.
- (5) K. Fukuya, "Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structural materials," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.50, pp.213-254, 2013.
- (6) J. Conermann, R. Shogan, K. Fujimoto, T. Yonezawa, Y. Yamaguchi, "Irradiation Effects in a Highly Irradiated Cold Worked Stainless Steel Removed from a Commercial PWR," *Proc. of the 12th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System - Water Reactors -*, pp. 77-284, 2005.
- (7) P. Freyer, T. Manger, M. Burke, "Hot Cell Crack Initiation Testing of Various Heats of Highly Irradiated 316 Stainless Steel Compositions Obtained from Three Commercial PWRs," *Proc. of 13th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, 2007.
- (8) H. Nishioka, K. Fukuya, K. Fujii, T. Torimaru, "IASCC Initiation in Highly Irradiated Stainless Steels under Uniaxial Constant Load Conditions," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.45, no.10, pp.1072-1077, 2008.
- (9) K. Takakura, K. Nakata, K. Fujimoto, K. Sakima, N. Kubo, "IASCC Properties of Cold Worked 316 Stainless Steel in PWR Primary Water," *Proc. of 14th Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems*, pp.1207-1218, 23-27 August 2009.
- (10) R.W. Bosch, M. Vankeerberghen, R. Gerard, F. Somville, "Crack initiation testing of thimble tube material under PWR conditions to determine a stress threshold for IASCC," *Journal of Nuclear Materials*, vol.461, pp.112-121, 2015.
- (11) C. Jiaxin, J. Anders, L. Fredrik, E. Peter and E. Pal, "Effect of Neutron Irradiation on the Microstructures of Oxide Films formed on Corroded Austenite Stainless Steel in PWR," *Proc. of Fontevraud 9*, 2018.
- (12) Y. Chimi, Y. Kitsunai, S. Kasahara, K. Chatani, M. Koshiishi and Y. Nishiyama, "Correlation between locally deformed structure and oxide film properties in austenitic stainless steel irradiated with neutrons," *Journal of Nuclear Materials*, no. 475, pp.71-80, 2016.
- (13) S. S. Raiman, P. Wang, G. S. Was, "Irradiation accelerated corrosion of stainless steel," *Proc. of Fontevraud 8*, 2014.
- (14) 西岡弘雅, 福谷耕司, 藤井克彦, 橋内裕寿, "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", *INSS JOURNAL*, vol. 19, pp.131-143, 2012.
- (15) 福村卓也, 福谷耕司, 藤井克彦, 三浦照光, 橋内裕寿, "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". *INSS JOURNAL*, vol. 22, pp.92-101, 2015.
- (16) K. Fukuya, H. Nishioka, K. Fujii, Y. Kitsunai, "Characterization of surface oxides formed on irradiated stainless steels in simulated PWR primary water," *Proc. of Fontevraud 8*, 2014.
- (17) K. Fujii, H. Nishioka, K. Fukuya and T. Torimaru, "Effects of Dissolved Hydrogen on IASCC Behavior," *Proc. of Fontevraud 7*, 26-30, September, 2010.
- (18) K. Fukuya, M. Nakano, K. Fujii and T.

- Torimaru, "IASCC Susceptibility and Slow Tensile Properties of Highly-irradiated 316 Stainless Steels," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.41, No.6, pp.673-681, 2004.
- (19) K. Fukuya, H. Nishioka, K. Fujii and T. Torimaru, "Effects of dissolved hydrogen and strain rate on IASCC behavior in highly irradiated stainless steels," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol.45, No.5, pp.452-458, 2008.
- (20) 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.
- (21) 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.
- (22) K. Fukuya, K. Fujii, M. Nishioka and Y. Kitsunai, "Evolution of Microstructure and Microchemistry in Cold-worked 316 Stainless Steels under PWR Irradiation," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol.43, pp.159-173, 2006.
- (23) 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-", *INSS JOURNAL*, vol. 18, pp.137-151, 2011.
- (24) M. Kamaya, Y. Kawamura, T. Kitamura, "Three-dimensional local stress analysis on grain boundaries in polycrystalline material," *Int. J. Solids Struct.* Vol.44, p.3267, 2007.
- (25) 村上健太, 藤本浩二, 小林高揚, 崎間公久, 岩井兵夫, 関村直人, "イオン照射した316ステンレス鋼のPWR溶存水素に対する腐食挙動", *日本原子力学会「2012年秋の大会」予稿*, J37, 2012.
- (26) 寺地巧, 有岡孝司, "高温水環境下におけるSUS316の皮膜に及ぼす水化学環境と材料中Cr濃度の影響", *INSS JOURNAL*, vol. 11, pp.153-160, 2004.
- (27) 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, "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-バップルフォーマボルト材とフラックスシングルチューブ材の比較-", *INSS JOURNAL*, vol. 24, 2017, NT-6.
- (28) 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, "中性子照射ステンレス鋼の変形挙動-バップルフォーマボルト材とフラックスシングルチューブ材の比較-", *INSS JOURNAL*, vol. 26, 2019, NT-5.
- (29) H. Nishioka, K. Fukuya, K. Fujii and T. Torimaru, "IASCC properties and mechanical behavior of stainless steels irradiated up to 73dpa," 13th EDM, CNS, 2007.
- (30) H. Nishioka, K. Fukuya, K. Fujii and T. Torimaru, "IASCC Initiation in Highly Irradiated Stainless Steels under Uniaxial Constant Load Conditions," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 45, No. 10, pp.1072-1077, 2008.
- (31) 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*, vol. 25, 2018, NT-5.