

照射後焼鈍による照射ステンレス鋼の材料特性変化とIASCC感受性の関係

Material Property Changes During Post-Irradiation Annealing and Their Effects on IASCC

福谷 耕司 (Koji Fukuya)* 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)*

要約 25dpaまで中性子照射された冷間加工316ステンレス鋼について、400～550℃の範囲で照射後焼鈍を行い、マイクロ組織、粒界組成、硬さの回復挙動を調べるとともに、PWR一次系模擬水環境での低歪速度引張試験により評価したIASCC感受性との関係を検討した。マイクロ組織については、照射直後に形成されていた高密度のブラックドット、転位ループ、ヘリウムバブルの数密度の減少がおり、硬さの回復はこのマイクロ組織の回復とよく一致していた。マイクロ組成については、粒界でのCr欠乏とNi偏析は焼鈍によりほとんど回復しなかったが、Siは高温で回復する傾向が見られた。また、照射誘起相である γ' 析出物が形成され、焼鈍により密度が増加することが分かった。照射によるIASCC感受性は焼鈍の上昇とともに回復し550℃で大きく回復した。IASCC感受性と材料の回復の焼鈍温度依存性を検討した結果、IASCCに寄与しているのは粒界組成ではなく、マイクロ組織や硬さであることが示唆された。

キーワード IASCC, マイクロ組織, ミクロ組成, 粒界偏析, 照射後焼鈍

Abstract Recovery behavior in microstructure, grain boundary segregation and hardness due to post-irradiation annealing at 400 - 550 °C was investigated in cold-worked 316 stainless steels irradiated to 25 dpa. IASCC susceptibility in simulated PWR primary water was also examined by using slow strain rate tensile testing and its relation to material property changes was discussed. The population of black-dots, dislocation loops and helium bubbles decreased during annealing. Recovery trend of hardness was coincident with that of microstructures. Grain boundary segregation of Cr and Ni remained almost unchanged while Si recovered during annealing. Radiation-induced γ' precipitates were formed and their number density increased during annealing. The IASCC susceptibility decreased with increasing annealing temperature and a significant decrease occurs after annealing at 550°C. Comparison of temperature-dependent recovery in IASCC susceptibility and material properties suggested that the primary contributor to IASCC is not grain boundary composition but microstructure and hardening.

Keywords IASCC, microstructure, microchemistry, grain boundary segregation, post-irradiation annealing

1. はじめに

照射誘起応力腐食割れ (IASCC) は、軽水炉炉内構造物に使用されているステンレス鋼に発生する粒界割れ現象であり、寿命延長における重要な課題となっている。IASCCの寿命評価手法と対策技術の確立のためにはそのメカニズムの解明が重要であり、多くの研究が行われている。IASCCは、材料・環境・応力のそれぞれに照射の影響がある複合的な現象であるが、中性子照射により発生する材料の変化が本質的に重要であると認識されている。300℃付近の温度でステンレス鋼が中性子照射を受けた場合には、マイクロ組織の変化、それに起因する機械的性質

の変化、照射誘起偏析のマイクロ組成変化が顕著に生ずるので、それらのもつ役割を解明することが課題となっている^{(1)~(3)}。通常の中性子照射では、マイクロ組織の変化、機械的性質の変化、粒界組成変化が同時に進行するため、それぞれの役割を個別に解明することは難しい。このため、これらを区別する方法として、照射後に高温で焼鈍する照射後焼鈍が用いられている。照射によるマイクロ組織や組成の変化は、高温で焼鈍することにより回復するが、その回復の程度が異なれば、照射のままの状態とは異なる材料状態を作ることが可能となる。BWRのような溶存酸素を含む水環境でのIASCCに対して焼鈍を適用した研究がいくつか報告されており、マイクロ組織・組成

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

変化の役割が議論されている^{(4)~(10)}。

本研究では、PWR一次系水環境でのIASCCのメカニズム解明の一環として高照射材に照射後焼鈍を適用し、ミクロ組織、機械的性質、粒界組成とIASCCの関係を検討した。なお、本試験結果の一部を含めて、PWR一次系水環境のIASCCでは材料の照射硬化が重要な役割をもつことを既に報告しているが^{(11)~(14)}、ここではその後得られたミクロ組織の詳細観察結果や回復過程の考察も含めて評価した結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 供試材

本研究で用いた試験材は、15%冷間加工したSUS316鋼であり、国内のPWRで使用されたシンプルチューブから採取した。化学組成を表1に示す。本研究で用いた試験片の中性子照射量は $3.8 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{MeV}$)、対応するはじき出し損傷量は25dpaである。損傷速度は $6.5 \times 10^{-8} \text{dpa/s}$ 、照射温度は320°Cである。

照射後焼鈍は、試験片に加工した後、温度400、450、500および550°Cで1時間大気中にて行った。なお、本材料では600°C以上の温度では熱鋭敏化が起こる可能性があるため、焼鈍温度の上限を550°Cとしている。

表1 供試材の化学組成 (単位wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.04	0.62	1.63	0.022	0.006	12.61	16.94	2.22	Balance

2.2 SCC試験

320°CのPWR一次系模擬水で低歪速度引張試験(SSRT)を実施した。水質条件は500ppmB, 2ppmLi, 30ccH₂/kgH₂Oである。試験片形状を図1に示す。歪速度は $6.7 \times 10^{-8} / \text{s}$ とした。試験後に走査型電子顕微鏡(SEM)により破面形態の観察を行った。

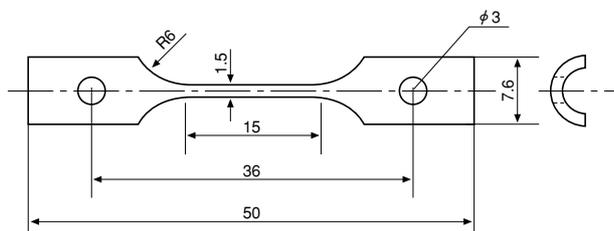


図1 SSRT試験片の形状 (単位mm)

2.3 材料試験および分析

未焼鈍材および焼鈍材について、硬さ測定、ミクロ組織観察、粒界組成分析を実施した。

硬さは、チューブの長さ方法に垂直な断面について500gのマイクロビッカース硬度計で測定した。測定点数は5点とした。

ミクロ組織観察は200kVの日立製作所製のH800型透過型電子顕微鏡(TEM)を使用して実施した。粒界組成分析は、電界放射型電子銃をもつ日立製作所HF2000型透過型電子顕微鏡(FETEM)とエネルギー分散型X線分光分析装置(EDX)で実施した。分析ビーム直径は約1nmである。TEM観察およびFETEM分析の試料は、5%過塩素酸を含む酢酸溶液中で電圧30V、温度-40°Cで電解研磨することにより作成した。粒界組成分析は各試験片について3個の大傾角粒界に対して実施した。

3. 結果

3.1 IASCC感受性

表2にSSRT試験の結果をまとめて示す。本表の最大応力時歪および破断伸びは見かけの降伏発生以降の塑性伸びで示している。また、き裂進展速度は、破面の最大粒界割れ深さを最大応力から破断までの試験時間で割って求めたみかけの値である。図2に試験後の破面のSEM像を示す。未焼鈍材およびすべての温度の焼鈍材で粒界SCCが認められ、粒内SCCは認められなかった。焼鈍前の粒界破面率89%は、同一シンプルチューブの同一SSRT条件での粒界破面率データ59%(6dpa照射)および78%(35dpa照射材)⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾よりもやや高い値であった。粒界破面率は焼鈍温度の増加とともに単調に減少し、550°C焼鈍材では8%と非常に小さい値となっている。最大応力には一定の傾向が見られない。図3には最大応力時歪およびき裂進展速度の焼鈍温度依存性を示すが、焼鈍による顕著な回復は550°Cで生じている。550°C焼鈍材ではSSRT試験中に耐力を超えてから加工硬化を示し、未焼鈍材や500°C以下の焼鈍材に比べて大きな伸びを示した。これらのデータから、IASCC感受性は焼鈍温度の増加とともに低くなり、550°Cでは大きく減少することがわかった。

表2 照射後焼鈍材のPWR一次系模擬水中のSSRT試験結果

焼鈍温度	最大応力 (MPa)	最大応力時の塑性伸び (%)	破断時の塑性伸び (%)	粒界破面率 (%)	き裂進展速度 (mm/s)
焼鈍前	937	<0.1	0.9	89	9.1×10^{-6}
400℃	508	<0.1	0.3	63	4.1×10^{-5}
450℃	660	<0.1	0.5	50	1.2×10^{-5}
500℃	806	0.1	0.9	30	6.1×10^{-6}
550℃	865	4.0	6.7	8	4.7×10^{-7}

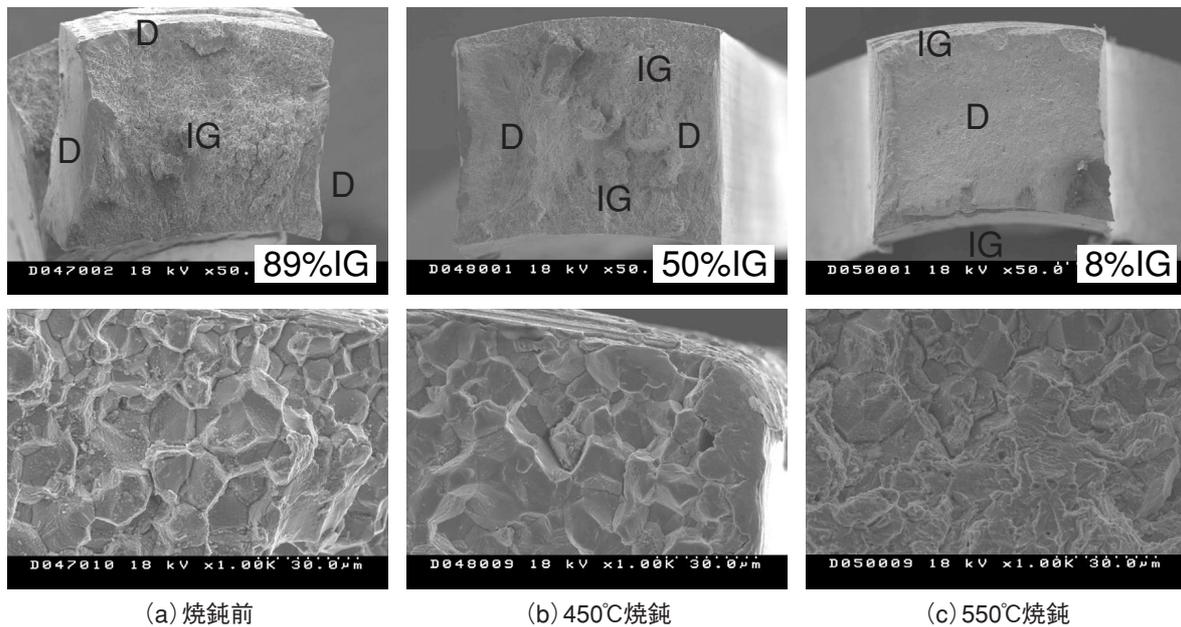


図2 SSRT試験後の破面SEM像

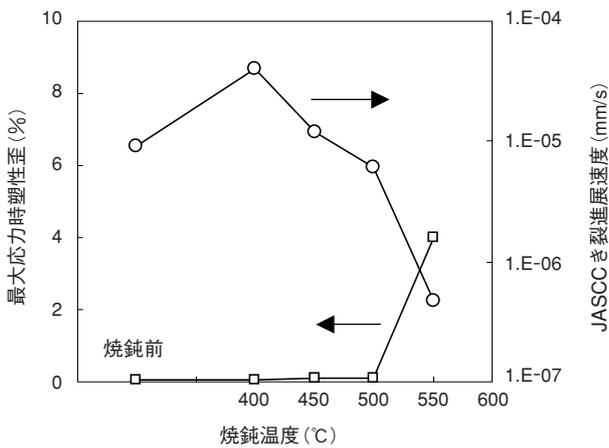


図3 照射後焼鈍によるIASCC感受性の回復

3.2 硬さ

表3には、硬さ測定値 (Hv)、未照射状態からの硬さ変化量 (ΔHv)、および、照射による硬さ増加分

(焼鈍前 $\Delta Hv=151$) に対する焼鈍後の残留割合を示す。焼鈍前の硬さは376であり、焼鈍温度の増加とともに回復し、550℃の焼鈍後でも313と高い値を示した。550℃焼鈍後の残留率は照射による硬さ増加分の58%であり、照射による増加分の約半分まで回復していることがわかった。

表3 焼鈍材の硬さ測定結果

焼鈍温度	硬さ (Hv)	未照射材に対する硬さ増加 (ΔHv)	照射硬化量の焼鈍後の残留率 (%)
未照射	225	—	—
焼鈍前	376	151	100
400℃	374	149	99
450℃	367	142	94
500℃	350	125	83
550℃	313	88	58

3.3 ミクロ組織

未焼鈍材，焼鈍材ともに，転位ループ，ブラックドット（点状の像を示す欠陥集合体），キャビティが均一に分布しているのが観察された。

図4は典型的な転位組織のTEM像を示す。上の像は $g=200$ の2波条件での明視野像であり，高密度のブラックドットと転位ループの像を示している。下の像は(111)面上の積層欠陥に起因するストリークによる暗視野像であり， $1/3\langle 111 \rangle$ のバーガースベクトルをもつ転位ループ（以下フランクループとする）の像を示している。焼鈍前の組織には線状のネットワーク転位は観察できないが， 550°C では観察される。フランクループは直径が $5\sim 30\text{nm}$ であり，格子間原子型のフランクループと考えられる。ブラックドットは 5nm 程度の微細な像であり，同一視野での明視野像と暗視野像の比較から，フランクループとは別の実体であることが確認できたが，極めてサイズが小さいため正確な同定は困難であった。文献に示された 300°C 付近で照射されたステンレス鋼の観察例^{(15)~(19)}と比較すると，多くは格子間原子型の集合体と考えられる。

図5はアンダーフォーカスで撮影したキャビティの吸収コントラスト像を示す。これらキャビティは

球形で試料内にはほぼ一様に分布している。焼鈍前の試料のキャビティは，照射量の異なる同一材で観察されたヘリウムバブルと形態や密度・サイズがほぼ同じであることから⁽²⁰⁾，ヘリウムバブルであると判断される。焼鈍すると空孔集合体である積層欠陥4面体（SFT）が生成する場合のあることが知られているが⁽²¹⁾，本研究では 550°C 焼鈍材でのみ約 2nm のSFTが極めて少数観察された。

図6には，フランクループ，ブラックドット，ヘリウムバブルのサイズ分布の変化を示す。表4には，これらの平均直径と密度を示す。なお，表4および図6には，後述する γ' 析出物のデータもあわせて示した。フランクループでは，焼鈍により小さいサイズの方が大きく減少しており，小さいものから焼鈍により消滅していることがわかる。このため， 550°C では平均サイズはやや大きくなっている。ブラックドットもフランクループと同様にサイズの小さいものが焼鈍により消滅している。ヘリウムバブルでは， 400°C の焼鈍で密度がほぼ半分に減少するが， 450°C と 550°C では変化は小さくなっている。ヘリウムバブルの平均径はほとんど変化していない。

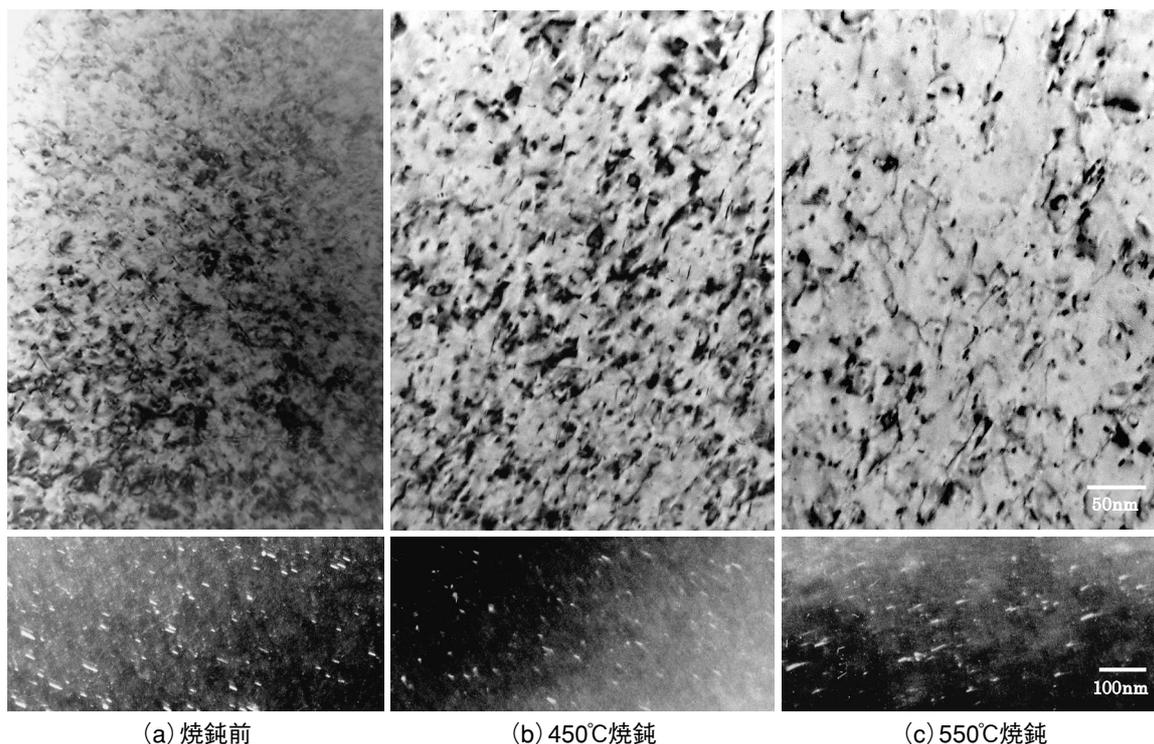
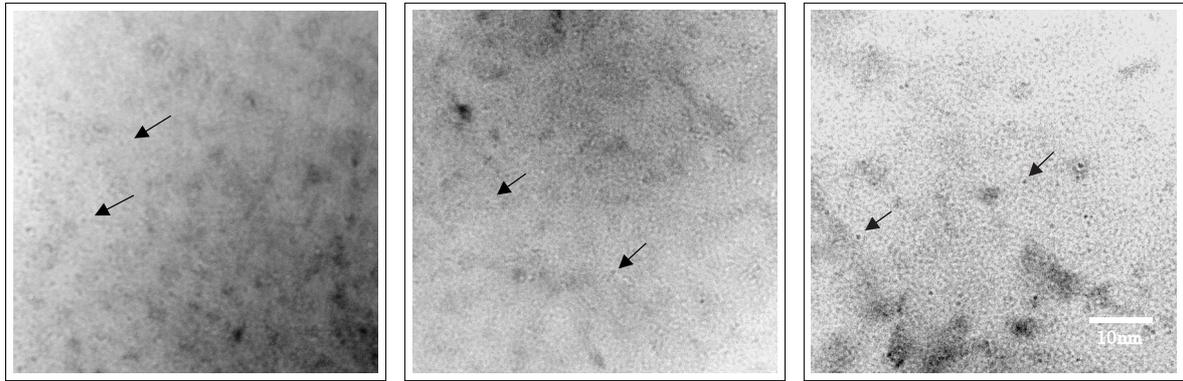


図4 焼鈍材の転位組織のTEM像：上は $g=(200)$ の明視野像，下は(111)ストリークによる暗視野像



(a) 焼鈍前

(b) 450°C焼鈍

(c) 550°C焼鈍

図5 ヘリウムバブルのTEM像（アンダーフォーカスでの吸収コントラスト像）

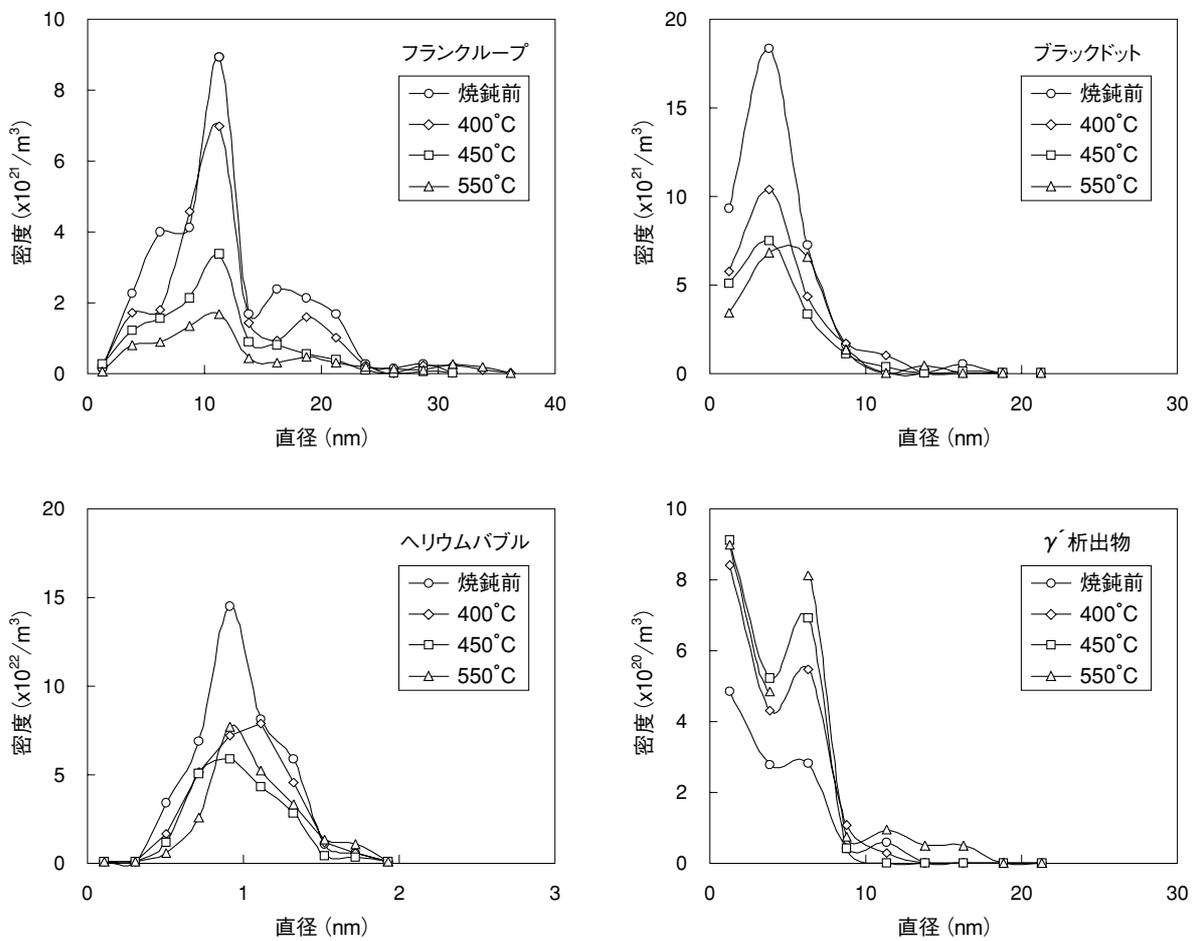
図6 フランクループ、ブラックドット、ヘリウムバブルおよび γ' 析出物のサイズ分布の焼鈍による変化

表4 焼鈍材のTEM観察結果のまとめ

		焼鈍温度			
		焼鈍前	400℃	450℃	550℃
フランクグループ	平均直径(nm)	11.2	11.3	11.1	12.8
	密度(m ⁻³)	2.8x10 ²²	2.1x10 ²²	1.1x10 ²²	6.9x10 ²¹
ブラックドット	平均直径(nm)	4.0	4.2	4.5	4.9
	密度(m ⁻³)	3.7x10 ²²	2.3x10 ²²	1.7x10 ²²	1.9x10 ²²
ヘリウムバブル	平均直径(nm)	0.95	0.98	0.94	0.99
	密度(m ⁻³)	4.0x10 ²²	2.8x10 ²²	2.0x10 ²²	2.1x10 ²²
γ'析出物	平均直径(nm)	3.7	3.4	3.3	4.1
	密度(m ⁻³)	1.2x10 ²¹	2.0x10 ²¹	2.2x10 ²¹	2.4x10 ²¹

3.4 ミクロ組成変化

化学組成の局所的な変化として、照射による粒界偏析とγ'析出物形成、および焼鈍による変化が観察された。

図7には粒界近傍の元素分布の例を示す。焼鈍前の照射のままでは照射誘起偏析による顕著なCr欠乏と、NiおよびSiの濃縮が見られる。焼鈍後でも分布形状にはほとんど変わっておらず、元素分布の幅には変化はほとんどない。表5には各試料の3粒界の測定値を平均した粒界濃度と偏析量（粒界濃度と粒内濃度の差）を示す。図8には粒界濃度の焼鈍温度

依存性を示す。Crは焼鈍によりわずかに増加する傾向を示すがその変化は極めて小さい。Niは焼鈍により粒界濃度が1～3%程度増加している。Siは粒界濃度が減少しており、500℃と550℃で変化が大きい。Moは500℃までは粒界で減少したままで変化はほとんどないが、550℃で粒内濃度を越えて濃縮している。照射誘起の粒界偏析に対する焼鈍の影響は元素毎に異なっており、本研究の焼鈍条件では、主要元素であるCrとNiでは偏析の回復はほとんどなく、SiとMoでは温度の高い条件で回復する傾向にあることがわかった。

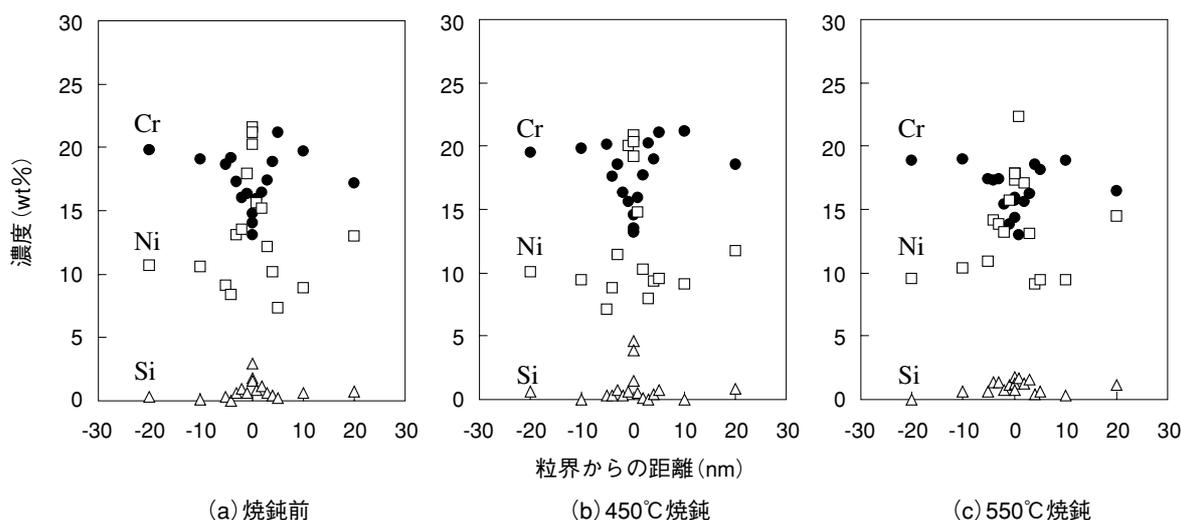


図7 焼鈍材の粒界近傍の元素分布の例

表5 焼鈍材の粒界濃度および偏析量の測定結果 (単位wt%)

焼鈍温度		Fe	Cr	Ni	Si	P	Mo
焼鈍前	粒界濃度	62.01	13.05	20.80	2.77	0.06	1.32
	偏析量	-5.90	-5.27	9.79	2.23	-0.15	-0.70
400℃	粒界濃度	59.32	13.48	23.28	2.84	0.02	1.06
	偏析量	-7.51	-5.27	11.64	2.33	0.02	-1.22
450℃	粒界濃度	60.92	14.02	21.64	2.50	0.01	0.91
	偏析量	-7.25	-5.01	10.64	2.06	-0.03	-0.41
500℃	粒界濃度	59.53	13.76	23.17	2.25	0.12	1.16
	偏析量	-7.71	-4.70	12.03	1.82	-0.09	-1.36
550℃	粒界濃度	59.90	14.12	21.55	1.81	0.00	2.65
	偏析量	-7.39	-4.95	11.08	1.04	-0.08	0.30

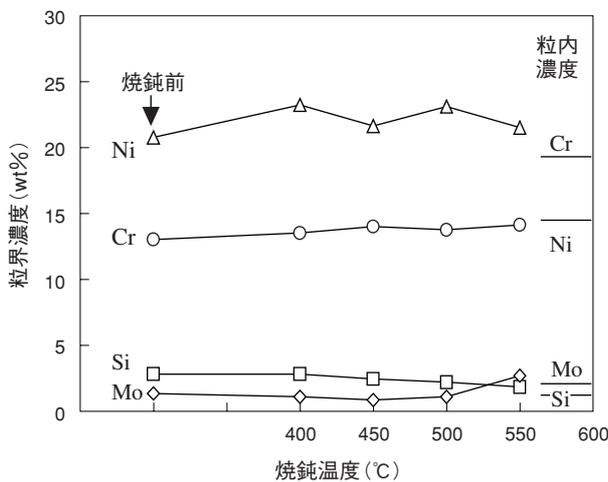
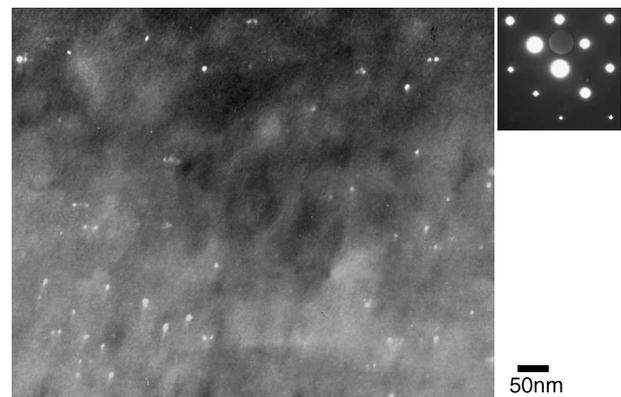


図8 粒界濃度の焼鈍による変化

本研究で観察された析出物は γ' (ガンマプライム)相のみであった。図9に γ' 析出物の暗視野像の例を示す。回折パターン上に γ' 析出物の回折斑点は見られなかったが、予想される回折斑点位置で暗視野像を撮影すると粒状の像が得られることから、 γ' 析出物が生成していることが確認された。 γ' は Ni_3Si 組成の整合析出物であり、実用ステンレス鋼で照射誘起相として知られている⁽²²⁾。500℃以上の高温照射で観察されるが、最近300℃付近の軽水炉照射材でも形成されることがわかってきており^(18,23)、本研究でも新たに確認された。 γ' 析出物は直径10nm以下であり、密度はフランクループやバブルよりも一桁小さいオーダーである。粒界分析において粒内に特異的にSi濃度の高い分析点がみられたが、このときのNi/Siの原子濃度比はほぼ3であり、 γ' 析出物を検出していたものと考えられる。表4と図6に示した γ' 析出物の密度・サイズと焼鈍によるサイズ分布の変化をみると、焼鈍により平均径はあまり変化せずに密度が

約2倍に増加しており、焼鈍中に新たに形成されていることがわかる。サイズ分布は、微細なもの(2.5nm以下)と約7nmの直径のものが多くを示しており、この傾向は焼鈍では変化していない。

図9 γ' 析出物の暗視野像の例 (450℃焼鈍材)

4. 考察

4.1 照射後焼鈍による材料特性の回復

本研究ではPWRで25dpaまで照射した冷間加工316ステンレス鋼について、マイクロ組織、硬さ、粒界偏析の焼鈍による回復データが得られた。ここでは、こうした材料のマイクロ組織等の回復の特徴を文献データとあわせて検討する。照射後焼鈍による回復は、熱空孔の吸収と放出による点欠陥集合体の変化および熱拡散による元素移動により生ずるので、焼鈍の効果は熱空孔の移動度と量に関係するトータルの空孔移動量で整理することができる。この考え方に基づきFeの自己拡散の拡散距離 \sqrt{Dt} (D はFeの拡散係数、

t は時間)を用いて焼鈍中の回復挙動を整理した⁽⁷⁾⁽⁹⁾. 拡散係数は $D=D_0\exp(-Q/kT)$ で与えられる. D_0 は前指数項, Q は活性化エネルギー, T は絶対温度, k はボルツマン定数である. ここでは, $D_0=4.9\times 10^{-5}$ m^2/s , $Q=2.95eV$ を用いた⁽²⁴⁾.

(1) 硬さの回復

図10は拡散距離をパラメータとした硬さの回復について, 本研究のデータと文献データ⁽⁴⁾⁻⁽⁹⁾をプロットしたものである. 硬さの回復の指標として, 照射による硬さ増加量の残留率(%)を用いた. また, 図中の凡例の括弧内には, 焼鈍前の照射による硬さ増加量を示した. この図から, 焼鈍による硬さの回復は, 材料, 照射量, 硬さ増加量などが大きく異なってもほぼ同一の回復曲線で表されることがわかる. 拡散距離の増加(温度, 時間の増加)に伴い硬さは徐々に回復し, 1×10^{-8} m(1時間焼鈍では約650℃に相当)ではほぼ照射前の固さに戻る. 本試験の最大拡散距離を示す550℃で1時間の焼鈍条件は, 照射による硬さ増加量の約50%が回復する条件に相当する.

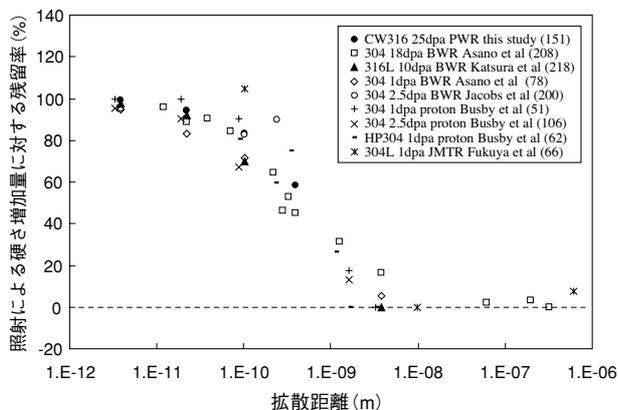


図10 硬さの回復と拡散距離の関係

(2) ミクロ組織の回復

ミクロ組織については, ブラックドット, フランクループ, ヘリウムバブルの密度の減少が起こり, サイズの変化は小さいことがわかった.

格子間原子型フランクループの焼鈍中の変化としては, 熱空孔を吸収して縮小していきサイズの小さいものから消滅していく過程が主である. 平均値付近より小さい部分で密度が大きく減少するという, 本研究で得られたサイズ分布の変化と対応している. 図11は拡散距離をパラメータとしたフランクループの回復について, 本研究のデータと文献データ⁽⁴⁾⁽⁷⁾をプロットしたものである. フランクループの回復には転位密度(単位体積あたりのフランクループ周

長の合計)の残留率を用いた. 本研究のデータは文献のデータよりもやや回復が大きい傾向を示している. 拡散距離に対するフランクループの回復率を図9の硬さの回復率と比較すると, $10^{-11}\sim 10^{-10}$ の範囲でフランクループの方が回復が大きい. ブラックドットでは, 密度の減少, 550℃でのわずかなサイズの増加が見られた. フランクループの回復とよく似ており, ブラックドットの多くが格子間原子型であることを示唆している.

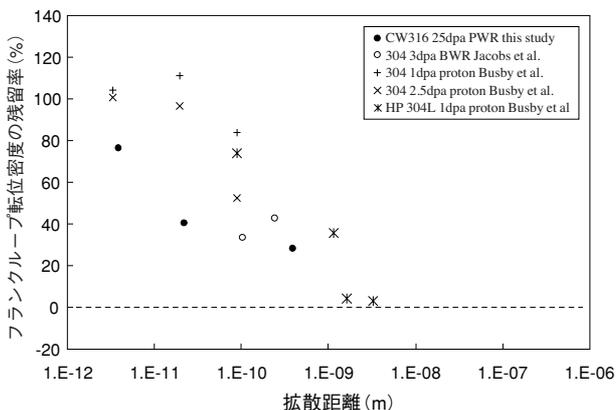


図11 フランクループ転位密度の回復と拡散距離の関係

空孔集合体であるSFTとヘリウムバブルの焼鈍挙動を検討する. ヘリウムバブルは空孔とヘリウム原子の集合体であり, 焼鈍中には空孔の放出と吸収や移動などを生ずる. ヘリウムバブルは, 焼鈍によりサイズはほとんど変化せず, 密度のみが減少しているので, 空孔放出による縮小消滅のみが起こっており, バブルの移動合体はほとんど起こっていないことがわかる. また, ヘリウムバブルの密度減少は400℃で大きく, 450℃と550℃は400℃とほとんど変わっていない. このことはヘリウムバブルの性質が一様ではなく, 低い温度の400℃で消失するものと, 550℃でも安定なものがほぼ半数ずつ混在していることを示唆している. 前者は, ヘリウムをほとんど含まないようなボイドに近いものであって400℃で熱分解するが, 後者は十分な量のヘリウムを含む平衡バブルであり, 高温でも熱的に安定であると考えられる. 本研究ではSFTは550℃の焼鈍材でのみわずかに観察された. 石山らは, BWRで18dpaまで照射した304ステンレス鋼を焼鈍し, 焼鈍前にはSFTもバブルも観察されなかったが, 550℃焼鈍後にはSFTが, 650℃焼鈍後にはヘリウムバブルが支配的な組織となったと報告している⁽²¹⁾. この報告と比較すると, 本研究の照射材では多量のヘリウムバブルが照射直後

に形成されていることから、熱空孔は既に存在するヘリウムバブルと作用し、550℃の焼鈍中に新たな空孔集合体としてのSFTの形成は極めてまれにしか起こらなかったと考えられる。

(3) ミクロ組成の回復

図12は、拡散距離をパラメータとした粒界のCr欠乏量、Ni偏析量、Si偏析量の回復について、本研究のデータと文献データ⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾をプロットしたものである。Cr欠乏は、拡散距離が 1×10^{-9} mまでは回復は緩やかであり、これを越えると急激に回復する傾向を示している。Ni偏析の変化もほぼ同様である。本研究の焼鈍条件での拡散距離は 1×10^{-9} m以下であり、これらの主要元素については照射誘起偏析の回復は小さい領域である。一方、Si偏析では、データのばらつきが非常に大きいもののCrやNiよりも小さい拡散距離で回復が進行している。本研究のデータでは550℃で1時間の焼鈍（拡散距離 4×10^{-10} m）で、焼鈍前のSi偏析量がほぼ1/2まで回復している。Si偏析の回復がCrやNiの回復よりも速いのは、Siの熱拡散係数がCrやNiよりも大きく、焼鈍中の熱拡散による回復も早いためであると考えられる。

γ' 析出物は焼鈍によりあらたに形成されることがわかった。この析出物が照射中に形成される機構はNiとSiのシンクでの照射誘起偏析による濃縮が考えられているが⁽²²⁾、焼鈍中に形成が起ころうことはこれまで知られていない。この焼鈍による形成の機構としては、照射によりNiとSiが濃縮されたフランクループ等のシンク位置で、焼鈍中に熱的な原子再配列がおこり Ni_3Si 相として観察できるようになったためであると考えられる。粒界偏析の焼鈍による変化として、400~500℃でNiの粒界濃度が増加する傾向が見られたが、 γ' 析出物の焼鈍中の形成と関連している現象である可能性がある。また、300℃付近で照射したステンレス鋼の γ' 析出物の平均直径はほとんどの文献で5~7nmと報告されており、今回の焼鈍試験でも直径5~7nmの析出物の密度が選択的に増加している。焼鈍中の粒界でのNiの増加や特異的なサイズの析出物の形成がどのような機構で生じているかは現時点では不明である。

(4) 硬さとミクロ組織の対応

材料強度（硬さや耐力）の変化は、転位運動の障害物となるフランクループ等の密度とサイズの増減に依存する。ここでは、観察されたミクロ組織（ γ' 析出物も含めた）の回復と硬さの回復が対応しているかどうかを検討した。

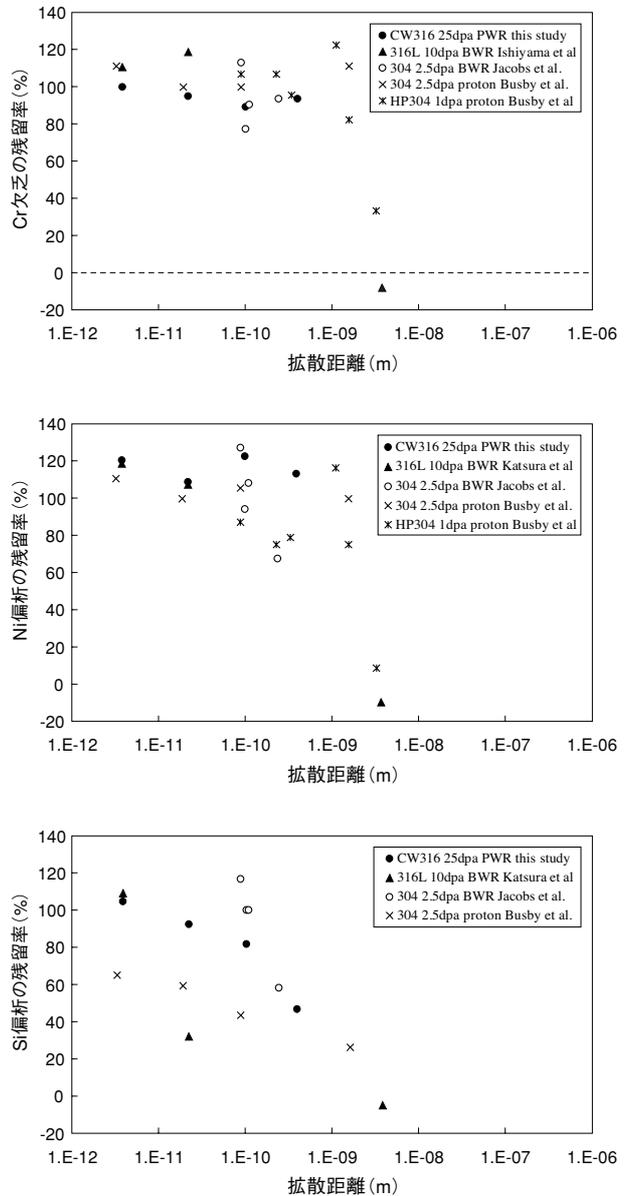


図12 粒界のCr欠乏（上）、Ni偏析（中）とSi偏析（下）の回復と拡散距離の関係

照射による耐力増加量 $\Delta\sigma_y$ は、フランクループ、ブラックドット、ヘリウムバブル、 γ' 析出物、完全転位による個別の耐力増加寄与分をそれぞれ $\Delta\sigma_{FL}$ 、 $\Delta\sigma_{BD}$ 、 $\Delta\sigma_{HB}$ 、 $\Delta\sigma_{GP}$ 、 $\Delta\sigma_{NT}$ とすると、 $\Delta\sigma_y = (\Delta\sigma_{FL}^2 + \Delta\sigma_{BD}^2 + \Delta\sigma_{HB}^2 + \Delta\sigma_{GP}^2)^{1/2} + \Delta\sigma_{NT}$ で求められる。括弧内の個別の耐力寄与分 $\Delta\sigma$ は、その欠陥種の密度 N と直径 d を用いて、 $\Delta\sigma = \alpha M \mu b \sqrt{Nd}$ で求められる。完全転位の場合は、転位密度を ρ として、 $\Delta\sigma_{NT} = \alpha M \mu b \sqrt{\rho}$ で求められる。ここで、 α は硬化係数、 M はテイラー係数（= 3.06）、 μ はせん断係数（= 76000MPa）、 b は転位のバーガスベクトルの大きさ（= 0.255nm）である。フランクループ、ブラックドット、ヘリウム

バブル、 γ' 析出物に対する硬化係数は、文献で用いられる値としてそれぞれ0.4, 0.2, 0.2, 0.4と仮定した⁽¹⁵⁾。なお、ネットワーク転位については、照射材での定量化が困難であることから除外した。測定した硬さ増加量 ΔHv から耐力増加量への換算は、よく使用される $\Delta\sigma_y = 3.6 \Delta Hv$ という関係を用いた。図13に硬さ増加から計算した耐力増加量と組織から計算した耐力増加量を比較して示す。マイクロ組織から計算した値の中では、硬化係数が大きく密度が高いフランクループの寄与が大きくなっている。マイクロ組織から計算した値は、硬さから計算した値よりも小さい傾向であり、特に、400℃と450℃で100~150MPa下回っている。この違いは、今回の観察で定量化が困難であった完全転位成分の変動によるものと考えられる。焼鈍中にフランクループのサイズ分布の形がほとんど変化していないことは、大きいサイズのフランクループの密度減少が完全転位への転換により起こっている可能性を示唆しており、フランクループの減少に対応した完全転位成分の増加があると考えられる。400℃と450℃では15nm以上のフランクループの密度減少が完全転位への転換で起こっていると仮定すると、これによる完全転位密度の増加は $1 \sim 2 \times 10^{14} m^{-2}$ となり、対応する耐力の増加は100~200MPa ($\alpha=0.2$ と仮定)と計算される。この値は図13で上述の差とほぼ同じとなっている。550℃では、TEM観察で線状の転位のセグメントが観察されており、また、転位の回復の起こる温度であることから、完全転位成分の寄与はほとんどなくなり、硬さ増加から計算した耐力増加量と組織から計算した耐力増加量が比較的良好一致したものと考えられる。

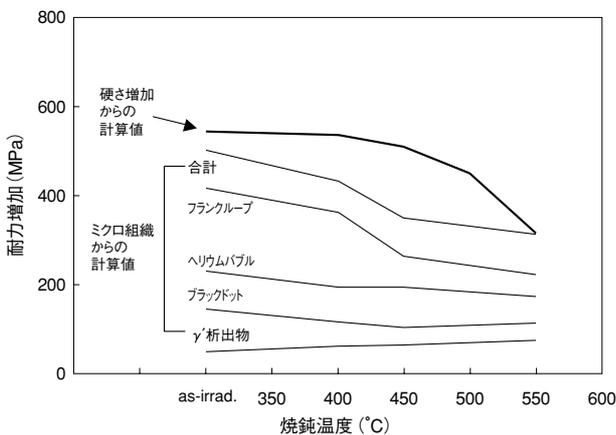


図13 硬さ増加から計算した耐力増加とマイクロ組織から計算した耐力増加の比較

4.2 IASCC感受性と材料特性変化の関係

本研究で得られたマイクロ組織、硬さ、粒界偏析の照射後焼鈍による回復挙動と、SSRT試験によるIASCC感受性の変化を比較し、IASCC感受性の変化を決めている要因を検討した。図14は、本研究で得られたIASCC感受性、材料変化のデータを、拡散距離をパラメータとして照射直後の焼鈍前の値に対する焼鈍後の値の比率(残留率)としてプロットしたものである。IASCC感受性については、粒界破面率、破断歪、き裂進展速度を示している。破断歪については焼鈍温度の増加とともにIASCC感受性が低くなる傾向にあわせるため逆数をプロットしている。マイクロ組織についてはフランクループの転位密度をプロットしている。

まず、粒界組成との関係を見ると、ステンレス鋼の主要元素であるCrの欠乏とNi濃縮は、本研究の焼鈍条件の範囲では焼鈍前からほとんど変化していないことから、焼鈍によるIASCC感受性の回復には寄与していないと判断される。また、図中にはプロットしていないが、Moについては500℃以下の焼鈍では欠乏したままでその量にはほとんど変化がなく550℃でのみ欠乏から濃縮に転じていることから、IASCC感受性の回復に主要な影響をもっていないと考えられる。Siについては、その偏析の回復傾向がIASCC感受性の回復傾向と一致している。Siがステンレス鋼のPWR一次系模擬水中の粒界型SCCに悪影響をもつ可能性については、非照射の粒界組成模擬材においてき裂進展試験⁽²⁵⁾やSSRT試験⁽²⁶⁾で示唆されている。しかし、Siを0.01%程度まで低減したいわゆる高純度ステンレス鋼をPWR炉内で約10dpa照射すると、通常純度(Siは0.5~1%)のステンレス鋼と同様にIASCCを生ずることが報告されている⁽²⁷⁾。

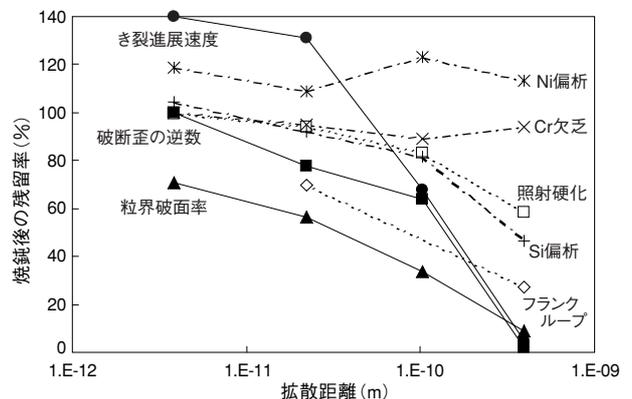


図14 IASCC感受性の回復と材料特性の回復の比較

このデータは、照射材においてはSiが単独でIASCCの主要因であるとはいえないことを示している。本研究では、粒界Si濃度は焼鈍前の2.8%から550℃焼鈍後の1.8%に減少しているが、550℃焼鈍後のIASCC感受性は非常に小さい。これは、前述のSiが0.01%でも照射材でIASCCを発生するとするデータとは量的に大きな差をもっており、Si偏析の回復が単独でIASCC感受性の回復に寄与するとは考えづらい。

マイクロ組織の回復傾向は、照射硬化もフランクループもともにIASCC感受性の回復と傾向は一致している。しかし、照射硬化の場合、550℃での残留率(約60%)は、IASCC感受性の回復量(10%以下)と差が大きい。フランクループの場合は破面率と比較的一致した傾向を示している。照射硬化量とIASCC感受性の回復の大きな差は、IASCC感受性が照射による強度の増加分ではなく、強度自体により決まっていると考えたと説明可能である。焼鈍材の耐力は、未照射材の耐力(350MPa)に前述の硬さ増加と耐力増加の関係 $\Delta\sigma_y = 3.6 \Delta H_v$ から求めた耐力増加を加えることにより計算できる。本研究のデータと文献データ⁽⁸⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾について、IASCC感受性(粒界破面率)と耐力の関係を示したのが図15である。この図は、耐力が約600MPa以上になるとIASCCが発生することを示している。550℃焼鈍材の推定耐力は約660MPaであり、IASCC発生の「しきい値」600MPaに極めて近い値である。このため、照射硬化量の1/2以上が残留しているにも拘わらずこの材料のIASCC感受性が非常に低くなっているものと考えられる。

マイクロ組織そのものであるフランクループの場合は、材料の変形と関連していると考えられる。照射したステンレス鋼では耐力が600MPaを越えると、通常の引張試験で加工硬化が消失するようになり^(13,14)、変形が一様変形から不均一な変形(チャンネル変形)に変化する。上述したように本研究の試験片ではいずれの条件でも推定耐力は600MPaを越えており、チャンネル変形が重要な変形モードになっていると考えられる。フランクループの密度はチャンネルの密度などを変えうるので、転位チャンネルと交差する粒界の歪の蓄積量などに影響し、IASCCの発生と進展に影響をもつと考えられる。このような組織と変形様式の関係に関しては定量的な理解は進んでおらずこれからの課題である。

以上の検討したように、本研究で実施した照射後焼鈍によるIASCC感受性の回復は、粒界偏析の回復よりもマイクロ組織と強度の回復と対応していると考

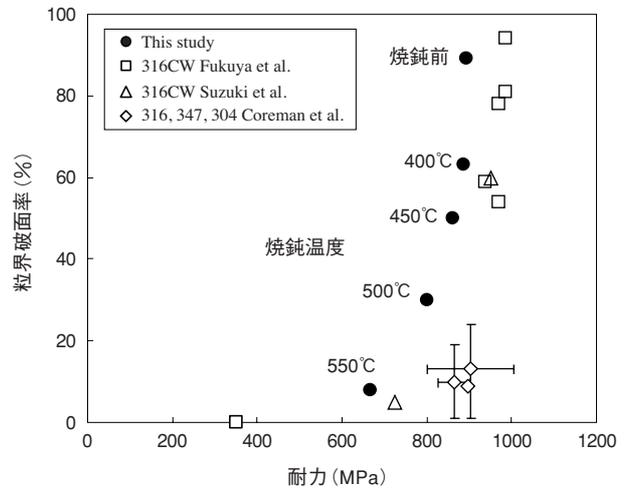


図15 IASCC感受性と耐力関係

えることができる。SSRT試験で評価したIASCC感受性に対する耐力の600MPaというしきい値は、照射量の増加とともに耐力が増加し、この付近の耐力レベルに達すると、照射材特有の不均一変形が支配的になることに対応していると考えられる。今後、変形様式の変化についての検討が重要になると考えられる。

5. まとめ

25dpaまで照射された冷間加工316ステンレス鋼に対して、400～550℃の照射後焼鈍を行い、PWR一次系模擬水中のIASCC感受性、マイクロ組織、硬さ、粒界偏析の回復挙動を調べた。

- (1) IASCC感受性は焼鈍温度の上昇とともに回復し550℃で大きく回復した。
- (2) マイクロ組織については、焼鈍により照射直後に形成されていた高密度のブラックドット、フランクループ、ヘリウムバブルの数密度の減少が観察されたが、サイズの変化はほとんど見られなかった。
- (3) マイクロ組成については、粒界のCrとNiの偏析は焼鈍によりほとんど回復しなかったが、SiとMoでは550℃で回復する傾向が見られた。また、析出物として γ' 析出物の形成が確認され、さらに焼鈍により新たな形成がおり密度が増加することが確認された。
- (4) 硬さは焼鈍により回復し照射による増加分の約60%まで回復した。この回復は γ' 析出物を含むマイクロ組織の回復傾向とほぼ一致していた。
- (5) 硬さ、フランクループ、粒界偏析について得ら

れた回復挙動を拡散距離を用いて検討し、照射条件や材料の大きく異なる文献データとよく整合していることが確認された。

- (6) IASCC感受性の変化と材料性質の回復の焼鈍温度依存性を検討した結果、IASCC感受性の回復に寄与しているのは粒界組成ではなくマイクロ組織や硬さの回復であることが明らかとなった。

文献

- (1) P. Scott, *J. Nucl. Mater.*, 211, 101(1994).
- (2) S. M. Bruemmer et al., *J. Nucl. Mater.*, 274, 299 (1999).
- (3) S. M. Bruemmer, *Proc. of 10th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, NACE (2001).
- (4) R. Katsura et al., *Corrosion* 98, Paper No.132, NACE (1998).
- (5) K. Asano et al., *Proc. of 7th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, p. 1033, NACE (1995).
- (6) A. J. Jacobs et al., *Corrosion*, **51**, 731 (1995).
- (7) A. J. Jacobs and S. Dumbill, p. 1021, *ibid.* (5).
- (8) K. Fukuya et al., *Proc. of 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, p. 555, TMS (1993).
- (9) J. T. Busby, *J. Nucl. Mater.*, **302**, 20 (2002).
- (10) 石山嘉英ら, 日本金属学会1999年年会, 講演番号606.
- (11) G. Furutani et al., *J. Nucl. Mater.*, 288, 179 (2001).
- (12) K. Fukuya et al., *ibid.* (3).
- (13) 中野守人ら, *J. of the Institute of Nuclear Safety System*, 9, 144 (2002).
- (14) M. Nakano et al., *Proc. of International symposium on Mechanism of material Degradation and Non-destructive Evaluation in Light water Reactors*, p.301, INSS (2002).
- (15) G. E. Lucas, *J. Nucl. Mater.*, 206, 287(1993).
- (16) S. J. Zinkle et al., *J. Nucl. Mater.*, 206, 266(1993).
- (17) D. J. Edwards et al., *J. Nucl. Mater.*, 317, 13 (2003).
- (18) D. J. Edwards et al., *J. Nucl. Mater.*, 317, 32 (2003).
- (19) J. F. Williams et al., *Proc. of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors*, p. 725, NACE (1997).
- (20) K. Fujii et al, *ibid.* (3).
- (21) Y. Ishiyama et al., *J. Nucl. Mater.*, 239, 90 (1996).
- (22) P. J. Maziasz, *J. Nucl. Mater.*, 205, 118 (1993).
- (23) S. T. Byrne et al., *Proc. of International Symposium on Contribution of Materials Investigation to the Resolution of Problems Encountered in Pressurized Water Reactors (Fontevraud 5)*, 2002.
- (24) L.A. ジルファルコ著, 北田正弘訳, 結晶中の原子の拡散, 昭和55年, 共立全書.
- (25) G. F. Li et al., *Corrosion*, 56, 460(2000).
- (26) 米澤利夫ら, *材料と環境*, 49, 437(2000).
- (27) F. Garzarolli et al., *ibid.*(5).
- (28) I. Suzuki et al., *Proc. of 4th International Conference on Nuclear Engineering*, Vol.5, 205 (1996).
- (29) J. Coreman et al., *ibid.* (3).