

# PWR一次系模擬水中でのイオン照射した ステンレス鋼の腐食挙動

Corrosion Behavior of Ion-irradiated Stainless Steel in Simulated PWR Primary Water

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を腐食の観点から検討するため、Feイオン照射した冷間加工SUS316ステンレス鋼を320℃のPWR一次系模擬水中で1000時間の腐食試験に供し、腐食挙動に及ぼす照射影響を調べた。酸化膜の構造と組成は未照射材と共通しており、Feを主体とするスピネル酸化物の外層とFeとCrを主体とするスピネル酸化物の内層からなる二層構造であった。試料表面は、腐食された結晶粒とほとんど腐食されない結晶粒に大別された。照射量が増すにつれて、試料表面に占める腐食された結晶粒の面積率が増加しており、照射は粒内腐食を促進させることがわかった。腐食された結晶粒の面積率と転位ループの平均直径および数密度の積とに相関が認められ、転位ループの形成が腐食の促進に関係する可能性が示唆された。また、粒界に沿った酸化の進行も認められた。

**キーワード** 照射誘起応力腐食割れ, ステンレス鋼, イオン照射, 酸化膜, 粒界酸化

**Abstract** Radiation effects on corrosion behavior were investigated by using Fe ion-irradiated cold-worked 316 stainless steel specimens immersed in a simulated PWR primary water of 320°C for 1000 h to clarify the IASCC mechanism from the viewpoint of corrosion. The oxide film was confirmed to be double-layered, the outer layer was Fe-rich spinel and the inner layer was Fe- and Cr-rich spinel, and the microstructure and microchemistry of the oxide film were the same as those known in unirradiated condition. At the surface, corroded grains and non-corroded grains were observed. Area fraction of corroded grains increased as the dose increased, suggesting that ion irradiation would promote corrosion. The increase of area fraction of corroded grains correlated with the product of average diameter and number density of dislocation loops, indicating that the formation of dislocation loop might relate to the irradiation accelerated corrosion of stainless steel. Preferential corrosion along grain boundaries was also found.

**Keywords** IASCC, stainless steel, ion irradiation, oxide film, grain boundary oxidation

## 1. はじめに

照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) は、中性子照射を受けたステンレス鋼に高温高圧水中で応力やひずみ加わることにより生じる粒界型の応力腐食割れである。IASCCは沸騰水型軽水炉 (boiling water reactor, BWR) と加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) の両方で発生が確認されており、軽水炉の主要な高経年化課題の一つに位置付けられている。PWRについてはIASCCの国内事例

は報告されていないが、海外ではフランスのブジェ発電所等でバッフルフォーマボルト (SUS316冷間加工材) の破損が報告されている<sup>(1)</sup>。バッフルフォーマボルトは、冷却水流路の形成を担うバッフル構造を構成するバッフル板とフォーマ板をつなぐボルトであり、炉内に1000本程度用いられている。ボルトの一部が損傷しても安全上の問題にならないことが国際的に認識されているものの、適切な時期に点検を実施し、取替え等の管理をしていくことが重要となる。

バッフルフォーマボルトの損傷は、IASCCが発

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

生する応力と照射量の関係（発生しきい線）にボルト首下部にかかる応力を比較することにより予測され、点検時期が設定される<sup>(1)</sup>。発生しきい線は中性子照射材を用いた定荷重試験によりデータが蓄積されているが、試験に用いられるボルトは最大20dpaの照射損傷を受けた材料しかなく、60年運転を想定した場合に必要な60dpa程度までのしきい線は、より照射量の高い炉内計装用シンプルチューブ（SUS316冷間加工材）を用いた試験データを参考に外挿により求める必要がある。データの外挿の際には、根拠となるIASCC機構の理解が必要となる。

IASCC機構について定説はないが、INSSでは、照射欠陥の形成に起因して発現する転位チャンネル変形機構による粒界での応力集中やひずみの蓄積に加え、照射と腐食による粒界劣化が発生機構として重要であると考え、検討を行っている。粒界での応力集中やひずみの蓄積については、照射量の増加に伴い変形の局所化が増すこと<sup>(2-4)</sup>や粒界三重点や短い粒界ではひずみの蓄積が大きくなり、粒界剥離し易い傾向があること<sup>(5,6)</sup>がこれまでに明らかになっている。粒界劣化については、超微小引張試験法<sup>(7)</sup>を用いて、照射により粒界の結合強度が低下すること<sup>(8)</sup>や粒界にHeバブルが存在すると結合強度が低下すること<sup>(9)</sup>、粒界偏析は粒界Heバブルの形成に影響することにより粒界割れを促進する可能性があること<sup>(10)</sup>を明らかにしてきたが、照射に加えて腐食が重畳した場合の粒界劣化については良く分かっていない。照射と腐食による粒界劣化を検討するためには、照射材の腐食挙動の把握が必要になる。西岡ら<sup>(11)</sup>は、中性子照射材では腐食により形成される酸化膜が未照射材に比べて厚くなることや、一部の粒界が酸化することを報告している。酸化膜が厚くなる傾向はイオン照射材でも確認されており<sup>(12,13)</sup>、照射が腐食挙動に影響することは明らかであるが、その機構は解明されておらず、粒界酸化に関する知見も少ない。

本研究では、ステンレス鋼の腐食挙動に及ぼす照射の影響について機構論的な理解を深めるため、照射によるミクロ組織の変化と腐食により形成される酸化膜の性状との関係をイオン照射を用いて調べた。イオン照射は損傷領域が表面近傍に限られるが、腐食深さを制御することで照射材の腐食試験が可能である。

## 2. 試験方法

### 2.1 供試材とイオン照射

供試材として、15%冷間加工したSUS316ステンレス鋼を用いた。化学組成はFe-0.023C-0.44Si-1.67Mn-0.022P-0.009S-12.51Ni-17.31Cr-2.05Mo (wt%)であり、平均粒径は30 $\mu$ mである。供試材より10 $\times$ 3 $\times$ 1mmの試料3個を放電加工で作製し、試料表面を湿式機械研磨と平均粒径0.04 $\mu$ mのコロイダルシリカで鏡面研磨した。

東京大学重照射研究設備のタンデロン加速器を用いて、340 $^{\circ}$ Cで2.8MeVのFe<sup>2+</sup>イオンを試料表面に照射した。図1に、弾き出しエネルギーを40eV、試料組成をFe-12Ni-17Crとして損傷計算コードSRIM-2013<sup>(14)</sup>を用いて計算した損傷量の深さ方向の分布を示した。なお、損傷量は最大値を1として規格化した。本研究では照射量を表面から深さ1 $\mu$ mまでの損傷量の平均値で定義し、0.2, 1, 5dpaの3条件で照射を行った。0.2dpa照射では損傷速度を1 $\times$ 10<sup>4</sup>dpa/sとし、1dpaと5dpa照射では3 $\times$ 10<sup>4</sup>dpa/sとした。Feの注入量は5dpa照射でも分布のピークで0.2%であり、Feの蓄積による影響はほとんどないと考えられる。

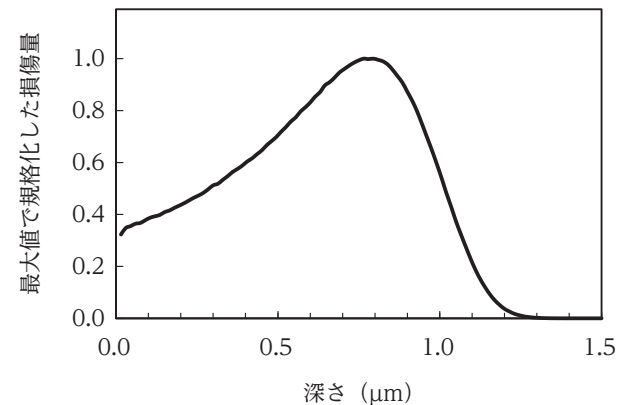


図1 損傷量の深さ方向分布

### 2.2 腐食試験

320 $^{\circ}$ CのPWR一次系模擬水中（H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>：500ppm/B, LiOH：2ppm/Li, 溶存水素濃度：2.7ppm, 溶存酸素濃度：<5ppb）で1000時間の腐食試験を行った。試料は図2に示した固定治具に照射面を上にして設置し、オートクレーブ内に固定した。試料の上部は治具で挟んでおり、試料表面の接液面積は8 $\times$ 3mm

であった。なお、治具と試料の間にはジルコニア板を挟んで絶縁した。

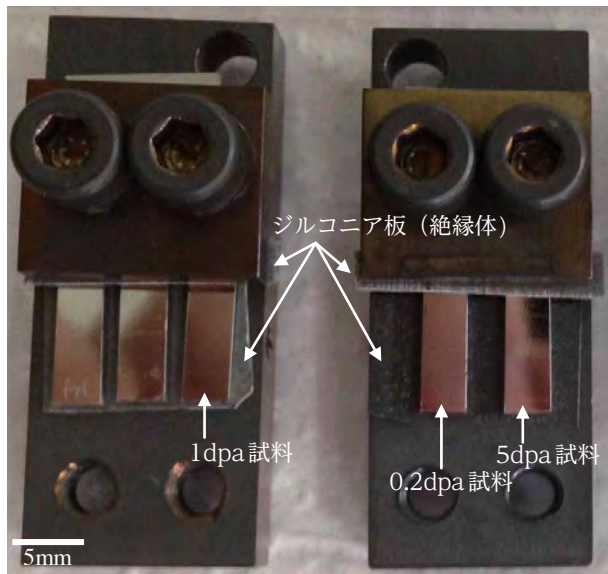


図2 試料の固定治具  
(試料表面には、照射領域と未照射領域の境を示す罫書きを施した)

### 2.3 酸化膜の観察と分析

光学顕微鏡 (Keyence 製 デジタルマイクロスコプ VHX-200) と走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) (Carl Zeiss 製 ULTRA55) を用いて、腐食試験後の試料表面を観察した。また、試料の一部を切り出し、断面の SEM 観察とエネルギー分散型 X 線分析装置 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS) による元素分析に供した。断面については、クロスセクションポリリッシャ加工装置 (日本電子製 SM-09010) を用いて、5~6kV の Ar イオンビームによるミリング加工で平滑化し、電子後方散乱回折 (electron backscatter diffraction, EBSD) 測定で結晶粒界の位置と性格を特定した。なお、切り出した試料の固定に用いた接着剤に S と Si が含まれていたことから、元素分析は S に特性 X 線のピークに近い Mo と Si を分析対象から除いた Fe, Cr, Ni, Mn, O の 5 元素について実施した。また、5dpa 試料の照射領域から大傾角粒界を含む厚さ 100nm 以下の薄膜試料を集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 加工装置 (日立製 FB-2000A) を用いて作製し、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) (日立製 HF-3000) で観察した。TEM 試料

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 製 PIPS 691) を用いて除去した。なお、腐食試験前にマイクロ組織の観察と超微小硬さ試験機 (エリオニクス製 ENT-2100) を用いた硬さ測定を実施しており、硬さについては圧子の押し込み深さを 150nm に制御し、荷重と押し込み深さの最大値からマルテンス硬さを求めた。

## 3. 試験結果

### 3.1 損傷組織と硬さ

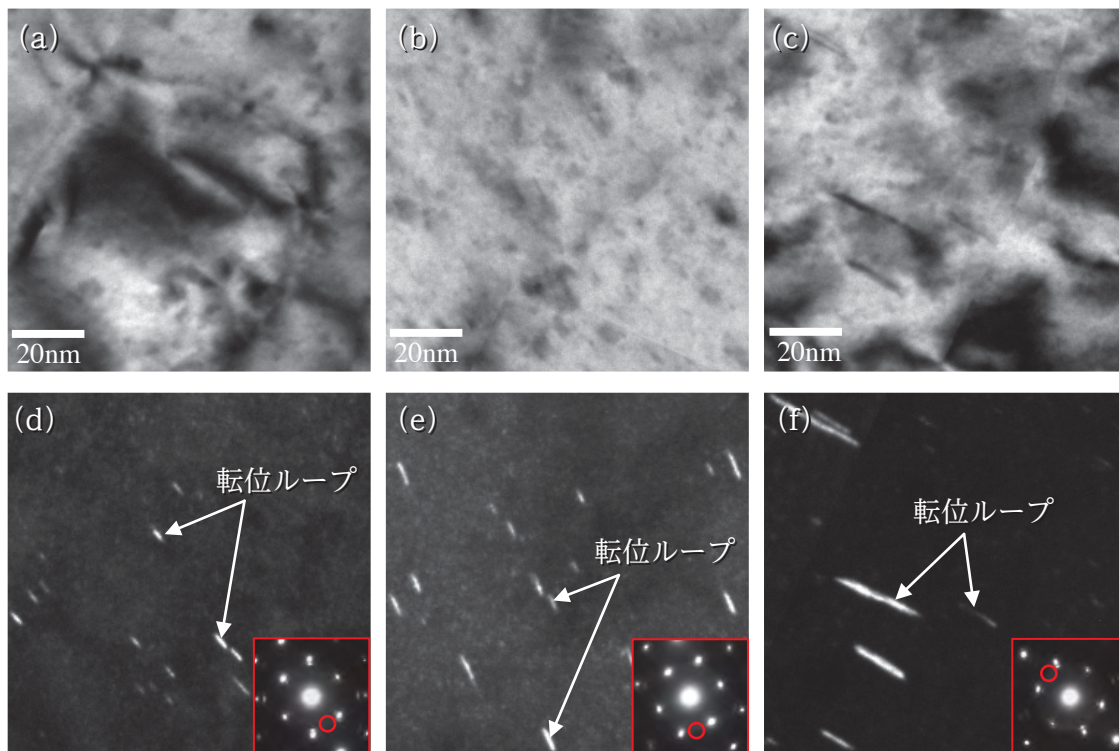
照射損傷のピーク深さである深さ 0.7~0.8 $\mu\text{m}$  における明視野像と転位ループを示した同視野の暗視野像を図 3 に示した。照射欠陥として、転位ループとブラックドットの形成が確認されたが、キャビティは確認されなかった。転位ループは PWR で照射されたステンレス鋼では照射硬化に最も寄与する要因であり<sup>(15)</sup>、ここでは転位ループで損傷組織を評価した。図 4 に、表面から深さ 1 $\mu\text{m}$  までの転位ループの平均直径と数密度を示した。平均直径については、測定値の最大と最小の区間をエラーバーで示した。転位ループの数密度は 1dpa 照射で飽和傾向にあり、5dpa 照射では転位ループの成長が確認された。

硬さと照射量の関係を図 5 に示した。図中には、測定値の最大と最小の区間をエラーバーで示した。照射量の増加に伴って硬さが増加しており、5dpa 照射でも硬化が飽和する傾向は認められなかった。

### 3.2 酸化膜の性状

#### (1) 表面状態

腐食試験後の試料表面の光学顕微鏡像を図 6 に示した。図 6 (a)~(c) に見られる「 $\Gamma$ 」状の跡は腐食試験前に FIB 加工した目印で、TEM 試料作製のために周囲の結晶方位を EBSD 測定で特定している。1dpa 照射試料と 5dpa 照射試料では損傷量を稼ぐためにイオンビームを絞って照射しており、0.2dpa 照射試料に比べて照射領域が狭い。試料表面には茶色を基調とした色の濃淡が生じており、結晶粒ごとに濃淡の違いが認められた。また、同一結晶粒内でも双晶境界の前後で濃淡が変化した。未照射領域や 0.2dpa 照射領域では色の淡い結晶粒が多く、1dpa や 5dpa 照射領域では色の濃い結晶粒が多い傾向が



(a) (d) 0.2dpa 照射領域, (b) (e) 1dpa 照射領域, (c) (f) 5dpa 照射領域の深さ0.7~0.8μmにおける明視野像と暗視野像 (暗視野像は回折図形に赤丸で示したストリークで結像)

図3 損傷マイクロ組織

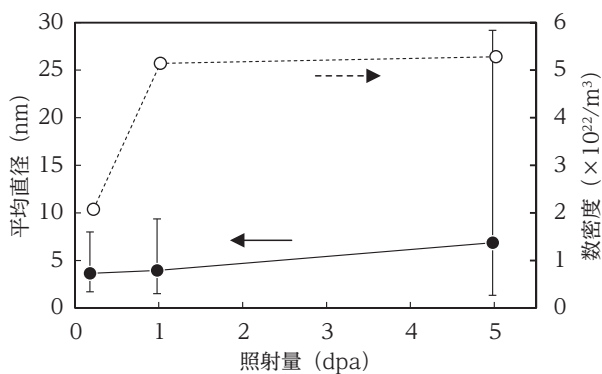


図4 表面から深さ1μmまでにおける転位ループの平均直径と数密度 (平均直径については, 測定値の最大と最小の区間をエラーバーで示した)

認められた。また、濃淡には偏りがあり、淡い結晶粒や濃い結晶粒はそれぞれ偏在している傾向があった。

図7に、試料表面のSEM像と未照射領域の同一視野における光学顕微鏡像を示した。試料表面には粒状の腐食生成物が堆積しており、結晶粒ごとに堆積の程度が異なった。照射領域では腐食生成物が厚く堆積している結晶粒が多く観察されたが、未照射領域では腐食生成物がほとんどない結晶粒が多かつ

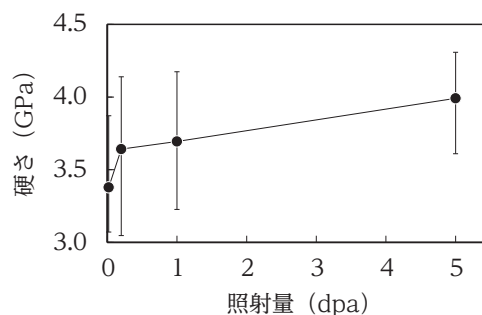


図5 硬さと照射量の関係 (測定値の最大と最小の区間をエラーバーで示した)

た。腐食生成物の形状については、照射領域と未照射領域で共通していた。光学顕微鏡像との比較より、色の淡い結晶粒では腐食生成物はほとんど堆積しておらず、色の濃い結晶粒では腐食生成物が厚く堆積していることがわかった。

試料表面の腐食生成物の堆積状況を比較するため、未照射領域と照射領域の光学顕微鏡像について、256階調のグレースケールで表した輝度の頻度分布を求めた。光学顕微鏡像は3×2mmの範囲を撮影したものをを用い、5dpa照射領域のみ3×1mmの範囲を対象とした。グレースケールの値(Y)は、各ピクセルのRGB値(それぞれ0~255)より、式

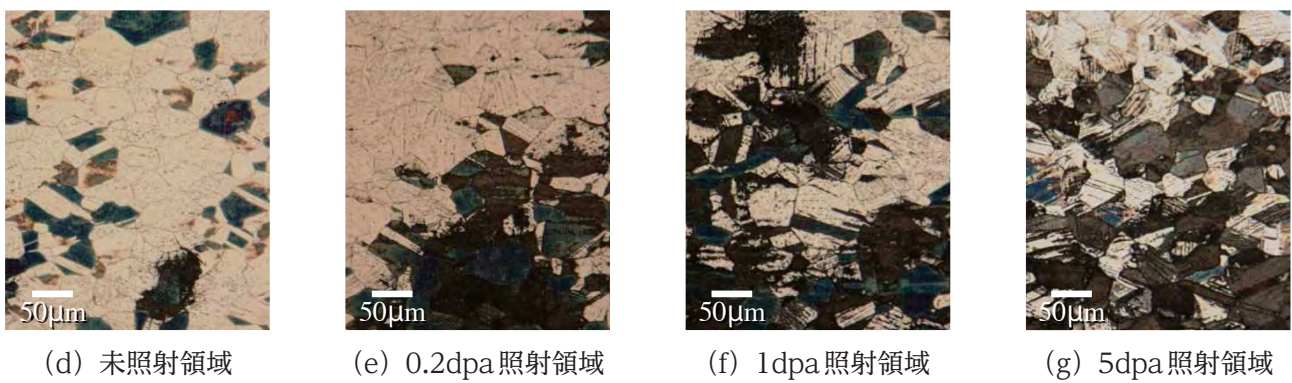
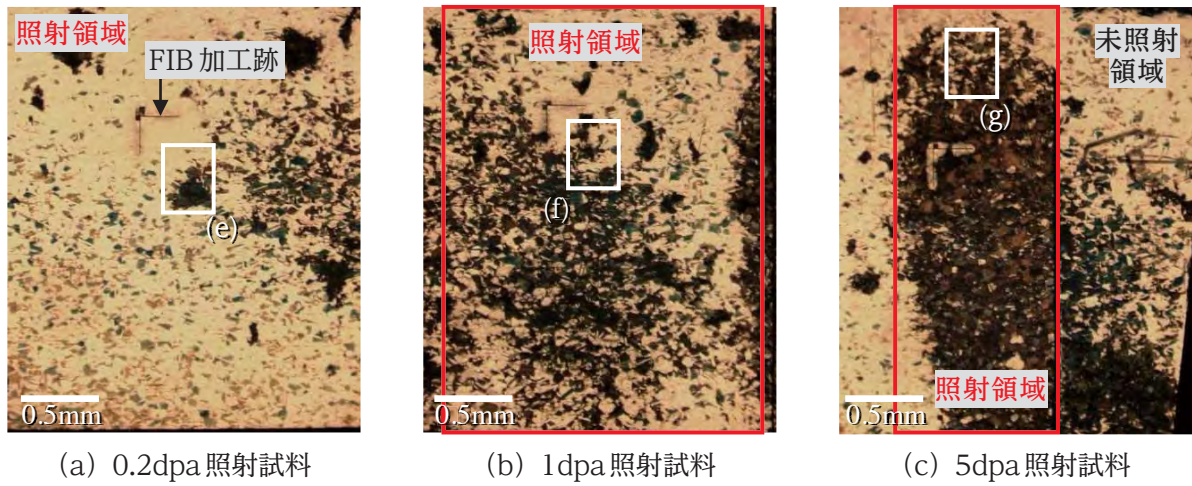
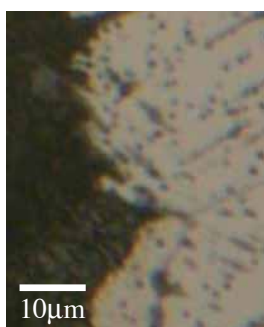
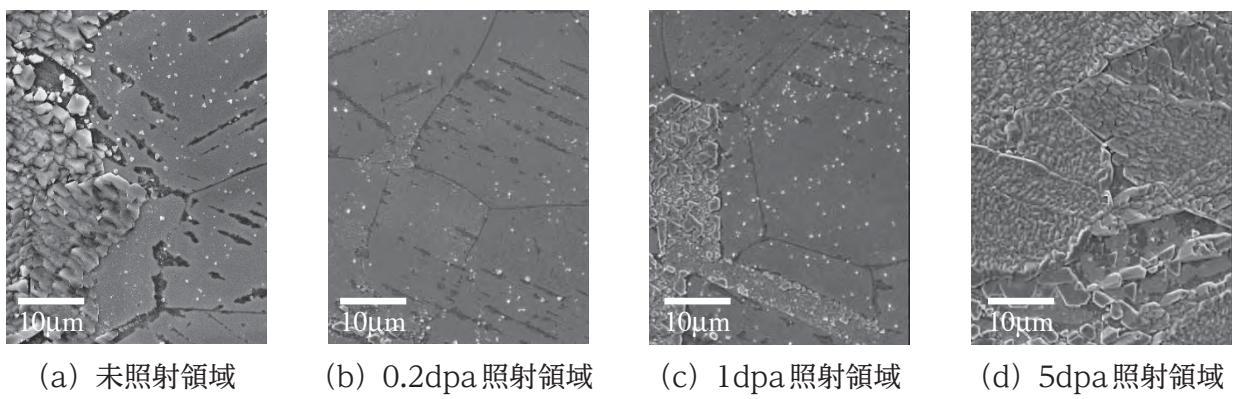


図6 腐食試験後の試料表面の光学顕微鏡像



(e) (a)と同視野の光学顕微鏡像

図7 腐食試験後の試料表面のSEM像と同視野における光学顕微鏡像との比較

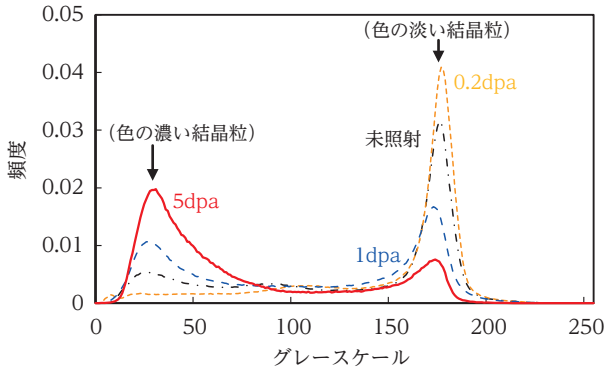


図8 腐食試験後の試料表面の輝度分布

$Y=0.299 \times R+0.587 \times G+0.114 \times B$  を用いて求めた。図8に、未照射領域と照射領域の輝度の頻度分布を示した。横軸の数値は0が黒色を、255が白色を示す。色の淡い結晶粒はグレースケールで175前後の数値に相当し、色の濃い結晶粒は30前後の数値に相当した。分布はグレースケールで30と175付近にピークがあり、照射量が増すにつれて、腐食生成物のほとんどない色の淡い結晶粒に相当するグレースケールの頻度が減少し、腐食生成物が確認された色の濃い結晶粒に相当するグレースケールの頻度が増加する傾向が認められた。0～100のグレースケール値の領域が試料表面に占める面積率を図9に示した。照射量に対して、面積率が增加する傾向が認められた。

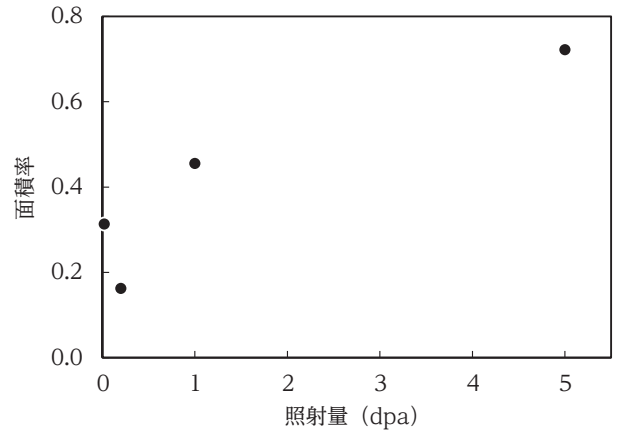


図9 腐食生成物が堆積した結晶粒の面積率と照射量の関係

(2) 断面組織

試料断面のSEM像を図10に示した。図中には結晶方位を示した立方体（単位格子）を合わせて示した。断面には腐食試験前の研磨面が確認された。研磨面の上には粒状の酸化物が形成しており、研磨面の下には層状の酸化物が認められた。PWR環境下で形成されるステンレス鋼の酸化膜は外層と内層の二層構造であることが報告されており<sup>(16)</sup>、本試料においても同様の酸化膜の形成が確認された。酸化膜の厚さは結晶粒ごとに異なる傾向があり、同一粒内でも図10(b)や(a)と(d)の右側の結晶粒のように、厚さが1μmに近い箇所とほとんど形成していない箇所が混在していた。また、外層酸化膜がほとんど形成されていない結晶粒では、内層酸化膜も薄い場

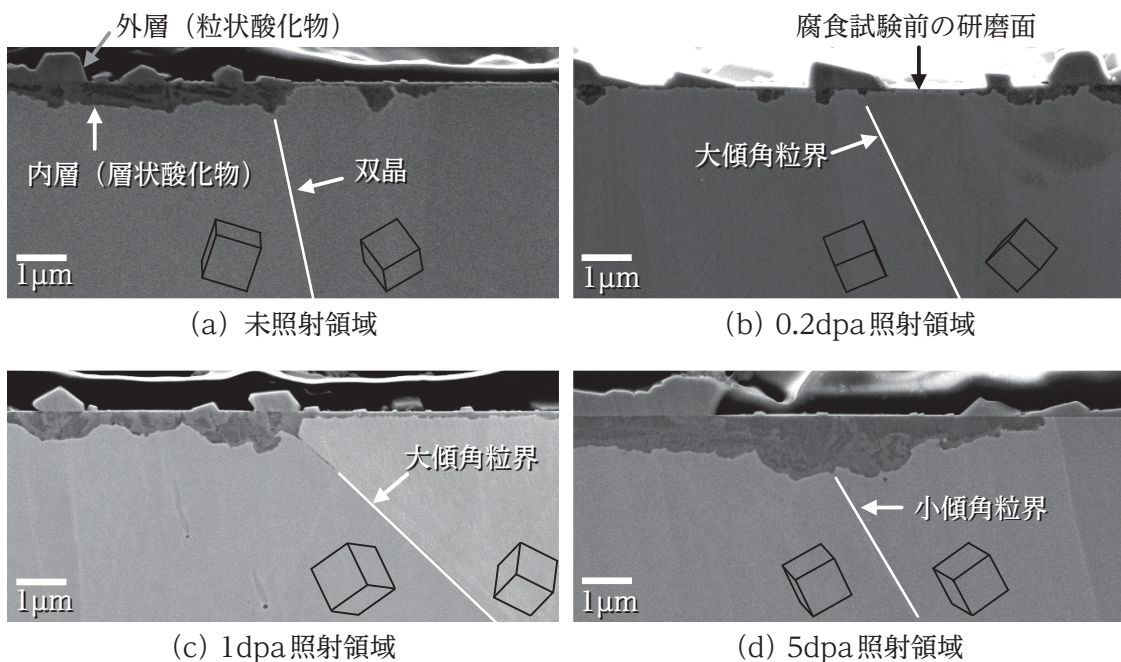


図10 腐食試験後の試料断面のSEM像

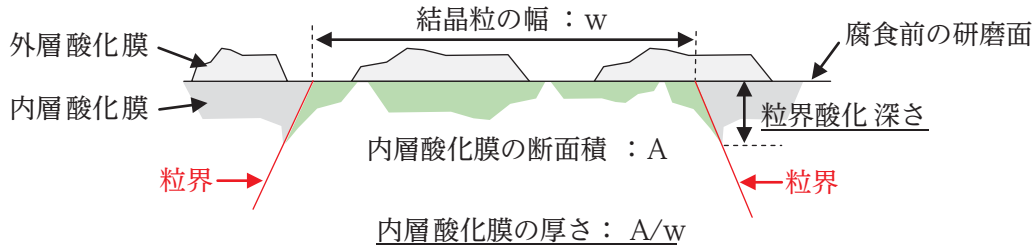


図11 内層酸化膜の厚さと粒界酸化深さの定義に関する概略図

合が多かった。粒界や双晶界面に沿って内層酸化膜が深くまで形成しており、粒界に沿った酸化の進行が認められた。

結晶粒ごとの内層酸化膜の厚さを、図11に示したとおり、内層の断面積を結晶粒の幅で除して求めた。ただし、双晶を境に酸化膜の形成状況が明確に変わっていたことと、小傾角粒界（隣接粒の結晶方位差が15度未満の粒界）の境では酸化膜の形成状況に明確な変化が認められなかったことから、方位差15度以上の大傾角粒界や双晶、対応粒界で結晶粒を区別した。また、外層酸化膜がほとんど形成されていない結晶粒では内層酸化膜も薄い場合が多かったことから、外層酸化膜のある結晶粒とほとんどない結晶粒を区別して評価した。図12に、内層酸化膜の厚さの平均値を、測定値の最大と最小の区間を示したエラーバーとともに示した。測定対象とした結晶粒の数は、酸化深さを測定した大傾角粒界と双晶の数と合わせて表1に示した。外層酸化膜のない粒では内層酸化膜は薄く、最大でも約0.4μmの厚さであった。外層酸化膜のある粒ではおおむね内層酸化膜が厚く形成しており、1μmの厚さを超える結晶粒も確認された。内層酸化膜の厚さの平均値や最大、最小値について、照射量に対する明確な傾向は認められなかった。

粒界酸化深さを、図9に示したとおり、粒界上の

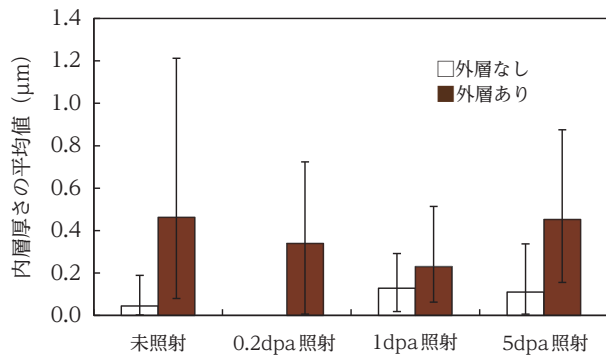


図12 内層厚さの平均値 (測定値の最大と最小の区間をエラーバーで示した)

表1 断面観察した結晶粒と大傾角粒界および双晶の数

照射量	外層酸化膜の状況	対象数		
		結晶粒	大傾角粒界	双晶
未照射	外層なし	26	16	18
	外層あり	28	11	20
0.2dpa	外層あり	15	10	8
1dpa	外層なし	9	7	4
	外層あり	19	11	16
5dpa	外層なし	8	5	5
	外層あり	24	16	8

酸化物先端の深さで定義して測定した。外層や内層酸化膜がほとんど形成されていない結晶粒でも粒界酸化は深くまで生じている場合があったことから、粒界酸化については外層酸化膜のある結晶粒とほとんどない結晶粒での測定結果を合わせて整理した。小傾角粒界やΣ5以上の対応粒界についてはデータ数が少なく、大傾角粒界と双晶については評価した。表面から深さ0.2μmごとの酸化深さの頻度分布を図13に示した。また、酸化深さの平均値と照射量の関係を図14に示した。測定数については表1に示した。大傾角粒界では、酸化深さは深さ0.8μm辺りをピークとする頻度分布をしており、酸化していない粒界の頻度はわずかであった。最大値は1.8μmの深さで、5dpa照射領域で確認された。頻度分布に対して照射による明確な違いは認められなかった。双晶については、ほとんど酸化していない双晶の頻度が多い特徴があった。また、大傾角粒界と比較してデータのばらつきが大きく、最大値の1.5μm深さは未照射領域で確認されたが、5dpa照射領域での最大値は0.9μmの深さであった。測定数の不足がばらつきの一要因と考えられるが、双晶が大傾角粒界ほど選択的に酸化されないことが影響している可能性が考えられる。双晶の頻度分布に対しても明確な照射影響は認められなかった。粒界酸化深さの平均値については、大傾角粒界では照射量に対して

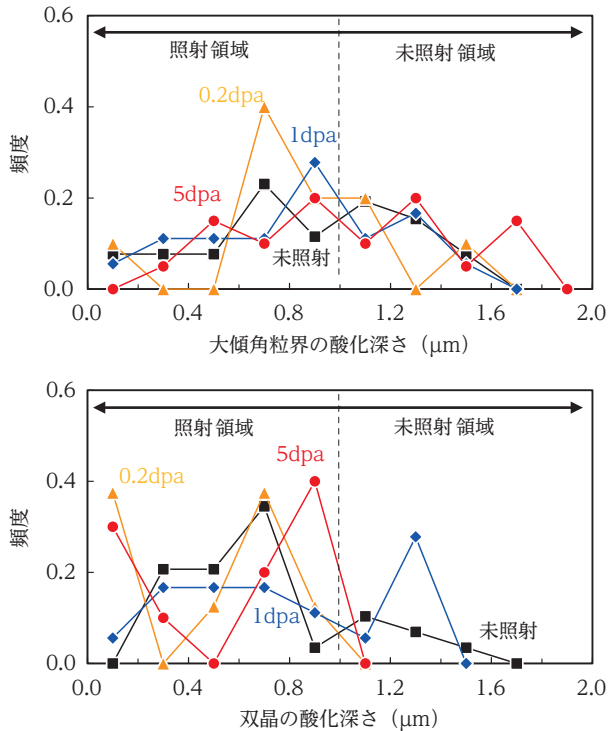


図13 大傾角粒界と双晶の酸化深さの頻度分布

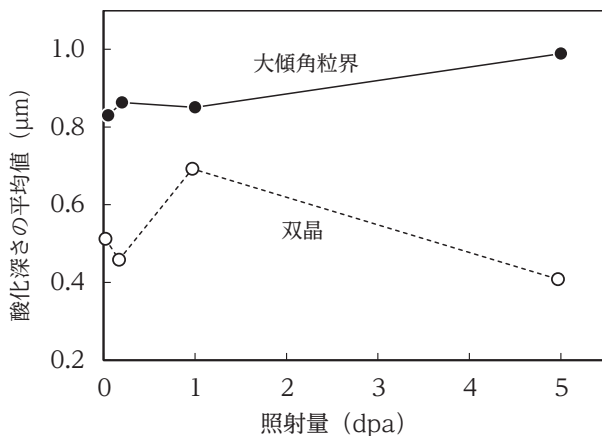


図14 大傾角粒界と双晶の酸化深さの平均値

わずかに増加する傾向であった。照射領域の $1\mu\text{m}$ を超える深さまで酸化している粒界が未照射の状態でも40%あり、照射に粒界酸化を加速させる効果があったとしても深さ $1\mu\text{m}$ の範囲での効果であるため、照射影響が明確に現れなかったと推測される。双晶では、大傾角粒界よりも酸化深さが浅いことと、照射量に対して値がばらついている特徴があった。値のばらつきについては頻度分布でも確認されたように、測定数の不足や双晶が酸化されにくいことによるものと思われる。双晶についても、明確な照射影響は認められなかった。

### (3) 組成と構造

未照射領域と5dpa照射領域について、酸化膜の断面のSEM像と元素分布を図15に示した。FeやNiは外層と内層の両方に確認されたが、Crは外層にはほとんどなく、内層で濃度が高い傾向が認められた。未照射領域と5dpa照射領域では、元素分布に有意な違いは認められなかった。図中のSEM像に示した黒矢印に沿って線分析した結果を、最大値で規格化した特性X線の強度で図16に示した。外層はFeを主成分とするNiを含む酸化物であり、内層はFeとCrを主成分とするNiを含む酸化物であることが確認された。酸化膜内でのFe, Cr, Oの強度が未照射領域と5dpa照射領域では異なっているが、電子線により励起されて特性X線を放出する領域は奥行き $1\mu\text{m}$ 程度あり、観察面と内部でマイクロ組織が異なる可能性があることから分析位置による違いであると推察された。

5dpa照射領域の大傾角粒界について、断面のTEM像を図17と図18に示した。図17は酸化膜の明視野像と暗視野像であり、粒界面は観察方向と平行になっている。また、明視野像内に示した箇所電子ビームを $10\text{nm}\phi$ 程度に絞って撮影した回折図形も合わせて示した。酸化膜の厚さは、外層が最大 $350\text{nm}$ であり、内層は粒界に沿って深さ $380\text{nm}$ まで形成していた。図17(c)に示した外層酸化膜の回折図形より、外層はスピネル構造の単結晶組織であることが確認された。内層酸化膜についてもスピネル構造であることと、回折図形にリング状のパターンが認められたことから、数 $10\text{nm}$ 未満の微細な結晶粒からなる多結晶組織であることが確認された。SEM-EDSによる酸化膜の元素分析の結果と合わせると、酸化膜は未照射材で知られる従来知見と同じ、外層はFeを主成分とするNiを含むスピネル酸化物であり、内層はFeとCrを主成分とするNiを含むスピネル酸化物であることが確認された。図18は、図17の粒界部を拡大した明視野像と明視野像内に示した箇所撮影した回折図形であり、酸化物を明確に示すために $1\mu\text{m}$ のアンダーフォーカス条件で明視野像を撮影した。粒界酸化の先端付近では、長さ約 $100\text{nm}$ の粒界跡と推測される白いコントラストの線状の組織が確認された。また、酸化物の先端から約 $20\text{nm}$ 先まで、粒界に湾曲が認められた。Thomasら<sup>(17)</sup>は304ステンレス鋼の中性子照射材について同様の粒界の湾曲を確認しており、酸化に伴う物質移動によって粒界位置が変化するため



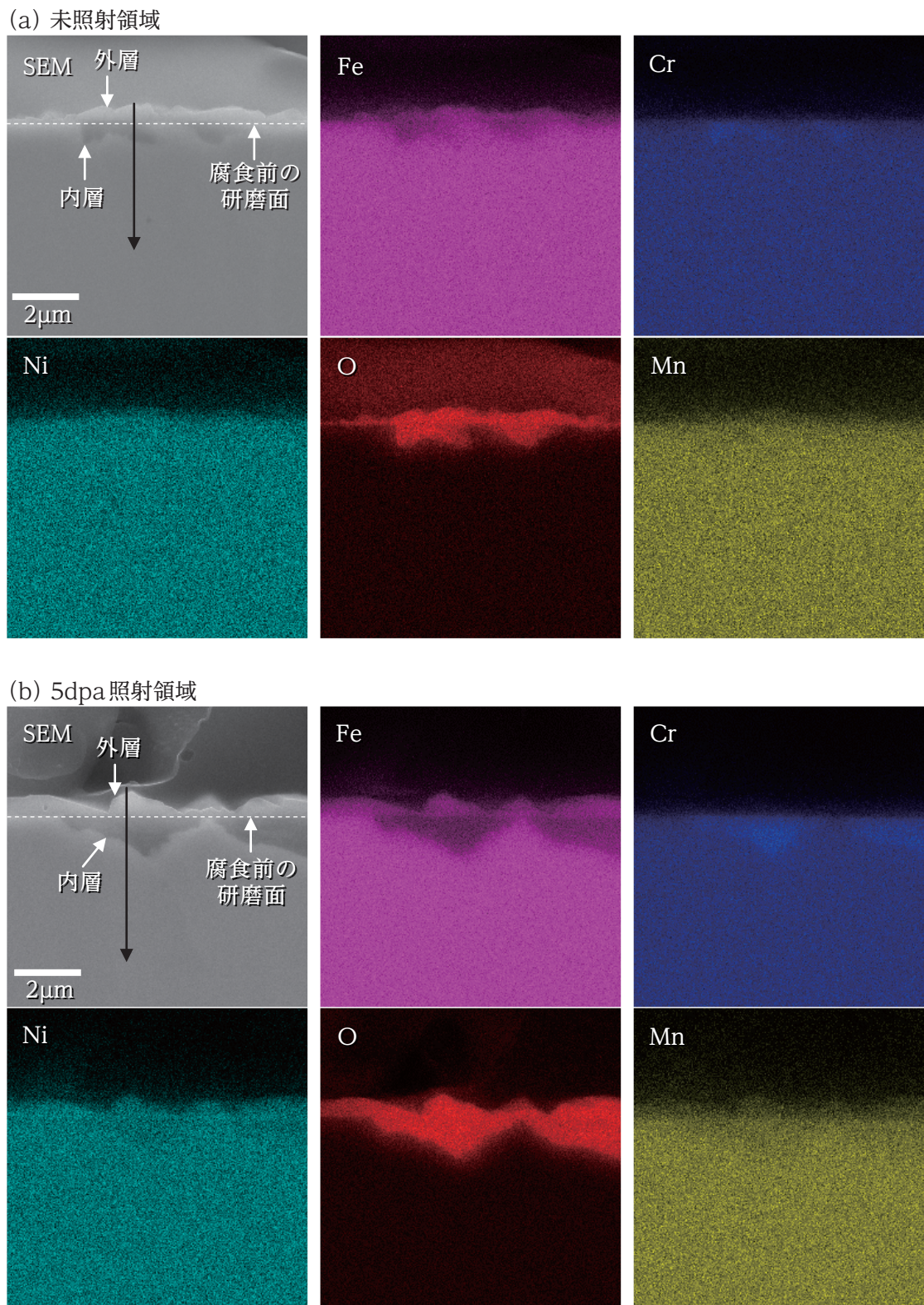
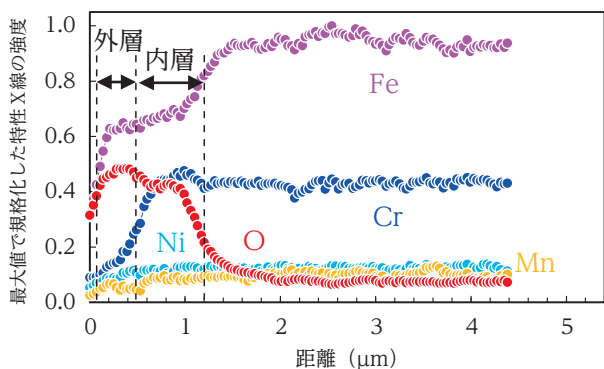


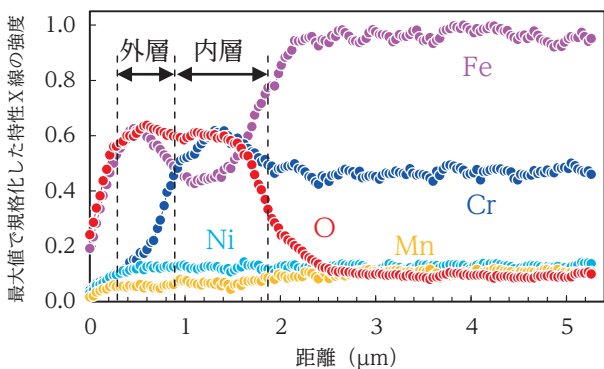
図15 未照射領域と5dpa照射領域の断面のSEM像と元素分布 (SEM像内の黒矢印は、線分析の実施箇所を示した)

と報告している。粒界酸化の先端付近で電子ビームを $1\text{nm}\phi$ 程度に絞って回折図形を撮影した結果、図18(c)に示した粒界跡での回折図形(3)のみ、スポットが不明瞭であった。粒界跡の白い線状のコントラ

ストは表面近くでは観察されておらず、粒界があったと思われる箇所でも撮影した回折図形(1)ではスポットが明確に観察された。表面近傍では酸化が十分に進行したことにより、粒界の組織が完全に消失



(a) 未照射領域



(b) 5dpa照射領域

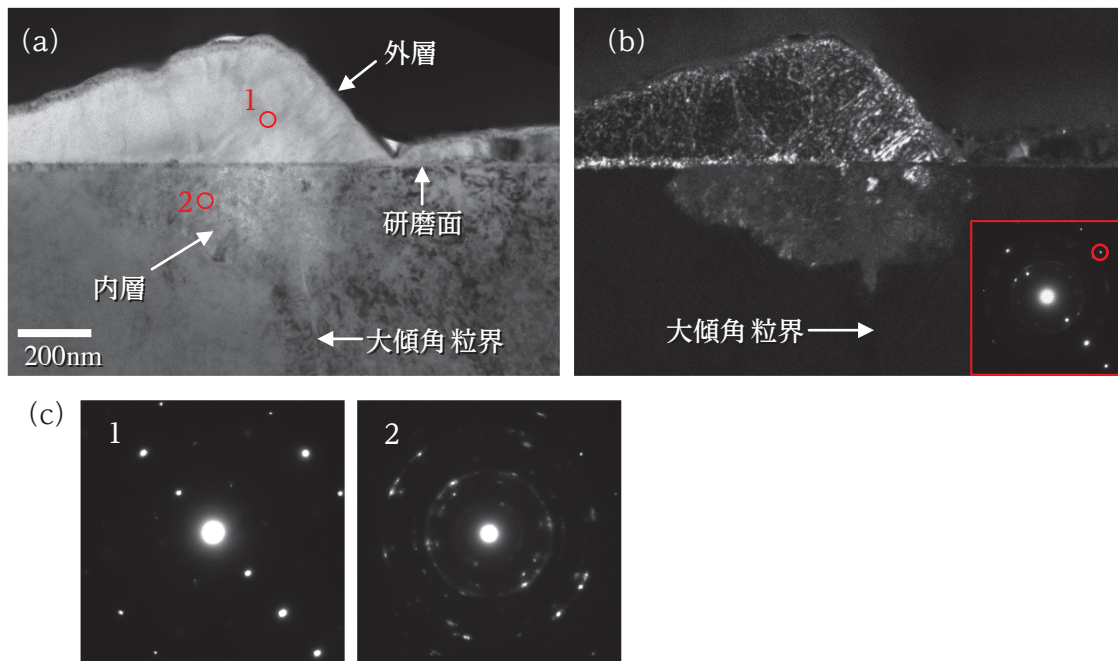
図16 未照射領域と5dpa照射領域の断面の元素分布 (SEM-EDS線分析)

したものと同様に推測された。粒界跡はアンダーフォーカス条件の明視野像で白く表示されたことと回折図形のスポットが不明瞭であったことから、粒界跡には非晶質組織でかつ界面構造が存在することが示唆され、一つの可能性としては多孔質状の組織になっていると推測された。

#### 4. 考察

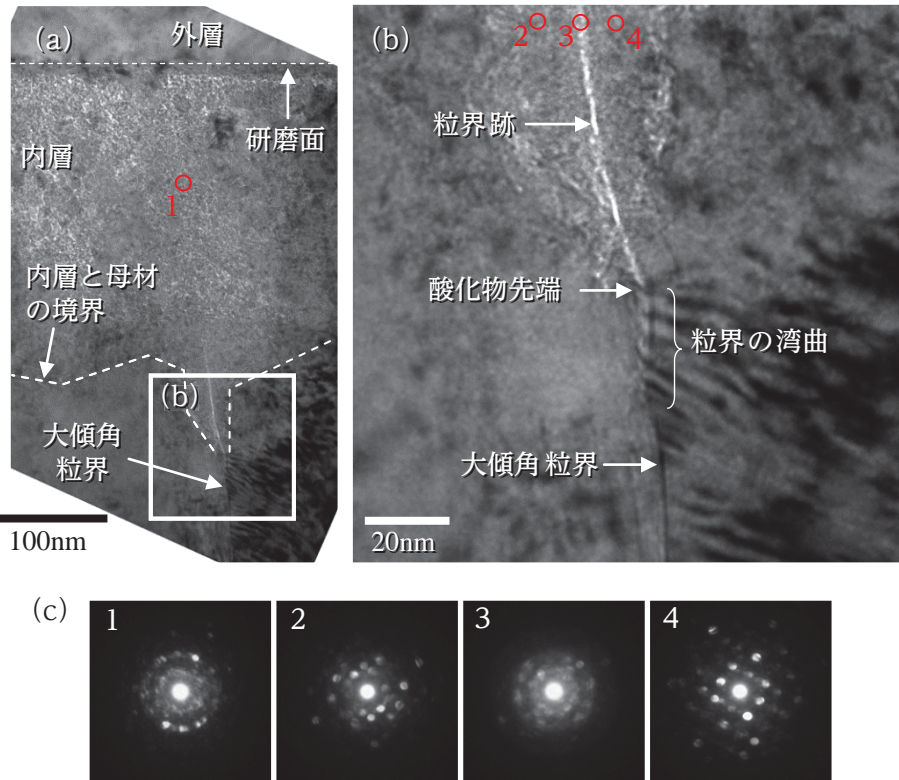
##### (1) 腐食挙動と照射欠陥の関係

試料表面は腐食された結晶粒とほとんど腐食されていない結晶粒に大別され、光学顕微鏡像では外層酸化膜の有無によって、それぞれ茶色を基調とした色の濃い結晶粒と薄い結晶粒として観察された。コロイダルシリカで鏡面仕上げしたステンレス鋼を320℃以上のPWR一次系模擬水中で腐食試験すると、同様の結晶粒ごとの腐食量の違いが生じることが報告されている<sup>(16)</sup>。コロイダルシリカで鏡面仕上げすることにより表面の加工層がほとんど取り除かれており、結晶粒ごとの方位の違いが腐食に影響することで、腐食速度が粒ごとに異なったためと推測される。また、腐食された粒とほとんど腐食されていない粒はそれぞれ偏在している傾向が認められており、結晶方位以外にも、研磨の程度や腐食試験



(a) 明視野像, (b) 暗視野像 (図中の回折図形に赤丸で示したスポットで結像), (c) 明視野像内の赤丸位置で撮影した回折図形

図17 5dpa照射領域の粒界近傍に形成した酸化膜のTEM像と回折図形



(a) 明視野像(アンダーフォーカス  $1\mu\text{m}$ ), (b) (a) の拡大図, (c) 明視野像内の赤丸位置で撮影した回折図形

図18 5dpa照射領域の大傾角粒界のTEM像と回折図形

中の局所的な水の流れなどが腐食速度に影響した可能性が推測される。腐食量や腐食速度は時間に対して放物線則や対数則を示すことが知られており、十分な時間が経過すれば、酸化膜の厚さは飽和傾向を示し、どの結晶粒も全面的に腐食すると予想される。照射を受けると腐食される結晶粒が増えたことから、照射には腐食速度を増加させる効果があると考えられる。ただし、外層酸化膜のある結晶粒について測定した内層厚さには照射領域と未照射領域で有

意差が認められなかったことから、照射は腐食速度を増加させるが腐食量の最大値には影響しないことが推察された。以上の考察を、概念図として図19に示した。

照射が腐食を促進する機構としては、照射により導入された格子欠陥が酸素や金属原子の拡散を促進した可能性や照射材に形成される酸化膜では欠陥が含まれることにより、酸化膜中の酸素や金属原子の拡散が促進された可能性が考えられる。また、イオ

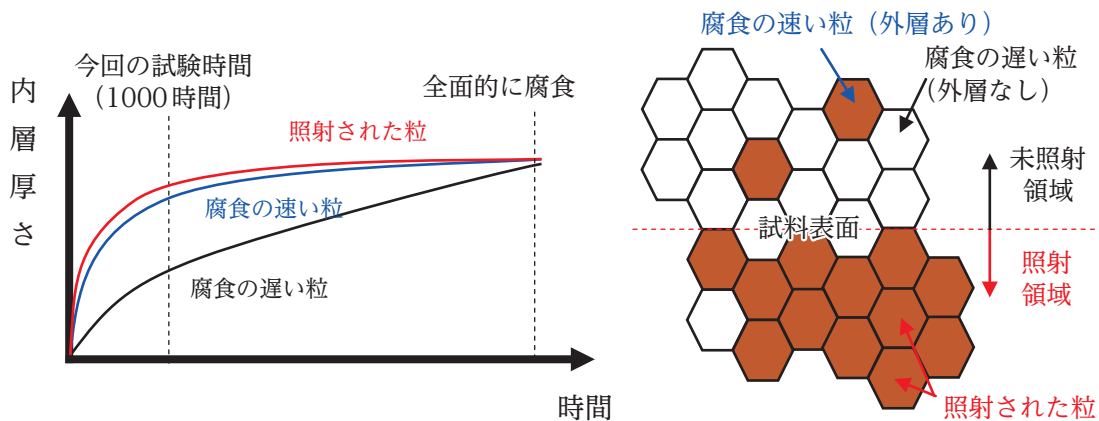


図19 内層厚さに及ぼす照射影響の概念図

ンスパッタにより表面に微小な凹凸が形成されて照射領域の表面積が増加し、腐食反応が増した可能性も考えられる。格子欠陥による影響を示唆する事例としては、冷間加工を加えることで、PWR一次系模擬環境水中でのSUS316ステンレス鋼の腐食が促進された事例がある<sup>(18)</sup>。冷間加工により大量の格子欠陥（転位と空孔）が導入されるが、転位については周囲に生じる弾性ひずみ場が溶質原子の拡散に影響することが知られており、転位芯（dislocation core）に溶質原子が偏析するコットレル効果や転位芯に沿った高速パイプ拡散を利用したナノスケールでの材料開発も行われている<sup>(19)</sup>。空孔についても金属原子や酸素の拡散を助長する可能性が考えられ、冷間加工による腐食の促進は、これらの格子欠陥が酸素や金属原子の拡散を助長することで生じた可能性が考えられる。照射により導入される格子欠陥としては、格子間原子と空孔およびそれらの集合体である転位ループとキャビティの他に析出物等がある。転位ループやキャビティ、析出物の周囲にも弾性ひずみ場が生じ、特に転位ループについては外周部が転位芯と同等の構造のために同様のひずみ場が生じる。本研究で用いた試料では、転位ループとブラックドットが照射欠陥として確認されており、キャビティの形成は確認されていないが、空孔濃度も照射により増加していると考えられる。これらの欠陥の周囲に生じた弾性ひずみ場や空孔によって、酸素や金属原子の拡散が助長され、腐食の促進に関与した可能性が考えられる。また、転位ループやブラックドットは酸化過程で消失する際に点欠陥（格子間原子や空孔）を放出し、酸素等の拡散を助長した可能性も考えられる。照射が腐食を促進する機構については多くの可能性を検討する必要があるが、まずは、明確に形成が観察され、サイズや数密度等の形成量が定量評価された転位ループに着目して腐食との関係を検討する。

PWR一次系模擬水中におけるステンレス鋼の腐食量は内層酸化膜の厚さを指標にすることができるため、転位ループの形成量と内層厚さの関係を調べることで転位ループの形成が腐食の促進に関与しているかを議論できる。ただし、内層厚さは結晶粒ごとに異なっており、試料全体について内層厚さの分布を把握するには多くの時間を要することから、ここでは、内層厚さと相関が認められた外層酸化膜の有無を腐食量の指標に用いた。図9に示した腐食生成物が堆積した結晶粒の面積率は、すなわち外層酸

化膜のある結晶粒の面積率であり、内層酸化膜の厚い結晶粒の面積率でもあるため、腐食量の大小を表すことができる。以下では面積率の変化と照射欠陥の形成量との関係を議論した。外層酸化膜のある結晶粒の面積率は、0.2dpa照射領域では未照射領域よりも少なかったが、1dpa照射領域では顕著に増加し、5dpa照射領域では更に増加した。転位ループについては、1dpa照射では0.2dpa照射に比べて数密度が増加しており、5dpa照射では平均直径が更に増加したことから、転位ループの数密度と平均直径の増加が腐食される結晶粒の数が増すことと関係した可能性がある。転位ループの周囲に生じるひずみ場の大きさや酸化過程で消失する際に放出される点欠陥の数は、転位ループの円周すなわち直径と数密度に比例すると考えられる。図9に示した面積率と転位ループの平均直径および数密度の積との関係を図20に示した。ただし、イオン照射材では深さ方向に転位ループの平均直径と数密度が異なるため、ここでは、内層酸化膜の形成には表面から内層厚さに相当する深さまでに形成していた転位ループが関与したと仮定し、表面から外層酸化膜のある結晶粒について測定した内層厚さの平均値である深さ0.4 $\mu\text{m}$ までの転位ループの平均直径( $d$ )と数密度( $N$ )を用いた。面積率は $d \times N$ に対して増加する傾向が認められ、照射に伴って腐食される結晶粒の数が増加したことは、転位ループの形成と関係がある可能性が示唆された。ただし、転位ループの形成が酸素や金属原子の拡散に影響したことを示す実験的証拠は得られておらず、詳細な検討は今後の課題である

転位ループの形成が腐食促進に関与する可能性が示唆されたが、中性子照射材では転位ループや

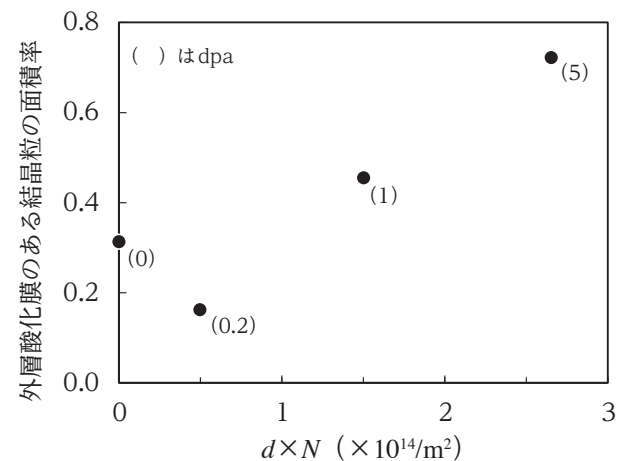


図20 外層酸化膜のある結晶粒の面積率と転位ループの平均直径( $d$ )および数密度( $N$ )の積との関係

ラックドットの他にキャビティや $\gamma'$ 析出物の形成が確認されている<sup>(20)</sup>。腐食挙動に対する影響は照射欠陥ごとに異なる可能性が考えられる。キャビティや $\gamma'$ 析出物の形成も腐食促進に関係するのであれば、中性子照射材では腐食促進効果が更には大きくなると考えられる。照射材の腐食特性を把握するためには、照射欠陥の種類ごとに腐食挙動の関係を検討する必要がある。

## (2) IASCC機構における腐食促進の効果

IASCCが問題となるバップルフォームボルトは、供用開始より高温水に曝され、照射と腐食を受ける。ボルトの照射量は年間1dpa程度であり、供用初期ではIASCCの発生しきい応力が高いためにボルトは損傷しないが、照射に伴って結晶粒界には応力集中やひずみの蓄積が生じるようになり、照射と腐食によってボルト表面の結晶粒界では結合強度が低下する。粒界の局所応力が粒界強度を上回ると、粒界に微小き裂が生じると推測される。き裂により生じた新生面は、照射による腐食促進効果もあり、速やかに腐食される。この際、新生面に粒界があれば新たに酸化されることや腐食反応に伴って酸素や水素が粒界に侵入することが考えられ、き裂近傍の粒界も照射と腐食により劣化する。この粒界劣化とき裂先端の応力集中が駆動力となり、微小き裂の成長と進展が生じると考えられる。照射による腐食の促進は、粒界劣化を促進する要因としてIASCC機構に関係すると推測される。

転位ループの形成が粒内腐食の主たる促進要因であるのであれば、数dpa程度の照射量で転位ループの形成は飽和に達するため<sup>(20)</sup>、それ以上の照射量では腐食促進効果は変わらない可能性がある。照射による腐食促進が数dpaで飽和すれば、IASCC機構における腐食促進の効果も飽和するので、高照射量でのIASCC発生しきい線の変化には照射による腐食促進は関係しないと考えられる。ただし、本研究では粒界酸化が照射領域を超えて進行したために明確な照射影響が確認されなかったが、照射誘起粒界偏析によって粒界のCrが減少し、Siが濃化するため、粒界の耐食性が低下し、粒界酸化が促進される可能性が推測される。また、中性子照射材では粒界にキャビティが形成する場合があります<sup>(21)</sup>、粒界酸化に影響する可能性が考えられる。筆者<sup>(22)</sup>らは腐食試験した600合金の粒界部の破壊挙動を超微小引張試験で調べており、粒界酸化による顕著な強度低

下を報告している。ステンレス鋼での粒界酸化の影響を調べた報告はほとんどないが、600合金のような著しい粒界の強度低下が生じるのであれば、粒界酸化の促進はIASCC機構の一要因として考慮する必要がある。照射誘起粒界偏析は数10dpaでも飽和しないこと<sup>(20)</sup>と粒界キャビティの安定形成にはある程度のHe量が核変換により生成される必要があると考えられることから、照射誘起粒界偏析と粒界キャビティの形成が粒界酸化を促進するのであれば、粒界酸化は高照射量でのIASCCの発生しきい応力を下げる可能性がある。また、腐食反応や高温水からの固溶により母相や粒界に取り込まれる水素の影響については、拡散性水素の正確な局所定量分析が難しいこともあり、未解明な点が多い。IASCC機構における腐食促進の効果把握するためには、粒界酸化に対する照射影響や超微小試験等による粒界の結合強度に対する腐食影響を評価するとともに、発生に及ぼす水素の役割を明らかにすることが重要となる。また、粒界酸化や水素の固溶はIASCCのみならず、Ni基合金やステンレス鋼のSCCにも関係する可能性が考えられることから、SCC機構における役割や影響の理解には、PWR一次系環境下で起こるSCC全般を含めた検討が重要になる。

## 5. まとめ

Feイオン照射したSUS316ステンレス鋼にPWR一次系模擬水中で1000時間の腐食試験を実施し、腐食挙動に及ぼす照射の影響を調べた。

- ・酸化膜の組成と構造は、従来知見で知られるスピネル型の結晶構造を有するFeを主成分とする外層酸化膜とFeおよびCrを主成分とする内層酸化膜からなる二層構造であった。
- ・照射量の増加に伴って腐食される結晶粒の数が増しており、照射は腐食を促進することが確認された。
- ・外層酸化膜の形成が確認された結晶粒の面積率と転位ループの平均直径および数密度の積とに相関が認められ、転位ループの形成が腐食の促進に関係する可能性が示唆された。ただし、その他の照射欠陥の影響を含め、照射が腐食を促進する機構について解明する必要がある。
- ・粒界に沿った酸化の進行が認められたが、一部

の粒界では酸化深さが照射領域を超えており、粒界酸化に対する照射影響の解明には更なる研究が必要である。

IASCC機構における腐食促進の効果を把握するためには、腐食挙動に対する照射影響のみならず、Ni基合金やステンレス鋼のSCC発生にも関係する可能性がある固溶水素や粒界の強度特性に着目した研究が必要であり、PWR一次系環境下でのSCC全般について検討することが重要となる。

## 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) H. Nishioka, K. Fukuya, K. Fujii, Y. Kitsunai, "Deformation structure in highly irradiated stainless steels", *J. Nucl. Sci. Technol.*, Vol.45, P.274, (2008).
- (3) Z. Jiao, G. Was, T. Miura, K. Fukuya, "Aspects of ion irradiations to study localized deformation in austenitic stainless steels", *J. Nucl. Mater.*, Vol.452, P.328, (2014).
- (4) T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, "Interaction between Dislocation Sliding and Damage Structure in Ion-irradiated Stainless Steels", *Material Research Society Symposium Proceedings*, Vol.1125, MRS., 1125-R07-07 (2009).
- (5) K. Fukuya, H. Nishioka, K. Fujii, T. Miura, T. Torimaru, "An EBSD examination of SUS316 stainless steel irradiated to 73dpa and deformed at 593K", *J. Nucl. Mater.*, Vol.417, P.958, (2011).
- (6) K. Fukuya, H. Nishioka, K. Fujii, T. Miura, Y. Kitsunai, "Local strain distribution near grain boundaries under tensile stresses in highly irradiated SUS316 stainless steel", *J. Nucl. Mater.*, Vol.432, P.67, (2013).
- (7) 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).
- (8) 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).
- (9) T. Miura, K. Fujii, H. Nishioka, K. Fukuya, "Micro-mechanical investigation for effects of helium on grain boundary fracture of austenitic stainless steel", *J. Nucl. Mater.*, Vol.457, P.279, (2015).
- (10) 三浦照光, 藤井克彦, 西岡弘雅, 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(その2) - 照射誘起偏析との重畳効果 -", *INSS JOURNAL*, Vol.21, P.118, (2014).
- (11) 西岡弘雅, 藤井克彦, 福谷耕司, 橋内祐寿, "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, P.131, (2012).
- (12) M.B. Lewis, J.D. Hunn, "Investigation of ion radiation effects at metal/liquid interfaces", *J. Nucl. Mat.*, Vol.265, P.325, (1999).
- (13) 村上健太, 藤本浩二, 小林高揚, 崎間公久, 岩井岳夫, 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年秋の大会予稿集*, J37, (2012).
- (14) J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids", Pergamon, New York, (1985).
- (15) K. Fukuya, K. Fujii, H. Nishioka, K. Takakura, K. Nakata, "A Prediction Model of IASCC Initiation Stress for Bolts in PWR Core Internals", *Nucl. Eng. Des.*, Vol.240, P.473, (2010).
- (16) T. Terachi, T. Miyamoto, T. Yamada, K. Arioka, "Mechanistic Study of LPSCC of Stainless Steels - Temperature Dependence of Corrosion in Hydrogenated Water", *Int. Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, NPC 2010, Quebec City, August (2010)*.
- (17) L. E. Thomas, S. M. Bruemmer, "Microstructural and Microchemical Characterization of Intergranular Stress Corrosion Cracks in Irradiated Type 304SS Removed from a BWR Top Guide", in: *11th Inter-*

national Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Stevenson, WA, USA, P.1049, (2003).

- (18) T. Terachi, T. Yamada, G. Chiba, K. Arioka, "Influence of Cold Work on IGSCC of 316 Stainless Steel in Hydrogenated High-Temperature Water", Proc. Conf. Corrosion 2007, Nashville, TN, USA, NACE International, Paper 07605, (2007).
- (19) A. Nakamura, K. Matsunaga, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, "Fabrication of Ti-nanowires in sapphire single crystals", Applied Surface Science, Vol.241, P.38, (2005).
- (20) 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).
- (21) 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).
- (22) 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).