

照射ステンレス鋼の粒界劣化機構に関する検討 —粒界破壊に及ぼす照射誘起偏析とキャビティ形成の影響—

A study on the mechanism of grain boundary degradation in irradiated stainless steels

- Effects of radiation-induced segregation and cavity formation on grain boundary fracture -

三浦 照光 (Terumitsu Miura) *1 山岡 祐樹 (Yuki Yamaoka) *1 村上 健太 (Kenta Murakami) *2

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *1 福谷 耕司 (Koji Fukuya) *1

要約 照射誘起応力腐食割れの発生要因の一つと考えられる照射に伴う粒界強度の低下について、粒界での照射誘起偏析とキャビティ形成の影響を検討した。様々な条件でイオン照射した SUS316 ステンレス鋼の粒界部の引張破壊挙動を室温の超微小引張試験で調べた結果、Cr 欠乏や Ni, Si 濃化が生じる照射誘起偏析と直径 1 nm 程度の微細なキャビティの形成が重畳した場合、キャビティ形成のみに比べて粒界破壊が起こり易いことが分かった。この傾向は、先行研究で調べられた中性子照射ステンレス鋼と He イオン照射材の粒界部の引張破壊挙動の傾向と類似しており、照射誘起偏析とキャビティの形成の重畳がステンレス鋼の粒界強度を低下させる要因であることが示唆された。

キーワード ステンレス鋼, イオン照射, 照射誘起偏析, キャビティ, 超微小引張試験

Abstract The effects of radiation-induced grain boundary segregation and cavity formation on the reduction of grain boundary cohesive strength associated with irradiation, which is considered one of the factors causing irradiation-assisted stress corrosion cracking, was investigated. The tensile fracture behavior of grain boundary regions in SUS316 stainless steel subjected to ion irradiation under various conditions was examined by micro-tensile testing at room temperature. The results showed that when radiation-induced segregation, characterized by chromium depletion and nickel and silicon enrichment, and the formation of fine cavities approximately 1 nm in diameter overlapped, grain boundary fracture occurred more easily compared to the case with cavity formation alone. This tendency was similar to the trends observed in previous studies on neutron-irradiated and helium ion-irradiated stainless steel specimens. These findings suggest that the combination of radiation-induced segregation and cavity formation is a factor that reduces the grain boundary cohesive strength in stainless steels.

Keywords stainless steel, ion irradiation, radiation-induced segregation, cavity, micro-tensile testing

1. はじめに

照射誘起応力腐食割れ (irradiation assisted stress corrosion cracking, IASCC) は、中性子照射と高温水等の腐食環境に晒される金属材料に生じる粒界型の応力腐食割れ (stress corrosion cracking, SCC) である。原子力発電所においては、炉内構造物として使用されるオーステナイト系ステンレス鋼 (以下、ステンレス鋼) に発生が認められており、沸騰水型軽水炉 (boiling water reactor, BWR) では制御棒ブ

ードや炉心シュラウド、上部格子板等に発生事例があり、加圧水型軽水炉 (pressurized water reactor, PWR) では、国内で発生事例はないが、海外でバップルフォーマボルト (baffle-former bolt, BFB) や初期の燃料被覆管 (開発初期の PWR で使用される。1970 年代以降はジルカロイ製が主流) に発生事例がある。ステンレス鋼は、非照射下の軽水炉環境では耐 SCC 性に優れた材料であるが、中性子照射下では IASCC を考慮した運用が必要になる。

国内の PWR では、PWR 炉内構造物点検評価ガイドライン⁽¹⁾に策定された点検と取替による劣化管理の方法で

*1 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

*2 元 長岡技術科学大学 現 東京大学

BFBのIASCC損傷に対処している。BFBはバッフル板とフォーマ板を締結するボルトで、炉内で1,000本程度使用され、原子炉下部から上昇してくる冷却水を燃料領域に配分するための冷却水流路を担うバッフル構造を構成するためのものである。このガイドラインでは、IASCC発生しきい線（IASCCが発生するしきい応力と照射量の関係）とボルトにかかる応力を比較することでIASCCによるボルトの損傷（寿命）を予測し、ボルトの損傷本数が全数の20%を超えない時期に点検時期を設定することと、点検により20%以上の損傷が認められた際には取替により損傷本数が全数の20%未満となるように維持することを定めている。なお、IASCC発生しきい線については、2000年から2008年にかけて行われた旧原子力安全基盤機構（JNES）の「照射誘起応力腐食割れ（IASCC）評価技術」事業²⁾で取得された試験データを基に、当時のIASCCについての理解を踏まえて策定されたものである。また、ボルトの損傷本数が全数の70%に達しても、バッフル構造の各縦列に2本以上のボルトが健全であれば、冷却水流路の形成や炉心の支持等の機能が維持される評価となっており、全数の20%を基準とする劣化管理は安全裕度が十分に考慮された内容となっている。加えて、一部の比較的古いPWRでは、予防保全の観点からBFBの全数取替やBFBを含む炉内構造物の一体取替（core internal replacement, CIR）が行われるとともに、IASCCを抑制するためのボルトにかかる応力や温度を低減させる設計変更が行われている。

国内PWRのBFBについては安全裕度が十分に考慮された劣化管理が執られているが、IASCC対策の根幹となるものは事象の理解と発生条件に関する試験や解析のデータ、および国内外での運転経験（破損事例）であり、試験データの拡充や最新知見を適時反映していくことがより信頼性の高い劣化管理（寿命予測）のためには必要である。特に国内PWRではこれまでIASCCの発生が確認されていないこともあり、BFBの寿命予測が実態から過度に保守側になっている可能性もある。当該ガイドラインにおいても関連知見の拡充や解析手法の高度化があった場合等に必要に応じて見直しが検討されており、海外での運転経験や発生機構に関する最新知見が取り込まれた第4版が昨年3月に上梓されている。しかし、照射材を扱う試験では材料の確保と試験費用の両面から制約が多く、データ拡充を行うことは容易ではない。より信頼性の高い、合理的な劣化管理へと高度化していくためには、海外試験データの参照やイオン照射も活用した基礎研究の拡充に依るところが大きい。また、現行の応力ベースの劣化管理と合わせて、対策材の開発や水質管理の面からの検討も並行

して進めることで、劣化管理をより安全なものにすることが期待できる。これらを行うには、発生機構等のIASCCについての理解を深めることが重要になる。

IASCCは、SCCの3要因である材料、環境、応力の各要因に中性子照射の影響が加わる複合的な事象である。照射した材料を非照射下で試験してもSCCの発生を確認できることから、材料への照射影響がIASCCを誘起する要因として最も重要と考えられている。中性子照射を受けたステンレス鋼では、転位ループやキャビティ、析出物等の照射欠陥が形成するとともに、粒界等で鉄（Fe）やクロム（Cr）やモリブデン（Mo）の濃度が減少し、ニッケル（Ni）とシリコン（Si）の濃度が増加する溶質元素の偏析や、リン（P）や硫黄（S）等の不純物元素が集積する偏析が起こる³⁾。さらに、核変換反応により水素（H）やヘリウム（He）も生成される。これらのマイクロ組織と組成の変化により、機械的性質等の材料特性が変化し、硬化（降伏応力の上昇と伸びの低下）や破壊靱性の低下、高温水中での一様腐食や粒界近傍での局部腐食の加速⁴⁾等が認められるようになる。

IASCCの発生には、照射硬化に伴って照射材特有の転位チャンネルの形成を伴う塑性変形挙動に変化することで、粒界に高い局所応力が生じるようになることと⁵⁾、照射と腐食に伴う粒界のマイクロ組織と組成の変化によって粒界の強度が低下することが密接に関係すると考えられる。図1は、IASCCの発生に関係するマイクロ組織と組成の変化を示したものである。結晶粒界では、前述した照射誘起偏析に加え、空孔集合体であるキャビティが粒界面上に形成される場合がある。また、核変換反応により生成されたHやHeが粒界に偏析する可能性もある。Heについて

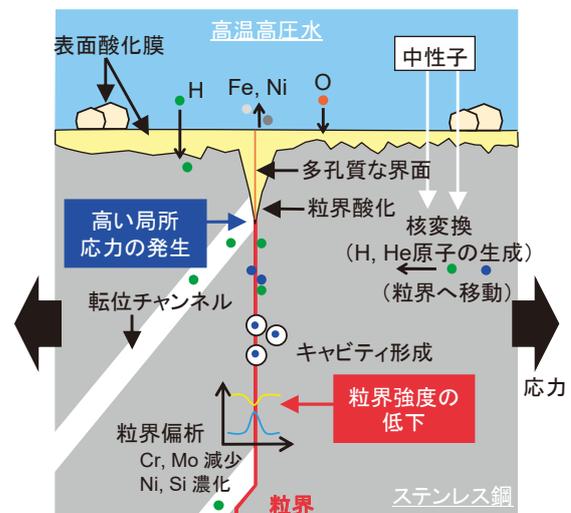


図1 IASCCの発生に関するステンレス鋼のマイクロ組織と組成の変化

した。Fe イオンの照射速度と照射量は、表面から深さ 1 μm までの平均値でそれぞれ $3.6 \times 10^4 \text{ dpa/s}$ と 5 dpa である。

続いて、粒界にキャビティを形成させるため、Fe イオン照射済みの試料 2 個と未照射の試料 2 個に He イオンを照射した。先行研究⁷⁾と同様に He イオン照射は室温で行い、形成されるキャビティが直径 1 nm 程度の微細なものになるようにした。また、注入する He の目標濃度は 2at% (20,000 appm) と 6at% (60,000 appm) の 2 条件とした。2at%He の照射は、長岡技術科学大学の静電加速器を用いて、450Fe 試料と未照射の試料 1 個について行った。注入される He 濃度の深さ方向分布が比較的平坦になるように、まず 320 keV の He⁺イオンを照射し、その後 220 keV の He⁺イオンを照射した。SRIM2013 を用いて計算した He 濃度の深さ分布を、図 3 に合わせて示す。深さ 500~800 nm における He 濃度が SRIM 計算値で平均 2at%となるように、220 keV He⁺イオンのフルエンスは $2.5 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 、320 keV He⁺イオンのフルエンスは $3.7 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ とした。なお、He イオンによる照射量は深さ 500~800 nm における SRIM 計算値で平均 0.8 dpa である。

6at%He の照射は、量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所の低エネルギーイオン照射装置を用いて、500Fe 試料と未照射の試料 1 個について行った。2at%He の照射と同様に、220 keV He⁺イオンと 320 keV He⁺イオンを照射したが、先に 220 keV He⁺イオンの照射から行っている。深さ 500~800 nm における He 濃度が SRIM 計算値で平均 6at%となるように、220 keV He⁺イオンのフルエンスは $7.9 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ 、320 keV He⁺イオンのフルエンスは $1.2 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ とした。なお、He イオンによる照射量は深さ 500~800 nm における SRIM 計算値で平均 2.7 dpa である。

表 2 にイオン照射試験のマトリクスを示す。本研究では、各照射試料の ID を 450Fe-2%He、2%He、500Fe、500Fe-6%He、および 6%He とした。なお、500Fe 試料は 6at%He 照射を行う前の試料であり、後述の分析用の薄膜試料を作製する際に用いたものである。

2.2 粒界の組成分析とミクロ組織観察

粒界での照射誘起偏析およびキャビティ形成の状況を定量評価するため、イオン照射後の各試料から粒界を含む薄膜試料を集束イオン/電子ビーム加工観察装置 (focused ion beam and scanning electron microscope system, FIB-SEM; 日立ハイテクノロジーズ製 NB5000) を用いて作製し、電子顕微鏡分析に供した。また、薄膜試料には精密イオン研磨装置 (Gatan 製 PIPS 691) を用いて 0.5~2 kV

表 2 イオン照射試験のマトリクス

試料 ID	Fe イオン照射	He イオン照射
450Fe-2%He	温度 : 450°C 照射量 : 5 dpa	温度 : 室温 He 濃度 : 2at% 照射量 : 0.8 dpa
2%He	なし	温度 : 室温 He 濃度 : 2at% 照射量 : 0.8 dpa
500Fe	温度 : 500°C 照射量 : 5 dpa	なし
500Fe-6%He	温度 : 500°C 照射量 : 5 dpa	温度 : 室温 He 濃度 : 6at% 照射量 : 2.7 dpa
6%He	なし	温度 : 室温 He 濃度 : 6at% 照射量 : 2.7 dpa

*Fe イオンの照射量は表面から 1 μm 深さまでの平均値、He イオンの濃度と照射量は 500~800 nm 深さの平均値。

の Ar イオンビームによるイオン研磨を施し、FIB 加工時に導入される損傷を除去するとともに、電子顕微鏡分析に適した試料厚さとなるように調整した。なお、薄膜試料に含まれる粒界には、試料表面に対して電子後方散乱回折 (electron backscatter diffraction, EBSD) 測定を実施してランダム粒界を選定した。

照射誘起偏析の定量評価は、450Fe-2%He 試料と 2%He 試料、および 500Fe 試料から作製した薄膜試料について、走査透過電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM; 日立ハイテクノロジーズ製 HD-2700) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS; AMETEK 製 Elite-T) を用いて実施した。また、未照射での粒界組成を把握するため、2%He 試料の未照射領域からも薄膜試料を作製した。照射試料については深さ方向に照射量の分布があるため、測定は深さ 500 nm と 800 nm の粒界について行った。

EDS 測定の条件は以下のとおりとした。まず、粒界面が入射電子ビーム (観察方向) と平行になるように薄膜試料を傾斜させた。次に、粒界から垂直方向に $\pm 50 \text{ nm}$ の範囲を 1 nm 間隔で測定を行い (線分析)、各測定点での特性 X 線のスペクトルを取得し、粒界近傍の元素濃度の分布を調べた。なお、測定中は 10 秒ごとに視野を確認し、位置ずれ (ドリフト) が 0.5 nm 以下となるように測定位置を自動補正した。測定結果については、粒界から 20 nm 以上離れた測定点における各元素の濃度の平均値を求め、これをバルク組成とし、この値が表 1 に示す化学組成と同等となるように k 因子を補正した。補正方法の詳細については参考文献に示す⁽¹¹⁾。

キャビティ形成の定量評価は、450Fe-2%He 試料, 2%He 試料, 500Fe-6%He 試料, および 6%He 試料から作製した薄膜試料について、透過電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM; 日立製作所製 HF-3000) を用いて実施した。粒界近傍のマイクロ組織を観察し、粒界に形成したキャビティの直径と密度を調べた。なお、粒内にも転位ループ等の照射欠陥が形成されているが、本研究では粒界に形成したキャビティに着目し、観察と形成量の評価を行った。

2.3 超微小引張試験

450Fe-2%He 試料, 2%He 試料, 500Fe-6%He 試料, および 6%He 試料について、図 4 に示す形状のランダム粒界を 1 個含む超微小引張試験片を FIB 加工により 1 本ずつ作製した。超微小引張試験片の寸法は $8 \times 4 \times 2 \mu\text{m}^3$ である。前述のマイクロ組織観察により、粒界キャビティの形成が多

く認められた領域 (例: 450Fe-2%He における深さ 500~800 nm の範囲) の粒界面が試験片の中央に位置し、かつ引張軸に対して垂直となるように配した。そのため、FIB-SEM の蒸着機構を用いてタングステン蒸着により試験片

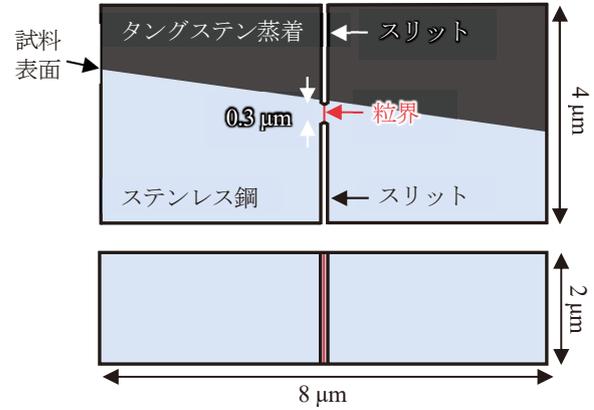
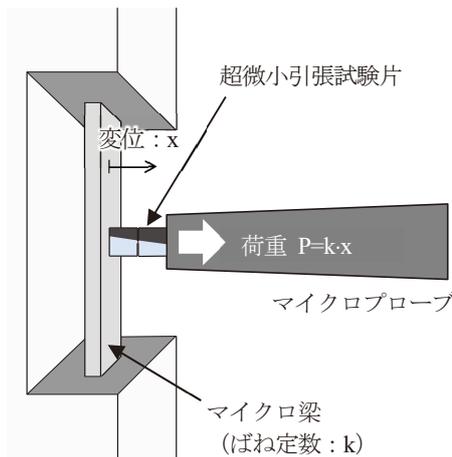
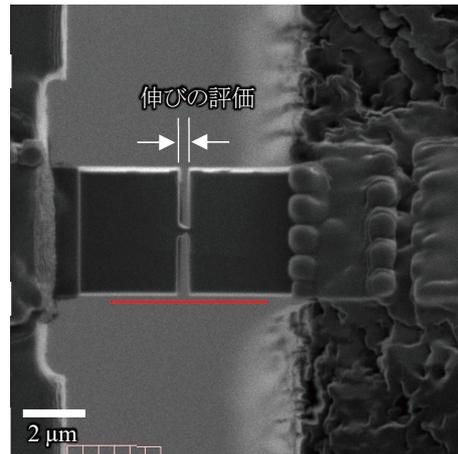


図 4 超微小引張試験片の形状

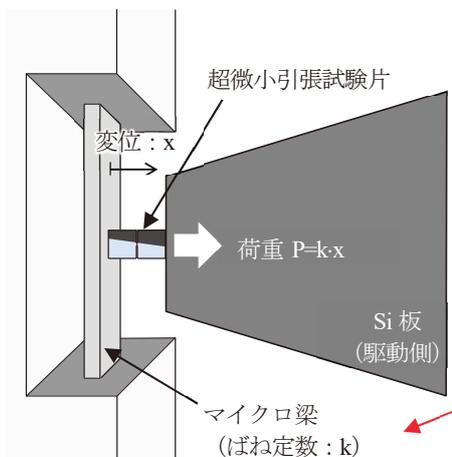


超微小引張試験の概略図

(a) マイクロプローブを用いた従来手法

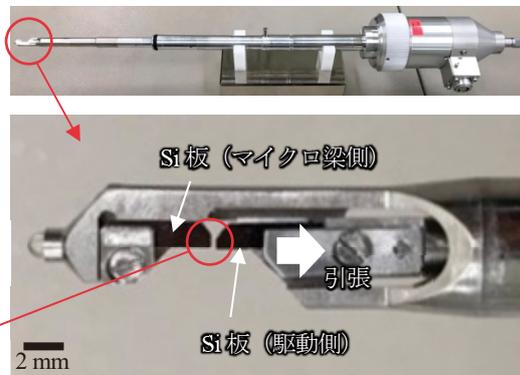


試験部の走査イオン顕微鏡像



超微小引張試験の概略図

(b) 引張試験用試料ホルダーを用いた手法



引張試験用試料ホルダー

図 5 超微小引張試験の概略図

の一部を形成している。また、試験片の両側面から粒界に沿ってスリットを FIB 加工で導入し、スリット間の断面積 $0.3 \times 2 \mu\text{m}^2$ の試験部に応力が集中するようにした。

超微小引張試験は、FIB-SEM 装置内の真空かつ室温環境下で実施した。本研究では図 5 に示す 2 つの方法で試験を実施した。1 つは従来実施している、FIB-SEM 装置に備わる 3 軸方向に移動可能なマイクロプローブを手動操作して行う引張試験であり、500Fe-6%He 試料および 6%He 試料について適用した。試験方法の詳細については参考文献⁶⁾に示す。もう一つは、ピエゾ駆動式の引張試験用試料ホルダー（三友製作所製）を用いて電子制御によって引張試験を行う方法であり、450Fe-2%He 試料および 2%He 試料について適用した。引張試験用試料ホルダーを用いた試験方法の詳細について以下に説明する。なお、荷重機構以外の試験手順は同一であり、試験方法間で結果に有意な差は認められない。

引張試験用試料ホルダーは、マイクロメーターによる X 軸方向（引張軸方向）に 3 mm の粗動域とピエゾ駆動による X 軸方向 $\pm 30 \mu\text{m}$ および Y, Z 軸方向 $\pm 15 \mu\text{m}$ の微動域を有し、電子制御による微小機械試験が可能である。まず、試験片の左端をマイクロ梁の中央位置にタングステン蒸着で固定した。マイクロ梁は Si 単結晶板に FIB 加工で作製した寸法 $225 \times 7 \times 7 \mu\text{m}^3$ の両端固定梁で、バネ定数は超微小硬さ試験機（エリオニクス製 ENT-2100）を用いて 540 N/m と決定している。なお、マイクロプローブによる引張試験ではバネ定数 600 N/m のマイクロ梁を使用した。次に、試験片の右端を試料ホルダーの駆動側 Si 板に FIB 加工で作製した凹部に引っ掛ける、あるいはタングステン蒸着で固定し、20 nm/s の速度で駆動側 Si 板を図 5(b) の右方向へ動かし、試験片が破断するまで引張試験を実施した。引張中の試験片の走査電子顕微鏡（scanning electron microscope, SEM）像を、 640×480 ピクセル（ $15.84 \times 11.88 \mu\text{m}$ ）の解像度で毎秒 20 コマの速度で録画し、試験片の形状変

化とマイクロ梁の変位を記録した。試験片にかかる荷重は、マイクロ梁の変位とバネ定数から線形弾性論に基づいて計算した。なお、本試験における SEM 像の空間分解能は 25 nm であり、マイクロ梁の変位から算出される荷重の分解能は 13 μN （540 N/m \times 25 nm）である。試験後、破面を SEM（Carl Zeiss 製 ULTRA55 および日立ハイテクノロジー製 SU-70）で観察し、さらに試験片を FIB 加工により薄膜化して断面を TEM で観察して破壊挙動を調べた。

3. 結果

3.1 粒界の組成分析とミクロ組織観察

3.1.1 粒界偏析

未照射試料、450Fe-2%He 試料、2%He 試料、および 500Fe 試料の粒界近傍における Fe, Cr, Ni, Mn, Si, Mo, P の濃度分布を図 6 に示す。なお、薄膜試料の厚さは、試料を STEM で傾斜観察した際の粒界部のコントラストの変化から評価しており、イオン研磨により約 30 nm に調整した。未照射試料では、粒界近傍で Cr と Mo の濃化、Fe と Ni の欠乏が認められた。ステンレス鋼では加工熱処理条件により Cr や Mo が粒界で濃化している場合があり^(3,12)、製造工程の熱処理に伴う初期偏析と考えられる。450Fe-2%He 試料と 500Fe 試料では、粒界近傍で Fe と Cr の欠乏および Ni と Si の濃化が認められ、照射誘起偏析による粒界組成の変化が確認された。また、未照射試料で認められた Mo の初期偏析も解消しており、Mn についても粒界で若干の欠乏が認められた。一方、2%He 試料では、未照射試料と同様の粒界近傍で Cr と Mo の濃化が認められた。室温かつ比較的高い照射速度で行った He イオン照射では、粒界に有意な照射誘起偏析は生じていないことが確認された。450Fe-2%He 試料と 500Fe-6%He 試料では Fe イオン照射

表 3 STEM-EDS 測定による粒界組成と粒界偏析量の評価結果

試料 ID	深さ (nm)	粒界組成 (wt%)								偏析量 (wt%)					
		Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Fe	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo	Fe
未照射	—	0.43	1.77	0.13	10.65	20.14	6.48	60.40	-0.01	0.10	0.12	-1.86	2.82	4.43	-5.61
450Fe-2%He	500	0.97	0.80	0.05	17.59	14.63	1.85	64.12	0.53	-0.87	0.04	5.08	-2.69	-0.20	-1.89
	800	1.52	0.90	0.70	20.02	14.35	1.41	61.09	1.07	-0.77	0.68	7.49	-2.95	-0.63	-4.90
2%He	500	0.47	1.46	0.00	12.01	19.71	3.96	62.39	0.03	-0.21	0.00	-0.49	2.38	1.91	-3.63
	800	0.46	1.61	0.15	11.55	19.55	6.36	60.32	0.02	-0.06	0.15	-0.96	2.22	4.31	-5.68
500Fe	500	2.71	0.56	0.24	29.60	8.35	1.35	57.19	2.27	-1.11	0.22	17.10	-8.97	-0.70	-8.81
	800	2.81	0.34	0.00	27.23	9.71	0.88	60.03	2.37	-1.33	-0.01	14.72	-8.60	-1.17	-5.98

後に He イオンを照射しているが、後段の He イオン照射は前段の Fe イオン照射による粒界偏析を大きく加速することはないと推察される。

深さ 800 nm 位置で測定した粒界近傍の元素濃度分布も、深さ 500 nm 位置で測定した結果と同様のものであった。各試料の粒界位置での組成とバルク組成との差分で定義

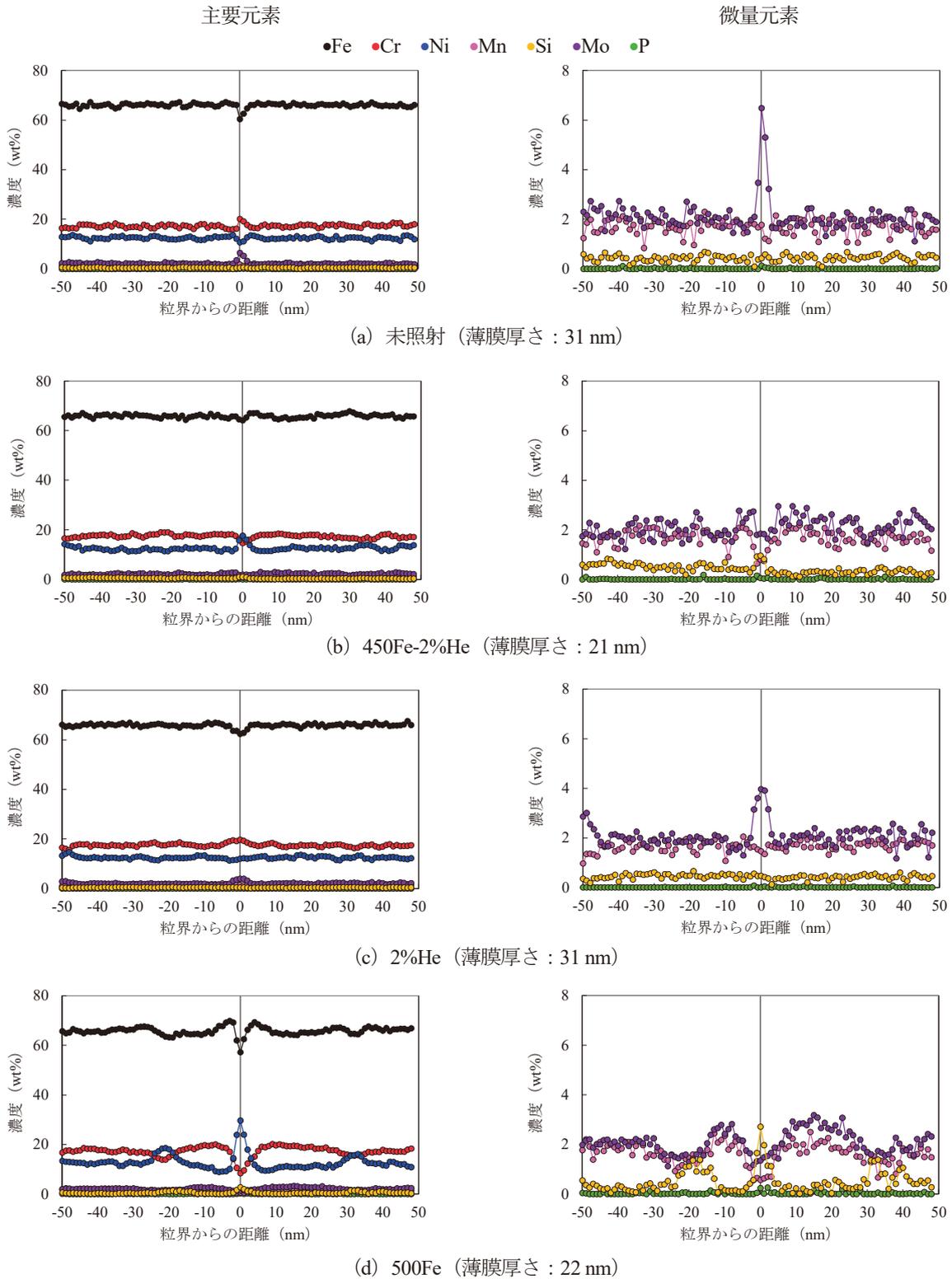


図6 粒界近傍の元素濃度分布

照射試料については深さ 500 nm 位置での測定結果. 薄膜厚さは測定位置での評価値.

した偏析量を表3に示す。照射試料については、深さ500 nm位置と深さ800 nm位置で粒界組成に若干の違いが認められたが、いずれの深さで一貫して偏析が進んでいる傾向は認められなかった。また、Fe以外の元素については、深さによる濃度は ± 1 wt%程度の範囲内であり、深さ500 nm位置と深さ800 nm位置での粒界組成の差はばらつきの範囲と考えられた。また、Pについては、粒界偏析が認められる場合と認められない場合の両方が確認されており、ばらつきが大きい元素である。Feイオンの照射量は

深さ500 nmと800 nmでそれぞれ5 dpaと7 dpaであり、5 dpa以上では照射誘起偏析による粒界組成の変化に大きな差はないと考えられる。Feイオン照射による粒界偏析量は、450°C照射ではFe:-2~5%, Cr:-3%, Ni:5~7%, Si:1%であり、500°C照射ではFe:-6~9%, Cr:-9%, Ni:15~17%, Si:2%であった。

3.1.2 粒界キャビティの形成

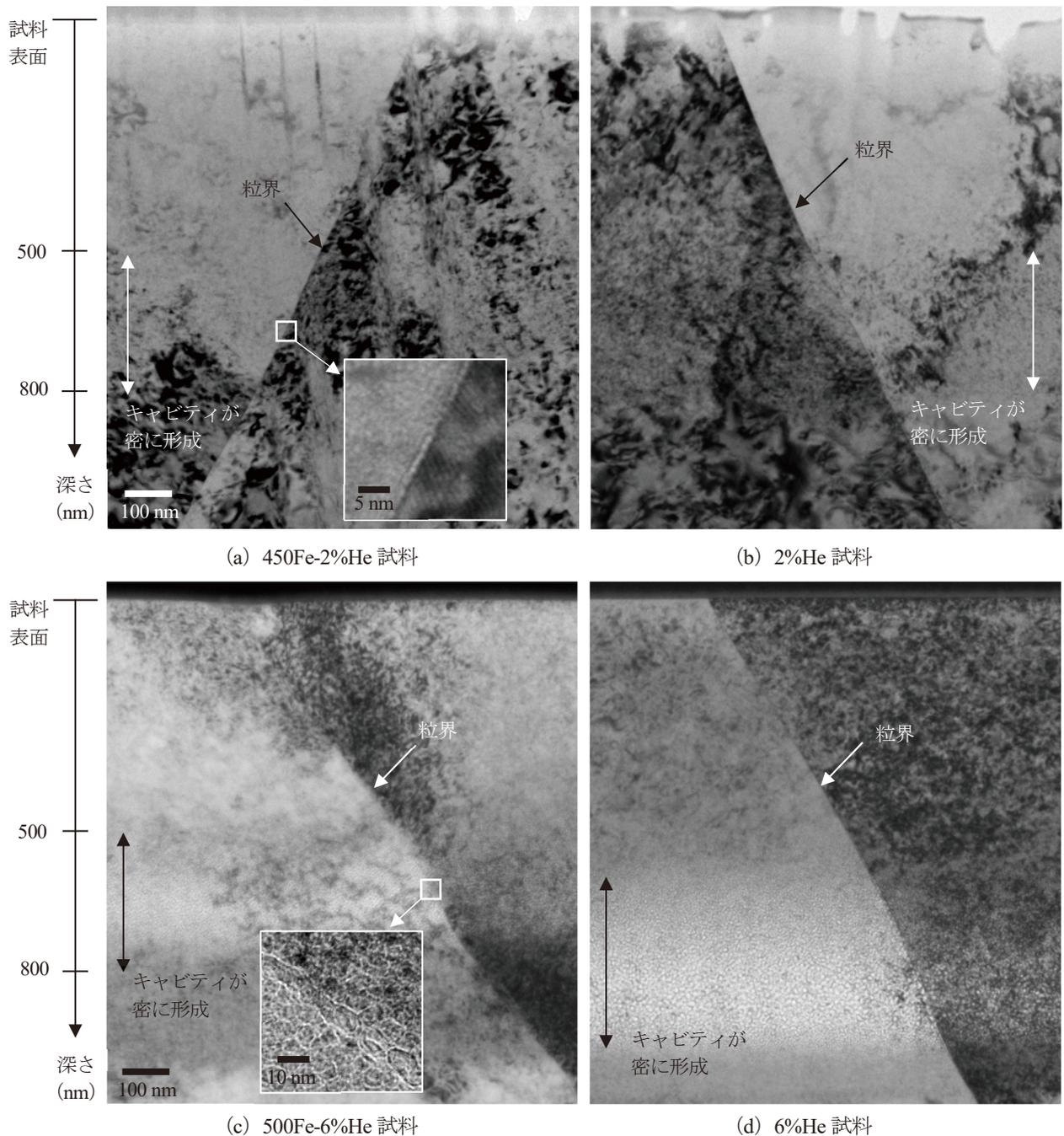


図7 イオン照射後の粒界近傍の断面マイクロ組織

450Fe-2%He 試料, 2%He 試料, 500Fe-6%He 試料, および 6%He 試料の粒界近傍の断面マイクロ組織を図 7 に示す. なお, 粒界面を紙面垂直に立てた状態にてアンダーフォーカス条件で撮影した明視野像である. 450Fe-2%He 試料, 2%He 試料, および 500Fe-6%He 試料では深さ 500~800 nm の範囲に, 6%He 試料では深さ 650~900 nm の範囲にキャビティが密に形成していることが確認された.

450Fe-2%He 試料と 2%He 試料では, 母相と粒界に直径 1 nm 程度の微細なキャビティの形成が認められた. 深さ 500~800 nm における粒界キャビティの面密度 (粒界の単位面積あたりのキャビティの数で定義) は, 450Fe-2%He 試料が平均 $4.6 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であり, 2%He 試料では平均 $3.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であった. 一方, 500Fe-6%He 試料と 6%He 試料では, 母相と粒界に直径 1~10 nm のキャビティの形成が認められた. 先行研究⁷⁾では 6at%He の照射を行っても直径 1 nm の微細なキャビティしか形成されなかったが, 本研究では先行研究の He イオン照射 (加速エネルギーは 75 keV と 190 keV で実施) に比べて高い加速エネルギーを採用しており, その影響で 6at%He の照射材でキャビティが大きく成長したと推測された. キャビティの直径が異なると, 先行研究^{7,9)}や 2at%He 照射材との直接比較が難しいことから, 本研究では 500Fe-6%He 試料と 6%He 試料については粒界キャビティの面密度は評価していない.

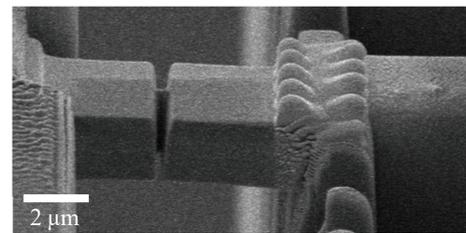
3.2 超微小引張試験

450Fe-2%He 試料の超微小引張試験の SEM 像を図 8 に示す. 変位 $2.7 \mu\text{m}$ (荷重 $1,450 \mu\text{N}$) に達した段階で試験片が破断し, 破断時の荷重を試験部の断面積 $0.65 \mu\text{m}^2$ で除して求めた公称応力は $2,220 \text{ MPa}$ であった. また, 図 5(a) に示した伸びの評価位置で評価した試験部の伸びは 5% であった. 試験片の破断時の荷重と公称応力, および伸びを他の試験片と合わせて表 4 に示す. 500Fe-6%He 試料および 6%He 試料では, 破断時の応力は 450Fe-2%He 試料および 2%He 試料の約 1/3 であり, 伸びも認められなかった. なお, 試験部の長さが SEM 像や走査イオン顕微鏡 (scanning ion microscope, SIM) 像で 15 ピクセル前後であるため, 伸びの空間分解能 (1 ピクセルの変化に相当する伸び) は 5~6% である.

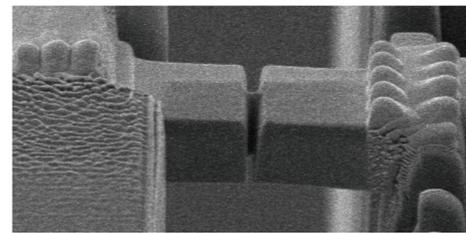
各試料のマクロ梁側の試験片破面の SEM 像を図 9 に示す. 450Fe-2%He 試料および 2%He 試料では, 試験部は細く絞られており, 破面は延性破壊の様相を呈していたが, 450Fe-2%He 試料では破面の一部に比較的平坦な部分が認められた. 500Fe-6%He 試料および 6%He 試料では, 試験部に絞られた形跡はほとんど認められず, 破面はほぼ全面

が平坦であった. これらの試験片は, 粒界に沿って脆性的に破断したと推察された. また, 破面には $\sim 10 \text{ nm}$ 程度の微細な凹凸が認められ, 粒界に形成したキャビティと推測された. 6%He 試料の破面では, 微細な凹凸が認められた箇所の一部で剥がれたような形跡も認められ, 粒界のキャビティ間が伸びて延性的に破壊した跡と考えられた. 破面に認められた延性的に破壊した跡が破面断面積に占める面積率は 1% 以下であった.

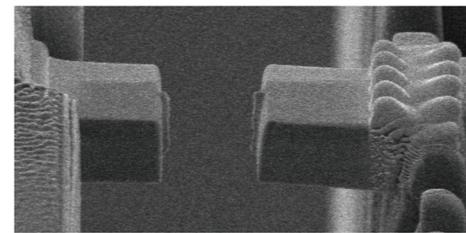
450Fe-2%He 試料と 500Fe-6%He 試料, および 6%He 試料について, 試験片を FIB 加工で薄膜化し, 断面のマイクロ組織を TEM 観察した. なお, 450Fe-2%He 試料については, 破面に認められた比較的平坦な部分の断面を観察できるように試験片を薄膜化した. 450Fe-2%He 試料と 500Fe-6%He 試料の断面マイクロ組織を図 10 に示す. なお, ミク



(a) 試験前



(b) 試験中



(c) 試験後

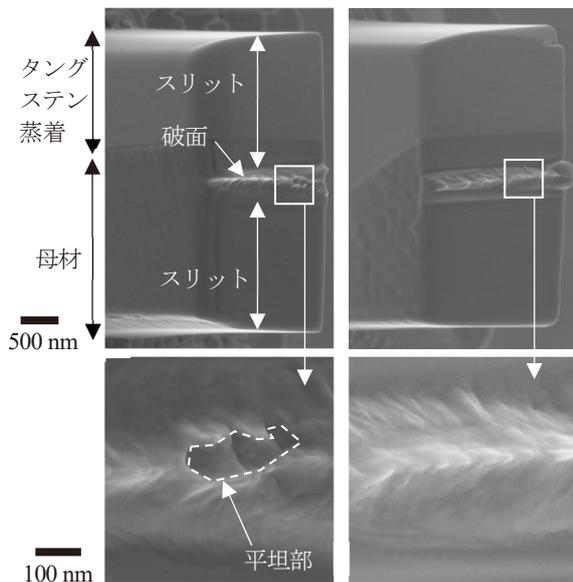
図 8 超微小引張試験時の SEM 像 (450Fe-2%He 試料)

表 4 粒界部の引張破壊特性

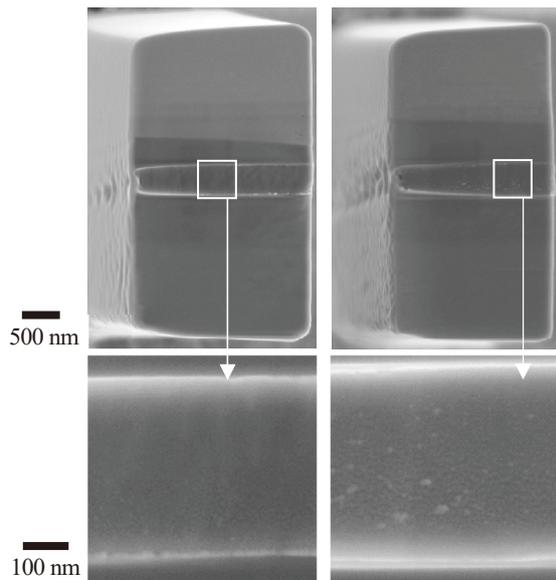
試料 ID	破断時の荷重 (μN)	破断時の応力 (MPa)	伸び (%)
450Fe-2%He	1,450	2,220	6
2%He	1,370	1,930	5
500Fe-6%He	610	730	N.D.
6%He	490	630	N.D.

N.D.: 伸びの分解能 (5~6%) 未満

ロ組織の上下方向の位置関係は、図9に示した破面と同じである。試験片破面に認められた平坦部が粒界面ではないとすると、試験片断面に粒界が確認されるはずである。そこで、断面マイクロ組織を詳細に観察するとともに、電子ビームを一点に絞って各位置の回折図形を撮影し、粒界を示す回折図形の不連続な変化の有無を調べた結果、両試験片ともに粒界は認められなかった。試験片破面に認められた平坦部は粒界に相当することが確認された。6%He 試料の破面についても 500Fe-6%He 試料と同様に、破面が粒界で破壊した跡であることを確認した。粒界破面と確認された破面平坦部の断面積を試験前の試験部断面積で除して評



(a) 450Fe-2%He 試料 (b) 2%He 試料



(c) 500Fe-6%He 試料 (d) 6%He 試料

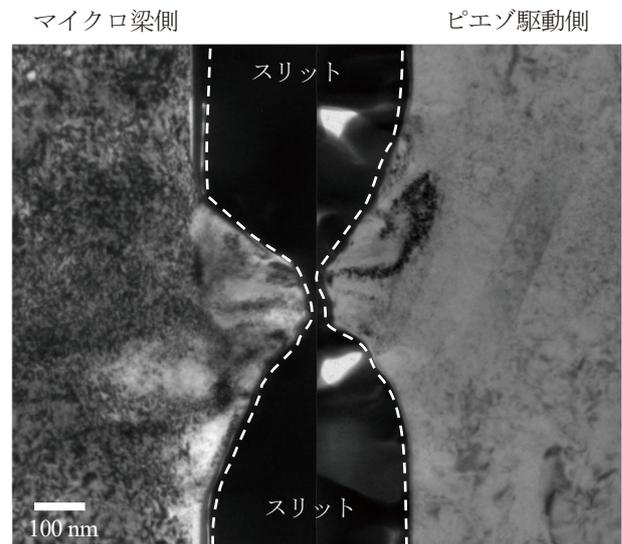
図9 超微小引張試験片の破面のSEM像 (マイクロ梁側)

価した試験片の粒界破面率は、450Fe-2%He 試料が 3%、500Fe-6%He 試料が 100%、6%He 試料が 99%であった。

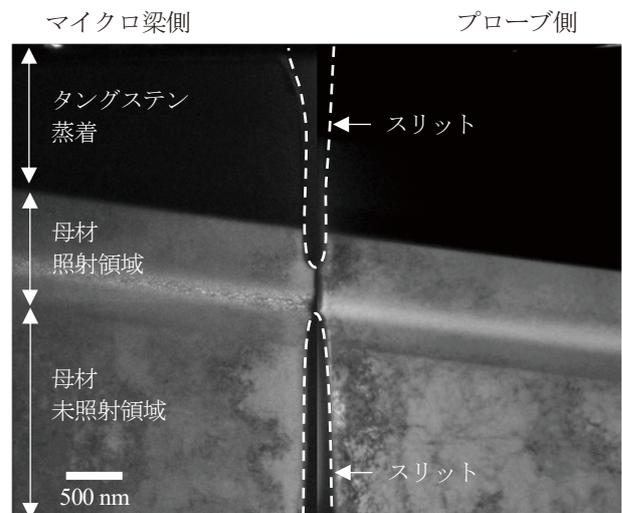
4. 考察

4.1 粒界部の引張破壊挙動

Fe イオン照射と He イオン照射により照射誘起偏析とキャビティ形成を重畳させた SUS316 ステンレス鋼の粒界部と、He イオン照射でキャビティ形成のみ生じさせた粒界部を超微小引張試験した結果、2at%He 照射した試料では、照射誘起偏析を重畳させた 450Fe-2%He 試料で粒界破壊 (粒界破面率 3%) が認められ、6at%He 照射した試料



(a) 450Fe-2%He 試料



(b) 500Fe-6%He 試料

図10 超微小引張試験片の断面のTEM像

では、両方の試料で粒界破壊（粒界破面率ほぼ 100%）が認められた。

2at%He 照射した 450Fe-2%He 試料と 2%He 試料では、超微小引張試験片の破断時の応力は 450Fe-2%He 試料の方が約 300 MPa 高いものであった。450Fe-2%He 試料では、Fe イオン照射により 2%He 試料と比べて粒内がより硬化していると考えられ、その影響で試験片の破断に要する応力が高くなったと考えられる。また、硬さの違いは粒界破壊の発生にも影響する。2%He 試料の試験片では、粒界破壊の発生に必要な応力に達する前に、公称応力 1,930 MPa で粒内破壊により試験片が破断し、450Fe-2%He 試料では、粒内がより硬化していることで、粒界破壊に要する応力（公称応力で 2,220 MPa）に達するまでに試験片が粒内破壊しなかったと考えられる。

6at%He 照射した 500Fe-6%He 試料と 6%He 試料では、超微小引張試験片の破断時の応力は 450Fe-2%He 試料と 2%He 試料の約 1/3 であり、粒界破面率はほぼ 100%であった。これらの試験片はほぼ脆性的に破断しており、2at%照射試料との破断応力の違いは、硬さの違いよりも粒界強度が大きく低下していることによるものと考えられる。6at%He 照射した試料では粒界キャビティの形成単独でほぼ 100%の粒界破面率を呈しているため、照射誘起偏析の重畳による差は、試験片破面に認められた延性的に剥がれたような跡を除くと、明確には認められなかったものと考えられる。なお、500Fe-6%He 試料の破断時の応力は、6%He 試料に比べて 100 MPa 高いものであった。先行研究の He イオン照射材⁽⁷⁾では、同一条件の試験片でも破断応力に ±100 MPa 程度のばらつきが認められており、この差の原因は結果のばらつきも含めて、粒界キャビティの数密度やサイズを詳細に評価して考察する必要がある。

4.2 先行研究との比較

図 2 に示した、SUS316 ステンレス鋼の中性子照射材と He イオン照射材の粒界部の超微小引張試験の結果に本試験の結果を加え、試験片の粒界破面率と粒界キャビティの面密度との関係を再整理した結果を図 11 に示す。なお、図 2 の試験結果は粒界キャビティの直径が 1 nm 程度の試料について整理されたものであるため、キャビティの直径が同じである 450Fe-2%He 試料と 2%He 試料の結果を加えて整理した。

先行研究^(7,9)の He イオン照射材について粒界破壊が認められたのは粒界キャビティの面密度が $20 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上の試料であり、本研究で粒界破面率が認められた 450Fe-2%He 試料の粒界キャビティの面密度 $4.6 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ はその

約 1/4 の面密度であった。また、粒界破面率が認められなかった 2%He 試料の粒界キャビティの面密度は $3.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ であり、先行研究の He イオン照射材に粒界破壊が認められない範囲の面密度である。450Fe-2%He 試料の粒界キャビティの面密度は先行研究の中性子照射材の値と近く、中性子照射材に認められている粒界キャビティ面密度が低くとも粒界破面率が高くなる傾向は照射誘起偏析と粒界キャビティ形成の重畳が原因であることが示唆される。

4.3 粒界偏析と粒界破壊の関係

450Fe-2%He 試料の粒界では、照射誘起偏析による Fe, Cr の欠乏と Ni, Si の濃化が認められたが、P の偏析については、800 nm 深さの測定では認められたが、500 nm 深さでは認められず、照射により偏析が強く促進される傾向は認められなかった。また、S については、Mo と特性 X 線のエネルギーが重なるため EDS の分析対象に含められていないが、Mo が粒界に集積する傾向は Fe イオン照射試料では認められていないことから、照射誘起偏析により S が粒界に偏析する傾向も認められていない。そこで、図 11 に示した超微小引張試験の結果について、Cr, Ni, Si の粒界偏析量との関係を検討した結果を図 12 に示す。粒界破壊が認められた中性子照射材と本研究の 450Fe-2%試料は、粒界破面率が $2.3 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 以上で、Cr 偏析量が 2.8wt% 以下、Ni 偏析量が 6.3wt% 以上、Si 偏析量が 0.8wt% 以上の条件に該当する。この条件においては、粒界偏析量が多い試料で粒界破面率が高い傾向にあるが、Cr, Ni, Si のうちの特定の元素の偏析が粒界破壊と密接に関係している様子は認められない。なお、450Fe-2%試料の粒界偏析量は中性子照射材（照射量：12~74 dpa）の半分程度であり、粒界破面率が 3%とわずかであった原因の可能性もある。また、中性子照射材では、粒界偏析量は比較的多いが、粒界キャ

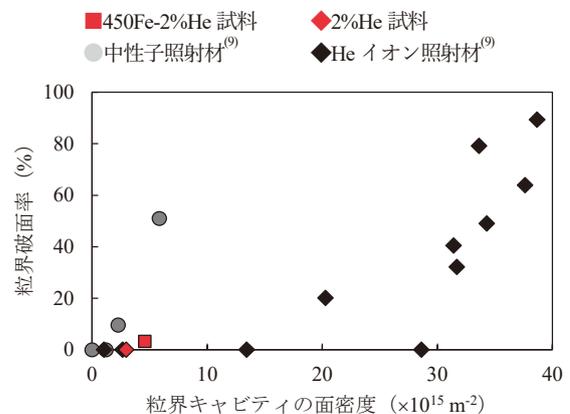


図 11 粒界部の超微小引張試験における粒界キャビティ面密度と粒界破面率の関係（先行研究⁽⁹⁾との比較）

ビティは形成していなかった試料があり、この試料では粒界破壊は認められなかった。照射に起因する粒界破壊の要因は、第一に粒界キャビティの形成であり、Cr や Ni や Si の粒界偏析が単独で粒界強度に及ぼす影響は小さいと考えられる。粒界破壊は、粒界キャビティ同士が結合することで微小亀裂が生じ、粒界面上を微小亀裂が成長・進展していくことで発生すると考えられる。P や S の偏析が粒界強度を低下させることはよく知られており、これらの元素は粒界凝集エネルギー（粒界結合力）を低下させることが第一原理計算による解析で報告されている⁽¹³⁾。しかし、P や S の粒界偏析が促進されているわけではないとすると、粒界での Cr や Ni や Si の偏析が粒界破壊に寄与するためには、粒界面での微小亀裂の形成と成長を助長する効果が必要になる。

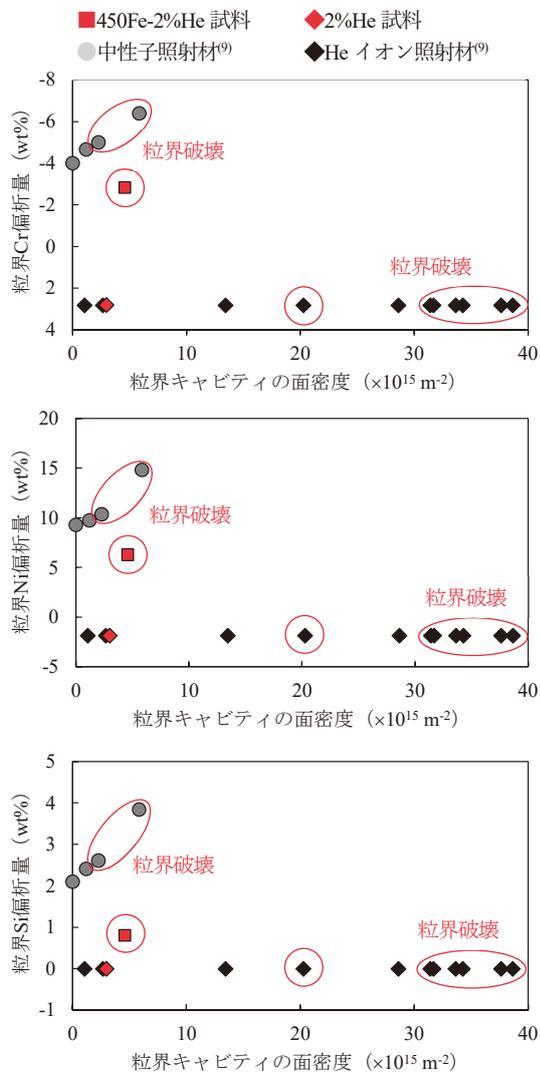


図 12 粒界部の超微小引張試験における粒界偏析量と粒界キャビティ面密度および破壊様式の関係
粒界破壊した結果を赤丸で示す。

Allen ら⁽¹⁴⁾は、ステンレス鋼の粒界等に照射誘起偏析が起こると、偏析した場所の剛性率と格子定数が局所的に変化することを報告している。彼らの報告によると、Fe-Cr-Ni の組成比で Fe-18Cr-8Ni から Fe-15Cr-17Ni 程度に変化すると、剛性率は 85 GPa から 75 GPa に減少した。この Fe, Cr, Ni の組成変化は、ステンレス鋼の粒界に照射誘起偏析で生じる組成変化と近く、照射誘起偏析によって粒界やその周囲の偏析した領域（粒界から幅数 nm の範囲）でせん断変形に対する抵抗が小さくなる可能性を示唆する。粒界面に形成したキャビティが引張応力下で合体して粒界面に微小亀裂が形成され、これが粒界面を成長、進展していく過程において、照射誘起偏析によって粒界近傍の剛性率が低下していると、粒界キャビティの合体による微小亀裂の形成や粒界面に沿った成長が容易になるとともに、微小亀裂の成長や進展が粒界から粒内方向へと変化することを抑制する、すなわち粒界破壊から粒内破壊へと破壊のモードが変わることを抑制する効果もあると考えられる。この仮説の検証には、材料組成や照射温度等で照射誘起偏析の状況を振った照射試料を準備し、He イオン照射等でキャビティを形成させた粒界部の引張破壊挙動を調べる必要がある。この検討についても INSS で実施を進めている。本研究では、ステンレス鋼の粒界に照射誘起偏析と直径 1 nm 程度の微細なキャビティの形成が重畳すると、粒界破壊が促進されることが分かった。中性子照射によるステンレス鋼の粒界強度の低下の機構として、照射誘起偏析とキャビティの形成の重畳が要因であることが示唆された。

5. まとめ

イオン照射で照射誘起偏析とキャビティの形成を重畳させた SUS316 ステンレス鋼の粒界部の引張破壊挙動を室温の超微小引張試験で調べ、照射によるステンレス鋼の粒界強度の低下の機構を検討した。

- Cr 欠乏や Ni, Si 濃化等の照射誘起偏析と直径 1 nm 程度の微細なキャビティの形成が重畳した粒界部では、キャビティ形成のみ生じさせた粒界部に比べて粒界破壊が起こり易いことが分かった。一方、He イオンの照射量を上げ、直径 10 nm 程度のキャビティを形成した粒界部では、キャビティ形成のみでほぼ完全な粒界破壊が生じており、照射誘起偏析の重畳による明確な影響は認められなかった。
- 前者の傾向は、先行研究で調べられた中性子照射ステンレス鋼と He イオン照射材の粒界部の引張破壊挙動

の傾向と類似しており、照射誘起偏析とキャビティの形成の重畳がステンレス鋼の粒界強度を低下させる要因であることが示唆された。

- ・照射誘起偏析の重畳が粒界破壊を促進する機構として、粒界キャビティの結合による微小亀裂の形成と成長が照射誘起偏析に伴う粒界近傍の剛性率の低下が助長する仮説が考えられた。

引用文献

- (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4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, 2024年3月.
- (2) 平成20年度照射誘起応力腐食割れ (IASCC) 評価技術に関する報告書, 独立行政法人原子力安全基盤機構, 平成21年9月.
- (3) 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).
- (4) 福村卓也, 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, 橋内裕寿, 照射ステンレス鋼の粒界酸化挙動, INSS JOURNAL, 27 (2020) NT-8.
- (5) G.S. Was, P.L. Andressen, Stress Corrosion Cracking Behavior of Alloys in Aggressive Nuclear Reactor Core Environments, Corrosion 63, 1 (2007) 19-45.
- (6) 三浦照光, 藤井克彦, 福谷耕司, “超微小引張試験法を用いた中性子照射ステンレス鋼の粒界劣化要因の検討,” INSS JOURNAL, 28 (2021) C-2.
- (7) T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, Micro-mechanical investigation for effects of helium on grain boundary fracture of austenitic stainless steel. J Nucl Mater., 457 (2015) 279-290.
- (8) 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, 25 (2018) NT-5.
- (9) T. Miura, K. Fujii, K. Fukuya, H. Seto, Micro-mechanical investigation about degradation of grain boundary cohesive strength of neutron-irradiated stainless steels, J. Nucl. Sci. Technol., 59 (2022) 1251-1265.
- (10) J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, “The Stopping and Range of Ions in Solids,” Pergamon, New York (1985).
- (11) 三浦照光, 瀬戸仁史, 藤井克彦, 福谷耕司, 照射ステンレス鋼の粒界偏析の TEM-EDS 分析における k 因子の検討, INSS JOURNAL, 29 (2022) NT-7.
- (12) 藤本浩二, 米澤利夫, 岩村俊彦, 安食和英, 浦田茂, オーステナイト系ステンレス鋼の照射誘起偏析予測と PWSCC 感受性, 材料と環境, 49 (2000) 472-482.
- (13) 山口正剛, 粒界凝集エネルギーの第一原理計算 - bcc Fe Σ 3(111)粒界における溶質元素の偏析と脆化および強化効果 -, 日本金属学会誌, 72, 9 (2008) 657-666.
- (14) T.R. Allen, J.I. Cole, J. Gan, G.S. Was, R. Dropek, E.A. Kenik, Swelling and radiation-induced segregation in austenitic alloys, J. Nucl. Mater., 342 (2005) 90-100.