

ステンレス鋼の IASCC 感受性と磁気特性の相関性に関する研究

A Study of Correlativity between IASCC Susceptibility and Magnetic Property of Stainless Steel

日本原子力研究開発機構	根本 義之	Yoshiyuki NEMOTO	
住友金属テクノロジー (株)	樺田 理	Satoshi KEYAKIDA	
東北大学	内一 哲哉	Tetsuya UCHIMOTO	Member
日本原子力研究開発機構	塚田 隆	Takashi TSUKADA	Member

Authors previously reported leakage magnetic flux density measured by flux gate (FG) sensor seems to depend on irradiation assisted stress corrosion cracking (IASCC) susceptibility of neutron irradiated austenitic stainless steels. This study aimed to evaluate possibility to develop diagnostic method to detect symptom of IASCC by more practical methods such as Eddy current method and AC magnetization method. Magnetic properties of neutron irradiated specimens and mockup specimens were studied and dependence on IASCC susceptibility was revealed. Microstructure observation using transmission electron microscope (TEM) was conducted to study magnetic phase formation by radiation induced segregation (RIS). It was shown that measurement of magnetic signal changed by magnetic phase formation along grain boundaries caused by RIS would be a mechanism of the diagnostic method to detect symptom of IASCC.

Keywords: IASCC, Austenitic Stainless Steel, Eddy Current Method, AC Magnetization Method, TEM.

1. 緒言

従来の軽水炉においてこれまで経験されてきたトラブルの多くは構造材料の損傷に起因するものであり、設計段階で予測できなかった損傷事例としては応力腐食割れ (SCC)、照射誘起応力腐食割れ (IASCC) などが挙げられる。これらの事象は現行炉の高経年化、次世代型原子炉における構造材料の高速中性子による過酷な照射環境及び高温環境での使用により、さらに重要な問題となることが予測される。そのため原子炉システムの安全かつ安定的な運転のためには、これらの材料損傷につながる材料劣化を予兆段階で検知し、損傷発生を未然に回避するための技術開発が重要である。

これまでに導入されている原子炉構造材料の劣化診断技術は、いずれもすでに構造材料に微細き裂などの損傷が発生した後に検知可能な診断法である。一方こ

れまでに著者らが行った研究において、組成が異なる高純度モデルオーステナイト系ステンレス合金の照射損傷量約 1dpa 及び約 5dpa まで中性子照射した試験片において、IASCC 感受性とフラックスゲート (FG) センサーで測定した漏えい磁束密度の間に相関関係が示されている^[1,2]。

本研究においては、FG センサーによる漏えい磁束密度測定よりも実機への適用性が高いと考えられる、渦電流法測定、交流磁化法測定等による IASCC 予兆診断の可能性を検討した。また IASCC 感受性と磁気特性の相関関係が現れた原因について解明することを目的として研究を行った。

2. 実験方法

2.1 材料

Table 1 に本研究で用いた材料の化学組成を示す^[18]。いずれも合金作成後に固溶化熱処理を施し、平均の結晶粒径を数 10 μm 程度としている。

HP304, HP316, HP304/C, HP304/Si, HP304/P, HP304/S は前述した研究でも用いた高純度モデルオーステナイト系ステンレス合金である^[1,2]。これらの合金は、

◆連絡先：根本 義之

(独) 日本原子力研究開発機構
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
E-mail: yoshiyuki.nemoto@oecd.org

Table 1 Chemical compositions (mass%)

ID	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Al	N	Fe
HP304	0.003	0.01	1.36	0.001	0.0014	18.17	12.27	-	0.01	0.16	0.0014	Bal.
HP316	0.004	0.02	1.40	<0.001	0.001	17.21	13.50	2.50	0.01	0.10	0.0020	Bal.
HP304/C	0.098	0.03	1.39	0.001	0.0020	18.30	12.50	-	<0.01	0.11	0.0016	Bal.
HP304/Si	0.003	0.69	1.36	0.001	0.0014	18.01	12.24	-	<0.01	0.10	0.0014	Bal.
HP304/P	0.006	0.03	1.40	0.017	0.0011	18.60	12.56	-	0.01	0.11	0.0016	Bal.
HP304/S	0.002	0.03	1.41	0.001	0.0318	18.32	12.47	-	0.01	0.07	0.0012	Bal.
SUS316L	0.008	0.51	0.95	0.018	0.006	16.49	12.58	2.16	-	-	0.032	Bal.
SUS304	0.04	0.54	0.77	0.021	0.002	18.4	9.0	0.10	0.01	<0.01	0.04	Bal.
RIS04	0.034	3.02	1.02	-	-	10.3	30.0	-	-	-	0.003	Bal.

SUS304 の不純物元素濃度が極力少なくなるように作成した HP304 を基に、それぞれ Mo、C、Si、P、S 等の元素を個別に添加して作成している。これまでの研究において、これらの合金を、原子力機構の研究用原子炉 3 号機 (JRR-3) において、それぞれ約 513K で約 1dpa まで、また約 543K で約 5dpa まで中性子照射した。その後、軽水炉条件の高温水中での低歪み速度引張り (SSRT) 試験を行い、破断した試験片の破断面観察結果から、IASCC 感受性を表す指標である粒界破面率のデータを取得している^[3-5]。また、同じ試験片のつかみ部において、FG センサーによる漏えい磁束密度測定を行い、IASCC 感受性ととの間に相関関係があることを示している^[1,2]。

SUS316L は現行の軽水炉等の構造材料として用いられている材料である。これまでの研究において、この SUS316L について原子力機構の材料試験炉 (JMTR) で、いずれも約 561K で約 0.12dpa、0.91dpa、3.24dpa まで中性子照射を行い、その後、軽水炉条件の高温水中での SSRT 試験を実施し、IASCC 感受性を評価している^[9-10]。

SUS304 を用いて、これまでの研究において熱処理による照射誘起偏析模擬材の作成を行った^[1,11,12]。固溶化熱処理後に 923K で 25 時間の鋭敏化熱処理を行い、さらにヒーリング熱処理として 1173K で 25 時間の保持を行った。その後、時効熱処理として、773K での熱処理を 5 時間行った試験片を A 材、10 時間行った試験片を B 材、20 時間行った試験片を C 材とした。以上によりこれらの試験片では、照射誘起偏析の場合と類似の、粒界に沿った幅数 nm の領域での Cr 欠乏層が生成していることが、透過型電子顕微鏡 (TEM) におけるエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により確認されている^[1]。また固溶化熱処理材で見られた δ フェライト相は、熱

処理の課程で消滅し、照射誘起偏析模擬材の A 材、B 材、C 材では見られなかった。本研究ではこれらの照射誘起偏析模擬材を用いた。ただし実際の照射誘起偏析の場合のような、粒界での Ni 濃度の上昇は模擬されていないので、評価には注意が必要である。

また RIS04 は SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼が照射を受けた場合の、照射誘起偏析による結晶粒界での組成の変化を、母材全体の組成で模擬した材料である^[2,7,8]。照射誘起偏析により結晶粒界で欠乏する Cr 濃度が約 10%、結晶粒界で富化する Ni 濃度、Si 濃度はそれぞれ約 30% 及び約 3% となっている。この材料の固溶化熱処理材と、923K で 45 分間保持した鋭敏化熱処理材を用いて研究を行った。

2.2 試験片加工

SUS304 から作成した照射誘起偏析模擬材 A 材、B 材、C 材について、SSRT 試験を行い、SCC 感受性を評価するために、Fig.1 に示す形状の、丸棒の引張り試験片を作成した。この試験片形状は、これまでに HP304 等の高純度モデルオーステナイト系ステンレス合金照射材の SSRT 試験を行う際に用いられてきた試験片と同形状である^[3-6]。SSRT 試験による SCC 感受性、IASCC 感受性の評価試験結果は試験片形状の影響を受けやすいが、試験片形状を同じにすることによって、それぞれの結果をほぼ等価に比較することが可能となる。

また、磁気測定を SSRT 試験片の平行部において行った場合には、SSRT 試験での負荷応力によるマルテンサイト相生成等に起因した、磁気測定結果への影響が予測される。実機構造材においては、部位によって溶接残留応力等が発生するが、SSRT 試験における負荷応力はそれらに比較して非常に大きな値となる等、実機

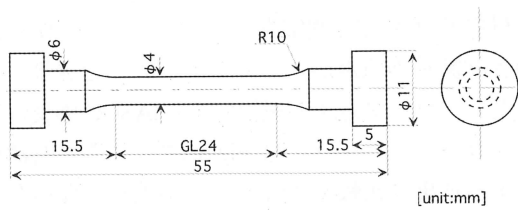


Fig.1 The specimen for SSRT test (1) [3-6]

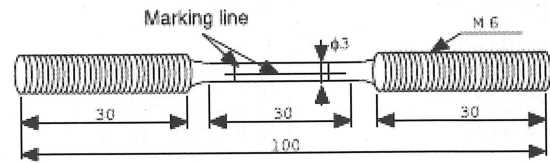


Fig.2 The specimen for SSRT test (2) [9-10]

構造材における応力の模擬としては適していないと考えられる。そのため、本研究においては SSRT 試験中の応力負荷の影響の無視できる、試験片つかみ部での磁気測定を行うことによって、合金の磁気特性に対する照射の影響のみを評価することとした。

本研究では主に交流磁化法、渦電流法による磁気測定を行ったが、これらの手法によって得られるデータは試験片の縁辺等からの、形状の影響を受けやすい。そのため、結果の比較のためには同じ形状の試験片を用いる必要がある。HP304 等の高純度モデルオーステナイト系ステンレス合金照射材はいずれも Fig.1 に示した形状をしているが、そのつかみ部を切断・採取し、磁気測定用の試験片として加工した。つかみ部は直径 11mm φ の円柱形をしているが、磁気測定はその底面で行うこととし、底面を鏡面にまで研磨した後に磁気測定を行った。これらの結果との比較を行うために、SUS304 から作成した照射誘起偏析模擬材 A 材、B 材、C 材と、RIS04 についても同様に直径 11mm φ の円柱形の試験片を作成し、その底面を鏡面にまで研磨した後に磁気測定を行った。

一方、SUS316L の照射材については、試験片形状が異なっており、Fig.2 の形状となっている [9-10]。この試験片について、磁気測定は直径 6mm φ の円柱形のつかみ部を用いて行った。切断・採取の後、円柱形の底面を同じく鏡面にまで研磨した後に磁気測定を行った。ただし、測定結果については、試験片形状が異なっているため、直径 11mm φ の試験片で得られた結果とは直接的には比較できないと考えられるため、評価には注意を要する。

SUS304 から作成した照射誘起偏析模擬材 A 材を用いて磁気力顕微鏡 (MFM) 観察を行った。MFM 観察用の試験片は 1cm x 1cm 程度の平面を持つ板材に加工し、表面を鏡面にまで研磨した後に観察に用いた。

さらに RIS04 の鋭敏化熱処理材を用いて TEM 観察を行った。TEM 観察用の試験片は直径 3mm φ、厚さ

0.2mm 程度の試験片を作成し、表面を鏡面にまで研磨した後に電解研磨による薄膜化を行い、観察に用いた。

2.2 試験条件

交流磁化法及び渦電流法による磁気測定はいずれも、直径 3mm φ のフェライト・コアを芯として、導線を巻きつけて製作した I 型コイルセンサーを用いて行った。I 型コイルセンサーのセンサープローブの概念図を Fig.3 に示す。測定条件はいずれも励磁周波数 10kHz、アンプ感度 6dB、検出電圧 ±9V で、リフトオフ 0mm、つまり試験片表面にセンサープローブを密着させた状態で測定を行った。また極力試験片縁辺の磁気データへの影響を小さくするため、円柱形をした試験片の底面の中心部で測定を行った。交流磁化法測定においては、第 3 高調波強度の評価を行った。その際、ピーク強度は一定時間あたり 20 回の自動測定を行い、その平均値を取得することを 5 回実施した。5 つのデータから最大と最小を省いた 3 つのデータの平均値を、その試験片の第 3 高調波強度のデータとして評価した。

SUS304 から作成した照射誘起偏析模擬材 A 材、B 材、C 材について、軽水炉条件の高温水中での SSRT 試験を行った。高温水に関するパラメータ及び SSRT 試験の歪み速度を Table 2 に示す。この条件は、これまでの研究において HP304 等の高純度モデルオーステナイト系ステンレス合金照射材の SSRT 試験を行ったのと同様条件である [3-6]。SSRT 試験によって破断した試験片の破断面観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって行い、SCC 感受性を表す粒界破面率の評価を行った。

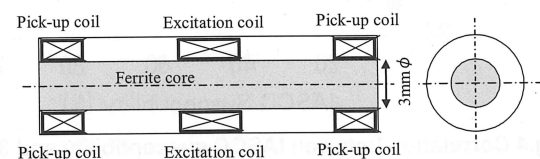


Fig.3 The sensor probe for Eddy current method and AC magnetization method.

Table2 SSRT test condition

Temperature	561 K
Dissolved oxygen	8 ppm
Conductivity	0.1 μ S/cm
Flow rate	3.0 x 10 ⁻² m ² /h
Strain rate	3.6 x 10 ⁻⁷ /s

SUS304 から作成した照射誘起偏析模擬材 A 材の MFM 観察は試験片を永久磁石で着磁した後に、室温、大気中で実施した。観察の際の試験片表面とカンチレバー先端との距離は 10~20nm 程度とした。

また RIS04 の鋭敏化熱処理材の TEM 観察は 200kV の加速電圧で行った。

3. 結果及び考察

3.1 照射材の IASCC 感受性と磁気特性の相関性評価

Fig.4 に HP304 等の高純度モデルオーステナイト系ステンレス合金照射材の、本研究で取得した交流磁化法による第 3 高調波強度測定結果を、これまでの研究で得られた IASCC 感受性の評価結果に対してプロットしたグラフを示す^[3-6]。合金の組成、照射損傷量の変化に関わらず、IASCC 感受性の上昇に対応して第 3 高調波強度が上昇する、正の相関関係が得られた。

また、Fig.5 に同じ照射材の渦電流法による位相平面上での評価結果を示す。ここでは、これまでの研究

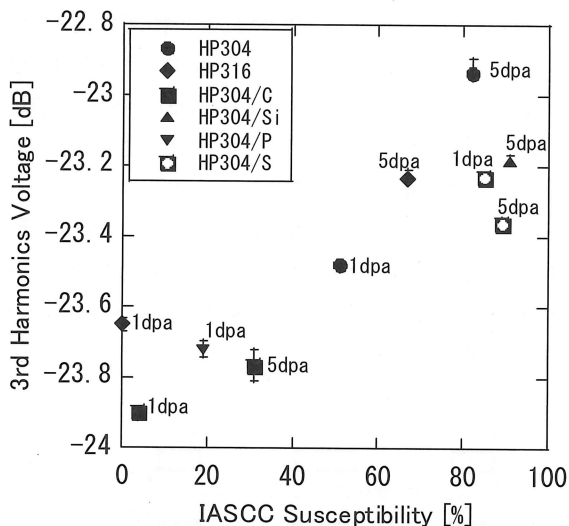


Fig.4 Correlation between IASCC susceptibility and 3rd harmonics voltage on neutron irradiated high purity stainless steels ^[3-6].

において IASCC 感受性が 0 となった HP316 の 1dpa 照射材を基準として測定を行った^[3]。この位相平面上での各試験片の原点からのベクトル成分を評価して得られた、プローブ電圧の振幅値を、IASCC 感受性に対してプロットしたグラフを Fig.6 に示す^[3-6]。交流磁化法による結果に比較してばらつきが大きくなったが、合金の組成、照射損傷量の変化に関わらず、IASCC 感受性の上昇に対応してプローブ電圧の振幅値が上昇する、正の相関関係が得られた。

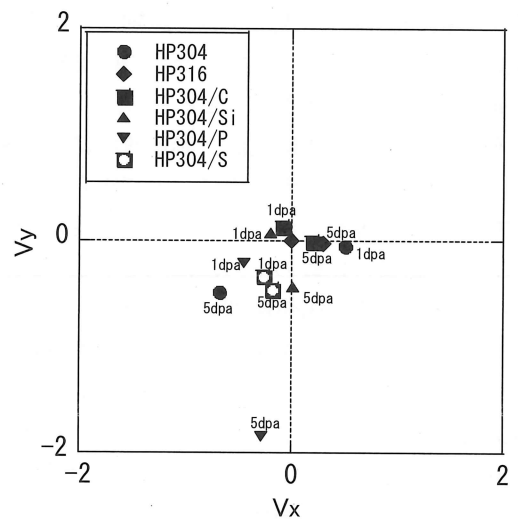


Fig.5 Probe voltage distribution on phase plane obtained by Eddy current measurement on neutron irradiated high purity stainless steels.

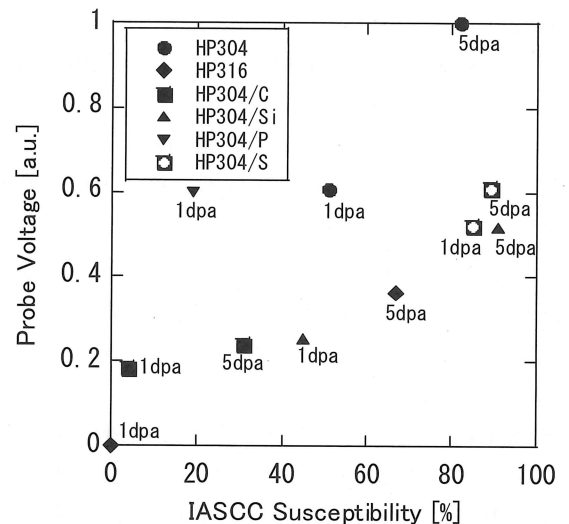


Fig.6 Correlation between IASCC susceptibility and probe voltage obtained on neutron irradiated high purity stainless steels ^[3-6].

交流磁化法による第3高調波強度の測定結果において、HP304/Pの5dpa照射材に対する値が、-20.6dB程度となった。そのためこの試験片のデータはFig.4にはプロットされていない。Fig.5に示した渦電流法による位相平面上での評価結果においても、この試験片のデータは他の試験片から離れた領域にプロットされた。またこれまでの研究で測定した漏えい磁束密度の値も比較的高くなっていった^[2]。そのため、詳細については検討を要するが、HP304/Pの5dpa照射材は、何らかの理由で特殊な磁氣的性質を持っていたと考えられる。このことから、Pの濃度の高い構造材のIASCC予兆診断に磁氣的手法を適用する際には注意を要すると考えられる。

またHP304/Siの1dpa照射材に対する、交流磁化法による第3高調波強度の測定結果は、-24.5dBと比較的低くなった。そのため、この試験片のデータもFig.4にはプロットされていない。一方、渦電流法による位相平面上でのこの試験片のデータは他の試験片のデータの分布した領域から大きく離れてはいない。また、Fig.6のIASCC感受性との相関性のグラフにおいても他の試験片の傾向と大きく変わらない領域にプロットされた。さらに、これまでの研究で測定した漏えい磁束密度の値も、IASCC感受性との相関性において、他の試験片の傾向と大きく変わらない領域にプロットされていた^[2]。本研究では直径11mmφの円柱形の試験片の底面で測定を行った。その際に用いたI型コイルセンサーのコア径は直径3mmφであるため、測定データは試験片の縁辺の効果を受けやすいと考えられる。そのため、測定の際には試験片とセンサープローブの位置関係が常に同じとなるよう注意を払ったが、HP304/Siの1dpa照射材の交流磁化法測定の際には、若干の位置関係のずれが生じ、それがデータの誤差として現れた可能性が考えられる。

以上の交流磁化法と渦電流法による評価は、同じセンサープローブ、同じ測定装置を用いて行うことができる。実機への適用の際には、構造材の同じ測定箇所に対して、交流磁化法と渦電流法の評価を並行して行い、その結果を比較検討することによって、適切なIASCC予兆診断を行うことが出来る可能性が考えられる。また本研究では直径11mmφの試験片について評価を行い、IASCC感受性と相関性のある磁氣データを取得することに成功した。このことから、実機構造材の比較的複雑な形状をした部位についても、十分な位

置分解能を持つセンサープローブを用いて、適切な位置合わせ等を行った上で測定することにより、交流磁化法、渦電流法によるIASCC予兆診断を行うことが可能であると考えられる。本研究においては直径3mmφのセンサープローブを用いて測定を行ったが、交流磁化法、渦電流法測定に用いるセンサープローブは構造が単純であり、さらに小型化し、測定の位置分解能を向上させることが出来る。

Fig.4に示した、交流磁化法によって取得した第3高調波強度のIASCC感受性への依存性は、これまでの研究において得られた、漏えい磁束密度のIASCC感受性への依存性の場合と比較して、データのばらつきは同程度である。漏えい磁束密度測定は測定対象物の消磁、着磁等を行った後に測定を行う必要があり、そのため着磁装置が必要である。一方、交流磁化法、渦電流法測定には、測定前の着磁等の手順は不要であり、より簡便に測定を行うことができる。さらに励磁周波数の調整によって、材料中の測定領域を深さ方向に変化させることが可能である。そのため、交流磁化法及び渦電流法では、試験片表面に生成した酸化層や表面粗さの影響を分離して評価できる可能性がある。以上のように交流磁化法及び渦電流法は実機への適用の可能性が高いため、今後これらを利用したIASCC感受性評価について、詳細に検討を進めていく必要があると考えられる。

次に、本研究で取得したSUS316L照射材の交流磁化法による第3高調波強度測定結果を、これまでの研究で得られたIASCC感受性の評価結果に対してプロットしたグラフをFig.7に示す^[10]。IASCC感受性の上昇に伴い、第3高調波強度が上昇する、正の相関関係が得られた。SUS316L照射材における第3高調波強度は、Fig.4に示したHP304等の高純度モデルオーステナイト系ステンレス合金照射材における値に比較して全体的に高い値を示したが、SUS316Lの試験片寸法は直径6mmφであり、HP304等の試験片寸法の直径11mmφに比較して小さいために、試験片縁辺の影響がより大きく現れ、第3高調波強度の値が大きくなった可能性が考えられる。そのため、両者のデータは直接的には比較できないと考えられる。

次に、Fig.8に同じ照射材の渦電流法による位相平面上での評価結果を示す。ここでは、これまでの研究においてIASCC感受性が0となった0.12dpa照射材を基準として測定を行った^[10]。この位相平面上での各試

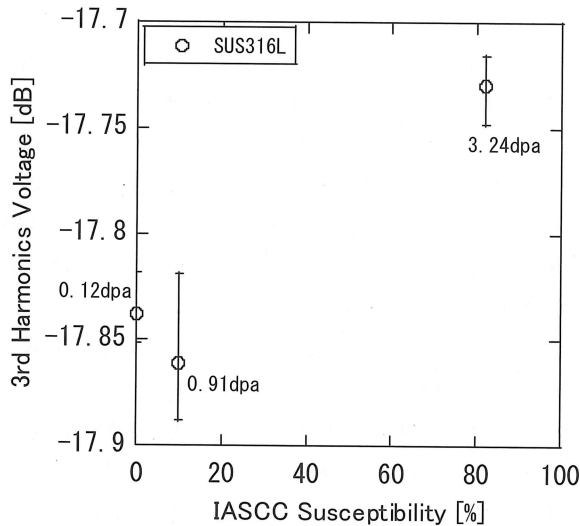


Fig.7 Correlation between IASCC susceptibility and 3rd harmonics voltage on neutron irradiated type316L stainless steels [10].

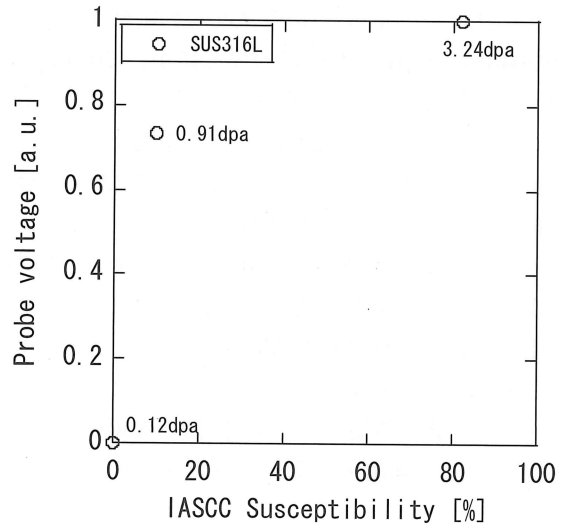


Fig.9 Correlation between IASCC susceptibility and probe voltage obtained on neutron irradiated type316L stainless steels [10].

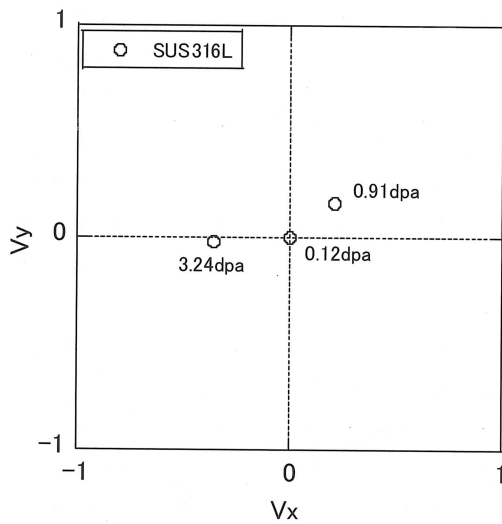


Fig.8 Probe voltage distribution on phase plane obtained by Eddy current measurement on neutron irradiated type316L stainless steels.

験片の原点からのベクトル成分を評価して得られた、プローブ電圧の振幅値を、IASCC感受性に対してプロットしたグラフを Fig.9 に示す。IASCC感受性の上昇に伴い、プローブ電圧の振幅値が上昇する、正の相関関係が得られた。

実機での IASCC 予兆診断を考える上で、軽水炉実機等で広く構造材として使用されている、SUS316L の IASCC 感受性と磁気特性に相関関係があることを確認したことは重要である。また、これまでの研究から、

IASCC は約 1dpa 程度の照射量をしきい値として発生し始めると考えられているため、1dpa 以下での IASCC 感受性の上昇を評価可能とすることが、実機での IASCC 予兆診断を行うために必要であると考えられる [13]。そのため、本研究において SUS316L の 1dpa 以下の照射材において、IASCC 感受性の上昇に依存した磁氣的性質の変化が捉えられたことは、実機における IASCC 予兆診断の可能性を示したものであり、重要なデータであると考えられる。

また、0.12dpa 照射材と 0.91dpa 照射材の磁氣的性質について、交流磁化法においては第 3 高調波強度に明らかな差が認められなかったが、渦電流法においてはプローブ電圧の振幅値に明らかな差が認められた。この違いは、交流磁化法における第 3 高調波強度の評価が試験片の磁化過程におけるヒステリシスループの変化に関する評価であるのに対し、渦電流法におけるプローブ電圧の振幅値の評価は試験片の導電率と初透磁率の双方の変化を含めた評価である事に関係している可能性が考えられる。しかしながら詳細については今後照射材の微細組織発達との関連等も含めて、更なる検討を行う事が必要であると考えられる。

3.2 照射誘起偏析模擬材の SCC 感受性と磁気特性の相関性評価

これまでの研究から、ステンレス鋼の IASCC は照射誘起偏析による結晶粒界での Cr 欠乏による局所的耐

食性劣化を一因として発生する可能性が考えられている^[11,12]。そのため、本研究においては、SUS304 について、照射誘起偏析による結晶粒界に沿った幅数 nm の Cr 欠乏を熱処理によって模擬した、照射誘起偏析模擬材の A 材、B 材、C 材を用いて研究を行った^[11,12]。これまでの研究において、これらの試験片では粒界の耐食性劣化が確認されており、その程度は A 材、B 材、C 材の順に大きくなっている^[1]。これらの試験片を用いた実験によって、照射誘起偏析による結晶粒界での Cr 欠乏の、IASCC 感受性と磁気特性の相関への寄与について検討を行った。

Fig.10 に SUS304 から作成した照射誘起偏析模擬材の A 材、B 材、C 材について、軽水炉条件の高温水中で行った SSRT 試験によって取得した SCC 感受性と、交流磁化法測定によって取得した第 3 高調波強度の相関関係を示す。正の相関関係が得られ、SCC 感受性の上昇にしたがって、第 3 高調波強度が上昇する傾向が見られた。

次に Fig.11 に渦電流法による位相平面上での評価結果を示す。ここでは、SCC 感受性が最小となった A 材を基準として測定を行った。この位相平面上での各試験片の原点からのベクトル成分を評価して得られた、プローブ電圧の振幅値を、SCC 感受性に対してプロットしたグラフを Fig.12 に示す。SCC 感受性の上昇に伴い、プローブ電圧の振幅値が上昇する、正の相関関係が得られた。

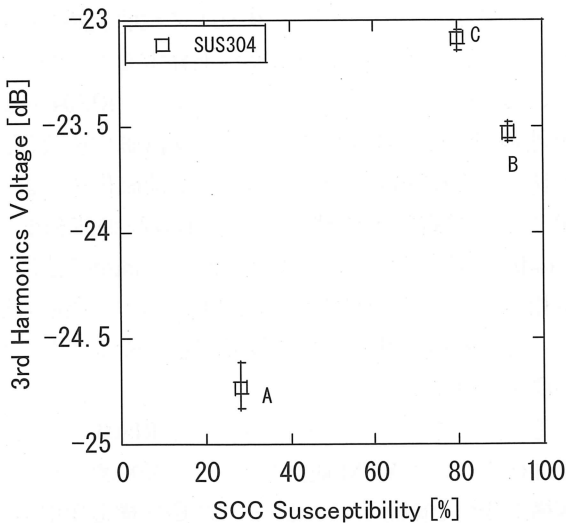


Fig.10 Correlation between SCC susceptibility and 3rd harmonics voltage on type304 stainless steel with mock radiation induced segregation (RIS).

また、照射誘起偏析模擬材の磁気発現の要因について検討するため、照射誘起偏析模擬材の A 材について MFM 観察を行った。その結果、Fig.13 に示すように一部の結晶粒界における磁区構造の変化が観察された。これまでの研究における SUS304 ステンレス鋼の通常の鋭敏化熱処理材の場合においても MFM 観察によって結晶粒界に沿った磁区構造の変化が観察されており、それらは Cr 欠乏に依存したマルテンサイト相生成によるものであったと考えられている^[4]。そのため、本研究で用いた照射誘起偏析模擬材の結晶粒界における

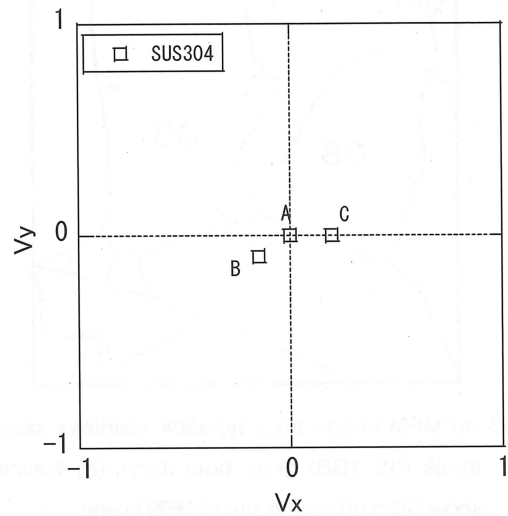


Fig.11 Probe voltage distribution on phase plane obtained by Eddy current measurement on type304 stainless steels with mock RIS.

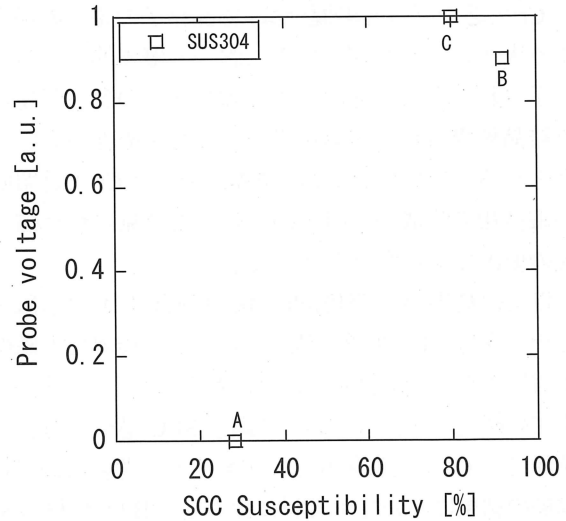


Fig.12 Correlation between SCC susceptibility and probe voltage obtained on type304 stainless steels with mock RIS.

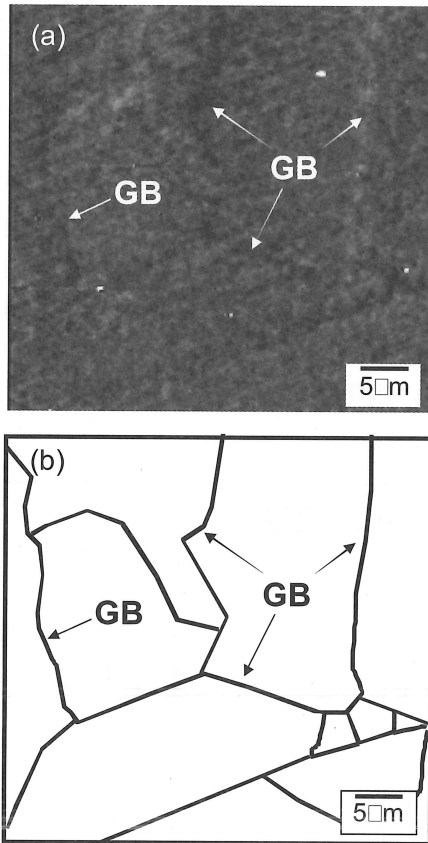


Fig.13 (a) MFM image on a type304 stainless steel with mock RIS. (GB: grain boundary). (b) Illustration to show GB on the same area of MFM image.

磁区構造の変化もマルテンサイト相生成によるものであった可能性が考えられる。また、これまでの研究から Cr 欠乏などの元素偏析は、結晶格子の歪みの程度がより大きい、ランダム粒界において優先的であることが示されている。そのため、磁区構造の変化が見られた結晶粒界はランダム粒界であった可能性が高いと考えられる。このような結晶粒界に沿った Cr 欠乏領域での磁性相の生成が、以上の実験結果で見られた磁気発現の要因であったと考えられる。

以上の結果から、照射誘起偏析模擬材における磁気特性データは、Cr 欠乏に依存した、結晶粒界での磁性相生成に依存して上昇していたと考えられる。一方、これまでの研究から、ステンレス鋼の SCC 感受性は、結晶粒界での Cr 欠乏に依存して上昇すると考えられており、本節の結果においても A 材に比較して B 材、C 材の SCC 感受性が高くなった^[11,12]。以上のことから、結晶粒界での Cr 欠乏を要因として、SCC 感受性と磁気特性が互いに相関関係を示していた可能性が考えられる。

本節での照射誘起偏析模擬材における検討結果から、照射材における IASCC 感受性と磁気特性の相関も、結晶粒界での照射誘起偏析による組成変化に依存した、類似の機構によるものである可能性が考えられる。しかしながら、本節で用いた照射誘起偏析模擬材は結晶粒界での幅数 nm の Cr 欠乏層生成のみを模擬しているのに対し、実際の照射誘起偏析では、結晶粒界において Cr 欠乏の他に、Ni や Si の富化が起きる。そのため、結晶粒界における組成が、より実際の照射誘起偏析が起きた場合の組成に近い組成となった条件においても研究を行い、磁性相生成の可能性について検討を行う必要があると考えられる。そのため次節の研究を実施した。

3.3 照射誘起偏析による結晶粒界での磁性相生成の可能性検討

本節では、オーステナイト系ステンレス鋼照射材の結晶粒界において、Cr 欠乏、Ni 富化及び Si 富化等の照射誘起偏析が起きた場合の組成を、母材全体の組成で模擬して作製した合金、RIS04 を用いて研究を行った。それによって、照射誘起偏析による、実際の照射材の結晶粒界における磁性相生成の可能性について、検討を行った。これまでの研究において、RIS04 の固溶化熱処理材では有意な磁性は測定されていない^[2,8]。このことから照射誘起偏析によって結晶粒界での組成が、RIS04 で模擬している、Cr:10%、Ni:30%、Si:3%程度となった場合では、磁性相生成は起きないと考えられる。しかし一方で、この RIS04 に鋭敏化熱処理を施した場合に、漏えい磁束密度が上昇することが示されている^[2,8]。そのため本研究においては、RIS04 の鋭敏化熱処理前後の試験片について、交流磁化法及び渦電流法による磁気測定を行なった。交流磁化法による結果では、鋭敏化熱処理によって第 3 高調波強度が約 0.14dB 上昇しているのが測定された。渦電流法による位相平面上での評価結果を Fig.14 に示す。渦電流法によっても鋭敏化熱処理の前後で有意な磁気特性の変化が測定された。

著者らのこれまでの研究において、RIS04 の鋭敏化熱処理材について MFM 観察を行い、結晶粒界に沿った磁区構造変化を確認している^[8]。この磁区構造変化が、磁気特性変化の原因であると考えられる。またこの磁区構造変化の原因は、磁性相の生成によるものであると考えられる。通常のオーステナイト系ステンレス鋼に鋭敏化

熱処理を施した場合、Cr 炭化物の析出により結晶粒界での Cr 欠乏が起きる^[17]。従来の知見等から、RIS04 の結晶粒界に沿った領域での Cr 濃度が、鋭敏化熱処理によって母材よりもさらに減少し、組成が Cr:5%、Ni:30%、Si:3%程度となった場合に、結晶粒界で磁性相が生成する可能性が考えられる^[8,15,16]。そのため、本研究においては、RIS04 の鋭敏化熱処理材について結晶粒界近傍での TEM 観察を実施し、結晶粒界に生成したと考えられる磁性相の観察及び同定を行った。

TEM 観察結果の一例を Fig.15 に示す。通常の SUS304 等の鋭敏化熱処理材の場合と同様に、結晶粒界に沿って塊状の、Cr 炭化物と考えられる析出物が観察された^[17]。その周辺領域においては Cr 濃度が減少しており、これまでの著者らの研究において示された結晶粒界での耐食性劣化の原因となっていたと考えられる^[8]。次に同じ RIS04 の鋭敏化熱処理材の試験片の、別の視野における TEM 観察の結果を Fig.16 に示す。(a) の明視野像に示した結晶粒界においては、結晶粒界に沿った塊状の Cr 炭化物は見られないが、これは試験片の薄膜化の際に抜け落ちたものと考えられる。一方、結晶粒界に沿った幅 100nm 程度の領域に帯状の析出物のコントラストが見られた。

(b) は (a) 中に①と記した、視野左側の結晶粒からの電子線回折像である。Fig.16 の写真は、いずれも TEM の電子線入射方向に対して、①の結晶粒の (0 1 1) 面がほぼ垂直になるように試験片の角度を合わせた状態で撮影している。そのため、(b) には①の結晶粒の母相であるオーステナイト相の (0 1 1) 面からの電子線回折図形が写っている。また、(c) には (a) 中で②と示した視野右側の結晶粒の、オーステナイト相の (1 3 3) 面からの電子線回折図形が写っている。

また、(d) は結晶粒①②と結晶粒界を含む領域からの電子線回折図形である。結晶粒①②からの電子線回折図形が重なった状態で写っているが、そのほかに結晶粒界に生成していた帯状の析出物からと考えられる電子線回折図形も重なって写っている。(d) の電子線回折図形を模式図にしたものを (e) に示した。・が結晶粒①からの回折斑点、◆が結晶粒②からの回折斑点、○が結晶粒界に生成した帯状の析出物からと考えられる回折斑点を示す。次に、(d) 及び (e) 中に矢印で示した回折斑点によって得られた暗視野像を (f) に示す。結晶粒界に沿った帯状の析出物が白く光って写っており、○で示した回折斑点が結晶粒界に生成した帯

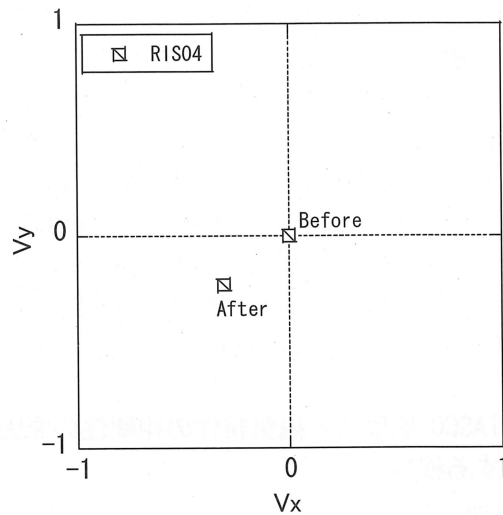


Fig.14 Probe voltage distribution on phase plane obtained by Eddy current measurement on RIS04 specimens before and after sensitization.

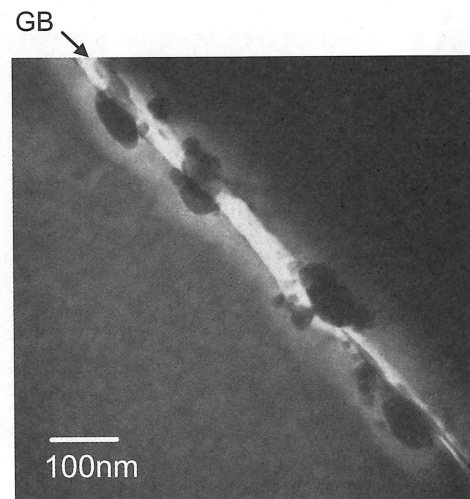


Fig.15 Bright field TEM image on a thermally sensitized RIS04 specimen.

状の析出物からのものであることが明らかになった。

さらに空間群、格子定数等の情報から結晶格子モデルを作成して解析を行い、その結果、Fig.16 (e) に○で示した回折斑点によって構成された電子線回折図形は、強磁性体であるパーマロイ (FeNi₃) の (0 1 1) 面からのものと一致しており、結晶粒界に生成した帯状の析出物はパーマロイ (FeNi₃) であることが明らかになった^[18]。

また、IASCC 感受性と磁気特性に相関関係が見られた、HP304 等の高純度モデルオーステナイト系ステンレス合金照射材について、これまでの研究において

TEM による微細組織観察を行っている^[6]。著者らはそのうち HP304/S の 1dpa 照射材の TEM 観察データについて、電子線回折のデータを解析し、パーマロイ (FeNi₃) の生成を確認している^[8]。

以上の実験結果と従来の相図などの知見から、オーステナイト系ステンレス鋼が照射を受け照射誘起偏析によって結晶粒界での組成が Cr:5%、Ni:30%、Si:3%程度となった場合には、結晶粒界で強磁性体のパーマロイ (FeNi₃) が生成する可能性が明らかになった^[15,16]。

3.4 IASCC 感受性と磁気特性の相関性の原因に関する検討

3.3 節で得られた結果から、オーステナイト系ステンレス鋼が照射された場合、照射誘起偏析による組成変化によって、結晶粒界で強磁性体のパーマロイ (FeNi₃)

が生成することが示された。結晶粒界でのパーマロイの生成は磁区構造の変化をもたらし、材料全体の磁気特性を変化させると考えられる。

また一方で、これまでの研究から、照射誘起偏析による結晶粒界での組成変化、特に Cr 欠乏は IASCC 発生の主要因の一つと考えられている^[11-13]。3.2 節においては、結晶粒界での照射誘起偏析による幅数 nm 程度での Cr 欠乏を模擬した試験片を用いた研究を行い、結晶粒界での磁性相生成に基づいて、SCC 感受性と磁気特性の相関が現れることを確認した。以上の結果から、照射誘起偏析による結晶粒界での組成の変化に基づく磁性相の生成が、本研究の 3.1 節及び著者らのこれまでの研究で示された、IASCC 感受性と磁気特性の相関性をもたらす原因であったことが明らかになった^[1,2]。

一方、照射誘起偏析模擬材の場合 (Fig.10) に比較

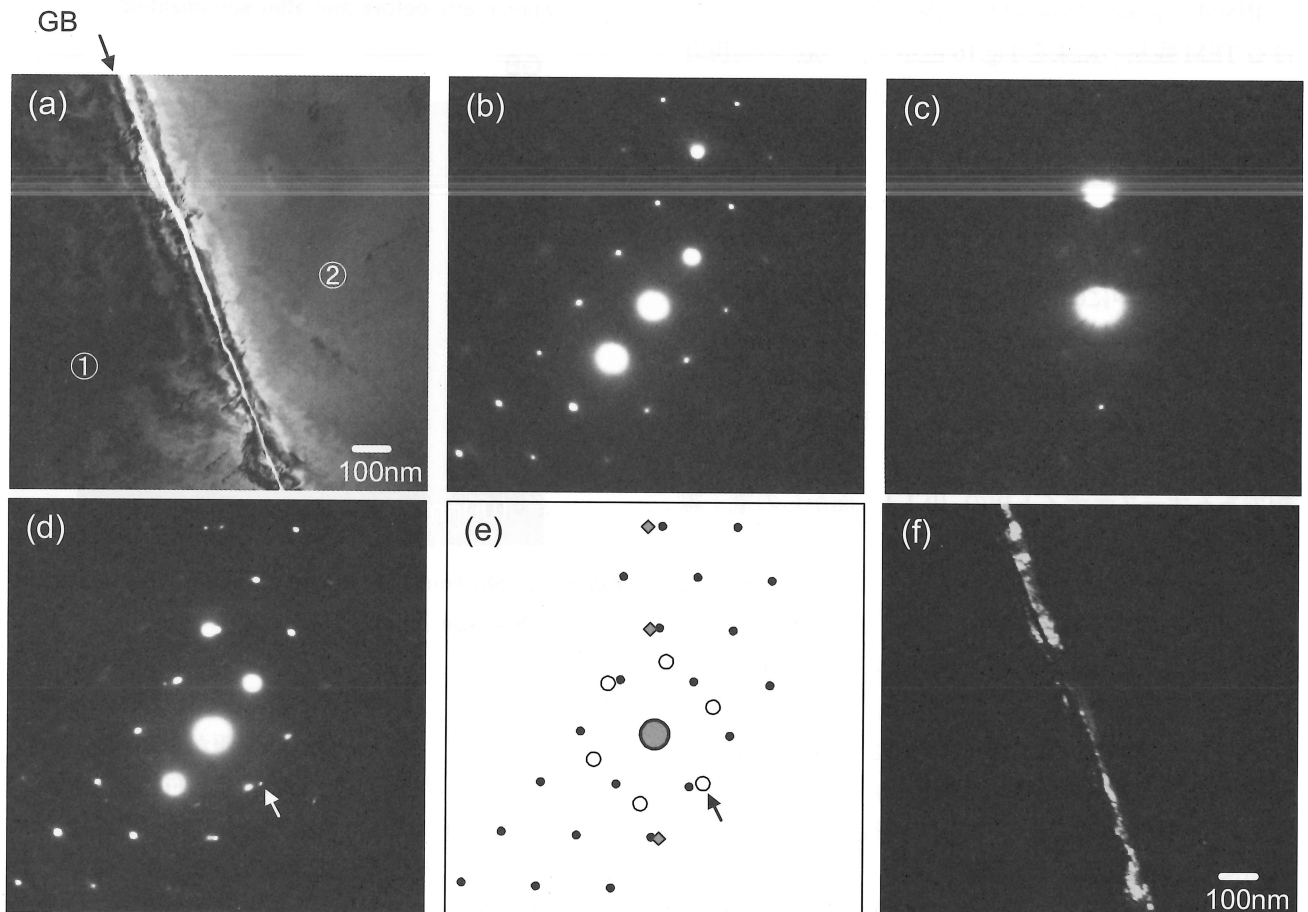


Fig.16 TEM observation results on thermally sensitized RIS04, including grain boundary (GB) region. (a) Bright field image, (b) Diffraction pattern from the grain①($B=[0\ 1\ 1]$), (c) Diffraction pattern from the grain② ($B=[1\ 3\ 3]$), (d) Diffraction pattern from the region including grain①, ② and GB. (e) An illustration of (d) (\cdot : diffraction spots from grain①, \blacklozenge : grain②, \circ : precipitates along GB (FeNi₃, $B=[0\ 1\ 1]$), (f) Dark field image obtained from the diffraction spot indicated by an arrow in (d) & (e).

して、高純度モデルオーステナイト系ステンレス合金照射材における第3高調波強度 (Fig.4) の値は高くなった。この原因としては、結晶粒界に生成する磁性相が照射誘起偏析模擬材ではマルテンサイト相であるのに対し、照射材においてはパーマロイであり、その磁気的性質に違いがある事、またその生成量が異なる事等が考えられる。また、著者らのこれまでの研究では、HP304/S の 1dpa 照射材の TEM 観察結果において、結晶粒内で生成したと考えられるパーマロイからの電子線回折斑点が観察されている^[8]。そのため、結晶粒内で生成したパーマロイが、照射材における第3高調波強度を上昇させていた可能性が考えられる。しかしながら TEM 観察における明視野像では、結晶粒内におけるパーマロイの像は明確には観察されていない。これは生成したパーマロイが非常に微細であったためと考えられる。これら照射による結晶粒内での微細な磁性相の生成は、結晶粒界と同様に元素偏析のシンクとなる、ボイドや転位ループ等の照射欠陥組織上で起きた可能性が考えられる。しかし、比較的高密度の照射欠陥組織が生成した場合でも、その表面積の総和は結晶粒界の表面積の総和に比較して十分小さいと考えられるため、結晶粒内の照射欠陥組織上に生成する磁性相の量は、結晶粒界上に生成する磁性相の量に比較して小さいと予測される。そのため、結晶粒内で生成したパーマロイが IASCC 感受性と磁気特性の相関性に関与している可能性は大きくないと考えられるが、材料全体でのマクロな磁気パラメータを変化させ、誤差の原因となっている可能性が考えられることから、その影響について今後注意深く議論していく必要があると考えられる。

また、これまでの研究でオーステナイト系ステンレス鋼の照射材の結晶粒内において、体心立方格子 (BCC) 構造を持つフェライト相の生成が報告されており、その生成によって材料の磁気的性質が変化することが報告されている^[19-21]。これらの研究で用いた試験片は、本研究で用いた試験片等に比較して、Cr 当量が高く、Ni 当量が低い、フェライト相が生成しやすい組成の材料であったことが、照射材におけるフェライト相生成の一因であったと考えられる。本研究で用いた材料においては、照射によるフェライト相の生成は見られなかったが、実機構造材において磁気測定による IASCC 感受性評価を行う際には、構造材の組成等からフェライト相の生成の可能性を検討し、注意深く評価

を行う必要があると考えられる。また D.L. Porter らの研究においては、結晶粒内でのフェライト相は、照射前から材料中に存在していた加工転位等の欠陥組織上に生成していたことが指摘されている^[20]。本研究で用いた試験片のように、照射前に固溶化熱処理を施している場合、材料中の欠陥組織は十分に少なくなっているが、一方、実機構造材における表面の加工硬化層等においては、欠陥組織が多く存在する場合がある。そのため、今後その影響等について研究を進めていく必要があると考えられる。

4. 結言

- 1) 実機軽水炉等への適用性が高いと考えられる、交流磁化法、渦電流法によって、オーステナイト系ステンレス鋼照射材の磁気測定を行なった。その結果得られた磁気パラメータは、IASCC 感受性と正の相関関係を示した。
- 2) 照射誘起偏析による、結晶粒界での幅数 nm の Cr 欠乏を模擬した試験片を用いて、交流磁化法、渦電流法による磁気測定を行なった。また SCC 感受性の評価試験を行った。その結果得られた磁気パラメータと SCC 感受性は、正の相関関係を示した。
- 3) 微細組織解析の結果、照射誘起偏析による Cr 欠乏及び Ni 富化によって、結晶粒界に強磁性体のパーマロイ (FeNi₃) が生成することが示された。
- 4) 照射材における IASCC 感受性と磁気特性の相関性の原因は、照射誘起偏析による組成変化によって、結晶粒界での耐食性が劣化すると同時に、結晶粒界において磁性相が生成することであった可能性が明らかになった。

謝辞

本報告の内容は、特別会計に関する法律 (エネルギー対策特別会計) に基づく文部科学省からの受託事業として、(独) 日本原子力研究開発機構が実施した平成 19 年度「超臨界圧水冷却高速炉の炉内構造材劣化予兆診断技術の開発」の成果です。

照射材の磁気測定装置の開発にご協力いただいた、北斗電子工業株式会社の田中直登氏に感謝いたします。また、照射材の磁気測定試験にご協力いただいた、株式会社アトックスの富施正治氏、原子力機構大洗ホッラボ管理課の相沢静男氏に感謝いたします。

参考文献

- [1] 上野文義、永江勇二、根本義之、三輪幸夫、高屋茂、星屋泰二、塚田隆、青砥紀身、石井敏満、近江正男、清水道雄、阿部康弘、吉武庸光、中村保雄、山下卓哉、「原研-サイクル機構 融合研究報告書 照射環境における原子炉構造材料の劣化現象に関する研究」JAERI-Research 2005-023, JNC TY9400 2005-013.
- [2] S. Takaya, Y. Nagae, T. Yoshitake, Y. Nemoto, J. Nakano, F. Ueno, K. Aoto and T. Tsukada, “Examination of Relation between IASCC Susceptibility and Magnetic Property”, Science and Technology of Maintenance, submitted.
- [3] J. Nakano, Y. Miwa, T. Kohya, T. Tsukada, “Effects of silicon, carbon and molybdenum additions on IASCC of neutron irradiated austenitic stainless steels”, Journal of Nuclear Materials, 329-333 (2004) 643-647.
- [4] 塚田隆、「オーステナイトステンレス鋼の中性子照射誘起応力腐食割れに関する研究」JAERI-Research 98-007
- [5] J. Nakano, Y. Nemoto, T. Tsukada, K. Usami and K. Hide, “In-situ SCC Observation on Thermally-sensitized Type 304 Stainless Steel irradiated to 1×10^{25} n/m²”, Journal of Nuclear Materials, in press.
- [6] Y. Miwa, T. Tsukada, S. Jitsukawa, S. Kita, S. Hamada, Y. Matsui, M. Shindo, “Effects of minor elements on irradiation assisted stress corrosion cracking of model austenitic stainless steels”, Journal of Nuclear Materials, 233-237 (1996) 1393-1396.
- [7] 鎌田康寛、張楽福、荒克之、菊池弘昭、徳武洋介、高橋正氣、塚田隆、「ステンレス鋼粒界での照射誘起偏析を模擬した合金のマルテンサイト変態と磁性」、日本金属学会誌、第 68 巻、第 2 号(2004)122-125.
- [8] 根本義之、三輪幸夫、高屋茂、海老根典也、塚田隆、内一哲哉、樺田理、「IASCC 感受性の非破壊評価手法に関する研究」第 1 回検査・評価・保全に関する連携講演会講演論文集、(2008) 76-79.
- [9] Y. Kaji, Y. Miwa, T. Tsukada, M. Kikuchi, S. Kita, M. Yonekawa, J. Nakano, H. Tsuji, H. Nakajima, “Evaluation of in-pile and out-of-pile stress relaxation in 316L stainless steel under uniaxial loading”, Journal of Nuclear Materials, 307-311 (2002) 331-334.
- [10] Y. Miwa, Y. Kaji, T. Tsukada, T. Yamamoto, Y. Kato, M. Yonekawa, Y. Matsui, “Effect of radiation-induced stress relaxation on radiation hardening and IASCC susceptibility in type 316L stainless steel in BWR condition”, Proceedings of ICONE15: 15th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE-15-10709.
- [11] S.M. Bruemmer, B.W. Arey and L.A. Charlot, “Influence of chromium depletion on intergranular stress corrosion cracking of 304 stainless steel”, Corrosion vol.48, No.1, (1992) 42-49.
- [12] 島貫静、仲田清智、「304 ステンレス鋼の応力腐食割れ感受性に及ぼす粒界 Cr 濃度プロファイルの影響」、鉄と鋼、vol.83, No.10, (1997), 49-64.
- [13] M. Kodama, R. Katsura, J. Morisawa, S. Nishimura, S. Suzuki, K. Asano, K. Fukuya, K. Nakata, “IASCC susceptibility of austenitic stainless steels irradiated to high neutron fluence”, Proceedings of the Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems –Water Reactors, TMS, 1993, 583.
- [14] S. Takaya, T. Suzuki, Y. Matsumoto, K. Demachi, M. Uesaka, “Estimation of stress corrosion cracking sensitivity of type 304 stainless steel by magnetic force microscope”, Journal of Nuclear Materials, 327 (2004) 19-26.
- [15] Richard M. Bozorth, “Ferromagnetism”, IEEE Press (1993) 149.
- [16] (社)日本金属学会、「金属データブック」、丸善株式会社、(1974) 445.
- [17] 長谷川正義、「ステンレス鋼便覧」、日刊工業新聞社、(1973) 220-221.
- [18] P. Villaers and L.D. Calvert, “Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases”, Vol. 3, ASM International, (1991) 3314.
- [19] D.W. Keefer, A.G. Pard, C.G. Rhodes and D. Kramer, “Proton irradiation effects in type 321 stainless steel”, J.Nucl.Mater. 39 (1971) 229-233.
- [20] D.L. Porter, “Ferrite formation in neutron-irradiated type 304L stainless steel”, J.Nucl.Mater. 79 (1979) 406-411.
- [21] J.L. Baron, R. Cadalbert et J. Delaplace, ‘Mechanism Possible de Formation d’une Phase Ferromagnetique dans l’Aacier Inoxydable Fe/Cr/Ni/Mo, 17/11/8/2 (Type 316L) Irradié en Pile’, J.Nucl.Mater., 51, (1974) 266-268.

(平成 20 年 6 月 24 日)