

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	原子炉炉内構造部材ステンレス鋼で生じる表層部クラック抑制のための結晶粒微細化に関する研究
Title(English)	Study on grain refinement for suppression of surface cracks in stainless steel used for nuclear reactor core
著者(和文)	広田憲亮
Author(English)	Noriaki Hirota
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第291号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小林 能直,小林 覚,多田 英司,村石 信二,春本 高志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第291号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和6年度 学位論文

原子炉炉内構造部材ステンレス鋼で生じる表層部
クラック抑制のための結晶粒微細化に関する研究

Study on grain refinement for suppression of surface
cracks in stainless steel used for nuclear reactor core

令和7年3月

東京科学大学大学院 物質理工学院

材料系 材料コース

広田 憲亮

主査

小林 能直 教授

副査

小林 覚 准教授

多田 英司 教授

村石 信二 教授

春本 高志 准教授

目次

第1章 緒論

1.1 原子力発電所における期待と課題	6
1.2 原子力発電所の種類	6
1.3 原子力発電所での応力腐食割れ現象	6
1.4 結晶粒超微細化加工技術の進展	8
1.5 本論文の意義及び目的	8
1.6 本論文の構成	9

第2章 原子炉運転環境下での粒内SCCと粒界SCCの明確化

2.1 緒言	18
2.2 実験方法	19
2.2.1 供試材	19
2.2.2 SCC評価試験	19
2.2.3 組織解析	20
2.3 実験結果	21
2.3.1 大気下及び原子炉運転環境下におけるDO量変化に伴う応力-ひずみ線図の比較	21
2.3.2 DO < 1 ppbでのセレーション発生に及ぼすひずみ速度の影響	21
2.3.3 SSRT後の破面近傍部における組織観察	22
2.3.4 酸化皮膜形態の組織解析	23
2.3.5 SSRT後の表面層における構造解析と元素分析	23
2.4 考察	24
2.4.1 ステンレス鋼の成分系の違いによるDSA発生領域の比較	24
2.4.2 DO量変化に伴う粒内SCCと粒界SCCの形成メカニズム	25
2.5 結言	26

第3章 動的再結晶を用いた超微細粒ステンレス鋼創製

3.1 緒言	43
3.2 溝ロール圧延機と数値解析による相当塑性ひずみ分布	44
3.2.1 溝ロール圧延機の適用	44
3.2.2 数値解析条件と結果	44

3.3 実験条件	45
3.4 実験結果と考察	46
3.4.1 相当塑性ひずみ分布と硬さ分布	46
3.4.2 組織観察結果	46
3.4.3 軟化挙動	47
3.4.4 室温引張試験結果	48
3.5 結言	48
第4章 静的再結晶を用いた超微細粒ステンレス鋼創製	
4.1 緒言	65
4.2 静的再結晶及び粒成長挙動に関する反応速度式	65
4.3 冷間圧延時の相当塑性ひずみ導出	66
4.4 実験方法	67
4.5 実験結果	67
4.5.1 EBSDを用いた結晶粒径の決定	68
4.5.2 硬さ測定による再結晶完了温度の決定	68
4.5.3 非等温焼きなまし処理における粒成長挙動の反応速度式	69
4.6 考察	70
4.7 結言	72
第5章 粒内SCCに及ぼす結晶粒微細化の影響	
5.1 緒言	89
5.2 実験方法	89
5.2.1 供試材	89
5.2.2 室温、BWR運転温度でのSSRT試験及びBWR運転環境下での粒内SCC評価試験	90
5.2.3 組織解析	90
5.3 結果	90
5.3.1 室温、BWR運転温度、BWR運転環境下でのSSRT後の応力-ひずみ線図比較	90
5.3.2 大気中及び粒内SCCが生じる環境下でSSRTを実施した後の破面観察	92
5.4 考察	93

5.4.1	288 °Cでの0.2 %耐力減少の理由	94
5.4.2	超微細粒ステンレス鋼によるDSA発生抑制のメカニズム	94
5.5	結言	95
第6章 粒界SCCに及ぼす結晶粒微細化の影響		
6.1	緒言	112
6.2	実験方法	112
6.2.1	供試材	112
6.2.2	SSRT試験及び応力腐食割れ評価試験	112
6.2.3	微細構造解析	113
6.3	結果	113
6.3.1	大気中及びBWR運転環境下におけるSSRT後の応力-ひずみ線図変化	113
6.3.2	BWR運転環境下での各結晶粒径をもったSUS304LにおけるSSRT破断後の破面観察	113
6.3.3	酸化皮膜形態の同定	114
6.3.4	クラック周辺の結晶方位解析	114
6.4	考察	115
6.4.1	母相の結晶粒径の違いによる表面からの異なる酸素拡散進行過程	115
6.4.2	微細粒SUS304Lにおける粒界SCC抑制メカニズム	116
6.5	結言	117
第7章 実用的な表層部クラック抑制手法の提案及び評価		
7.1	緒言	129
7.2	ショットピーニング条件と数値解析による相当塑性ひずみ分布予測	129
7.3	実験方法	131
7.3.1	ショット粒子径を変化させたショットピーニング試験	131
7.3.2	応力腐食割れ評価試験	131
7.3.3	微細構造解析	131
7.4	結果	131
7.4.1	各ショット粒子径でショットピーニングされた後の表層部における結晶粒径分布	131
7.4.2	ショットピーニング材を粒内SCCが生じるBWR運転環境下に晒した際のSSRT後の応	

力-ひずみ線図変化	132
7.4.3 ショットピーニング材を粒内SCCが生じるBWR運転環境下に晒した際のSUS304LにおけるSSRT破断後の破面観察	132
7.4.4 ショットピーニング材を粒界SCCが生じるBWR運転環境下に晒した際のSSRT後の応力-ひずみ線図変化	133
7.4.5 ショットピーニング材を粒界SCCが生じるBWR運転環境下に晒した際のSUS304LにおけるSSRT破断後の破面観察	134
7.5 結言	135
第8章	
8.1 総括	149
8.2 今後の課題	151

第1章

緒論

1.1 原子力発電所における期待と課題

現在、カーボンニュートラル実現に向けた二酸化炭素(CO₂)排出の削減と天候に左右されない安定的な電力供給を実現する上で、原子力発電所の運転期間延長、新設の動きが各国で活発に検討され始めている。一方で、日本の原子力発電所は、2011年3月11日に発生した東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所事故以降、新規規制基準を満たす軽水炉のみが徐々に再稼働を果たしている。しかし、この基準をクリアするには、多くのハードルがあり、想定以上に審査に時間を要している状況である。このことから、現在再稼働した原子力発電所に対しては、安全性を担保しながら、運転期間を60年まで延長する施策が日本政府主導の下、進められており、電力メーカー各社は、今後構造部材の長寿命化に向けた対策を講じていく必要がある[1]。

1.2 原子力発電所の種類と特徴

特に、これまで再稼働した原子力発電所は、Fig. 1-1に示すように、加圧水型軽水炉(PWR : Pressurized Water Reactor)の原子炉であり、福島第一原子力発電所で採用された沸騰水型軽水炉(BWR : Boiling Water Reactor)とは異なるタイプの原子炉である。両者の違いは、PWRでは、蒸気発生器を介した2次冷却系統となっていることに加えて、高い圧力下で冷却水を保持できることから、冷却材の漏れが発生しても、水が蒸発しにくくなることで、放射性物質の拡散が抑制されるという利点がある。一方で、BWRでは、低圧で作動しているため、冷却水の漏れが発生した場合、水蒸気が発生しやすくなる。さらに、2次冷却系統となっていないため、配管漏れ等が生じると、放射性物質がより広範囲に広がる欠点がある[2]。また制御方式の違いとしては、PWRでは、緊急時には冷却材として注入される水が高圧であるため、制御棒挿入や外部冷却システムの活用など、冷却方法が確立されている。これに対して、BWRでは、冷却水が低圧であるため、緊急時の冷却には工夫が必要であり、非常用冷却水を外部から供給する必要がある。このように一見すると、PWRが優位であるように見えるが、BWRの最大のメリットは、原子炉内にて直接蒸気を発生させることにより、大幅なコスト削減が見込める点にある。しかしながら、経済性を犠牲にしても、安全性を最優先する考え方は現状変わらず、PWRが先行して、再稼働を果たしている状況である。このような背景から、日本においては、BWRの再稼働に向けた取り組みはまだ道半ばだが、今後はカーボンニュートラル実現に向けて、低コストかつ安全性を向上させたBWRの新設も議論されていくものと期待される。

1.3 原子力発電所での応力腐食割れ現象

これまでの原子力発電所は、放射性物質の漏洩を防ぐべく、3つの壁を設けており、主には、ペレット、Zr製の燃料棒、原子炉圧力容器が存在する。この中で、燃料棒は、核分裂反応を開始する過程及び停止する過程で、上下に稼働させる必要があり、重要な部品の一つである。この燃料棒を支える材料は、外径約 $\phi 5$ m、肉厚約0.05 mを超えるリング材を継手溶接したシュラウドを用いるが、この部品において、1993年にBWRである福島第一原子力発電所4号機、2001年に福島第二原子力発電所3号機にて、Fig. 1-2、Fig. 1-3に示すようなクラックの存在が確認された[3-4]。またこれらクラック周辺の断面組織観察を行った結果、結晶粒径100 μm 程度の結晶粒界に沿って、表面から内部に向かって、クラックが進展していた。さらにPWRにおいても、高浜原子力発電所4号機の蒸気発生器における循環系配管接続部の溶接部近傍において、クラック発生が確認された[5]。その後、これら一連のクラック発生の原因究明が、東京電力にて行われ、いずれも材料、環境、応力に起因した応力腐食割れ現象(SCC : Stress Corrosion Cracking)であるとの結論が示された。特に、このSCCの発生過程は、Fig. 1-4に示すように、まず表層部に厚い酸化皮膜を形成する(Fig. 1-4 (i))。この際の酸化皮膜は多孔質で厚く、かつ脆いと考えられている。次に、この状態で応力が付加されると、脆い酸化皮膜にクラックが形成される(Fig. 1-4 (ii))。そしてそのクラックは、材料の結晶粒界に進展するとともに、剥離しかかった酸化皮膜と母材との間に、小さなすき間を形成する(Fig. 1-4 (iii))。さらに、クラック先端部には、応力が集中し、クラックはさらに母材側に進展し、SCCに至ることとなる(Fig. 1-4 (iv))[6]。ところで、このSCCの生じたシュラウドを含めた部材には、主にSUS304やSUS316といったオーステナイト(γ)系ステンレス鋼及びIN600等のニッケル基合金が使用されており、材料成分、溶存酸素(DO : Dissolved Oxygen)環境、及び引張残留応力の組み合わせにより、粒内割れ及び粒界割れの異なるSCCが存在するとの報告例がある[7-10]。これらSCCの発生を抑制すべく、これまで多くの対策が施されてきた。材料に関しては、SUS304及びSUS316に対して、溶接による入熱で材料中の粒界にCr炭化物が析出し、これに伴い、その周辺部でのCr量が減少することでCr欠乏領域が発生し、粒界を脆弱化させる鋭敏化が生じることが明らかになっている。このことから、C量を極力低減した耐鋭敏化SCC材料としての成分変更が行われている。しかし、依然としてすべてのSCC発生を抑え込むには至っていない[11]。また環境については、高温高圧水中でのDO含有量の増加により、粒界SCC及びクラック伝播が発生するとの報告がある[12]。そこで、DO含有量を低減した対策が行われているが、DO量制御は、原子力発電所運転員による常時監視が必要であり、プラント維持管理を行う上では、扱いにくい。応力の観点からは、特に溶接熱影響部(HAZ : Heat Affected Zone)近くでは、溶接による熱影響と溶接金属の凝固、収縮による引張応力が材料を硬化させ、クラックの進展を助長するとの

報告がある。このことから、対策として、レーザピーニングを用い、意図的に材料に圧縮残留応力を付与させる対策が施されている[13]。しかしこの対策においても、BWRで288 °C、PWRで325 °Cという高温環境下に晒された場合、長時間圧縮残留応力を保持していただけるかどうかは不透明である。以上のことから、いずれの対策を講じても、SCC発生を抑制する上で、容易に問題解決できる手法は未だ見つかっていない。

1.4 結晶粒超微細化加工技術の進展

金属材料においては、材料の強化方法として、加工硬化、固溶強化、析出強化、結晶粒微細化強化が存在することが知られている[14]。特に、結晶粒微細化強化に対しては、強度上昇のみならず、靱性改善、耐食性の向上も期待できる。しかしながら、この手法を用いて、結晶粒径を1 μm 程度まで超微細化させる工業的な手法は、しばらく確立されていなかったが、1997年より、物質材料研究開発機構(NIMS : National Institute for Material Science)主導の下、新世紀構造材料STX-21、そして超鉄鋼プロジェクトがスタートし、Fig. 1-5に示すコンセプトで超微細化を成し遂げることにより、従来材の強度2倍を達する材料が開発された[15]。この際、超微細化された材料を創製する上で、多種多様な加工プロセスの検討が行われ、主に超微細化を達成する上で、加工プロセスと熱処理を組み合わせた動的再結晶及び静的再結晶を用いた再結晶プロセスが適用された。これらの系統的な検討により、低炭素鋼では、加工温度500 °C以上の条件下で、相当塑性ひずみ3.0以上を材料に付与すれば、確実に超微細粒鋼が得られることが明らかとなった[16]。

1.5 本論文の意義及び目的

これまでの背景から、SCCは表層部から発生すること、また異なるDO環境により、SCCの破壊形態は大きく変化することを述べた。したがって、この現象を破壊組織形態から系統的に調査することは、SCCの発生抑制に、大変意義がある。また、NIMSにて取り組まれてきた超微細化加工技術を、原子炉炉内構造部材に使用されているステンレス鋼へ適用展開できるか否かを詳細に調査することは、SCCによるクラック発生に及ぼす結晶粒微細化の影響を把握することに繋がるとともに、クラックの発生メカニズムを解明する上で、大変重要である。

そこで本論文では、原子炉運転環境下での異なるDO濃度におけるクラック発生過程を系統的に調査するとともに、 γ 系ステンレス鋼を各結晶粒径毎に調整可能な創製プロセスの確立を目指す。さらにその創製された材料を用いて、原子炉運転環境下でのクラックに及ぼす結晶粒微細化の影響について検討する。この検討を進める上では、いずれの部位においても、

ばらつきのない結晶粒径を作製できる加工プロセスの開発が不可欠である。また創製された材料に対しても、精度よく平均的な結晶粒径を導出するための方法の確立が必要である。さらにこの材料を原子炉運転環境下で維持するためには、原子炉運転環境を模擬できる装置環境構築も必要である。最後にシュラウド等の大型部材に対しても、適用可能な表面のみを結晶粒微細化する加工プロセスの提案を行い、表層部からのクラック進展を部分的な結晶粒微細化で抑制できる否かについて、その可能性を示す。

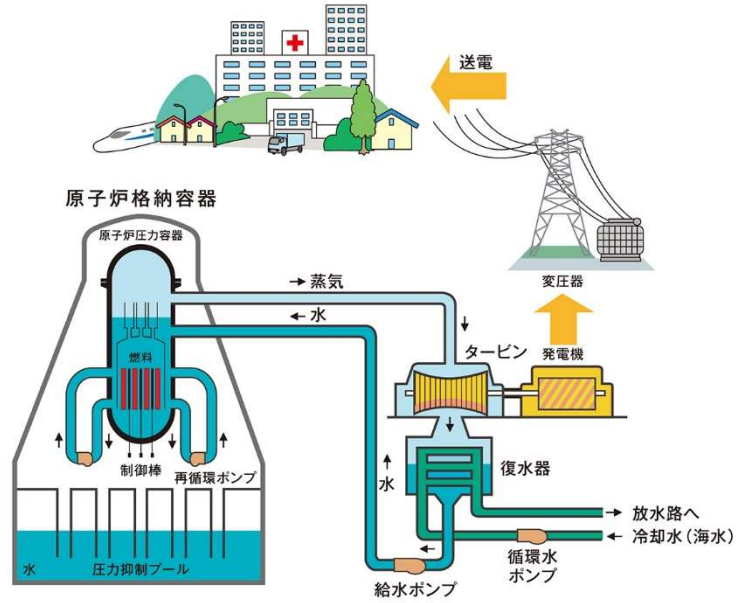
1.6 本論文の構成

本論文の構成について、Fig. 1-6に示す。第1章「緒論」では、原子力発電所における期待と課題、原子力発電所の種類と特徴、原子力発電所でのSCC現象、結晶粒超微細化加工技術の進展、本論文の意義及び目的について述べる。第2章「原子炉運転環境下でのDSAに起因した粒内SCCと粒界SCCの明確化」では、SCCの主要因とされる材料、環境、応力のうち、環境変化に着目した際の粒内及び粒界クラック形態の変化について、系統的に考察する。第3章「動的再結晶を用いた超微細粒ステンレス鋼創製」では、動的再結晶が生じる相当塑性ひずみ量及び温度領域を狙ったステンレス鋼の結晶粒超微細化加工方法について、検討した結果を述べる。第4章「静的再結晶を用いた超微細粒ステンレス鋼創製」では、冷間圧延を施した後の熱処理による静的再結晶を利用した結晶粒超微細化加工方法について、検討した結果を述べる。第5章「粒内SCCに及ぼす結晶粒微細化の影響」では、第2章にて明らかとなった結晶粒内に確認された粒内SCCによるクラックに及ぼす結晶粒微細化の影響について、考察する。第6章「粒界SCCに及ぼす結晶粒微細化の影響」では、第2章で明らかとなった結晶粒界を起点とした粒界SCCによるクラックに及ぼす結晶粒微細化の影響について、考察する。第7章「実用的なSCC抑制手法の提案及び評価」では、シュラウドといった大型部材に対して、材料全域に結晶粒超微細化加工方法を適用することは困難であることから、表層部のみに局所的な結晶粒微細化が可能となる新たな手法を提案し、その手法を施したステンレス鋼に対するSCC抑制効果について、検証する。第8章「結論」では、超微細粒ステンレス鋼の創製及び原子炉運転環境下で生じるクラックに及ぼす結晶粒微細化の影響について、検討した結果を総括し、今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] 令和4年11月28日 経済産業省 原子力政策に関する今後の検討事項について
https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/denryoku_gas/genshiryoku/pdf/034_03_00.pdf
- [2] 電気事業連合会ホームページ
<https://www.fepc.or.jp/enterprise/hatsuden/nuclear/keisuiro/index.html>
- [3] 沸騰水型原子炉炉心シュラウドの応力腐食割れに関する対応について 福島県ホームページ https://www.pref.fukushima.lg.jp/download/1/sonota_H130906.pdf
- [4] 福島第一原子力発電所4号機シュラウドサンプル(1F4-H4)に関する調査報告書(受託研究), JAERI-Tech 2004-004 (2004) 1-74.
- [5] 関西電力ホームページ 高浜発電所4号機 定期検査状況について
https://www.kepco.co.jp/corporate/pr/2008/_icsFiles/afieldfile/2008/10/14/1010_1j_01.pdf
- [6] 陳 家福, 相馬 才晃, 松田 史郎, 杉本 克久, 防食技術, 38 (1989) 203-210.
- [7] Donghai Du, Kai Chen, Lun Yu, Hui lu, Lefu Zhang, Xiuqiang Shi, Xuelian Xu, J. Nucl. Mater. 456 (2015) 228-234.
- [8] Koji Arioka, Takuyo Yamada, Tomoki Miyamoto and Masanori Aoki, corrosion 70 No.7 (2014) 695-707.
- [9] Peter L. Andresen, Martin M. Morra, J. Nucl. Mater. 383 (2008) 97-111.
- [10] Y. S. Kim, W. Y. Maeng and S. S. Kim, Acta Mater. 83 (2015) 507-515.
- [11] 明石 正恒, 防食技術, 29 (1980) 142-151.
- [12] 須藤 亮, 伊藤 幹郎, 矢島 正美, 防食技術, 39 (1990) 669-673.
- [13] 佐野 雄二, 向井 成彦, 小畑 捻, 加藤 裕実, 山本 哲夫, 溶接学会誌, 第75巻, 第7号 (2006) 33-36.
- [14] 高木 節雄, まてりあ, 第36巻, 第7号 (1997) 675-679.
- [15] 佐藤 彰, まてりあ, 第37巻, 第10号 (1998) 880-885.
- [16] 大森 章夫, 鳥塚 史郎, 長井 寿, 山田 賢嗣, 向後 保雄, 鉄と鋼, vol. 88, No. 12 (2002) 857-864.

(a)



(b)

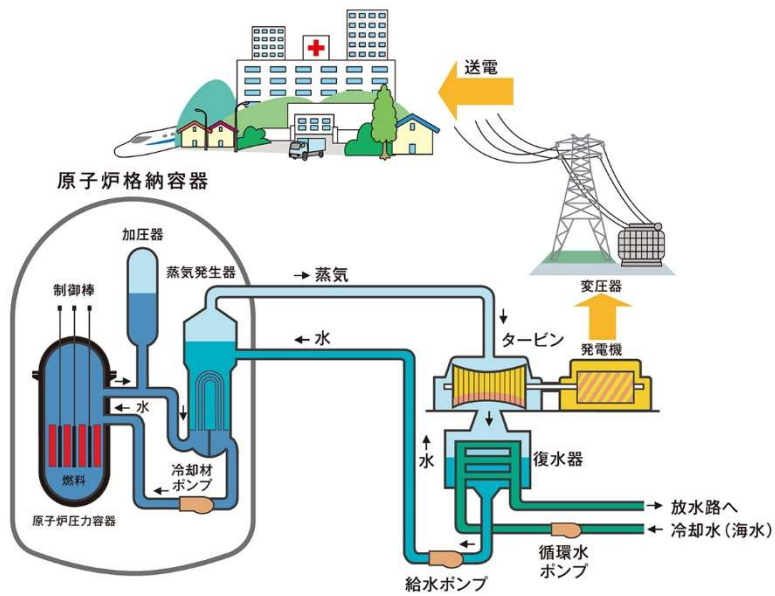


Fig. 1-1 The mechanism of light water reactors (a) PWR and (b) BWR on the Federation of Electric Power Companies of Japan website [2].

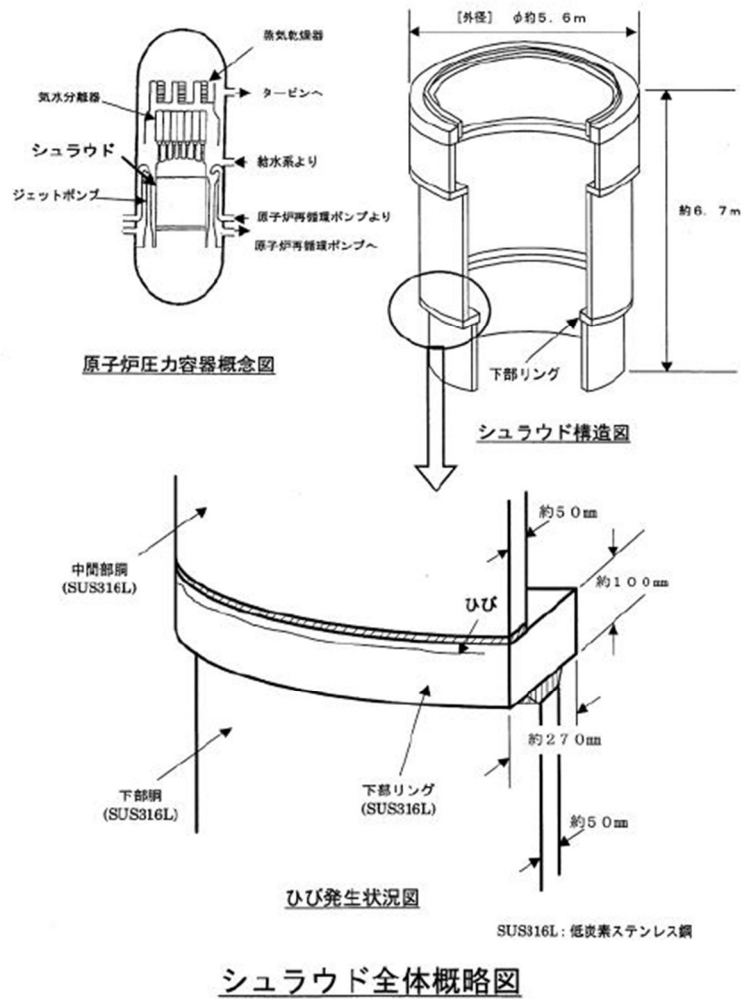


Fig. 1-2 Schematic diagram of the crack in the lower shroud ring of Unit 3 at the Fukushima Daini Nuclear Power Plant (excerpt from TEPCO) [3].

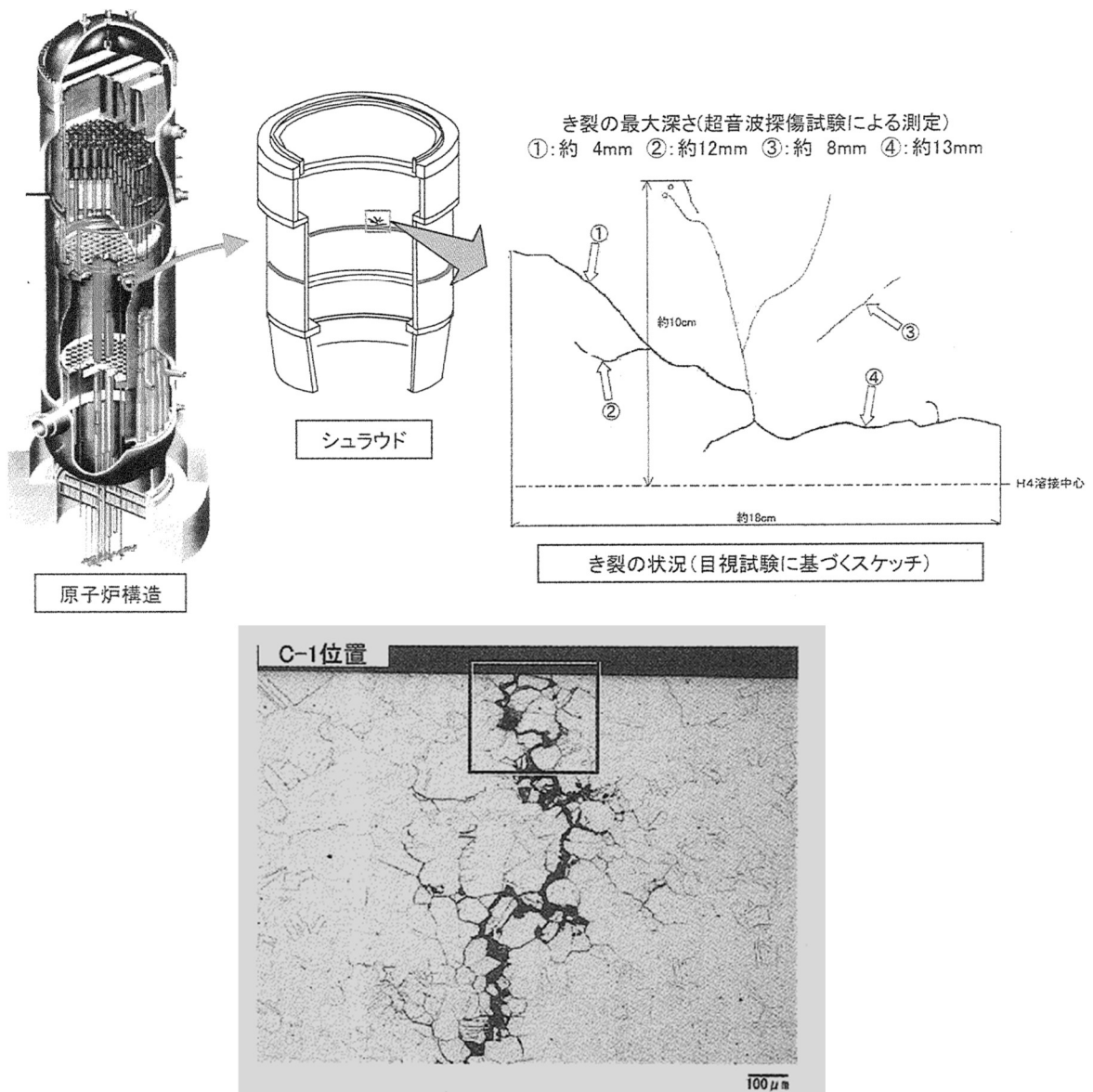


Fig. 1-3 Schematic diagram of the shroud overview, crack condition, and cross-sectional observations around the crack of Unit 4 at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant [4].

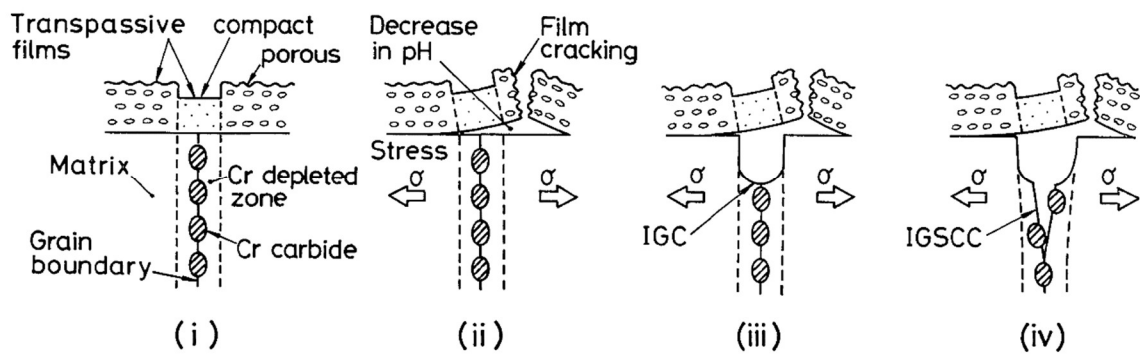


Fig. 1-4 Proposed SCC model for sensitized Fe-18Cr-8Ni alloy in high temperature aqueous solution [6].

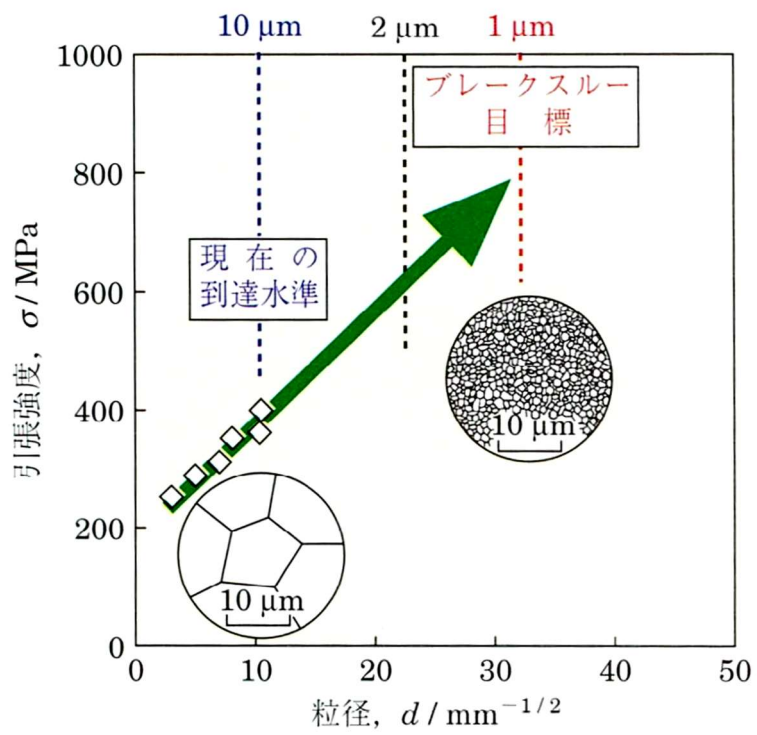


Fig. 1-5 Conceptual diagram of strength doubling through grain refinement [15].

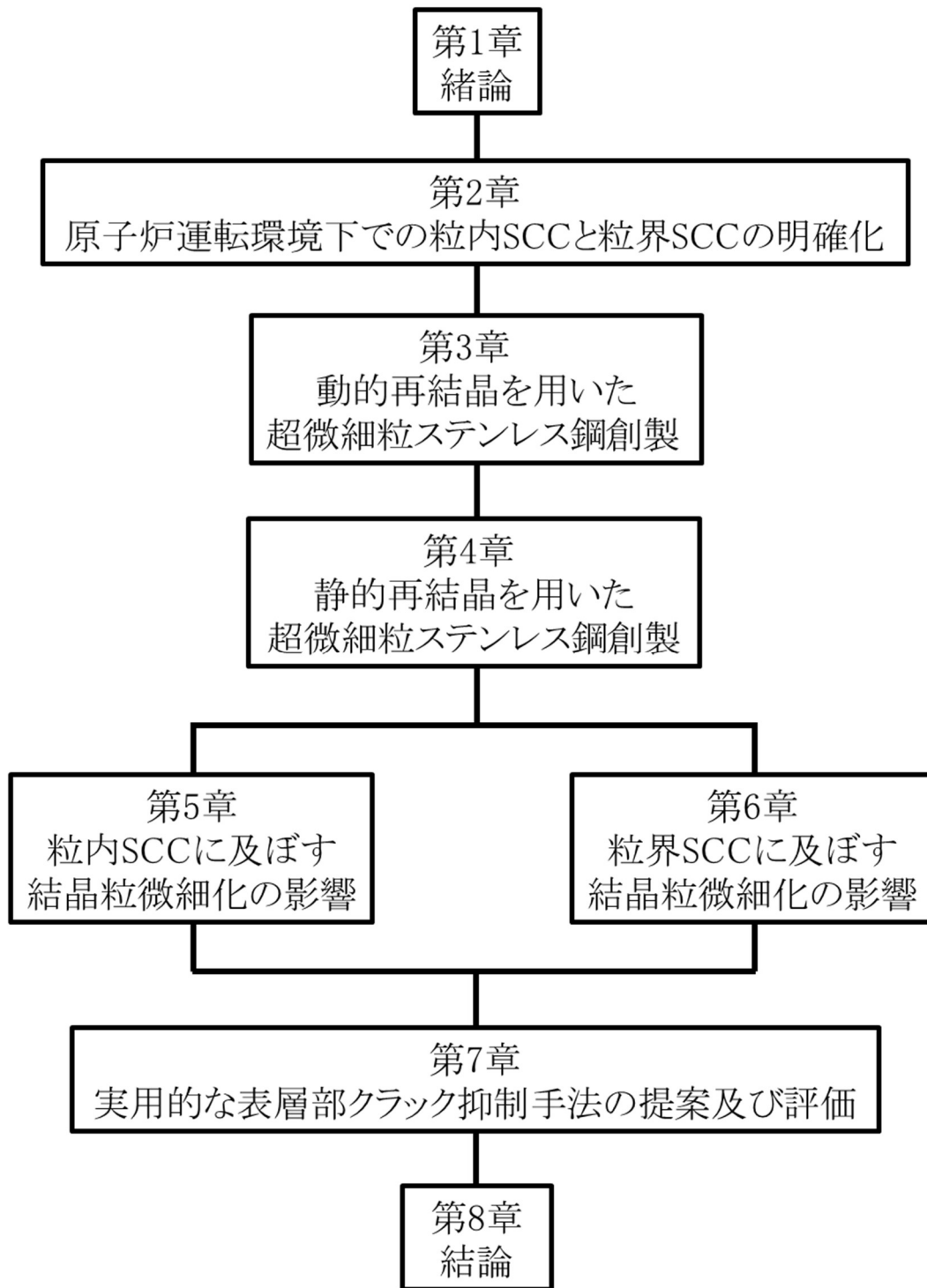


Fig. 1-6 Structure of this paper.

第2章

原子炉運転環境下での粒内SCCと 粒界SCCの明確化

2.1 緒言

現在の原子力発電所には、PWR、BWRの2種類があり、主に原子炉炉内構造部材における耐熱性、耐食性が求められる部位には、 γ 系ステンレス鋼、Ni基合金が用いられている[1]。しかし、これらの材料が原子炉運転環境下に晒された際に、条件によっては、BWRのシュラウドやPWRの循環系配管接続部の溶接部近傍HAZにおいて、SCCが確認されている。この現象は、材料成分、DO、引張残留応力が主な寄与要因と考えられている。材料成分に関しては、第1章で述べたように、SUS304及びSUS316において、C量を極力低減することにより、結晶粒界の Cr_{23}C_6 生成を抑え、粒界を脆くするCr欠乏相の形成を抑制するという対策が検討されている[2]。環境の観点からは、溶接施工時の酸素混入により、DO含有量が増加した構造部材が、その後の原子炉運転環境下での高温加圧水中に晒された場合、粒界SCCが発生し、クラックが伝播するとの報告がある。またDOが極めて低い場合には、粒内SCCが発生するとの報告例もある[3]。実際に、原子力発電所における年1回の定期点検後の起動時においては、DOが極めて低い環境となることがわかっており、通常運転時と比較して、この状況となった場合、腐食速度が著しく増加するとの報告例もある[4]。このため、現在原子炉を運転する際には、DOを適切に制御するといった対策が施されている[5, 6]。応力の観点からは、特にHAZ近傍において、溶接時の金属の凝固と収縮による引張変形が、その後の原子炉運転環境下でのSCC発生要因の一つとされていることから、レーザーピーニング等により、局所的に構造部材に圧縮残留応力を付与する対策が検討されていることは、第1章で述べた。ところで、このHAZ硬化に寄与する要因として、引張残留応力以外に、高温変形中に動的ひずみ時効(DSA: Dynamic strain aging)が発生することにより、粒内クラックが助長されるという報告例がある[7]。このDSAは、粒界SCCとは異なり、引張応力による運動転位と侵入型元素による固着、脱着との相互作用により、材料が著しく変形する際に応力-ひずみ線図が鋸歯状の形状(セレーション)を示す挙動を示し、クラックを発生するという現象である。ここで、この引張応力による運動転位と侵入型元素による固着、脱着との相互作用については、ステンレス鋼でその詳細な過程を報告している例は少ないが、高強度、高延性に富むFe-Mn-Cオーステナイト鋼に対しては、小山らがその詳細を報告している。小山らは、実際にDSAの発生には、運動転位の待機時間と侵入型元素の運動転位に到達するのに必要な拡散時間との相関関係が重要としている[8]。ここで引張試験時に生じる運動転位の待機時間 t_w [s]は、以下の構成則から導出される

$$t_w = \rho_m b L / \dot{\epsilon} \quad (1)$$

ここで ρ_m [m^{-2}]は転位密度、 b [m]はバーガースベクトル、 L [m]は転位運動距離、 $\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]はひず

み速度となっている。このことから、ひずみ速度が遅いほど、運動転位の待機時間は長くなる。一方で、侵入型元素の運動転位に到達するのに必要な拡散時間 $t_{c/d}$ については、以下の構成則から導出される。

$$t_{c/d} = d/v_d \cdot S_{SF} \cdot \rho_c \quad (2)$$

ここで d [m]は拡張幅、 v_d [m/s]は転位の平均転位運動速度、 S_{SF} [-]は転位密度と転位の拡張幅から実験的に算出できるパラメータ、 ρ_c [-]はあるすべり面の面積あたりの置換型元素 Mn の数密度に炭素の原子分率をかけたものとなっている。なお、この ρ_c は、ステンレス鋼の場合、置換型元素が Cr となる。ここで、Fig. 2-1 に Seok-Jae Lee らにより示された DSA 発生メカニズムを示す。まず引張試験時の t_w は、塑性変形が進行するとともに、転位の絡み合いが加速し、徐々に運動転位が動きづらくなる。これに伴い、 t_w は徐々に長くなる。一方で、 $t_{c/d}$ は、転位密度の増加に伴って、短くなる。ここで、 t_w が $t_{c/d}$ よりも、長くなった場合、これを臨界ひずみとして、DSA が発生するとされている。特にひずみ速度が遅い場合、DSA が生じやすい環境となるとともに、加熱される環境に晒された場合には、再び運動転位が動きやすい状態となることで、侵入型元素の脱着が生じる。これら一連の固着、脱着現象は、応力-ひずみ線図のセレーションに反映されているものと推察される。一方で、この DSA に起因して、侵入型元素による粒内 SCC 発生に至るまでの過程については、明確になっていない部分が多い。したがって、本章では、原子炉運転環境下における DO 含有量を変化させた際の DSA に起因した粒内 SCC 現象と粒界クラックに起因した粒界 SCC 現象の違いを明確に理解することを目的とする。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

Table 2-1 に SUS304L の成分組成を示す。これを圧延により板成形した後、1050 °Cで 2 h の溶体化処理を行い、水冷した。本材料の結晶粒径は JIS G0511 に基づく切断法にて測定した。その結果、50 $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ の均一な整粒組織となっていることを確認した。これを棒状に切断し、圧延方向に沿って引張試験片に加工した。なお本引張試験片はゲージ距離 16 mm、厚さ 2 mm、幅 2 mm、長さ 44 mm の試験片とし、表面仕上げは、表面粗さ Ra 1.6 μm とした。

2.2.2 SCC 評価試験

まず原子炉運転環境下と同様の温度条件での引張特性を把握すべく、PWR 温度下の 325 °Cで $5.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度での大気中における低ひずみ速度引張試験(SSRT)を実施した。本 SSRT では、試験片のゲージ方向にマーカーを付け、レーザー変位計を用いて、

高温化での弾性域、塑性域における伸び変化量を測定した。また原子炉運転環境下における粒内 SCC、粒界 SCC 現象を再現すべく、高温高圧水ループ試験装置を用いた。Fig. 2-2 に本装置の模式図を示す。本装置は、PWR 及び BWR の炉内水環境条件を模擬することのできる小型圧力容器(オートクレーブ)であり、オートクレーブの最高使用温度及び最高使用圧力は 350 °C 及び 18 MPa である。また、高圧定量ポンプを設置し、オートクレーブに高温高圧水を安定して供給できる構成となっている。さらに、オートクレーブに供給する循環水の水質制御も可能である。実際に、必要に応じて循環水中に酸素、水素、窒素、ヘリウム等のガスを注入し、循環水の DO や溶存水素量(DH : Dissolved Hydrogen)を制御できる機能を有している。また、水質を一定に維持すべく、循環水を精製するとともに、腐食生成物を除去できるように、フィルターを返して、常に循環水を浄水している。特に、オートクレーブについては、労働安全衛生法施行令第一条第六号の小型圧力容器として設計しており、試験装置を製作後、最大使用圧力の 1.5 倍の水圧試験(温度:室温 20 °C、圧力:27 MPa)を行い、良好であることを確認している。本結果より、一般社団法人日本ボイラ協会へ小型圧力容器の申請を行い、個別検定に合格している[9]。実際にこの装置を用いて、PWR 環境の 325 °C、15 MPa に設定し、ひずみ速度は先程と同様の $5.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ とし、応力-ひずみ線図の挙動を把握した。特に水質中の DO については、窒素バブリング、酸素バブリングにより、溶存酸素濃度計を用いて調整を行い、 $< 1 \text{ ppb}$ から酸素過飽和となる 20000 ppb まで意図的に DO を変化させて、粒内 SCC 及び粒界 SCC が実際どの程度の DO 量で発生するのかを把握した。なおこれら DO 量の変化と同時に、実験中には、DH の測定も行った。その結果、DH は約 0.15 ppb 以下といずれの DO 環境下においても、低い値となっていた。これらの値は、従来水素脆化が生じるであろう ppm オーダーの DH 量に比べると、はるかに低い DH 量であるため、本研究における水質環境下では、少なくとも水素脆化による SCC は生じにくいものと推察される。一方で、これら DO 量の変化以外に、DO 量を $< 1 \text{ ppb}$ に固定した上で、ひずみ速度を $5.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \sim 5.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ まで変化させることにより、粒内 SCC 現象にどのような影響が生じるのかについても、検討を行った。

2.2.3 組織解析

SSRT 後の破断部について、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM : Field Emission Scanning Electron Microscope)を用いて、破壊モードと脆性破面の割合を評価した。また、破断部近傍における結晶方位分布を解析すべく、電子後方散乱回折パターン(EBSD : Electron BackScatter Diffraction)法を用いた。さらに、破断部の表面近傍部に対して、電界放出型電子

線マイクロアナライザ(FE-EPMA : Field Emission Electron Probe Micro Analyzer)を用い、酸化皮膜の厚さや各部位の元素分布を評価した。また X 線光電子分光法(XPS:X-Ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて、表層部における構造解析も行った。

2.3 実験結果

2.3.1 大気下及び原子炉運転環境下におけるDO量変化に伴う応力-ひずみ線図の比較

Fig. 2-3 (a) に 325 °Cでの大気中における SSRT 後の応力-ひずみ線図を示す。弾性率は、レーザー変位計での伸び、応力値から 170 GPa と導出した。またこの際の 0.2 %耐力は 223 MPa、引張強さは 602 MPa となった。さらに本 SUS304L の破断ひずみは 0.53 となり、一般的な SUS304 で観察される値とほぼ同等のひずみ値となっていることが確認できた[10]。この結果以外に Fig. 2-3 (a)には、原子炉運転環境下で DO を段階的に変化させた際の SSRT 後の応力-ひずみ線図を示している。なお、DO < 1 ppb 及び 8500 ppb における実験データは、武内らによって取得されたものであることを付記する[11]。DO < 1 ppb では、大気中でのひずみ値と比較して、破断ひずみが著しく低下したが、DO 100 ppb 及び 8500 ppb ではいずれも大気中のひずみ値に近い 0.44 となっていた。一方で、DO 20000 ppb では、破断ひずみが 0.23 と、他の DO 値でのひずみ値と比較しても著しく低く、引張強さも 453 MPa と低い値を示した。Fig. 2-3 (b)は Fig. 2-3 (a)の拡大図であり、DO < 1 ppb 及び 100 ppb では、茶線と青線で示すように、弾性領域から破断までの間でセレーションが観察された。一方 DO 8500 ppb では、赤線で示すように、ほとんどセレーションは観察されなかったのに対して、DO 20000 ppb になると、緑線で示されるように、再びセレーションが、観察される傾向を示した。一方で、このセレーションの振幅は、DO < 1 ppb 及び 100 ppb における 0~0.0003 のひずみ範囲においては、約 18 MPa の応力増減となっていたが、DO 20000 ppb では同じひずみ範囲での応力増減は低く、約 9 MPa であった。この結果は、応力増減が大きかった DO < 1 ppb 及び 100 ppb では、DSA が発生している可能性が示唆される。実際、加古らは、SSRT 時の温度条件及びひずみ速度の違いにより、応力振幅に差異が生じることを報告しており、セレーションの発生有無は、DSA の有無と良い相関関係があると述べている[7]。

2.3.2 DO < 1 ppb でのセレーション発生に及ぼすひずみ速度の影響

上記の応力-ひずみ線図の傾向から、粒内 SCC 発生の主要因とされる DSA によるセレーションは、DO < 1 ppb の条件下で顕著に認められた。このことから、この DO 環境下において、次にひずみ速度を種々変化させた際の原子炉運転環境下における応力-ひずみ線図を Fig.2-4

(a)に示す。また Fig. 2-4 (b)は Fig. 2-4 (a)の拡大図を示すが、 $5.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $5.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度では、セレーションは全く観察されなかった。これに対して、 $5.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 、 $5.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ では、セレーションが顕著に観察された。特に、 $5.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ でのセレーションの振幅は 20~25 MPa と、 $5.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ よりも明らかに激しくなっていた。これらの結果から、ひずみ速度は遅くなればなるほど、顕著にセレーションが発生する傾向となっており、DSA がこの DO 環境下で明らかに生じていることが確認できた。

2.3.3 SSRT 後の破面近傍部における組織観察

Fig. 2-5 に、原子炉運転環境下において、DO を < 1 ppb、8500 ppb、20000 ppb と変化させた際の SSRT 後における破断部直上及び側面からの FE-SEM 観察結果及び拡大観察結果を示すとともに、これら各 DO 環境下での破断部側面における EBSD による方位差(MA : Misorientation Angle)マップ、逆極点図(IPF : Inverse Pole Figure)マップを示す。DO < 1 ppb 環境下における破断部直上では、中央部付近に延性破面が観察されたが、表層部周辺では、赤い点線で示す脆性破面が明確に観察された(Fig. 2-5 (a))。一方で、DO 8500 ppb では、脆性破面は全く観察されなかった(Fig. 2-5 (f))。しかし、さらに高い DO 20000 ppb になると、結晶粒界の脆弱化により、破断面が凹凸を帯びて、結晶粒自体が削り取られるような破面形態となった。このことから、この高 DO 環境下では、粒界 SCC が生じたものと推察される(Fig. 2-5 (k))。次に各 DO 環境下での破断部側面観察を行った結果、DO < 1 ppb では、最も多数の開口したクラックが観察された(Fig. 2-5 (b))。これに対して、DO 8500 ppb 及び DO 20000 ppb では、ほとんど破断部側面にクラックは認められなかったが(Fig. 2-5 (g)、(l))、高倍観察の結果、一部わずかなクラックは観察された(Fig. 2-5 (h)、(m))。これまでの結果から、開口したクラックとセレーション振幅との間には、良い相関関係が存在しているといえる。特に破断部側面のクラック数が最も多かった DO < 1 ppb では、破断ひずみが比較的低い値を示しており、この原因は側面クラックによる粒内 SCC 発生によるものと推察される。次に、各 DO 環境下での破断部側面における断面 EBSD 観察を示すが、 5° から 15° を低角度粒界(赤)、 15° 以上を大傾角粒界(青)とすると、低角度粒界はほとんど存在していないことが分かる(Fig. 2-5 (d)、(i)、(n))。岡安らは、SUS304 において α' マルテンサイトの生成が材料の引張強さと延性に悪い影響を与えることを報告しており[12]、特に、 5° から 15° の範囲の MA でこの α' マルテンサイト相が生成しやすいことを述べている。以上のことから、DO < 1 ppb で、側面クラックが数多く現出した理由は、少なくともこの α' マルテンサイトによるものではないものと推察される。また DO < 1 ppb における IPF マップから、側面クラックは結晶粒界を進展しているのではなく、結晶粒内を進展して

いることも分かった(Fig. 2-5 (e))。一方で、DO 8500 ppb ではクラックの進展はほとんど観察されなかった(Fig. 2-5 (j))。ところが、DO 20000 ppb では、クラックは明らかに結晶粒界を進展し、典型的な粒界 SCC が観察された(Fig. 2-5 (o))。この結果からも、DO < 1 ppb で発生した側面クラックは、侵入型元素による固着、脱着と引張応力による運動転位との相互作用により、結晶粒内で DSA が発生し、その後、粒内 SCC に至ったことによるものと推察される。一方で DO 20000 ppb では、クラックは結晶粒界を進展していることから、粒界脆弱化による粒界 SCC が発生したものと推察される。ここで、DO < 1 ppb での DSA 発生を検証すべく、実施した各ひずみ速度での SSRT 後における破断面の側面からの FE-SEM 観察結果を Fig. 2-6 に示す。ひずみ速度の違いにより、セレーションの有無を確認した Fig. 2-4 と同様に、ひずみ速度 $5.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、 $5.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ では、セレーションは全く観察されず、 $5.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ よりも遅いひずみ速度となった場合、破断面の垂直方向に大きく開口したクラックが多く観察された。以上のことから、異なるひずみ速度での破断面における組織観察を行った結果、DO < 1 ppb では、セレーションによるひずみ速度依存性が顕著に観察され、DSA に起因した粒内 SCC が明らかに発生しているものと推察される。

2.3.4 酸化皮膜形態の組織解析

Fig. 2-7 に、原子炉運転環境下において、DO を < 1 ppb、8500 ppb、20000 ppb と変化させた際の SSRT 後における破断面側面断面での FE-EPMA 分析結果を示す。DO < 1 ppb では、多くのクラックが観察されたが、これらのクラック周辺部には、酸化皮膜は一切観察されなかった。一方で、DO 8500 ppb では、Fe と Cr からなる酸化皮膜が観察された。さらに、DO 20000 ppb では、Fe、Ni、及び Cr からなる酸化皮膜が試験片全域で形成されていた。特にこれらの酸化皮膜は、母相との間に隙間が観察され、両者は密着していなかった。以上の結果から、DO < 1 ppb で発生した側面クラックは、これまでの SCC 発生の原因とされてきた酸化皮膜剥離によるクラック進展によるものではないものと推察される。一方で、DO が 8500 ppb まで増加した場合、Fe または Cr からなる酸化皮膜が優先的に形成されることで、Cr-C、Ni-C による母材内の C 固着が軽減されることで、結果として、DSA に起因した粒内 SCC が発生しづらくなったものと推察される。

2.3.5 SSRT 後の表面層における構造解析と元素分析

Fig. 2-8 に、DO < 1 ppb、8500 ppb における SSRT 後の鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、酸素(O)に着目したナローズキャンでの XPS を用いた分光分布結果を示す。DO < 1 ppb では、

Fe の分光分布から、Fe と Fe₃O₄ からなる 2 つのピークがフィッティングによって同定された。Cr の分光分布からは、Cr のピークのみが観察され、Cr 酸化物のピークは観察されなかった。Ni の分光分布においても、Ni のピークのみが観察され、Ni 酸化物のピークは観察されなかった。O の分光分布からは、O と金属酸化物によるピークが観察された。特に、これらのピーク分布から導出される各元素の定量値から、Cr と Ni の濃度は 17.8 mass% 及び 7.7 mass% となった。これらの値は、ほぼ SUS304 自体の合金組成に近い値であった。言い換えれば、DO < 1 ppb では、わずかな Fe₃O₄ が形成されたのみで、ほとんど酸化皮膜は存在しなかったものと推察される。一方で、DO 8500 ppb では、Fe の分光分布において、Fe のピーク以外に Fe₃O₄、FeOOH のピークが観察された。また Cr の分光分布においても、右肩に青い点円で示した Cr 酸化物のピークが観察された。この時の Cr と Ni の濃度はそれぞれ 3.59 mass% 及び 4.11 mass% となっており、DO < 1 ppb での Cr、Ni 濃度よりも著しく両者とも低い値であった。これは、DO の増加により表層部に、Cr 酸化物が形成されたことにより、母相中の Cr 濃度が低下したことに起因したものと推察される。

2.4 考察

2.4.1 ステンレス鋼の成分系の違いによる DSA 発生領域の比較

ここでは、Fig. 2-7 に示したひずみ速度変化に伴う DSA 発生有無の結果と、他のステンレス鋼での DSA 発生領域との比較を行う。加古らは、Fe に侵入型元素が拡散する際の活性化エネルギーをひずみ速度と引張温度とのアレニウスプロットにより、整理している[7]。その構成則は以下となっている。

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

$\dot{\epsilon}$ [s⁻¹] はひずみ速度、A は定数、Q [Jmol⁻¹] はセレーションが発現するための活性化エネルギー、R [Jmol⁻¹K⁻¹] はガス定数、T [K] は温度となっている。ここで、 $\dot{\epsilon}$ の対数プロットと T^{-1} との直線関係による傾きから $-Q/R$ を、切片から A を導出することが可能である。Fig. 2-9 に SUS316L 及び SUS304L におけるセレーションが発生するひずみ速度と引張温度との相関関係をまとめたものを示す。SUS316L では、加古らの実験結果により、350 °C (623 K) で $\dot{\epsilon} = 4.17 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の時、300 °C (573 K) で $\dot{\epsilon} = 4.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の時、200 °C (473 K) で $\dot{\epsilon} = 8.33 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ の時にセレーションが発生することが述べられている。この結果をもって、SUS316L での Q 値は、赤点線で示すように、 $150 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$ と導出され、この値は、Fe に N が拡散する際の活性化エネルギーである $157 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$ [13]、また Fe に O が拡散する際の活性化エネルギーである $140 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$ [14] に近い値となっている。つまりこれらセレーションが発生する引張温度及びひずみ速度領域では、

侵入型元素の固着、脱着と引張応力による運動転位との相互作用によるDSAが発生しているといえる。一方で、SUS304Lについては、325 °C(598 K)の温度領域のみのデータではあるが、 $\dot{\epsilon} = 5.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の時にセレーションが発生する。仮にSUS304Lがこの引張温度、ひずみ速度でDSAが発生しているとして、 Q 値をFeに侵入型元素が拡散する際の活性化エネルギーであるSUS316Lと同様の $150 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$ とした場合、SUS304Lは、青点線の直線を得る。この結果から、SUS304LのDSA発生領域は、SUS316Lと比較して、同様の引張温度で比較した場合、ひずみ速度が遅くなるほど、発生しやすい傾向にあるといえる。つまりこの2種類の合金成分の比較により、SUS316Lの方が、SUS304Lよりも、DSAが発生しづらい傾向と考えられる。

2.4.2 DO 量変化に伴う粒内 SCC と粒界 SCC の形成メカニズム

本章での検討の結果、DO < 1 ppb 及び 100 ppb の条件下において、DSA に起因した粒内 SCC が顕著に認められ、DO 8500 ppb では DSA に起因した粒内 SCC が抑制され、DO 20000 ppb では粒界脆弱化による粒界 SCC が観察された。Fig. 2-10 に、各 DO での DSA に起因した粒内 SCC 及び粒界 SCC の形成メカニズムを模式的に示したものを示す。DO < 1 ppb 及び 100 ppb では、SSRT 後に、破断部側面に多数の粒内クラックが観察され、これらのクラックの表面にはほとんど酸化皮膜は形成されていなかった。この結果は、高温環境下及び引張応力環境下において、転位が絡み合い、運動転位が動きづらくなることで、C が Cr や Ni とより早期に結合し、発生する DSA に起因した粒内 SCC によるものであると推察される。同様の現象は、Peng らの報告[15]でも確認されており、セレーションの発生及び転位の絡まりにより、DSA が発生したとの報告もある。上記のような推察を述べたが、元来 O は表面酸化皮膜を早期に形成する元素であり、たとえ DO 量が低い環境下であっても、酸化皮膜は形成され、表面のクラック進展に何らかの影響を及ぼすものと考えられる。ここで、Fig. 2-11 に SUS304 における原子炉運転環境下 290 °Cでの Fe-H₂O 系電位-pH 図を示す。平野らは、水環境下の pH 5~7 の領域では、DO 10000 ppb の場合、Fe は正の電位をとり、Fe₂O₃ の酸化皮膜を形成するが、DO 100 ppb まで低下すると、その電位は負の値となり、Fe₃O₄ の酸化皮膜へと変化する。さらに DO 2 ppb となると、Fe はイオン化し、Fe(OH)⁺となることを報告している[16]。この結果は、DO 量が低い水環境下では、Fe の酸化皮膜が形成されるものの、それらは早期にイオン化し、結果的に酸化皮膜形成は困難となることを意味している。以上のことから、DSA に起因した粒内 SCC が認められた DO < 1ppb 及び 100 ppb の水環境下では、一旦 Fe₃O₄ の酸化皮膜は形成されるものの、その酸化皮膜は早期にイオン化されることで、少なくとも表面酸化皮膜剥離によるクラック発生は生じにくいものと推察される。また、母材内での侵入型元素について、

Fig. 2-12 に面心立方構造中の(111)における DSA 発生時の C における振る舞いを模式的に示した図を示す。Seok-Jae Lee らの検討結果によると、Fe-Mn-C オーステナイト鋼における DSA では、引張環境下において、まず(111)の格子中に一部存在する置換型元素の Mn と侵入型元素の C が対となり、両者がまず固着する。その後、加熱環境下で、C は一時的に脱着するが、C が再び Mn に近い位置に移動した時、両者は別の位置で再び対になり、固着する。これら形成メカニズムから、DSA は、固着と脱着が交互に生じる現象であり、特に SUS304L の場合、置換型元素の Cr と C との結合エネルギーが重要な因子となっている可能性がある。ここで、本研究において粒内 SCC の発生した DO < 1 ppb 及び 100 ppb の原子炉運転環境下を想定すると、C による固着が主であるとしても、水質中の O による固着も発生することが考えられる。実際に Cr-O の結合エネルギーは、El-Sayed M. El-Sayed らの報告によると、461 kJ/mol となっており[17]、D. Moncrieff により報告された Cr-C の結合エネルギーである 72～107 kJ/mol と比較しても[18]、はるかに高い値であった。この結果から、O は、C と比較して、圧倒的に Cr と固着しやすい元素であるといえる。しかし、DSA がセレーションに起因した固着と脱着の連続現象であると捉えた場合、DO < 1 ppb 及び 100 ppb の環境下で、O 固着は軽微であり、さらに脱着はあまり生じにくいものと考えられる。このことから、DO < 1 ppb 及び 100 ppb 環境下では、C 固着、脱着が優先的に母材に影響を与え、顕著なセレーションを生じさせたと考えることもできる。一方 DO 8500 ppb では、Fe 及び Cr からなる酸化皮膜が表層部に形成されると、Fe 及び Cr の拡散が酸化皮膜側に移動し、母相中の C との固着が弱まり、クラック発生が抑制されたものと考えられる。さらに O を増量させた DO 20000 ppb では、酸化皮膜中の O が過飽和な状態となり、酸化皮膜は母相から剥離したものと考えられる。その後、O は粒界にも拡散し始めることで、C 固着、脱着は生じにくくなり、粒界脆弱化が進行することで、粒界 SCC 発生に至ったものと推察される。

2.5 結言

本章では、原子炉運転環境下における DO 含有量の変化による DSA に起因した粒内 SCC 現象と粒界 SCC 現象の違いを明確にすることを目的に、検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 大気中と原子炉運転環境下での SSRT 後における引張特性を比較した結果、引張強さ、破断ひずみともに、原子炉運転環境下での値が低下していた。特に DO < 1 ppb では、他の DO 濃度と比較して、破断ひずみが著しく低下していたが、DO 100 ppb 及び 8500 ppb ではいずれも大気中のひずみ値に近いひずみ値が得られた。一方、DO 20000 ppb では、

DO < 1 ppb と比較しても、ひずみ値はさらに低くなった。また DO < 1 ppb 及び 100 ppb 弾性領域では、セレーションが観察された。

- (2) DO < 1 ppb でのセレーション発生に及ぼすひずみ速度の影響について調査した結果、ひずみ速度が遅くなるほど、セレーションの発生は顕著になり、DSA に起因した粒内 SCC によるクラック形成が生じやすかった。一方で、本研究で用いた SUS304L に対して、SUS316L は、DSA が発生するある温度域でのひずみ速度の許容範囲が広く、ひずみ速度が速い領域でも、DSA が発生しやすかった。この DSA 発生領域の違いは、アレニウスプロットにより、導出可能であり、合金成分の違いが、DSA 発生に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。
- (3) SSRT 後の破断面を観察した結果、DO < 1 ppb の場合、表層部周辺では、脆性破面が観察されたが、DO 8500 ppb では、脆性破面はまったく観察されなかった。しかし、さらに高い DO 20000 ppb となると、粒界脆弱化により、各結晶粒が凹凸を帯びて、削り取られるような破面形態を呈していた。また破断面側面を観察した結果、DO < 1 ppb では、開口したクラックが観察された。一方で、DO 8500 ppb 及び 20000 ppb では、側面に開口クラックは認められていなかった。さらに破断面近傍における断面 EBSD 観察結果から DO < 1 ppb における側面クラックは、結晶粒内を進展していたのに対して、DO 20000 ppb でのクラックは結晶粒界を進展し、典型的な粒界 SCC が観察された。
- (3) SSRT 後における Fe、Cr、Ni、O における XPS 分光分布から、DO < 1 ppb では、Cr と Ni の濃度は、ほぼ SUS304 自体の合金組成に近い値であった。このことから、この条件下では、ほとんど酸化皮膜は存在しなかったものと推察される。一方で、DO 8500 ppb では、Fe において、Fe₃O₄、FeOOH のピークが、また Cr でも、Cr 酸化物のピークが観察された。さらにこれら元素濃度は、DO < 1 ppb での値よりも著しく低下していることから、DO の増加により表層部に、Cr 酸化物が形成されたことにより、母相中の Cr 濃度が低下したことによるものと推察される。
- (4) DO < 1 ppb 及び 100 ppb の条件下では、SSRT 後に、破断面側面に多数の粒内クラックが観察され、かつ酸化皮膜がほとんど形成されなかった。このことから、SSRT の進行に伴い、転位が絡み合い、運動転位が動きづらくなることで、C が Cr や Ni とより早期に結合することで発生する DSA に起因した粒内 SCC が生じたものと推察される。一方 DO 8500 ppb では、Fe 及び Cr の拡散が酸化皮膜側に移動し、母相中の C との固着が弱まり、クラック発生が抑制されたものと推察される。さらに DO 20000 ppb では、酸化皮膜の剥離と酸素濃度の増加による粒界脆弱化により、粒界 SCC が発生したものと推察される。

参考文献

- [1] 内田 俊介, 日本原子力学会誌, Vol. 51, No.2 (2009) 106-111.
- [2] 陳 家福, 相馬 才晃, 松田 史郎, 杉本 克久, 防食技術, 38 (1989) 203-210.
- [3] 平野 秀明, 黛 正己, 黒沢 辰雄, 防食技術, 31 (1982) 517-525.
- [4] 松島 雍憲, 泉谷 雅清, 水庭 文雄, 大角 克己, 日立評論, 2月号 (1976) 13-18.
- [5] Y. S. Kim, W. Y. Maeng and S. S. Kim, *Acta Materialia*, Vo.83, 15 (2015) 507-515.
- [6] 明石 正恒, 防食技術, 29 (1980) 142-151.
- [7] 加古 謙司, 宮原 勇一, 秀 耕一郎, 黛 正己, 日本金属学会誌, 第72巻, 第3号 (2008) 206-210.
- [8] S. J. Lee, J. Kim, S. N. Kane, B. C. D. Cooman, *Acta Materialia*, 59 (2011) 6809-6819.
- [9] 中野 寛子, 上原 聡明, 武内 伴照, 柴田 裕司, 中村 仁一, 松井 義典, 土谷 邦彦, *JAEA-Technology*, 2015-049 (2015) 1-61.
- [10] 天藤 雅之, 竹下 哲郎, 中澤 崇徳, 鉄と鋼, Vol. 80, No. 2 (1994) 61-66.
- [11] T. Takeuchi, H. Nakano, T. Uehara, K. Tsuchiya, *Nucl. Mater. Energy*, 9 (2016) 451-454.
- [12] M. Okayasu and S. Tomida, *Mater. Sci. Eng. A*, 684 (2017) 712-725.
- [13] 日本金属学会, 金属データブック 丸善 (1993) 22.
- [14] W. Cyril, B. Walter and M. Robert F, *JOM*, Vol. 2, Issue 3 (1950) 553-560.
- [15] K. Peng K, K. Qian and W. Chen, *Mater. Sci. Eng. A*, 379 (2004) 372-377.
- [16] 平野 秀郎, 黒沢 辰雄, 防食技術, 34 (1985) 92-98.
- [17] El-Sayed M. El-Sayed, Y. D. Yuan, D. Zhao, D. Yuan, *Acc. Chem. Res*, 55 (2022) 1546-1560.
- [18] D. Moncrieff, Peter C. Ford, Ian H. Hillier, Victor R. Saunders, *J. Chem soc., Chem. Commun.*, 19 (1983) 1108-1109.

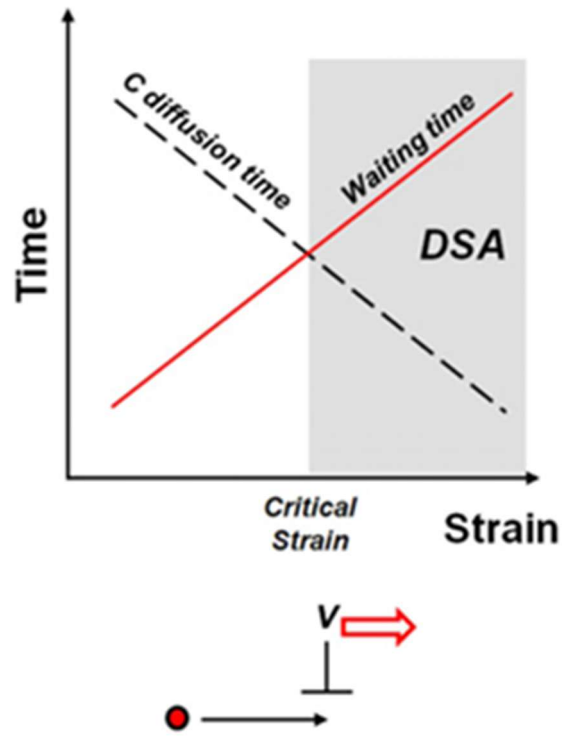


Fig. 2-1 DSA occurrence mechanism proposed by Seok-Jae Lee et al. [8].

Table 2-1 Chemical composition of SUS304L used for test specimen (in mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.05	0.48	0.98	0.034	0.004	8.07	18.12

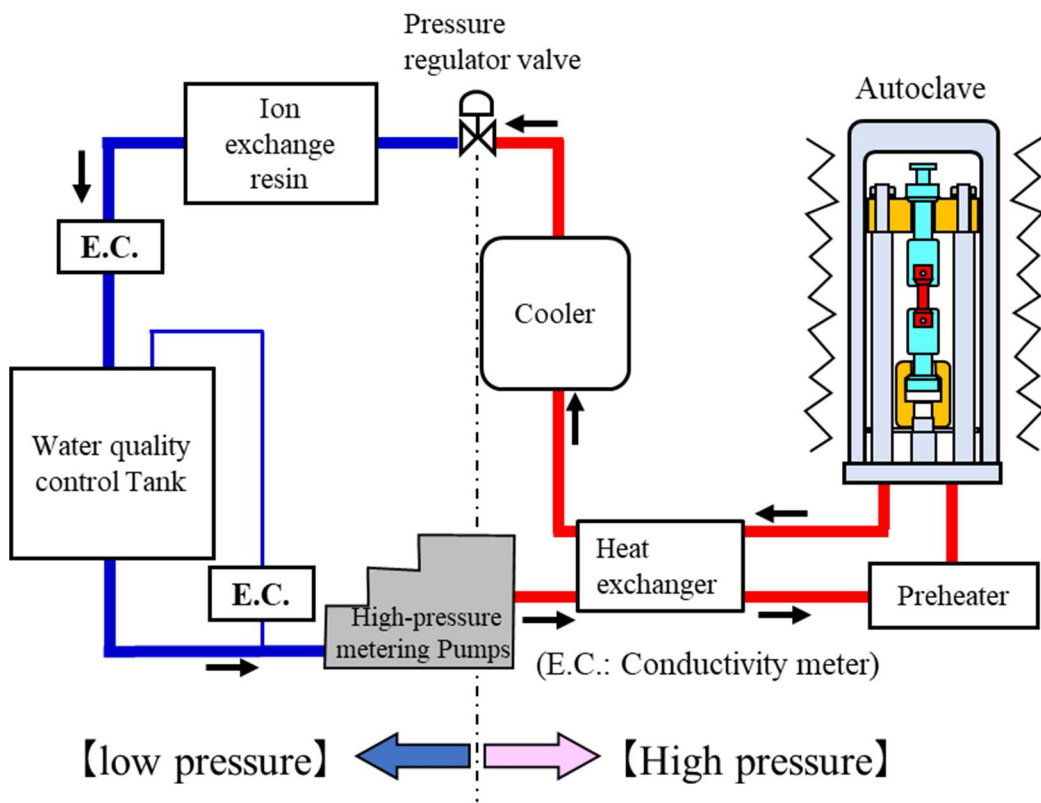


Fig. 2-2 Schematic diagram of a high-temperature high-pressure water loop test apparatus [9].

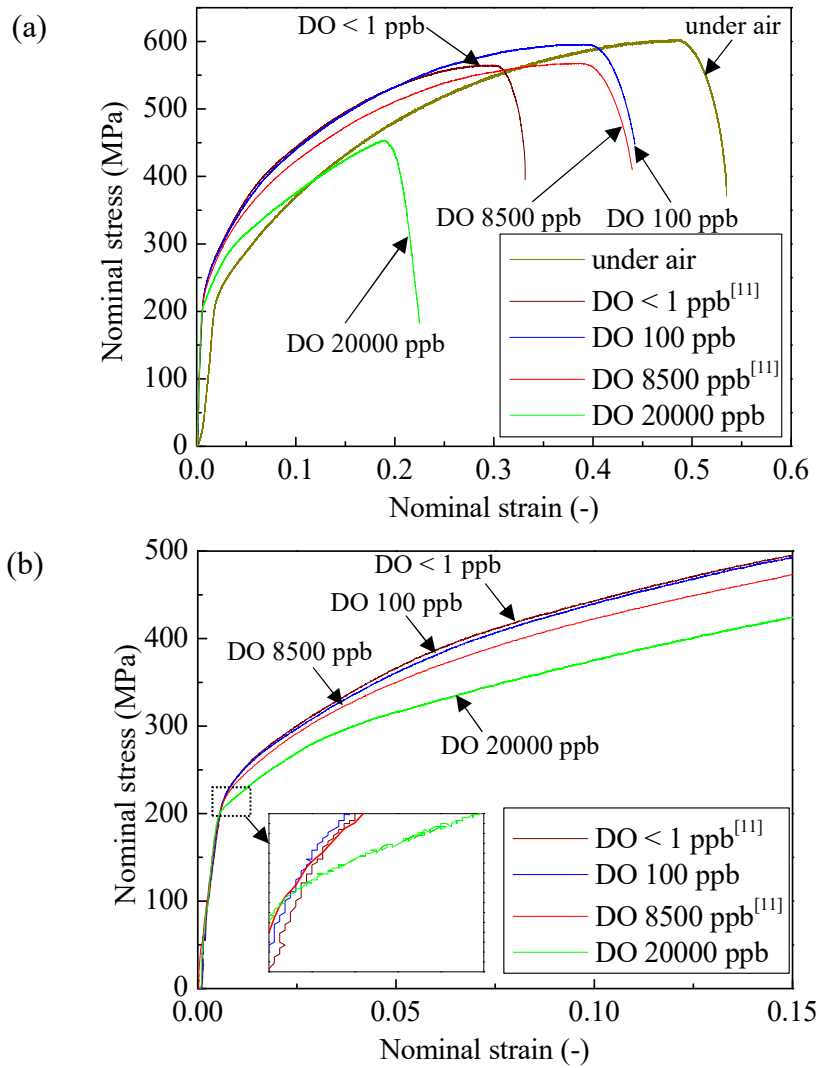


Fig. 2-3 (a) nominal stress–nominal strain curves of the SUS304 under reactor operating conditions with stepwise changes in DO, and (b) enlarged view of Fig. 2-2 (a).

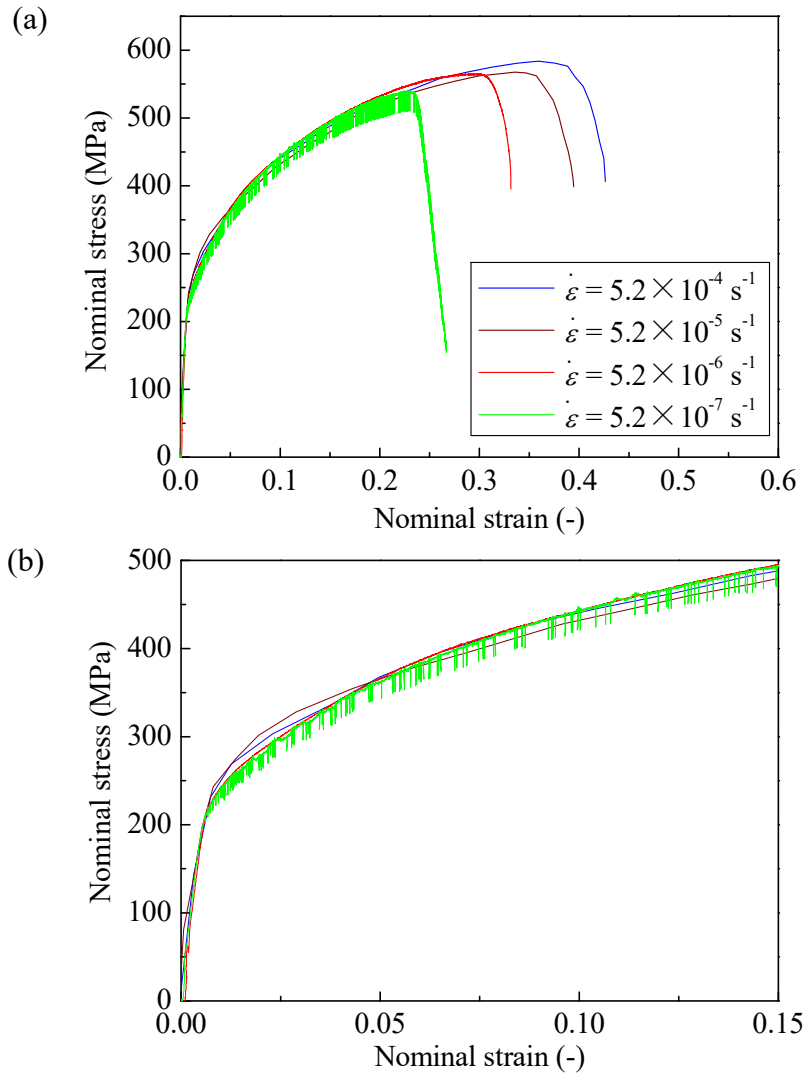


Fig. 2-4 (a) nominal stress–nominal strain curves of the SUS304 under reactor operating conditions with various strain rates, and (b) enlarged view of Fig. 2-3 (a).

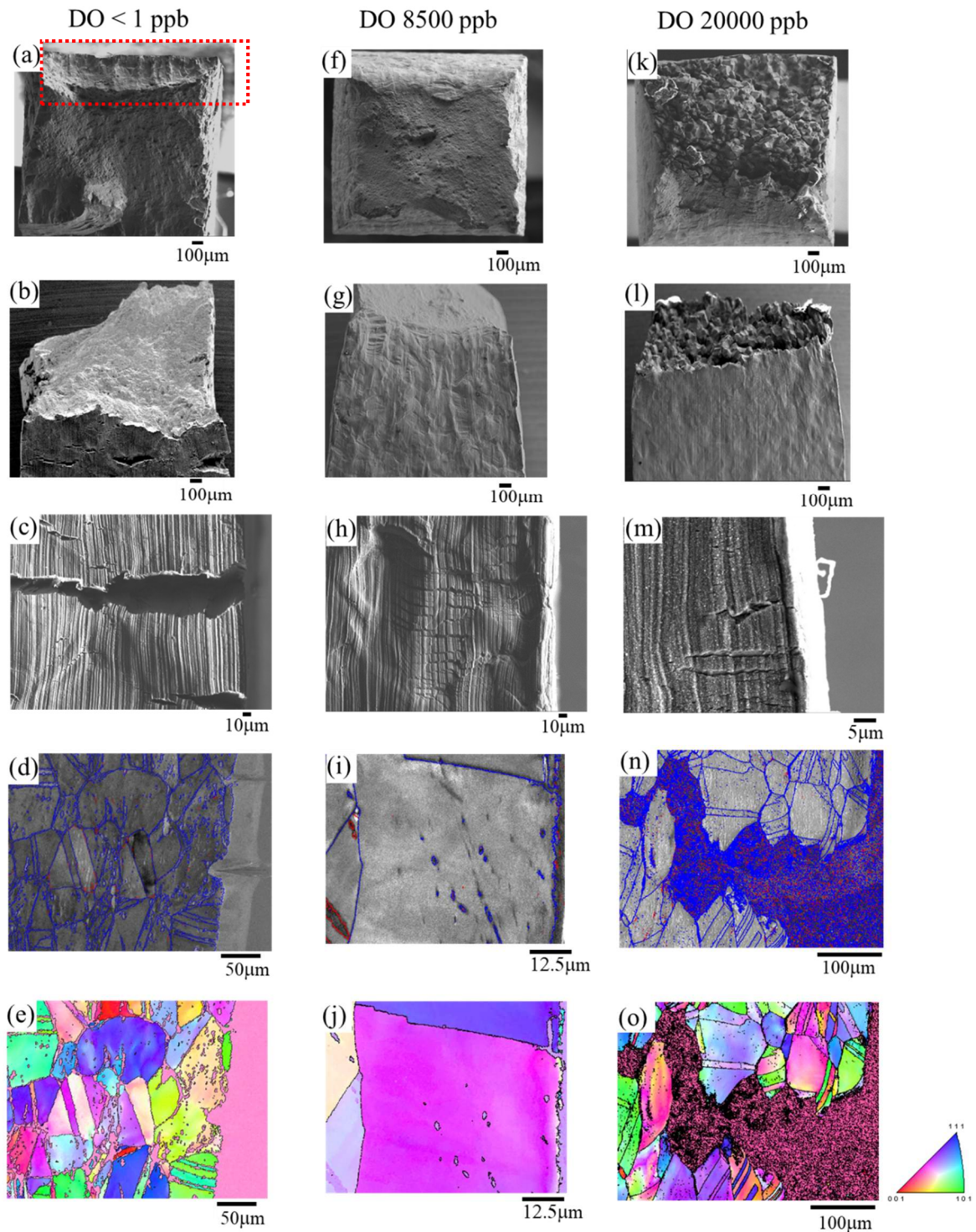


Fig. 2-5 SEM microstructure images and magnified images from directly above and from the side of the crack after SSRT under reactor operating conditions, where DO was varied between less than 1 ppb, 8500 ppb, and 20000 ppb. Additionally, misorientation maps and inverse pole figures of SUS304L under each DO condition: (a) directly above, (b) side view, (c) magnified side view, (d) misorientation map, (e) IPF map under DO < 1 ppb, (f) directly above, (g) side view, (h) magnified side view, (i) misorientation map, (j) IPF map under DO 8500 ppb, (k) directly above, (l) side view, (m) magnified side view, (n) misorientation map, (o) IPF map under DO 20000 ppb.

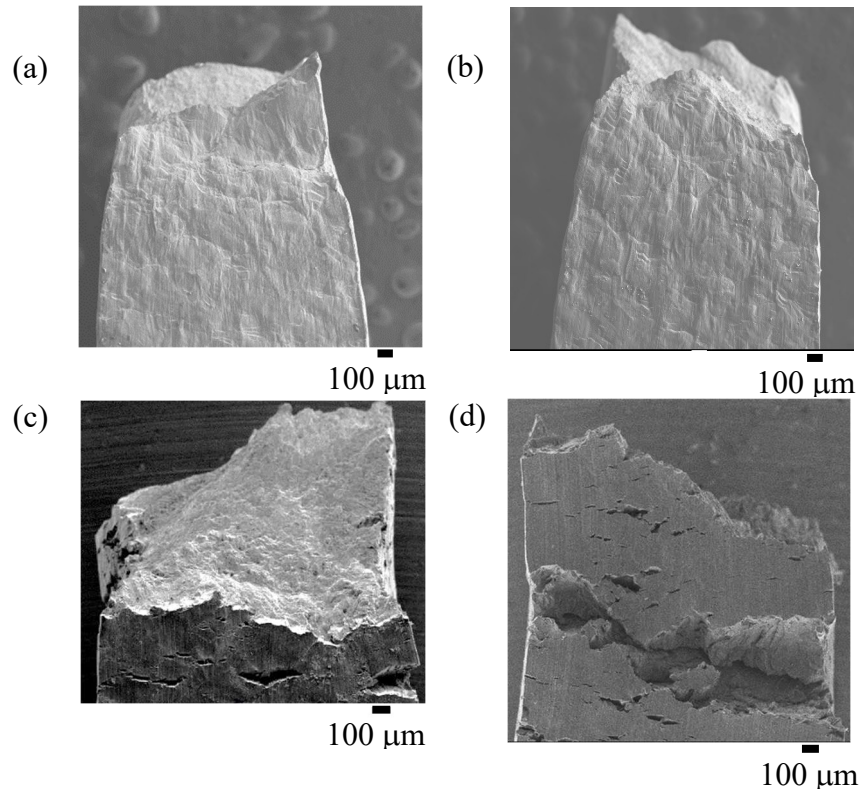
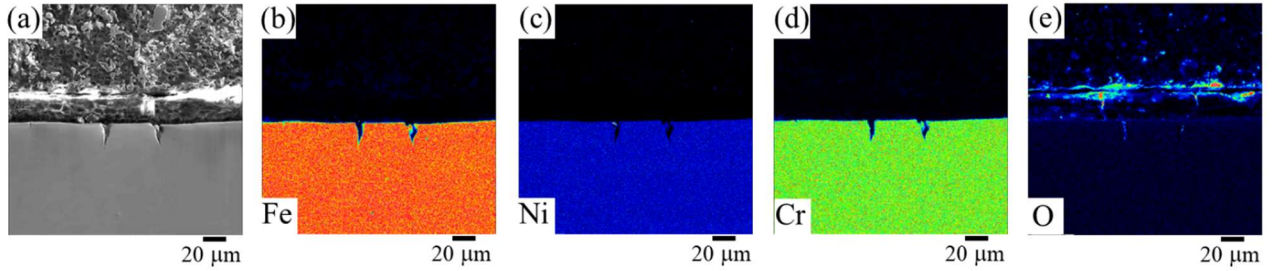
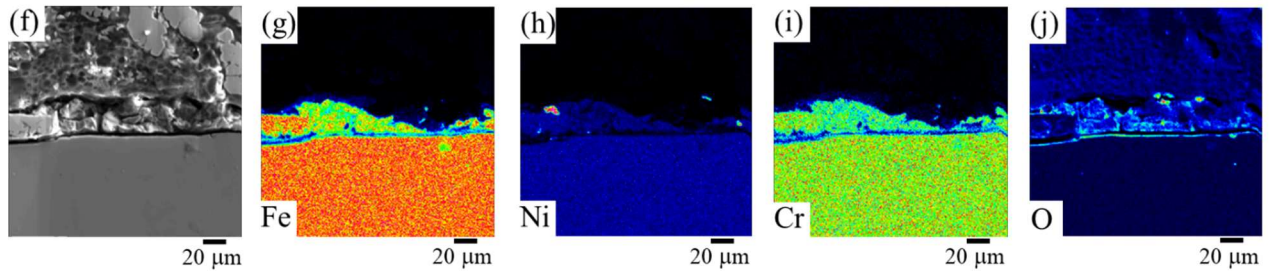


Fig. 2-6 SEM microstructure images from the side of the fracture after SSRT conducted at various strain rates under reactor operating conditions with DO < 1 ppb: (a) $5.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, (b) $5.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, (c) $5.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, (d) $5.2 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

DO < 1 ppb



DO 8500 ppb



DO 20000 ppb

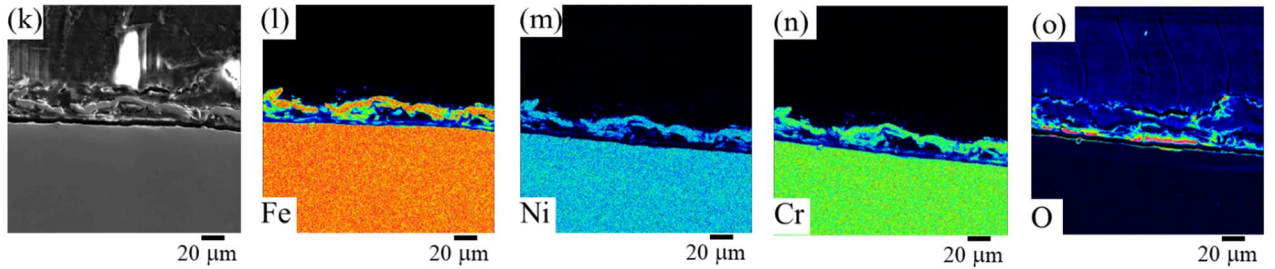


Fig. 2-7 EPMA analysis of each element at the surface in the side of the specimen after SSRT with DO change under reactor operating conditions: (a) Microstructure, (b) Fe, (c) Ni, (d) Cr, (e) O are under DO < 1 ppb, (f) Microstructure, (g) Fe, (h) Ni, (i) Cr, (j) O are under DO 8500 ppb, (k) Microstructure, (l) Fe, (m) Ni, (n) Cr, (o) O are under DO 20000 ppb.

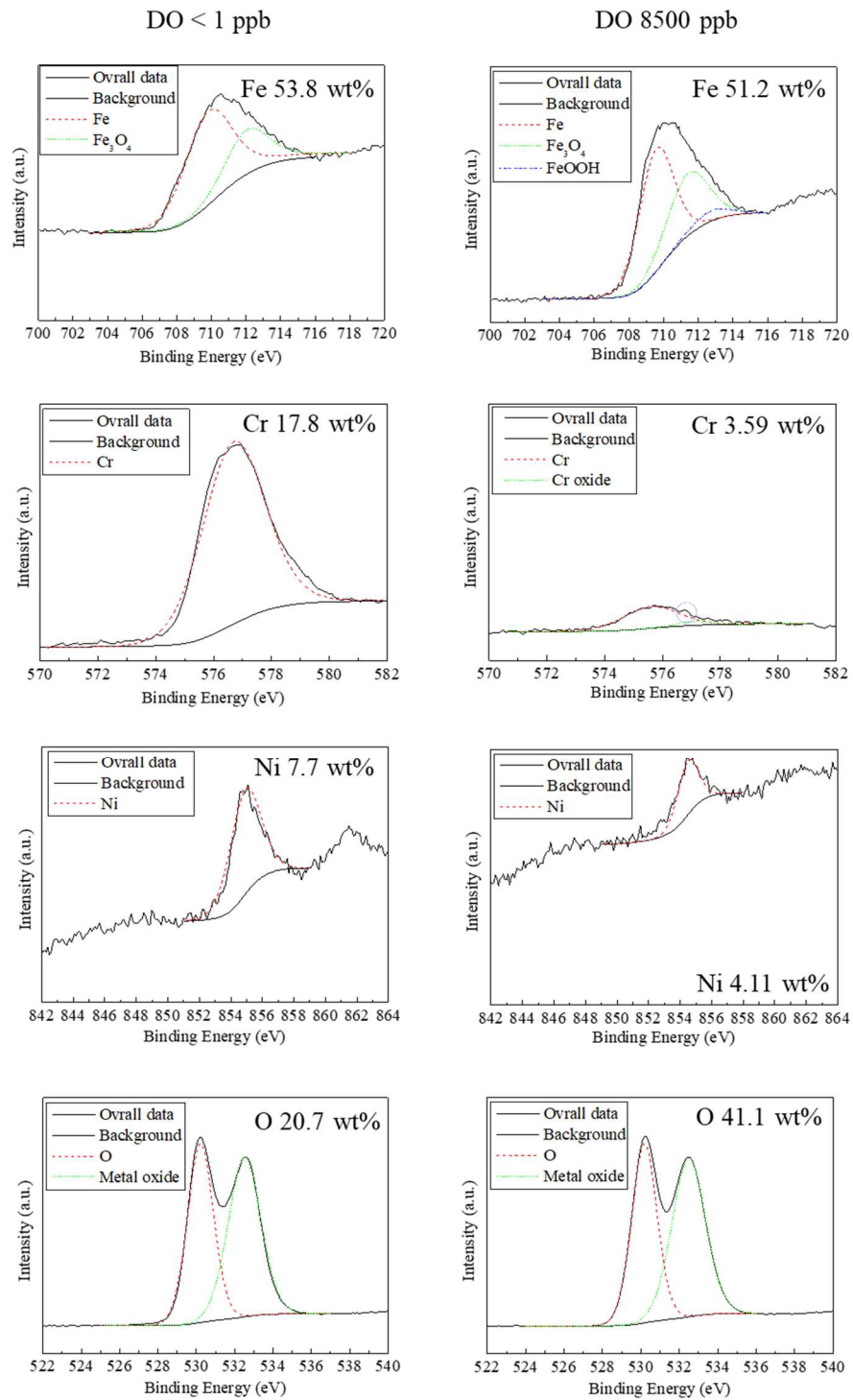


Fig. 2-8 Spectral distribution of Fe, Cr, Ni, and O elements using XPS analysis in surface layers after SSRT at DO < 1 ppb and 8500 ppb.

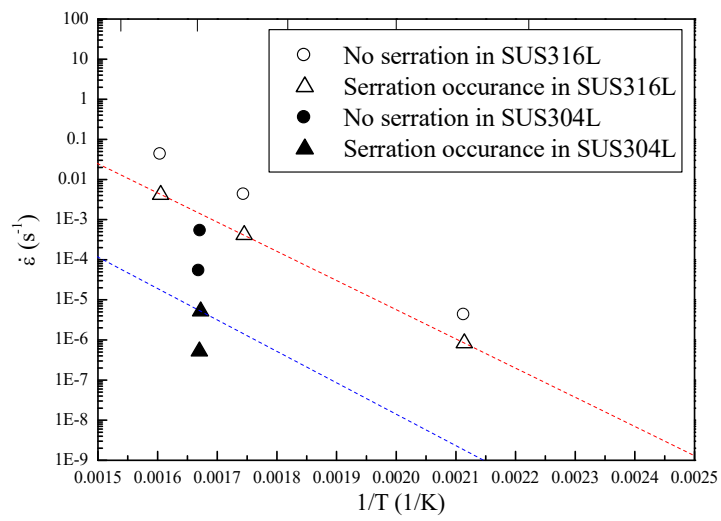
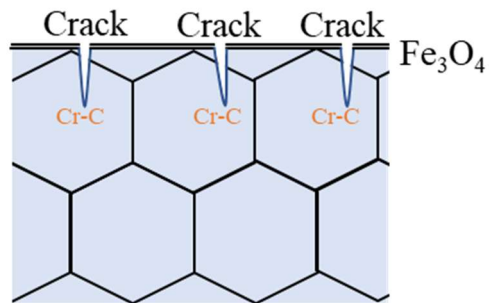
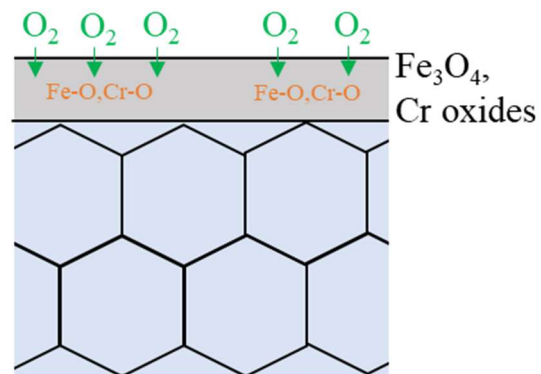


Fig. 2-9 Relationship between strain rate and tensile temperature at which serrations occur in SUS316L and SUS304L.

DO < 1~100 ppb



DO 8500 ppb



DO 20000 ppb

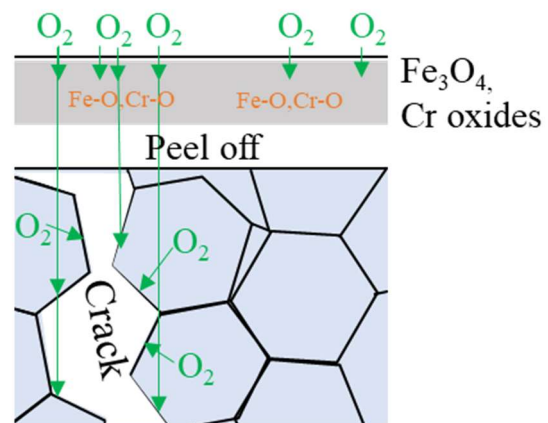


Fig. 2-10 Schematic illustration showing the formation mechanisms of intragranular SCC and intergranular SCC caused by DSA at various DO levels.

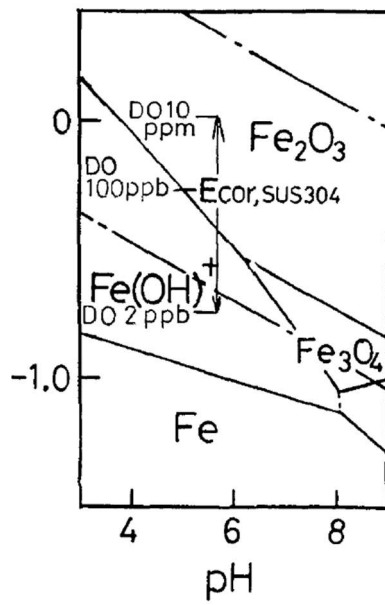


Fig. 2-11 The potential-pH diagram of the Fe-H₂O system at 290 °C under reactor operating conditions of SUS304 [16].

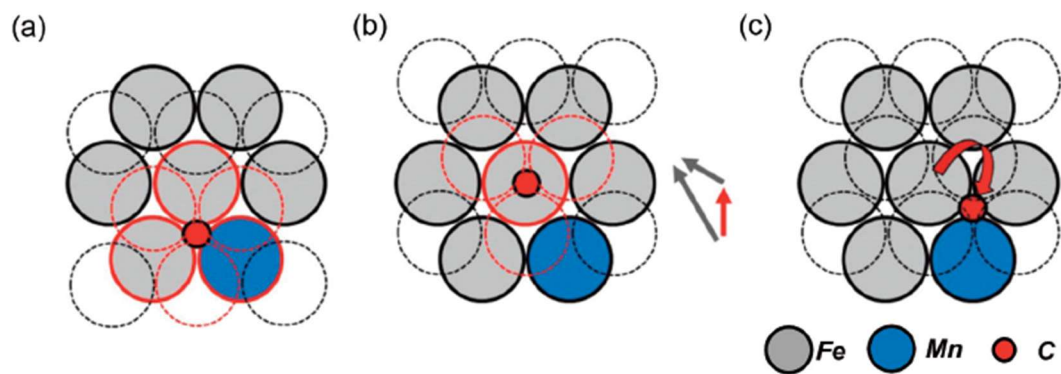


Fig. 2-12 schematic diagram illustrating the behavior of C atoms during DSA in the (111) plane of a face-centered cubic structure.

(a) An octahedral cell showing the C–Mn octahedral complex (red solid and dashed circles) and a single C atom (red filled circle). The carbon atom is located between closely packed (111) planes. (b) The C atom moves to a tetrahedral site. (c) The C atom returns to a nearby octahedral site [8].

第3章

動的再結晶を用いた超微細粒ステンレス鋼創製

3.1 緒言

これまで強加工によって結晶粒径を $1\ \mu\text{m}$ 程度にまで超微細化することで、金属材料の強度、靱性、耐食性等を向上させるという試みが、世界中で検討されてきた[1-2]。対象とする材料は、低炭素鋼を始め、アルミニウム合金、マグネシウム合金、非調質鋼と多種多様な材料に展開されている。結晶粒超微細化のためには、主に被加工材に大ひずみを導入することが必要不可欠である。よって、この分野の研究では、まず大ひずみを導入できる加工手段を考案し、温度やひずみ速度などのプロセスパラメータを適切に制御することで、微細組織を有するバルク材が創製されてきた。しかし、いずれの手法もいかに大ひずみ量を導入できるかに特化したプロセスに依存していたため、他のプロセスとの比較、検討が一様に行われてはこなかった。一方で、超微細化には、主に加工プロセスと熱処理条件の設定が重要である。その手法には動的再結晶及び静的再結晶を用いた再結晶プロセスの利用が有効である。動的再結晶は、加熱した材料に直接強加工を付与することで、動的に再結晶を生じさせる方法であるのに対して、静的再結晶は、まず冷間加工により、強加工を付与した後の材料に対して、加熱処理を施すことで、静的に再結晶を生じさせる方法である。本章では、動的再結晶における結晶粒超微細化加工プロセスに関する検討結果を述べる。これまで、この動的再結晶に関する結晶粒超微細化加工プロセスにおいては、主に大森らが低炭素鋼に対して、1対のアンビルによる1パス圧下試験から、主要なプロセス因子である相当塑性ひずみ、ひずみ速度、加工温度と組織の関係を定量的に明らかにしてきた[3-5]。そして、それらの定量的関係から、既存の実機生産設備や研究設備を用いて、温間多パス圧延によって超微細粒フェライト組織鋼を有する18 mm 角の棒と18 mm 厚の板を創製した。その後、井上らは大森らの結果を利用し、数値解析を用いて導入される相当塑性ひずみを予測し、実機生産設備である大型プレス機によって超微細粒組織を有する35 mm 厚板の創製に成功した[6-8]。さらに、井上らは数値解析を用いて温間多パス溝ロール圧延機で導入された相当塑性ひずみ分布を予測し、既存の熱間用溝ロール圧延機でも超微細粒組織棒鋼を創製できることを示した[9]。そして、実験で得られた組織及び硬さの分布が、数値解析で予測された相当塑性ひずみの分布に一致することを示した。つまり、様々な材料を対象に、まず主要なプロセス因子と組織の関係を把握できれば、特別な強加工手段を用いることなく、超微細組織を有するバルク材を創製できることが可能である。さて、Salvatoriらは γ 系ステンレス鋼を基に、大森らや井上らが用いたプロセスを参考にした1パス圧下試験から、0~3.1 の広範な相当塑性ひずみに対する組織変化を検討した[10]。これにより、超微細粒組織を創製するためのプロセスパラメータマップを提示した。そこで本章では、Salvatori らが示したこのマップ図を活用するとともに、温間多パス溝ロール圧延機を再

現した数値解析により素材全域の相当塑性ひずみ分布を予測する。その後、多パス圧延による γ 系ステンレス鋼の超微細結晶を有する棒材の創製を試みる。さらに創製されたバルク材の高温安定性を把握すべく、焼鈍を施した際の温度や保持時間に対する組織、硬さの変化について調査を行う。

3.2 溝ロール圧延機と数値解析による相当塑性ひずみ分布

3.2.1 溝ロール圧延機の適用

本章で用いる溝ロール圧延機は、出力 55 kW のモータを有し、圧延荷重は max 1500 kN、ロール直径 368 mm、ロール回転数は 26 rpm である。孔型は、Fig. 3-1 に示した開き角度 $\theta = 102 \sim 103^\circ$ を有する形状を持つ。なお、本孔型は超微細粒鋼を創製するために特別に設計されたものではなく、熱間圧延で所定の断面を持つ角棒を創製する目的で設計された孔型である。対辺長さ $C = 7.9 \sim 40$ mm、曲率 $r = (0.26 \sim 0.34) C$ で、計 18 個の溝がロールに彫られており、1 パス毎に被圧延材を 90° 回転させ、次の溝に挿入して圧延を行い、これを繰り返すことで所定の断面寸法に仕上げる。また、断面形状を正方形に近づけるために、最後の溝では被圧延材を 2 回通す。ここでは、被圧延材が搬送される方向(圧延方向)を x 方向、孔型で圧下される方向と幅広がりする方向をそれぞれ y 方向、z 方向とする(Fig. 3-1 (b)参照)。この装置を用いて、材料を結晶粒超微細化にするためには大ひずみが必要である。Salvatori らは、相当塑性ひずみ 3.1 を導入すれば、加工温度 750°C 、ひずみ速度 0.022 s^{-1} で $2.5\ \mu\text{m}$ の動的再結晶粒が得られることを報告している[10]。しかし、全面が超微細組織を有するバルク材を創製するためには、必然的に多パス加工となり、パス間での成長による結晶粒粗大化は避けられない。したがって、たとえ溝ロール圧延機によって 3.1 の累積した相当塑性ひずみを断面全体に導入することができても、1 パス圧下での結果から予想される組織と一致しないことが考えられる。しかし、加工組織であっても、温間域での大ひずみが導入できれば、内部に転位構造を持たない新粒が初期粒界近傍に発生し、相当塑性ひずみの増加と共に新粒の占める領域が全体に拡大する低温型の動的再結晶(連続再結晶あるいは動的回復とも言われている)が発生する可能性もある[11-12]。そこで、本圧延では、パス間での成長抑制と大ひずみ導入の観点から、加工温度を温間域の 750°C に設定し、溝ロール圧延機で導入される相当塑性ひずみが 3.1 以上になる条件を数値解析で検討した。

3.2.2 数値解析条件と結果

解析は、陽解法による 3 次元有限要素法を用い、1/1 モデルで行った。各要素は、8 節点立

方体要素を適用し、ロールは剛体要素とした。また被圧延材は 25 mm 角×長さ 200 mm とし、要素数、節点数は、それぞれ 34320、37637 とした。溝形状及びロール径、ロール回転数は、全て実際の溝ロール圧延機と同じ条件で解析した。ただし、圧延実験ではパス毎に材料を 90°回転させて次の溝に挿入するが、数値解析では孔型の軸を 90°回転することによって解析した。本実験で用いる SUS316L(3.3 で示す)の材料特性は、円柱圧縮試験から測定した。また、孔型と材料の接触は、摩擦係数 0.3 のクーロン摩擦条件を用いた。なお、試験片温度は 750 °C 一定とした。Fig. 3-2 に、C = 23.5 mm の溝から圧延を開始し、C = 12.9 mm(8 パス)と 8.7 mm(12 パス)の溝をそれぞれ 2 回通して導入された相当塑性ひずみ ϵ_{eq} の分布を示す。どちらの場合も、ほぼ四角形に成形され、断面中心部の広い領域で比較的均一に ϵ_{eq} が蓄積していることがわかった。しかし、これらの ϵ_{eq} は角部周辺の ϵ_{eq} に比べてかなり小さい。つまり、本溝ロール圧延機で創製された棒鋼の断面は中心部と角部周辺で組織の相違が見られることが確認できた。Fig. 3-3 は、C = 8.7 mm まで圧延された後の断面形状と、断面中心部 (center)、側面 (side)、上角部 (edge1)、横角部 (edge2)に位置している要素の中心の積分点における ϵ_{eq} の変化を通過した溝の数 i に対して示したものである。溝を通過することによって、累積減面率が大きくなるため、導入される ϵ_{eq} も大きくなるが、C = 19.3 以降の溝で中心部と角部の ϵ_{eq} の差が大きくなっていった。C = 12.9 後における断面中心部の ϵ_{eq} は 1.70 であり、成形のために同じ溝を通過させても 3.1 という ϵ_{eq} を導入できないことが予測できる。一方で、C = 8.7 後では中心部と側面の ϵ_{eq} は 3.16 であり、目標のひずみが導入されており、上角部(最終パスの幅広がり方向の角部)は 4.30、横角部(最終パスの圧下方向の角部)は 5.08 の大ひずみも導入されていた。以上のことから、C = 8.7 までの多パス溝ロール圧延機によって、角部周辺を除いた領域に $\epsilon_{eq} = 3.16$ の相当塑性ひずみを導入することができることがわかった。そこで、この加工パススケジュールで、 γ 系ステンレス鋼の超微細粒組織棒鋼の創製を試みた。

3.3 実験条件

供試材には、Table 3-1 に示す化学成分を有する γ 単相の SUS316L の熱延鋼板を用いた。熱延鋼板は、25 mm 角×長さ 200 mmL に切断し、1100 °C で 1 h 保持の溶体化処理後、急冷した。供試材のマイクロ組織を Fig. 3-4 に示す。結晶粒界には、 γ 粒以外に δ フェライトらしき析出の存在を確認した。これは、今回の素材の Ni 量が JIS の規格に対して下限値に近かったことによるものと推察される。結晶粒径は約 50 μm であり、ビッカース硬さ測定で HV(4.9N) = 149 であった。なお、フェライトスコープにより測定された δ フェライトの体積率は約 4.0 %とわずかであった。次にこの供試材を Fig. 3-5 に示すように、750 °C に加熱して 1 h 保持後、出炉し、直

ちに無張力・無潤滑で $C = 23.5 \text{ mm}$ の溝から圧延を開始し、最後の溝 $C=8.7 \text{ mm}$ を2回通した後、水冷した。このとき、各パス間時間を 8 sec と一定とし、ロールギャップの設定値は $\text{gap} = 0.1$ とした。採取された試験片の圧延方向垂直断面(C断面)と圧延方向断面(L断面)について、光顕観察及び FE-SEM 観察とビッカース硬さ試験を行った。また、圧延方向と平行に JIS14A 号試験片(平行部長さ 24.5 mm , 平行部直径 $\phi 3.5 \text{ mm}$)を切り出し、室温で試験機のスローク速度 0.025 mm/s として、引張試験を実施した。また、圧延材の軟化特性を調査するため、圧延材を $600 \text{ }^\circ\text{C}$ から $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ の間で一定時間保持後、水冷し、マイクロ組織、硬さの変化を調査した。

3.4. 実験結果と考察

3.4.1 相当塑性ひずみ分布と硬さ分布

数値解析で予測されたように、圧延材の断面には ϵ_{eq} の分布が生じる。この蓄積された ϵ_{eq} の分布が、組織と硬さに与える影響をここでは検討する。Fig. 3-2 (b)で示したように、本溝ロール圧延機で導入される ϵ_{eq} は、中心部に比べ、角部近傍で大きくなる分布を持つ。特に相当塑性ひずみだけではなく、ひずみ速度や加工温度もロール材断面内で分布を持っていることが考えられるが、相当塑性ひずみが微細粒組織形成の最重要因子と考えれば、中心部と角部近傍での組織と硬さに何らかの相関関係が見られるはずである。Fig. 3-6 に、溝ロール圧延後の材料の C 断面上における ϵ_{eq} と硬さの分布を各方向に対して整理したものを示す。大きな ϵ_{eq} が導入された y 方向の角部近傍が中心部に比べて極めて硬く、中心部から yz 方向の硬さはほとんど一定となっていることがわかる。また、圧延前の硬さ HV 149 に比べ、中心部ではその約 2 倍、角部ではその 2.3 倍の硬さが得られた。

3.4.2 組織観察結果

Fig. 3-7 に、圧延後の材料の(a)C断面写真と(b)断面中心部、(c)側面、(d)上角部(最終幅広がり軸)、(e)横角部(最終圧下軸)の各部位におけるマイクロ組織を示す。圧延材の断面形状は、Fig. 3-3 (a)に示した数値解析結果とほぼ同じ形状となっていることがわかった。またマイクロ組織観察結果から、薄くエッチングされた不明瞭な不均一変形組織が数多く観察された。この不均一変形組織の形態は、 ϵ_{eq} が 3.16 となる断面中心部(b)、側面(c)と、 ϵ_{eq} がより大きい 4.20 及び 5.00 となる角部周辺(d)、(e)とでは明らかに異なっていた。実際に不均一変形組織を示す不明瞭な筋状のものが、中心部に比べ角部周辺で数多く観察されたことから、これらの違いをより理解するために断面中心部と横角部の FE-SEM 観察した結果を Fig. 3-8 に示す。FE-SEM 観

察により、中心部では結晶粒径 $6.7 \mu\text{m}$ 、側面で $5\sim 8 \mu\text{m}$ と、両者はほぼ同等の結晶粒が観察された。しかし、角部では明らかにマイクロ組織に違いが認められた。特に、矢印で示した筋状内部には、微細な結晶粒らしきものが観察された。なお、この不均一変形組織に対して、結晶粒径及びエッチングされたこれら組織のどこが結晶粒界なのか亜粒界なのか等については、今後 EBSD を利用して正確に判断していく必要があるが、残留ひずみが蓄積された溝ロール圧延材では、その結晶粒を判定することは難しい可能性がある。いずれにしても、以上のことから、今回の材料創製により、不均一変形組織の現出と硬さ及び数値解析で予測された ϵ_{eq} の分布とはよい相関関係を示していることがわかった。各方向での ϵ_{eq} 分布に対するマイクロ組織と硬さの関係をまとめると、 ϵ_{eq} の増加とともに硬さが増加し、不均一変形組織の現出が顕著となった。一方で、 $\epsilon_{\text{eq}} = 3.16$ を付与すべく、結晶粒径 $2.5 \mu\text{m}$ となる Salvatori らの結果に基づき、多パス溝ロール圧延を実施したが、得られた中心部の組織は、その予測よりも粗大な結晶粒となった。この原因は、部位によるひずみ速度のばらつき、ロールへの抜熱等による再結晶未達によるものと考えられる。

3.4.3 軟化挙動

ここでは温間溝ロール圧延機によって強加工された材料の高温組織安定性を把握すべく、調査を行った結果を示す。Fig. 3-9 に、焼鈍温度(保持時間 1 h)と硬さとの関係を示す。なお、測定点は断面中心部 (center)、また ϵ_{eq} 及び硬さが大きい上角部 (edge1)、横角部 (edge2) とした。圧延温度の $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では硬さの変化はほとんど見られないが、 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ となると角部が大きく低下し、 $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ では、各部位とも同等レベルにまで硬さが低下していた。その後、 $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ になると圧延前の硬さと同等となることがわかった。 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ にて、角部の硬さが中心部に比べて小さくなった理由としては、大ひずみが導入された後で、回復・再結晶が促進されたことによるものと推察される。Fig. 3-10 に圧延温度近傍の $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ での焼鈍材における中心部、角部の FE-SEM 組織観察結果を示す。 $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ では各部位ともほぼ溝ロール圧延材と同様の組織形態を呈していたが、 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ になると中心部はあまり変化はないものの、角部の edge1、2 では、溝ロール圧延材で認められた不均一変形組織が消失し、結晶粒が粗粒化していた。さらに $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ では、粗粒化がさらに進行し、中心部、角部における組織形態に大きな違いが認められなくなっていた。これらのことから、Fig. 3-9 の結果も踏まえて、 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 焼鈍後の角部では、大ひずみ導入により、回復・再結晶が促進されたことは明らかであり、 $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ になるとそれらひずみが、全域に渡って開放されたものと推察される。Fig. 3-11 に、圧延温度の $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、直上の $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 焼鈍材における焼鈍時間増加に伴う硬さの変化を示す。 $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ では

9 h まで時効しても、中心部の硬さ変化はほとんど生じていないことがわかる。一方、直上の 800 °C では、1 h で角部の硬さが急激に低下し、その後徐々にすべての部位で硬さが低下していた。このことから、今回創製された溝ロール圧延材の軟化特性は、圧延温度の 750 °C であれば長時間時効しても、硬さは低下しない材料であることがわかった。

3.4.4 室温引張試験結果

角部周辺を除いた広い領域で導入される ϵ_{eq} は数値解析により、ほぼ同等であったことから、硬さとマイクロ組織もほぼ均一であることが先の 3.4.2 で示された。そこで、大ひずみが導入された角部周辺を除いた断面中心部領域から引張試験片(平行部直径 $\phi 3.5$ mm)を採取した。Fig. 3-12 に圧延前の溶体化まま材と圧延後の引張試験結果を示す。溶体化まま材に比べ、圧延材は 0.2 %耐力で 217 MPa \rightarrow 941 MPa と 4.3 倍、引張強さで 543 MPa \rightarrow 971 MPa と 1.8 倍向上していた。また伸びも 22 %あり、温間溝ロール圧延機で創製された SUS316L は超微細粒鋼特有の優れた強度—伸びバランスを有していた[13]。しかしながら、結晶粒径 6.7 μ m から得られる強度—伸びバランスとしては、強度レベルがかなり高い値を示していることから、材料内には、依然として圧延による残留ひずみが多く存在していた可能性が示唆される。一方で Fig. 3-6 (b)に示した硬さの分布と Fig. 3-8 に示したマイクロ組織の結果から、中心部に比べ角部周辺は硬く、不均一変形組織が多く認められた。よって、角部周辺に導入されたようなより大きなひずみを中心部周辺に導入することができれば、さらに高強度化された SUS316L 棒鋼を圧延で創製することも可能であると考えられる[14]。また、今後の超微細粒鋼の創製にはひずみだけでなく、圧延時の発熱やロールへの抜熱による断面上の温度不均一性やひずみ速度の不均一性といった他のプロセスパラメータの問題も考慮することが必要となる。これらの因子を考慮すると、動的再結晶を用いて、ステンレス鋼の素材全域を結晶粒超微細化するためには、多くの対策を講じる必要があるものと推察される。

3.5 結言

本章では、Salvatori らによって報告された 1 パス圧縮試験に基づくマップ図と数値解析を用いることにより、温間溝ロール圧延機を用いた γ 系ステンレス鋼の結晶粒超微細化に取り組んだ。さらに、その材料の軟化挙動、機械的性質について調査を行った結果、以下の結論を得た。

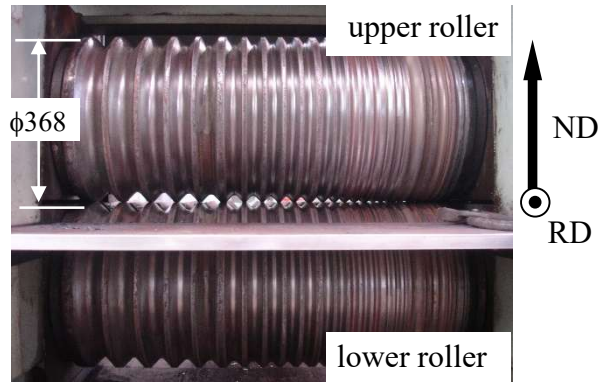
- (1) 数値解析を用いたシミュレーションにより、温間溝ロール圧延機を用いて超微細粒組織が得られる加工プロセスを導出した。

- (2) 数値解析結果に従い、温間溝ロール圧延機による結晶粒超微細化加工プロセスを実施したが、棒鋼の中心部には目標結晶粒径 $2.5 \mu\text{m}$ より粗大な結晶粒径 $6.7 \mu\text{m}$ が得られた。
- (3) この素材の軟化特性を調査した結果、圧延温度以下であれば、長時間保持しても、硬さの低下は生じないことがわかった。
- (4) 室温引張特性を実施した結果、 0.2% 耐力は 941 MPa 、引張強さは 971 MPa 、伸び 22% と、超微細粒鋼特有の優れた強度—伸びバランスを有していた。しかしながら、結晶粒径 $6.7 \mu\text{m}$ から得られる強度—伸びバランスとしては、かなり高い強度レベルを示していたことから、材料内には、依然として圧延による残留ひずみが多く存在していた可能性が示唆される。
- (5) 温間溝ロール圧延機により、動的再結晶を利用した超微細粒ステンレス棒鋼が得られなかった理由としては、部位によるひずみ速度のばらつき、ロールへの抜熱等による再結晶未達による影響と考えられる。

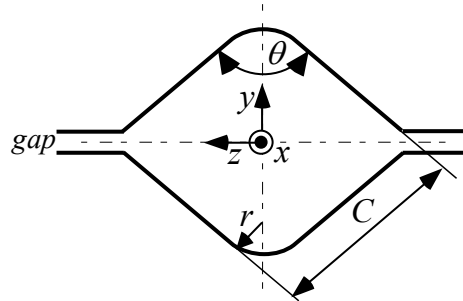
参考文献

- [1] E. Werner, Mater. Sci. Eng. A., 101 (1988) 93-98.
- [2] M. Nystroöm, U. Lindstedt, B. Karlsson and J. O. Nilson, Mater. Sci. Technol., 13 (1997) 560-567.
- [3] 大森 章夫, 鳥塚 史郎, 長井 寿, 山田 賢嗣, 向後 保雄, 鉄と鋼, 88 (2002) 857-864.
- [4] 大森 章夫, 鳥塚 史郎, 長井 寿, 小関 尚史, 向後 保雄, 鉄と鋼, 89 (2003) 781-788.
- [5] 大森 章夫, 鳥塚 史郎, 長井 寿, 小関 尚史, 向後 保雄, 第7回超鉄鋼ワークショップ, ポスターセッション B-9 (2003).
- [6] T. Inoue, NIMS forum 2004, NIMS, Tokyo (2003) 37-38.
- [7] T. Inoue, S. Torizuka, and K. Nagai, Mater. Sci. and Technol., (2001) 1580-1588.
- [8] T. Inoue, S. Torizuka, and K. Nagai, Mater. Sci. and Technol., 17 (2001) 1329-1338.
- [9] 井上 忠信, 殷 福星, 木村 勇次, 長井 寿, 日本金属学会誌, 第69巻, 第11号 (2005) 943-952.
- [10] I. Salvatori, T. Inoue and K. Nagai, ISIJ Int., vol. 42-7 (2002) 744-750.
- [11] 長井 寿, 大森 章夫, 鳥塚 史郎, 井上 忠信, 第177・178回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, 東京, (2002) 111-128.
- [12] 酒井 拓, ふえらむ, 8-8, (2003) 571-574.
- [13] 片田 康行, 工業材料, vol.53-6 (2005) 28-30.
- [14] 井上 忠信, 鳥塚 史郎, 長井 寿, 日本金属学会誌, 第 69 巻, 第 11 号 (2005) 934-942.

(a)



(b)



$$\left\{ \begin{array}{l} \theta = 102 \sim 103^\circ \\ r = (0.26 \sim 0.34) C \\ C = 7.9, 8.7, 9.6, 10.6, 11.8, 12.9, 14.3 \\ \quad 15.8, 17.5, 19.3, 21.3, 23.5, 25.9 \\ \quad 28.7, 31.7, 35.0, 38.6, 40.0 \text{ mm} \\ \text{gap} = 0.1 \text{ mm} \end{array} \right.$$

Fig. 3-1 (a) Appearance of roll groove observed from exit side in grooved rolling used and (b) Configuration of groove.

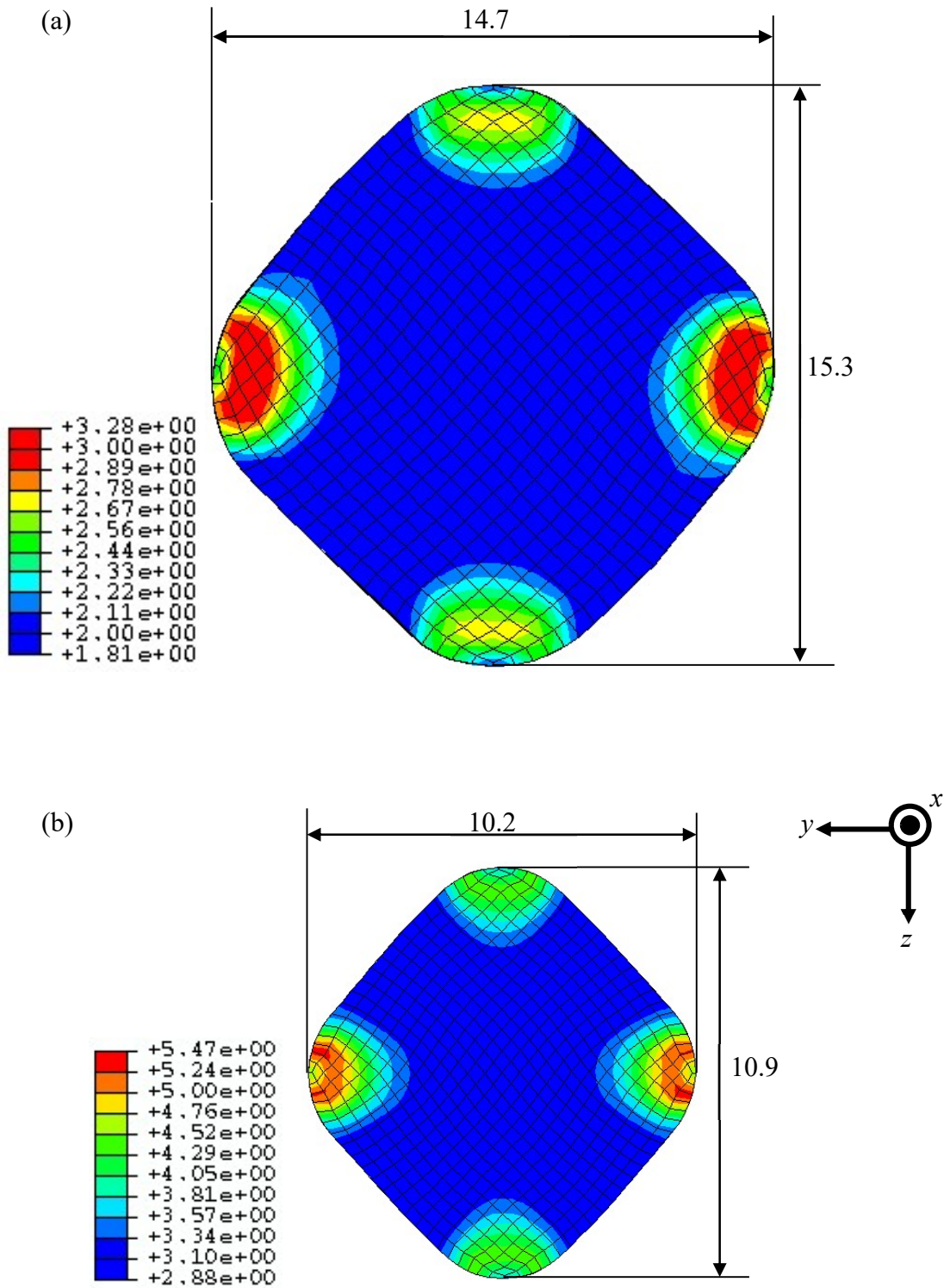


Fig. 3-2 Contours of equivalent strain ϵ_{eq} introduced in (a) 8-pass rolling (c23.5→c12.9) and (b) 12-pass rolling (c23.5→c8.7).

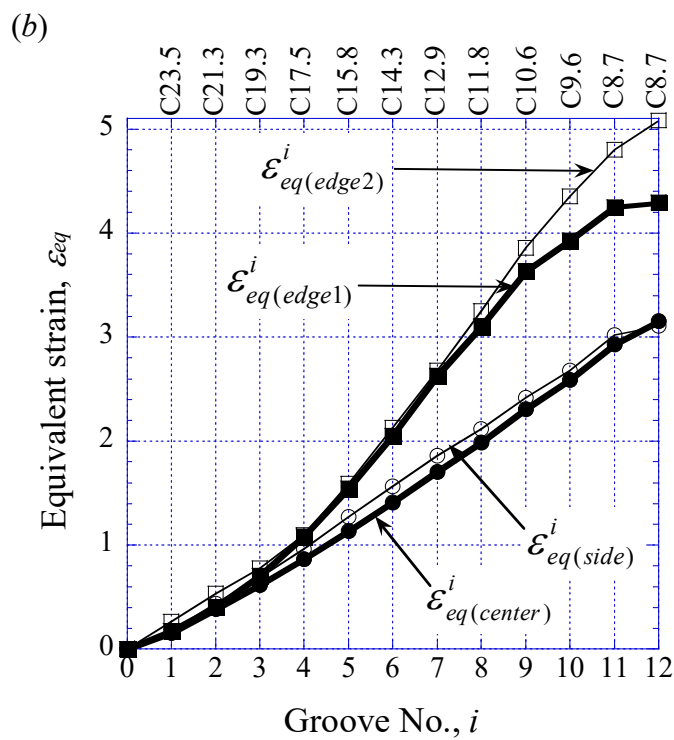
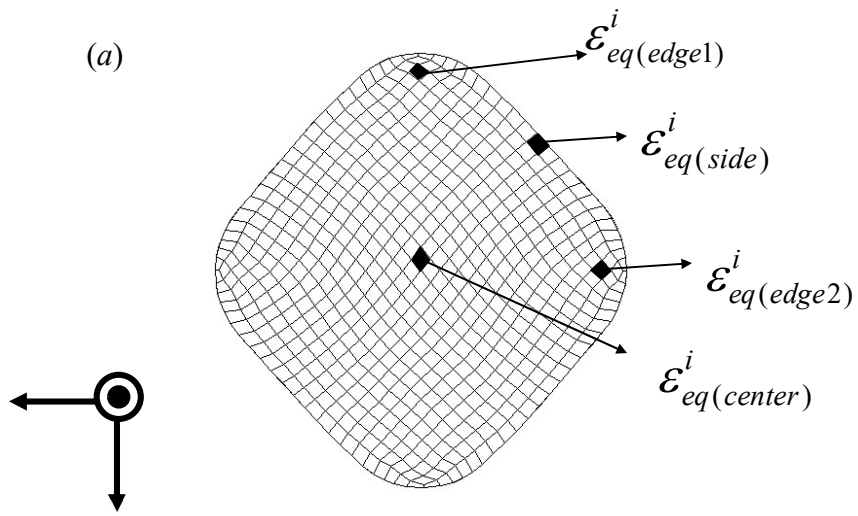


Fig. 3-3 (a) Deformed mesh after 12-pass rolling, and (b) distributions of equivalent strain ϵ_{eq} with each pass at four sites shown in (a), on C-cross section in a workpiece.

Table 3-1 Chemical compositions of SUS316L used for test specimen (in mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
0.013	0.46	0.75	0.027	0.001	12.13	17.20	2.82

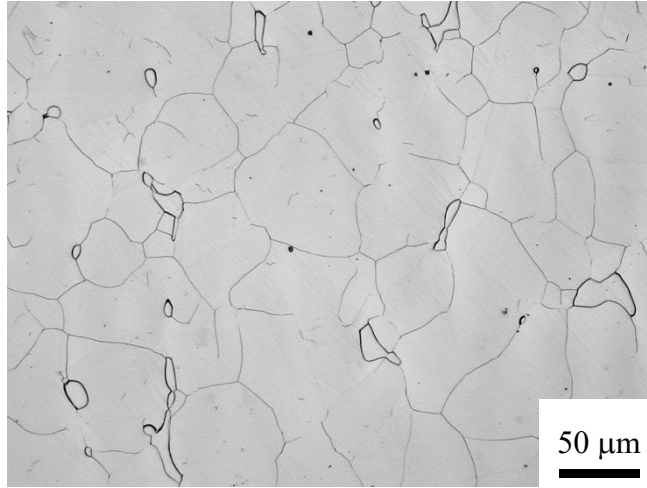


Fig. 3-4 Microstructure and vickers hardness after solution heat treatment (1100 °C for 1 h).

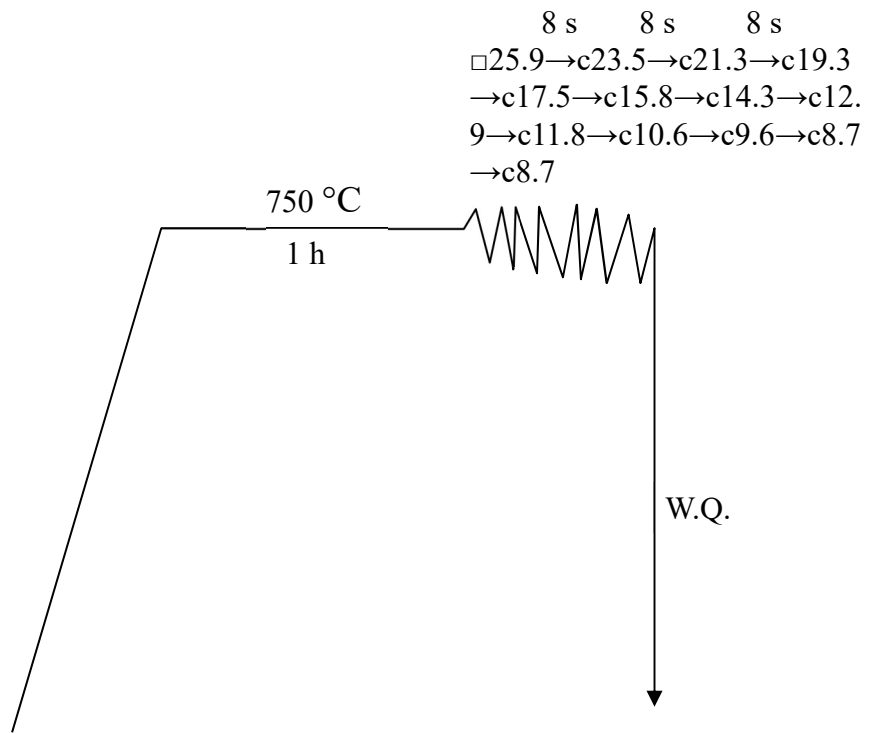


Fig. 3-5 Thermomechanical treatment diagram.

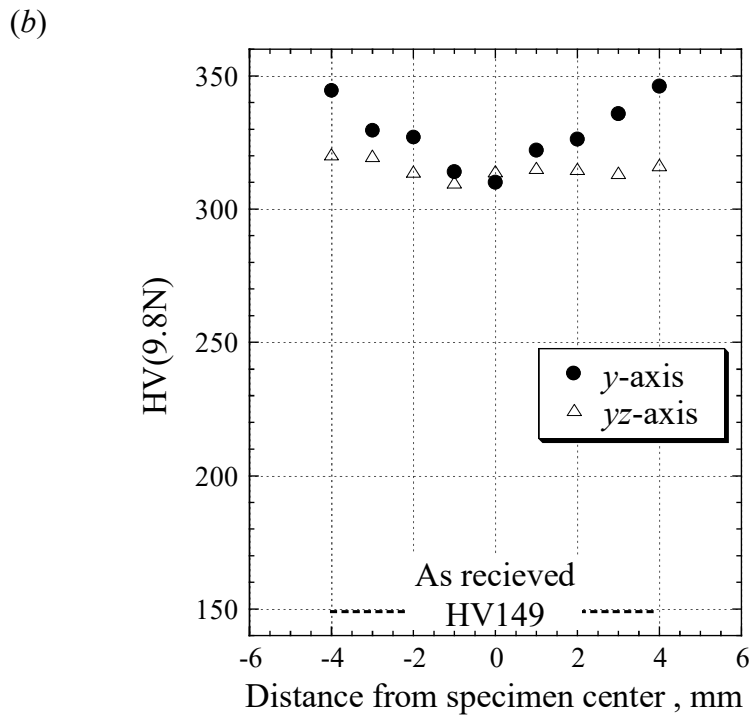
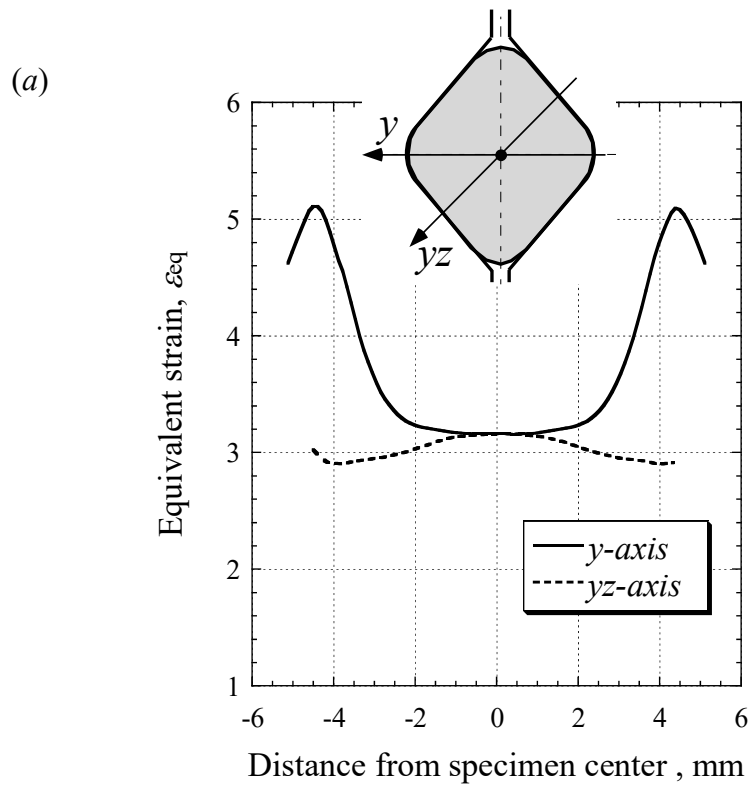


Fig. 3-6 Distributions of (a) accumulative equivalent strain ϵ_{eq} and (b) hardness with each direction after 12-pass rolling ($\square 25.9 \rightarrow c8.7$).

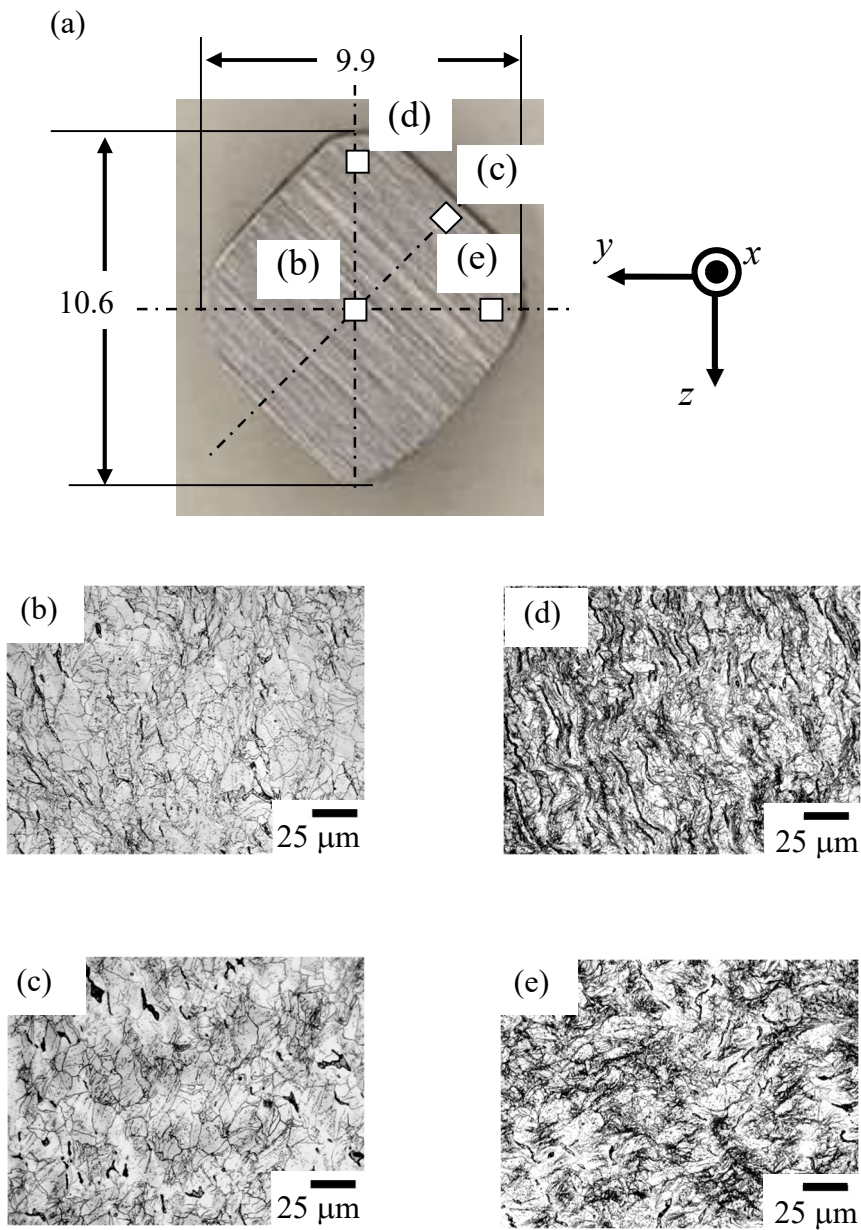


Fig. 3-7 (a) C-cross section after 12-pass rolling ($\square_{25.9} \rightarrow c_{8.7}$) and (b)-(d) microstructures at four sites.

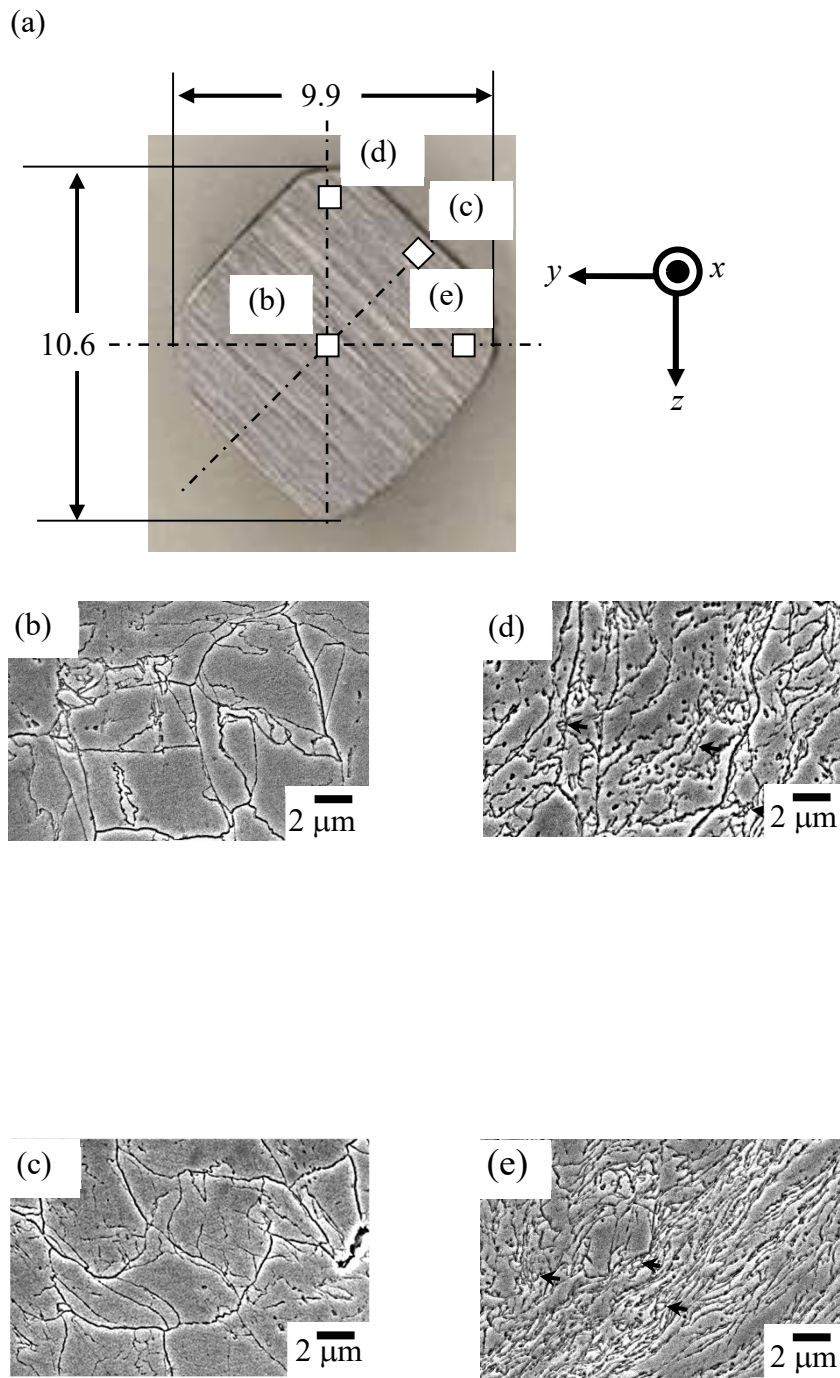


Fig. 3-8 (a) C-cross section after 12-pass rolling (\square 25.9 \rightarrow c8.7) and (b)-(d) SEM microstructures at four sites.

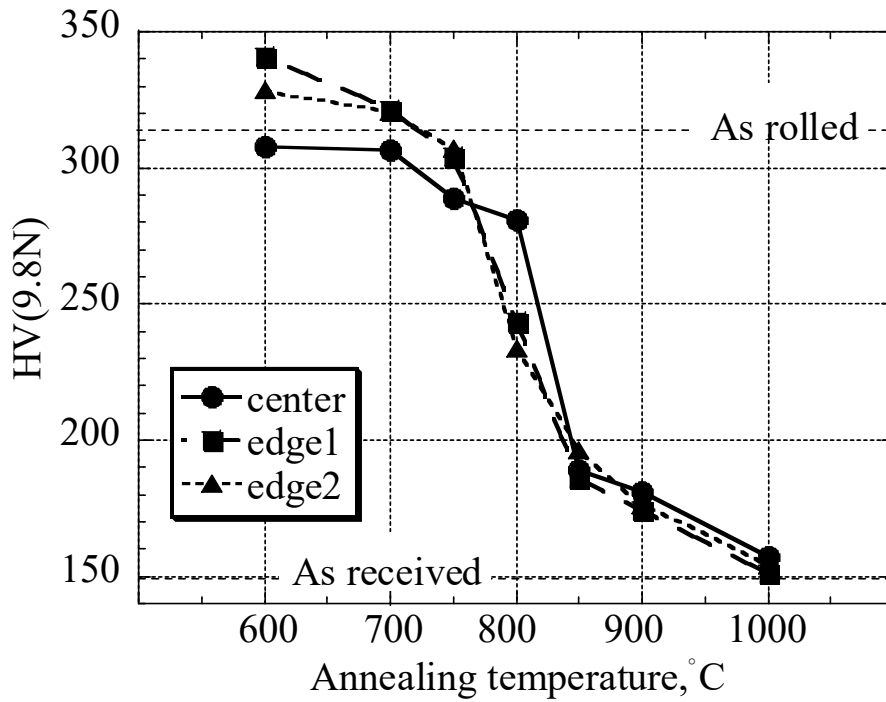
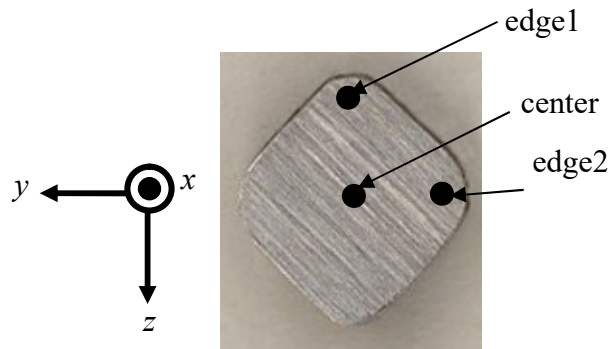


Fig. 3-9 Hardness evolution of center and edge on C-cross section in groove rolled bar as a function of annealing temperature for 1h.

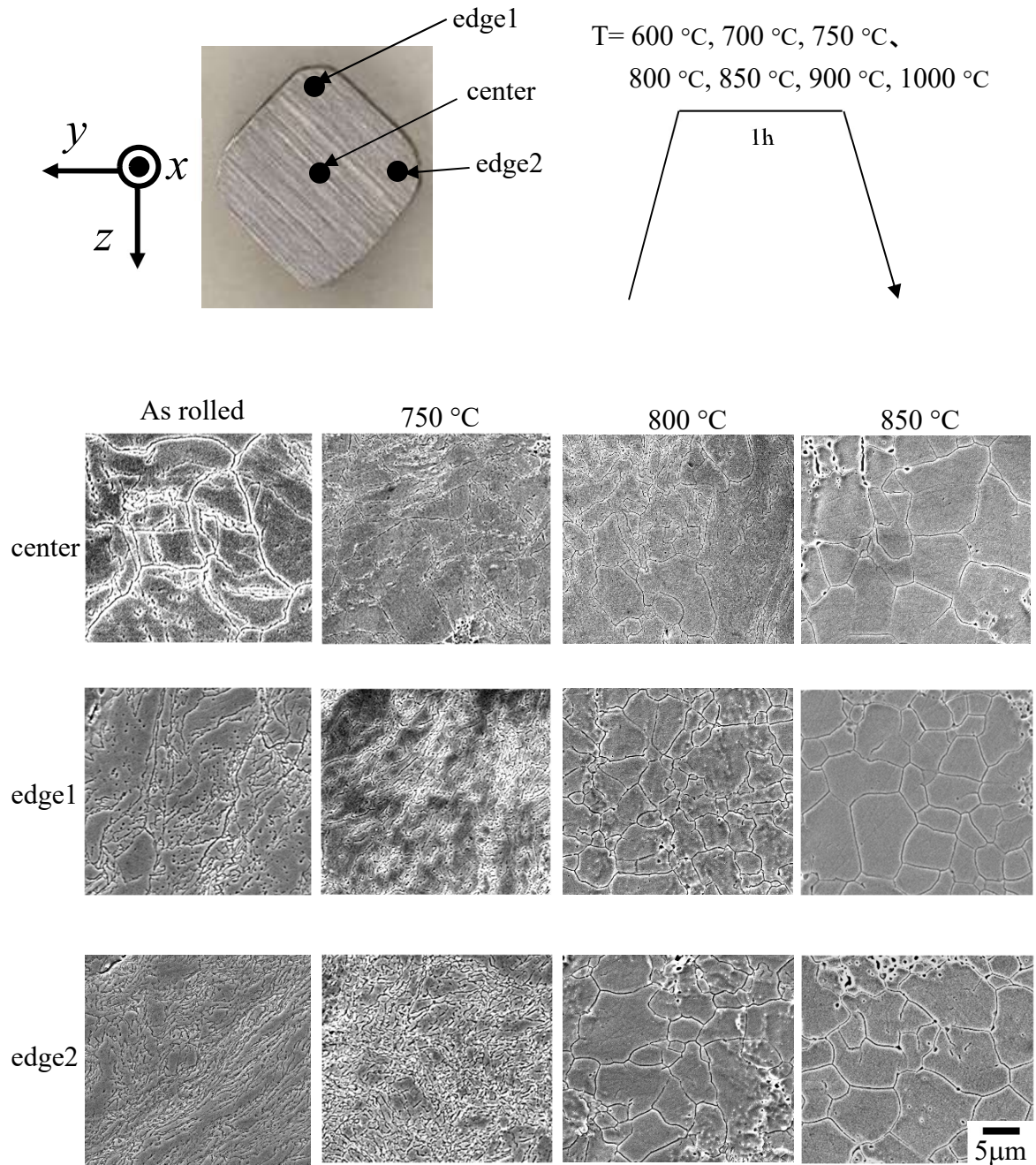


Fig. 3-10 SEM microstructures at center and edge after annealing temperature for 1h.

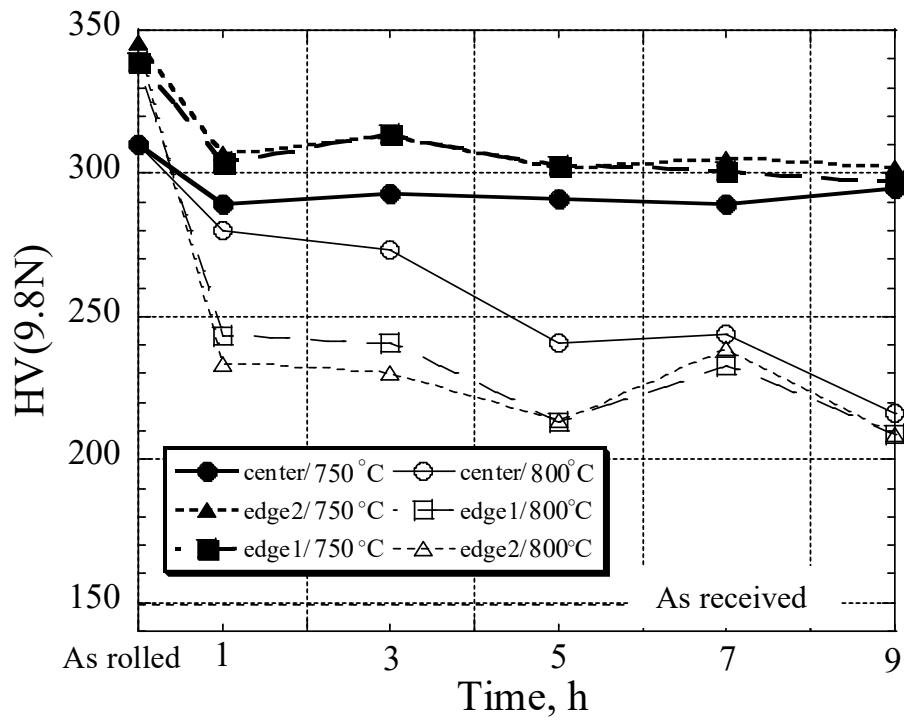
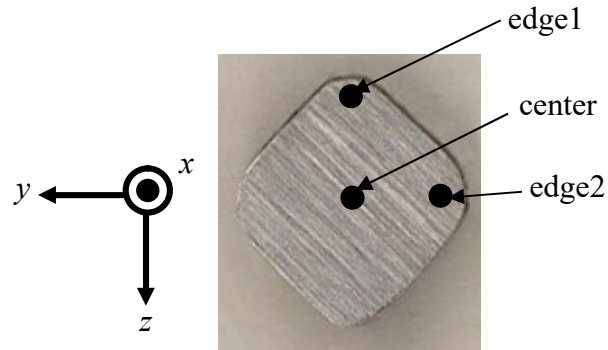


Fig. 3-11 Hardness evolution of center and edge on C-cross section in groove rolled bar as a function of annealing time for 700 °C, 750 °C.

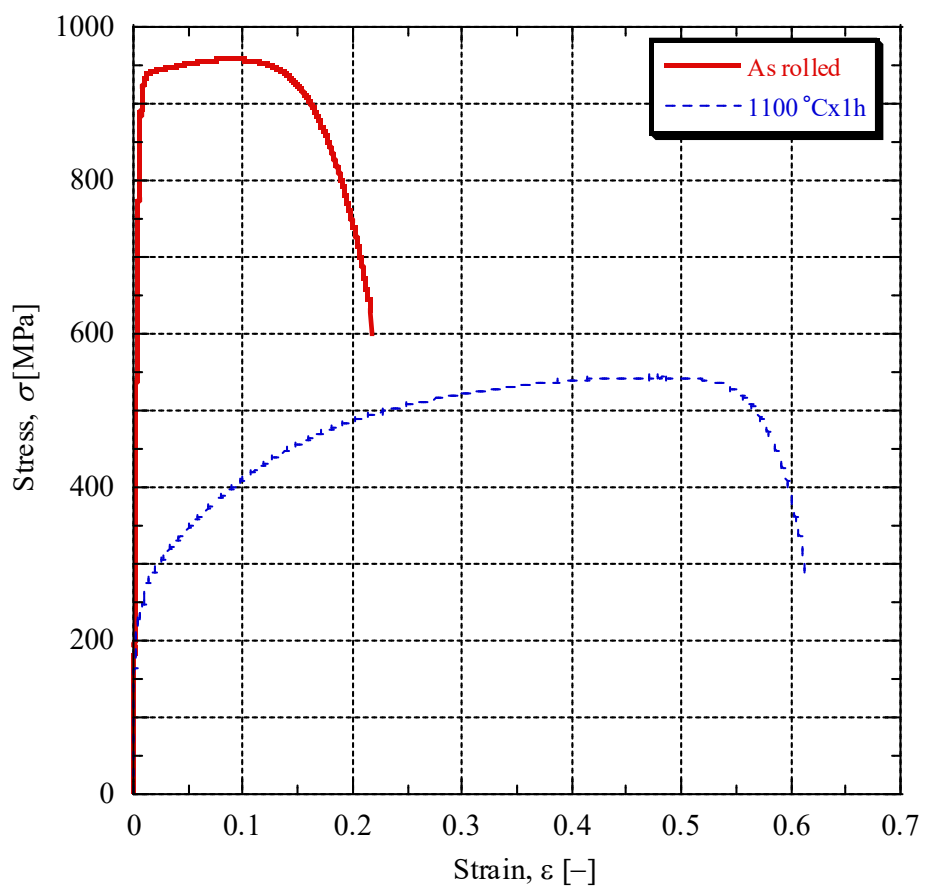


Fig. 3-12 Stress-Strain relation in groove rolled bar.

第4章

静的再結晶を用いた超微細粒ステンレス鋼創製

4.1 緒言

第3章にて報告した温間溝ロール圧延機による γ 系ステンレス鋼の結晶粒微細化以外に、大ひずみ塑性変形を適用する方法は検討されており、SUS304では、加工温度600℃、全相当塑性ひずみ量6.4の多軸圧縮条件下で平均結晶粒径0.3 μm の超微細粒組織が、得られたとの報告例もある[1]。しかしながら、これほどの大ひずみを大型部材全域へ適用することは、困難であるということは、第3章の検討結果から明らかである。またSUS304においては、Gavardらが、C、Nを適量添加した材料であれば、早期に再結晶が生じ、かつその後の粒成長速度も遅くなるとの報告例を示している[2]。しかし、この微妙な成分調整によるアプローチも、原子炉炉内構造部材等の鋭敏化を生じさせたくない大型構造物に対しては、適用困難な対策である。ところで最近、加工された材料に急速加熱する方法が、優れた機械的性質を有しつつ、かつ製造コストを低減できる方法として注目されている。Ti合金にこの方法を適用すると、 β 粒と α/γ ラメラ組織を併せ持つ組織となり、強度、疲労特性、クリープ特性に優れた材料となる[3]。しかし、この急速加熱法を適用するには、加工後の昇温速度を、注意深く制御する必要がある。特に、昇温速度による再結晶、粒成長の反応速度論を理解することが、最適な微細組織を創製する上で非常に重要である。Ti合金においては、急速加熱法の研究が数多く行われている一方で、 γ 系ステンレス鋼における非等温焼きなまし処理による静的再結晶やその後の粗成長挙動調査については、ほとんど報告例がない。そこで本章では、 γ 系ステンレス鋼に非等温焼きなまし処理を適用した場合の静的再結晶、粒成長挙動における反応速度式を明確にするとともに、超微細粒組織が得られる最適急速加熱条件を導出することを目的とする。

4.2 静的再結晶及び粒成長挙動に関する反応速度式

等温焼きなまし処理中の粒成長挙動における典型的な反応速度式には、活性化エネルギー Q 、粒成長指数 n 、粒成長速度 K の3つの関数からなる式(1)が用いられる。

$$D^n - D_0^n = K \cdot t \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

ここで D 、 D_0 はそれぞれ粒成長後の結晶粒径及び初期結晶粒径、 t は焼きなまし時間、 R はガス定数、 T は絶対温度を表す。特に、焼きなまし処理時の昇温速度 $\theta (= dT/dt)$ が一定の場合、式(1)は昇温速度の関数として、次式に示す単純微分方程式に変形することができる[4]。

$$D^n - D_0^n = (KR/\theta Q) \{ [T_f^2 \exp(-Q/RT_f)] - [T_i^2 \exp(-Q/RT_i)] \} \quad (2)$$

T_f 、 T_i はそれぞれ2つの結晶粒径 D 、 D_0 に相当する焼きなまし温度、初期温度である。式(2)は、3つの材料定数 Q 、 n 、 K を導出すれば、いかなる材料に対しても適用可能である[5]。こ

ここで Kashyap らは、 γ 系ステンレス鋼 SUS316L の粒成長挙動について、式(1)に基づいた実験データの整理を行い、活性化エネルギーが、900 °C~1200 °Cの温度領域で 50 kJ/mol となることを見出した。また Kashyap らは、この活性化エネルギーの値が γ 系ステンレス鋼における溶質元素の結晶粒界への拡散時の活性化エネルギー 52.7 kJ/mol にほぼ近い値であることも述べている。したがって、 γ 系ステンレス鋼の粒成長挙動は格子拡散よりも粒界拡散が支配的であるといえる[6]。一方で Mizera らは、焼きなまし処理後等温保持条件下での SUS316L における粒成長挙動を、系統的に調査した。その結果、SUS316L の粒成長挙動は 1050 °C で等温保持した場合、徐々に粗大化することが報告されている[7]。また Mizera らは、焼きなまし温度の違いによる粒成長指数の変化を調査し、焼きなまし温度の増加に伴い、 n 値が減少することを述べた。なおその変化は小さく 2.5~3.5 の範囲であった。この結果から、式(2)での反応速度式を用いることによって、本研究での γ 系ステンレス鋼における急速焼きなまし条件下での n と Q との関係の詳細に調査することができるといえる。そこで、反応速度式における初期温度と初期結晶粒径を定義する必要があるが、その方法には 2 つ存在する。1 つ目のアプローチは、高温環境を仮定することで、他のパラメータを無視するという考え方である。Semiatin らは、Ti 合金において $T_f > T_i + 150$ °C の温度条件下で、 T_f のみを考慮することにより、式の単純化を図っている[5]。この場合 $D \gg D_0$ とし、式(2)は、 n と Q からなる単純な式となる。もう一つのアプローチは $T_{f2} > T_{f1}$ として、それぞれ異なる焼きなまし温度、結晶粒径を考慮する方法である。この場合、 T_{f2} は式(2)の T_f 、 T_{f1} は式(2)の T_i とし、 T_i を再結晶が完了した直後の温度として、 D_0 を完全に再結晶が完了した時点の結晶粒径とすることができる。本章では、後者の考え方をを用いて、 γ 相からの逆変態の生じない SUS316L における各昇温速度、焼きなまし温度で得られる材料の定量的な解析、そしてそれらの再結晶、粒成長挙動について調査した。

4.3 冷間圧延時の相当塑性ひずみ導出

温間多パス溝ロール圧延機において付与される相当塑性ひずみ導出には、数値解析を用いたが、冷間圧延プロセスで付与される相当塑性ひずみは、圧延方向ひずみ、圧縮ひずみ、せん断ひずみのみの付与であるため、以下の構成則に基づき、数値解析を使用せずとも予測が可能である[8]。

$$\varepsilon_{eq}^{yy} = \sqrt{\frac{2}{3}(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2)} = \frac{2}{\sqrt{3}} \|\varepsilon_{yy}\| \approx 1.15 \|\varepsilon_{yy}\| = 1.15 \|\ln(1-r)\| \quad (3)$$

ε_{eq}^{yy} は、圧延方向ひずみ及び圧縮方向ひずみによる相当塑性ひずみ、 ε_{xx} は圧延方向ひずみ、 ε_{yy} は圧縮方向ひずみ、 r は圧延比率である。ここで、 ε_{xx} 、 ε_{yy} はほぼ等価となることから、構成

則は簡略化され、圧延比率から導出される真ひずみに 1.15 倍すれば、 ε_{eq}^{yz} は導出される。さらに、圧延時には、せん断ひずみのみが付与されることから、以下の構成則により、せん断ひずみによる相当塑性ひずみも導出される。

$$\varepsilon_{eq}^{xz} = \left(\frac{(v_G - v_D) \cdot t_{ave}}{\frac{t_i + t_f}{2}} \right) \cdot \frac{1}{2} \quad (4)$$

ε_{eq}^{xz} はせん断ひずみによる相当塑性ひずみ、 v_G は圧延入口圧延速度、 v_D は圧延出口圧延速度、 t_{ave} は平均変形時間で、素材長さ/平均圧延速度で導出される。また t_i は初期素材厚さ、 t_f は圧延後素材厚さである。この ε_{eq}^{xz} が導出されることで、冷間圧延時の全体における相当塑性ひずみ ε_{eq} は、 $\varepsilon_{eq}^{yz} + \varepsilon_{eq}^{xz}$ となる。

4.4 実験方法

実験に用いた SUS316L の化学成分を Table 4-1 に示す。第 3 章で用いた SUS316L とほぼ同等の成分であることがわかる。インゴットは、アルゴン雰囲気の高周波誘導加熱炉で溶製した。これを 1200 °C×3 h で均質化処理後、同温度で 20 mm 厚×90 mm 幅×500 mm 長さの材料に鍛造した。この鍛造板から、20 mm 角×100 mm 長さの試料を切り出し、1050 °C で再び溶体化処理後に水冷した。その棒材を室温で 90 % の冷間圧延率で、2 mm 厚の板材にした後、さらに 2 mm 厚×10 mm 幅×10 mm 長さの試験片に切り出し、800 °C～1100 °C の温度範囲で焼きなまし処理を行った。この時の圧延方向ひずみと圧縮方向ひずみによる相当塑性ひずみ ε_{eq}^{yz} は、式(3)における r を 0.9 とすることで、2.65 と導出される。またせん断ひずみによる相当塑性ひずみ ε_{eq}^{xz} は、 v_G が 1.67×10^{-4} mm/s、 v_D が 1.65×10^{-4} mm/s、 t_{ave} が素材長さ 3×10^{-4} mm/平均圧延速度 1.66×10^{-4} mm/s より 1.8s となり、 t_i が 20 mm、 t_f が 2 mm となることから、0.27 と導出される。このことから、全体の相当塑性ひずみ ε_{eq} は 2.92 となり、第 3 章にて目標とした $\varepsilon_{eq} = 3.16$ に近いひずみ量が冷間圧延プロセスによっても付与されていることがわかった。この相当塑性ひずみ 2.92 を付与した圧延を実施した後、昇温速度を 9.3、3.1、0.93、0.093 °C/s で昇温させた。これらの焼きなまし処理は、昇温速度を安定に制御できる赤外線加熱炉を用いて実施した。目標温度到達後の保持時間は 60 s とし、その直後に、高圧窒素ガスを吹き込んで室温まで急速冷却した。焼きなまされた材料の組織解析は、EBSD を用いて行った。これらの組織観察位置は、板幅面における厚さ 1 mm の部位とした。また観察試料は、すべて機械研磨を行った後、過塩素酸、ブトキシエタノール、エタノールからなる複合溶液を用いて電解研磨を実施することで、EBSD 観察用試料とした。ビッカース硬さ測定は、3 N の荷重を圧延ロール面に打刻することにより、行った。

4.5 実験結果

4.5.1 EBSD を用いた結晶粒径の決定

Fig. 4-1 に冷間圧延された SUS316L を各昇温速度で 850 °C まで焼きなました試料における Image Quality (IQ) 像を示す。昇温速度 9.3 °C/s で焼きなました試料には、再結晶粒と未再結晶粒(黒色部)の 2 つの領域が観察された。同じ焼きなまし温度で昇温速度を 3.1 °C/s から 0.93 °C/s まで遅くすることにより、組織中の再結晶は徐々に進行した。一方で Fig. 4-2 に示すように、900 °C で焼きなまし処理された試料においては、マイクロ組織中に焼きなまし双晶が多数観察されるだけでなく、昇温速度の低下に伴い、結晶粒粗大化も生じていた。Fig. 4-3 は双晶界面 ($\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$) の除去処理を行った後、Orientation Imaging Microscopy (OIM) 解析を実施することにより、得られた各結晶粒径範囲内の面積率分布であり、図中の 1 点鎖線は、対数正規分布関数を用いてフィッティングした結果である。この対数正規分布関数は、以下の構成則により、導出されることが、F. Yin らにより、検証されている[9]。

$$f = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (5)$$

σ は標準偏差、 x は変数、 μ は平均結晶粒径となっており、結晶粒径分布の幅と面積率の高さを調整することにより、フィッティングを行い、平均結晶粒径を導出した。その結果、一例として、950 °C で焼きなまし処理された試料の面積率分布を用いた平均結晶粒径は、昇温速度 9.3 °C/s で 0.84 μm 、3.1 °C/s で 1.96 μm 、0.93 °C/s で 2.43 μm となった。Table 4-2 に各昇温速度及び各焼きなまし温度で焼きなまし処理された材料の平均結晶粒径を示す。焼きなまし温度が低く、昇温速度が速い場合に不完全再結晶組織となる傾向にあり、その際の再結晶率は 80 % 以下であった。また冷間圧延された SUS316L における粒成長挙動をよりわかりやすくするために、Table 4-2 に示したデータを等高線図に表した。Fig. 4-4 に示すように、焼きなまし温度の上昇、昇温速度の減少とともに、結晶粒径は徐々に粗大化した。本研究では、各焼きなまし温度、昇温速度での Image Quality (IQ) 像を比較し、再結晶完了時の結晶粒径は、少なくとも 80 % 以上再結晶が完了したものとした。

4.5.2 硬さ測定による再結晶完了温度の決定

非等温焼きなまし処理条件下で再結晶完了温度を決定するには、以下の 2 つの方法が考えられる。一つは組織観察により見極める方法であり、もう一つは硬さ試験結果により判断する方法である。前者の場合には、再結晶完了温度近傍で昇温速度毎に多数の試験が必要となる。このため本章では、硬さ試験による外挿線の作成により、再結晶完了温度を予測した。Fig. 4-5 に焼きなまし温度と各昇温速度で得られたビッカース硬さを等高線図で表したものを示す。

焼きなまし材料の硬さは、焼きなまし温度の上昇に伴い、また昇温速度の低下に伴い、徐々に減少した。一方で焼きなまし温度の上昇方向については、昇温速度の上昇に伴い、HV200近傍で急激な硬さの上昇が認められたが、更に焼きなまし温度を上昇させた場合には硬さは緩やかに遷移した。高温で焼きなまし処理することでHV350からHV250以下まで硬さが低下した試料においては再結晶後、粒成長が生じ始めているものと考え、Fig. 4-5の等高線図上に示したHV250の曲線を再結晶完了温度として定義した。Fig. 4-6は、Fig. 4-5で示したHV250のラインを抜き出したものであり、焼きなまし温度と昇温速度の関係を直線として近似している。ちなみにMuljonoらは低炭素鋼を用いて各昇温速度での再結晶完了温度を決定するために組織観察による見極めを行い[10]、冷間圧延された鋼に非等温焼きなまし処理を施した材料の再結晶完了温度と昇温速度の対数プロットの間には直線関係が成り立つことを報告している。そこで0.003 mass% C量の低炭素鋼において再結晶率90%となる焼きなまし温度と昇温速度との関係をFig. 4-6にプロットすると、SUS316Lの再結晶完了温度は低炭素鋼よりも約60°C高い値を示した。各昇温速度について、Fig. 4-4に示した焼きなまし温度と結晶粒径との関係をFig. 4-7(a)に示す。Fig. 4-7(a)及びFig. 4-6で示した直線近似式から昇温速度変化に伴う再結晶完了時の結晶粒径を求めると、Fig. 4-7(b)に示す通りとなり、再結晶粒径は昇温速度の増加とともに微細化する傾向を示した。特に、1°C/s未満の昇温速度領域では再結晶完了時の結晶粒径は昇温速度により大きく変化せず約2.2µmを示したが、1°C/s以上の領域では昇温速度の増加とともに急激に微細化した。このことから、再結晶完了温度 T_i で得られる結晶粒径は、Fig. 4-4で示した結晶粒径1µmとして定義することはできず、ビッカース硬さの軟化傾向から導出したFig. 4-7(b)にて、比較的結晶粒径が昇温速度に依存せず安定している2.2µmとして定義した。

4.5.3 非等温焼きなまし処理における粒成長挙動の反応速度式

Semiatinらは、粒成長挙動の反応速度式(2)はある特定の昇温速度での $R/Q \cdot T^2 \exp(-Q/RT)$ の値によって整理できるということを述べている[5]。彼らは、 $\Gamma = R/Q \cdot T^2 \exp(-Q/RT)$ として、式(2)を、結晶粒径 D と Γ のみからなる関数として以下のように定義した。

$$D^n - D_0^n = (K/\theta)(\Gamma_f - \Gamma_i) \quad (6)$$

いくつかの昇温速度について、前項で算出した T_i 、 D_0 、 n 値とさらにFig. 4-7(a)から得られる最終的な焼きなまし温度における結晶粒径を用いることにより、式(6)の整理を行った。なおこの際の活性化エネルギーは、Kashyapらの報告に基づき、50 kJ/molとした。 $n=3$ 及び4の場合の $D^n - D_0^n$ と $\Gamma_f - \Gamma_i$ の関係をFig. 4-8に示すが、両者の間には、ほぼ直線関係が成り立った。

このことから、式(6)における K/θ に代わって K と θ の関数を Π と定義し、反応速度式のさらなる簡略化を試みた。Fig. 4-8 に示した計算結果から、 $D^n - D_0^n/\Gamma_f - \Gamma_i$ を求め、これを $1/\theta$ との関数としてプロットしたものを Fig. 4-9 (a)に示すが、両者間の直線関係はあまり良くなかった。そこで Π を $K \cdot \exp(\delta/\theta)$ として、 δ を 0.5 の一定値とした結果を Fig. 4-9 (b)に示すが、 Π と $\exp(0.5/\theta)$ との間に、良い直線関係が得られた。そこで、 $\Pi = (D^n - D_0^n)/(\Gamma_f - \Gamma_i)$ と $\Pi = K \cdot \exp(0.5/\theta)$ との関係から導出した K と n との関係を Fig. 4-10 に示す。ちなみに Mizera らは、等温焼きなまし処理条件下における SUS316L の K と n との関係について報告しており[7]、これを Fig. 4-10 にあわせて示す。非等温焼きなまし処理条件下で得られた $n = 2.5 \sim 3.0$ に相当する K 値は、Mizera の報告した K 値とほぼ等しい値であった。このことから、SUS316L の非等温焼きなまし処理時における粒成長挙動は、次の式(7)を用いて表すことができるといえる。

$$\Pi = \exp(1.28n - 1.5) \cdot \exp(0.5/\theta) \quad (7)$$

4.6 考察

非等温焼きなまし処理における SUS316L の粒成長挙動に関する反応速度式は、式(1)の等温焼きなまし処理における温度と時間の関係からなる粒成長則と理論的に異なると考えられる。しかし、もし昇温過程が、粒成長挙動と線形関係を有しているとすれば、非等温焼きなまし処理時における粒成長則においても、式(1)は理論的に妥当なものとなるだろう。しかし線形加熱パターンは、理想的な加熱パターンであり、実際の加熱条件下では、非線形加熱パターンを考える必要がある。一方で、熱力学的な取り組みとして、2 つの焼きなまし温度つまり T_i と T_f 間の粒成長挙動を考える方法もある。これにより、初期の焼きなまし温度を定義できれば、どの焼きなまし条件下でも粒成長挙動の導出が可能となる。本章では、 T_i を圧延組織が完全に消失した際の再結晶完了温度として定義した。Fig. 4-6 に示したように、 T_i は昇温速度の増加とともに、ほぼ線形に上昇する。この時、異なる昇温速度条件下で得られる再結晶完了時の組織を的確に把握しておくことが重要となる。Fig. 4-11 に、異なる昇温速度で 800 °C、850 °Cまで非等温焼きなまし処理された材料の IQ 像を示す。より低温の焼きなまし温度で再結晶を生じさせるためには、昇温速度を遅くする必要がある。この時の核生成は、ある特定の变形組織中で生じ、その後、Fig. 4-11 (a)、(b)に示すように、いくつかの再結晶粒のみが粒成長を生じる。逆に 1 °C/s 以上の昇温速度が速い場合には、より多くの核生成サイトが变形組織中で分散し、再結晶粒は理想的な対数正規分布をもって存在した。Fig. 4-12 に、Fig. 4-11 で示した再結晶組織における圧延方向垂直面である Normal direction (ND) 面での IPF マップを示す。一般に、SUS316L で認められる圧延集合組織は、2 つのタイプの集合組織で形成される。1 つは ND // <110>であり、これは、 γ 系ステンレス鋼で一般的に認められる圧延集合組織である。

もう一つは、ND // <111>であり、一般的にせん断帯の形成に寄与する圧延集合組織である [11-12]。遅い昇温速度でかつ T_i よりも低い温度で焼きなまし処理された試料では、一部再結晶した組織中に、Fig. 4-12 (a)に示すような圧延集合組織が観察された。一方、より速い昇温速度の場合には、変形組織中にランダムな再結晶集合組織が形成されていた。このように、昇温速度が遅く、十分な焼きなまし時間がある場合には、ND // <110>の変形集合組織中に多くの核生成が集中して認められ、粒成長を生じる。この際の集合組織は、圧延集合組織を維持した状態であった。例として、焼きなまし温度 800 °C、昇温速度 0.031 °C/s の焼きなまし条件 (Fig. 4-12 (b))で観察される集合組織は、いずれも再結晶集合組織とはなっておらず、ほとんどが圧延集合組織のままであった。しかし、その集合組織分布は、Fig. 4-12 (a)における昇温速度 0.093 °C/s で焼きなまされた材料の集合組織と比較すると、比較的ランダムである。一方で昇温速度が速い場合、核生成は組織全体で、同時に生じていた。Fig. 4-11 (c)では、核生成がある特定の変形帯中で生じている様子がわかる。その際に得られた再結晶粒は組織全体に、分散しているように見える。またそれら再結晶組織中には、焼なまし双晶界面が観察された。これらの分散した再結晶粒と焼きなまし双晶界面は、Fig. 4-12 (c)に示したランダム方位分布の形成に大きく寄与するものと考えられる。ちなみに、昇温速度を 3.1 °C/s まで遅くした Fig. 4-12 (d)の場合、変形組織は、完全に再結晶し、Fig. 4-12 (c)と同様、集合組織はランダムとなった。Fig. 4-11 (b)と Fig. 4-11 (d)における双晶界面の面積率は、それぞれ 3.08 %、6.04 %であった。遅い昇温速度で焼きなまされた場合、粒成長は急激に進行し、再結晶組織中での双晶界面の量は、速い昇温速度の場合に比べて、比較的少ない可能性がある[13]。Fig. 4-7 (b)に示すように、それぞれの昇温速度で得られる再結晶粒径 D_0 は、昇温速度の増減に伴い、大きく変化する。1 °C/s よりも小さい昇温速度範囲では、ほぼ一定の値を示すが、それ以上の昇温速度になると、急激に微細化する傾向を示した。この原因は、再結晶完了温度までの昇温速度が 1 °C/s よりも速くなった場合、組織中に大量の核生成サイトが早期に形成されたことによるものであるといえる。実際に 9.3 °C/s 以上の昇温速度で 900 °Cで焼きなまし処理された場合、組織全面に平均結晶粒径 1.12 μm の超微細粒組織が形成された。しかしながら、このプロセスを実施する際には、いくつかの最適条件の探索が必要となる。特に昇温速度が遅い場合には、再結晶に必要とされる時間は、より長い時間を必要とする。また昇温速度が速い場合であれば、再結晶時に組織全体で核生成が生じる条件でなければならない。超微細粒焼きなまし組織を得る上では、このような課題を克服していかなければならない。一方で、最近では、焼きなまし処理を駆使した多方向圧延プロセスが、ステンレス鋼のランダムな結晶粒界を形成する上で、有利であるとの報告もある。そのような粒界工学を用いれば、非等温焼きなまし処理条件下に

においても、昇温速度を遅くすることなく、均一核生成組織を形成することも可能となることが期待される[14-15]。

4.7 結言

本章では、冷間圧延後の SUS316L を非等温焼きなまし処理した際の再結晶、粒成長挙動について、調査を行った。

- (1) ビッカース硬度試験から推定した再結晶完了温度は昇温速度の対数関係とよい直線関係を示した。また再結晶完了温度における平均結晶粒径は、昇温速度が遅い場合には、約 2.2 μm の一定値を示し、昇温速度が 1 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ よりも速い場合には、さらに微細化した。
- (2) 非等温焼きなまし処理における粒成長の反応速度式は、SUS316L における粒成長の活性化エネルギー 50 kJ/mol を用いることで、導出できた。提案された反応速度式中での比例関数 $\Pi = (D^n - D_0^n)/(F_f - F_i)$ は、 $1/\theta$ と直線関係を持たず、 $\exp(0.5/\theta)$ と直線関係が得られた。また今回の非等温焼きなまし処理で得られた K 値は、粒成長指数 n が 2.5~3.0 の範囲で等温焼きなまし処理で得られる値と良い一致を示した。
- (3) 非等温焼きなまし処理は、 γ 系ステンレス鋼の超微細粒組織を得る上で、有効な処理方法と考えられるが、再結晶完了温度、昇温速度の制御が、重要なパラメータとなる。特にランダム方位をもち、かつ結晶粒径が対数正規分布をもつ均一核生成組織を得るためには、非等温焼きなまし処理条件下で、0.093 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ よりも遅い昇温速度である必要があると考えられる。

参考文献

- [1] A. Belyakov, T. Sakai and H. Miura, *Mater Trans., JIM*, Vol. 41, No. 4 (2000) 476-484.
- [2] L. Gavard, F. Montheillet and J. Le Coze, *Scr. Mater.*, Vol. 39, No. 8 (1998) 1095-1099.
- [3] O. M. Ivasishin, S. L. Semiatin, P. E. Markovsky, S. V. Shevchenko and S. V. Ulshin, *Mater. Sci. Eng. A*, A337 (2002) 88-96.
- [4] D. L. Bourell and W. Kaysser: *Acta Mater.*, 41 (1993) 2933–2937.
- [5] S. L. Semiatin, J. C. Soper and I. M. Sukonniks, *Scr. Metall. Mater.*, Vol. 30, No. 7 (1994) 951–955.
- [6] B. P. Kashyap and K. Tangri, *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 149, Issue 2 (1992) L13–L16.
- [7] J. Mizera, J. W. Wyrzykowski and K. Kurzydowski, *Mater. Sci. Eng. A.*, 104 (1988) 157–162.
- [8] W. Polkowski, *Progress in Metallic Alloys Edited by Vadim Glebovsky, INTECH, Chapter 5* (2016), 111-126.
- [9] F. Yin, A. Sakurai and X. Song, *Metall. Mater. Trans. A*, 37A (2006) 3707-3714.
- [10] D. Muljono, M. Ferry and D. P. Dunne, *Mater. Sci. Eng. A*, A303 (2001) 90–99.
- [11] S. G. Chowdhury, S. Das and P. K. De, *Acta Mater.*, 53 (2005) 3951–3959.
- [12] S. G. Chowdhury, S. Datta, B. Ravi kumar, P. K. De and R. N. Ghosh, *Mater. Sci. Eng. A*. A443 (2007) 114–119.
- [13] F. Caleyó, T. Baudin, R. Penelle and V. Venegas, *Mater. Sci. Eng. A*, A298 (2001) 227–234.
- [14] M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato and I. Karibe, *Acta Mater.*, 50 (2002) 2331–2341.
- [15] S. Y. Lee, Y. B. Chun, J. W. Han and S. K. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A*. A363 (2003) 307–315.

Table 4-1 Chemical compositions of SUS316L used for test specimen (in mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co
0.028	0.45	0.72	0.005	0.002	16.20	16.40	2.80	0.21

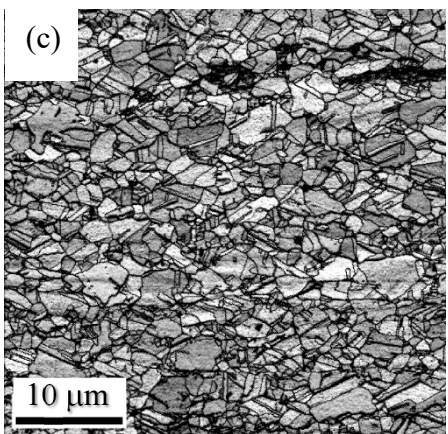
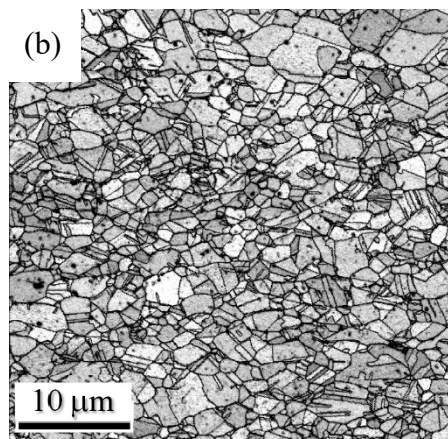
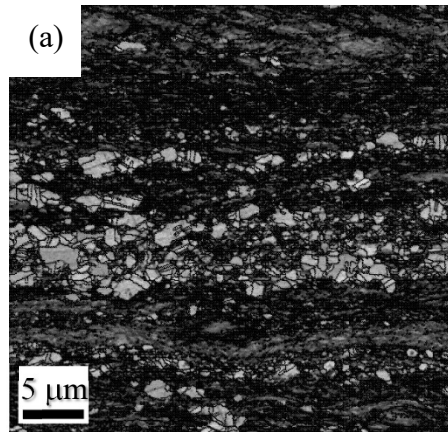


Fig. 4-1 IQ images of cold-rolled SUS316L steel anisothermally annealed to 850 °C at heating rates of (a) 9.3 °C/s (b) 3.1 °C/s, and (c) 0.93 °C/s, respectively.

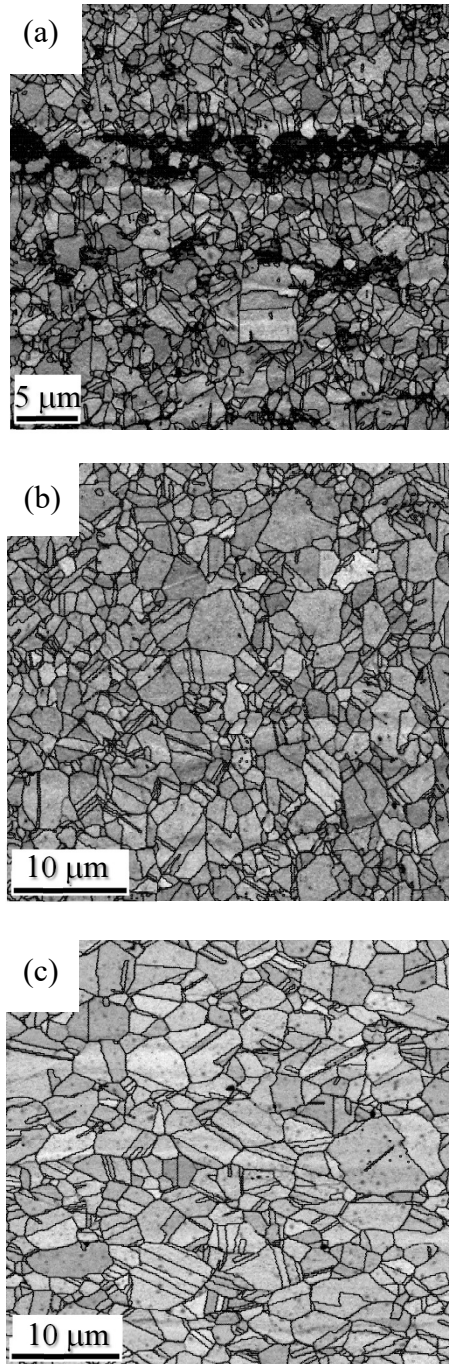


Fig. 4-2 IQ images of cold-rolled SUS316L steel anisothermally annealed to 900 °C at heating rates (a) 9.3 °C/s (b) 3.1 °C/s, and (c) 0.93 °C/s.

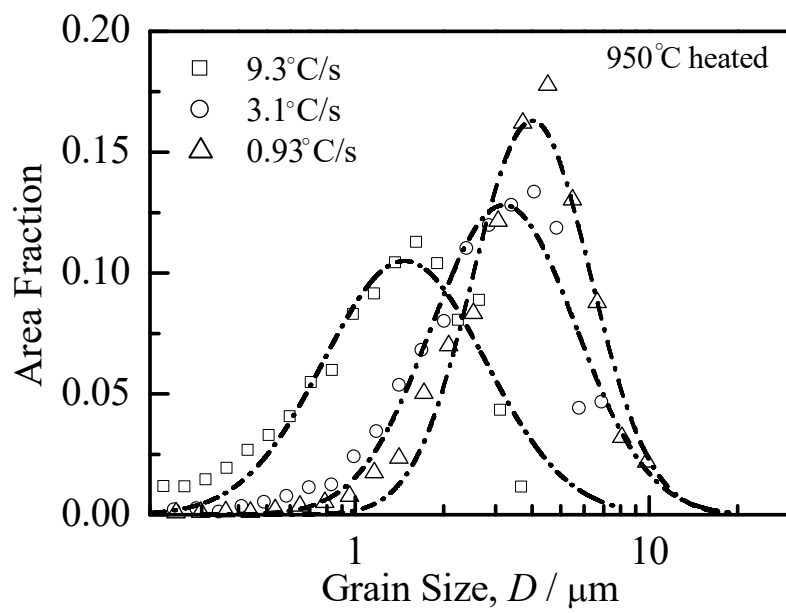


Fig. 4-3 Area-weighted grain size distribution of the samples by heating to 950 °C for annealing at 9.3, 3.1, and 0.93 °C/s obtained by OIM analysis after twin boundary deletion treatment. The curves are fitted by lognormal function.

Table 4-2 Measured average grain size of SUS316L steel anisothermally annealed under different conditions.

	9.3 °C/s	3.1 °C/s	0.93 °C/s	0.093 °C/s
850 °C	–	1.33	1.26	1.23
900 °C	0.84	1.96	2.43	2.46
950 °C	1.43	2.87	3.73	4.61
1050 °C	6.84	6.76	7.72	12.07

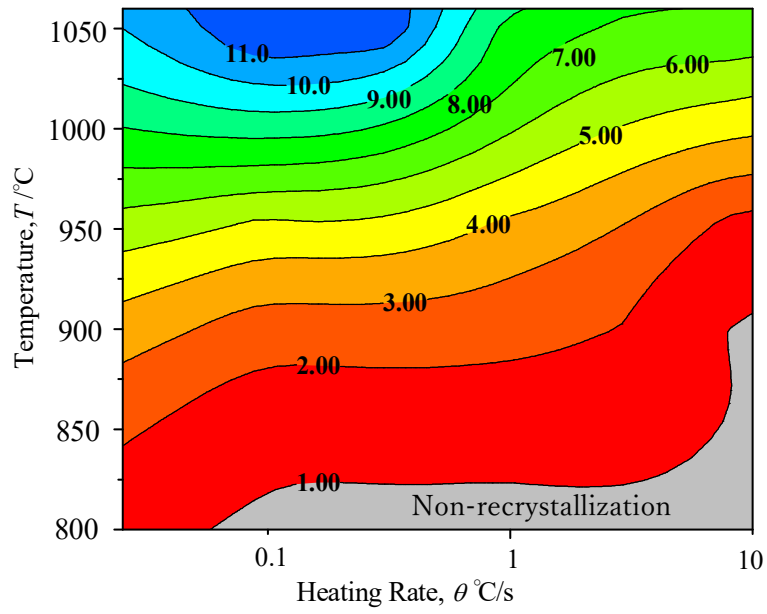


Fig. 4-4 Contour map showing the average grain size variation with the annealing temperature and heating rate.

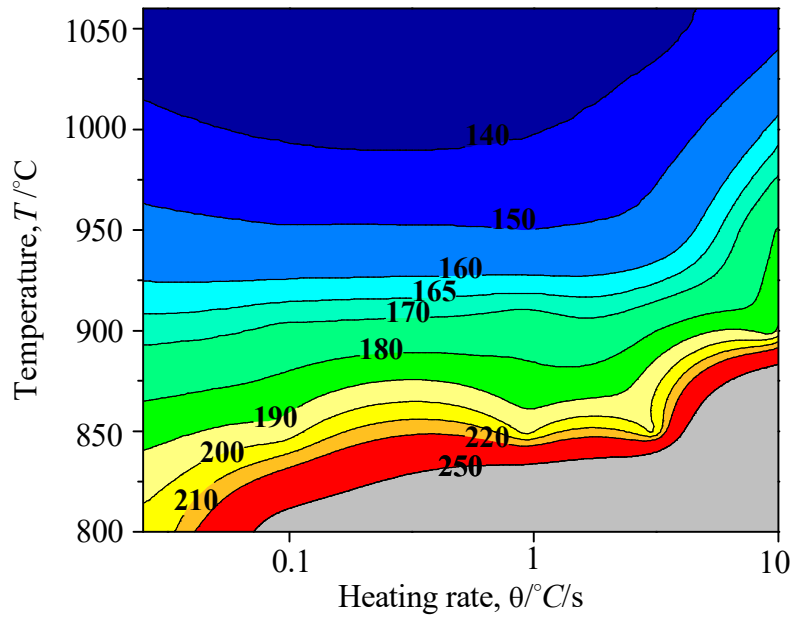


Fig. 4-5 Contour map showing the Vickers hardness variation with the annealing temperature and heating rate.

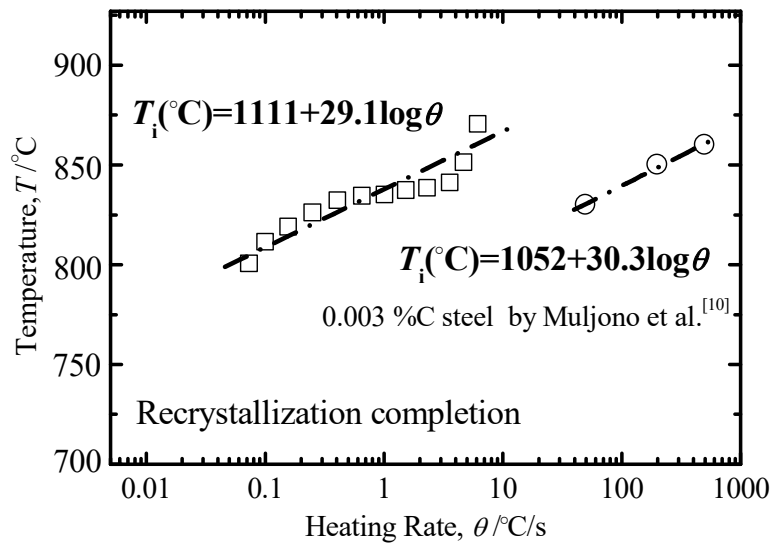


Fig. 4-6 Plots of the average temperature in the HV250 (shown in Fig. 4-5), and linearly fitted results (recrystallization finish temperature) of the plots varying with the increase in the heating rate.

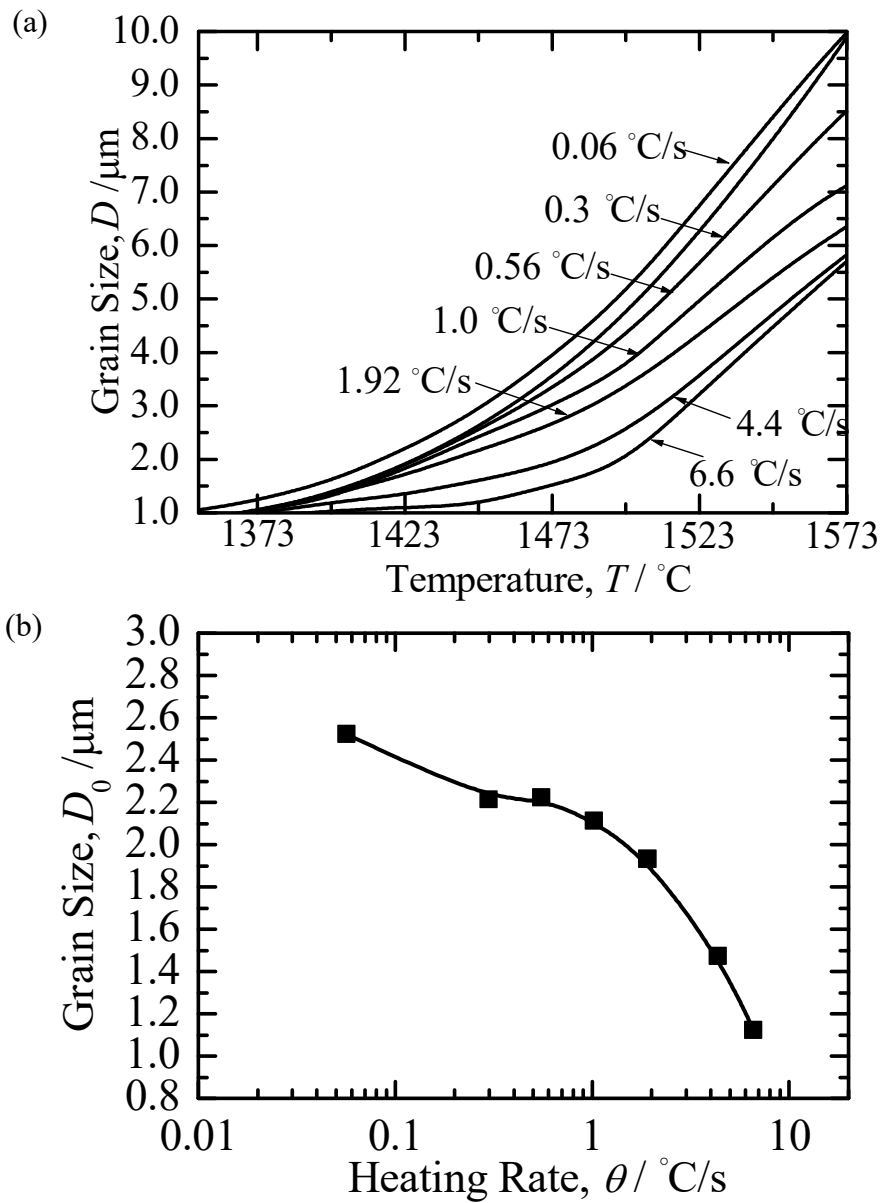


Fig. 4-7 (a) Increase in grain size with increase in the annealing temperature at different heating rates deduced from Fig. 4-4, and (b) decrease in grain size with the increase in the heating rate upon completion of recrystallization obtained from Fig. 4-7 (a).

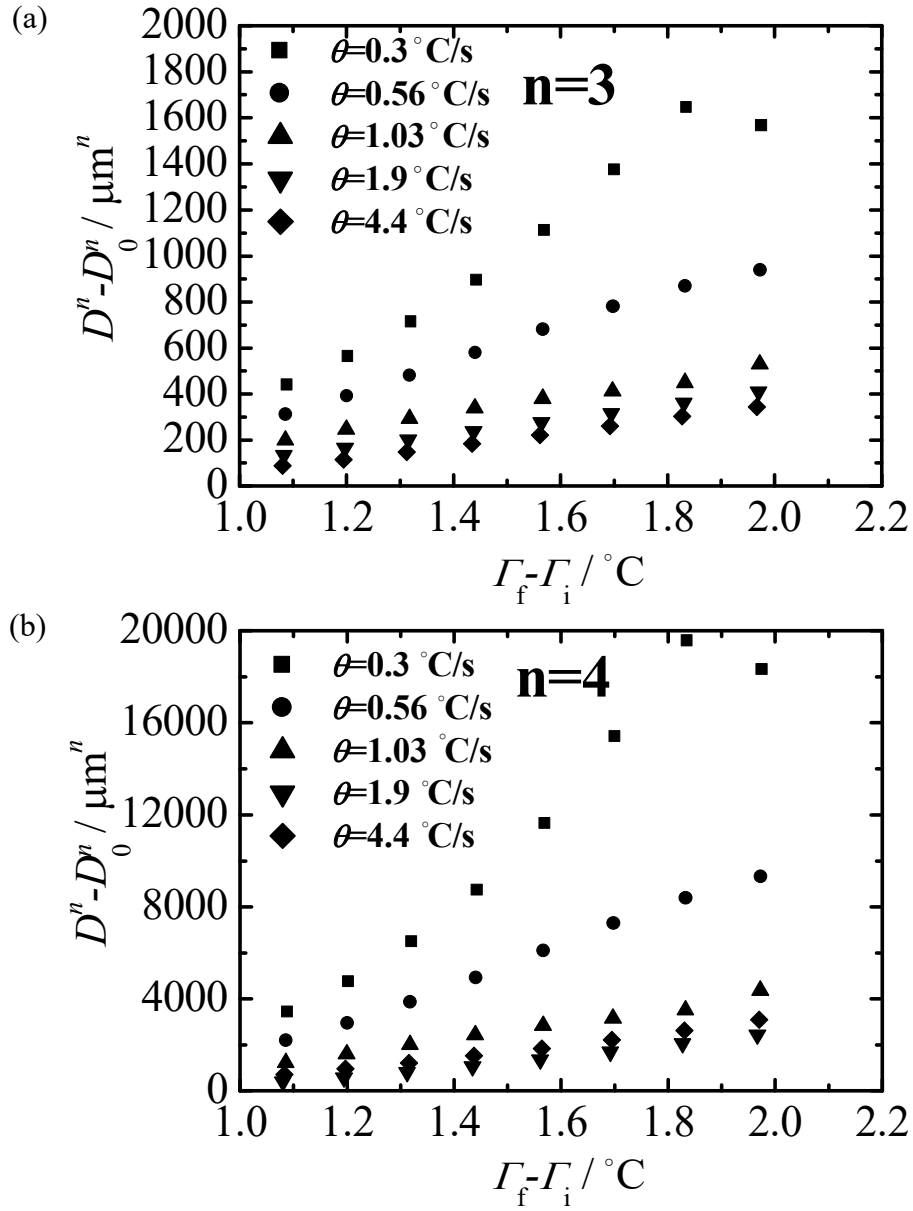


Fig. 4-8 Plots of $D^n - D_0^n$ versus $\Gamma_f - \Gamma_i$ derived from the final annealing temperature dependent grain size variation curves of Fig.4-7 (a) at (a) $n = 3$ and (b) $n = 4$.

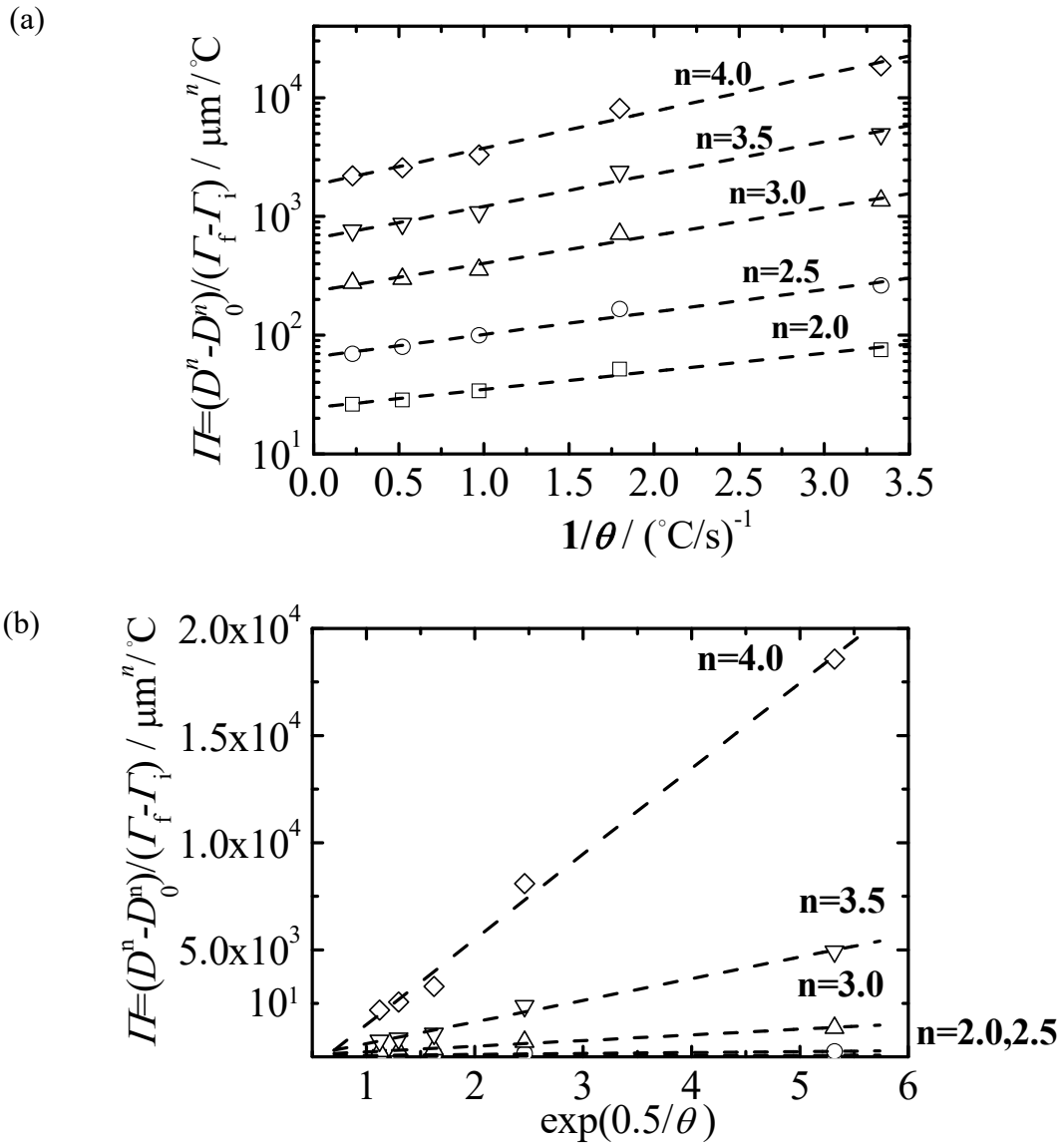


Fig. 4-9 II obtained from the linear plots of $D^n - D_0^n$ versus $I_f - I_i$ for different values of n as a function of (a) $1/\theta$ and (b) $\exp(0.5/\theta)$.

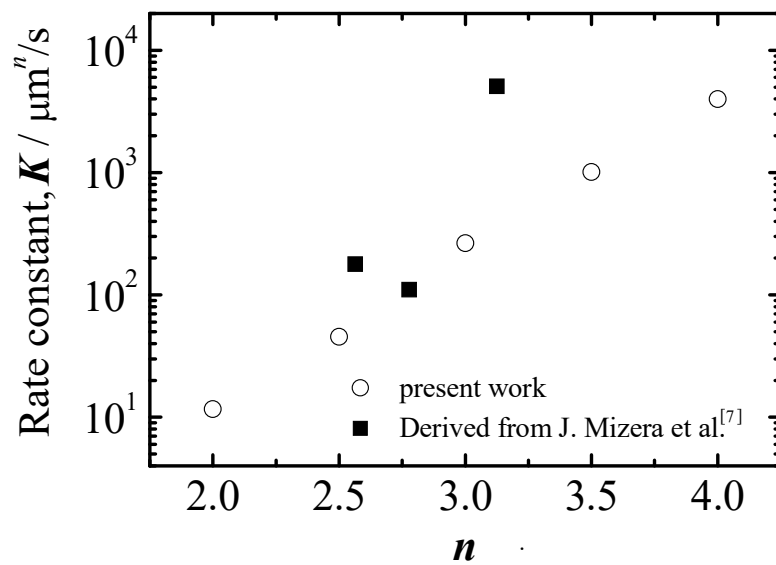


Fig. 4-10 Comparison of K obtained by applying the $H = K \cdot \exp(0.5/\theta)$ function to fit the results in Fig. 4-9 and K derived from Mizera et al.

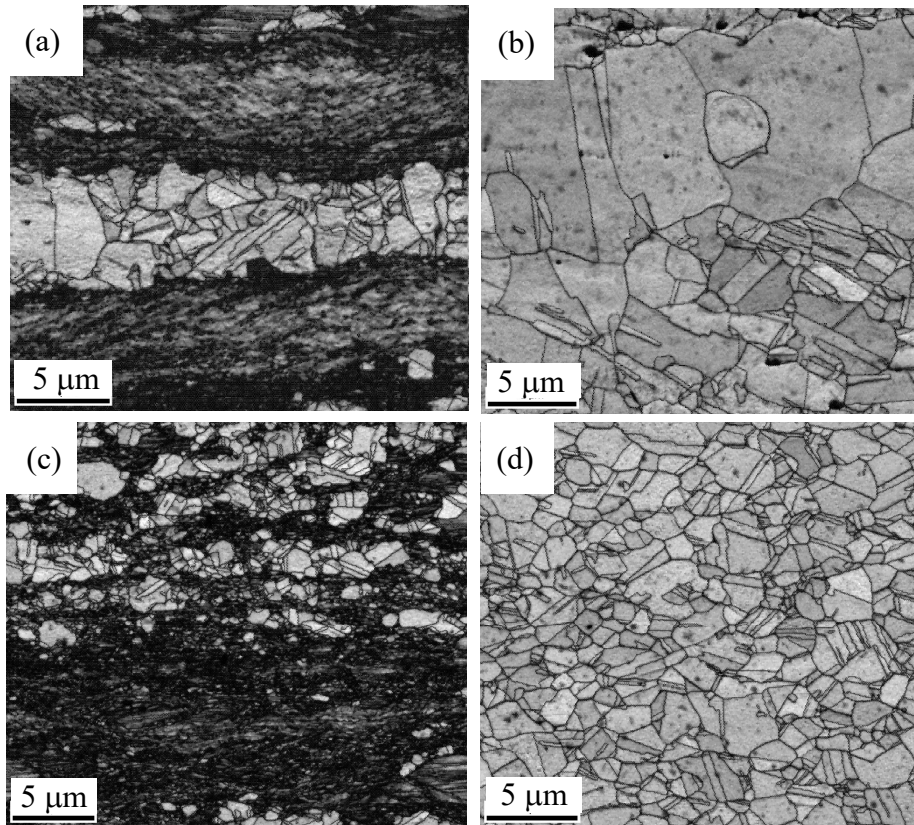


Fig. 4-11 IQ images of microstructures of the samples anisothermally annealed to 800 °C at heating rates (a) 0.093 °C/s and (b) 0.031 °C/s, and to 850 °C at heating rates (c) 9.3 °C/s and (d) 3.1 °C/s.

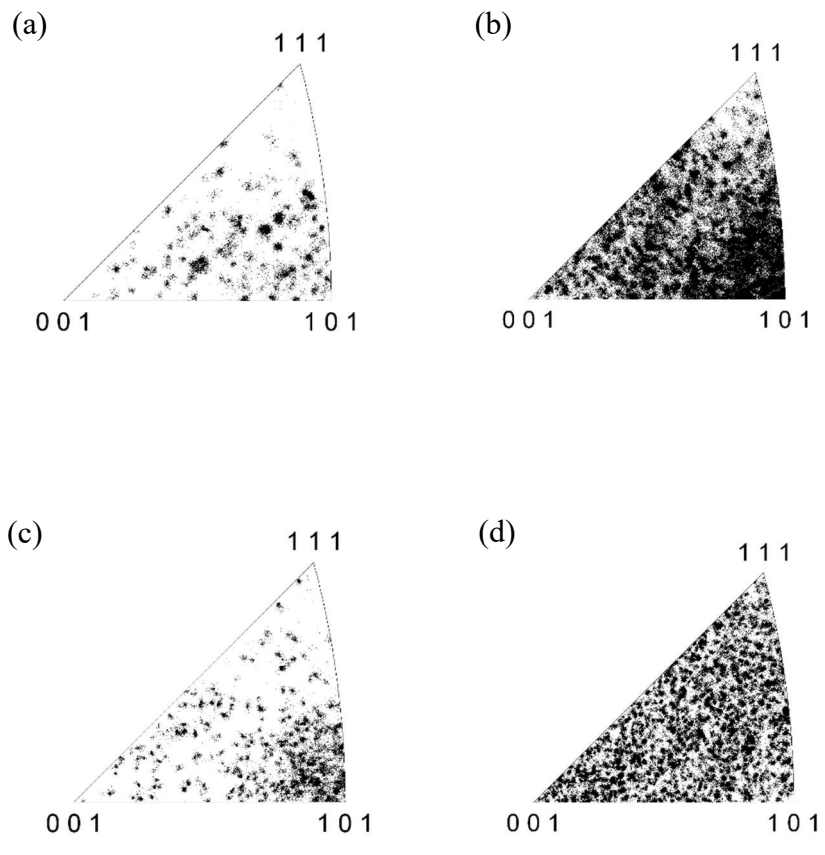


Fig. 4-12 IPFs of ND in the recrystallized microstructure of Fig. 4-11.

第5章

粒内SCCに及ぼす結晶粒微細化の影響

5.1 緒言

これまでBWRにおけるシュラウドの溶接部近傍では、SCCが数多く確認されてきた[1]。このことから、原子力発電所の信頼性向上のため、このSCC発生を抑制すべく、これまで多くの対策が検討されてきた。ところで、このSCC発生に大きな影響を及ぼす主要因に、材料因子、環境因子、応力因子が存在し、それぞれについて、対策が講じられていることは、第2章にて述べた。特に、環境因子に関しては、DO濃度の違いにより、DSA発生に起因した粒内SCC、粒界SCCと、異なるモードの割れ現象が生じていた。この現象は、第2章にてPWR環境下で顕著に観察されることが示されたが、BWR環境下においても、同様の破壊モードが生じることが平野らにより、示されている[2-3]。ところで、嶋田らは、SUS304の鋭敏化処理後の腐食度を電気化学的再活性化率測定法にて評価した結果、Σ3等の双晶界面では、ランダムな結晶粒界と比較して、腐食の進行が遅くなっていたことを報告している[4]。したがって、もし材料自体の結晶粒をより微細化できれば、この双晶界面の割合を増加でき、腐食の進行を抑制できる可能性がある。本章では、鋭敏化の生じにくいSUS304Lを用いて、大気中での引張特性に及ぼす結晶粒微細化の影響を調査するとともに、BWR運転環境下で、粒内SCCが発生する条件下での引張特性との比較調査を行うことを目的とする。その上で、結晶粒微細化による双晶界面存在割合の変化が、粒内SCCに与える影響について、考察する。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材

供試材であるSUS304Lの化学組成をTable5-1に示すが、C量は、鋭敏化が生じないよう極力低減されていることがわかる。これをまず1100 °Cにて固溶化熱処理を行うことで、結晶粒径を20 μm以上に粗大化した。その後、90 %の圧下率で強冷間圧延を行い、第4章にて明らかとした900 °Cでの微細粒化再結晶処理を施した。なおこの際の昇温速度は、SUS316、SUS304の両者における90%冷間圧延後の熱処理温度上昇に伴うビッカース硬さ変化により、再結晶温度を決定した加藤らの結果に基づき、導出した[5]。具体的には、第4章にて供試材として用いたSUS316Lと本章で用いたSUS304Lとでは、ビッカース硬さ変化の挙動から、若干SUS304Lの再結晶温度が低いものと推察される。そこで、本研究での昇温速度は、SUS316Lで微細粒組織の得られる1 °C/sから3.1 °C/へと変更した。この熱処理条件の変更により、創製されたSUS304Lは、結晶粒径0.59 μmのγ単相の超微細粒SUS304L(0.59 μm材)となっていた。さらに、この材料を用いて、600 °Cからそれ以上の温度域である1000 °C及び1050 °Cで各時間保持後、水冷することで、各種結晶粒径に調整した。Fig. 5-1に各供試材の圧延方向に

垂直な方向NDに対して、EBSDを用いて結晶粒径分布を可視化したIPFマップを示す。OIM解析ソフトを用いて、方位差角 $\theta \geq 15^\circ$ の大傾角粒界での整理を行った結果、熱処理温度の上昇及び保持時間の増加に伴い、結晶粒は粗大化していることがわかった。Fig. 5-2に0.59 μm 材及びその後熱処理された材料において、EBSDにより可視化された視野領域の結晶粒径分布を面積計量法により整理した図を示す。特に今回各材料の平均結晶粒径を導出すべく、解析ソフトによる画像処理機能を用いて、材料中に認められていた双晶界面($\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$)を削除し、得られた各結晶粒径分布での面積率を対数正規分布関数でフィッティングした[6]。これにより、このフィッティングした正規分布の中心から平均結晶粒径を導出した結果、0.59 μm ～68.6 μm の結晶粒が得られていることがわかった。

5.2.2 室温、BWR 運転温度での SSRT 試験及び BWR 運転環境下での粒内 SCC 評価試験

各結晶粒径に調整された板材に対して、圧延方向(Rolling Direction : RD)に沿って、平行部長さ16 mm、厚さ0.6 mm、全長44 mmの平板試験片を切り出した。これを、室温にて $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の低ひずみ速度でSSRTを実施した。また同結晶粒径調整材について、BWR運転温度288 $^\circ\text{C}$ で $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の低ひずみ速度でのSSRTも実施した。その際、引張試験片での平行部にマーカを付与し、レーザー変位計を用いて、弾性域でのひずみ変化を測定した。一方で、もう一つの試験として、BWR運転環境を模擬できる高温高圧水ループ試験装置を用いて、Jeffreらとほぼ同様の温度288 $^\circ\text{C}$ 、圧力10 MPaの水環境を再現した上で、ひずみ速度 $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ のSSRT試験を実施した[3][7]。さらに試験中における水中のDO濃度は、窒素バブルリングを通して、粒内SCCが発生する条件となるDO 10 ppbとした。

5.2.3 組織解析

SSRT後の破断した試験片に対しては、FE-SEMによるマイクロ組織観察を行うとともに、破壊モードと脆性破面率を導出した。また破断部における断面組織観察には、FE-EPMAを用いた元素分析により酸化皮膜の有無を分析した。さらに母材の結晶粒径と粒内SCC発生の相関関係を調査すべく、EBSDによる結晶方位解析を実施した。

5.3. 結果

5.3.1 室温、BWR運転温度、BWR運転環境下でのSSRT後の応力-ひずみ線図比較

Fig. 5-3に各結晶粒径に調整したSUS304Lの室温でのSSRT後の応力ひずみ線図を示す。0.2 %耐力、引張強度は、熱処理温度、熱処理保持時間の増加に伴う結晶粒粗大化に伴い、

0.59 μm 材から徐々に低下する一方で、破断ひずみは徐々に増加した。Fig. 5-4に同結晶粒径調整材の288 $^{\circ}\text{C}$ 大気中でのSSRT後の応力-ひずみ線図を示す。室温での引張強度に比べて、いずれの結晶粒径調整材も低下しているとともに、破断ひずみについても、低下していた。特に0.59 μm 材では、破断ひずみが0.1程度と著しく低い値であった。この破断ひずみ値は、一見すると、著しく低い延性の乏しい材料と解釈できるが、今回対象としたSUS304Lは、原子力用構造部材のシュラウドである。このシュラウドは、従来より、中性子照射環境下に晒されることで、著しく破断ひずみが低下することで知られる。実際に、C. Albertiniらの報告では、約0.5~0.6の破断ひずみを示すSUS304Lが中性子照射脆化により、0.2程度にまで低下するデータが示されている[8]。以上のことから、例えば、本研究で対象とするシュラウドに対して、この結晶粒微細化技術を適用することで、たとえ破断ひずみが著しく低下したとしても、健全な延性破面が得られていれば、構造部材としては、許容範囲の破断ひずみ値であるものと推察される。ところで、一般的に結晶粒微細化は、機械的性質を向上させる強化因子として知られている。特に、0.2%耐力の結晶粒径依存性は、次のホールペッチ則により整理される。

$$\sigma_y = \sigma_{y0} + kd^{-1/2} \quad (1)$$

この時、 σ_y [MPa]は0.2%耐力、 σ_{y0} [MPa]は基地の強度に相当する摩擦力、 d [μm]は結晶粒径、 k [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$]は0.2%耐力に及ぼす結晶粒径依存性を示すホールペッチ係数となっている[9]。Fig. 5-5に各結晶粒径調整材の σ_y を縦軸に、 $d^{-1/2}$ を横軸にプロットした図を示す。結果として、本研究で得られた室温での0.2%耐力の実験値は、他の研究者らにより報告された室温データと比較して、低い値となっていた。これは、本研究でのひずみ速度が、他の研究者らの引張時のひずみ速度である約 10^{-3}s^{-1} と比較して、著しく遅いことで、材料中の転位の移動や再配列が生じ、材料強度が緩和されたことによるものと推察される。具体的には、Satheesh Kumarらの引張試験片は全長17.8 mm、ゲージ長4 mm、厚さ0.5 mmであった[10]。引張試験速度は0.0167 mm/sで、ひずみ速度は約 $4.2\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ に相当した。またOdnobokovaらはゲージ長12 mm、厚さ1.5 mmの引張試験片を使用し、引張試験速度は0.033 mm/sで、ひずみ速度は約 $2.8\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ に相当した[11]。さらに、峯らの引張試験片は、全長20 μm 、ゲージ長は不明、厚さ30 μm であった[12]。引張試験速度は0.1 $\mu\text{m}/\text{s}$ で、初期ひずみ速度は約 $2\times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ で実施された。また本研究における室温での σ_{y0} 、 k は178 MPa、395 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ であったが、この値は、Satheesh KumarらのC含有量0.034 mass%のSUS304Lでの $\sigma_{y0}=261$ MPa、 $k=398\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ [10]、OdnobokovaらのC含有量0.04 mass%のSUS304Lでの $\sigma_{y0}=160$ MPa、 $k=470\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ [11]、峯らのC含有量0.06 mass%のSUS304Lでの $\sigma_{y0}=176$ MPa、 $k=445\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ [12]と比較して、多少低い値となっていた。このことから、 k 値はひずみ速度が

遅くなることで、減少するものと推察される。一方で、0.2%耐力の減少は、288℃に加熱された条件下で、さらに低下した。この時の各結晶粒径調整材を288℃に加熱した場合の σ_{y0} 、 k は146 MPa、 $322 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$ と k 値は室温の場合に比べ、さらに低下した。この k 値が低下した理由は、微細粒 SUS304L では、加熱による結晶粒界近傍の転位解放が粗大粒材に比べて、促進されたことによるものと推察される。Fig. 5-6 に BWR 運転環境下で粒内 SCC が発生する条件下 DO 10 ppb での SSRT 後の応力ひずみ線図を示す。0.59 μm 材、600℃で 3.6×10^5 s 熱処理された結晶粒径 1.52 μm の SUS304L (1.52 μm 材)、1000℃で 120 s 熱処理された結晶粒径 28.4 μm の SUS304L (28.4 μm 材)のいずれも、粒内 SCC が発生する条件下での SSRT における引張強度は、Fig. 5-4 での BWR 運転温度下での SSRT 結果と比較して、大きな違いは生じていなかった。一方で、1000℃で 300 s 熱処理された結晶粒径 39.5 μm の SUS304L (39.5 μm 材)、1050℃で 300 s 熱処理された結晶粒径 68.6 μm の SUS304L (68.6 μm 材)における粒内 SCC が発生する条件下での破断ひずみは、Fig. 5-4 と比較して、低い値を示した。一方これらの応力-ひずみ線図には、第 2 章で認められたセレーションはあまり顕著に観察されなかった。この原因は、第 2 章で用いられた SSRT 試験片の厚さが 2 mm であったのに対して、本章で用いた SSRT 試験片が 0.6 mm と薄板であったことから、セレーションが生じづらくなったことによるものと推察される。

5.3.2 大気中及び粒内SCCが生じる環境下でSSRTを実施した後の破面観察

Fig. 5-7 (a)~(h)に、0.59 μm 材、28.4 μm 材、39.5 μm 材、68.6 μm 材における大気中288℃で、SSRT実施後に破断した試験片の直上部及び側面部のSEM観察結果を示す。すべての材料の直上部で、全面延性破壊となっていた。また破断部近傍の側面においても、すべての材料で、ネッキングが観察されており、顕著な側面クラックは観察されなかった。Fig. 5-8 (a)~(h)に各結晶粒径調整材での粒内SCCが発生する条件下におけるSSRT後の破断面直上部のマイクロ組織観察及び拡大観察結果を示す。28.4 μm 以下の結晶粒径を有するSUS304Lにおいては、Fig. 5-8 (a)、(b)、(c)、(d)に示すように、延性破面率が全破断面の87%以上となっており、大半がディンプル破面であった。一方で、39.5 μm 以上の結晶粒径を有するSUS304Lでは、Fig. 5-8 (e)、(f)、(g)、(h)に示すように、赤枠で示す破断面付近で単純なSSRT後の破断面では認められない多数の側面クラックが観察された。特に68.6 μm 材では、破断面直上から観察した全体視野のうち、脆性破面率が36%にまで上昇していた。Fig. 5-9 (a)~(f)に、0.59 μm 材、28.4 μm 材、39.5 μm 材、68.6 μm 材に各結晶粒径調整材での粒内SCCが発生する条件下におけるSSRT後の破断部近傍の側面におけるマイクロ組織観察及び拡大観察結果を示す。0.59 μm

材及び28.4 μm 材では、Fig. 5-9 (a), (b)に示すように、クラックはほとんど観察されなかったが、39.5 μm 材になると、Fig. 5-9 (c)に示すように、表面に凹凸が確認され、Fig. 5-9 (d)の白矢印に示す開口したクラックが多数観察された。さらに68.6 μm 材では、表層から引張方向に垂直なクラックが側面全体に多数観察されるようになった(Fig. 5-9 (e), (f))。これらの観察結果は、Fig. 5-6における39.5 μm 以上の粗大粒材で確認された破断ひずみの低下とよい相関関係を有していた。Fig. 5-10にFig. 5-9で観察された各結晶粒径調整材における側面クラックの数を整理したものを示す。0.59 μm 材、1.52 μm 材、28.4 μm 材のクラック数は、20~31個と少ない値であったが、39.5 μm 材になると、48個に増加し、さらに68.6 μm 材では、185個まで増加した。ここで、クラック数が少なかった28.4 μm 材とクラック数が増加し始めた39.5 μm 材における破断に至るまでに要した時間を比較すると、両者とも17000 s程度とほぼ同等であった。それにも関わらず、破断形態には大きな差が生じていた。このことから、粒内SCCの発生は、単純な環境暴露時間の増加により、発生した現象ではなく、クラック発生と結晶粒径との間に何らかのクラックを抑制できる最適結晶粒径が存在するものと推察される。Fig. 5-11に、0.59 μm 材、28.4 μm 材、68.6 μm 材におけるBWR運転環境下で、粒内SCCが発生する条件でSSRTした後の破断部側面のEBSD断面観察結果を示す。なお本観察面は、圧延方向に垂直な方向における試験片横断面(Transverse Direction : TD)からの観察視野であることを付記する。Fig. 5-11 (a), (d)に示すように、0.59 μm 材と28.4 μm 材における側面部表層付近でのIPFマップから、クラックは観察されなかった。一方68.6 μm 材では、Fig. 5-11 (f)に示すように、結晶粒内にクラックが進展している様子が観察された。またこれらすべての材料において、結晶粒内に双晶界面が存在していることもわかった。そこでFig. 5-11 (b), (c), (e), (g)に、Fig. 5-11 (a), (d), (f)のIQ像に対して、双晶界面の一つである対応粒界の $\{111\} / \Sigma 3$ における結晶粒界性格分布を重ねたものを示す。0.59 μm 材では、Fig. 5-11 (b)の拡大像であるFig. 5-11 (c)に示すように、多くの $\{111\} / \Sigma 3$ が組織内に存在していることがわかった。この際の全体視野に対する $\{111\} / \Sigma 3$ の占める割合は、13 %となっていた。一方、28.4 μm 材の場合、同倍率での $\{111\} / \Sigma 3$ の割合は4.9 %まで減少した。さらに68.6 μm 材では、 $\{111\} / \Sigma 3$ の割合は2 %に減少した。特に、この68.6 μm 材の $\{111\} / \Sigma 3$ の存在領域は、クラック周辺でほとんど観察されず、主に母材内部に存在していた。以上のことから、本研究での微細粒SUS304Lで粒内SCC発生が抑制された理由としては、結晶粒微細化による $\{111\} / \Sigma 3$ 対応粒界の増大により、表層からの腐食進行が遅くなったことが主要因と推察される。

5.4 考察

これまでの実験結果から、粗大粒材に対して、BWR運転環境下で粒内SCCが発生する条件下DO 10 ppbでのSSRTを実施すると、側面クラックが発生し、延性低下が引き起こされた。一方で、同環境での微細粒SUS304Lでは、側面クラックはほとんど観察されておらず、28.4 μm 以下の結晶粒径調整材の破断ひずみは、大気中でのSSRTにおける値とほとんど違いが生じていなかった。ここでは、室温及び288 $^{\circ}\text{C}$ 環境下での0.2 %耐力の差を定量的に考察するとともに、超微細粒ステンレスの粒内SCC抑制メカニズムについて、考察する。

5.4.1 288 $^{\circ}\text{C}$ での0.2 %耐力減少の理由

288 $^{\circ}\text{C}$ でのホールペッチ則における0.2 %耐力は、同結晶粒径における室温でのホールペッチ則と比較して、いずれも低い値であることがこれまでの結果から明らかとなった。そこで、ここでは0.2 %耐力減少の原因について考察する。まず、Odnobokovaら及びHansenらによって、次の転位強化を考慮に入れた方程式によるホールペッチ則の整理が行われた[11][13]。

$$\sigma_y = \alpha G b \rho^{1/2} + \sigma_{y0} + k d^{-1/2} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha G b \rho^{1/2}$ は転位密度からの強化寄与を表し、 $\alpha[-]$ は定数値、 $G[\text{MPa}]$ はせん断弾性率、 $b[\text{nm}]$ はバーガースベクトル、 $\rho[\text{m}^{-2}]$ は転位密度である。これらのうち α 、 G 、 b 、 σ_{y0} は ρ を除いてすべて材料固有の値である。ここで、峯らの広い範囲での室温における0.2 %耐力と288 $^{\circ}\text{C}$ での本章での0.2 %耐力を比較すると、強度差は52~169 MPaの範囲にある。さらに、温度差による ρ の違いは、OdnobokovaらによるSUS304Lにおいて示された $\alpha=0.73$ 、 $G=81 \times 10^3 \text{ MPa}$ 、 $b=2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ を用いることにより、導出することが可能である。結果として、温度差による転位密度差は、 $1.34 \times 10^{13} \text{ m}^{-2} \sim 1.77 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ となることがわかった。これらの値は、Odnobokovaらによって報告された冷間圧延なしのSUS304Lで得られた $2.0 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ よりも大きく、冷間圧延時の最小ひずみ0.5から得られた $2.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ よりも低い値であった。ここで、本章での28.4 μm 以上の結晶粒径範囲のSUS304Lでは、室温での0.2 %耐力との差が小さかったが、微細粒SUS304Lにおいては、その差は大きくなっていった。このことから、微細粒SUS304Lでは、SSRTによる長時間の288 $^{\circ}\text{C}$ 保持により、冷間加工後にわずかに残存していた転位密度が解放されることで、室温時と288 $^{\circ}\text{C}$ 時の0.2 %耐力に大きな差が生じたものと推察される。

5.4.2 超微細粒ステンレス鋼によるDSA発生抑制のメカニズム

本章で得られた試験結果により、DO 10 ppbに調整されたBWR運転環境下を模擬した特殊条件下において、粗大粒SUS304Lでは、粒内クラックを発生させることが明らかとなった。しかし、微細粒SUS304Lでは、粒内クラックはほとんど観察されなかった。また微細粒SUS304Lの

内部組織には多数の $\{111\} / \Sigma 3$ 粒界が存在していた。これらの対応粒界に関して、GertsmanらはPWR環境下でSUS316の粒界近傍でのクラック伝播との関係性を調査し、 $\{111\} / \Sigma 3$ 粒界が存在する部位では、クラックが伝播しにくい傾向があることを報告している[14]。このことから、SUS304Lにおける対応粒界は、粒界間クラックの抑制に多大な影響を与えるものと推察される。Fig. 5-12に、粗大粒SUS304Lの粒内クラック発生に至る過程及び微細粒SUS304Lの粒内クラック発生に至らなかった過程について考察した模式図を示す。従来の粗大粒SUS304Lでは、一次転位が粒内の転位源から生成され、粒内一次すべりが $\{111\}$ 上の運動によって発生する。最終的に、その転位は粒界に集積される。さらに、粒界に到達した転位は応力集中を受け、粒界での応力集中がある一定の限度を超えると、新しい転位が粒界から生成され、二次すべりが発生する。この結果から、粗大粒SUS304Lでは、多くの一次すべり、二次すべりが交差し、粒内SCCに至ったものと推察される。一方、結晶粒径が $28.4 \mu\text{m}$ 以下の微細粒SUS304Lでは、粒内から粒界への転位移動距離ははるかに短い。これにより、転位は粒内、粒界問わずに母材に均一蓄積する。特に、Fig. 5-11 (b)、(c)でのIQ像に示すように、微細粒SUS304Lでは、多数の $\{111\} / \Sigma 3$ 粒界が結晶粒内に存在することにより、結晶粒内の一次すべり、二次すべりに起因する交差すべりによる転位の集積は、対応粒界近傍において、均一化され、粒内SCC発生に至らなかったものと推察される。実際に成田らは、ステンレス鋼とは異なる面心立方格子型金属において、結晶粒内の転位が堆積した際に、2本の双晶転位が複層型積層欠陥を残しながら、先へ飛び出し、双晶核を形成することで、転位を分解している様子を確認している[15]。このことから、本微細粒SUS304Lにおいても、 $\{111\} / \Sigma 3$ 粒界において、同様の転位の分解反応が生じている可能性がある。また、この $\{111\} / \Sigma 3$ 粒界といった双晶界面のみをより多く結晶粒内に形成させる方法として、嶋田らは、本研究で取り組んでいる結晶粒微細化処理ではない異なる手法の提案を行っている。実際にその方法は、5%の圧縮ひずみを付与し、その後、 1027°C で最大72hの熱処理を施すことで、ほぼ結晶粒内全域に双晶界面を意図的に形成できるというものである[16]。しかし、この熱処理プロセスは、温度域がこれまでの結晶粒微細化プロセスに比べて、高い値であることに加えて、熱処理時間も長い。このことから、この処理を施した材料は結晶粒を粗大化させ、かつ材料の強度低下も生じさせてしまうリスクがある。以上のことから、 $\{111\} / \Sigma 3$ 粒界の生成には、実用的な観点から、本研究で取り組んでいる強加工+ 900°C 熱処理が最適プロセスであると推察される。

5.5 結言

本章では、鋭敏化の生じにくいSUS304Lを用いて、室温及び 288°C での引張特性に及ぼ

す結晶粒微細化の影響を調査するとともに、粒内SCCの発生するDO 10 ppbのBWR運転環境下での引張特性との比較を行った。また結晶粒微細化による双晶界面存在割合の変化が、粒内SCCに与える影響について考察を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 結晶粒径0.59 μm から68.6 μm に調整したSUS304Lを用いて、ひずみ速度の違い及び引張温度の違いによる0.2 %耐力の比較を行った結果、ひずみ速度が遅いほど、引張温度が高いほど、0.2 %耐力は低下した。
- (2) 0.2 %耐力に及ぼす結晶粒微細化の影響に対しては、引張温度の上昇に伴い、微細粒材になるほど、粗大粒材に比べて、0.2 %耐力がさらに低下する傾向にあった。
- (3) 粒内SCCの発生する条件下に供された結晶粒径28.4 μm 以下のSUS304LにおけるSSRT後の破断ひずみは、BWR運転温度下での破断ひずみと同等であった。一方で、結晶粒径39.5 μm 以上のSUS304LにおけるSSRT後の破断ひずみは、BWR運転温度下での値に比べて、低い値を示した。
- (4) 粒内SCCの発生する条件下に供されたSUS304Lの破断後の組織観察を行った結果、結晶粒径28.4 μm 以下のSUS304Lでは、ほとんどが延性破面であった。一方で、結晶粒径39.5 μm 以上のSUS304Lでは、脆性破面が観察された。
- (5) 結晶粒径0.59 μm のSUS304Lにおいて、粒内SCCの発生する条件下での破断部側面では、 $\{111\} / \Sigma 3$ 対応粒界が多数存在していた。一方で、結晶粒粗大化に伴い、その割合は減少し、結晶粒径68.6 μm のSUS304Lでは、表層部にほとんど認められなくなった。
- (6) 微細粒SUS304Lにおいて、粒内SCCが抑制された要因について考察した結果、結晶粒微細化による $\{111\} / \Sigma 3$ 対応粒界の増大により、表層からの腐食進行が遅くなるとともに、結晶粒内の一次すべり、二次すべりに起因する交差すべりによる転位の集積が、均一化されたことが原因と推察される。

参考文献

- [1] Y. Okamura, A. Sakashita, T. Fukuda, H. Yamashita and T. Futami :SMiRT 17, Prague, Czech Republic (2003) 1-10.
- [2] 平野 秀明, 青木 法智, 黒沢 辰雄, 電力中央研究所報告, 279014 (1979) 1-19.
- [3] 平野 秀明, 黒沢 辰雄, 防食技術, 34 (1985) 92-98.
- [4] M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato and I. Karibe, *Acta Mater.*, 50, 9 (2002) 2331-2341.
- [5] 加藤 正仁, 佐藤 直子, 白鳥 智美, 鈴木 洋平, 鉄と鋼, Vol.102, No. 1 (2016) 34-39.
- [6] F. Yin, A. Sakurai and X. Song, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol.37A (2006) 3707-3713.
- [7] K. Jaffre, H. Abe, B. Ter-Ovanessian, N. Mary, B. Normand and Y. Watanabe, *J. Nucl. Mater.*, 556, 153258 (2021) 1-14.
- [8] C. Albertini, A. Del Grande, M. Montagnani, *Effects of Radiation on Materials: tenth International Symposium ASTM STP 725 American Society for Testing and Materials* (1981) 431-442.
- [9] E. O. Hall, *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64, 9 (1951) 747-753.
- [10] S. S. Satheesh Kumar, M. Vasanth, V. Singh, P. Ghosal and T. Raghu, *J. Alloys Compounds*, 699 (2017) 1036-1048.
- [11] M. Odnobokova, A. Belyakov, N. Enikeev, D. A. Molodov and R. Kaibyshev, *Mater. Sci. & Eng. A*, 689 (2017) 370-383.
- [12] Y. Mine, N. Horita, Z. Horita and K. Takashima, *International J. Hydro. Ener.*, 42, 22 (2017) 15415-15425.
- [13] M. Odnobokova, A. Belyakov and R. Kaibyshev, *metals*, 5 (2015) 656-668.
- [14] V. Y. Gertsman and S. M. Bruemmer, *Acta Materialia*, Vol.49, Issue9 (2001) 1589-1598.
- [15] 成田 舒孝, 日本金属学会会報 第 24 卷, 第 12 号 (1985) 984-992.
- [16] M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato, I. Karibe, *Acta Materialia* 50 (2002) 2331-2341.

Table 5-1 Chemical composition of the SUS304L (in mass%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
0.017	0.44	0.80	0.031	0.004	8.14	18.09

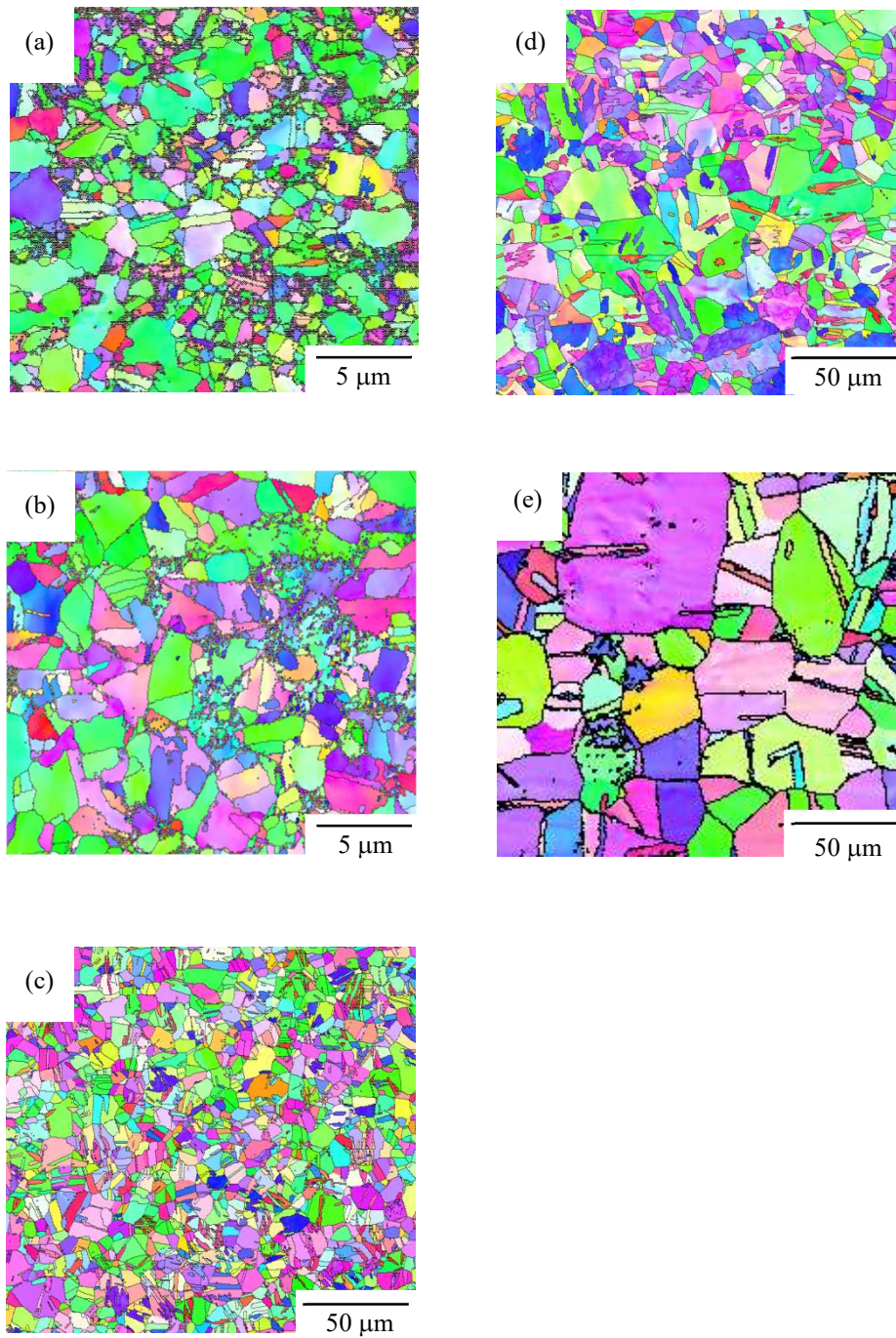


Fig. 5-1 IPF maps on the ND surface of each material: (a) Ultrafine-Grained SUS304L (UFGS), (b) UFGS aged at 600 °C for 3.6×10^5 s, (c) UFGS aged at 1000 °C for 120 s, (d) UFGS aged at 1000 °C for 300 s, (e) UFGS aged at 1050 °C for 300 s.

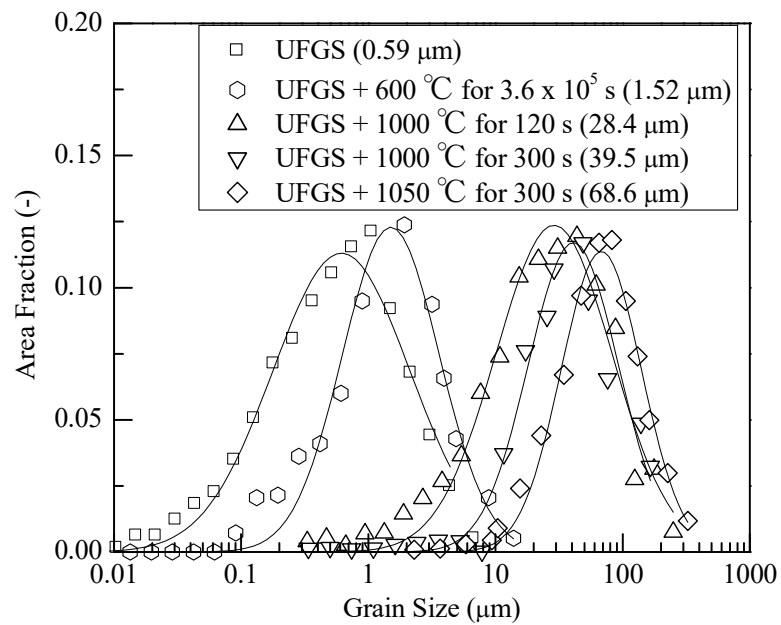


Fig. 5-2 Area-weighted grain size distributions fitted with a lognormal function in the UFGS and heat-treated materials were obtained by OIM analysis after the twin boundary deletion treatment.

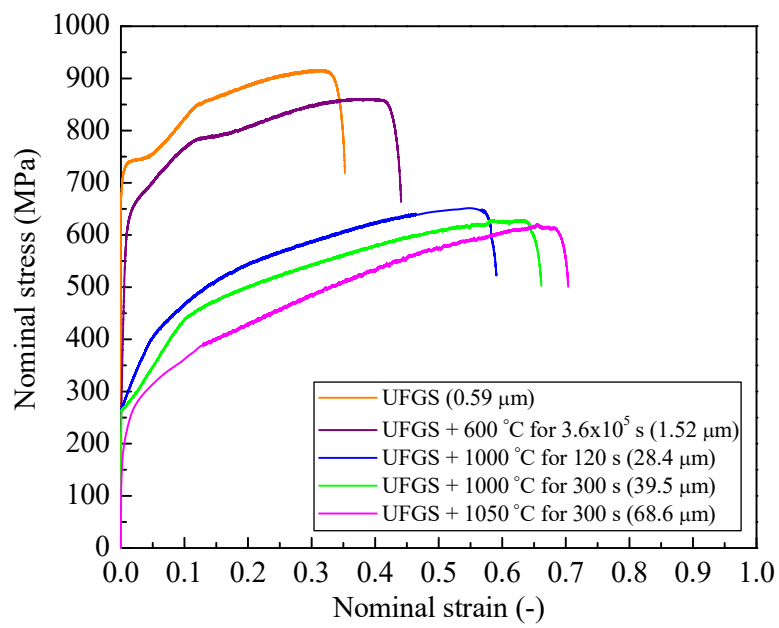


Fig. 5-3 Nominal stress-nominal strain curves by SSRT under room temperature, using SUS304L adjusted to each grain size.

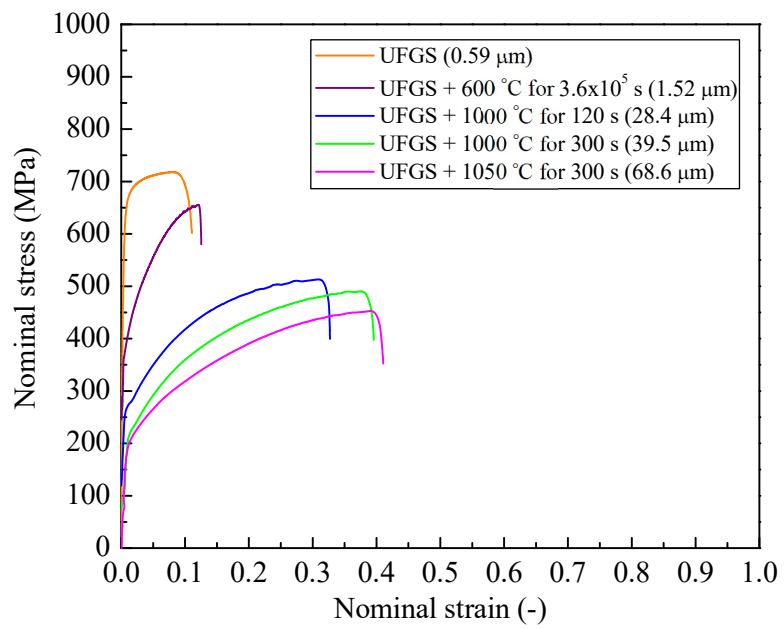


Fig. 5-4 Nominal stress-nominal strain curves by SSRT at 288 °C in air using SUS304L adjusted to each grain size.

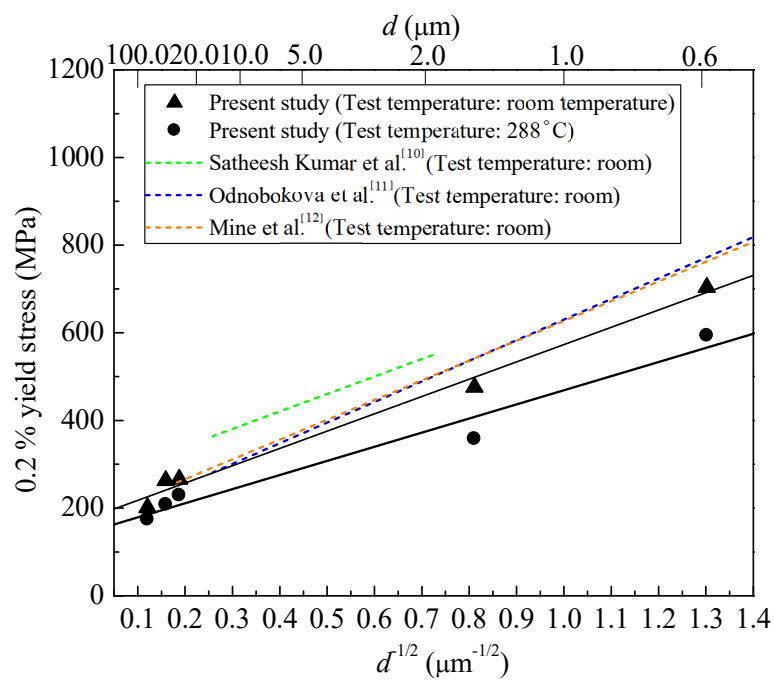


Fig. 5-5 Effect of grain size on the 0.2 % yield stress of SUS304L based on the Hall-Petch relationship.

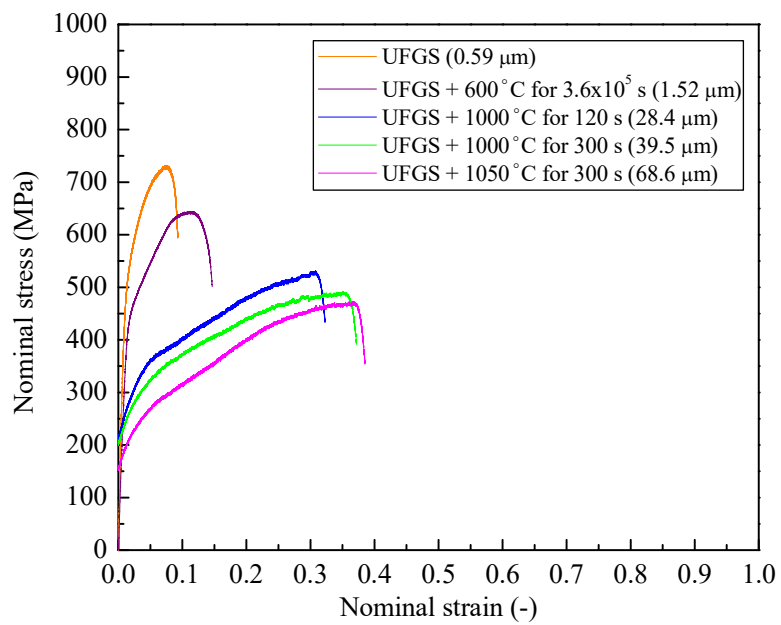


Fig. 5-6 Nominal stress-nominal strain curves by SSRT under DO 10 ppb conditions, where intragranular SCC occurs in BWR operating conditions.

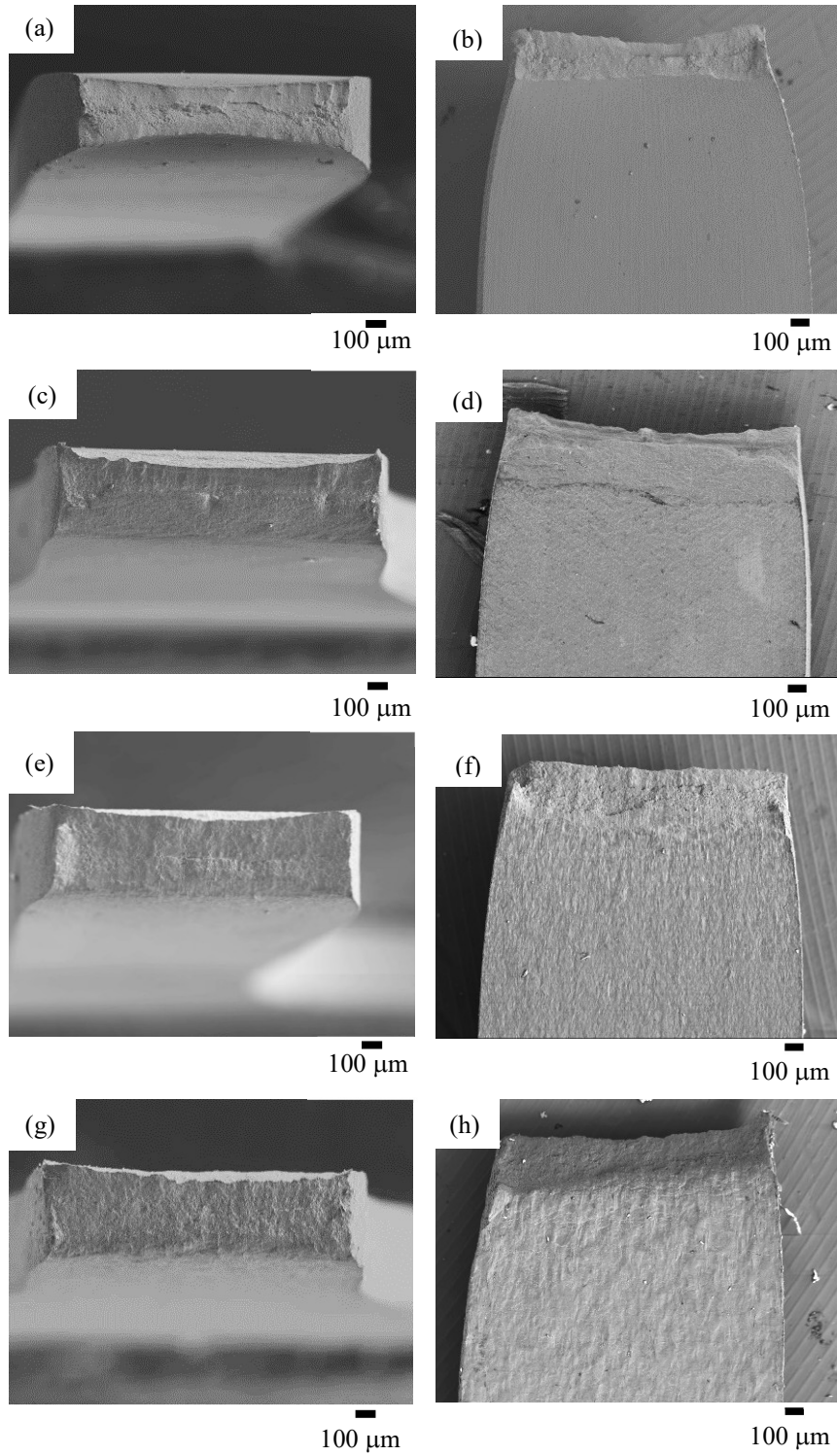


Fig. 5-7 Microstructural observation of fractured specimens directly above and on the side surfaces after SSRT at 288 °C in air for (a) and (b) 0.59 μm materials, (c) and (d) 28.4 μm materials, (e) and (f) 39.5 μm materials, (g) and (h) 68.6 μm materials.

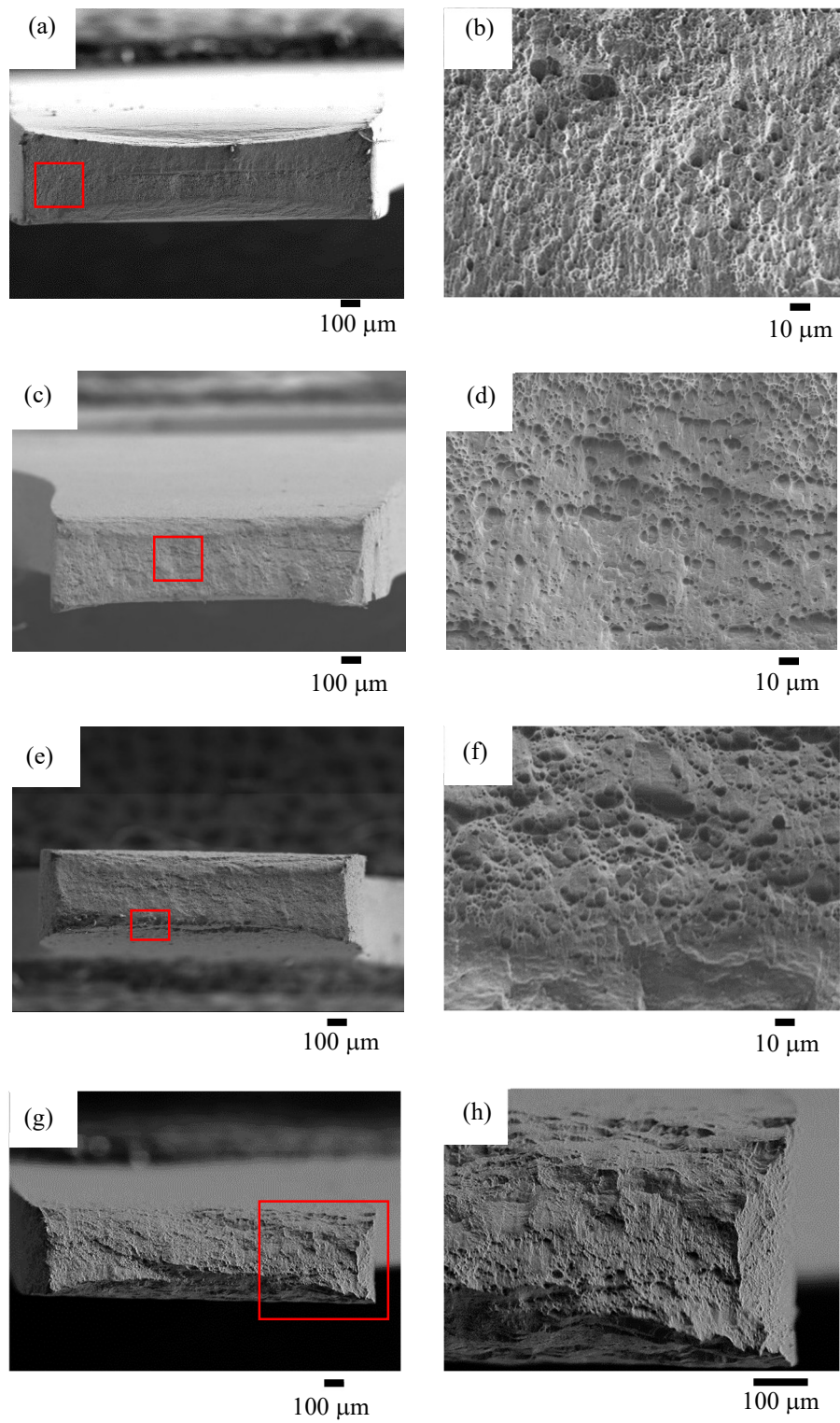


Fig. 5-8 Microstructural observation and enlarged views of the top surface fractured specimens after SSRT under conditions inducing intragranular SCC for (a), (b) 0.59 μm materials, (c), (d) 28.4 μm materials, (e), (f) 39.5 μm materials, (g), (h) 68.6 μm materials.

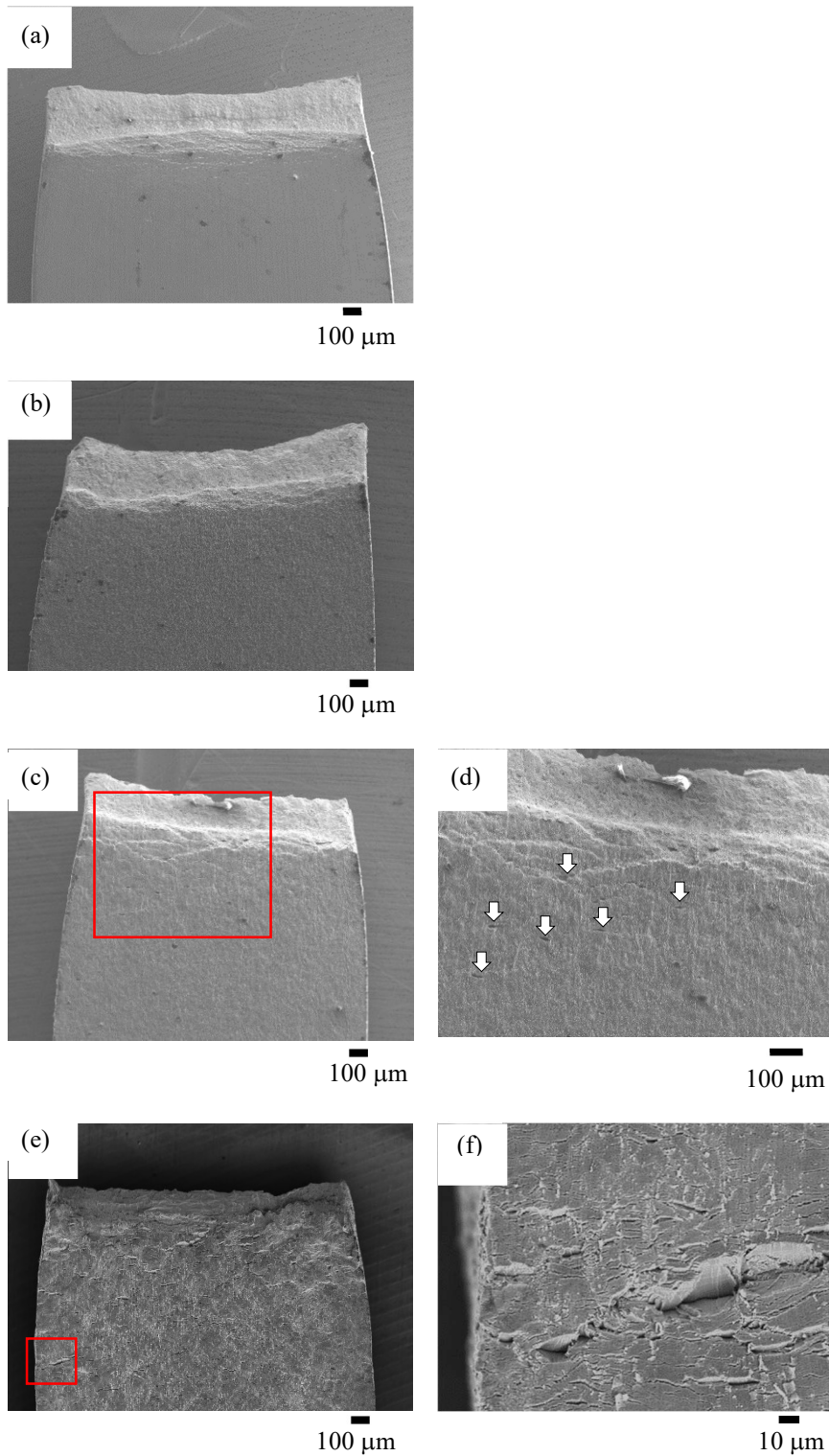


Fig. 5-9 Microstructural observation and enlarged views of the side surface fractured specimens after SSRT under conditions inducing intragranular SCC for (a) 0.59 μm materials, (b) 28.4 μm materials, (c), (d) 39.5 μm materials, (e), (f) 68.6 μm materials.

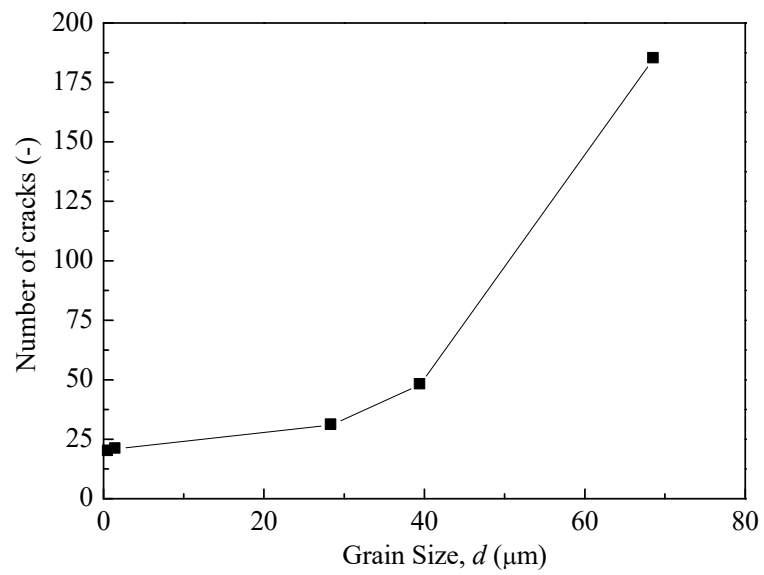


Fig. 5-10 Summary of the number of side surface cracks occurring in each grain size-adjusted material in Fig. 5-9.

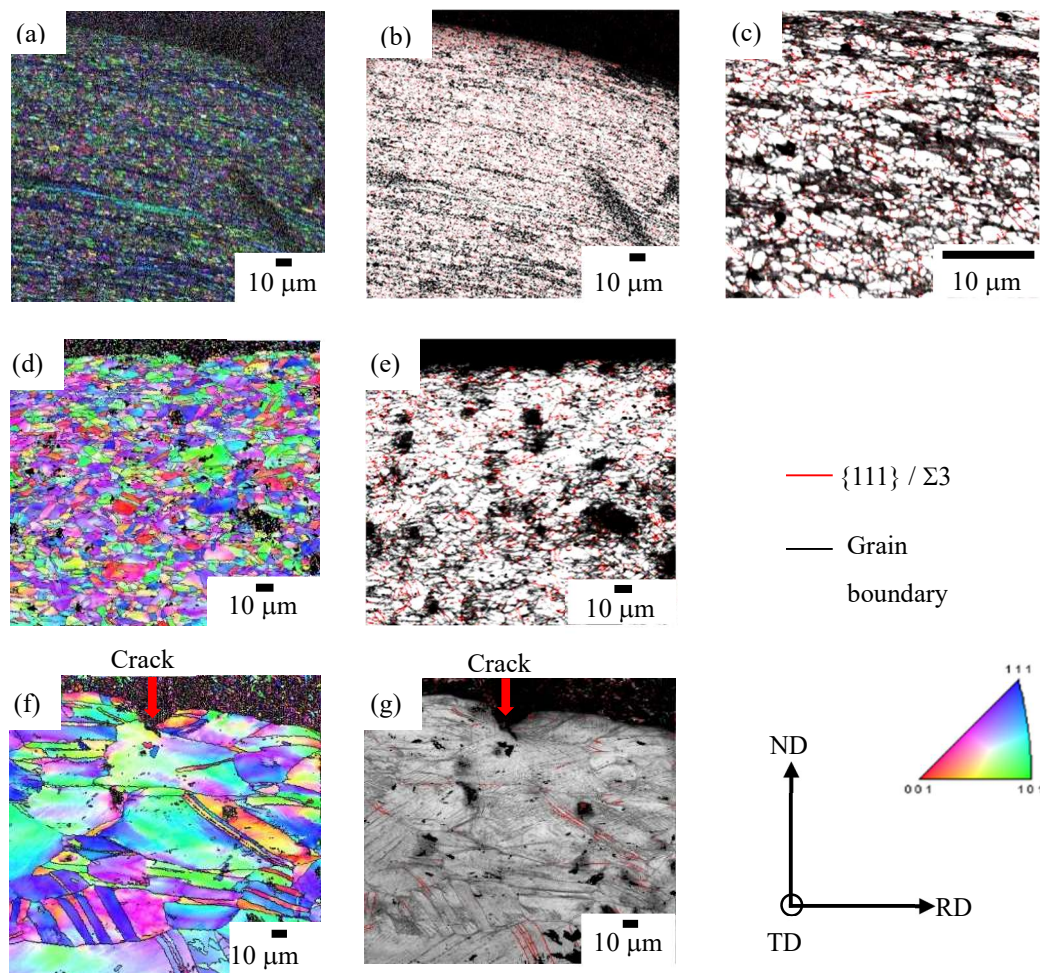
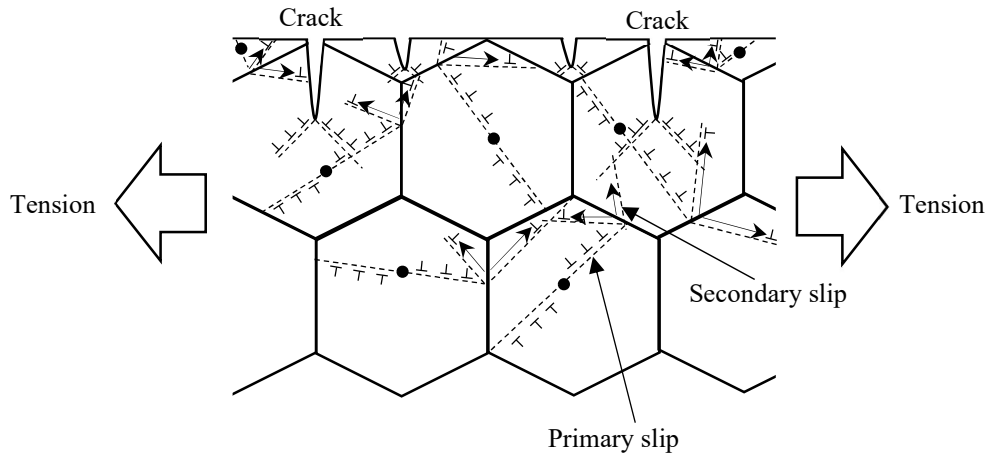


Fig. 5-11 EBSD cross-sectional observations of the fractured surfaces under conditions promoting intragranular SCC in a BWR operating environment for (a), (b), (c) 0.59 μm materials, (d), (e) 28.4 μm materials, and (f), (g) 68.6 μm materials.

Coarse-grained SUS304L



Fine-grained SUS304L

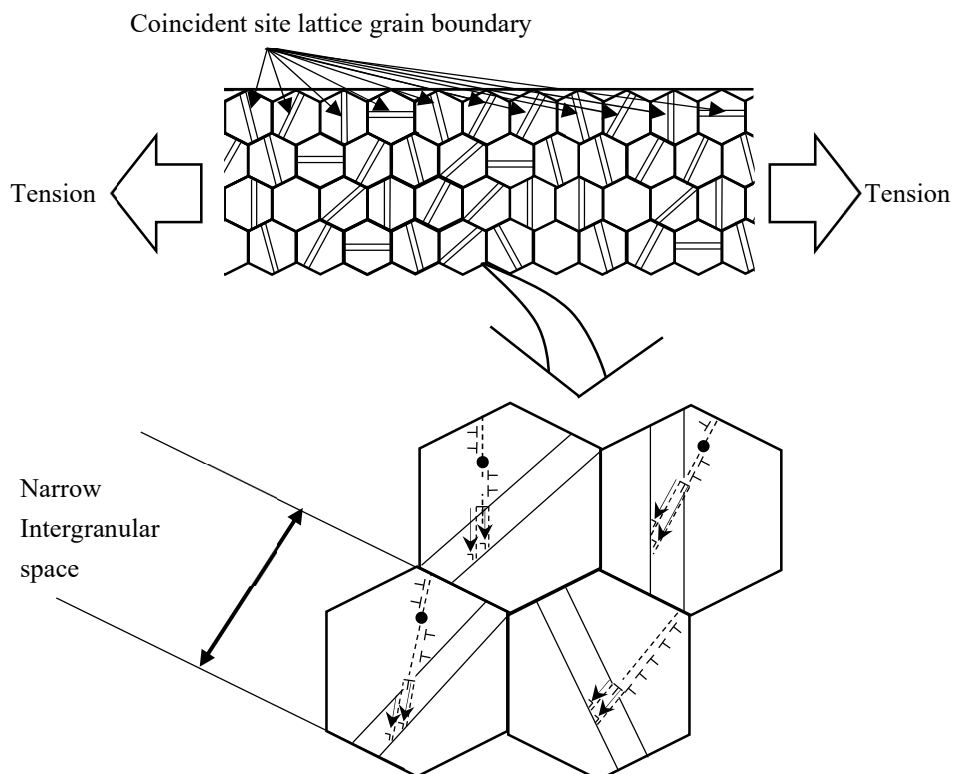


Fig. 5-12 A schematic diagram illustrating the process leading to intragranular SCC in coarse-grained SUS304L and the process in fine-grained SUS304L where intragranular SCC did not occur.

第6章

粒界SCCに及ぼす結晶粒微細化の影響

6.1 緒言

第5章において、SCCの対策には、主に材料、環境、応力が存在することを述べた。これら対策が講じられているのにも関わらず、実際の原子力発電所では、未だSCCの発生が収束していないのが現状である。一方で、最近のアルミニウム合金に関する研究では、3.5 %NaCl環境下で異なる結晶粒径の材料を用いて、SCC評価試験を行った結果、微細粒材料では、表面からのクラックの進展が抑制されたとの報告がなされている[1]。これは微細粒材料では、結晶粒界の総面積が増加したことで、結晶粒界が表面からのクラック進展の障壁となったことによるものと報告されている。これらの結果から、原子炉運転環境下で発生する粒界SCCに対しても、ステンレス鋼の結晶粒微細化が、表面酸化皮膜形態を変化させ、SCCの発生を抑制できることが期待される。本章では、鋭敏化が生じにくいSUS304Lを用いて、BWR運転環境下で発生する粒界SCCに対する結晶粒微細化の影響を調査し、そのメカニズムについて議論することを目的とする。

6.2 実験方法

6.2.1 供試材

供試材は、第5章と同様のSUS304Lである。これを1100 °Cで溶体化処理により、結晶粒径20 μm以上に粗大化した。その後、第5章で実施した冷間圧延、焼鈍処理を実施し、結晶粒径0.59 μmのγ単相の超微細粒SUS304L(0.59 μm材)を作製した。さらに、作製された超微細粒SUS304Lを1000 °C及び1050 °Cで各時間保持し、水中で急冷した。これにより、第5章のFig. 5-1に示す結晶粒径0.59 μmから68.6 μmまでの結晶粒径調整材を作製した。

6.2.2 SSRT 試験及び応力腐食割れ評価試験

各結晶粒径調整材に対して、RDに沿って、ゲージ距離16 mm、厚さ0.6 mm、長さ44 mmの平板試験片を切り出した。これを粒界SCCが生じるBWRの運転温度である288 °Cの大気中で、 $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の低ひずみ速度にてSSRTを実施した。その際、引張試験片のゲージ長領域にマーカを付与し、レーザー変位計を用いて弾性領域の伸び変化を測定した。さらに、第2章で述べた高温高圧水ループ試験装置を用いて、オートクレーブ内を10 MPaに保持し、BWR運転環境下を模擬し、大気中と同様の低ひずみ速度でSSRTを実施した。この際、酸素ポンプを使用して酸素を水中にバブリングすることで、水中のDO濃度を20000 ppbに調整し、粒界SCCを誘発しやすい環境下とした。

6.2.3 微細構造解析

SSRT後の破断した試験片の外観及び破断部断面を、FE-SEMにて観察した。またDO濃度を20000 ppbとしたことにより、発生する酸化皮膜に関する分析には、FE-EPMAを使用した。さらに、顕微ラマン分光装置を用いて、各試験片で発生する酸化皮膜の同定を行うとともに、破断部断面のTD面においては、母相の結晶粒径と粒界SCCによるクラック発生の相関を調査すべく、EBSDによる結晶方位解析を実施した。

6.3 結果

6.3.1 大気中及びBWR運転環境下におけるSSRT後の応力-ひずみ線図変化

Fig. 6-1 (a)に、各結晶粒径調整材を用いて、BWRの運転温度下における大気中でのSSRT時の公称応力-公称ひずみ線図を示し、Fig. 6-1 (b)に高温高压水ループ試験装置を用いて、オートクレーブ内を288 °C、10 MPaに保持した上で、BWR運転環境下を模擬した環境下で、DO濃度を20000 ppbに調整し、SSRTを実施した際の公称応力-公称ひずみ線図を示す。両者とも、結晶粒粗大化に伴い、引張強度が減少し、延性が増加する傾向を示した。しかし、大気中及びBWR運転環境下で、同じ結晶粒径を有するSUS304Lのひずみ値を比較すると、結晶粒が粗大化すればするほど、BWR運転環境下でのひずみ値が減少する傾向を示した。特に、BWR運転環境下では、黒丸で示されているように、結晶粒径が68.6 µmの1050 °C熱処理材(68.6 µm材)において、間欠的に急激な強度低下が生じる応力-ひずみ線図が観察された。

6.3.2 BWR運転環境下での各結晶粒径をもったSUS304LにおけるSSRT破断後の破面観察

Fig. 6-2に、BWR運転環境下で粒界SCCが発生するDO濃度20000 ppbに調整し、SSRTを実施した後の試験片の破面上部及び側面の組織観察結果を示す。結晶粒径0.59 µmの超微細粒SUS304L(0.59 µm材)及び600 °Cで100 h熱処理された結晶粒径1.52 µmのSUS304L(1.52 µm材)では、Fig. 6-2 (a)からFig. 6-2 (f)に示すように、上部及び側面にクラックは観察されなかった。一方、1000 °Cで120 s熱処理された結晶粒径28.4 µmのSUS304L(28.4 µm材)では、破面上部において、Fig. 6-2 (g)に示すように、延性破面となっていたが、SSRT後の側面及び拡大観察においては、赤矢印で示すように、表面近傍にクラックが観察された(Fig. 6-2 (h)、(i))。さらに、68.6 µm材では、Fig. 6-2 (j)に示すように、破面直上の破面形態がこれまでのFig. 6-2 (a)、(d)、(g)と比較して凹凸を帯びており、表面酸化が進行している様子が観察された。また側面においても、Fig. 6-2 (k)、(l)に示すように、多数のクラックが観察された。Fig. 6-3に、Fig. 6-2に示された破断した材料の側面における表層近傍断面のFe元素、Ni元素、Cr元

素、O元素のFE-EPMAカラーマッピング結果を示す。0.59 μm 材及び1.52 μm 材では、O分布から厚さ約0.5 μm の非常に薄い酸化皮膜層が観察された。特に1.52 μm 材では、赤い丸で示す粒子状のCr元素の濃化が確認された。これは600 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理されたことにより、母相中で鋭敏化によるCr炭化物生成が生じたことによる影響と推察される。さらに28.4 μm 材では、O分布から、厚さ約2 μm の厚い酸化皮膜層が観察された。さらに68.6 μm 材では、酸化皮膜層の厚さが約5 μm まで増加し、酸化皮膜層の一部には剥離も観察された。また母相内には黄色丸で示す多数の粒子状のO元素濃化領域が観察された。これは、結晶粒界にも酸素が拡散し、母相粒内にもCr酸化物が生成したことによるものと推察される。なお、いずれのSSRT破断後の試料においても、酸化皮膜の厚さは全体的に薄かったこともあり、FE-EPMA分析では、酸化皮膜層へのFe、Ni、Crの濃化を正確に捉えることは困難であったものと考えられる。

6.3.3 酸化皮膜形態の同定

Fig. 6-4に、各結晶粒径調整材における粒界SCC発生条件下でのSSRT後の破断面表面におけるラマン分光法を用いた顕微ラマン分光装置による分析結果を示す。0.59 μm 材、1.52 μm 材及び28.4 μm 材では、古主らにより報告されている551 cm^{-1} の Cr_2O_3 回折ピークと同様のピークが観察された[2]。一方、39.5 μm 材及び68.6 μm 材では、 Cr_2O_3 のピークに加えて、221、286、401 cm^{-1} の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折ピーク、kumaiらにより報告されている490 cm^{-1} の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピーク[3]、古主らにより報告されている685 cm^{-1} の FeCr_2O_4 のピークが観察された[2]。特に、相馬らは、DO 32 ppmの高酸素濃度のBWR運転環境下でSUS316Lを用いた際、 FeCr_2O_4 の酸化皮膜が粒界腐食割れを助長することを報告している[4]。以上のことから、結晶粒径39.5 μm 以上のSUS304Lが、高酸素濃度のBWR運転環境下に晒された場合、優先的にFe系酸化皮膜の形成が促進され、これが粒界SCCの発生を促進させたものと推察される。

6.3.4 クラック周辺の結晶方位解析

Fig. 6-5に、各結晶粒径調整材における粒界SCC発生条件下でのSSRT後の破断部側面断面のEBSD観察結果を示す。なお本観察面は、圧延方向に垂直な方向における試験片横断面(Transverse Direction : TD)からの観察視野であることを付記する。IPFマップを用いて結晶方位解析を行った結果、すべての試験片で γ 単相となっていることを確認した。しかし、Fig. 6-3で確認した各結晶粒径調整材で認められた酸化皮膜の存在は、EBSDにより、確認できなかった。これは酸化皮膜が表層部に近いこと、また残留ひずみが酸化皮膜に集中していたことで、不明瞭な菊池線パターンとなっていたことが主な原因であると推察される。このため、

EBSD観察では、母材の γ 相内への側面割れの有無確認を行った。その結果、0.59 μm 材及び1.52 μm 材においては、母相の表面層は直線的であり、割れは観察されなかった。一方、28.4 μm 材では、IPFマップ上で母相の最表層に不規則な凹凸が見られた。さらに、39.5 μm 材では、赤い矢印で示した箇所割れが進展している様子が観察された。また、さらに粗大な68.6 μm 材では、母相最表層の凹凸はより顕著になり、多数の割れ進展領域が観察された。

6.4 考察

6.4.1 母相の結晶粒径の違いによる表面からの異なる酸素拡散進行過程

これまでの結果により、結晶粒が粗大化した材料では、DO量の高いBWR運転環境下では、酸化皮膜が厚くなり、粒界SCCが発生しやすくなる傾向にあることがわかった。したがって、ここでは、結晶粒径と酸化皮膜厚さとの相関関係、また微細粒SUS304Lと粗大粒SUS304Lにおける粒界SCC発生に寄与するもしくは抑制するメカニズムの違いについて考察する。まずHarrisonらは、結晶粒界を持つ材料では、結晶粒径の違いにより、3つの異なる拡散パターンが存在することを報告している[5]。タイプAでは、表面拡散源から拡散元素が格子拡散を通じて、直接結晶粒内に拡散する。タイプBでは、表面拡散源から拡散元素がまず結晶粒界に侵入し、その後、結晶粒界から格子拡散を通じて結晶粒内に広がっていく。タイプCでは、表面拡散源から拡散元素が直接結晶粒界に拡散し、そのまま結晶粒界内に留まる。これら3つのパターンのうち、タイプAの条件に該当する材料は微細粒材料で発生しやすいとされている。この際の格子拡散による平均拡散距離は母相の結晶粒径よりもやや大きく、次の構成式で整理することができる。

$$\sqrt{Dt} \geq d/0.8 \quad (1)$$

ここで、 $D[\text{m}^2/\text{s}]$ は拡散速度を表し、 $t[\text{s}]$ は拡散時間を表す。この t は本章において、SSRTの開始時間から終了時間までの時間に相当する。さらに、 γ -Feにおいて酸素が拡散する際の格子拡散速度は、高田らによって報告されたアレニウスプロットに基づいて、以下のように整理できる[6]。

$$D = 6.3 \times 10^{-5} \times \text{EXP}(1.34 \times 10^5 / RT) \quad (2)$$

ここで、 $R[\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}]$ は気体定数、 $T[\text{K}]$ は温度を表す。したがって、BWR運転温度の288 $^{\circ}\text{C}$ で、 D は $2.0 \times 10^{-17} \text{m}^2/\text{s}$ と計算される。Table 6-1に、導出された格子拡散速度と式(2)を用いて各結晶粒径調整材における酸素の格子拡散による平均拡散距離と $d/0.8$ を比較したものを示す。結果として、結晶粒径0.59 μm のSUS304Lにおいてのみ、 $d/0.8$ よりも、格子拡散による平均拡散距離の方が高い値を示していた。この結果は、超微細粒SUS304Lの場合、酸素が優先的

に結晶粒内に拡散する格子拡散が支配的となる可能性を示唆している。一方、タイプBの条件に該当する材料は、比較的結晶粒が粗大な材料で生じやすい。タイプBでの格子拡散の平均拡散距離は材料における結晶粒径よりも小さく、次の構成式で整理される。

$$\sqrt{Dt} \leq d \quad (3)$$

この式(3)を満たす条件は、結晶粒径が0.59 μm より大きいSUS304Lである。したがって、結晶粒径が0.59 μm 以上のSUS304Lでは、酸素は優先的に結晶粒界に拡散し、粒界酸化物を形成しやすい状態となるものと推察される。実際にステンレス鋼中への元素拡散による粒界拡散速度は、R. V. Patilらの検討結果では、SUS316鋼中にFeが拡散した場合で、 $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度となることが報告されている[7]。このことから、式(2)から導出された格子拡散速度とR. V. Patilらにより導出された粒界拡散速度との値を比較すると、明らかに粒界拡散速度が著しく速い拡散速度であることがわかる。つまり、結晶粒径が0.59 μm より大きいSUS304Lでは、より表層から深い距離まで、母材内の結晶粒界に粒界酸化物を形成するものと考えられる。さらに、酸素は一部結晶粒内に拡散するが、過飽和な酸素は表層部に留まり、厚い酸化皮膜の形成と同時に剥離を生じ、クラックを引き起こしたものと推察される。実際に粗大な68.6 μm の結晶粒をもつSUS304Lでは、Fig. 6-3のEPMA分析結果で示したように、結晶粒界に酸化物の形成、そして表層部に厚い酸化皮膜の存在を確認している。

6.4.2 微細粒SUS304Lにおける粒界SCC抑制メカニズム

Fig. 6-6に、粗大粒SUS304Lにおいて、粒界SCCが発生する過程と、微細粒SUS304Lにおいて、粒界SCCの発生を防ぐ過程を、模式的に示した図を示す。粗大粒SUS304Lでは、粒界拡散が支配的になることで、結晶粒界にCr酸化物が形成され、粒界脆化が進行する。さらに、表層に過飽和な酸素が滞留することで、 Cr_2O_3 やFe系酸化物が形成されるような環境が整い、多層からなる厚い酸化皮膜となる。これら酸化皮膜は、厚膜であるが故、引張応力下で剥離が生じ、母相へのクラック進展を促し、粒界SCC発生を引き起こしたものと推察される。実際にLiらは、SUS310鋼を用いた沸騰 MgCl_2 環境下で、SCC発生時の酸化皮膜は母相に引張応力を誘発し、転位の発生と移動を促進することを報告している[8]。一方で、微細粒SUS304Lでは、格子拡散が支配的となることで、酸素は結晶粒界の存在有無に関わらず、均一に母相内部へ拡散する。その結果、表層に滞留する酸素濃度は低く抑えられ、薄く緻密な Cr_2O_3 層のみが表層に形成されることで、酸化皮膜の剥離が防止され、粒界SCCの発生が抑制されたものと推察される。ここで、大塚らは、水蒸気酸化環境下において、粗大粒化させた18-8ステンレス鋼と微細粒化させた18-8ステンレス鋼に対して、生成する酸化皮膜形態が異なることを述べて

いる。Fig. 6-7に粗大粒材、微細粒材の水蒸気酸化スケール模式図を示す。粗大粒ステンレス鋼では、 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 の酸化皮膜が厚肉化していたのに対し、 Cr_2O_3 は間欠的な酸化皮膜形態となっていた(Fig. 6-7 (a))。一方で、微細粒ステンレス鋼では、 Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 のいずれも薄い緻密な酸化皮膜となっていた(Fig. 6-7 (b))[9]。これらの結果は、Fig. 6-6に示した粗大粒SUS304L及び微細粒SUS304Lにおいて形成された酸化皮膜形態変化とほぼ同様である。このことから、水環境下であるwetな本研究での環境は、大塚らにより報告された水蒸気環境下のdryな環境と比較して、若干異なるものの、粗大粒SUS304Lでの酸化皮膜剥離は、主に Cr_2O_3 の間欠的な酸化皮膜形態からもたらされたものと考えられる。また微細粒SUS304Lでの緻密な薄い酸化皮膜形成は、微細粒材特有の現象であると推察され、SCC発生による表面からのクラック進展の抑制、耐食性の向上に寄与した可能性が高い。

6.5 結言

本章では、鋭敏化が生じにくいSUS304Lを用いて、BWR運転環境下で発生する粒界SCCに対する結晶粒微細化の影響について調査した。さらに、これらの材料における粒界SCCの発生及び抑制のメカニズムについて考察した。実際、各結晶粒径に調整されたSUS304Lを用い、粒界SCCが発生する条件下での引張特性、破面形態観察、表面酸化皮膜分析及び結晶方位解析を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 同じ結晶粒径を有するSUS304Lに対して、大気中及び粒界SCCの生じるBWR運転環境下でのSSRTを実施した後の引張特性を比較した結果、BWR運転環境下での延性は、結晶粒径の粗大化に伴い、大幅に減少した。
- (2) 結晶粒径調整材を用いて、粒界SCCの生じるBWR運転環境下でSSRTを実施した後の破断面を観察した結果、結晶粒径 $0.59\ \mu\text{m}$ 及び $1.52\ \mu\text{m}$ の微細粒SUS304Lでは、破断面の上部及び側面にクラックはほとんど観察されなかった。一方で、結晶粒径 $28.4\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒SUS304Lでは、破断面の上部の凹凸が激しくなり、側面のクラックの数も増加した。また、結晶粒径 $0.59\ \mu\text{m}$ 及び $1.52\ \mu\text{m}$ の微細粒SUS304Lの酸化皮膜の厚さは非常に薄かったのに対し、結晶粒径 $28.4\ \mu\text{m}$ 以上の微細粒SUS304Lでは、 $5\ \mu\text{m}$ を超える剥離した酸化皮膜層が観察された。
- (3) 結晶粒径調整材を用いて、それぞれの酸化皮膜形態を調査した結果、結晶粒径 $0.59\ \mu\text{m}$ 、 $1.52\ \mu\text{m}$ 、 $28.4\ \mu\text{m}$ のSUS304Lには Cr_2O_3 酸化皮膜が形成されていたが、結晶粒径 $39.5\ \mu\text{m}$ 及び $68.6\ \mu\text{m}$ のSUS304Lには Cr_2O_3 だけでなく、Fe系酸化皮膜も形成されていた。
- (4) 破断した断面側面部に対して、結晶方位解析を行った結果、結晶粒径 $0.59\ \mu\text{m}$ 及び 1.52

μm の微細粒SUS304Lでは、表層面が直線的であり、母相内にクラックは観察されなかった。一方で、結晶粒径 $39.5\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒SUS304Lでは、最表層の凹凸は激しくなり、かつ母相の結晶粒界にクラックが進展している領域が観察された。

- (5) これまでの実験結果から、粗大粒SUS304Lでは、粒界拡散が支配的となり、母相の結晶粒界にCr酸化物が形成されることで、結晶粒界の脆弱化が促進されたものと考えられる。さらに、表層に過飽和な酸素が滞留することで、 Cr_2O_3 だけでなく、Fe系酸化皮膜を含む厚い酸化皮膜が形成され、皮膜の剥離やクラック進展を助長したものと推察される。一方、微細粒SUS304Lでは、格子拡散が支配的となることで、酸素が母相内に均一拡散する。その結果、表層には、薄く緻密な Cr_2O_3 層のみが形成され、粒界SCCの発生が抑制されたものと推察される。

参考文献

- [1] J. Qin, Z. Li, M.-y. Ma, D.-q. Yi, B. Wang, *Nonferrous Met. Soc. China*, 32 (2022) 765–777.
- [2] 古主 泰子, 増田 正純, *鉄と鋼*, Vol. 85, No. 2 (1999) 143-148.
- [3] C. S. Kumai and T. M. Devine, *Corrosion Science*, Vol. 63, No. 12 (2007) 1101-1113.
- [4] Y. Soma, C. Kato and F. Ueno, *Proc. 23rd International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-23)*, May 2015, 1-8.
- [5] L. G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.* (1961) 1191-1199.
- [6] J. Takada, *Metall. Trans. A*, Vol. 17A (1986) 221-229.
- [7] R. V. Patil, B. D. sharma, *Metal Science*, Vol. 16 (1982) 389-392.
- [8] J. X. Li, W. Y. Chu, Y. B. Wang, L. J. Qiao, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1355-1365.
- [9] 大塚 伸夫, *住友金属*, Vol. 44-3 (1992) 30-41.

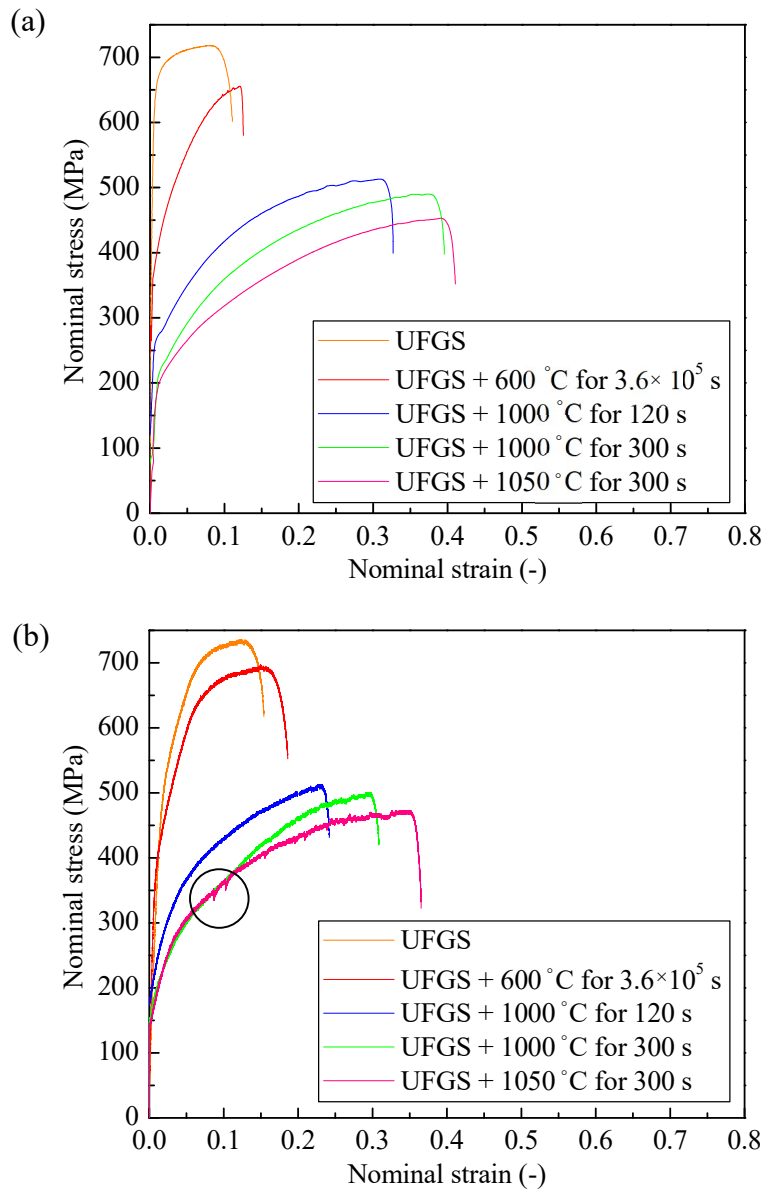


Fig. 6-1 (a) Nominal stress-nominal strain curves during the SSRT in air at the BWR operating temperature for materials with varying grain sizes and (b) during SSRT with the DO concentration adjusted to 20000 ppb, where SCC occurs under BWR operating conditions.

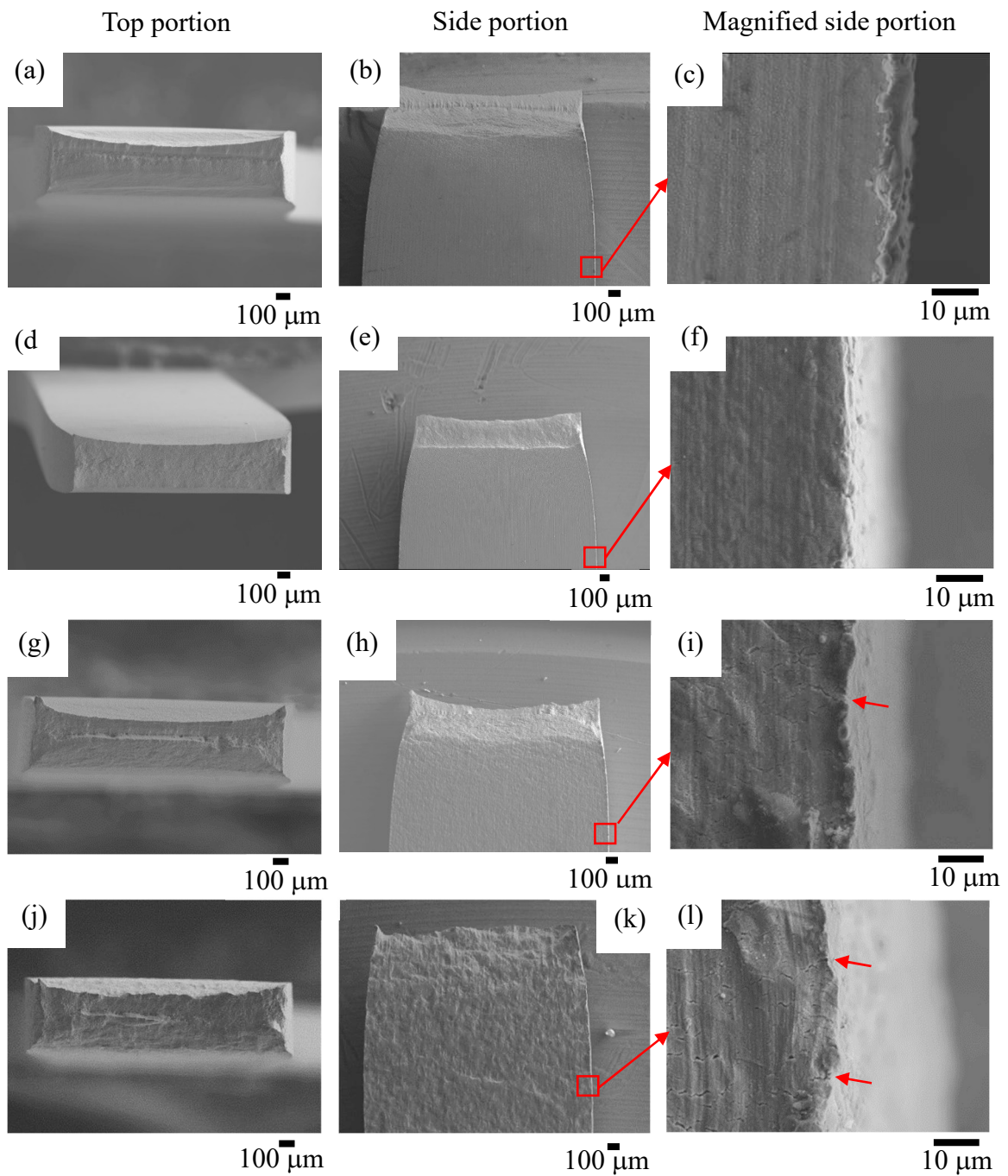


Fig. 6-2 Microstructural observations of the area directly on top and on the sides of the fracture surface of the specimen after conducting the SSRT under a BWR operating environment with SCC occurring at an adjusted DO concentration of 20000 ppb: (a)-(c) 0.59 μm material, (d)-(f) 1.52 μm material, (g)-(i) 28.4 μm material, and (j)-(l) 68.6 μm material.

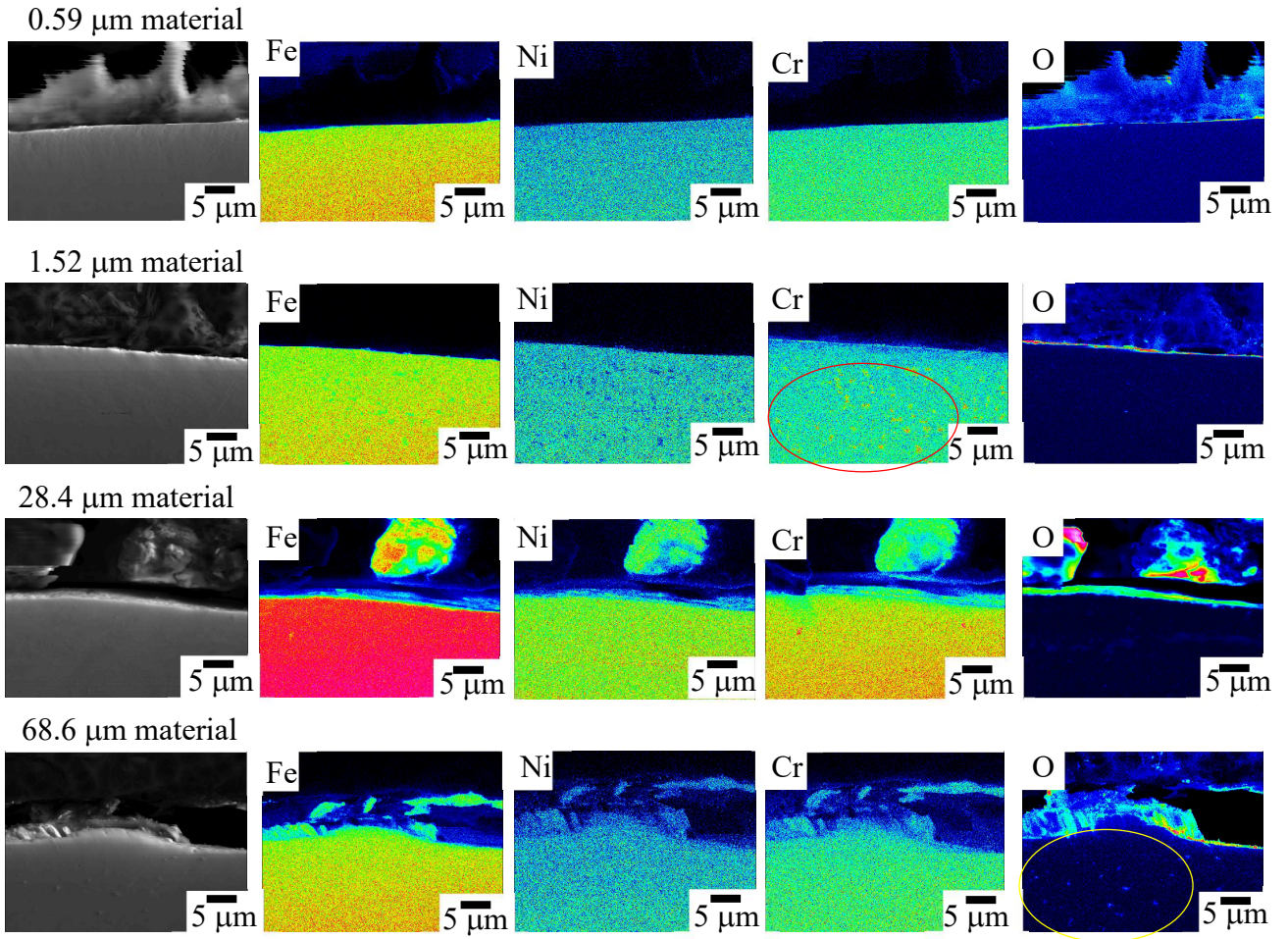


Fig. 6-3 EPMA elemental mapping results of the cross-section of the side portion near the surface in fractured materials shown in Fig. 6-2.

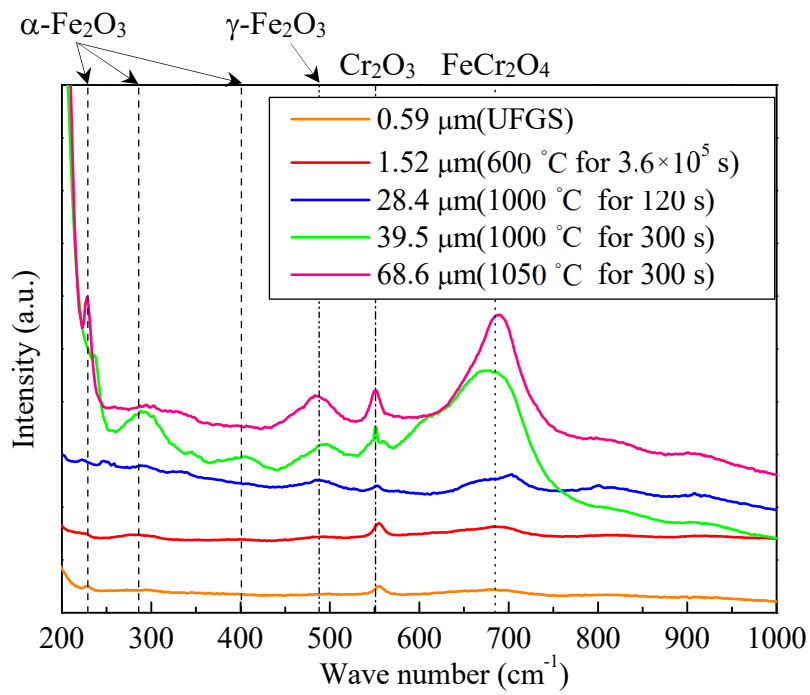


Fig. 6-4 Raman spectroscopy results of the specimen's side portion after the SSRT under SCC-inducing conditions for materials with varying grain sizes.

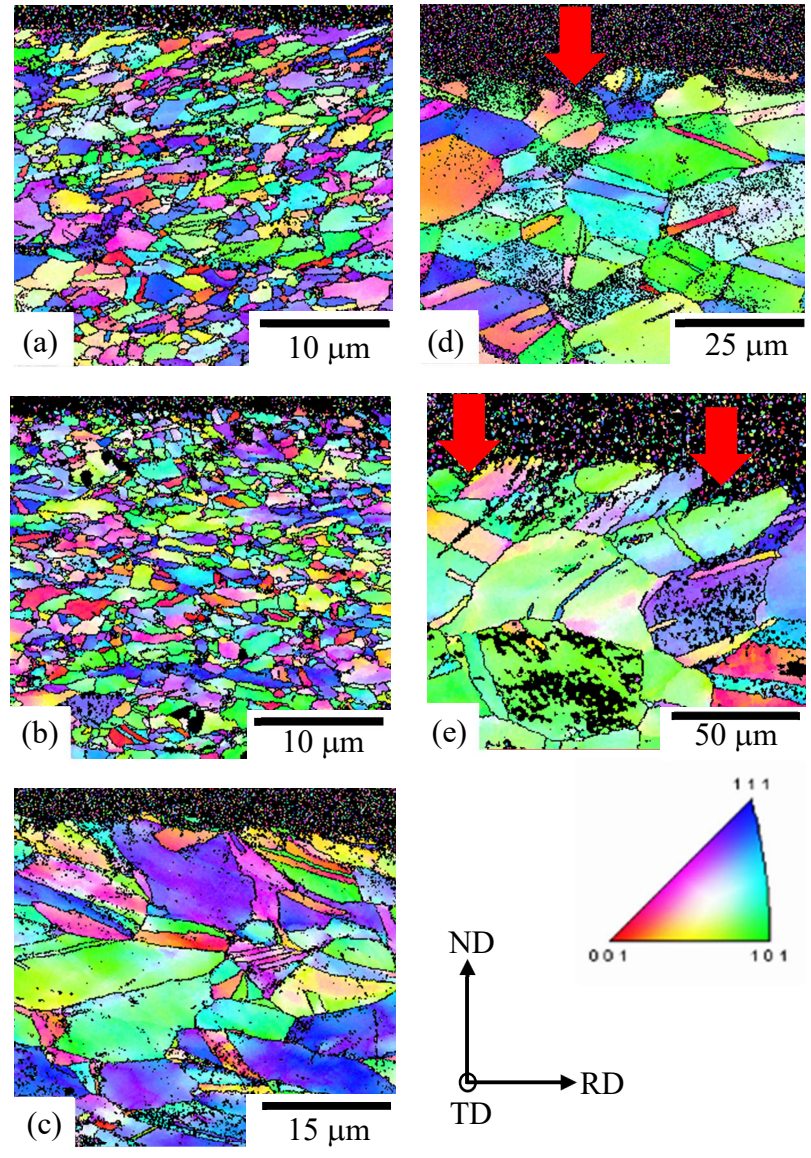


Fig. 6-5 IPF maps of the TD of the fractured specimen's side cross-sections after SSRT under SCC-inducing conditions for materials with varying grain sizes: (a) 0.59 μm material, (b) 1.52 μm material, (c) 28.4 μm material, (d) 39.5 μm material, and (e) 68.6 μm material.

Table 6-1 Comparison of average diffusion distances due to O lattice diffusion in materials with varying grain sizes using Eq. (2).

Grain size	Time of SSRT implementation	Average diffusion distance due to lattice diffusion	Grain size divided by 0.8
d (m)	t (s)	\sqrt{Dt}	$d/0.8$
5.90×10^{-7}	77060	1.27×10^{-6}	7.38×10^{-7}
1.52×10^{-6}	85280	1.34×10^{-6}	1.90×10^{-6}
2.84×10^{-5}	157560	1.82×10^{-6}	3.55×10^{-5}
3.95×10^{-5}	164880	1.86×10^{-6}	4.94×10^{-5}
6.86×10^{-5}	171000	1.89×10^{-6}	8.58×10^{-5}

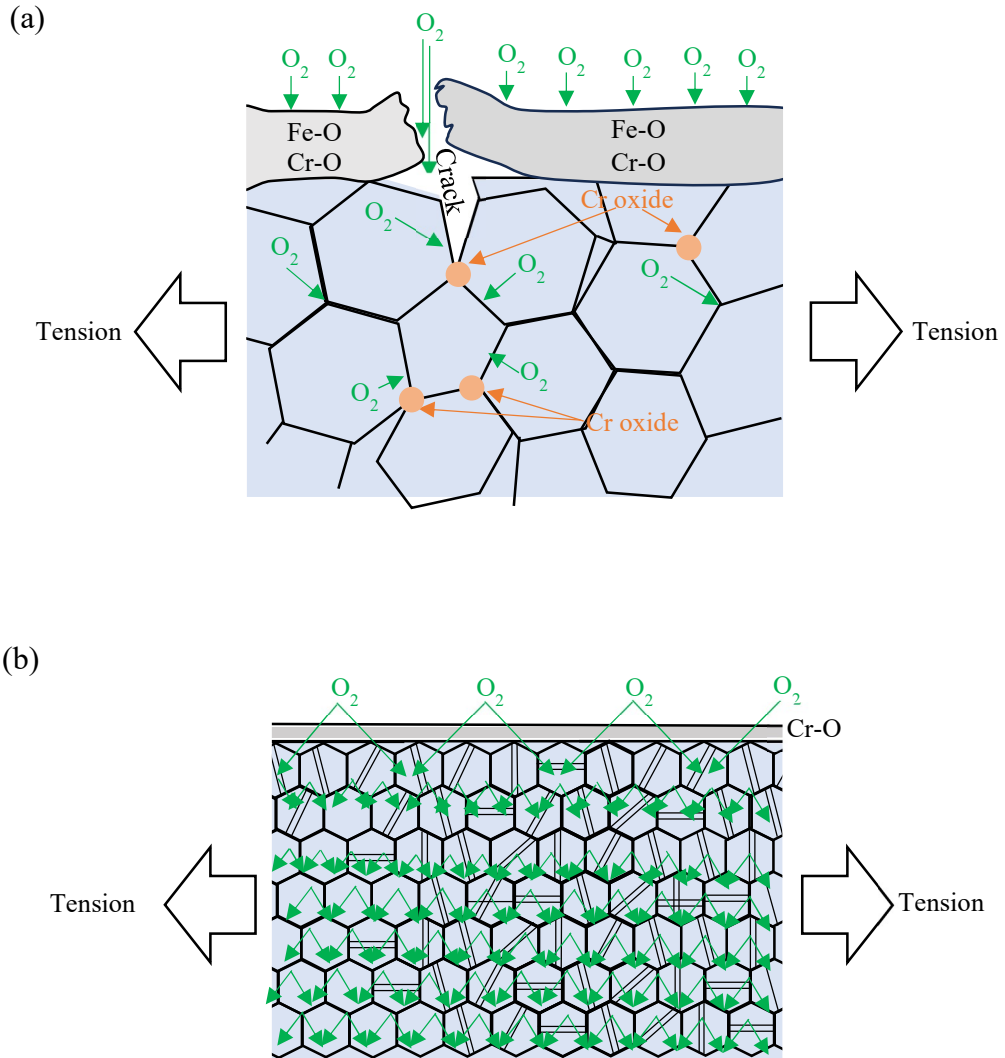
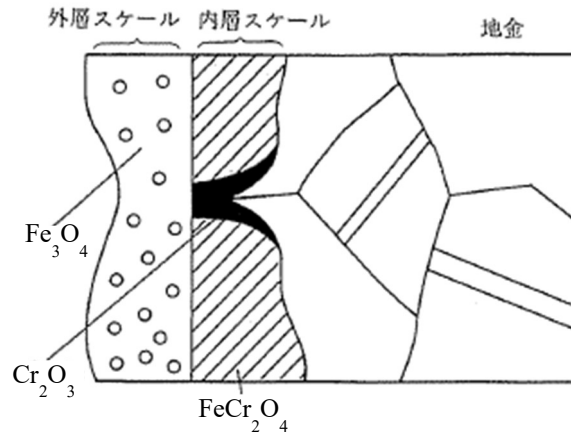


Fig. 6-6 A diagram showing (a) the process leading to SCC in coarse-grained materials and (b) the process preventing SCC in fine-grained materials.

(a)



(b)

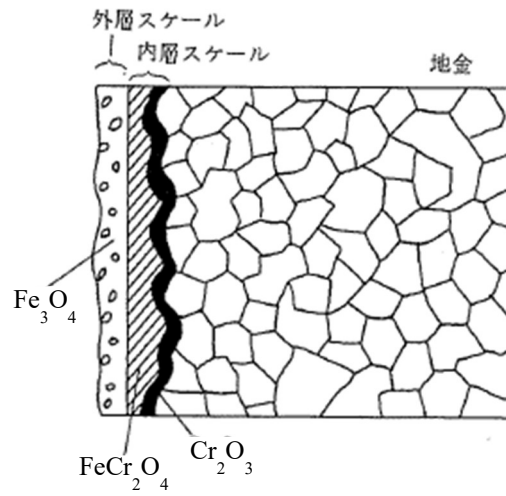


Fig. 6-7 A schematic diagram of steam oxidation scales for 18-8 stainless steel:
(a) coarse-grained material and (b) fine-grained material [9].

第7章

実用的な表層部クラック抑制手法の提案及び評価

7.1 緒言

これまで第5章、第6章においては、鋭敏化が生じにくいSUS304Lを用いて、BWR運転環境下で発生する動的ひずみ時効に起因した粒内SCCあるいは粒界SCCに及ぼす結晶粒微細化の影響について、評価及び考察を行ってきた。その結果、いずれの現象に対しても、結晶粒径28.4 μm 未満の微細粒SUS304Lであれば、クラックの進展及び延性の低下を抑制できる可能性があることがわかった。一方で、これまでの微細粒SUS304Lを作製する加工プロセスは、いずれも圧延による大ひずみの付与が必要である。したがって、原子炉炉内構造部材といった厚さ数100 mmを超える構造部材に対して、大圧下圧延プロセスを適用することは、実用的に困難である。そこで、厚肉部材であっても、表層部の一部の領域のみを結晶粒微細化するという考え方であれば、多種多様な方法での検討が可能となる。現在主にレーザピーニング[1]、ショットピーニング等の手法がこの部分的な結晶粒微細化手法に最適と考えられるが、これらはいずれもこれまで圧縮残留応力を付与するのみの目的で検討がなされてきており、表層部に微細粒組織を作りこむといった考え方での検討はほとんど行われていない。特に、この圧縮残留応力については、原子炉炉内構造部材といった高温に加熱される機器に対しては、時間の経過に伴い、残留応力が解放される方向に寄与するため、長期期間に渡り、当初の圧縮残留応力状態を維持できるのかどうかは不透明な部分が多い。そこで本章では、これまでの知見を踏まえて、厚肉部材に適用可能な表層部のみに微細粒組織を形成することができるショットピーニング加工プロセスを構築するとともに、その加工材の粒内SCC、粒界SCCに及ぼす表層微細粒組織の影響について評価することを目的とする。

7.2 ショットピーニング条件と数値解析による相当塑性ひずみ分布予測

まず本章では、不二製作所製のエアブラスト装置を用いた場合を想定して、第3章、第4章にて超微細粒ステンレス鋼を得る上で必要となった相当塑性ひずみ $\epsilon_{eq}=3.16$ を目指した加工プロセスの検討を、数値解析により行った。解析は、陽解法による三次元有限要素法を用いて、1/1モデルで行った。各要素は、8節点立方体要素を適用し、ショット粒子は、剛体要素とした。ショットピーニングされる対象物は、1.3 mm幅×1.3 mm厚×1.3 mm長さの立方体とし、要素数、節点数は、それぞれ1403200、1442573とした。ここでショット粒子径は、直径0.143 mm、0.094 mm、0.0795 mm、0.060 mmと変化させ、それぞれの対象物とショット粒子が衝突する部分の ϵ_{eq} を数値解析により、導出した。また供試材には、第3章、第4章と同様のSUS304Lの室温における材料物性値を用いた。さらにショット粒子と対象物との接触部位は、摩擦係数0.3のクーロン摩擦条件を用いた。またショットに付与される圧力は、空気圧0.6 MPa、大気圧0.1

MPaと統一することで、小川らの下記の経験則を用いて、ショット粒子速度を算定した[2]。

$$V = K \cdot D^\alpha \cdot (P + P_b)^\gamma \quad (1)$$

ここで K 、 α 、 γ は経験係数を表し、 D [mm]はショット粒子直径、 P [MPa]は空気圧、 P_b [MPa]は大気圧を表す。本検討では、直圧噴射式を用いたことから、 $K=50.7$ 、 $\alpha=-0.38$ 、 $\gamma=0.57$ とし、また圧力については、 $P=0.6$ 、 $P_b=0.1$ とした。結果として、ショット粒子直径0.143 mmで86.6 m/s、ショット粒子直径0.094 mmで101.6 m/s、ショット粒子直径0.0795 mmで115.2 m/s、ショット粒子直径0.060 mmで120.5 m/sとなった。これらを踏まえて、Fig. 7-1に数値解析によりショット粒子の直径を0.143 mm、0.094 mm、0.0795 mm、0.060 mmと変化させた粒子を9個2段組み(計18個)にして並べ、それを同時にSUS304L対象物に衝突させた際の ϵ_{eq} 分布図を示す。なお本 ϵ_{eq} 分布は、ショット粒子と接触する対象物内の ϵ_{eq} 分布がより明確に把握できるように、対象物を1/2断面にカットした上で、対象物内部の分布を可視化したことを付記する。結果として、ショット粒子直径0.143 mmでは ϵ_{eq} の最大値は2.76、ショット粒子直径0.094 mmでは ϵ_{eq} の最大値は3.14、ショット粒子直径0.0795 mmでは ϵ_{eq} の最大値は3.45、ショット粒子直径0.060 mmでは ϵ_{eq} の最大値は3.35となり、ショット粒子直径の微細化に伴い、徐々に ϵ_{eq} は高くなる傾向を示した。特に、ショット粒子直径0.0795 mm、0.060 mmでは、ショット粒子と対象物との接触部において、一様に高い値が得られていることがカラーコンター図からわかった。次にFig. 7-2にFig. 7-1において数値解析を行った後のSUS304Lにおける再表層部での ϵ_{eq} 断面分布をグラフ化したものを示す。ショット粒子直径0.143 mmの場合、9個の粒子が重なって対象物に衝突する際のショット粒子群中心部における ϵ_{eq} は高い値を示すが、その隣に存在するショット粒子による ϵ_{eq} は、ほとんど0に近い ϵ_{eq} 分布となっていることがわかる。一方で、ショット粒子直径0.094 mmの場合、中心部の ϵ_{eq} に対して、その隣に位置するショット粒子では0.26と、ショット粒子直径0.143 mmの場合と比較して、 ϵ_{eq} の値が徐々に増加している様子が観察された。さらに、ショット粒子直径0.0795 mmとなると、中心部の ϵ_{eq} の値3.45に対して、中心部と隣り合う粒子の間には、 ϵ_{eq} が急激に低下する箇所が観察されるが、山なり形状をもって、ほぼ同等の ϵ_{eq} が隣のショット粒子内においても、認められていた。また、ショット粒子直径0.060 mmでも、中心部の ϵ_{eq} の値3.35と同じ ϵ_{eq} が両隣のショット粒子において、得られていることがわかる。なお今回のモデルケースでは、球体を一度物体に衝突させただけの場合であるため、実際のショットピーニング工程で行われる複数回粒子を衝突させるプロセスの場合には、この山なり形状の ϵ_{eq} は、ある程度解消されるものと推察される。以上の結果から、ショット粒子直径を0.0795 mm～0.060 mmまで微細化させれば、ショット粒子速度は加速し、得られる ϵ_{eq} は超微細粒ステンレス鋼を得る上で必要な3.16に到達することがわかった。

7.3 実験方法

7.3.1 ショット粒子径を変化させたショットピーニング試験

上記数値解析により、微細粒ステンレス鋼を得る上で必要な ϵ_{eq} は、ショット粒子直径0.0795 mm～0.060 mmとした場合、確保できることがわかった。この結果から、ショットピーニング実施時に用いるショット粒子直径として、0.143 mm、0.094 mm、0.0795 mm、0.060 mmを用意し、第2章で用いたSUS304L供試材にショットピーニングを適用した後の表層部における微細粒組織の有無を調査した。なお本ショットピーニングプロセスは室温で行われるため、付与されたひずみに対して静的再結晶を生じさせ、残留応力を解放する必要がある。そこで本章では、第4章にて明らかとなった冷間圧延後に微細粒組織を得る上での再結晶熱処理条件である昇温速度3.1 °C/s、再結晶温度900 °C×60 sを選定することとした[3]。得られた材料に対しては、EBSDにより結晶方位解析を実施した。

7.3.2 応力腐食割れ評価試験

7.3.1にて表層結晶粒微細化したSUS304Lを、第5章、第6章にて実施したBWR運転環境下で動的ひずみ時効に起因した粒内SCC、粒界SCCの生じる条件下に調整し、SSRTを実施した。この際の水質は、粒内SCCの生じる条件として、288 °C、圧力10 MPa、DO 10 ppbとし、粒界SCCの生じる条件として、288 °C、圧力10 MPa、DO 20000 ppbとした。また引張試験速度としては、 $3.1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の低ひずみ速度にてSSRTを実施した[4]。

7.3.3 微細構造解析

SSRT後の破断した試験片の外観及び破断部直上、側面部を、FE-SEMにて観察した。またDOを10 ppb、20000 ppbに調整したそれぞれのSSRT試験片の破断部断面のTD面において、試験片表面の結晶粒径とSCCによるクラック発生の相関を調査すべく、EBSDによる結晶方位解析を実施した。

7.4 結果

7.4.1 各ショット粒子径でショットピーニングされた後の表層部における結晶粒径分布

Fig. 7-3 にショット粒子直径 0.143 mm、0.094 mm、0.0795 mm、0.060 mm の粒子を SUS304L に空気圧 0.6 MPa、大気圧 0.1 MPa で衝突させ、その後 900 °C×60 s の再結晶処理を施した材料における表層部の IPF マップを示す。ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させ

た後、900 °Cで熱処理した SUS304L では、ショット前とほとんど変わらない結晶粒径 30 μm 以上の粗大な結晶粒が観察された。一方で、ショット粒子直径 0.094 mm を衝突させた後、900 °Cで熱処理した SUS304L では、一部 10 μm 程度の微細粒が表層に観察された。さらに、ショット粒子直径 0.0795 mm を衝突させた後、900 °Cで熱処理した SUS304L では、結晶粒径 5 μm 以下の微細な結晶粒が表層部に観察された。最後にショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °Cで熱処理した SUS304L では、結晶粒径 3 μm 以下の微細な結晶粒が表層部一面に均一に形成されていた。

7.4.2 ショットピーニング材を粒内 SCC が生じる BWR 運転環境下に晒した際の SSRT 後の応力-ひずみ線図変化

Fig. 7-4 にショット粒子直径 0.143 mm、0.0795 mm、0.060 mm を SUS304L に衝突させた後、900 °C \times 60 s で再結晶処理を施した SSRT 試験片を、BWR 運転環境下で粒内 SCC が発生する条件で SSRT した後の応力-ひずみ線図を示す。最大引張強さは、いずれもショット粒子直径による差は生じていなかったが、破断ひずみについては、粗大なショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °Cで熱処理した SUS304L において、ショット粒子直径 0.0795 mm、0.060 mm を衝突させた後、900 °Cで熱処理した SUS304L と比較して、明らかに低い値を示した。特に、ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °Cで熱処理した SUS304L では、応力-ひずみ線図に DSA の特徴である緑丸で示すセレーションが生じていた。

7.4.3 ショットピーニング材を粒内 SCC が生じる BWR 運転環境下に晒した際の SUS304L における SSRT 破断後の破面観察

Fig. 7-5 に異なるショット粒子直径でショットピーニング処理を施した後、900 °Cで熱処理を行った SUS304L に対して、粒内 SCC が生じる BWR 運転環境下で SSRT を実施した SSRT 試験片における破断面直上及び側面部の FE-SEM 組織観察結果を示す。ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °Cで熱処理した SUS304L では、側面部に大きく開口した側面割れが発生していた。一方で、ショット粒子直径 0.0795 mm を衝突させた後、900 °Cで熱処理した SUS304L では、側面割れは数多く認められるものの、開口幅が小さくなっている様子が観察された。さらにショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °Cで熱処理した SUS304L では、側面割れの開口幅はさらに小さくなり、明らかに割れの進展が抑えられている様子が観察された。Fig. 7-6 に異なるショット粒子直径でショットピーニング処理を施した後、900 °Cで熱処理を行った SUS304L に対して、粒内 SCC が生じる BWR 運転環境下で SSRT

を実施した後の SSRT 試験片における破断部側面表面の EBSD 観察結果を示す。ショット粒子直径 0.143 mm、0.0795 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L においては、表層部に 50 μm 以上の深さを持つクラックが数多く観察されており、これらは赤丸で示すように、いずれも粒内に進展していた(Fig. 7-6 (a)、(c))。一方で、ショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L においては、表層から 10 μm 程度の領域に結晶粒径 3 μm 以下の微細な結晶粒が、IPF マップにより確認できた(Fig. 7-6 (e))。特にこの材料におけるクラック進展深さは、赤丸で示すようにいずれも微細粒領域内で留まっている様子が観察され、クラックの進展深さがこれまでよりも浅くなっている様子が観察された。以上の結果から、ショットピーニングにより、相当塑性ひずみ 3.16 以上の圧縮応力を意図的に表層部に付与し、その後再結晶処理を施せば、材料表層部の結晶粒径を 3 μm 以下に結晶粒微細化できることが明らかとなったことに加え、それら微細粒領域は、クラックの進展を抑制できる可能性が示された。一方で、相当塑性ひずみ 3.16 に到達しないショットピーニング処理の場合、材料内部の圧縮応力が未だ残存した状態で、未再結晶組織となっているものと水され、これにより破断ひずみも低い値となったものと推察される。Fig. 7-6 (b), (d), (f)に、Fig. 7-6 (a), (c), (e)の IQ 像に対して、双晶界面の一つである対応粒界の{111} / Σ3 における結晶粒界性格分布を重ねたものを示す。ショット粒子直径 0.143 mm、0.0795 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L においては、多くの{111} / Σ3 が組織内に存在していることがわかった。一方で、ショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L においては、{111} / Σ3 の存在領域は、微細粒となっている表層部のみに集中しており、母材内部には、ほとんど観察されなかった。以上のことから、ショットピーニング処理により形成された表層部微細粒領域には、クラックの伝播を抑制する{111} / Σ3 が集中していた。これらの結果から、ショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SUS304L では、表層部に{111} / Σ3 が数多く形成されたことで、表層部の転位の均一化が促進され、側面割れの開口幅が小さくなった可能性が考えられる。

7.4.4 ショットピーニング材を粒界 SCC が生じる BWR 運転環境下に晒した際の SSRT 後の 応力-ひずみ線図変化

Fig. 7-7 にショット粒子直径 0.143 mm、0.0795 mm、0.060 mm を SUS304L に衝突させた後、900 °C × 60 s で再結晶処理を施した引張試験片を、BWR 運転環境下で粒界 SCC が発生する条件で SSRT した後の応力-ひずみ線図を示す。ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L に対しては、最大応力値に達した瞬間に、急激

に応力が低下する異常破断したかのような破断ひずみ値となった。一方で、ショット粒子直径 0.0795 mm、0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L に対しては、破断ひずみがこれまでで最も高い値を示した。これらの値は、第 2 章 Fig. 2-2 で得られた大気中での破断ひずみ値と同等であった。また最大引張強さにおいては両者とも、ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L と比較して、多少高い値を示した。

7.4.5 ショットピーニング材を粒界 SCC が生じる BWR 運転環境下に晒した際の SUS304L における SSRT 破断後の破面観察

Fig. 7-8 にショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SUS304L において BWR 運転環境下で粒界 SCC が生じる条件下で SSRT した後の破断部外観写真を示す。通常の引張試験片は、平行部付近で一般的に破断するが、本試験片は、つかみ部である根元から破断が生じていることがわかる(Fig. 7-8 (a))。特に、破断部直上を観察すると、全面が凹凸を帯びた形状で破壊していることがわかる(Fig. 7-8 (b))。これは第 2 章の Fig. 2-4 の破面観察結果と同様の破面形態であり、典型的な粒界 SCC による破壊現象が生じているものと推察される。Fig. 7-9 に異なるショット粒子直径でショットピーニング処理を施した後、900 °C で熱処理を行った SUS304L に対して、粒界 SCC が生じる BWR 運転環境下で SSRT を実施した SSRT 試験片における破断面直上及び側面部の FE-SEM 組織観察結果を示す。ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SUS304L では、Fig. 7-8 と同様に、全面が凹凸を帯びた形状となっており、側面部では一部開口したクラックも観察された(赤丸)。一方で、ショット粒子直径 0.0795 mm、0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L では、破面直上に凹凸を帯びた破面形態は一切観察されず、また側面部においても、クラックも認められなかった。また試験片自体もくびれており、延性的な破壊形態を呈していた。以上のことから、ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L では、脆性破壊が生じており、ショット粒子直径 0.0795 mm、0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L では、延性破壊が生じたものと推察される。Fig. 7-10 に異なるショット粒子直径でショットピーニング処理を施した後、900 °C で熱処理を行った SUS304L に対して、粒界 SCC が生じる BWR 運転環境下で SSRT を実施した後の SSRT 試験片における破断後の側面部表面の IPF マップ及び IQ 像を示す。ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L では、表層部より結晶粒界に沿って、クラックが進展している様子が観察された(赤丸)。この現象は、第 2 章の Fig. 2-4 の破

面観察結果と同様の結果であり、明らかに粒界 SCC が生じているものと推察される。一方で、ショット粒子直径 0.0795 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUSU304L では、表層部に結晶粒径 5 μm 以下の微細な結晶粒が一部確認できた。またショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L では、3 μm 以下の微細粒が広範囲に渡って、表層部にバンド状に形成されていることが確認できた。特にこれら表層部周辺には結晶粒界に沿ったクラックは観察されていなかった。以上の結果から、本材料を用いて、SCC に及ぼす結晶粒微細化の影響を調査した結果、表層微細粒 SUS304L を用いれば、粒内 SCC 及び粒界 SCC による表層からのクラック進展を抑制できる材料となりえる可能性が示された。特に、これまで溶存酸素量を制御することで SCC 発生を抑制してきた原子力プラント制御に対して、本ショットピーニング処理を実施すれば、それら溶存酸素量制御は必要なく、どんな溶存酸素環境下であっても、SCC の生じにくい炉内構造物を創製することが可能となるものと期待される。

7.5 結言

本章では、厚肉部材に適用可能な表層部のみに微細粒組織を形成することができるショットピーニング加工プロセスを構築するとともに、その加工材の粒内 SCC、粒界 SCC に及ぼす表層微細粒組織の影響について評価した。その結果、以下の結論が得られた。

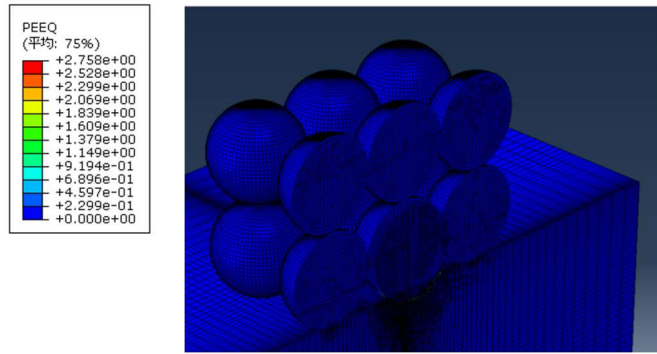
- (1) ショット粒子直径を変化させた際の相当塑性ひずみ分布を、数値解析により行った。その結果、ショット粒子直径 0.0795 mm、0.060 mm では、ショット粒子と対象物との接触部において、一様に高い相当塑性ひずみを得られ、超微細粒ステンレス鋼を得る上で必要な値 3.16 を満足した。
- (2) ショット粒子直径 0.143 mm、0.094 mm、0.0795 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SUS304L では、表層部に一部微細粒は認められるものの、粗大な結晶粒が大半であった。一方で、ショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SUS304L では、結晶粒径 3 μm 以下の微細な結晶粒が表層部一面に均一に形成されていた。
- (3) ショットピーニング材を粒内 SCC が生じる BWR 運転環境下に晒し、SSRT 試験を実施した結果、応力-ひずみ線図の破断ひずみ値に対して、粗大なショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SUS304L では、ショット粒子直径 0.0795 mm、0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SUS304L と比較して、明らかに低い値を示した。また、これらの破断部側面を観察した結果、ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SUS304L では、側面部に大きく開口した側面割れが発生してい

た。一方で、ショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SU304L では、側面割れの開口幅は小さくなり、クラックの進展は抑えられていた。

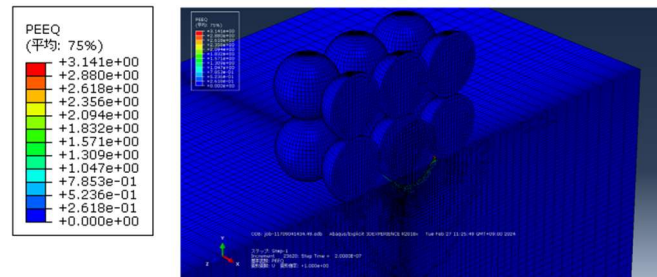
- (4) ショットピーニング材を粒内 SCC が生じる BWR 運転環境下に晒し、SSRT 試験を実施した後の SSRT 試験片における破断後の側面部表面の EBSD 観察を行った結果、表層部に微細粒組織を形成したショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SU304L においては、表層部の微細粒組織内に多くの {111} / Σ3 対応粒界が存在していた。この対応粒界が、側面割れの開口幅を小さくするとともに、クラック進展抑制に寄与した可能性が考えられる。
- (5) BWR 運転環境下で粒界 SCC が発生する条件下で SSRT した後の応力-ひずみ線図の破断ひずみ値について、粗大なショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L に対しては、最大応力値に達した瞬間に、急激に応力が低下する異常破断したかのような現象が認められた。一方で、ショット粒子直径 0.0795 mm、0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L に対しては、高い破断ひずみを示した。またこれらの破面側面部を観察した結果、ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理した SUS304L においては、つかみ部である根元から破断が生じていた。特に、破断部直上を観察すると、全面が凹凸を帯びた形状で破壊しており、典型的な粒界 SCC による破壊形態が生じているものと推察される。一方で、ショット粒子直径 0.0795 mm、0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L では、延性破壊となっていた。
- (6) ショットピーニング材を粒界 SCC が生じる BWR 運転環境下に晒し、SSRT 試験を実施した後の試験片における破断後の側面部表面の EBSD 観察を行った結果、ショット粒子直径 0.143 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L では、表層部より結晶粒界に沿って、クラックが進展している様子が観察された。この現象は、典型的な粒界 SCC による破壊形態が生じているものと推察される。一方で、ショット粒子直径 0.060 mm を衝突させた後、900 °C で熱処理を行った SUS304L では、微細粒が広範囲に渡って、表層部にバンド状に形成されており、これら表層部周辺には結晶粒界に沿ったクラックは観察されていなかった。

参考文献

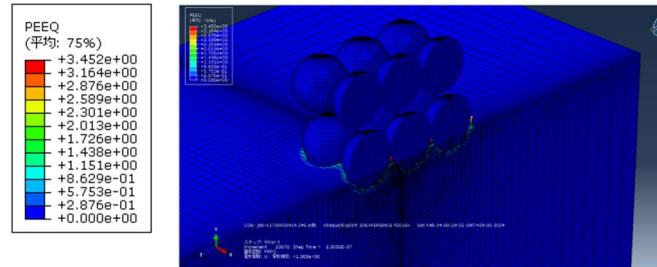
- [1] 佐野 雄二, 向井 成彦, 小畑 捻, 加藤 裕実, 山本 哲夫, 溶接学会誌, 第75巻, 第7号 (2006) 33-36.
- [2] 小川 一義, 浅野 高司, 斎藤 昭則, 河村 清美, 萩野 峯雄, 相原 秀雄, 日本機械学会論文集(C編), 60 巻, 571 号 (1994-3) 392-397.
- [3] N. Hirota, F. Yin, T. Inoue, T. Azuma, ISIJ International, vol.48, No.4 (2008) 475-482.
- [4] 広田 憲亮, 中野 寛子, 武田 遼真, 井手 広史, 土谷 邦彦, 小林 能直, 材料の科学と工学, Vol. 61, No. 6 (2024) 248-252.



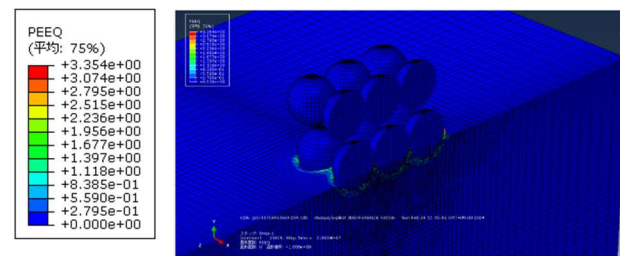
(a) ϵ_{eq} at a particle size of 0.143 mm



(b) ϵ_{eq} at a particle size of 0.094 mm



(c) ϵ_{eq} at a particle size of 0.0795 mm



(d) ϵ_{eq} at a particle size of 0.060 mm

Fig. 7-1 ϵ_{eq} distribution diagram obtained through numerical analysis when 18 shot particles, with diameters varying as (a) 0.143 mm, (b) 0.094 mm, (c) 0.0795 mm and (d) 0.060 mm, are arranged in two rows of 9 particles each and simultaneously impacted on the SUS304L.

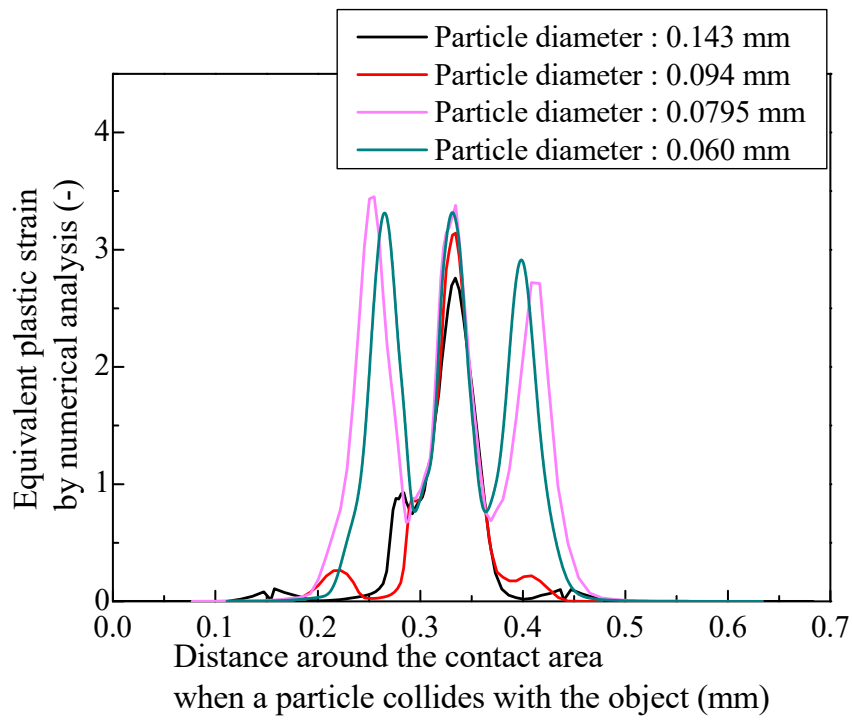


Fig. 7-2 ϵ_{eq} distribution in the outermost surface layer of SUS304L after numerical analysis in Fig. 7-1.

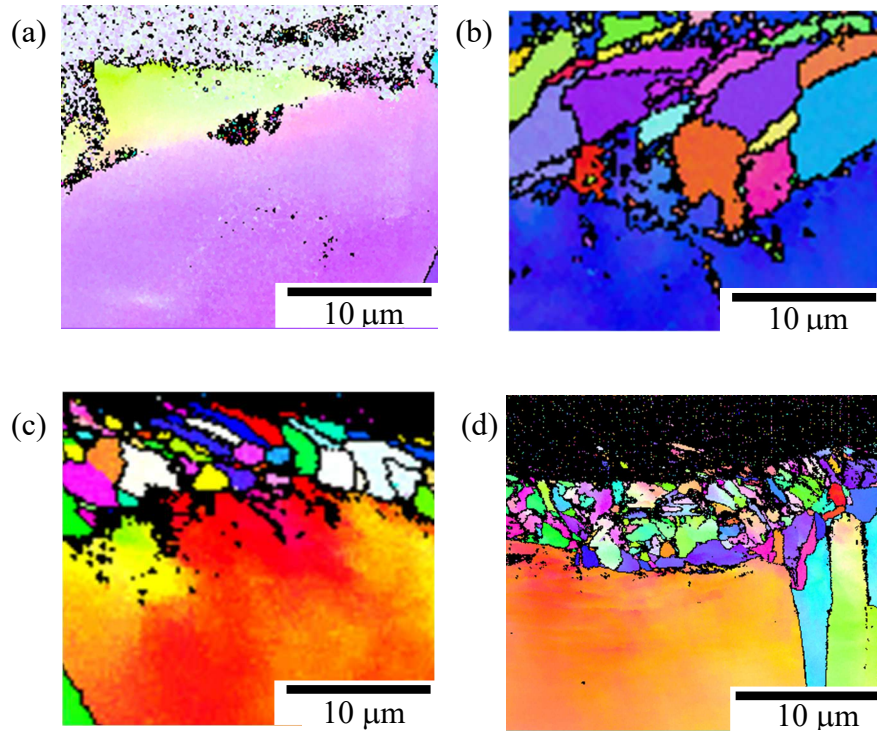


Fig. 7-3 IPF maps of the surface layer of SUS304L after recrystallization treatment at 900 °C for 1 min following the impact of shot particles with diameters of (a) 0.143 mm, (b) 0.094 mm, (c) 0.0795 mm, and (d) 0.060 mm on SUS304L at an air pressure of 0.6 MPa and atmospheric pressure of 0.1 MPa.

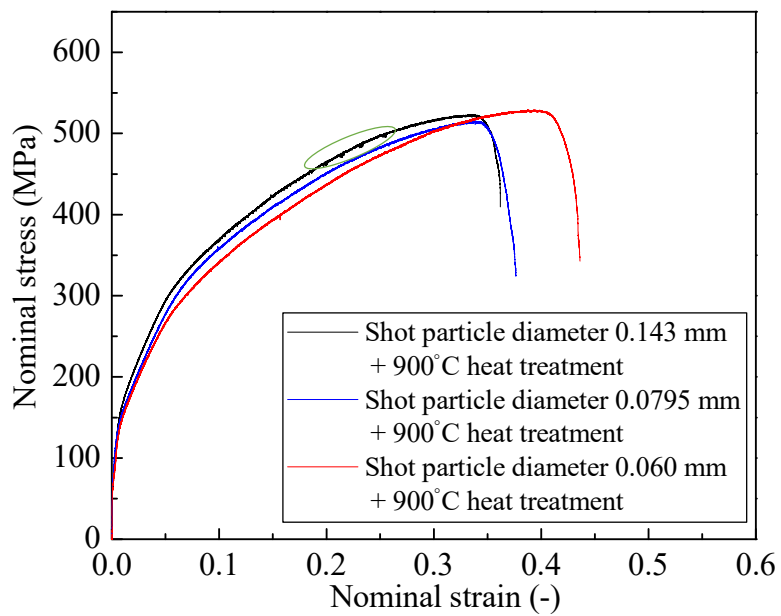


Fig. 7-4 Stress-strain curve after SSRT under conditions where intragranular SCC occurs in a BWR operating environment, for tensile test specimens subjected to recrystallization treatment at 900 °C for 1 min following the impact of shot particles with diameters of 0.143 mm, 0.0795 mm, and 0.060 mm on the SUS304L.

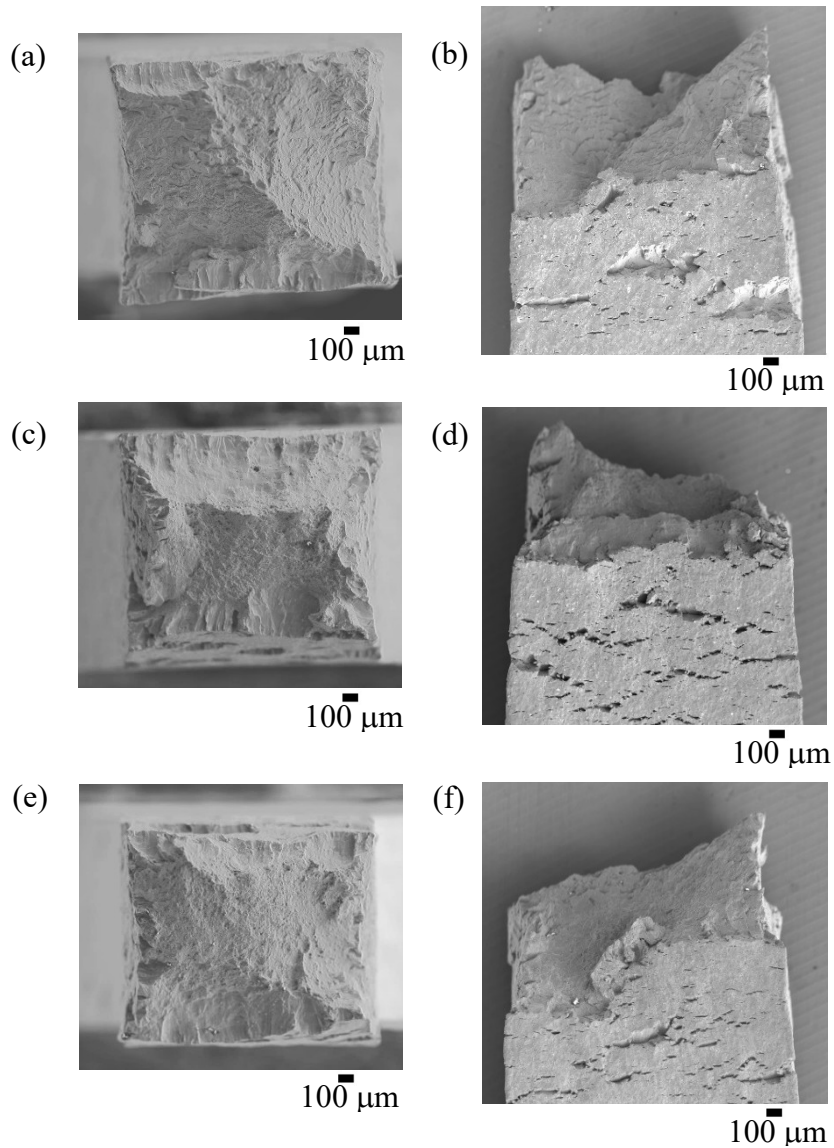


Fig. 7-5 Fracture surface observation of the area directly above and on the side of the fracture surface of tensile test specimens after SSRT, conducted in a BWR operating condition where intragranular SCC occurs, following shot peening with different shot particle diameters and subsequent heat treatment at 900 °C on SUS304L: (a) directly above and (b) side view after shot peening with a particle diameter of 0.143 mm, (c) directly above and (d) side view after shot peening with a particle diameter of 0.0795 mm, (e) directly above and (f) side view after shot peening with a particle diameter of 0.060 mm.

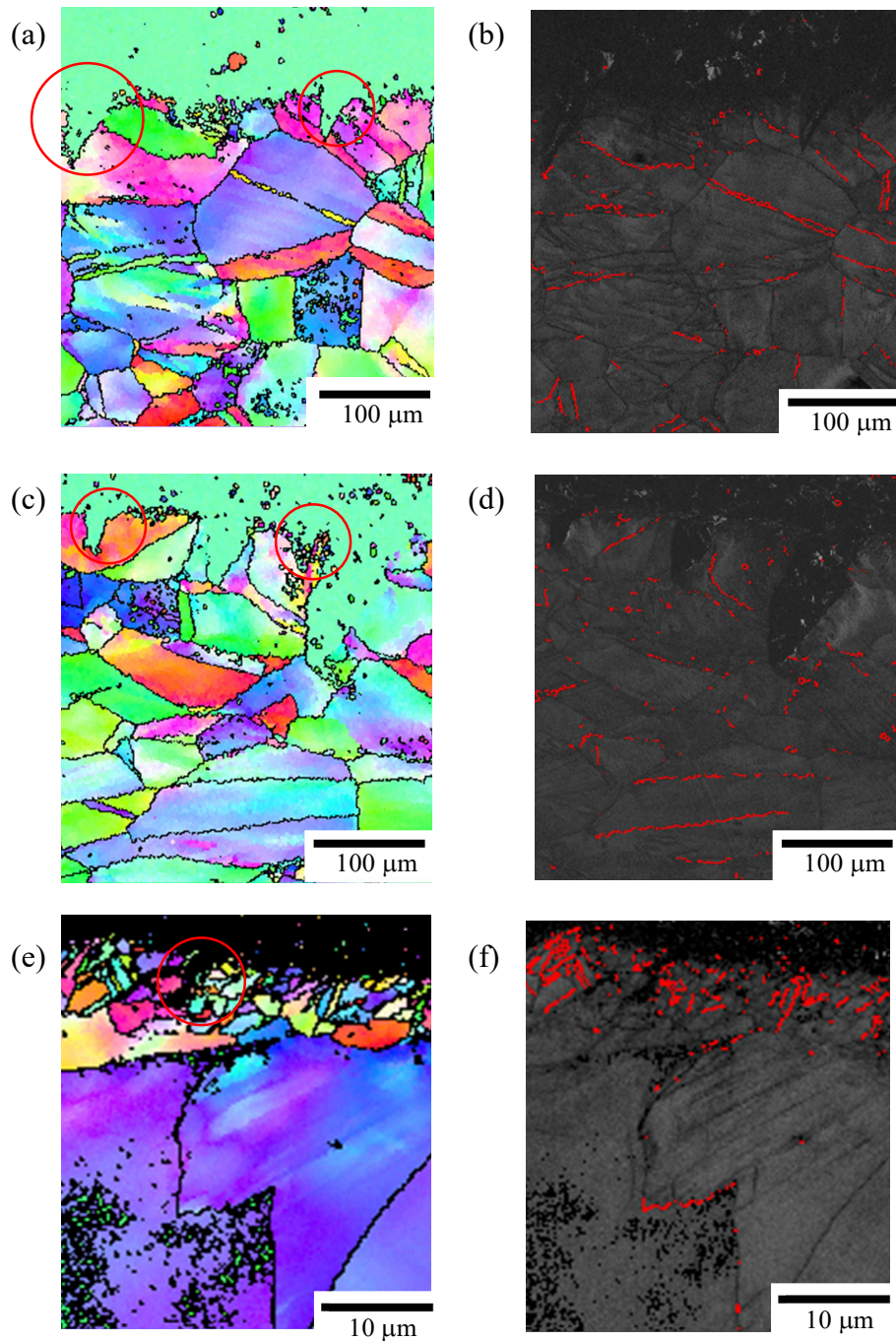


Fig. 7-6 IPF maps of the side surface of fracture specimens after SSRT under BWR operating condition where intragranular SCC occurred, treated with shot peening using different shot particle diameters and heat-treated at 900 °C on SUS304L, and IQ images showing the distribution of $\{111\} / \Sigma 3$ along the twin boundaries: (a) IPF map and (b) distribution of $\{111\} / \Sigma 3$ for shot diameter 0.143 mm, (c) IPF map and (d) distribution of $\{111\} / \Sigma 3$ for shot diameter 0.0795 mm, (e) IPF map and (f) distribution of $\{111\} / \Sigma 3$ for shot diameter 0.060 mm.

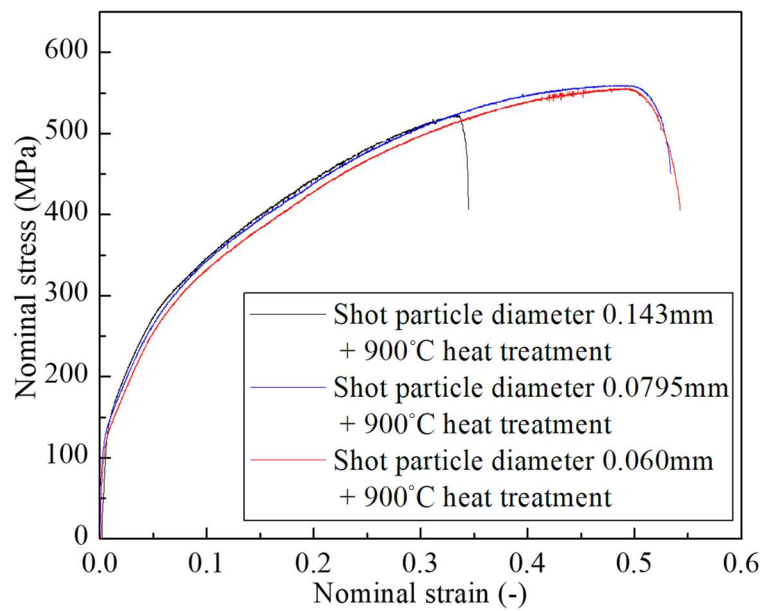


Fig. 7-7 Stress-strain curve after SSRT under conditions where intergranular SCC occurs in a BWR operating environment, for tensile test specimens subjected to recrystallization treatment at 900 °C for 1 min following the impact of shot particles with diameters of 0.143 mm, 0.0795 mm, and 0.060 mm on the SUS304L.

(a)



(b)



Fig. 7-8 Fracture surface images of SUS304L subjected to shot peening with a shot particle diameter of 0.143 mm, followed by heat treatment at 900 °C, after SSRT under BWR operating environment where intergranular SCC occurs: (a) Overall view, (b) Area directly above the fracture surface.

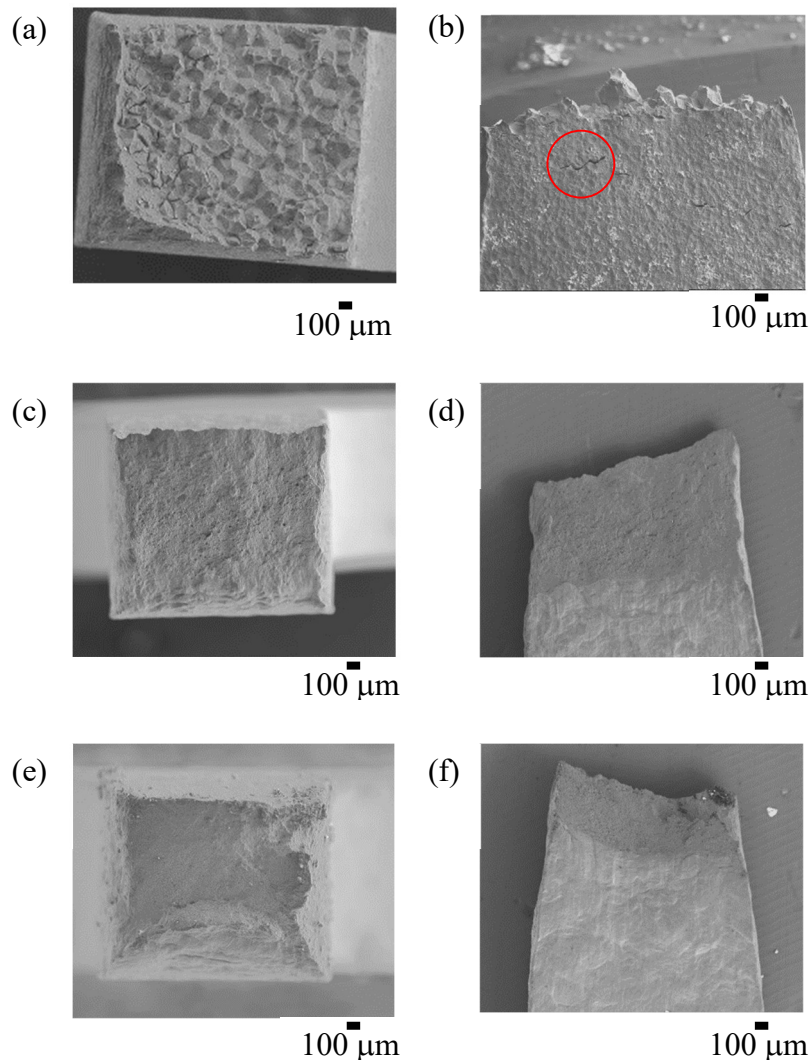


Fig. 7-9 Fracture surface observation of the area directly above and on the side of the fracture surface of tensile test specimens after SSRT, conducted in a BWR operating condition where intergranular SCC occurs, following shot peening with different shot particle diameters and subsequent heat treatment at 900 °C on SUS304L: (a) directly above and (b) side view after shot peening with a particle diameter of 0.143 mm, (c) directly above and (d) side view after shot peening with a particle diameter of 0.0795 mm, (e) directly above and (f) side view after shot peening with a particle diameter of 0.060 mm.

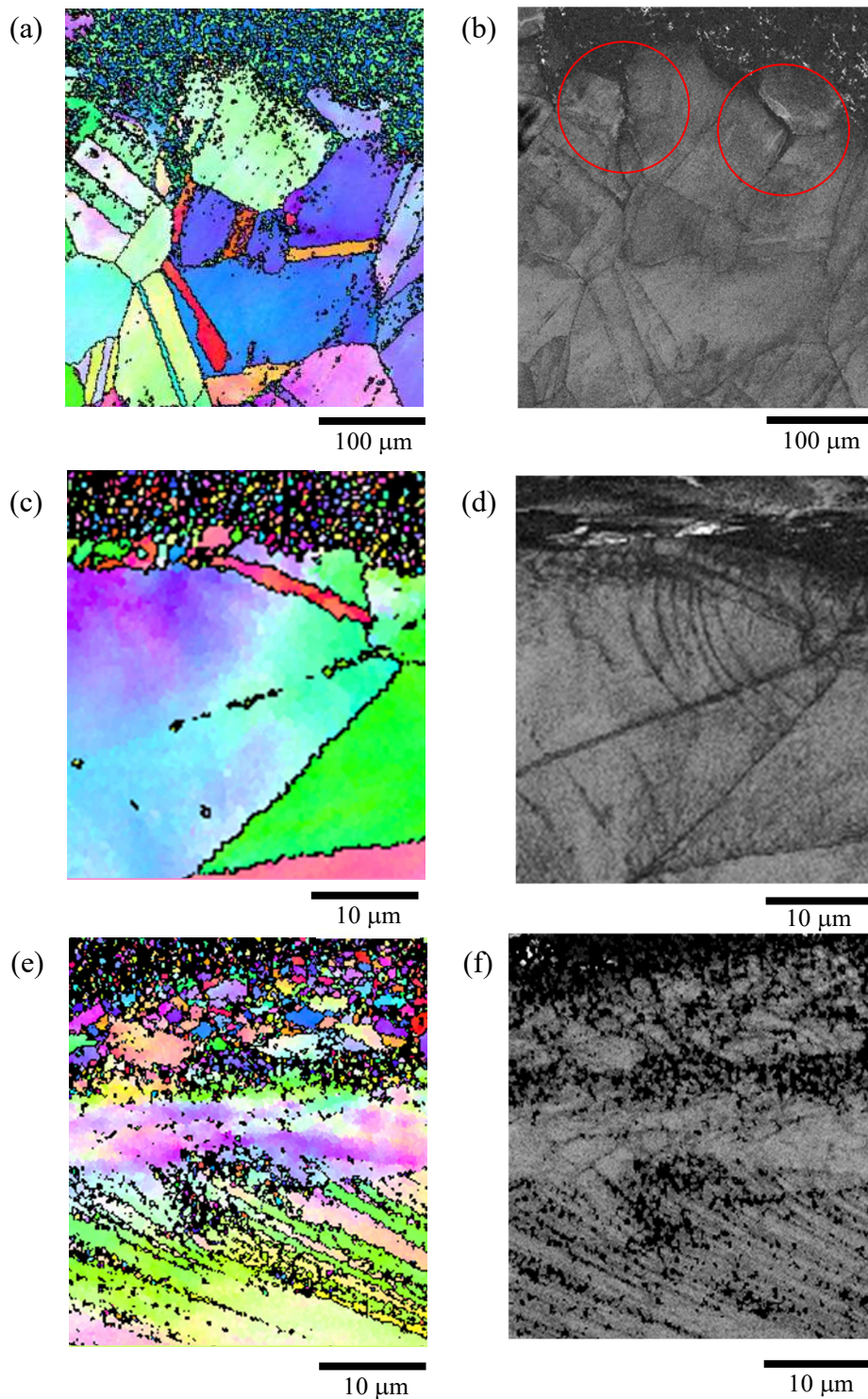


Fig. 7-10 IPF maps and IQ images of the side surface of fracture specimens after SSRT under BWR operating conditions where intergranular SCC occurred, treated with shot peening using different shot particle diameters and heat-treated at 900 °C on SUS304L: (a) IPF map and (b) IQ image for shot diameter 0.143 mm, (c) IPF map and (d) IQ image for shot diameter 0.0795 mm, (e) IPF map and (f) IQ image for shot diameter 0.060 mm.

第8章

結論

8.1 総括

本論文では、原子力発電所における燃料棒を支えるシュラウドにおいて、頻発している応力腐食割れ(SCC)に対して、結晶粒内及び結晶粒界におけるクラック発生過程の違いを系統的に把握した。またこれらクラックを抑制するための対策として、ステンレス鋼の結晶粒微細化に着目し、その創製手法の確立、また結晶粒微細化によるクラック抑制効果の検証を行った。これらの知見に基づき、実用的にシュラウドへの結晶粒微細化を成し遂げるための加工プロセスの提案及び応力腐食割れ抑制の可能性について、示した。本論文は、8章から構成されている。以下に本研究で得られた知見を総括する。

第1章「緒論」では、原子力発電は、CO₂削減や安定的な電力供給に寄与し、世界各国で運転期間の延長や新設が検討されている一方で、未だ原子力構造部材であるシュラウド等において、SCCが発生しており、このクラック抑制対策は、未解決となっていることを述べた上で、結晶粒超微細化技術を適用することの重要性を指摘し、本論文の意義及び目的、構成を示した。

第2章「原子炉運転環境下での粒内SCCと粒界SCCの明確化」では、原子炉運転環境を模擬した上で、溶存酸素(DO)濃度の変化がSCCに与える影響について、調査した。その結果、破断ひずみはDO濃度が極端に低い場合、また極端に高い場合に低下することを明らかにした。特に、DO 100 ppb以下の低DO濃度では応力-ひずみ線図に動的ひずみ時効に起因したセレーションが観察され、ひずみ速度が遅くなるほど、その傾向は顕著に現れるとともに、その材料の破面形態は、典型的な粒内SCCとなっていることを明らかにした。一方で、DO 8500 ppbにおいては、脆性破面は観察されず、DO 20000 ppbとなると、顕著な粒界SCCが観察された。これらの酸化皮膜形態を調査した結果、DO 20000 ppbでは、Fe、Cr系酸化皮膜が形成されており、これら皮膜の剥離が粒界SCC発生の要因となっていると結論した。

第3章「動的再結晶を用いた超微細粒ステンレス鋼創製」では、数値解析とSalvatoriらの1パス圧縮試験に基づくプロセスパラメータマップを活用し、温間溝ロール圧延機を用いての γ 系ステンレス鋼の動的再結晶による超微細化創製方法を調査した。その結果、数値解析により、相当塑性ひずみ3.16となる超微細粒組織を得る加工プロセスを導出した。このプロセスを用いて、実際溝ロール圧延機での試験を実施した結果、棒鋼の中心部では粗大な結晶粒が観察されたが、表層部では、超微細粒組織が認められた。一方で、本材料に対して、室温での引張試験を実施した結果、予想以上の高い引張強度を示し、圧延による転位ひずみ残存

の可能性が示唆された。このことから、材料全域での超微細化が困難となった理由は、部位によるひずみ速度のばらつき、ロールへの抜熱等による再結晶未達によるものと考えられる。

第4章「静的再結晶を用いた超微細粒ステンレス鋼創製」では、強冷間圧延後のステンレス鋼に対する非等温焼きなまし処理による静的再結晶と粒成長挙動について調査した。その結果、再結晶完了温度は昇温速度に依存し、速い昇温速度になるほど、結晶粒は微細化した。この際の反応速度式は、SUS316Lにおける粒成長の活性化エネルギー50 kJ/mol を基に導出が可能であり、かつ粒成長指数は、2.5~3.0 となることが明らかとなった。これにより、超微細粒組織の生成に非等温焼きなまし処理を用いることは有効であることが示され、昇温速度を0.093 °C/s よりも速い昇温速度とすれば、超微細粒組織が得られると結論した。

第5章「粒内 SCC に及ぼす結晶粒微細化の影響」では、SUS304L の結晶粒径と BWR 運転環境下での粒内 SCC 発生有無の関係を SSRT により調査した。その結果、粒内 SCC 発生条件下では、結晶粒径 28.4 μm 以下の微細粒 SUS304L の場合、大気中での引張特性と同等の破断ひずみを示したが、39.5 μm 以上の SUS304L では脆性破面と側面クラックが発生した。また、結晶粒径 28.4 μm 以下の微細粒 SUS304L では、延性破面率が高く、{111} / Σ3 対応粒界の割合も多くなっていたが、結晶粒粗大化に伴い、それらの割合は徐々に減少した。以上のことから、結晶粒微細化は動的ひずみ時効に起因したセレーションを抑制するとともに、対応粒界の存在により、転位は結晶粒界へ移動しやすくなることで、転位の均一化が促進され、粒内 SCC による延性低下を抑制する方向に寄与したと結論した。

第6章「粒界 SCC に及ぼす結晶粒微細化の影響」では、SUS304L の結晶粒径と BWR 運転環境下での粒界 SCC 発生の有無の関係を SSRT により調査した。その結果、粗大粒 SUS304L では延性が大幅に減少し、破断面にクラックが発生した。特に、結晶粒径 28.4 μm 以上の SUS304L では酸化皮膜が厚く、剥離やクラック進展が観察された。一方、微細粒 SUS304L では、薄い Cr₂O₃ 層のみが形成され、クラックはほとんど認められなかった。以上のことから、粗大粒 SUS304L では粒界拡散が支配的となり、表層部に厚い酸化皮膜を形成するとともに、粒界脆弱化が進行したが、微細粒 SUS304L では、格子拡散が支配的となることで、酸化皮膜は薄く緻密なものとなり、粒界 SCC 発生が抑制されたと結論した。

第7章「実用的な表層部クラック抑制手法の提案及び評価」では、ショットピーニングによる

SUS304L への表層微細粒組織形成を目指すべく、数値解析により、相当塑性ひずみ 3.16 以上となる加工プロセスの検討及びその材料の粒内 SCC、粒界 SCC に及ぼす影響について調査した。その結果、ショット粒子直径を微細化するほど、素材に付与される相当塑性ひずみは増加し、ショット粒子直径を 0.060 mm とすれば、粒子間の相当塑性ひずみが一様に高いひずみ分布を示すことが明らかとなった。そこで、このショット粒子直径でのショットピーニング試験を実施するとともに、第 4 章で明らかとなった 900 °C での静的再結晶処理をその後に施すことにより、結晶粒径 3 μm 以下の微細粒組織を表層全域に均一に形成できることを確認した。一方で、これら材料における粒内 SCC に及ぼす影響については、粗大なショット粒子直径 0.143 mm をショットピーニング後、900 °C で再結晶処理した SUS304L では、破断ひずみが低く、側面割れも多く認められたが、微細なショット粒子直径 0.060 mm を用いた SUS304L では、クラックが抑制され、健全な延性破面を示した。またこれら微細粒領域では {111} / Σ3 対応粒界が多く存在し、クラック進展抑制に寄与した可能性が示唆された。さらに、これら材料における粒界 SCC に及ぼす影響については、粗大なショット粒子直径 0.143 mm を使用した SUS304L では、最大応力到達後に急激な応力低下を生じ、粒界 SCC による早期破断が確認された。一方、ショット粒子直径 0.060 mm や 0.0795 mm を使用した SUS304L では、延性破壊となっており、これら材料の表層にはクラックも観察されず、粒界 SCC は抑制されていた。

第 8 章「結論」では、各章で得た知見を総括し、今後の課題を述べた。

8.2 今後の課題

- ・数値解析を用いた表層微細粒組織形成領域拡大に向けたショットピーニングプロセスの検討
- ・ショットピーニング処理後に粒内 SCC 及び粒界 SCC を生じた材料及び生じにくかった材料における酸化皮膜形態の把握
- ・厚肉サンプルを用いてのショットピーニングによる表層微細粒組織形成有無の確認
- ・実機適用に向けた静的再結晶熱処理による昇温速度、熱処理温度の最適化検討
- ・ショットピーニング処理と静的再結晶処理を施した試験片を実機 BWR 運転環境下に設置後、長時間試験による SCC 評価及び検証

謝辞

本研究の遂行及び本論文の構成にあたり、ご指導、ご鞭撻頂きました東京科学大学 小林能直 教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究に対して、ご指導並びにご審査頂くとともに、温かい激励のお言葉を頂きました東京科学大学 小林 覚 准教授、また公聴会にお越し頂き、激励のお言葉を頂きました東京科学大学 竹山 雅夫 特任教授に厚く御礼申し上げます。さらに、本論文に貴重なご意見、ご教示を頂きました東京科学大学 安井 伸太郎 准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は、著者が主に日本原子力研究開発機構にて行った成果です。従いまして、本研究遂行にあたり、日本原子力研究開発機構 環境技術開発部 土谷 邦彦 部長をはじめとする多くの皆様にご指導並びに多大なるご支援を賜りました。この場を借りまして、厚く御礼申し上げます。特に、ご多忙にも関わらず、本研究を遂行する上で、各種試験装置の使用許可に関して、多大なるご助力を頂きました日本原子力研究開発機構 環境技術開発部 廃止措置推進課 井手 広史 課長に厚く御礼申し上げます。

また第2章の論文を構成する上では、東京科学大学にて連携フェローをされております独立行政法人 物質・材料研究開発機構 出村 雅彦 部門長に多大なるご助言を頂きました。ご指摘なければ、論文完成には至らなかったと思います。この場を借りまして、厚く御礼申し上げます。

また第3章、第4章の論文を構成する上では、独立行政法人 物質・材料研究開発機構 井上忠信 博士、木村 勇次 博士に、超微細粒鋼創製手法から、EBSD 観察方法までその技術のすべてをご教示頂きました。この場を借りまして、厚く御礼申し上げます。

また第5章、第6章の論文を構成する上では、茨城県産業技術イノベーションセンター 行武 栄太郎 博士、勝山 秀信 技師に、高温及び室温大気環境下での SSRT 試験をご実施頂きました。0.2 %耐力と結晶粒径の関係を非常に精度よくホールペッチ則で整理できたのは、一重にお二人のお力があつたからこそと正直思っております。この場を借りまして、厚く御礼申し上げます。

また第7章のショットピーニングによる表層微細粒組織形成には、株式会社コバヤシ 小林 淳一 社長、小林 恵子 専務との試行錯誤なしに、実現することは困難でした。従業員の方々にもご協力頂いたこと、この場を借りまして、厚く御礼申し上げます。

同世代として、互いに励ましあい、ともに切磋琢磨いたしました社会人博士課程のブリジストン 徳富 一敬 主査に感謝いたします。また常日頃から、学生生活の現状や私生活について、

気軽に接してくださった東京科学大学 中瀬研 中沢 亮太 氏に感謝いたします。

なお、上記以外にも、多くの方々のご助力と激励を頂き、本論文の完成に至りました。本論文の完成へと導いてくださったすべての方々に厚く御礼申し上げます。

最後に、博士課程進学を決意した日から、いつも無理を言って試験片加工を引き受けてくださった株式会社物質資源化研究所 小堀 武夫 氏、またあなたならいつか論文を完成できると、常に励ましてくださった妻、子供たち、そして両親、祖母 小林 政子 氏に厚く感謝申し上げます。

2025.2.17 広田 憲亮