

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656563

研究課題名(和文) その場観察による剥離粒界検出を用いたステンレス鋼の照射後粒界脆化機構の解明

研究課題名(英文) Study on mechanism of grain boundary embrittlement of austenitic stainless steel after irradiation using in-situ monitoring system of grain boundary separation

研究代表者

長谷川 晃 (Hasegawa, Akira)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80241545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ステンレス鋼のヘリウムによる粒界破壊の機構解明のために、Fe-15Cr-20Niの単純三元系合金にサイクロトロンでヘリウムを注入し、高温での一定歪み付加と表面の状況を観察の繰り返しによる、擬似的なその場観察により、ヘリウム注入材において発生する粒界き裂と応力負荷方向との関係を調べた。その結果、650 以上での試験では弾性領域から、550 以上では塑性域でのみ付加応力に垂直な表面のランダム粒界が開口・連結し、き裂となること、整合粒界ではさらに変形が進んでから粒界剥離が発生することなどを明かにした。さらに引張り試験片表面の塑性変形や粒界き裂の発生を追跡可能なシステムを製作し、結果の解析を進めている。

研究成果の概要(英文)：Helium embrittlement of austenitic stainless steel by tensile mode was investigated through grain boundary observation of solution-annealed and He-implanted Fe-15Cr-20Ni at high temperature. The following results were obtained. Grain boundary separation appeared during the elastic deformation area at 923 and 1023K. The separated grain boundaries were observed only after yielding tested at 823K, and these were not observed below 723K. These separated grain boundaries were random or higher grain boundaries and their direction was near perpendicularly to the stress direction. With increasing plastic strain, separated grain boundaries of lower sigma boundaries were observed. With increasing the applied strain, separated grain boundaries were linked and formed grain boundary cracks and before the specimen rupture. In-situ observation system for surface crack formation during tensile test was designed and manufactured, and the analysis of deformation mode is under investigated.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子力材料・核燃料

## 1. 研究開始当初の背景

原子炉炉心構造材料であるオーステナイトステンレス鋼は炉内での中性子の照射と核変換によりヘリウムを生じる。実際にステンレス鋼では 600 以上の高い温度ではクリープなどの温度・応力条件下でこのヘリウムが粒界に気泡として現れ、粒界脆化を生じることが知られており、また炉心で使用した材料の再溶接時には、熱影響部において粒界にヘリウム気泡の発生が報告されている。このような現象を説明するために、最近では第一原理による計算機シミュレーションがおこなわれ、粒界上にヘリウムが原子としてわずかに存在するだけで、粒界強度が低下することが報告されている。

我々の予備実験の結果で、わずか 5ppm のヘリウムを注入したオーステナイトステンレスモデル合金を 650 で引張った際の降伏直後において試験片の表面に開口したき裂が観察されている。応力負荷から数分以内の短時間において、このような微小き裂が弾性限内の応力レベルで試験片表面に一齐に開口するが、それらがすべて粒界破壊につながっているわけではない。しかし、これからオーステナイトステンレス鋼では 5appm 以下のわずかなヘリウム量でも粒界強度が低下し剥離が起こること、それには粒界結合強度すなわち粒界エネルギーが関わっていることを示しているが、その粒界性格との関係や粒界脆化をおこすヘリウムの量などの基礎的な事項は明らかになっていない。

## 2. 研究の目的

本研究では微小試験片技術を用いて、加速器でヘリウムを注入した試験片で段階的に変形を加えながら表面のき裂発生と試験片の機械的特性を評価することで、実験的にヘリウムによるステンレス鋼の粒界の挙動や結晶粒界性格の定量評価が可能になると考えた。

本研究では、サイクロトロン加速器で試験片ゲージ部全体にヘリウムを注入し、さらにゲージ部表面の全粒界の性格付けを行った試験片を使って、500~750 までの温度範囲で引張り試験を行って、き裂が発生する粒界の性格づけと、結晶粒同士の方角関係などの結晶学的な解析を行って、オーステナイトステンレス鋼におけるヘリウムによる粒界脆化の起こりやすい温度や粒界構造、さらに粒界き裂の発生と進展挙動を調べ、粒界剥離の臨界応力を求めることを目的として行った。

## 3. 研究の方法

試料はこれまでのデータのあるオーステナイトステンレス鋼の内、高速増殖炉の燃料被覆管材料の候補の 1 つとなっている Fe-15Cr-20Ni の単純三元系合金を用いた。

試料へのヘリウム導入は、東北大学サイクロトロンを用いて行ったものを用いた。注入深さは表面から深さ 110  $\mu\text{m}$  まで均一に注入した。注入量は、5 および 30appm で行った。引張り試験を行う前に、各々の試験片のゲージ部表面における全ての粒界の性格付けを SEM/EBSD にて行い、ランダム粒界や 3,5,7 などの対応粒界についての情報を得た。引張り試験は引張試験は東北大学工学部 RI 実験室のインストロン型精密材料試験機を用いて行った。引張り試験条件は、

- ・試験温度 [ $T_{\text{test}}$ ] : 室温、350、450、550、650°C、750°C
  - ・ひずみ速度 :  $3.33 \times 10^{-5}$  /s (10  $\mu\text{m}/\text{min}$ )
  - ・真空度 :  $< 1 \times 10^{-3}$  Pa
- で行った。

破断前の変形途中の試験片表面に存在する粒界に発生するき裂の様子を観察するために、引張試験を途中で停止し、表面観察を行った後に再び引張試験を行う、という手順を繰り返し行った。試験は、弾性域で引張試験を止めた場合と、塑性域で引張試験を止めた場合とを行った。

最初に非照射材、照射材において同じひずみ条件で応力・ひずみ線図を取得し、それより求められた 0.2%耐力 ( $\sigma_{0.2}$ )、全伸び ( $\epsilon_t$ ) を使って以下に示す中断試験の条件を決定した。ここで、 $\epsilon_t$  は試験片上での実測値ではなく、クロスヘッドスピードから求めた変位量より算出したひずみである。弾性域では、 $\sigma_y$  に対して負荷応力が  $0.3\sigma_{0.2}$ 、 $0.6\sigma_{0.2}$ 、 $0.9\sigma_{0.2}$  に達した時点で除荷し、塑性域では、 $\epsilon_t$  に対して塑性ひずみ量が  $0.1\epsilon_t$ 、 $0.3\epsilon_t$ 、 $0.5\epsilon_t$  に達した時点で除荷し、各々の表面組織解析を行った。表面組織解析として、

ゲージ部表面を光学顕微鏡によって観察した。観察にはデジタルマイクロスコープ VHX-200 を用いた。光学顕微鏡観察によって、試料表面に現れるすべり線の様子を観察した。

引張破断後の試験片の破断面、および引張試験を止めた時点での試験片ゲージ部の表面の解析には、走査型電子顕微鏡 (SEM/JSM-5310) を用いた。特に、表面に存在する粒界が割れる様子を時系列に観察するために、引張り試験中断材のゲージ部表面の特定部位の結晶粒界を定め、継続して SEM で観察することにより、表面に存在する粒界が割れる様子を時系列に観察した。

## 4. 研究成果

### (1) 粒界き裂発生の例

5ppm のヘリウムを注入した試験片を

750 で引張試験をした際に試料表面で確認された粒界き裂の様子を、同一箇所について追跡した結果の例をそれぞれ図 1 (弾性領域内) と図 2 (塑性領域内) に示す。

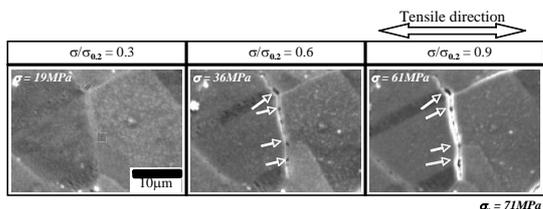


図 1 5appm 注入材を 750 で引張試験したときに弾性域でき裂が発生した粒界の負荷応力別の写真

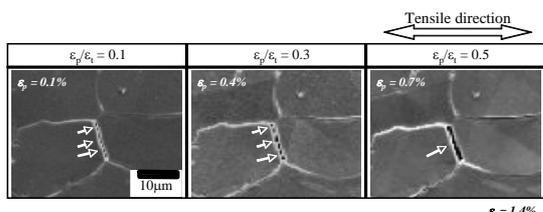


図 2 5appm 注入材を 750 で引張試験したときに塑性域でき裂が発生した粒界の塑性ひずみ量別の写真

試験温度別の結果もまとめると弾性領域内の結果は以下のような特徴が見られた。

5appm-650 , 750 試験では、弾性域において試料に負荷される応力( $\sigma$ )が 0.2%耐力( $\sigma_{0.2}$ )の 60% ( $\sigma/\sigma_{0.2}=0.6$ )で粒界き裂の発生が見られた。

$\sigma/\sigma_{0.2}=0.6$  で明確に認められた丸形の粒界き裂(図中の矢印)は、 $\sigma/\sigma_{0.2}=0.9$  で粒界に沿って拡大し、き裂部分が結合することで粒界全体のき裂に成長する様子が見られた。5appm-550 試験では、弾性域における試料表面での粒界き裂は確認されなかった。

塑性域における粒界き裂には以下の特徴が見られた。

5appm-650 , 750 試験、並びに 30appm-650 試験では、塑性域において試料に導入される塑性ひずみ量( $\epsilon_p$ )が全伸び( $\epsilon_t$ )の 10% ( $\epsilon_p/\epsilon_t=0.1$ )から 30%では粒界に発生したき裂が粒界に沿って成長する様子が見られ、50%では異なる粒界で発生したき裂同士が繋がる様子が見られた。

5appm-550 試験では $\epsilon_p/\epsilon_t=0.1$  では粒界き裂は見られず、 $\epsilon_p/\epsilon_t=0.3$  で初めてき裂が確認され、 $\epsilon_p/\epsilon_t=0.5$  で粒界に沿ったき裂の拡大・結合が見られた。

## (2)粒界き裂の発生数

引張試験後に試料平行部で観察された全てのき裂が発生した粒界の数を、図 3 では弾性域でき裂が発生した粒界の数を、図 4 では塑性域でき裂が発生した粒界の数を示す。

図 3 に示すように弾性域で発生した粒界き裂の発生数は、以下の特徴が見られた。

5appm-650 , 750 試験では、試料に負荷される応力が 0.2%耐力の 60% ( $\sigma/\sigma_{0.2}=0.6$ )の時点で粒界き裂が確認され、負荷応力値の増加に伴いき裂数の増加が見られた。

$\sigma/\sigma_{0.2}=0.6$  では 5appm-650 試験の方が多くの粒界き裂が見られたが、 $\sigma/\sigma_{0.2}=0.9$  では 5appm-750 試験の方が多くの粒界き裂が見られた。

5appm-550 試験では、弾性域での粒界き裂は見られなかった。

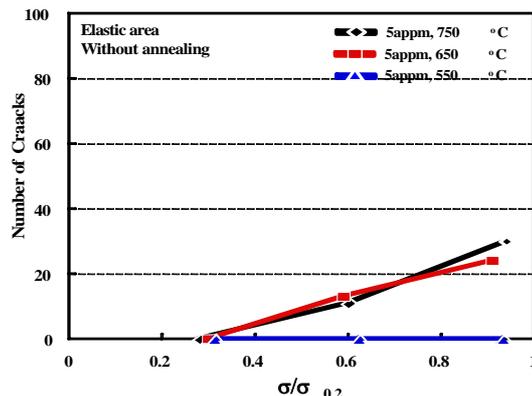


図 3 弾性域での粒界き裂の発生数

図 4 に塑性域での粒界開口数を示すが、それには以下の特徴が見られた。

全ての条件において、試料に導入した塑性ひずみ量の増加に伴って粒界き裂の発生数が増加した。

5, 30appm-650 , 750 試験では、粒界き裂の発生数は試料に導入した塑性ひずみ量が全伸びの 50% ( $\epsilon_p/\epsilon_t=0.5$ )程度で飽和し、そこから破断するまではほとんど増加しなかった。

いずれの  $\epsilon_p/\epsilon_t$  値においても、粒界き裂の発生数は 30appm-650 試験で最も多く確認された。

5appm-550 試験では、全伸びの 30%まで引張試験を行った時点で初めて粒界き裂の発生が確認され、そこから破断までの粒界き裂の発生数の増加は 5appm-650 , 750 試験と比較して大きかった。

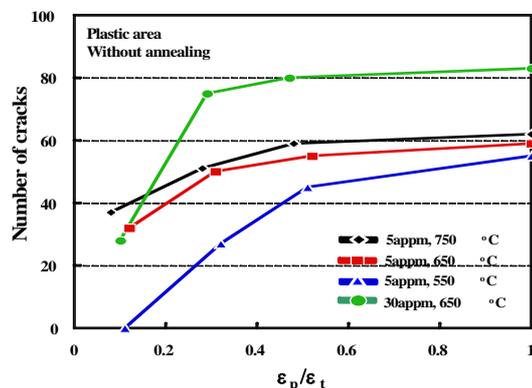


図 4 塑性域での粒界き裂の発生数

### (3)き裂の長さ

試料表面でき裂の発生が確認された粒界において、各引張段階でのき裂の長さをまとめた結果は以下ようになった。

弾性域での粒界き裂長さには以下の特徴が見られた。

$\sigma/\sigma_{0.2}=0.3$  では明確な粒界き裂は見られなかったが、5appm-650, 750 試験では  $\sigma/\sigma_{0.2}=0.6$  でき裂の発生が確認され、 $\sigma/\sigma_{0.2}=0.6$  から  $\sigma/\sigma_{0.2}=0.9$  にかけて数 $\mu\text{m}$  のき裂の拡大が見られた。

5appm-550 試験では、弾性域でのき裂の発生は確認されなかった。

塑性域での粒界き裂長さには以下の特徴が見られた。

$\varepsilon_p/\varepsilon_t$  値に関わらず開口長さの平均値が大きい順に、(a)appm-750 試験、(b)30appm-650 試験、(c)5appm-650 試験、(d)5appm-550 試験、となった。これより、注入量もしくは試験温度が大きいほど、ある一定の  $\varepsilon_p/\varepsilon_t$  値におけるき裂長さは大きくなったことが分かる。

き裂長さの最大値の大小は平均値と同じ順番となり、最小値はどの条件でもほぼ同じ値となった。

各条件での全伸び  $\varepsilon_t$  は大きい順に (d)・(c)・(b)・(a) と逆の順番であることから、同じ  $\varepsilon_p/\varepsilon_t$  値であっても実際に試料に導入されている塑性ひずみ量  $\varepsilon_p$  も大きい順に (d)・(c)・(b)・(a) となっている。すなわち、伸びの低下が顕著に見られる試料では、小さなひずみ量であってもき裂の進展が速いことが分かった。

### (4)応力軸に対する粒界の角度

引張方向と結晶粒界のなす角を  $\theta$  と定義して弾性域および塑性域で粒界き裂が見られた粒界に関して、粒界が持つ  $\theta$  値毎の開口発生頻度を求めた。図 5 に 5appmHe 注入、試験温度 750 でき裂が発生した粒界の  $\theta$  値別のき裂発生頻度を示す。

弾性域での  $\theta$  値別の粒界き裂発生頻度には以下の特徴が見られた。

粒界き裂の発生頻度は引張方向と垂直な粒界ほど開口が発生しやすい傾向があり、 $\theta=80\sim 90^\circ$  において強いピークが見られた。

5appm-750 試験と 5appm-650 試験共に負荷応力が増加するに伴って  $\theta$  値の分布は広がる傾向を示したが、 $\sigma/\sigma_{0.2}=0.9$  での最小の  $\theta$  は 5appm-750 試験の方が小さく、その値は  $\theta=48^\circ$  だった。

5appm-650 試験では、 $\theta=60\sim 70^\circ$  よりも  $\theta=50\sim 60^\circ$  における粒界き裂発生頻度の方が高い結果となった。

粒界き裂発生頻度の  $\theta$  値依存性において、試験温度による明確な違いは見られなかった。

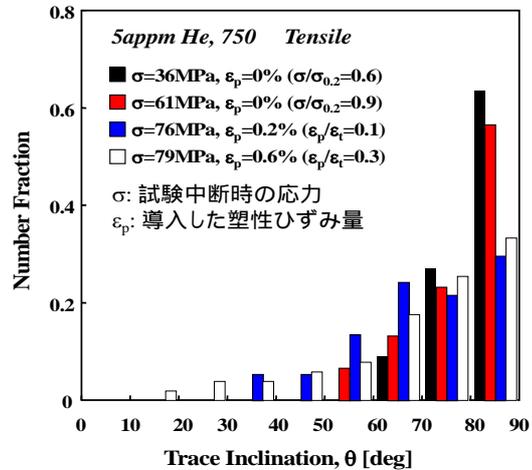


図 5 き裂が発生した粒界の  $\theta$  値別のき裂発生頻度 (5appmHe 注入、試験温度 750 )

塑性域での  $\theta$  値別の粒界き裂発生頻度には以下の特徴が見られた。

弾性域と同様に引張方向と垂直な粒界ほどき裂が発生しやすい傾向があったが、全体的に広く分布しており、5appm-550 試験以外では強いピークは見られなかった。

負荷ひずみ量が増加するに伴って  $\theta$  値の分布は広がる傾向を示し、5appm-750 試験および 30appm-650 試験において、 $\varepsilon_p/\varepsilon_t=0.3$  では  $\theta=19^\circ$  の粒界におけるき裂も見られた。

5appm-550 試験では  $\theta=80\sim 90^\circ$  でき裂発生頻度のピークが見られた。これは弾性領域での傾向と同じであった。

### (5)き裂発生箇所の粒界性格

図 6 に 5appm 材の 750 試験の結果、弾性域でき裂が発生した粒界の  $\Sigma$  値別のき裂発生頻度を示す。5appm-650 試験の結果も合わせてその特徴を以下に示す。

弾性域での粒界き裂のほとんどがランダム粒界で発生し、特に 5appm-750 試験の  $\sigma/\sigma_{0.2}=0.6$  ではき裂の 100% がランダム粒界で発生した。

ランダム粒界以外でき裂の発生が確認された粒界の  $\Sigma$  値は 19, 27, 41 のみであった。双晶境界でのき裂発生は確認されなかった。

試験温度による明確な違いは見られなかった。

ここで、図 6 は合金中において各性格を持つ粒界の存在比を考慮していないため、各粒界におけるき裂発生値を、合金中のその粒界の存在比で除することで規格化した結果を以下に示す。

5appm-750 試験に関して、 $\sigma/\sigma_{0.2}=0.6$  ではき裂の発生が確認された粒界は全てランダム粒界だったが、 $\sigma/\sigma_{0.2}=0.9$  では 30%近くが $\Sigma 11\sim 49$  で開口した。

いずれの条件においてもランダム粒界で最も多く開口したが、650 試験での引張試験により発生した粒界き裂は、750 試験と比較して対応粒界の中でも $\Sigma 11\sim 49$  で発生しやすかった。

次に、塑性域でき裂が発生した粒界の $\Sigma$ 値別のき裂発生頻度を規格化した結果から、以下の特徴が見られた。

特定の性格を持つ粒界での明確なピークは見られず、弾性域と比較してランダム粒界でき裂発生頻度が小さくなり、全体的に広く分布するようになった。

5appm-750 試験および 30appm-650 試験では合金中の存在比が比較的大きな $\Sigma 7$  対応粒界でき裂発生も見られるようになった。

5appm-550 試験ではランダム粒界もしくは $\Sigma$ 値が 11 以上の粒界でのみき裂発生が確認され、発生頻度としては共に 50%前後であった。

いずれの条件でも、双晶境界でき裂発生は確認されなかった。

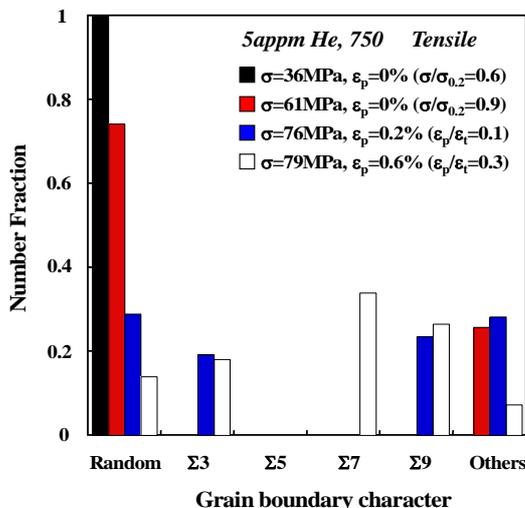


図6 5appm-750 試験により弾性域でき裂が発生した粒界の $\Sigma$ 値別のき裂発生頻度

### (6) 粒界破壊のモード

本研究における粒界き裂のモードは、クリープによる粒界破壊モードの内、低応力・高温の場合に見られる図7に示すような粒界でのキャビティの核生成および成長によるき裂 (Round-type crack: r型) であった。

このようなき裂において見られるキャビティは、荷重方向に対して垂直な粒界で発生することが報告されており、割れが発生した粒界の荷重方向に対する角度はき裂発生メカニズムを示していると考えられる。

図7は、粒界の強度とマトリックスの強度の相対関係が、試験温度によりどのように変化するかを模式的に示している。ヘリウムが粒界に存在しない場合、粒界強度 ( $\sigma_{GB}$ ) は引張試験における最大引張強さ ( $\sigma_{UTS}$ ) よりも高いため、粒界よりも先にマトリックスが破断した結果、粒界破壊が生じないと考えられる。一方で、ヘリウムが粒界に存在する場合、粒界強度は試験温度の上昇により急激に減少し、やがて $\sigma_{UTS}$  よりも低い値となった結果、粒界破壊が部分的に見え始めるようになる。そして、最終的にはマトリックスの降伏応力 ( $\sigma_y$ ) よりも小さくなることで、結晶粒内の塑性変形が開始する前に粒界き裂が生じ、それが破断面全体に渡る粒界破壊に繋がると考えられる。このように、ヘリウムによる粒界脆化は、粒界強度とマトリックス強度の大小関係が大きく影響すると考えられる。ヘリウムにより粒界強度がマトリックス強度よりも低くなる場合、き裂が発生した粒界に隣接する結晶粒のシュミット因子、ならびに粒界と引張方向のなす角度により決定される粒界垂直応力が $\sigma_{GB}$  を超えたときに粒界き裂が発生すると考えられる。 $\sigma_{GB}$  は粒界の性格によってバラツキが存在するため、同じ応力が負荷されてもき裂が発生する粒界とそうでない粒界に分かれると考えられる。

本研究では、あらかじめ設定した目標応力に達した時点で引張試験を中断し ( $\sigma/\sigma_{0.2}=0.3, 0.6, 0.9$ )、試料表面の観察を行ったため、粒界にき裂が発生したときの応力値を正確に特定することはできなかった。しかしながら、引張試験を中断する間隔を短くする、あるいは引張と同時に表面観察を行うことで、粒界き裂が発生した際の正確な応力を測定し、そこから粒界強度を推定することができる可能性が示された。

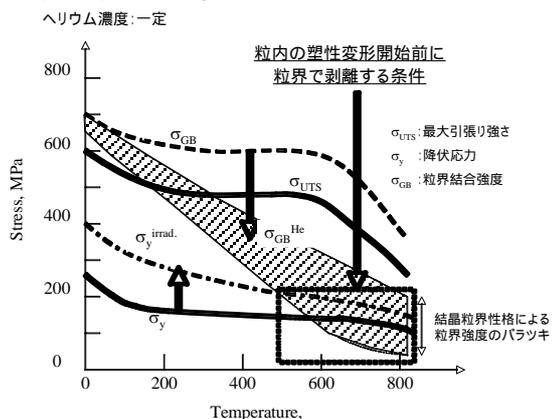


図7 粒界の強度とマトリックスの強度の相対関係の試験温度依存性

### (7) まとめ

き裂発生初期段階においては、引張方向に対して垂直に近い粒界ほどき裂が発生しやすい結果が得られた。この傾向は粒界に対して垂直に作用する応力の、引張方向に対する角度分布と傾向が似ていたことから、粒界

き裂は粒界垂直応力によるところが大きいと考えられる。また、試験片に負荷される応力が増加するに伴い、引張方向となす角度が小さい粒界でもき裂が見られるようになった。

弾性域でき裂が見られた粒界は、ランダム粒界もしくは 11~ 49 の対応粒界のみであったことから、低傾角粒界よりも高傾角粒界の方にき裂が発生しやすいと考えられる。その原因としては、ヘリウムが偏析しやすいこと、粒界強度が低下しやすいこと、元々の粒界強度が小さいこと、が考えられる。

隣接する結晶粒のシュミット因子が小さいほど、粒界き裂が発生しやすかった。SMGBSモデルによりき裂発生頻度を計算した結果、粒界き裂発生に必要な応力のしきい値を設定すると、実験的に求めたき裂発生頻度と良い一致を示すことから、しきい値を推定することができる可能性が示された。

ヘリウムが粒界に存在しない場合、粒界強度 ( $\sigma_{GB}$ ) は引張試験における最大引張強さ ( $\sigma_{UTS}$ ) よりも高いため粒界破壊が生じず、粒界よりも先にマトリックスが破断するものと考えられる。一方で、ヘリウムが粒界に存在する場合、粒界強度は試験温度の上昇により急激に減少し、やがて  $\sigma_{UTS}$  よりも低い値となった結果、粒界破壊が部分的に見え始めるようになり、最終的には  $\sigma_{GB}$  がマトリックスの降伏応力 ( $\sigma_y$ ) よりも小さくなることで、結晶粒内の塑性変形が開始する前に粒界き裂が生じ、それが破断面全体に渡る粒界破壊に繋がると考えられる。

ヘリウムによる  $\sigma_{GB}$  の低下量は、粒界に存在するヘリウム量によっても異なると考えられる。ヘリウム濃度の上昇に伴い  $\sigma_{GB}$  は減少し、やがて  $\sigma_y$  を下回ることで粒界破壊が生じると考えられる。

ヘリウムにより粒界強度がマトリックス強度よりも低くなる場合、き裂が発生した粒界に隣接する結晶粒のシュミット因子、ならびに粒界と引張方向のなす角度により決定される粒界垂直応力が  $\sigma_{GB}$  を超えたときに粒界き裂が発生すると考えられる。 $\sigma_{GB}$  は粒界の性格によってバラツキが存在するため、同じ応力が負荷されてもき裂が発生する粒界とそうでない粒界に分かれると考えられる。

引張試験を中断する間隔を短くする、あるいは引張と同時に表面観察を行うことで、粒界き裂が発生した際の正確な応力を測定し、そこから粒界強度を推定することができる可能性が示された。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

藪内聖皓 Relationship between Grain Boundary Character and Crack Initiation of He Irradiated Fe-15Cr-20Ni Ternary Alloy. TMS 2013 142<sup>nd</sup> Annual Meeting & Exhibition, 2013.3.3 ~ 3.7, アメリカ San Antonio, Texas, USA

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 晃 (HASEGAWA, AKIRA)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号： 80241545

(2) 研究分担者

藪内 聖皓 (YABUUCHI, KIYOHITO)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号： 70633460