

粒界制御法適用による高信頼性原子炉材料の開発

研究代表者 坂口 紀史 国立大学法人北海道大学大学院工学研究院
参画機関 国立大学法人北海道大学、独立行政法人日本原子力研究開発機構、国立大学法人東北大学、
国立大学法人熊本大学、新日鐵住金株式会社
研究開発期間 平成23年度～25年度

1. 研究開発の背景とねらい

従来の材料開発においては、さまざまな元素の添加による特性向上が中心に行なわれ、高温強度や耐照射特性の改善等が図られてきたが、それからブレークスルーするためには、これまでとは異なる発想による材料開発が必要となる。さらに、レアアース問題に代表される元素戦略の観点からも、合金元素の添加に頼らない材料開発が必要不可欠である。本事業では粒界制御法に着目し、元素添加など組成を変えることは一切行わず、加工・熱処理という冶金学の基本処理のみで材料組織を制御する材料開発手法を提唱する。これにより、既開発の原子炉材料各種の素材をそのまま用いて、それらの特性を飛躍的に改良した画期的な高信頼性原子炉材を開発する。

本事業では粒界工学の第一人者、鉄鋼メーカー、原子力材料研究者の協力体制のもと、耐照射特性に優れた原子力材料の開発を目指し、粒界工学に基づく粒界制御技術による既存の原子炉用鉄鋼材料各種の高性能化を実証することを第一の目標とする。今回の研究開発では、高温安定性が期待されているニッケル基合金に着目し、高温・高照射線量に曝される際に問題となる粒界脆化による延性低下を粒界制御技術で抑制可能であることを実証する。さらに、次世代型原子炉炉心材料として使用が見込まれるフェライト/マルテンサイト鋼に対する粒界制御技術の確立を目指し、その指導原理を明らかにしていくことが本研究の第二の目標である。

2. 研究開発成果

2. 1 照射脆化に強い粒界制御ニッケル基合金の開発

市販規格のニッケル基合金である PE16 合金を 1373K-0.5h で溶体化熱処理し、圧下率 3% で冷間圧延後に焼鈍温度 1325K で 72h 加熱・保持し結晶粒成長を促すことで対応粒界率 (CSL%) が 90% 程度の粒界制御材を作製した。粒界制御材の耐 He 脆化特性を検討するため、300kV イオン加速器を用いて、He 注入量が試料表面から深さ 200nm 位置で 1000ppm となるように He イオン照射試験を実施し、550°C で

30 分間の加熱により結晶粒界での He バブルの形成・成長を促し、試料表面に He 割れを形成させた。図 1(a)には未制御材で見られる典型的なランダム粒界三重点における He 割れ挙動を示した。ラ

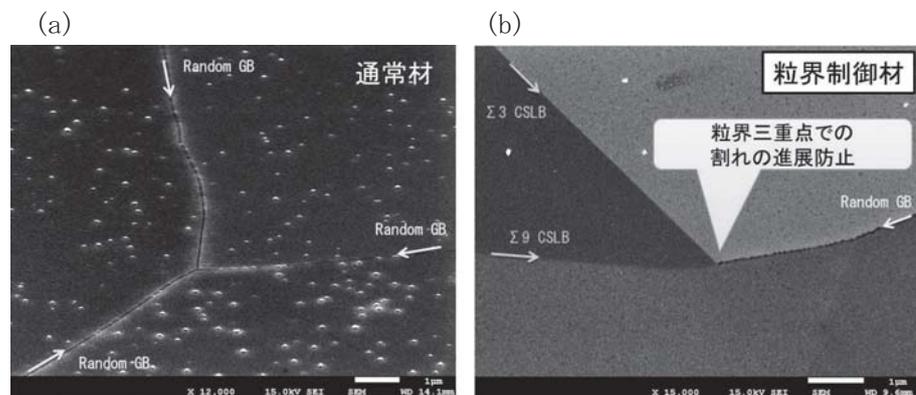


図 1 He イオン照射後加熱による粒界 He 割れ
(a) 未制御材、(b) 粒界制御材。

ランダム粒界では三重点を越えて割れが連結しており、ニッケル基合金母材では、粒界に沿った割れが三重点を越えて進展していくことが予想される。一方、粒界制御材で見られる粒界三重点近傍での He 割れ挙動を図 1 (b) に示した。未制御材と同様に、ランダム粒界に沿った He 割れの進展が見られるが、粒界三重点で連結した 2 本の対応粒界上ではいかなる割れも発生しておらず、対応粒界は He 割れに対し優れた耐性を示すことが明らかとなった。これらの挙動は、粒界制御したステンレス鋼における He 割れの形成⁽¹⁾と類似している。このような粒界三重点の構造を多数有する粒界制御材では、ランダム粒界に沿った割れの進展を粒界三重点で防止することが期待できる。

次に、粒界制御材の耐腐食特性について検討した。未制御材ならびに粒界制御材に対し 923K-12h の鋭敏化熱処理を行った後に硫酸・硫酸第二鉄腐食試験を実施し、ランダム粒界ネットワークの分断化と腐食速度変化の関係について検討した。図 2 に腐食試験後の各材料の SEM 写真と重量減少量から求めた腐食速度を示す。鋭敏化処理を行わない試料の場合、未制御材と粒界制御材ともに明らかな粒界腐食は見られない。一方、鋭敏化処理後の未制御材では顕著な粒界腐食が認められるが、粒界制御材には明らかな粒界腐食は認められない。鋭敏化処理を行わない試料の場合、未制御材と粒界制御材で腐食速度に大きな差は見られない。鋭敏化処理後は未制御材と粒界制御材はともに粒界腐食速度が増加するが、粒界制御材は未制御材に比べて腐食速度がかなり小さくなることを示された。これより、ニッケル基合金に対しても粒界制御により粒界腐食抑制効果が発現することが実証された。

また、ステンレス鋼では照射による鋭敏化後も対応粒界における腐食進展の抑制が見られる⁽²⁾ことから、照射環境下においても粒界制御材は優れた粒界腐食抑制効果を発現することが期待できる。

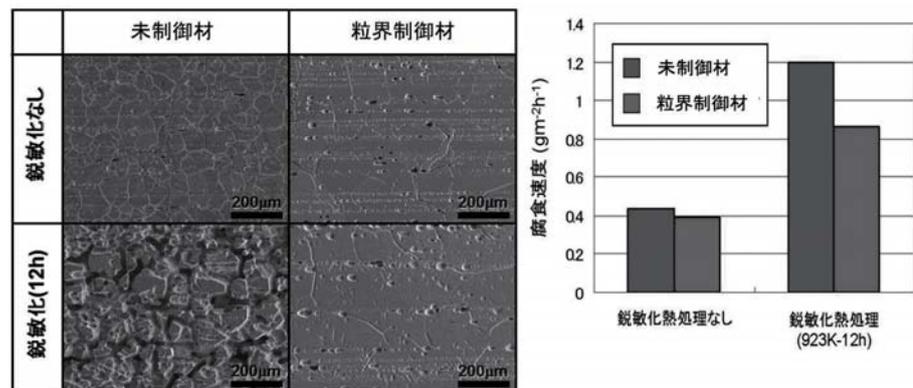


図 2 粒界制御ニッケル基合金の腐食後観察結果と腐食速度

さらに、上で加工熱処理した PE16 合金に対し高温度域での引張試験を実施し、粒界制御材の強度特性について検討した。PE16 の引張強度特性は、600℃以上では強度特性は低下するものの、室温～600℃では強度特性の著しい低下は見られなかった (図 3(a))。伸び特性については、一様伸びが 800℃で 1%と急激に低下したが、破断伸びは 800℃においても 40%程度で比較的良好な値を示した (図 3(b))。また、粒界制御材の引張強度特性は通常の PE16 合金と比較して大きく低下するが、同様の強度特性低下は未制御材 (溶体化熱処理あり ; PE16SA) においても確認できる。これより、粒界制御による引張強度の低下は溶体化熱処理に伴う析出相 (γ') の消失に起因した現象であることが示唆される。また、中性子回折試験により全中性子透過スペクトルを 2 次元中性子検出器で長時間積算して測定して巨視的全断面積を評価したところ、溶質元素が母相に固溶した際に生じる固溶歪のほうが時効熱処理後の析出物の整合歪より大きいことが示された。

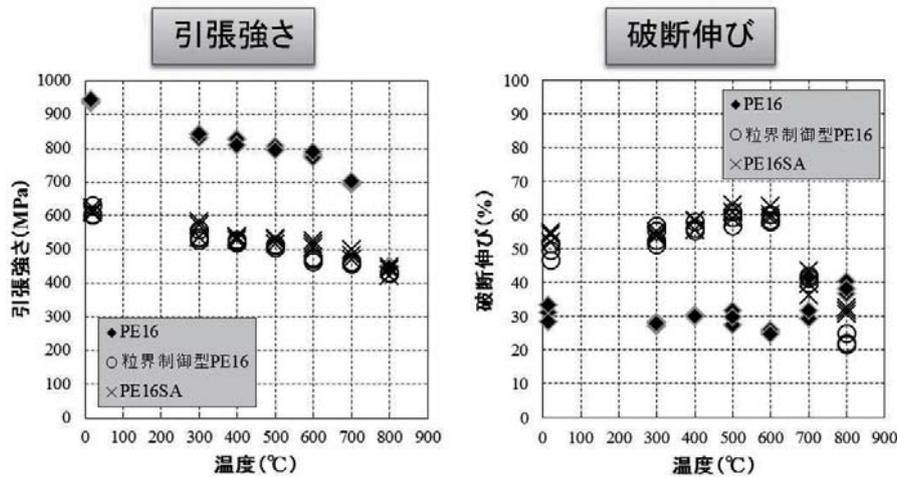


図3 各温度における粒界制御ニッケル基合金の強度特性試験結果

2. 2 フェライト鋼における粒界制御技術の確立

供試材として、商用の 13Cr 鋼 (SUS410) を用いた。最適オーステナイト化条件と判断された 1273K、2.7ks で焼鈍後、圧下率 5~30% の熱間圧延を行い、さらに 1273K、2.7 ks の焼鈍処理の後空冷した。その後、1003K で 3.6 ks の焼戻し処理を行い、粒界制御フェライト鋼を作製した。粒界制御フェライト鋼の微細組織の TEM 観察の結果、形成される炭化物の形態や分布、ラス組織などの微細構造は未制御フェライト鋼とほぼ同様であることが確認された。

次に、粒界制御フェライト鋼の液体金属腐食挙動を明らかにする目的で液体金属脆化試験を実施した。公称ひずみが 1% となるように 50R の曲率を有した試験片固定治具を用い、試験片の真上に室温で固体金属状態の Pb-Bi を試験片に接触するように設置し、フタ付きのアルミナるつぼに密封してそのまま高温炉に入れて試験を行った。液体金属腐食後の試験片に対しビッカース硬度試験を用いてノッチ付近の硬度分布の評価を行った。図 4 は、未制御フェライト鋼および粒界制御フェライト鋼における液体金属腐食試験前後のノッチ近傍の硬度分布である。試験前の試料では、いずれの試料でも場所によらずほぼ一定の硬度値を示している。これに対し、液体金属腐食

試験後の未制御フェライト鋼では、ノッチに近づくほど硬度が減少する傾向がみられ、ノッチの極近傍では硬度値が 100 以上減少し、顕著な脆化現象が見られる。これに対し、粒界制御フェライト鋼では、未制御フェライト鋼に見られるような硬度の低下は全く観察

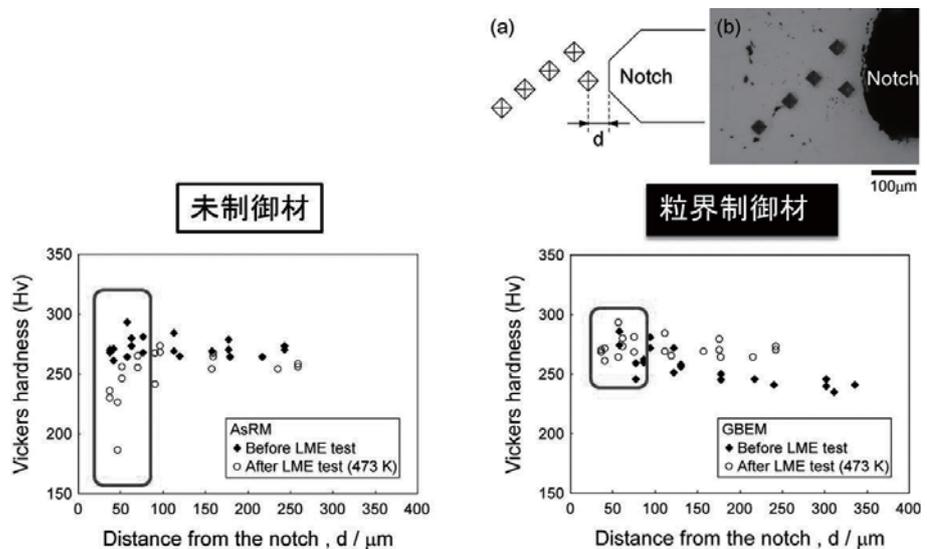


図4 Pb-Bi 液体金属腐食試験後のノッチ付近の硬さ変化

されないことより、粒界制御により液体金属脆化を抑制させることが明らかとなった。

さらに、粒界制御フェライト鋼を試験片とし、高温水中および水蒸気環境での腐食特性を評価し、腐食特性改善へ向けた粒界制御の効果を検証した。高温水腐食試験では 250°Cの純水（溶存酸素濃度 200ppb）に試料を 500h 浸漬した。水蒸気腐食試験では 700°Cの水蒸気中に試料を 50h 暴露した。図 5 には高温水腐食試験後の典型的な断面組織観察写真を示した。未制御フェライト鋼および粒界制御フェライト鋼ともに粒界型の応力腐食割れは認められず、比較的厚い酸化皮膜が形成され、全面腐食が進行していることが分かる。結果として、粒界制御や鋭敏化有無で腐食形態の顕著な差は見られなかった。図 6 には水蒸気腐食試験後の典型的な断面組織観察写真を示した。いずれの条件においても表面には 2 層構造の酸化スケールが観察され、特にスケールの直下には脱炭層が形成されていたがその程度は粒界制御処理を施した方が縮小する傾向が示された。今後、水環境において粒界制御フェライト鋼が優位となる腐食環境を明らかにする必要がある。

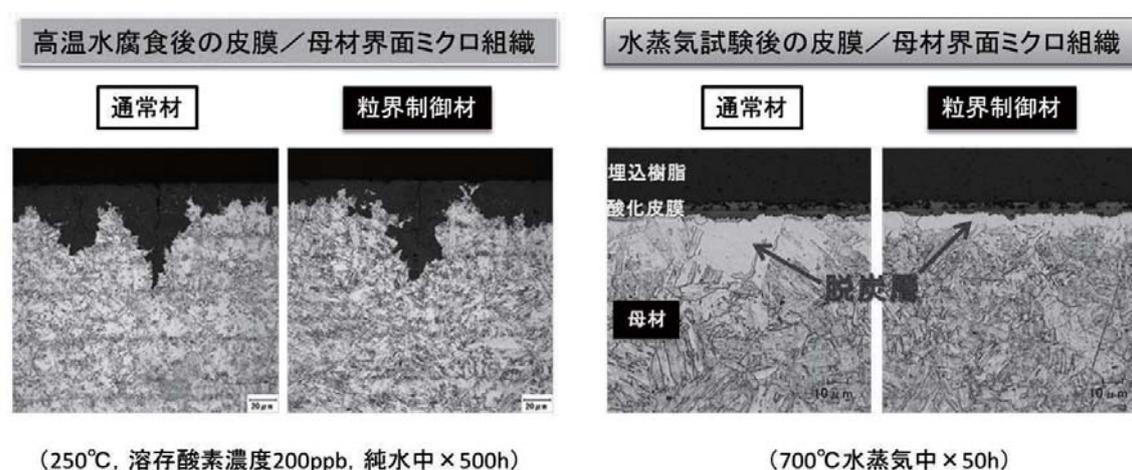


図 5 高温水腐食試験後の断面組織写真

図 6 水蒸気腐食試験後の断面組織写真

3. 今後の展望

本研究より、粒界制御ニッケル基合金は優れた耐腐食特性を示し、さらに He 割れに対する耐性も有することが組織学的に立証された。また、粒界制御フェライト鋼では液体金属脆化に優れた耐性を有することが明らかとなった。今後の課題として、粒界制御ニッケル基合金については粒界制御後の強度特性の改善、粒界制御フェライト鋼に対しては水環境でのさらなる腐食特性の解析を進める必要がある。これらの評価を通し、粒界制御材料の原子炉環境適合性を明らかにしていく予定である。

4. 参考文献

- (1) Sakaguchi, N., et al., “Surface cracking on $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ CSL and random grain boundaries in helium implanted 316L austenitic stainless steel” J. Nucl. Mater., 432, pp. 23-27 (2013)
- (2) Sakaguchi, N., et al., “Radiation-induced segregation and corrosion behavior on R3 coincidence site lattice and random grain boundaries in proton-irradiated type-316L austenitic stainless steel” J. Nucl. Mater., 434, pp. 65-71 (2013)