

# 粒界制御法適用による高信頼性原子炉材料の開発

(受託者) 国立大学法人北海道大学

(研究代表者) 渡辺精一 工学研究院

(再委託先) 国立大学法人東北大学、独立行政法人日本原子力研究開発機構、

国立大学法人熊本大学、新日鉄住金株式会社

(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

供試材として市販規格のニッケル基合金である PE16 合金を用いた。1373K-0.5h で溶体化熱処理した板材 (3x15x25mm<sup>3</sup>) に対し、室温で 0~7% の圧下率で冷間圧延した後、1250~1400K の高温で 72h 加熱・保持し結晶粒成長を促すことで、粒界性格分布の最適化と対応粒界率 (CSL%) の向上を図った。図 1 に示す通り、ニッケル基合金に対して最適化した条件での加工熱処理を行うことで、パーコレーションの閾値 (70%) を超える 90% 程度の高い対応粒界率を有する粒界制御材料の作製に成功した。PE16 合金に対する最適加工熱処理条件は、圧下率 3%、焼鈍温度 1325K であった。また、粒界制御後の時効熱処理と粒界性格分布評価より、粒界制御で形成された粒界ネットワークは時効熱処理に対してきわめて安定であることも実証された (図 2)。

次に、PE16 合金における照射効果の粒界性格依存性を調査するため、300kV イオン加速器を用いて、400°C で 2dpa (試料表面より 200nm 深さ) まで He イオン照射試験を実施した。He イオン照射後の試料の内部微細組織およびマイクロ組成を TEM を用いて調査し、さらに、粒界における脆化相析出・He バブル形成に伴う割れの発生を調べる目的で、試料表面を SEM 観察した。He イオン照射後の各種粒界近傍を組成分析したところ、ランダム粒界では顕著な合金元素偏析が誘起された。対称  $\Sigma 3$  対応粒界ではほとんど照射誘起偏析が起こらないことが示された (図 3)。さらに、粒界における He バブル形成に伴う He 割れの粒界性格依存性について検討したところ、低  $\Sigma$  値対応粒

界ではHe割れはほとんど観察されず(図4)、これら対応粒界はHe割れに対して強い耐性を示すことが分かった。

さらに、上で加工熱処理したPE16合金に対しビッカース硬さ試験を実施し、対応粒界率とビッカース硬さとの相関性を調査した結果、圧延面と圧延方向に平行な側面のそれぞれの硬さは、対応粒界率(67%~90%)に依存せず、ほぼ一定となる傾向にあることがわかった。一方、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、対応粒界率が高いほど、また平均粒径が大きいほど、巨視的全断面積は減少する傾向が示された(図5)。これより、対応粒界率が低い試料については、対応粒界率が高い試料と比較して残留歪が大きいと考えられるため、巨視的全断面積は上昇する傾向にあると言える。

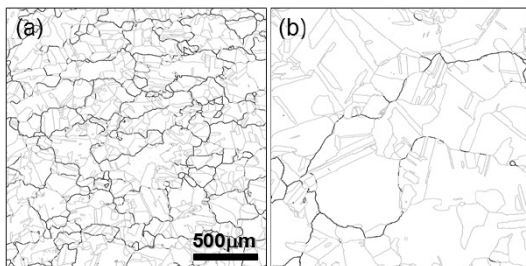


図1 PE16合金の粒界性格分布  
(a)未処理材、(b)粒界制御材

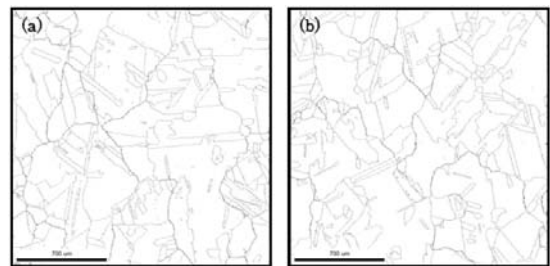


図2 粒界制御PE16合金の粒界性格分布  
(a)時効前、(b)時効後

(a)対称Σ3対応粒界

(b)ランダム粒界

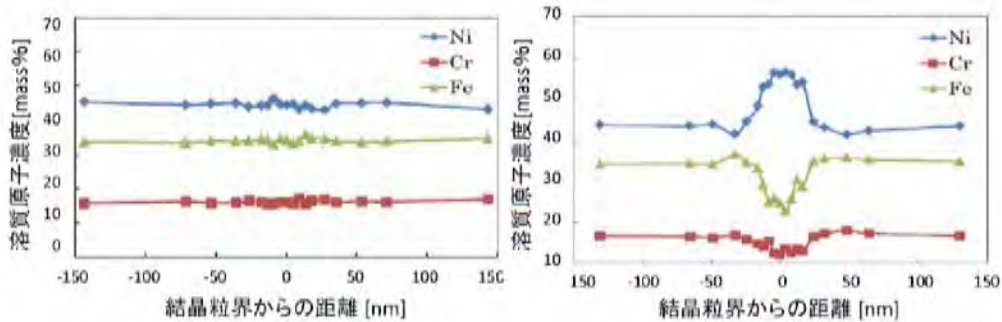


図3 Heイオン照射後の各結晶粒界近傍での溶質濃度分布

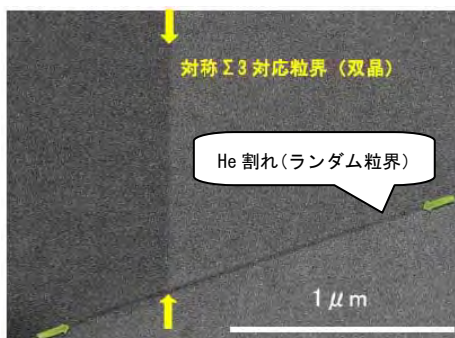


図4 Heイオン照射後のSEM像

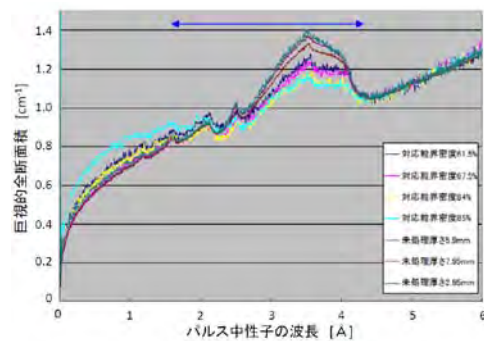


図5 中性子散乱の巨視的断面積

## 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、耐熱鋼として用いられている 9Cr フェライト鋼 T-91、および T-91 を基本組成とし、さらなる低放射化を図った F82H を用いた。オーステナイト相での加工熱処理による焼鈍双晶導入を目的とし、1273 K、45 min でオーステナイト化処理後、圧下率 0–30% の熱間圧延を行い、さらに 1273K、45 min の焼鈍処理の後空冷した。旧オーステナイト粒径の測定には、EBSD および SEM を用いた。ブロック境界は相対方位差が 15° 以上の高角粒界であることが知られているので、EBSD/OIM 解析を用いてブロック粒径を測定した。図 6 に、加工熱処理したフェライト鋼の粒界性格分布と圧下率との関係を示す。いずれの試料も低角粒界 (LAGB) の頻度が最も高い。また、圧下率 20% の試料では、低角粒界と低角粒界を除いた  $\Sigma 29$  以下の  $\Sigma$  値をもつ対応粒界を合わせた対応粒界率は 76% と最も高く、粒界劣化に対するパーコレーション閾値の約 70% を超えている粒界制御フェライト鋼の作製に成功した。加工熱処理により旧オーステナイト相における双晶粒界頻度を高めることにより (図 7 を参照)、ラスマルテンサイト相において組織劣化、さらに特性劣化の主因となる旧オーステナイト粒界の対応粒界率を高めることが可能であり、さらに、マルテンサイト相全体としての粒界性格分布も高めることができることを見出された。

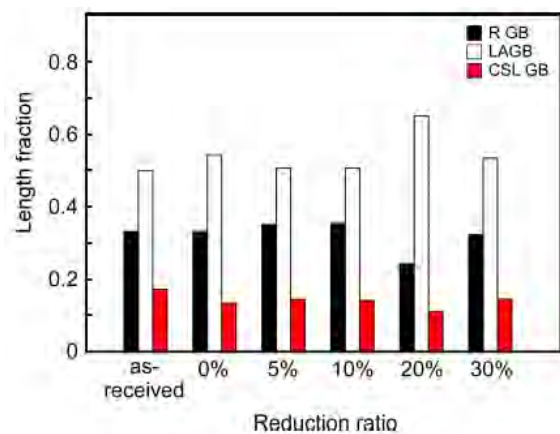


図 6 圧下率と粒界性格分布の関係

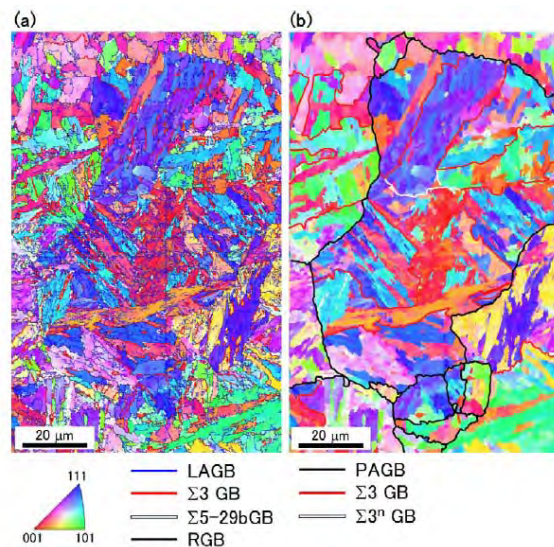


図 7 EBSD マップ (a) と極点図解析から求めた旧オーステナイト粒界およびオーステナイト相における双晶粒界の同定結果 (b)

次に、粒界制御低放射化フェライト鋼の開発を見据えて、粒界性状が腐食進展経路に及ぼす影響を抽出することを目的として、高温水中および水蒸気環境における低放射化フェライト鋼の腐食試験を実施した。低放射化フェライト鋼 F82H の板材を供試材として用い、粒界制御を狙ったオーステナイト域での加工および固溶化熱処理を施した (粒界制御相当材)。また、一部の供試材には、粒界腐食を加速することを目的とした鋭敏化熱処理を施した。これら試料を、250°C の純水中で CBB 試験 (高温水中試験)、あるいは 700°C の水蒸気環境に 5h および 50h 暴露 (水蒸気環境腐食試験) した後、外観観察、重量変化、断面観察を実施した。これより、高温水中では、粒界制御相当材の腐食減量は通常材より少ない傾向にあり、粒界制御相当材の腐食生成物の均一性は通



常材より高い傾向が認められた。また、腐食が不均一に進んでいる粒界制御相当材の腐食生成物／母材界面では、腐食が旧オーステナイト粒界あるいはパケット境界で進んでいるような領域、ブロック境界まで進んでいる領域がそれぞれ観察された。さらに、腐食生成物には割れが認められ、旧オーステナイト粒界、ブロック境界およびパケット境界で割れが進んでいる様子が観察された（図8）。ただし、いずれも割れの先端は鋭敏でないことから、割れはSCCではなく、腐食生成物が何らかの外因によって割れたものと推察した。これに対し、水蒸気環境腐食試験後の重量変化より、水蒸気環境での腐食挙動では、オーステナイト域での加工および熱処理の影響は認められず、本試験条件の範囲では粒界性格は腐食挙動に影響を及ぼさないことが示唆された。

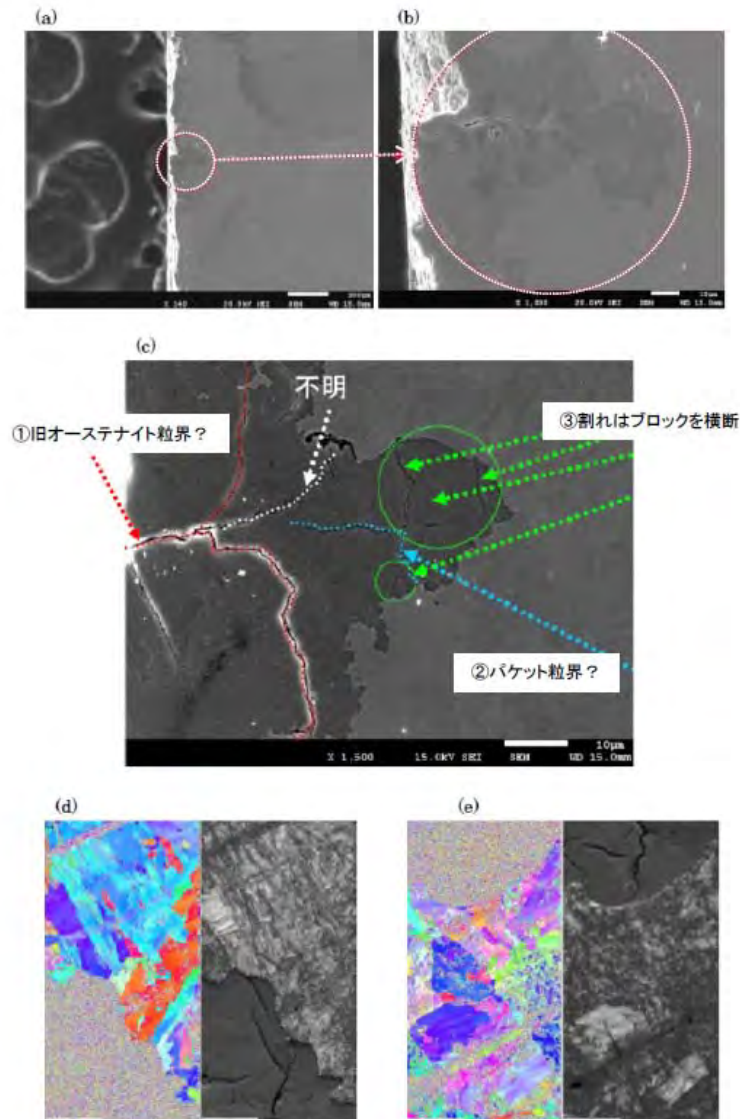


図8 腐食生成物／母材界面のSEM観察結果

### 3. 今後の展望

本研究では、粒界制御ニッケル基合金ならびに粒界制御フェライト鋼の試作に成功した。今後は試作した材料をもとに、ニッケル基合金に対しては照射損傷挙動（粒界偏析・析出、Heバブル割れ等）の解析を進めるとともに強度特性試験を実施し、フェライト鋼に対しては各種腐食試験による粒界制御効果の検証が必要である。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。