

白色 X 線マイクロビーム、二次元検出器と半導体検出器を用いた
ステンレス鋼の結晶粒界歪み分布測定
Strain-mapping at grain boundary of stainless steel
using white X-ray micro beam, flat panel sensor and solid-state detector

山田 卓陽^a, 寺地 巧^a, 福村 卓也^a, 有岡 孝司^a,
梶原 堅太郎^b, 佐藤 眞直^b, 橋本 保^b
Takuyo Yamada^a, Takumi Terachi^a, Takuya Fukumura^a, Koji Arioka^a,
Kentaro Kajiwara^b, Masugu Sato^b, Tamotsu Hashimoto^b

^a(株)原子力安全システム研究所, ^b(財)高輝度光科学研究センター,
^aInstitute of Nuclear Safety System, incorporated,
^bJapan Synchrotron Radiation Research Institute

非鋭敏化ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ機構解明のため、冷間加工度の異なる SUS316 の応力負荷時の粒界近傍でのひずみ集中を観察することを試みた。結晶粒ごとのひずみ分布を測定するため、7 ミクロン程度に絞った白色 X 線を透過配置で試料に照射し、2 次元検出器および半導体検出器を組み合わせ測定を実施し、得られた面間隔(d 値)からひずみを算出した。得られたひずみを、測定位置ごとに再構成し、任意の結晶粒のひずみ分布が得られた。

キーワード： 粒界型応力腐食割れ、結晶粒ひずみ分布、応力集中、白色 X 線、2 次元検出器、半導体検出器

背景と研究目的：

著者らの研究結果等[1-8]によれば、高温高圧水中におけるステンレス鋼の粒界型応力腐食割れ(IGSCC)き裂進展速度は、冷間加工度により増大する。この原因のひとつとして、粒界近傍でのひずみ集中が冷間加工度に伴い大きくなることが、他の手法で指摘されている[9]。しかし、実際に粒界近傍の応力について実測した例は、著者らの知る限り表面での測定結果 1 例のみ[10]であり、必ずしも十分な検討は行われていない。非鋭敏化冷間加工材の IGSCC メカニズムの解明は、高経年化を迎える軽水炉における重要課題のひとつであり、このメカニズムの一端を、応力あるいはひずみの観点から検討することが全体計画の目的である。

このメカニズム検討のため、SPring-8 において 2006B 期から、粒界近傍の局所的な応力が、冷間加工度や応力負荷状態によりどのように変化するかを、白色 X 線マイクロビーム走査および半導体検出器(SSD)とフラットパネルセンサー(FPS)を用いて測定する試みを、主に測定計の改善の観点で継続的に実施してきた。本課題では、冷間加工度の異なるステンレス鋼中の任意の結晶粒の d 値分布(ひずみ分布)を測定できたので、その測定方法および結果の妥当性について検討した。

実験：

測定対象として、IGSCC においてき裂の進展経路となる結晶粒界部に注目し、その局所的なひずみが、冷間加工度や応力負荷状態によりどのように変化するかを、白色 X 線マイクロビーム走査および半導体検出器(SSD)と画像検出器(FPS)を用いて測定する試みを実施した。測定試料と

しては、厚さ 0.3 mm 程度の微小引張試験片 (SUS316) で、冷間加工度 2 条件 (0%CW, 20%CW) それぞれについて、応力負荷なし、あり (0.1%耐力相当) の計 4 条件について、各々結晶粒 3 個の d 値分布を計測した。本課題に用いた試料は、強い冷間加工を受けたものであるため、FPS で得られる回折スポットが非常にブロードであり (図.1)、一般的に行われている回折スポットの指数付けによる結晶方位測定や応力測定は適用できない。

図.2 に測定計構成図を示す。実験は BL28B2 白色 X 線回折ビームラインで行った。入射光としてピンホールによりビームサイズを $7\mu\text{m}\phi$ 程度に整形した高輝度白色 X 線のマイクロビームを用いた。測定には同ビームラインに設置された回折計を用い、試料ステージ上に設置された測定試料に白色マイクロビームを透過配置で照射した。試料上のビームの照射位置の走査には試料ステージに組み込まれた自動ステージを用いた。回折 X 線の検出は 2 次元検出器の FPS と 0 次元検出器の SSD を用いた。測定手順は以下のとおりである。

① 試料に白色 X 線マイクロビームを照射し、試料を 2 次元走査することで、各照射位置からの回折パターンを FPS で測定する。回折パターンの変化の大小の指標は、隣り合う照射領域からの回折パターン画像の差の二乗を求め、その画像積分値とする。結晶粒界では回折パターンが大きく変化するので、この値が大きくなると考えられる。スキャンは $20\mu\text{m}$ 間隔でおよそ $1\times 1\text{mm}$ の範囲を測定し、結晶粒界像を得る。(図.3 参照)

② ①の結晶粒界像とそれに対応する FPS の回折パターン像を見ながら、外力負荷方向および回折ベクトル方向を検討し、どの回折スポットを測定するか決定する。決定した回折スポット位置にスリットおよび SSD を移動し、回折 X 線のエネルギーを測定する。回折 X 線のエネルギー測定を試料走査しながら繰り返す。冷間加工を加えた試料の回折スポットは、図.1 のようにブロードであるため、回折角度も幅を持つ。そこで、ひとつの結晶粒に付き 3 条件程度角度を変化させ、回折スポット内の広い角度範囲を可能な限り測定する。本実験では、 $20\mu\text{m}$ ステップで結晶粒内 (およそ $0.3\times 0.3\text{mm}$) を測定する。

③ 得られた回折角、エネルギーの値から回折スポットの格子面間隔を求め、走査時の位置情報とあわせて結晶粒内の格子面間隔 (d 値) 分布を作図する。

④ 上記の手順を、試料条件ごとに繰り返す。

以上のような測定をするにあたり、本実験では以下のような工夫をした。

標準のステンレス鋼の結晶粒径は約 0.1mm 程度で、測定試料の板厚は 0.3mm なので、板厚方向に結晶粒が数個存在する。このため、FPS で得られる回折スポットが重なり複雑化する。そこでこの試料板厚方向の結晶粒の重なりを抑制するために、通常より結晶粒度の大きい試験片を製作した。また、測定対象の結晶粒が、試料厚さ方向に貫通していること、粒界の角度が入射ビームとなるべく平行な粒界を選定するため、測定試料の平行部について、表裏両面の電子線後方散乱回折 (electron back scatter diffraction, EBSD) 測定による結晶方位解析を事前に実施した。

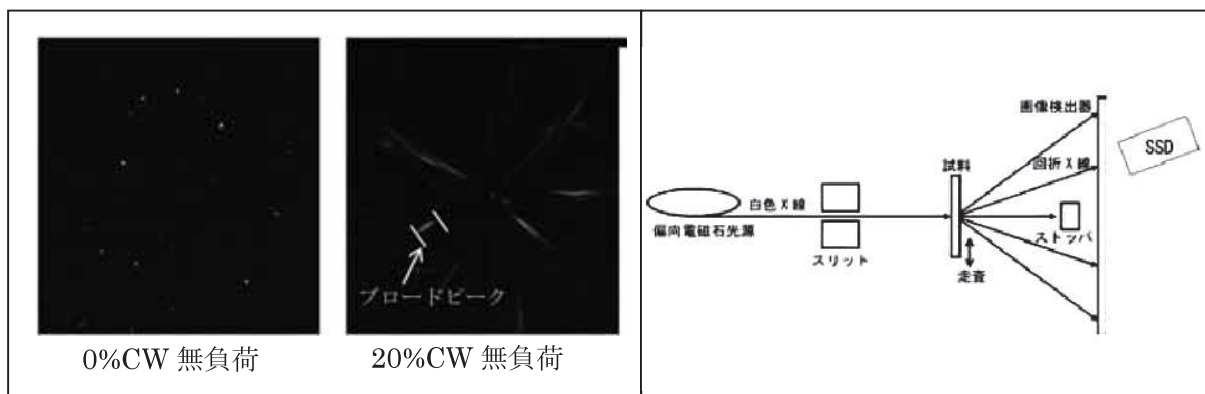


図 1. FPS による回折パターンの代表例

図 2. 測定計構成図

結果および考察：

各試料条件について 3 個ずつの結晶粒内のひずみ分布(d 値分布)を測定した。まず、図.3 に 0%CW 材の試験片平行部の光学顕微鏡組織、EBSD 測定結果、FPS による結晶粒境界をそれぞれ対応させて示す。FPS による結晶粒境界像は、EBSD 測定結果と概ね対応し、結晶粒や粒界位置の判定が FPS で可能であることが分かる。20%CW 材の結晶粒ひずみ分布の代表例を図.4 に示す。X 線透過法なので、ひずみは結晶粒の入射表面から透過面までの深さ方向の平均値が得られる。図は格子面間隔が広いほど白く表示されるように、また応力負荷前後で比較可能なように各面間隔を 256 階調で分割し調整した。従って、白く見えるほど相対的に引張のひずみが存在することを示す。図から応力負荷前に対して応力負荷後の結晶粒は全体に白く見えることから、結晶粒全体が引張傾向を示していることが分かる。また、粒界近傍で一部ひずみの集中が見られるが、結晶粒の形状が応力負荷前後で完全には一致しない等の問題もある。現状の測定結果は、測定時間の関係もあり、20 μm 間隔で測定したので、結晶粒界からの距離は大雑把に見積もって平均 20 μm 程度である。この解像度では、粒界での詳細なひずみ分布を測定するには不十分な可能性があるため、この点は今後の検討課題である。

次に、得られた d 値の妥当性を検討する。比較のため、各々測定した d 値を式(1)に代入し、結晶粒ごとの平均の格子定数 a とした。また、ひずみ ε (%)は、同一結晶粒に対して、応力負荷前の格子定数 a_0 、応力負荷後の a_i を用い、式(2)から算出した。なお、本実験で用いたステンレス鋼は面心立方格子であるので、ひずみは d 値から求めた場合と計算上同じである。算出した格子定数およびひずみを各結晶粒ごとにまとめたものを表 1 に示す。

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \text{ --- (1)}$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{a_i - a_0}{a_0} \times 100 = \frac{d_i - d_0}{d_0} \times 100 \text{ --- (2)}$$

本実験で用意した 0%CWSUS316 の格子定数は、3 つの結晶粒の測定で 0.3588nm~0.3600nm となり (表 1 参照)、鋼種は異なるが JCPDS カード (カード番号 330397) に記載されている 304 系ステンレス鋼の格子定数 0.3591nm と近い値となった。金属の格子定数は、合金組成により変化しうるので、その点を考慮すれば、ほぼ妥当な値と考えられる。

次にひずみについて考える。0%CW 材の応力負荷後のひずみは、結晶粒によってばらつきはあるものの、全てプラス即ち引張の 0.0~0.1%であった。一方で、20%CW 材の応力負荷後のひずみは、引張の 0.3%の値を示す結晶粒があるものの、マイナス即ち圧縮の値を示す結晶粒もあった。これらの結果が、材料の真の状態を示しているかについては、測定点数が 3 点のみの結果であるため、今後慎重な検討が必要と思われる。

本実験で測定した全ての回折面は、なるべく応力軸に対して垂直な面を選んでいるが、応力軸に対してある程度の角度を持っている。これについては、角度補正が必要と考えられる。また、応力軸に対して垂直な回折面を優先したため、回折面を統一できなかった。回折面によっては、結晶粒レベルでの塑性流動の異方性に起因した粒間ひずみが大きく、結晶粒ごとにひずみが異なることが指摘されている[11]ので、この点についても今後検討が必要であろう。

以上の結果を以下にまとめる。

(1) 粒界近傍を含む任意の結晶粒のひずみ分布を測定することができた。しかし、現状の測定解像度 (20 μm) では、粒界近傍の詳細なひずみ分布を観測するには不十分な可能性があり、今後更

なる検討が必要である。

(2) 結晶粒の平均の格子定数は、JCPDS で報告されている値とほぼ一致し、また 0%CW 材の引張負荷後のひずみは全てプラス(引張)の値を示しており、ほぼ妥当な値が得られたものと考えられる。一方で 20%CW 材の引張負荷後のひずみは、一部圧縮の値を示すなど結晶粒ごとのばらつきが見られ、これが素材の真の状態を示しているかどうかについては、今後十分な精査が必要である。

(3) いくつかの課題は残るものの、任意の結晶粒のひずみ分布を表面では無く深さ方向の平均値として測定する手法が確立できた。

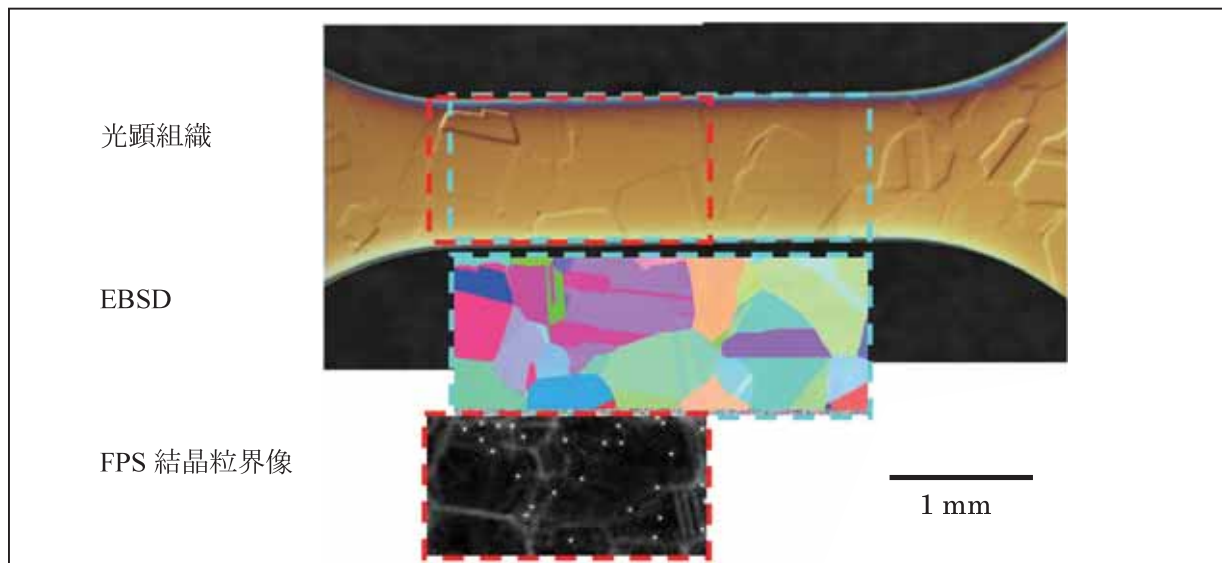


図 3. 0%CWSUS316 材の光学顕微鏡組織、EBSD、FPS 結晶粒界像

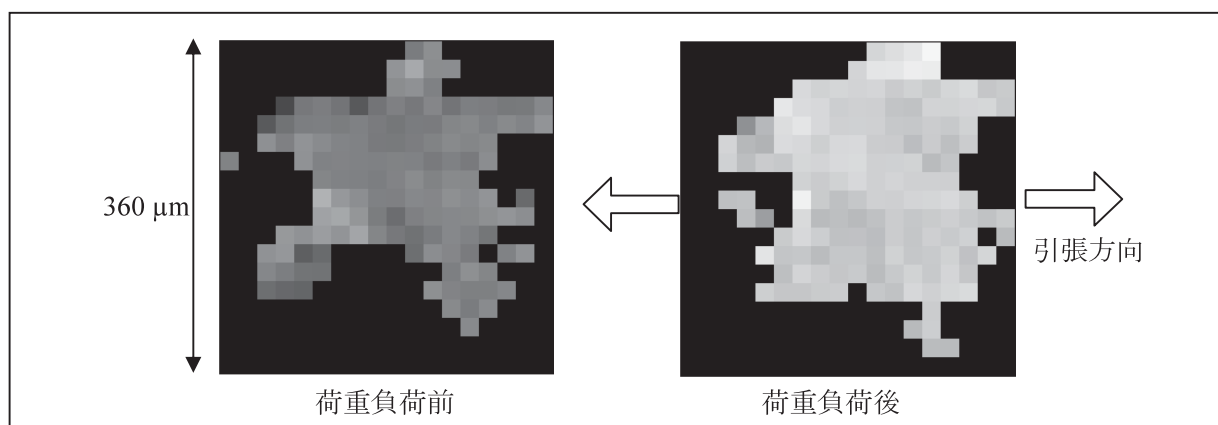


図 4. 20%CWSUS316 材の任意の結晶粒のひずみ分布(表 1 の結晶粒 D に対応)
ピクセル間隔: 20 μm、(白色ほど相対的に格子面間隔が広いことを示す)

表 1. 各試料条件の結晶粒の平均格子定数とひずみ

冷間加工度	結晶粒	応力負荷	回折面	格子定数 a_0, a_i (nm)	ひずみ ε (%)
0%CW	A	なし	(3 1 1)	0.3600	—
	B		(4 2 2)	0.3588	—
	C		(4 2 0)	0.3589	—
	A	あり	(3 1 1)	0.3605	0.1
	B		(4 2 2)	0.3591	0.1
	C		(4 2 0)	0.3590	0.0
20%CW	D	なし	(3 1 1)	0.3599	—
	E		(2 2 0)	0.3592	—
	F		(1 1 1)	0.3610	—
	D	あり	(3 1 1)	0.3610	0.3
	E		(2 2 0)	0.3589	-0.1
	F		(2 0 0)	0.3600	-0.3*

*: 応力負荷前後で、対象とする面間隔が変わってしまったため参考値。

今後の課題：

今後は、①測定する回折面方位と応力負荷方向の関係(角度補正の必要性)、②測定する回折面ごとの粒間ひずみの影響(測定する回折面の統一等)、③測定解像度の改善の必要性、④統計精度の向上(n数の増加)等を検討していく予定である。

参考文献：

- [1] Y. Kanazawa, M. Tsubota, Corrosion 94' Nace, Baltimore,(1994), Paper No.237.
- [2] M.O. Spidel, Vortrag 5 VGB Konferenz: Korrosion und Korrosionsschutz in der Kraftwerkstechnik, Essen,(1995).
- [3] P.L. Andresen, T.M. Angeliu, W.R. Catlin, L.M. Young and R.M. Hprn, Corrosion/2000, paper No.203(2000).
- [4] P.L. Andresen, L.M. Young, W.R. Catlin and R.M. Horn, Corrosion/2002, Paper No.2511(2002).
- [5] T. Shoji, G. Li, J. Kwon, S. Matsushima and Z. Lu, Proceedings of the 11th Int. Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Stevenson, WA,(2003)., pp.834-844.
- [6] M.L. Castano Marin, M.S. Garcia Redondo, G. de Diego Velasco, D. Gomez Biceno, Proceedings of the 11th Int. Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems, Stevenson, WA,(2003)., pp.845-854.
- [7] 寺地巧, 山田卓陽, 千葉吾郎, 有岡孝司, INSS JOURNAL, Vol.13,(2006)., pp.179-193.
- [8] K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi and G. Chiba, Corrosion 62, 7(2006)., pp.568-575.
- [9] 例えば、L.M. Yong, P.L. Andresen, T.M. Angeliu, Corrosion/2001, paper No.01131(2001).
- [10] T. Yonezawa, T. Iwamura, Fontevraud 6, 3b-A137(2006).
- [11] 田中啓介, 鈴木賢治, 秋庭義明, 残留応力の X線評価, p181, 養賢堂