

中性子照射した熱鋭敏化ステンレス鋼の力学的特性 に関する研究

秀, 耕一郎

<https://doi.org/10.11501/3151017>

出版情報：九州大学, 1998, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：

第4章 熱鋭敏化材の力学的特性に及ぼす中性子照射の影響

4.1 はじめに

本章では熱鋭敏化ステンレス鋼の力学的特性に及ぼす中性子照射の影響について検討する。溶接熱影響部の力学的特性に関しては通常の使用条件下である限りその健全性が十分に保証されている。しかし、溶接熱影響部への中性子照射の影響に関しては研究がほとんど実施されておらず、したがって力学的特性に及ぼす影響についても不明な部分が多い。このため本章では、引張試験、マイクロ硬さ試験などを基に、照射材特有の現象として現れる照射後焼鈍硬化の発生の有無を含めて、熱鋭敏化材の力学的特性に及ぼす中性子照射の影響を明らかにすることを目的とする。

4.2 引張特性への影響

熱鋭敏化材の力学的特性におよぼす中性子照射の影響を、引張試験により測定した。結果を表4.2.1に示す。熱鋭敏化材については全照射量の試験片について引張試験を実施し、比較のための溶体化材については一部の照射量について実施した。試験後の破面は基本的に延性を示すディンプル破面であったが、X材の $3 \times 10^{23} \text{n/m}^2$ においてはわずかに粒界割れ（粒界ファセット）が観察された。

第2章の中性子照射の節で述べたように、供試材の中性子照射の際に照射キャプセルの不調により一部試験片領域の温度制御が不能となった。この結果 $1 \times 10^{24} \text{n/m}^2$ 照射材は予定より50K高い613Kで照射された。 $3 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ 照射材についても2章で述べたように照射の途中で一時温度上昇した可能性がある。このためこれらの温度上昇が（ $3 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ においては可能性を含めて）試験片に対してどの程度影響を与えたかを検討し、他の文献値との比較も含め、あらかじめ同試験片の本研究への適用の可否について確認する必要がある。軽水炉を代表するデータとしてはBWRのデータ[32]、試験炉を代表するデータとしてはATR(Advanced Test Reactor、米国)のデータ[9]について比較を試みた。なおここでは代表的な物性値として降伏応力を選び、中性子照射による降伏応力の増加に着目して検討を行った。図4.2.1にその結果を示す。

表4.2.1 熱鋭敏化材および溶体化材の引張試験結果

ID No.	Fluence (n/m ²)	Irrad. Temp. (K)	YS (MPa)	UTS (MPa)	UE (%)	EF (%)	Reference
X215	0	-	181	485	41	43	
X216	0	-	186	485	38	46	
X8	3E+23	563	274	485	32	37	5% IGC
X22	3E+25	563*	696	713	10	16	
X23	3E+25	563*	681	706	7	13	
V30	0	-	181	515	48	51	
V17	0	-	172	465	47	51	
V65	0	-	181	469	52	54	
V27	4E+22	563	204	469	44	47	
V14	7E+22	563	210	478	45	49	
V62	5E+23	563	270	503	36	40	
V63	5E+23	563	278	510	33	36	
V45	1E+24	613	262	510	38	42	
V53	1E+24	613	259	510	42	47	
Z19	3E+23	563	272	475	32	35	
D29	0	-	152	495	53	57	
D3	0	-	157	451	51	56	
D14	4E+22	563	191	480	46	51	
D16	5E+23	563	278	535	40	44	
D21	1E+24	613	292	518	33	37	

YS : Yield Stress

UE : Uniform Elongation

IGC : Intergranular Cracking

UTS : Ultimate Tensile Strength

EF : Elongation to Failure

* : Thermocouple index showed 773 K during first irradiation cycle

この図から、今回のX、Z、V、D材のデータは、比較に用いたBWR、ATRのデータの照射量依存性を示す曲線上にほぼのっていることがわかる。このことはV材の $1 \times 10^{24} \text{n/m}^2$ とX材の $3 \times 10^{25} \text{n/m}^3$ 照射材を今回の解析に含めても、軽水炉温度で照射された材料として取り扱える範囲内にあるといえる。これを根拠として、以下（以下の章も含む）では照射温度を区別することなくデータを取り扱った。

図4.2.2に引張試験により得られた代表的な応力歪曲線を示す。この図から熱鋭敏化材では照射量の増加とともに、降伏強度の上昇と伸びの低下が認められる。また $3 \times 10^{25} \text{n/m}^3$ 照射された材料は、伸びが少なく、かつ加工硬化も小さいため、降伏応力と最大引張強さがほぼ等しくなった。この応力歪曲線の変化は中性子照射された溶体化ステンレス鋼の引張特性に関するFukuyaらの報告[13]とも一致する。

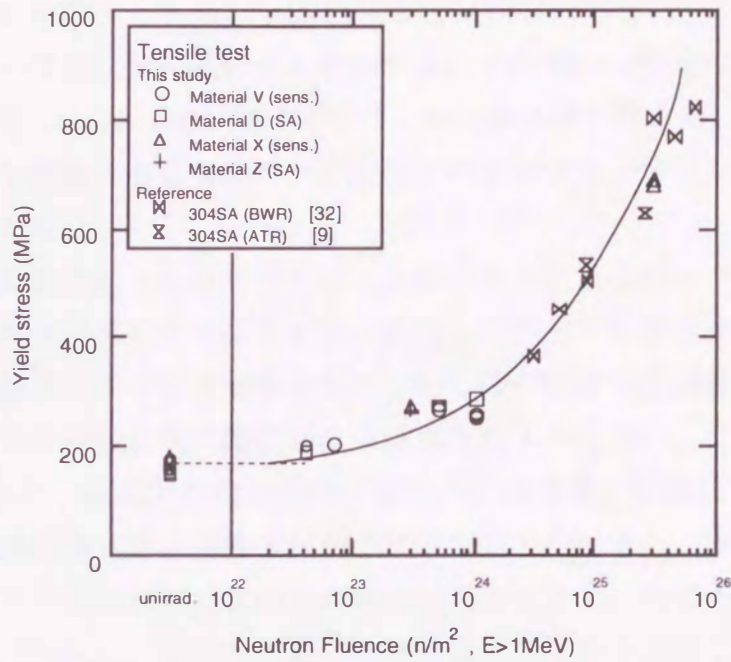


図4.2.1 本研究で用いた供試材とBWR、ATRで照射された供試材の降伏強度の照射量依存性
 V、D、X、Z材の照射後の降伏強度は、軽水炉(BWR)や試験炉(ATR)で照射された材料の降伏強度の照射量依存性を示す曲線にはほぼのっている。これを根拠に本研究で用いた供試材を軽水炉温度で照射された材料として取り扱うこととした。

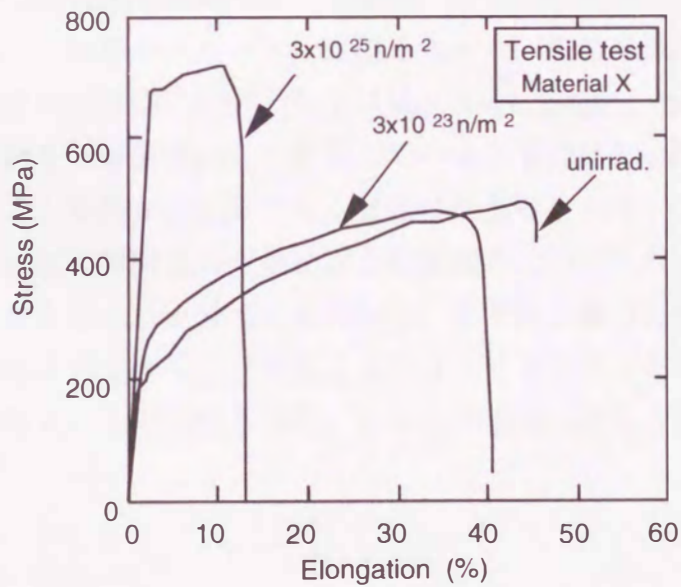


図4.2.2 熱鋭敏化材 (X材) の応力-歪曲線の照射量依存性
 熱鋭敏化材の応力-歪曲線は照射量の増加とともに、降伏強度の上昇と伸びの低下が認められる。

図4.2.3に熱鋭敏化材と溶体化材の力学的特性の照射量依存性を示す。両供試材の

降伏強度および引張強度とも $4 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ 照射までは照射前の値に近く、この照射量を越えると照射量の増加に伴いそれぞれ増加する。その増加の割合は降伏強度の方が引張強度より大きく、 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射材では、両者がほぼ一致する。一方伸びは照射とともに低下する傾向を有しており、その低下の割合は均一伸びおよび破断伸びともほぼ同程度である。

これまでは熱鋭敏化材と溶体化材を特に区別することなくデータを解析した。以下では熱鋭敏化材と溶体化材をより厳密に区別して照射の影響を検討する。

図4.2.4に熱鋭敏化材のV材と溶体化材のD材の降伏強度の照射量依存性を示す。未照射の状態では熱鋭敏化材の降伏強度は溶体化材より大きい。このことはWuら[33]も報告しており、結晶粒界の炭化物が変形の伝播機構に影響しているためと推論している。この熱鋭敏化材と溶体化材が中性子照射を受けると、中性子照射量の低い間は、未照射と同様熱鋭敏化材の方が降伏強度が大きく、中性子照射量が高くなると、この関係が逆転し、最終的に溶体化材の降伏強度の方が高くなった。

図4.2.5に応力-歪曲線を示す。D14とV27は照射前、D21とV45は $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射後である。熱鋭敏化材と溶体化材の降伏強度と伸びは、照射前後で逆転している。この熱鋭敏化材と溶体化材の降伏強度の中性子照射量依存性が異なる原因については次節で検討する。

引張試験後の破面は基本的に延性破壊を示すディンプルであった。しかし図4.2.6に示すように $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射されたX材（1試料）については、試料の上部中央に小さな粒界割れの部分（粒界ファセット）が認められた。中性子照射を受けたステンレス鋼の引張試験での粒界割れの例としてはManahanら[34]が、 $5 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射された溶体化ステンレス鋼を照射後試験して報告している。またMatsuokaら[35]は割れた制御棒を詳細に検討し、割れが炉水側でなく気相側から発生していることを報告している。一方熱鋭敏化材の照射後の引張による粒界割れについては、これまでに報告されていない。しかしオージェ分光分析（AES）等で粒界破面を得る方法として、未照射の熱鋭敏化材に水素チャージを行う方法は広く知られており、何らかの原因で試料中に水素が侵入した可能性もある。なおこの水素に関しては第5章で検討する。

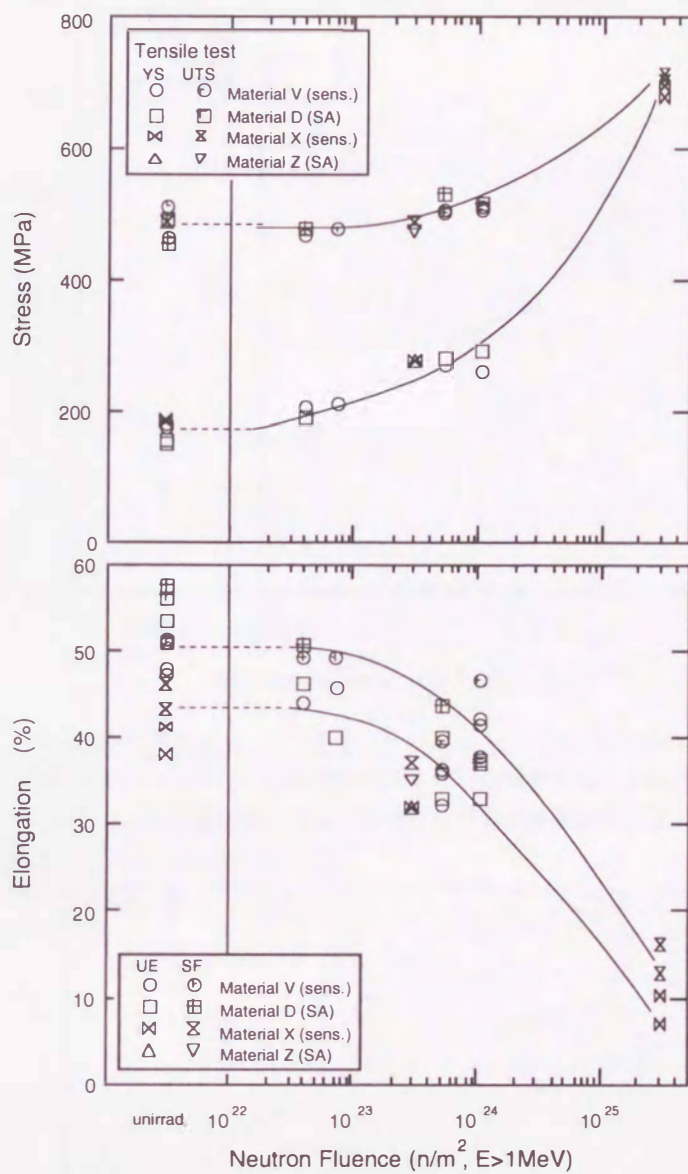


図4.2.3 熱鋭敏化材(sens.)と溶体化材(SA)の強度と伸びの照射量依存性

降伏強度(YS)および引張強度(UTS)とも $4 \times 10^{22} n/m^2$ 照射までは照射前の値に近く、この照射量を越えると照射量の増加に伴いそれぞれ増加する。その増加の割合は降伏強度の方が引張強度より大きく、 $3 \times 10^{23} n/m^2$ 照射材では、両者がほぼ一致する。一方伸びは照射とともに低下する傾向を有しており、その低下の割合は均一伸び(UE)および破断伸び(EF)ともほぼ同程度である。

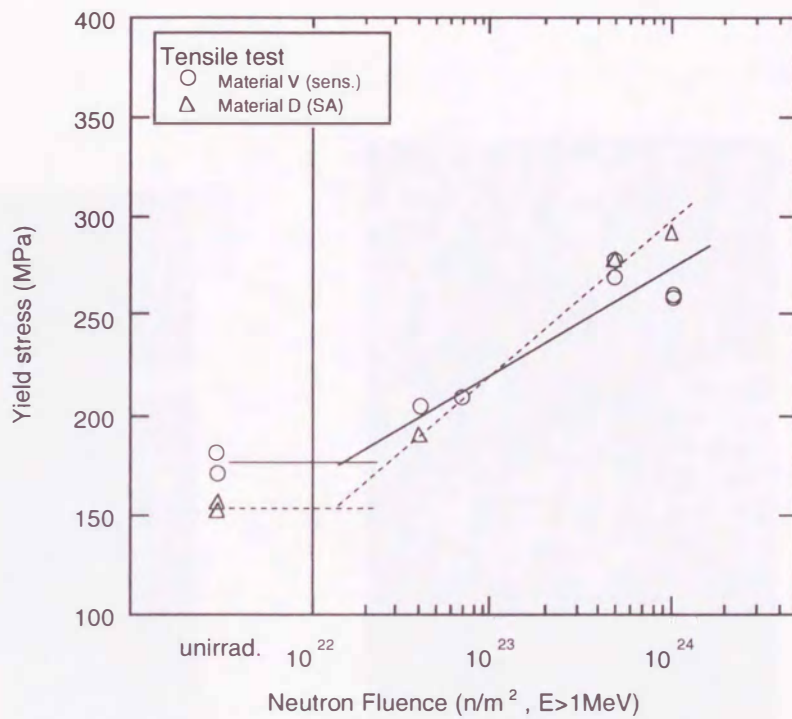


図4.2.4 熱鋭敏化材(sens.)と溶体化材(SA)の降伏強度の照射量依存性
 熱鋭敏化材と溶体化材の降伏強度は未照射の状態では熱鋭敏化材が溶体化材より大きく、照射量が高くなると溶体化材の方が熱鋭敏化材より大きくなる。

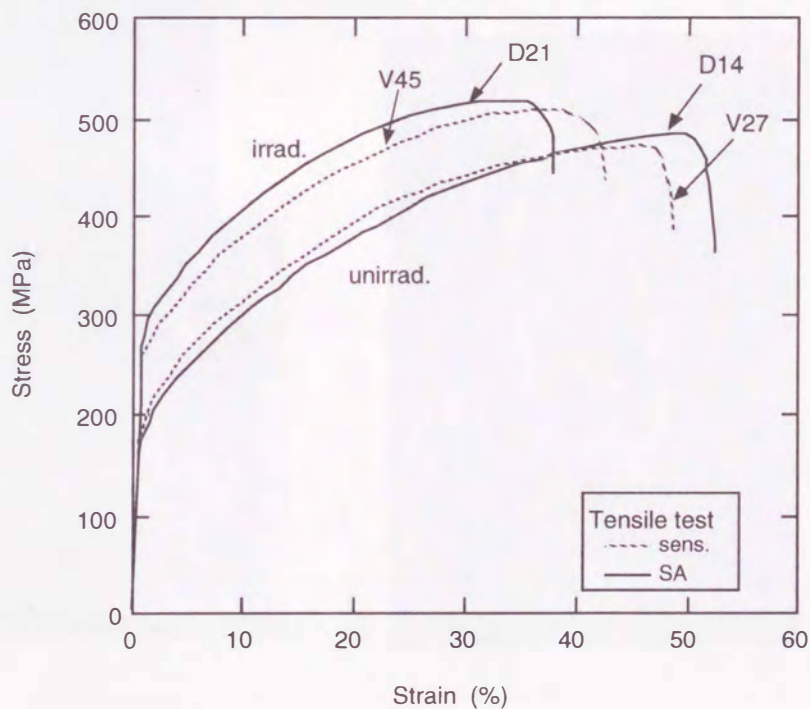


図4.2.5 熱鋭敏化材(sens.)と溶体化材(SA)の照射前後の応力-歪曲線
 熱鋭敏化材と溶体化材の応力-歪曲線を比較すると、降伏点近傍は照射前は熱鋭敏化材の曲線が溶体化材より上に存在し、照射後は下に存在する。

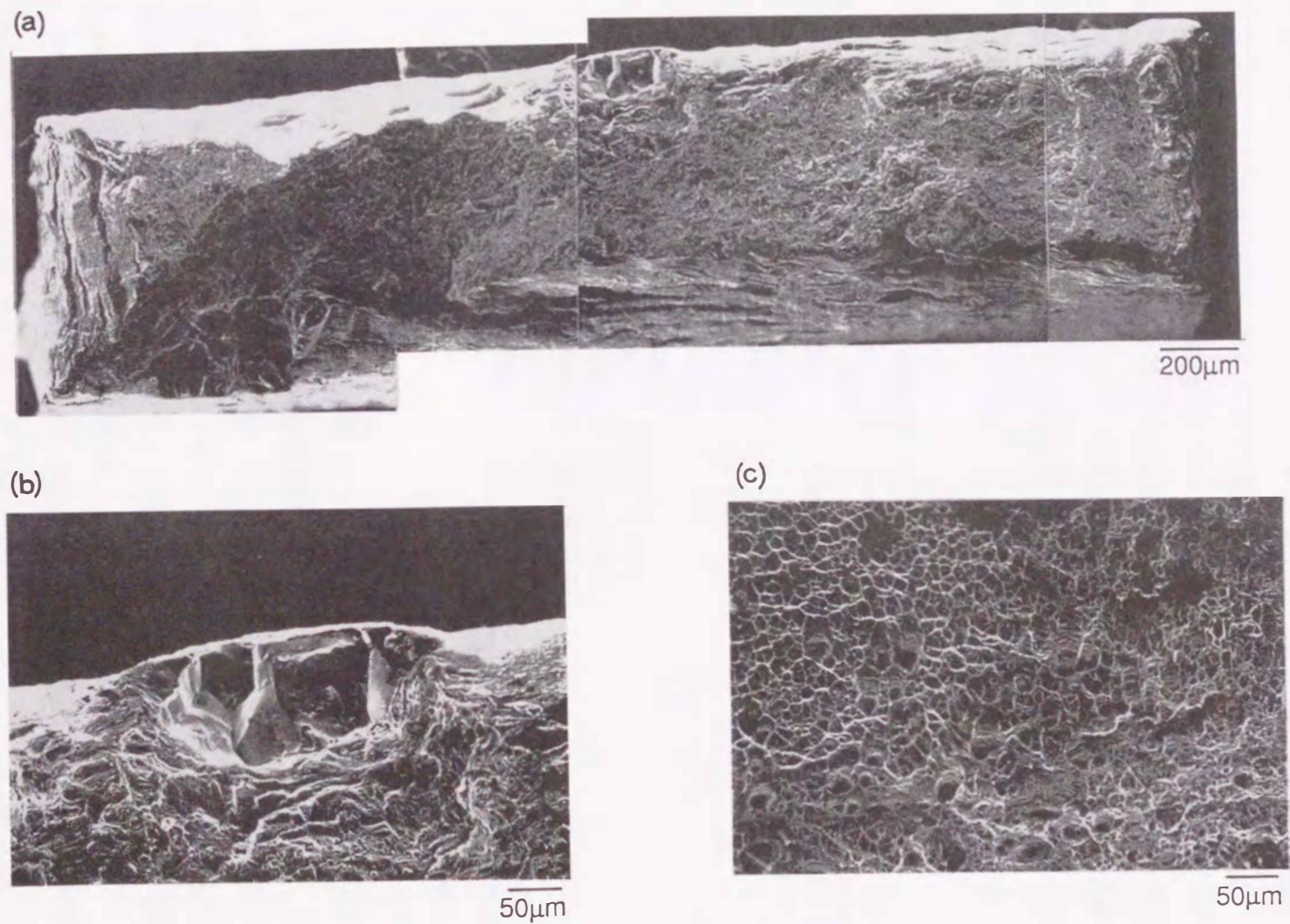


図4.2.6 熱鋭敏化材の引張試験後の破面写真

(a)破面全体、(b)粒界割れの部分の拡大、(c)延性割れ部分の拡大
引張試験後の破面は基本的に延性破壊を示すデンプルである。ただしここに示す $3 \times 10^{20} \text{ n/m}^2$ 照射されたX材については、試料の上部中央に小さな粒界割れの部分（粒界ファセット）が認められた。

4.3 ミクロ硬さへの影響

引張試験では、材料のマクロな力学的特性が主に反映される。一方熱鋭敏化材は粒界に炭化物を有しており、ミクロ的には不均一な材料である。このため局所的な力学的特性を知るためにミクロ硬さ試験を行った。

表4.3.1にミクロ硬さの測定結果の一覧を示す。試験は熱鋭敏化材のV材と溶体化材のD材について 1×10^{24} n/m²以下の照射試料について実施した。なお熱鋭敏化材については粒界 (GB) と粒内 (GC) を区別して硬さを測定した。当初溶体化材についても同様の方法を用いる予定であったが、粒界を区別するまで腐食が進行しなかったため特に区別せずに測定した。

表4.3.1 ミクロ硬さ試験結果

ID No.	Neutron fluence (n/m ²)	Microhardness (Hv)		
		Whole grain	GC	GB
V17	0	-	171 ± 3.2	180 ± 4.8
V28	4E+22	-	160 ± 19.6	174 ± 16.6
V14	7E+22	-	183 ± 13.0	201 ± 10.0
V63	5E+23	-	206 ± 11.2	229 ± 14.0
V45	1E+24	-	196 ± 12.3	222 ± 13.6
D22	0	162 ± 10.7	-	-
D2	4E+22	159 ± 15.3	-	-
D8	7E+22	169 ± 10.8	-	-
D27	5E+23	202 ± 12.3	-	-
D21	1E+24	227 ± 6.2	-	-

± Standard error GC : Grain center
GB : Grain boundary area

図4.3.1に各硬さの照射による変化を示す。この図から各々の硬さは照射により大きくなっており、局所的にみても照射硬化していることが示される。また各硬さの照射量依存性についてはそれぞれで異なり、熱鋭敏化材の粒界の硬さが未照射の状態から照射後に至るまで一貫して最も高く、溶体化材の硬さと熱鋭敏化材の粒内硬さは照射により上下関係が逆転し、未照射状態では熱鋭敏化材の粒内硬さが高いが 1×10^{23} n/m²以上の照射量では溶体化材の方が高くなる。

粒界の硬さと粒内の硬さに及ぼす照射効果の違いをみるために、粒界の硬さと粒内の硬さの差、およびその差と粒内硬さの比をプロットして図4.3.2に示す。この図から粒界硬さと粒内硬さの差は照射量に比例して増加することが示された。粒界と粒内の中性子照射量は等しいと考えられるため、粒界硬さと粒内硬さの差の増加は粒界と粒内の化学組成の違い等によって発生している可能性がある。

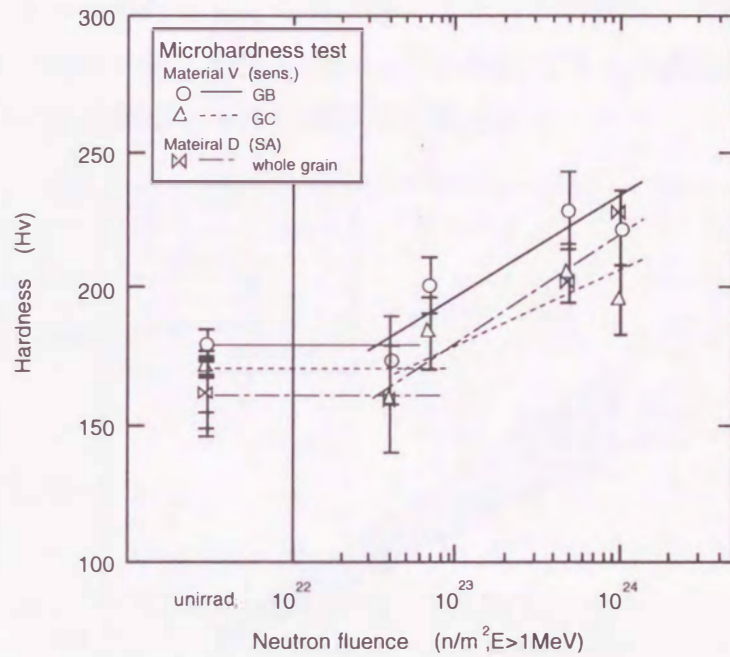


図 4.3.1 熱鋭敏化材(sens.)と溶体化材(SA)のマイクロ硬さの照射量依存性
熱鋭敏化材の粒界の硬さ(GB)は未照射の状態から照射後に至るまで一貫して最も高く、溶体化材の硬さ(whole grain)と熱鋭敏化材の粒内硬さ(GC)は未照射状態では熱鋭敏化材の粒内硬さが高いが 1×10^{24} n/m²以上の照射量では溶体化材の方が高くなる。

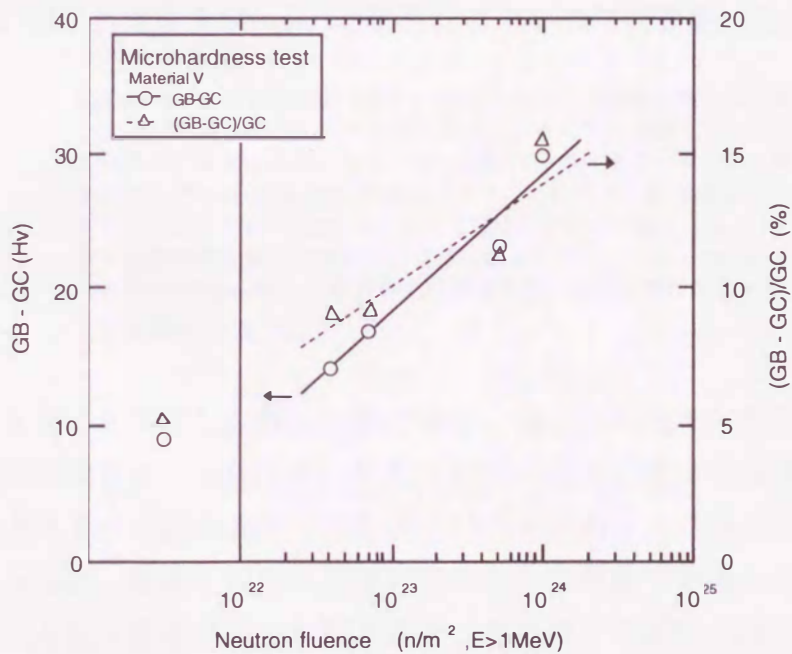


図4.3.2 熱鋭敏化材の粒界硬さと粒内硬さの差の照射量依存性
粒界硬さ(GB)と粒内硬さ(GC)の差およびその差を粒内硬さで規格化した数値とも照射量に比例して増加する。

ここまではマクロな特性として引張試験、ミクロな特性として硬さ試験の結果を述べた。以下にこれらの特性の関係について熱鋭敏化材と溶体化材とを比較して検討する。図4.3.3に降伏強度とマイクロ硬さの関係を示す。

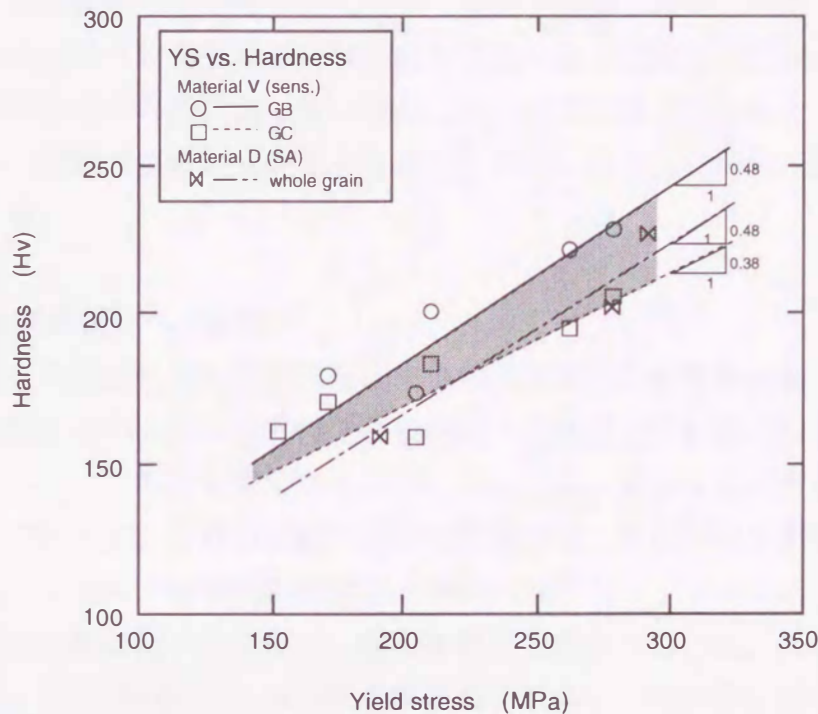


図4.3.3 熱鋭敏化材(sens.)と溶体化材(SA)の降伏強度に及ぼすマイクロ硬さの影響

熱鋭敏化材を複合則に従う材料と仮定すると、熱鋭敏化材全体の硬さは粒界硬さ(GB)と粒内硬さ(GC)の間の領域に存在し、さらに熱鋭敏化材の粒界部分と粒内部分の体積比を考慮すると、全体の硬さは粒内硬さにはほぼ一致すると考えられる。一方溶体化材の硬さはwhole grainの直線であり、この2本の直線は約220MPa付近で交差する。このことは220MPaより小さな降伏応力、言い換えると $3 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ 以下の照射量では熱鋭敏化材の降伏応力は溶体化材より大きくなり、220MPa以上の降伏応力すなわち $3 \times 10^{20} \text{ n/cm}^2$ 以上の照射量では溶体化材の降伏強度が熱鋭敏化材より大きくなることを意味している。

熱鋭敏化材を粒界を強化した複合材料とみて、複合則に従うと仮定すると、熱鋭敏化材全体の降伏強度は、強化された粒界と粒内の強度に各々の体積分率をかけた和の形で決定される。今回の測定では粒界と粒内を区別するためにあえて小さな荷重で試験を行ったが、粒界と粒内を同時に含むような荷重で測定した場合、熱鋭敏化材全体の硬さを示す直線は図中の粒界硬さと粒内硬さの間の領域に存在する。さらに粒界部分と粒内部分の体積比を考えると、その直線は粒内硬さのラインにはほぼ一致すると考えられる。一方溶体化材の全体の硬さはwhole grainの直線で代表される。この溶体化材の直線と熱鋭敏化材の粒内硬さの直線は約220MPa付近で交差し、220MPaより小さな応力では熱鋭敏化材の直線が溶体化材の直線より高く、220MPa

以上でその傾向は逆転する。言い換えるならば、熱鋭敏化材の降伏強度は未照射と $3 \times 10^{23} \text{ n/cm}^2$ 以下の照射量では、溶体化材より大きく、 $3 \times 10^{23} \text{ n/cm}^2$ 以上では、溶体化材の降伏強度が熱鋭敏化材より大きくなる。

このように熱鋭敏化材が複合則に従って強化されると仮定してデータを検討した結果、熱鋭敏化材と溶体化材の降伏強度が照射の途中で逆転する原因が粒界硬さと粒内硬さの照射量依存性の違いから発生している可能性が示された。この粒内硬さと粒界硬さの照射量依存に差が生じる理由については次節において照射後焼鈍を通して検討する。

4.4 照射後焼鈍硬化への影響

これまでに熱鋭敏化材の強度に及ぼす中性子照射量の影響を検討し、熱鋭敏化材の力学的挙動を決めるのは粒界硬さと粒内硬さの中性子照射量に対する差である可能性が示された。この差を生じさせるのに照射欠陥が重要な役割を果たしていることは明らかであるが、材料の組織や組成の影響については不明である。先にも述べたが、TEMによるミクロ組織観察では、照射欠陥としてブラックドットが観察された他は顕著な変化は認められない。粒界の組成分析ではCr、Ni、Fe濃度の変化は観測できたが、その他のP、S、Si等の不純物元素については粒界に濃縮することを定性的に把握したのみである。さらにC、O等の元素に至っては分析が難しいため定性的にも調べられておらず、その影響に関しては不明である。そこで粒内と粒界に及ぼす照射の影響を明らかにするために、照射後焼鈍試験を行い、硬化に寄与する材料内の因子を推定することとした。

供試材としては未照射および照射した熱鋭敏化材（V材）を用い、焼鈍温度は623Kから773Kまで50K刻みとし、各温度1時間の等時焼鈍を行った後、粒界と粒内の硬さを測定した。比較のため溶体化D材についても照射量 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ のものについて実施した。なお照射量 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ については照射温度がはじめの焼鈍温度の623Kに近かったことから、673Kを初めの焼鈍温度とした。

各照射量についての試験結果を図4.4.1に示す。熱鋭敏化材の粒界の硬さについては照射後焼鈍硬化がみられ、 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材では、700Kと750Kの間に、 $5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材では600Kと650Kの間に硬さのピークが現れた。一方未照射材の硬さの変化はやや小さい。熱鋭敏化材の粒内の硬さには $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材で焼鈍による硬さの増加が見られるが、 $5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材と未照射材の照射後焼鈍硬化はわずかである。一方溶体化材は焼鈍温度ともに単調に軟化した。

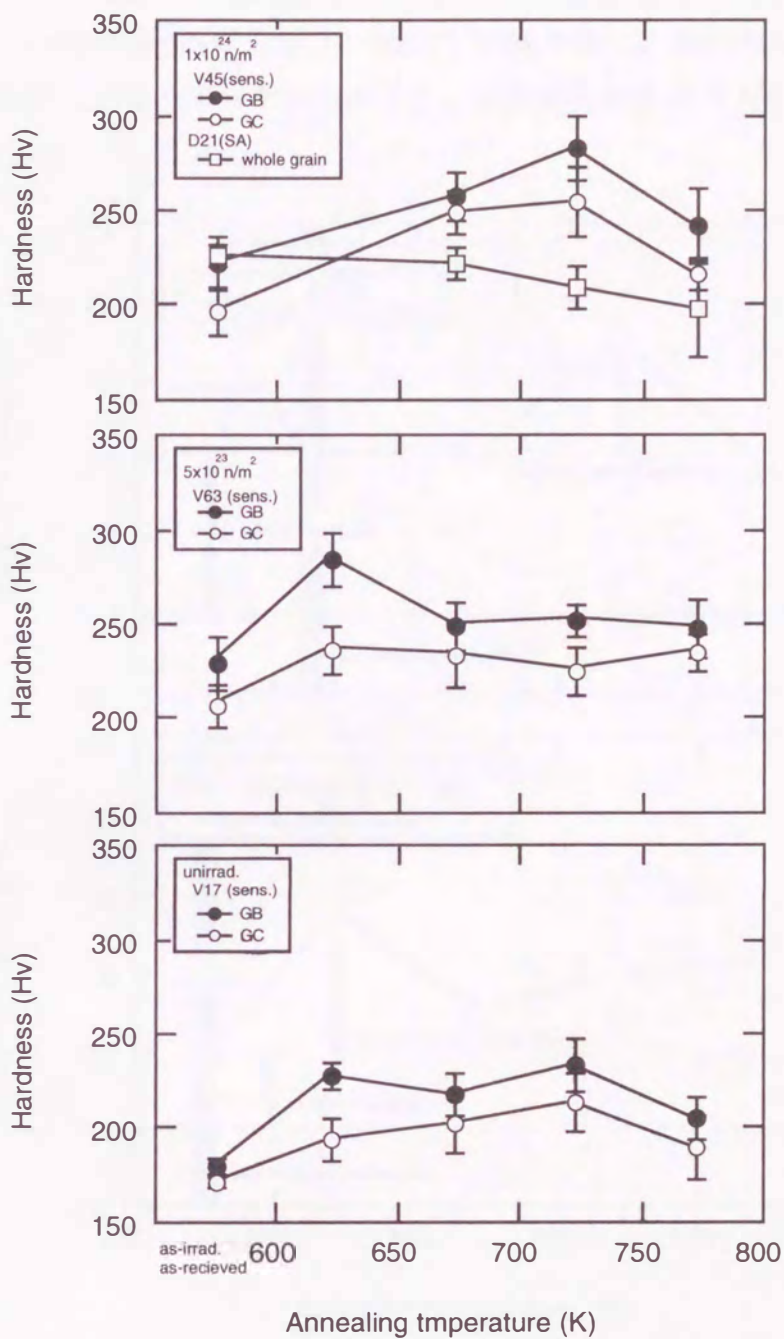


図4.4.1 熱鋭敏化材(sens.)と溶体化材(SA)の照射後焼鈍の温度と硬さの関係

熱鋭敏化材の粒界の硬さ(GB)については照射後焼鈍硬化がみられ、 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材では、700Kと750Kの間に、 $5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材では600Kと650Kの間に硬さのピークが現れた。熱鋭敏化材の粒内の硬さ(GC)には $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材で焼鈍による硬化がわずかに認められる。溶体化材は焼鈍温度とともに単調に軟化した。

図4.4.1では各照射量の硬さの絶対値を示したが、傾向をより明らかに示すために、 $5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ と $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材について未照射材の硬さを差し引き、硬化量として

図4.4.2に示す。この図から照射硬化については $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材の方が大きく、焼鈍硬化については $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材では、700Kと750Kの間に、 $5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材では600Kと650Kの間に硬化のピークがあること、焼鈍硬化の量には大きな差がないことが明らかである。

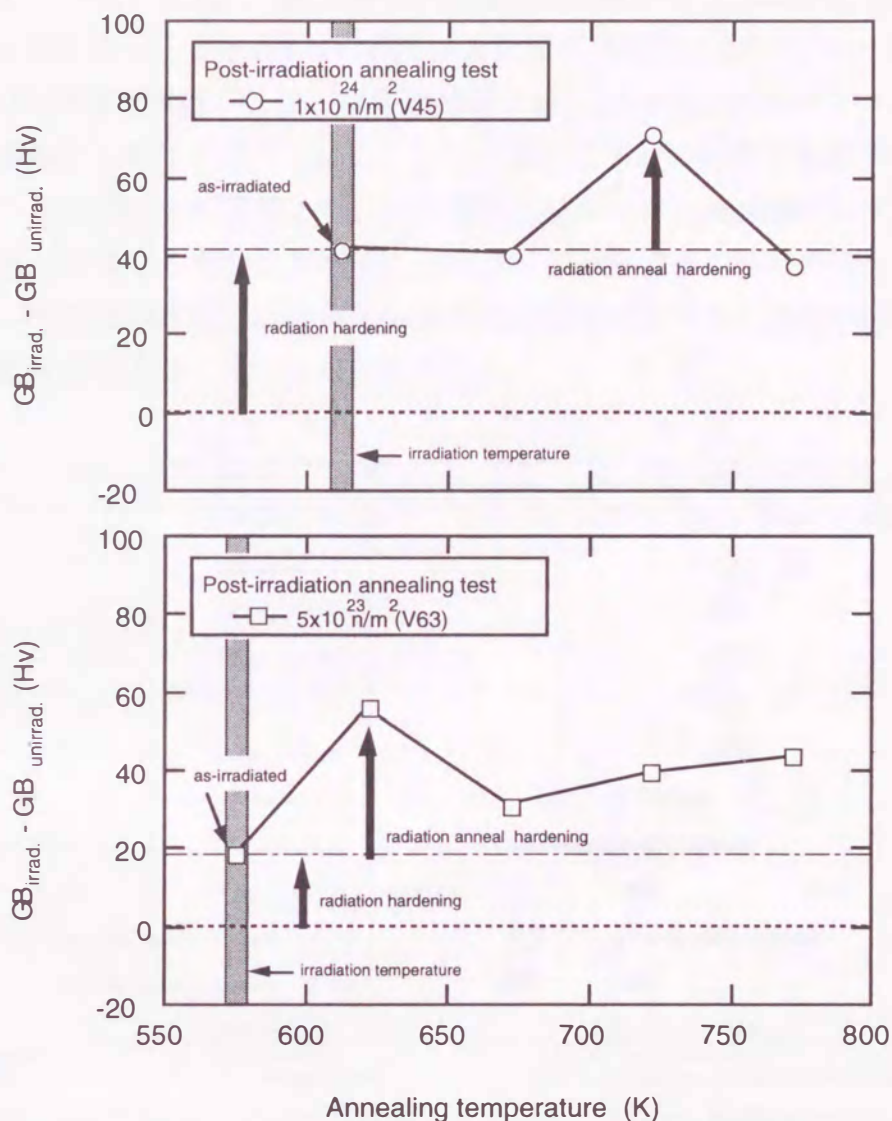


図4.4.2 熱鋭敏化材の粒界部分の照射硬化と照射後焼鈍硬化

熱鋭敏化材の照射硬化は $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材が $5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材より大きく、焼鈍硬化のピークは $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材は700Kと750Kの間に、 $5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材は600Kと650Kの間に現れ、硬化の絶対量は両照射材でほとんど差がないことが示される。

この照射後焼鈍硬化の原因を検討するために、今回の結果と従来報告されているデータを合わせて種々の材料の照射後焼鈍硬化挙動を図4.4.3に示す。Type304溶体化ステンレス鋼ではFukuyaら[9]が商用純度材と高純度材に不純物を添加した材料について照射後焼鈍試験を実施し、Siが含まれる場合に硬化がおり、Siが焼鈍硬化の原

因である可能性を示している。Ohrら[46]は高純度鉄に窒素を添加し、照射後焼鈍硬化の原因としてNを挙げている。この他の材料[45,47,48,49]についても照射後焼鈍の原因元素として、格子間原子型の不純物やOが考えられている。

2章において粒界分析等を実施し、構成元素であるCr、Fe、Niは照射により再分配することを示した。またP、Si、S等の不純物元素が照射により粒界に濃縮することも定性的に示した。しかしOやNの挙動は未照射の状態でも判明していない。Fukuyaら[13]の結果を考慮すれば、熱鋭敏化材の粒界の硬化の原因の1つとして、粒界へのSiの濃縮の可能性が挙げられる。この元素は未照射の段階でも粒界に濃縮しているため、比較的照射量域から、また溶体化材より低い焼鈍温度においても照射後焼鈍硬化に寄与する可能性がある。今回[]の粒界分析でその所在が明らかとなっていないが、その他の材料における照射後焼鈍硬化を考慮するとOやNも熱鋭敏化材の照射後焼鈍硬化に寄与している可能性がある。

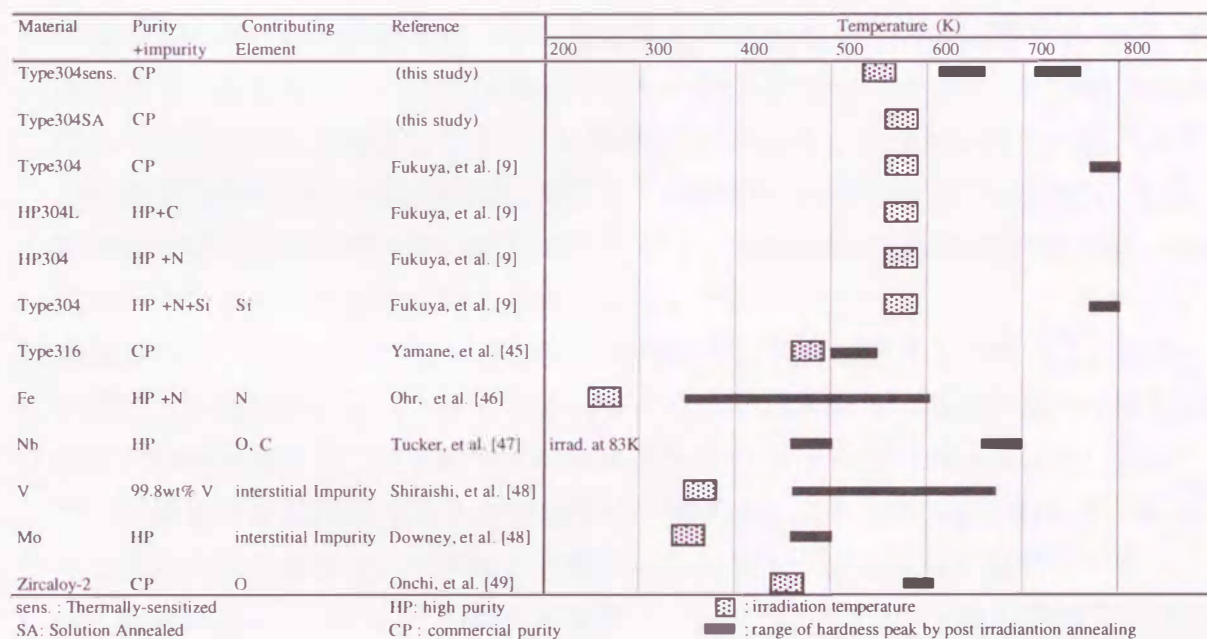


図4.4.3 各種材料中の元素の照射後焼鈍硬化に及ぼす影響[9,45,46,47,48,49]

Type304溶体化ステンレス鋼では高純度材に不純物としてSiが含まれる場合に硬化がおこる。その他N、O、Cや格子間原子型の不純物が照射後焼鈍硬化の原因として考えられる。

これまでの結果を基にすると以下のような推論が可能となる。すなわち熱鋭敏化材は未照射の状態から粒界にSiの粒界偏析（O、Nについては不明）があり、一方粒内は粒界への偏析した分だけSi濃度が低下している。ここに中性子照射による照射欠陥が供給されると両者とも硬くなるが、粒界と粒内のSi濃度の差のために粒界と粒内には照射による硬さの増加に差が生じる。一方溶体化材のSiは、Asanoら[27]に

よると $2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ までは特に粒界に偏析しておらず材料中に均一に分布しているため、結果として熱鋭敏化材の粒内のSiより、溶体化材のSi濃度の方が大きくなる。この濃度の差が最終的に熱鋭敏化材と溶体化材の力学的特性に及ぼす中性子照射の影響を決めている可能性がある。一方、O、Nやここで特に問題としなかったがP等の不純物元素の影響については判明していないことが多く、これら元素については今後明らかにしていくことが必要である。

4.5 まとめ

熱鋭敏化材と溶体化材の力学的特性の照射量依存性を解明するために軽水炉温度で $4 \times 10^{22} \sim 3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ まで照射し、引張試験、硬さ試験、照射後焼鈍試験を実施した。これらの試験から得られた結果は以下の通りである。

- (1) 引張試験の結果、降伏強度および引張強度とも $4 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材は未照射材の値に近く、この照射量を越えると照射量の増加に伴いそれぞれ増加した。照射量に対する増加の程度は降伏強度の方が引張強度より大きく、 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射材では、両者がほぼ一致した。一方伸びは照射とともに低下する傾向があり、その低下の割合は均一伸びおよび破断伸びともほぼ同程度であった。熱鋭敏化材と溶体化材の降伏強度の照射量依存性を詳細に見ると、未照射と $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 以下の照射量では、熱鋭敏化材の降伏強度は溶体化材より大きく、 $3 \times 10^{23} \text{ n/cm}^2$ 以上の照射量では、溶体化材の降伏強度が熱鋭敏化材より大きくなった。
- (2) 熱鋭敏化材のマイクロ硬さを粒界部分と粒内部分について区別して測定した結果、各硬さとも照射量と共に大きくなる。またそれぞれの硬さの増加に及ぼす中性子照射の効果は異なり、熱鋭敏化材の粒界部分の硬さは未照射から照射後に至るまで、熱鋭敏化材の粒内の硬さや溶体化材の硬さより高く、熱鋭敏化材の粒内の硬さと溶体化材の硬さは、未照射の状態では粒内硬さが溶体化材の硬さより高いが、照射が進むにつれ、その関係が逆転し、 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ においては、溶体化材の硬さが粒内の硬さより高くなった。
- (3) 照射後焼鈍試験を実施した結果、熱鋭敏化材の粒界部分は焼鈍により硬化した。 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射材では700Kと750Kの間に、 $5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材では600Kと650Kの間に硬さのピークが現れた。溶体化材は焼鈍温度の上昇とともに単調に軟化する。この照射後焼鈍硬化の原因としてはSi、O、Nの粒界への濃縮の可能性が考えられる。

第5章 熱鋭敏化材のSCC特性に及ぼす中性子照射の影響

5.1. はじめに

熱鋭敏化材は本来SCC感受性を有しているが、更に中性子照射が加わる場合、その感受性がどのように変化するかに関する研究はこれまでなされていない。このため本章ではまず熱鋭敏化材のSCC感受性に及ぼす中性子照射の影響を検討し、最後にマイクロ組織変化や力学的特性変化等の各因子がSCC特性に及ぼした効果について総合的に考察する。

5.2 中性子照射量の影響

中性子照射を受けた熱鋭敏化材のSSRT試験結果を表5.2.1、表5.2.2に示す。表中には試験片のID No.、中性子照射量、試験時の溶存酸素濃度(DO)、降伏強度(YS)、最大引張応力(MS)、均一伸び(UE)、破断伸び(EF)と、SEM観察写真により測定した破面上の粒界割れ破面率(IGC)、粒内割れ破面率(TGC)、延性破面率(Dimple)を示した。また照射材との比較のために未照射の時効材についての結果も同時に示した。表からわかるように各供試材とも、照射により降伏強度の上昇および伸びの低下が認められる。また最大引張応力、伸びには後述のように溶存酸素濃度依存性も認められる。溶存酸素濃度0.2ppm(以下0.2ppmDOと表記)の場合の割れ形態には粒界割れ、粒内割れ、延性割れがいずれも観察された。

代表的な破面のSEM写真を図5.2.1に、各試験片の側面の光顕写真を図5.2.2に示す。図5.2.1のSEM写真から、0.2ppmDOでは破面は粒界割れ、粒内割れ、延性割れが混在し、0.001ppmDOでは粒内割れと延性割れが混在することがわかる。 $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射したX材の溶存酸素濃度0.001ppm(以下0.001ppmDOと表記)の場合の粒界割れについては後の溶存酸素濃度依存性の節で説明する。図5.2.2の側面の写真から、0.2ppmDOではSCC亀裂は比較的大きいがその数も少なく、拡大写真からその割れは粒界に沿って進んでいることがわかる。一方0.001ppmDOの側面は無数の小さな亀裂が入っている。拡大写真から、その割れは明らかに粒界を貫いて粒内に進展している。これらの特徴は未照射状態の熱鋭敏化材のSCC挙動と同様である。

表5.2.1 X、Z材のSSRT試験結果

Material	ID No.	Fluence (n/m ²)	DO (ppm)	YS (MPa)	MS (MPa)	UE (%)	EF (%)	IGC (%)	TGC (%)	Dimple (%)
Thermally-sensitized	X219	0	0.001	186	407	27	32	0	44	56
	X220	0	0.001	172	412	27	30	0	47	53
	X33	0	0.2	198	266	8	15	59	8	33
	X45	0	0.2	177	309	12	16	53	10	37
	X213	0	8	152	186	2	8	100	0	0
	X214	0	8	159	200	2	4	100	0	0
	X11	3E+23	0.001	266	403	11	16	14	28	58
	X13	3E+23	0.001	269	398	8	14	19	15	66
	X3	3E+23	0.2	264	282	4	10	67	18	15
	X4	3E+23	0.2	266	303	3	8	77	7	16
	X1	3E+23	8	244	244	0	3	100	0	0
	X9	3E+23	8	256	256	0	4	100	0	0
	Z71sens*	1E+24	0.2	247	282	4	12	89	8	3
	Z72sens*	1E+24	0.2	265	314	4	14	69	30	1
	X19	3E+25	0.001	654	662	8	12	0	11	89
	X20	3E+25	0.001	647	654	5	12	0	17	83
	X17	3E+25	0.2	566	583	0	5	25	13	62
	X18	3E+25	0.2	549	564	0	4	36	9	55
	X24	3E+25	8	628	650	0	5	100	0	0
	Solution annealed	Z66	0	8	136	410	30	37	0	0
Z20		3E+23	8	260	475	31	35	0	0	100
Z48		3E+25	0.2	573	591	3	8	8	17	75
Z57		3E+25	0.2	608	620	2	8	26	5	69
Z44		3E+25	8	635	637	1	6	36	13	51
Z56		3E+25	8	649	654	1	7	45	9	46

DO : Dissolved Oxygen

YS : Yield stress

MS : Maximum Stress

UE : Uniform Elongation

EF : Elongation to Failure

IGC : Intergranular Cracking

TGC : Transgranular Cracking

sens* : thermally sensitized material

表5.2.2 V、D材のSSRT試験結果

Material	ID No.	Fluence (n/m ²)	DO (ppm)	YS (MPa)	MS (MPa)	UE (%)	EF (%)	IGC (%)	TGC (%)	Dimple (%)
Thermally-sensitized	V1	0	0.001	152	441	30	32	0	35	65
	V6	0	0.001	181	456	32	34	0	37	65
	V58**	0	0.001	171	412	27	37	0	50	50
	V48	0	0.02	171	427	29	34	0	39	61
	V34	0	0.2	179	383	17	20	21	37	42
	V35	0	0.2	191	395	18	23	16	53	31
	V61	0	0.2	157	326	11	16	38	17	45
	V2011-3	0	0.2	159	306	9	11	39	30	31
	V2013-1*	0	0.2	206	328	10	16	34	17	49
	V2013-4*	0	0.2	181	319	10	19	36	45	19
	V52**	0	0.2	180	356	13	19	37	16	47
	V60**	0	0.2	180	348	14	18	42	14	44
	V2013-2**	0	0.2	191	311	9	20	33	44	23
	V2015-3**	0	0.2	194	297	8	18	34	17	49
	V19	0	1	171	275	6	9	69	29	2
	V37	0	8	166	228	3	6	100	0	0
	V40	0	8	171	245	3	8	100	0	0
	V7	4E+22	0.2	191	358	15	20	29	21	50
	V10	4E+22	0.2	199	346	12	17	38	20	42
	V31	4E+22	0.2	186	385	15	20	20	25	55
	V16	7E+22	0.001	186	490	40	44	0	33	67
	V38	7E+22	0.001	282	542	30	37	0	31	69
	V11	7E+22	0.2	201	348	10	20	39	5	56
	V18	7E+22	0.2	213	343	10	13	40	23	37
	V67	5E+23	0.001	292	548	28	32	0	31	69
	V39	5E+23	0.2	303	429	11	16	29	4	67
	V42	5E+23	0.2	304	421	9	12	39	9	52
	V66	5E+23	0.2	279	375	7	11	43	4	53
	V68	5E+23	0.2	267	410	12	16	38	1	61
	V203-3***	1E+24	0.2	328	377	3	14	58	13	29
	V203-4***	1E+24	0.2	296	341	3	7	58	1	41
	V43	1E+24	0.001	294	532	31	33	0	21	79
	V49	1E+24	0.001	282	511	25	29	0	31	69
V44	1E+24	0.2	323	454	9	12	52	5	43	
V50	1E+24	0.2	284	393	8	18	49	6	45	
V54	1E+24	0.2	268	408	11	14	39	8	53	
V57	1E+24	0.2	274	407	11	15	40	5	55	
V59	1E+24	0.2	294	412	9	15	35	4	61	
Solution annealed	D25	0	8	162	482	42	50	0	0	100
	D11	7E+22	0.2	194	528	44	57	0	0	100
	D19	1E+24	0.2	293	546	28	37	0	0	100

DO : Dissolved Oxygen

UE : Uniform Elongation

TGC : Transgranular Cracking

YS : Yield stress

EF : Elongation to Failure

MS : Maximum Stress

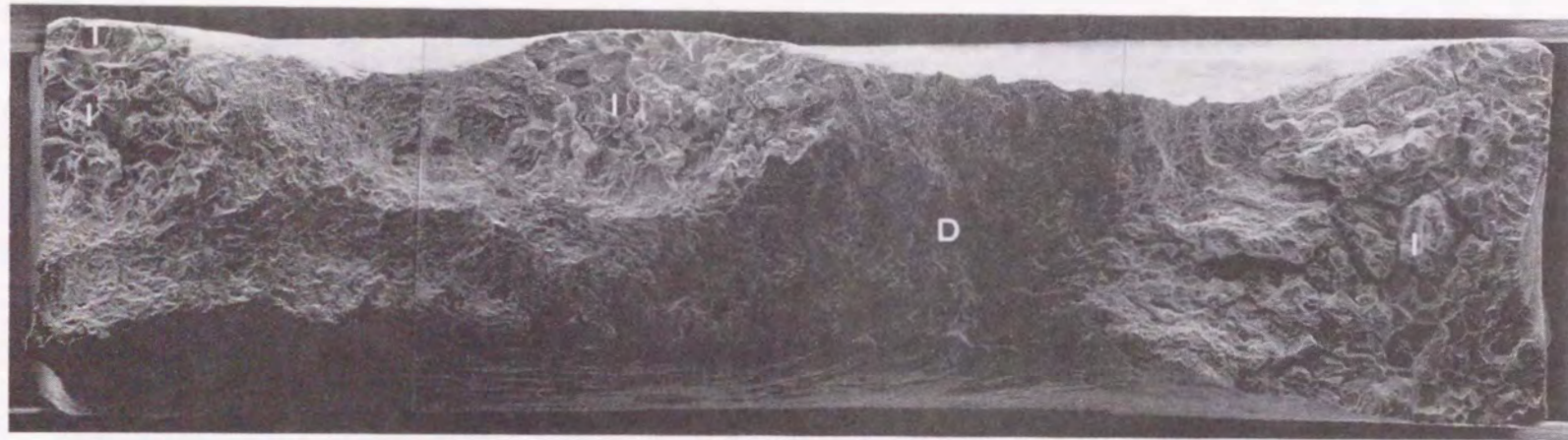
IGC : Intergranular Cracking

* : thermally controlled (563K for 22days)

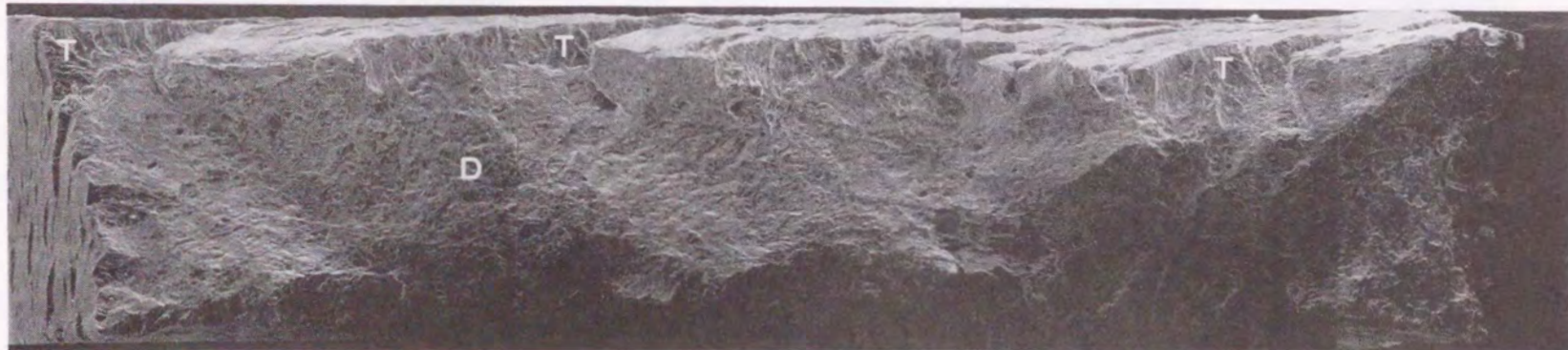
** : thermally controlled (563K for 110days)

*** : neutron irradiation in saturated temperature capsule

0.2 ppm (1×10^{24} n/m²)



0.001 ppm (1×10^{24} n/m²)



200μm

図5.2.1 代表的な水質条件下でのSSRT試験後の破面

溶存酸素濃度0.2ppmでの試験後の破面には粒界割れ(I: IGC)、粒内割れ(T: TGC)、延性割れ(D: Dimple)が観察される。一方溶存酸素濃度0.001ppmの破面には粒内割れと延性割れが観察される。

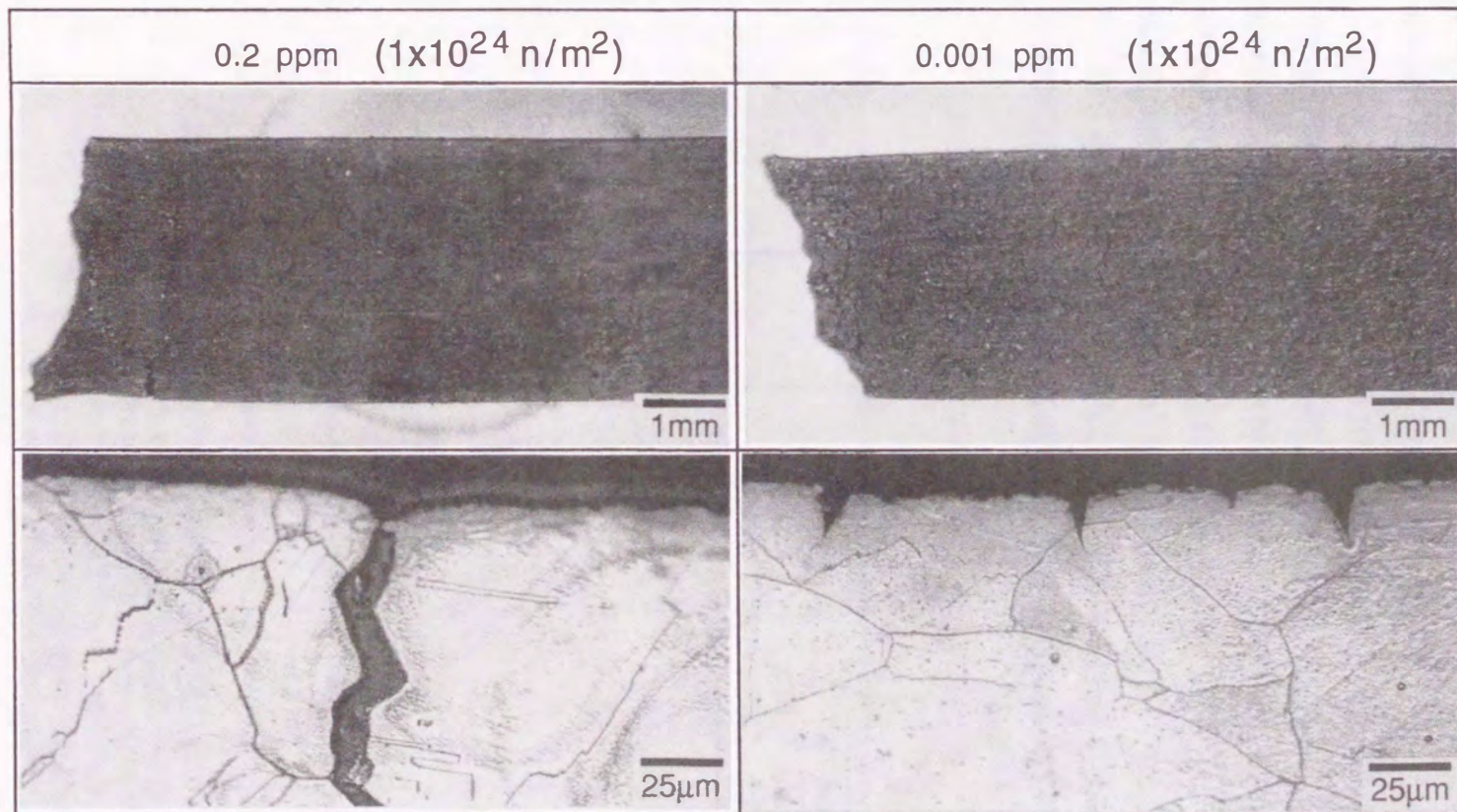


図5.2.2 代表的な水質条件下でのSSRT試験後の側面の割れ状況

溶存酸素濃度0.2ppmでの試験後の側面には比較的大きい亀裂が認められ、拡大写真からその割れが粒界に沿って進む粒界型の割れであることがわかる。一方溶存酸素濃度0.001ppmの側面は無数の小さな亀裂が認められ、拡大写真から、粒界を貫いて進展する粒内型の割れであることがわかる。

0.2ppmDOでSSRT試験した結果を、粒界割れ破面率と中性子照射量の関係でプロットし、図5.2.3に示す。図には熱鋭敏化材のX、V材と、溶体化材のZ、Dを同時に示した。点線は未照射の熱鋭敏化材の粒界割れの破面率の最大値を示し、実線は各照射量の粒界割れ破面率の平均値を基にひいた。

この図から中性子照射量が $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 以下の場合（低照射量領域）、粒界割れ破面率は中性子照射量と共にわずかに増加する傾向が認められた。一方 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射したX材の粒界割れ破面率は未照射の状態より減少した。溶体化材は最大照射量の $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ でIASCCによる粒界割れが観察された。 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射した熱鋭敏化材の粒界割れ破面率のデータ数は少ないが各照射量における両材の粒界割れ破面率のバラツキの幅を考慮してもこの低下は明らかであり、予想されなかった結果となった。この照射の進行による粒界割れ破面率の低下とSCC感受性の関係を以下に検討する。

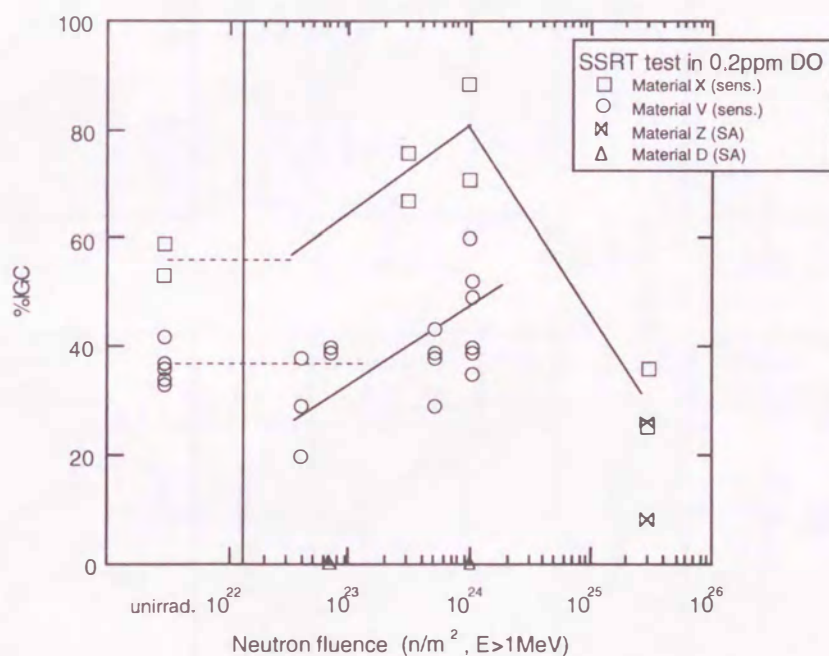


図5.2.3 溶存酸素濃度0.2ppmのSSRT試験における熱鋭敏化材(sens.)と溶体化材(SA)の粒界割れ破面率の中性子照射量依存性
熱鋭敏化材の粒界割れ破面率(%IGC)は中性子照射量が $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 以下の場合（低照射量領域）中性子照射とともに増加する傾向が認められる。しかし $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射材においては粒界割れ破面率が未照射の状態より減少した。一方溶体化材については最大照射量の $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ ではじめて粒界割れが観察された。この粒界割れはIASCCである。

表5.2.1中に示されるように $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射した熱鋭敏化材（X24）を8ppmDOでSSRT試験すると、破面は100%の粒界割れを示す。このことはSCC感受性自体は照射

により低下していないことを示唆している。次に変形挙動の変化を見るために代表的な照射量について0.2ppmDOと引張試験の応力-歪曲線を合わせて図5.2.4に示す。各供試材とも0.2ppmDOの応力-歪曲線は引張試験の応力-歪曲線上に初め重なるが、加工硬化領域の途中からはずれ、荷重が低下する。一方 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射材の0.2ppmDOの応力-歪曲線は引張試験の降伏強度に達する前に低下し、加工硬化なしに破断に至っている。このことは高照射量になると、SCC挙動は材料の力学的特性に強く支配されることを意味しており、粒界割れ破面率が単純にSCC感受性と一致しなくなる可能性を示している。今後SCC感受性について議論するには、力学的特性も含めた新たな指標が必要となる。

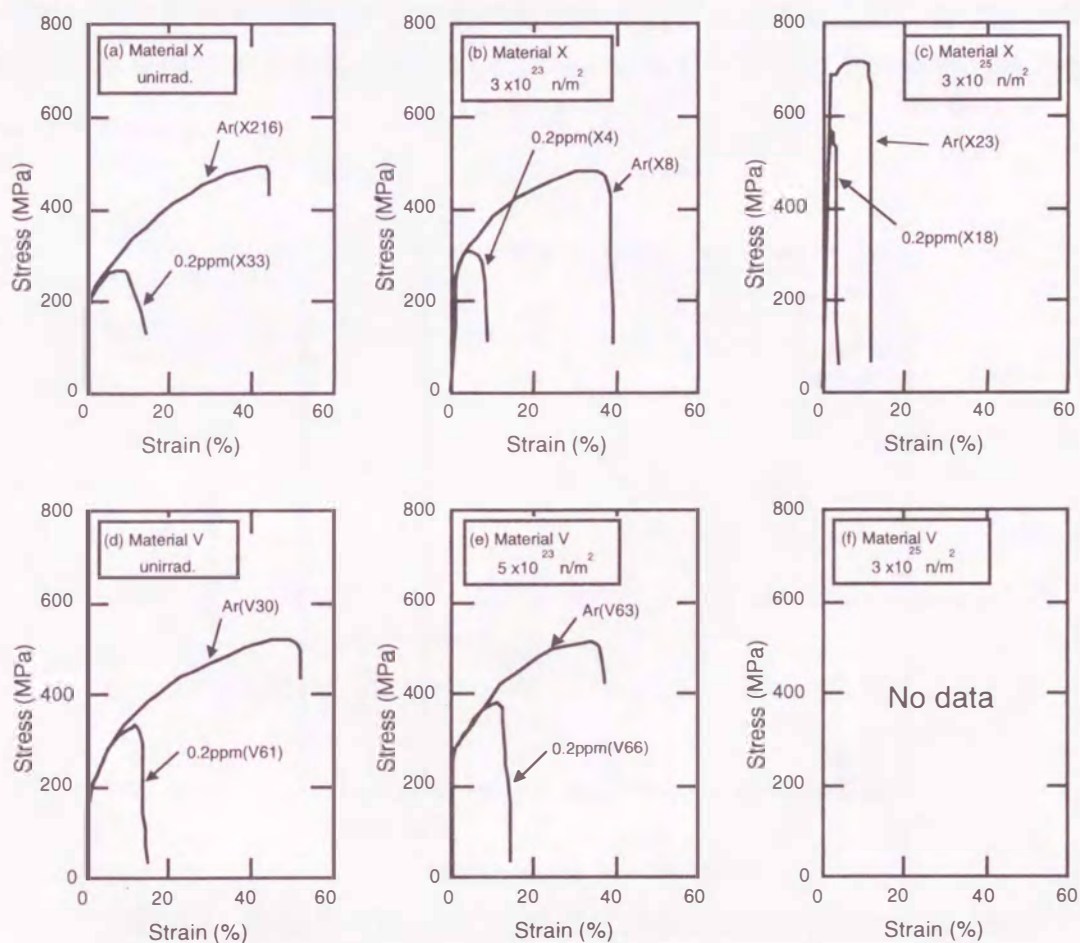


図5.2.4 溶存酸素濃度0.2ppmのSSRT試験時の応力-歪曲線と引張試験時の応力-歪曲線

各供試材とも0.2ppmDOの応力-歪曲線は引張試験の応力-歪曲線上に初め重なるが、加工硬化領域の途中からはずれ、荷重が低下する。一方 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射材の0.2ppmDOの応力-歪曲線は引張試験の降伏強度に達する前に低下し、加工硬化なしに破断に至っている。このことは高照射量照射した供試材のSCC挙動は材料の力学的特性に強く支配されることを示唆している。

先にも述べたが0.2ppmDOの応力-歪曲線は引張試験の応力-歪曲線とほぼ一致し、SCCのき裂の発生が考えられる位置からずれていく。このためこのSCC発生の位置、すなわち均一伸び量をSCC感受性の指標として新たな使える可能性がある。この均一伸びの中性子照射量依存性について図5.2.4に示す。図中の点線は未照射材の均一伸びの最大値を示し、実線は各照射量の均一伸びの最大値の分布を基にひいたものである。この図からわかるように、熱鋭敏化材の均一伸びは照射量と共に小さくなり、 $1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ を越えると0%に近づく。溶体化材のデータには8ppmDOのデータも含まれるが、照射量と共に均一伸びは減少し、 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ を越えると0%に近づく。先のSCC感受性を粒界割れ破面率で整理した場合の図に見られた不連続な点は、均一伸びを指標にすると解消される。この均一伸びの指標は伸びが0%になる照射量以上については評価できないが、材料の健全性の観点から考えると、SCCおよび照射硬化の両方を同時に含む総合的なパラメータであり、材料健全性評価の有効な指標になり得る。

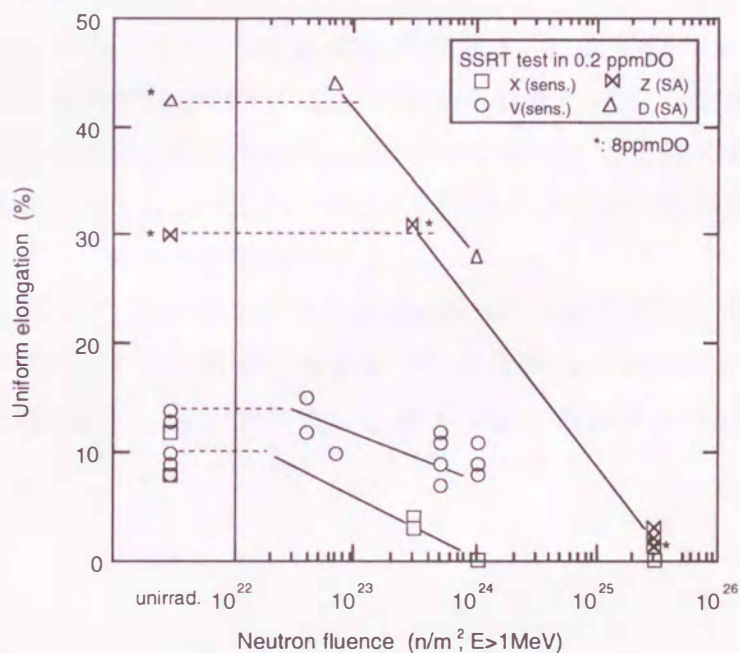


図5.2.5 熱鋭敏化材(sens.)と溶体化材(SA)のSSRT試験の均一伸びと中性子照射量の関係

熱鋭敏化材の均一伸びは照射量と共に小さくなり、 $1 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ を越えると0%に近づく。溶体化材のデータには8ppmDOのデータも含まれるが、照射量と共に均一伸びは減少し、 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ を越えると0%に近づく。均一伸びの指標は伸びが0%になる照射量以上については評価できないが、SCCと照射硬化の両方を同時に含む総合的なパラメータとして位置付けると、材料の健全性評価の指標としては有効である。

5.3 溶存酸素濃度の影響

各熱鋭敏化材の粒界割れ感受性に及ぼす溶存酸素濃度の影響を図5.3.1に示す。先に高照射になるとSCC感受性が粒界割れ破面率と一致しなくなる可能性を示したが、ここでは低照射量領域について主に検討するため、粒界割れ破面率で感受性の整理を行った。なお今回用いた供試材は未照射状態での粒界割れ破面率が異なるため、X材とV材を区別した。未照射の溶存酸素依存性の曲線は従来の熱鋭敏化材のSCCの溶存酸素依存性[50]に等しい。このV材に $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 中性子照射を行うと、0.2ppmの粒界割れ感受性は増加したが、0.001ppmDOでは粒界割れ感受性を示さなかった。一方X材（図5.3.1(b)）は未照射材の傾向はV材と同じであるが、照射量 $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ では0.001ppmDOで粒界割れが発生し、0.2ppmDOでは粒界割れ感受性が増加した。 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射材は $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材に現れた現象がより顕著に現れることを想定したが、0.001ppmDOでは粒界割れは認められず、0.2ppmDOでは未照射材よりも粒界割れ破面率が低下した。0.001ppmDOで粒界割れが観察された $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材（X材）については引張試験でも粒界割れが観察されており、何らかの理由で粒界自体が脆化している可能性がある。

図5.3.2に $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射X材の0.001ppmDOで観察された粒界割れを示す。未照射の状態では破面には粒内割れとディンプルが認められただけで、粒界割れは認められなかったが、写真に示すように $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射材では明らかな粒界割れが認められた。一方最大照射量である $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ まで照射を行った供試材には粒界割れが発生せず、粒内割れとディンプルのみが観察された。

このように今回用いた2供試材はどちらもType304の熱鋭敏化材であるにもかかわらず、未照射ではそのSCC感受性が、照射材では溶存酸素濃度依存性が異なる結果となった。このため次節で、SCC感受性に及ぼす供試材間の違いと照射条件の違いについて考察する。

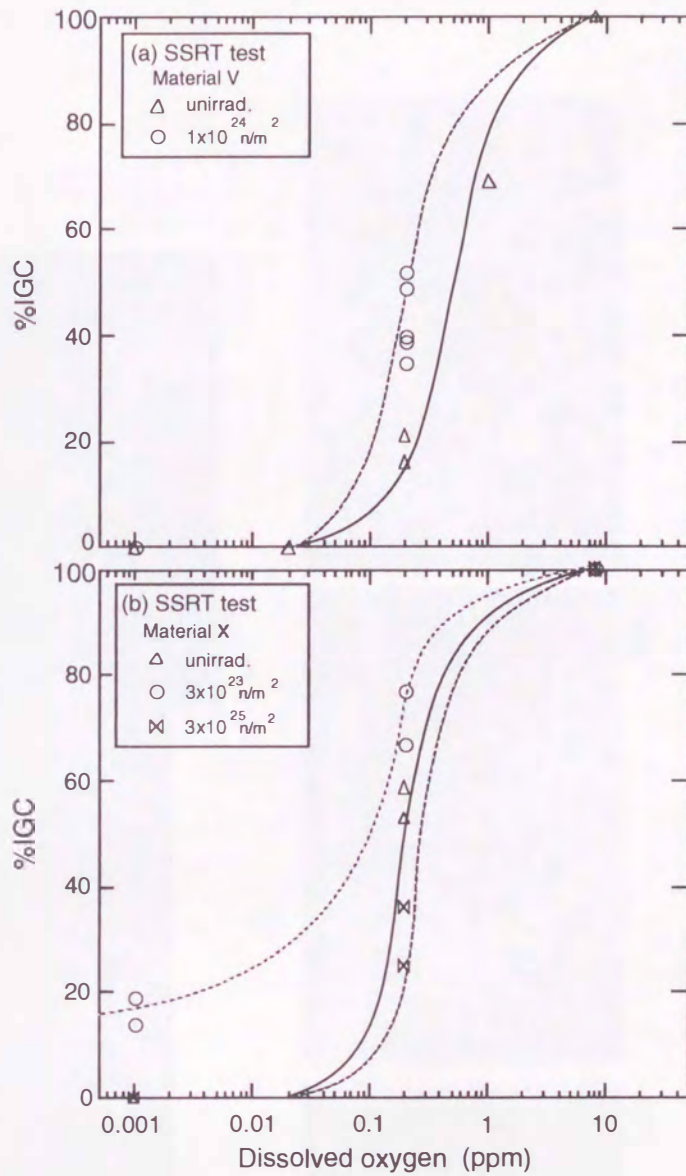


図5.3.1 熱鋭敏化材の粒界割れの溶存酸素濃度依存性

V材に $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 中性子照射を行うと、0.2ppmの粒界割れ感受性は増加したが、0.001ppmDOでは粒界割れ感受性を示さなかった。一方X材（図5.3.1(b)）は未照射材の傾向はV材と同じであるが、照射量 $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ では0.001ppmDOで粒界割れが発生し、0.2ppmDOでは粒界割れ感受性が増加した。 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射材は0.001ppmDOでは粒界割れは認められず、0.2ppmDOでは未照射材よりも粒界割れ破面率が低下した。

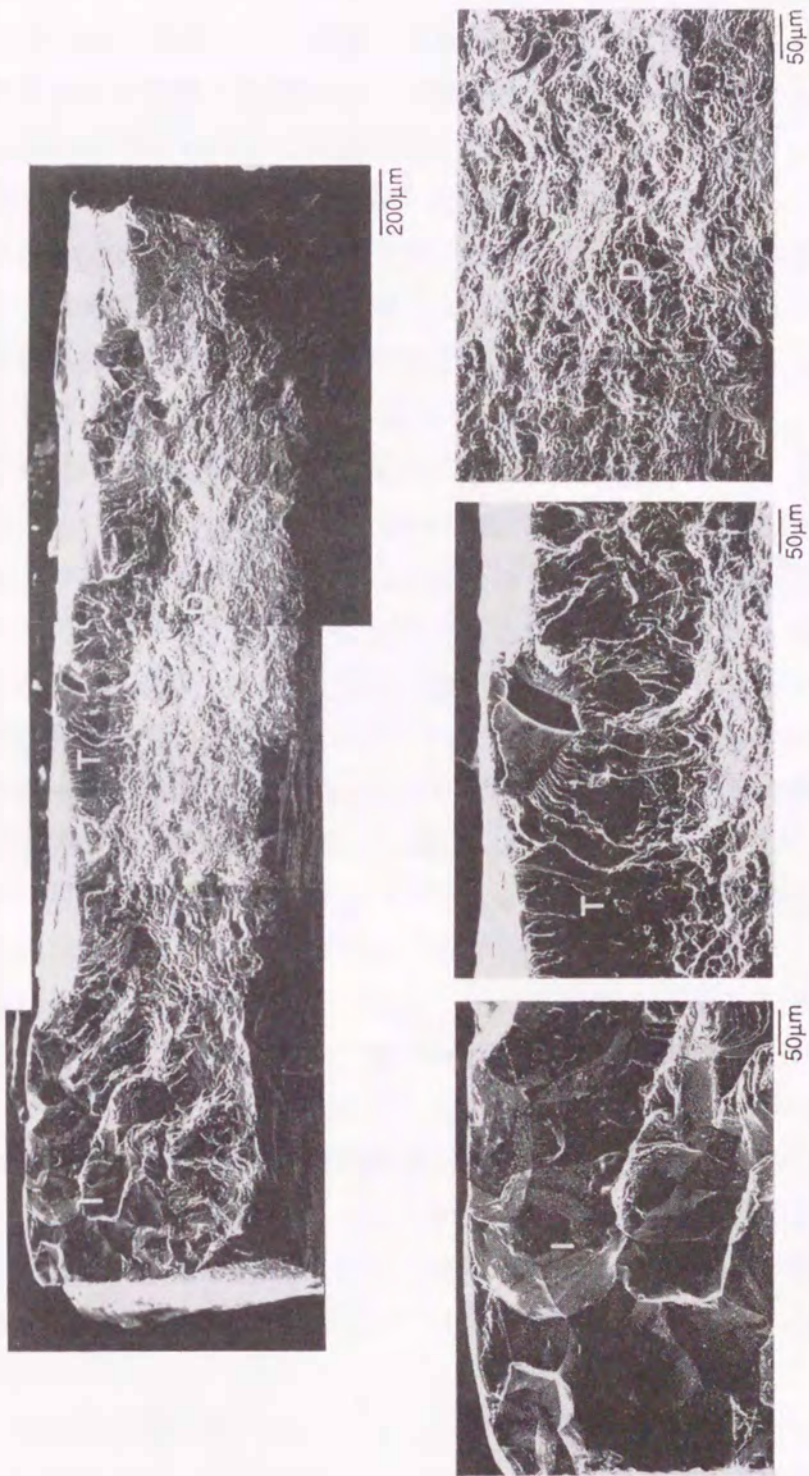


図5.3.2 $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射したX材の溶存酸素濃度0.001ppmでのSSRT試験により観察された粒界割れ

0.001ppmDOのSSRT試験では基本的に粒内割れとディンプルが認められるだけだが、 $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射したX材については粒界割れも認められた。

5.4 SCC挙動の供試材間の相違に関する検討

X材とV材の照射後のSCC挙動は同程度の照射量 ($3\sim 5\times 10^{23}\text{n/m}^2$) でも異なっていた。未照射の段階でも両鋼種の粒界割れ破面率は異なっており、この差がその後の照射後のSCC挙動に影響を与えた可能性や照射条件が異なることが影響した可能性がある。このためここではX材とV材の試験において異なっていた因子を可能な限り明らかにし、SCC挙動に及ぼした影響を検討する。

先に化学分析による材料組成を表2.1.1に示したが、マクロな化学組成では極微量不純物を含めても両供試材にはほとんど差がない。図3.3.1に示した粒界近傍の極微小領域組成分析の結果では、その濃度にわずかな違いはあるものも、今回の差を説明するのに十分な差は認められない。

一方粒径はX材が $120\mu\text{m}$ であるのに対し、V材は $40\mu\text{m}$ で、両者で異なっている。Hasegawaら[51]は、Type304ステンレス鋼の結晶粒径を微細にすると熱鋭敏化後の耐食性および耐SCC性が向上することを報告している。彼らの報告は超微細粒材料に関するものであるが、今回のSCC感受性と粒径の大小傾向とは一致しており、結晶粒径の違いが未照射材のSCC挙動の違いの原因となっている可能性がある。

照射試験時の条件に関しては表2.2.1に示すように、試験片の中性子照射条件や環境が異なっている。高速中性子束はV材：X材で1：50、熱中性子照射量は1：300、同中性子束は1：20であり、ガンマ線束（熱換算）も1：20であった。

材料と照射条件は全く異なるが、軽水炉圧力容器鋼の照射脆化においては、同一照射量の照射では低中性子束照射の方が脆化が大きい可能性があること[52]、またガンマ線についても材料の脆化に寄与している可能性があること[53]が報告されている。今回の熱鋭敏化ステンレス鋼のSCCに及ぼす中性子照射では、軽水炉の中性子束と比較すると約100倍大きいこと、および高中性子束の方が粒界割れ破面率の変化が大きく、圧力容器鋼とは逆の結果であったことから、中性子束の違いの影響は小さいと考えられる。照射中の材料へのガンマ線の影響については、圧力容器鋼においては中性子照射量が極めて低い場合にその影響が大きいと報告[54,55]されており、今回の場合は高速中性子束が十分に大きいため、考慮する必要はないと考えられる。

次に試験片の曝されていた環境について検討する。中性子とガンマ線が直接材料のSCC感受性へ及ぼす影響は0.2ppmDOの感受性の増加を考えると小さい。しかしそれらが水を介して材料へ与える効果については検討が必要である。水に中性子およびガンマ線が照射されると一部が放射性分解により O_2 、 H_2 、 H_2O_2 や各種ラジカルに変化する。これらの物質は基本的には水の腐食電位を増加させ、試料表面を酸化させるが、仮にこれらの課程で水素が材料中に取り込まれたとすると、引張試験でも

粒界割れが発生する可能性がある[24]。今回は水素含有量を分析していないため、これ以上の検討は不可能であるが、Arガス中で照射したV材の表面は酸化されずに金属光沢を有しているのに対し、X材は高温高压水中で照射されたため、表面が酸化されていたことを考慮すると、この照射環境の差がSCC感受性の差となって現れた可能性は無視できない。照射環境の影響については照射試験法の確立の観点からも今後検討を要する課題である。

以上のことから今回のX材とV材のSCC挙動が同程度の照射量 ($3\text{-}5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$) にもかかわらず異なる原因は、材料の結晶粒径の差と試験片の曝された環境の差によって生じた可能性が高いと結論できる。今後、粒径の影響と照射環境の影響に関してはより詳細な研究が必要である。

5.5 中性子照射した熱鋭敏化材のSCC発生機構

これまでに熱鋭敏化材は低照射量の中性子照射によりSCC感受性が増加する傾向があること、また高照射量域では粒界割れ破面率が低下すること、さらに熱鋭敏化材はSCCと照射硬化（脆化）の両方の劣化事象を有しており、どちらか小さい方が伸びを決定している可能性があることを述べた。ここでは破面率の照射量に対する挙動から熱鋭敏化材のSCC発生機構を検討する。

熱鋭敏化材の照射によるマイクロ組織変化については第3章で述べたが、低照射量域の組織のTEMによる組織観察では、ブラックドットの形成等わずかな組織変化にとどまっていた。このため組織変化によるSCC感受性の増加を直接解析することはできないが、マイクロ組織の変化に対応する引張試験およびマイクロ硬さ試験の結果を介して熱鋭敏化材のSCC特性について検討する。

図5.5.1は引張試験による降伏強度の変化に対して引張試験の均一伸びおよび溶存酸素濃度0.2ppmの場合の粒界割れ破面率を合わせて示したものである。X材の結果とV材の結果を同時に示しているが、両方の材料とも $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 以下の照射材（この図では300MPa以下）では、粒界割れ破面率が降伏強度の増加と共に増加し、一方 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射X材の粒界割れ破面率は低下した。著者は材料のSCC感受性自身は低照射量域で増加し、それ以上で低下するとは考えておらず、ハッチングで示したように照射量とともに増加する（さらに高い照射量では飽和する）傾向を有していると推定している。

一方引張試験の均一伸びは点線で示したようになる。今回の試験では中性子照射により、粒界の化学特性の変化と同時に、力学的特性も変化するため、先に述べたようにSCC特性と力学的特性と合わせた結果、どちらか小さい方の伸びが試験片の伸びを支配し、その伸びの大きさによって粒界割れ破面率が決定されることにな

る。

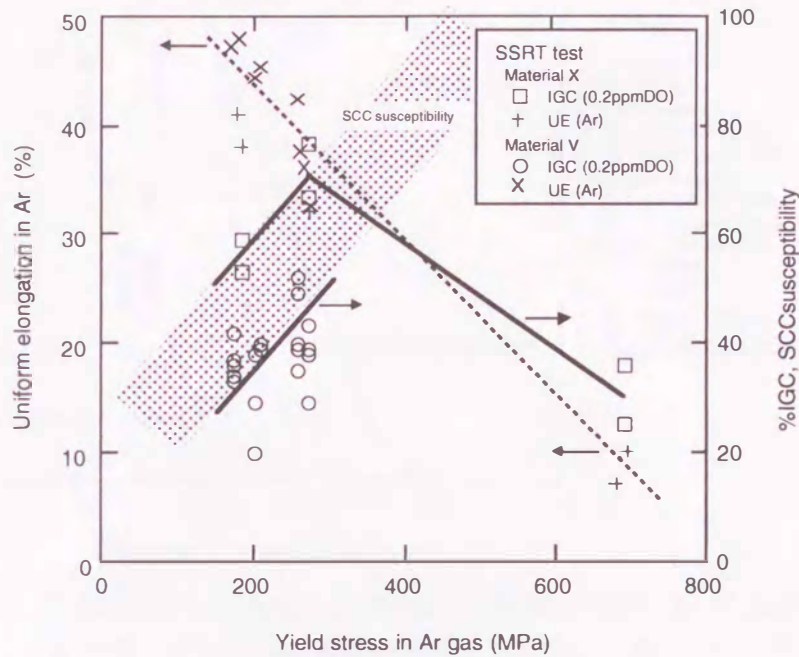


図5.5.1 引張試験の降伏強度と粒界割れ破面率および均一伸びの関係
 $1 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$ 以下の照射材 (300MPa以下) では、粒界割れ破面率は降伏強度の増加とともに増加し、一方 $3 \times 10^{19} \text{ n/m}^2$ 照射の粒界割れ破面率は低下した。しかしSCC感受性自身はハッチングで示すように降伏強度の増加とともに増加する (さらに高い照射量では飽和する) と推定される。

溶体化材のIASCCは中性子照射により粒界のCrが欠乏し、これによりSCCが発生するとするCr欠乏層説が多くの人により支持されている。一方高照射量側の挙動については不明な点が残されている。図5.5.2は304溶体化材のIASCCについてChungら[21]、Kodamaら[57]、Jacobsら[59]のデータを基に、粒界割れ破面率とFEG-STEMを用いて測定された粒界の最低Cr濃度の関係をBrummer[56]がまとめたものに今回の熱鋭敏化材のデータをプロットしたものである。溶体化材のCr濃度と粒界割れ破面率のデータには大きなバラツキを有するものもみられるが、全体の傾向としては最低Cr濃度の低下とともに粒界割れ破面率が増加する傾向が認められる。本研究の熱鋭敏化材のデータについても全体的にはCr濃度が減少とともに粒界割れ破面率が増加する傾向が認められる。なお図5.2.2中の溶体化材のIASCCの粒界割れ破面率が熱鋭敏化材の粒界割れ破面率より高いが、これは試験時の溶存酸素濃度の違い (0.2、8ppm) によるものである。

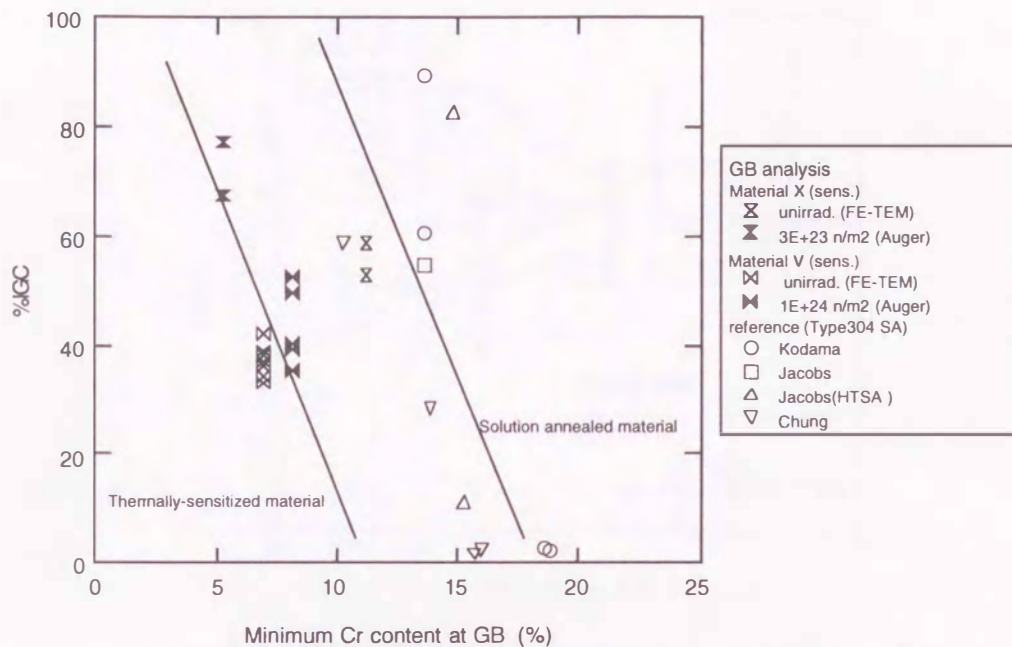


図5.5.2 粒界の最低Cr濃度と粒界割れ破面率の関係[21,35,57,59]
 溶体化材の粒界割れ破面率は最低Cr濃度の低下とともに増加する。熱鋭敏化材のデータについてもCr濃度の減少とともに粒界割れ破面率が増加する。

粒界割れ破面率の増加する理由を粒界の化学的観点から見た場合、Cr濃度の低下がその原因の1つである可能性が示された。ここではさらに別の観点から検討する。 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ までの供試材の粒界の硬さと粒内の硬さとの差をとり、粒界割れ破面率に対してプロットしたものを図5.5.3に示す。図中のデータポイントは粒界割れ破面率および硬さの差の平均値を示している。垂直なエラーバーは粒界割れ破面率の最大値最小値を示し、水平方向は硬さの標準誤差を示している。また各点を最小二乗法により結んで得られた直線およびその時の標準偏差も同時に示す。この図では粒界と粒内の硬さの差が大きいほど粒界割れ破面率が増加することを示している。秋山ら[58]は熱鋭敏化材について冷間加工により単純に強度を増加させてもSCC感受性は増加しないと報告しており、このことはSCC感受性を増加させる因子と粒界硬さを増加させる因子が等しい可能性、言い換えると先の照射後焼鈍において粒界の硬さ上昇に影響を与えた可能性のある因子、すなわち、Si、PやO、N等の不純物元素もまたSCC感受性に対しても寄与している可能性を示している。

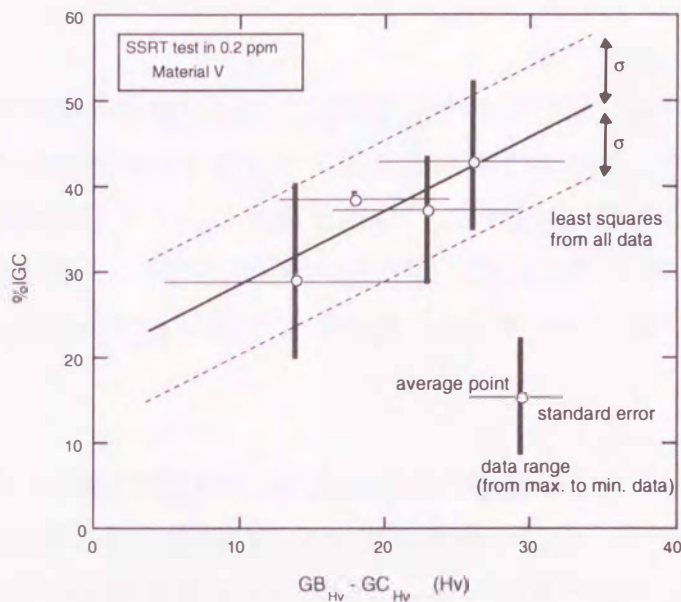


図5.5.3 粒界割れ破面率に及ぼす粒界硬さと粒内硬さ関係

粒界割れ破面率は粒界硬さ(GB)と粒内硬さ(GC)の差が大きいに増加する。このことは粒界硬さを増加させる因子とSCC感受性を増加させる因子が関連している可能性を示している。

5.6 まとめ

商用純度のType304ステンレス鋼の熱鋭敏化材について、軽水炉温度の高温高压水中で $3 \times 10^{23} \sim 3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ (X材)、不活性ガス雰囲気中で $4 \times 10^{22} \sim 1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ (V材) 照射を行った。その後溶存酸素濃度 8、0.2、0.001ppm の高温高压水中でSSRT試験を行ない照射材のSCC感受性を測定した。主な結果は以下の通りである。

- (1) 粒界割れ破面率の中性子照射量による変化を溶存酸素濃度0.2ppmのSSRT試験で見ると、高温高压水中で照射したX材は $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ までの照射材は破面率の増加が認められたが、 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射材では破面率は低下した。不活性ガス中で $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ まで照射したV材も照射量の増加に伴い破面率の増加が認められた。
- (2) 照射された熱鋭敏化材のSCC感受性は溶存酸素濃度依存性を有し、溶存酸素濃度が高い場合は破面率は大きく、溶存酸素濃度が下がるにつれて破面率は低下した。 $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射したX材を除くと、全ての供試材のSCC感受性は溶存酸素濃度0.001ppmで消失した。 $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 照射したX材の0.001ppmDOで粒界割れが生じた原因は不明だが、材料の結晶粒径や試験片の曝された環境の差によって生じた可能性が高い。
- (3) 熱鋭敏化材の低照射量領域での粒界割れ破面率の増加は、照射による粒界Cr濃度の低下と不純物元素の濃縮の影響、一方高照射領域での破面率低下は力学的な特性変化がSCC挙動に作用した可能性が高い。

第6章 総括

溶接熱影響部への中性子照射の影響を明らかにする研究は、材料の照射損傷過程の研究や、軽水炉の信頼性の向上の上からも必要とされている。本研究では溶接熱影響部を模擬した熱鋭敏化ステンレス鋼を用い、この材料に軽水炉温度で最大 $3 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ まで中性子照射し、マイクロ組織の変化、力学的特性の変化、SCC特性の変化について明らかにすることを目的として実施した。得られた成果を要約すると以下の通りである。

【熱鋭敏化材のマイクロ組織に及ぼす中性子照射の影響】

- (1) $5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ まで照射された材料のマイクロ組織観察の結果、中性子照射による熱鋭敏化材と溶体化材の金属組織変化には大きな違いは見られず、 $7 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ 照射材までは照射前の組織とほとんど変わらず、 $5 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ で照射によって導入されたブラックドットが観察された。この他の金属組織の変化はこの照射量の範囲では観察されなかった。
- (2) 粒界微小領域分析の結果、熱鋭敏化材のCr濃度およびNi濃度の変化は約 $1 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ の照射量から始まる可能性が示され、溶体化材は文献値から約 $5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の照射量から始まる可能性が示された。これは熱鋭敏化材の粒界の元素濃度変化が、溶体化材より照射量で約1桁早く進展する可能性を示唆している。
- (3) 粒界腐食試験として実施した、EPR試験と5N沸騰硝酸中腐食試験結果を総合すると、熱鋭敏化材の粒界腐食特性の照射による変化は $1 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ を越えると始まり、 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ 照射までは照射量とともに大きくなる傾向があることが示された。

【熱鋭敏化材の力学的特性に及ぼす中性子照射の影響】

- (1) 引張試験の結果、降伏強度および引張強度とも $4 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ 照射材は未照射材の値に近く、この照射量を越えると照射量の増加に伴いそれぞれ増加した。照射量に対する増加の程度は降伏強度の方が引張強度より大きく、 $3 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$ 照射材では、両者がほぼ一致した。一方伸びは照射とともに低下する傾向があり、その低下の割合は均一伸びおよび破断伸びともほぼ同程度であった。熱鋭敏化材と溶体化材の降伏強度の照射量依存性を詳細に見ると、未照射と $3 \times 10^{23} \text{ n/m}^2$ 以下の照射量では、熱鋭敏化材の降伏強度は溶体化材より大きく、 $3 \times 10^{23} \text{ n/cm}^2$ 以上の照射量では、溶体化材の降伏強度が熱鋭敏化材より大きくなった。

- (2)熱鋭敏化材のミクロ硬さを粒界部分と粒内部分について区別して測定した結果、各硬さとも照射量と共に大きくなる。またそれぞれの硬さの増加に及ぼす中性子照射の効果は異なり、熱鋭敏化材の粒界部分の硬さは未照射から照射後に至るまで、熱鋭敏化材の粒内の硬さや溶体化材の硬さより高く、熱鋭敏化材の粒内の硬さと溶体化材の硬さは、未照射の状態では粒内硬さが溶体化材の硬さより高いが、照射が進むにつれ、その関係が逆転し、 $1 \times 10^{24} \text{n/m}^2$ においては、溶体化材の硬さが粒内の硬さより高くなった。
- (3)照射後焼鈍試験を実施した結果、熱鋭敏化材の粒界部分は焼鈍により硬化した。 $1 \times 10^{24} \text{n/m}^2$ 照射材では700Kと750Kの間に、 $5 \times 10^{23} \text{n/m}^2$ 照射材では600Kと650Kの間に硬さのピークが現れた。溶体化材は焼鈍温度の上昇とともに単調に軟化する。この照射後焼鈍硬化の原因としてはSi、O、Nの粒界への濃縮の可能性が考えられる。

【熱鋭敏化材のSCC特性に及ぼす中性子照射の影響】

- (1) 粒界割れ破面率の中性子照射量による変化を溶存酸素濃度0.2ppmのSSRT試験で見ると、高温高压水中で照射したX材は $1 \times 10^{24} \text{n/m}^2$ までの照射材は粒界割れ破面率の増加が認められたが、 $3 \times 10^{25} \text{n/m}^2$ 照射材では粒界割れ破面率は低下した。不活性ガス中で $1 \times 10^{24} \text{n/m}^2$ まで照射したV材も照射量の増加に伴い粒界割れ破面率の増加が認められた。
- (2)照射された熱鋭敏化材のSCC感受性は溶存酸素濃度依存性を有し、溶存酸素濃度が高い場合は粒界割れ破面率は大きく、溶存酸素濃度が下がるにつれて粒界割れ破面率は低下した。 $3 \times 10^{23} \text{n/m}^2$ 照射したX材を除くと、全ての供試材のSCC感受性は溶存酸素濃度0.001ppmで消失した。 $3 \times 10^{23} \text{n/m}^2$ 照射したX材の0.001ppmDOで粒界割れが生じた原因は不明だが、材料の結晶粒径や試験片の曝された環境の差によって生じた可能性が高い。
- (3)熱鋭敏化材の低照射量領域での粒界割れ破面率の増加は、照射による粒界Cr濃度の低下と不純物元素の濃縮の影響、一方高照射領域での粒界割れ破面率低下は力学的な特性変化がSCC挙動に作用した可能性が高い。

以上の結果を基に実際の軽水炉材料への中性子照射の影響を考えると、力学的特性については熱鋭敏化材と溶体化材で照射硬化の挙動が異なることなどから、溶接熱影響部と母材部では照射による力学的特性の変化の程度が異なる可能性があること、SCC特性については溶接熱影響部は低照射量領域でSCC感受性を増加させる可能性があること、母材部分は高照射量でIASCC感受性を生じる可能性があること、

さらにこれらの挙動には結晶粒界近傍の照射による元素の動きが重要な役割を果たしている可能性があること等が示唆される。また溶接部のピーニングや水素を添加する水処理法が有効なSCC対策であることも示唆される。

今回の研究では熱鋭敏化材の中性子照射の影響についてすべての特性を検討するまで至らなかった。特にSCC感受性に関してはSSRT試験法を評価法と用いており、実際の条件よりかなり厳しい試験条件であった可能性が高い。しかし今回の研究により軽水炉の高経年化による劣化問題の解決へのおおまかな方向性を示すことができたと考える。今後はこれらの問題解決に向け実用的な研究をすすめると共に、機構解明につながる基礎的な研究も同時に実施する必要がある。

参考文献

- [1] R. L. Jonse, "Corrosion experience in U.S. light water reactors -A NACE 50th anniversary perspective", Corrosion 93 Paper No. 168
- [2] 豊田正敏、「応力腐食割れ対策」、原子力学会誌35(1993)1057
- [3] P. L. Andressen, F. P. Ford, S. M. Murphy, J. M. Perks, "State of Knowledge of Radiation Effects on Environmental Cracking in Light Water Reactor Core Materials", Proc. 4th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (1989),pp.1-83
- [4] B. M. Gordon and G. M. Gordon, "Materials Aspects of BWR Plant Life Extension", Nuclear Engineering and Design vol.98(1987)pp.109-121
- [5] Nucleonics Week 1993.10.07 Inside NRC 1993.10.04
- [6] 東京電力「9年度からシュラウド取替工事」電力と技術・秋季号、日刊電気通信社(1998) pp33
- [7] 高久啓、「軽水型原子炉環境における鉄鋼材料の脆化に関する研究」東工大 学位論文(昭和56年11月)
- [8] 通産省資源エネルギー庁原子力発電安全課、「高経年化に関する基本的な考え方」1995年4月
- [9] K. Fukuya, M. Obata, S. Kawano, T. Tanabe, K. Kayano, "Post-irradiation annealing effects on hardness and IASCC susceptibility in stainless steels", Proc. 6th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System TMS(1993)555
- [10] A. J. Jacobs, G. P. Wozadlo, K. Nakata, T. Yoshida, I. Masaoka, "Radiation Effects on Stress and Other Selected Properties of Type-304 and Type-316 Stainless Steels", Proc. 3rd Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems(1987)673
- [11] M. Kodama, S. Nishimura, J. Morisawa, S. Suzuki, S. Shima, M. Yamamoto, "Effects of fluence and dissolved oxygen on IASCC in austenitic stainless steels", Proc. 5th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System, ANS(1991)948
- [12] K. Fukuya, S. Nakahigashi, S. Ozaki, M. Terasawa, S. Shima, "Grain boundary segregation of impurity atoms in irradiated austenitic stainless steels", Proc. 4th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System NACE(1989)665

- [13] 例えば福谷耕司、「オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化に対する中性子照射の影響」原子炉構造材料の経年変化に関する国内シンポジウム—軽水炉環境下での経年変化機構—資料集、日本溶接協会1993年11月24日、東京大学山上会館
- [14] F. Garzarolli, D. Alter, P. Dewes, J. L. Nelson, "Deformability of Austenitic Stainless Steels and Ni-base Alloys in the Core of a Boiling and a Pressurized Water Reactor", Proc. 3rd Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems(1987), pp.657
- [15] M. E. Indig, J. L. Nelson, G. P. Wozadlo, "Investigation of the Protection Potential against IASCC", Proc. Corrosion 92, Paper No.71
- [16] A. Jenssen and L. G. Ljungberg, "Irradiation assisted stress corrosion cracking of stainless alloys in BWR normal water chemistry", 6th Inp. of Env. Degradation,1993 San Diego
- [17] A. Jenssen and L. G. Ljungberg, "Irradiation assisted stress corrosion cracking of type 304 and 316 stainless steels. Postirradiation CERT test in a BWR test loop", Proc. Int. Symposium on plant aging and life prediction of corrodible structures, May 15-18, 1995, Sapporo Japan
- [18] I. Suzuki, M.Koyama, H. Kanasaki, H. Mimaki, M. Akiyama, T. Okubo, Y. Mishima, T. R. Mager, "Stress Corrosion Cracking of Irradiated Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water", International Conf. on Nuclear Engineering Vol. 5 ASME (1996)205
- [19] Framatom Newsletter No.39
- [20] W. L. Clark and A. J. Jacobs, "Effect of Radiation Environment on SCC of Austenitic Materials", Proc. 1st Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (1983), pp.451
- [21] H. M. Chung, W. E. Ruther, J. E. Scanecki and T. F. Kassner , "Grain-boundary microchemistry and intergranular cracking of irradiated austenitic stainless steels", Proc. 6th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System(1993)
- [22] K. Fukuya, S. Shima, K. Nakata, S. Kasahara, A. J. Jacobs, G. P. Wozadlo, S. Suzuki, M. Kitamura, "Mechanical properties and IASCC susceptibility in irradiated stainless steels", Proc. 6th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System TMS(1993)565

- [23] S. Kasahara, K. Nakata, K. Fukuya, S. Shima, A. J. Jacobs, G. P. Wozadlo, S. Suzuki, "The effects of minor elements on IASCC susceptibility in austenitic stainless steels irradiated with neutrons", Proc. 6th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System TMS(1993)615
- [24] S. M. Bruemmer and E. P. Simonen, "Radiation hardening and radiation-induced depletion effects on intergranular stress corrosion cracking of stainless steels", Proc. Corrosion 93, Paper No.616
- [25] F. A. Garner, L. R. Greenwood and D. L. Harrod, "Potential high fluence of pressure vessel internals constructed from austenitic stainless steels", Proc. 6th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System(1993)
- [26] M. J. Povich ; "Low temperature sensitization of type 304 stainless steel, Corrosion 34(1998)60
- [27] M. J. Povich, P. Rao ; "Low temperature sensitization of welded type 304 stainless steel, Corrosion 34(1998)269
- [28] 原山泰雄、新見素二、染谷博之、「SATCAP:飽和温度キャプセル熱設計用プログラム」、JAERI-M 88-013
- [29] 新見素二、染谷博之、小林俊樹、大内光男、原山泰雄、「飽和温度キャプセルに関する熱特性試験」、JAERI-M 89-099
- [30] 例えば、染谷博之、遠藤泰一、星屋泰二、新見素二、原山泰雄；「多段独立制御ヒーター付きキャプセルの設計手法」、JAERI-M 90-214
- [31] N. Yoshida, "Evolution of microstructure in Fe-Cr-Ni austenitic alloys during irradiation", J. Nucl. Mate. 205(1993)344
- [32] 例えば、石野葉、原子力工学シリーズ 8 「照射損傷」 東京大学出版 (1983)
- [33] 例えば、井形直弘、「核融合炉材料」 培風館 (1986)
- [34] K. Asano, K. Fukuya, K. Nakata, M. Kodama, "Changes in Grain Boundary Composition Induced by Neutron Irradiation on Austenitic Stainless Steels", Proc. 5th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System(1991)
- [35] H. M. Chung、私信
- [36] A. J. Jacobs and G. P. Wozadlo, "Stress Corrosion Testing of Irradiated Type 304ss under Constant Load", Proc. Corrosion 91, Paper No.41
- [37] R. Katsura, M. Kodama, S. Nisimura, "An DL-EPR Study on the Influence of Neutron Irradiation in Type 304 Stainless Steel", Proc. Corrosion 91, Paper No.43

- [38] R. Kastura, M. Kodama and S. Nishimura, "DL-EPR study of neutron irradiation in type 304 stainless steel", *Corrosion* 48(1992)384
- [39] K. Fukuya, S. Shima, H. kayano, M Narui, "Stress corrosion cracking and intergranular corrosion of neutron irradiated austenitic stainless steels", *J. Nucl. Mater.* 191-194(1992)1007
- [40] S. Suzuki, K. Saito, M. Kodama, S. Shima, T. Sato, "Evaluation of Irradiation Assisted Degradation to BWR Reactor Internal Components", *Proc. SMiRT 11 Trans.*(1991) Vol.D,pp.321
- [41] S. S. Wu, S. Y. Chen and D. Gan, "Effects of grain boundary carbide on the stress-strain curves of thpe 316 satinless steel", *Material Science and Engineering*, A127(1990)L1-L5
- [42] M. P. Manahan, R. Kohli, J. Santucci, P. Sipush, "A Phenomenological Investigation of In-Reactor Cracking of Type 304 Stainless Steel control rod cladding", *Nuclear Engineering and Design* vol.98(1987) 109
- [43] T. Matsuoka, K. Murakami, T. Tonnezawa, M. Tomimatsu, K. Morimoto, K. Goto, "Intergranular cracking in cladding tube of PWR RCCA rodlets", *Proc. 6th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System*, TMS (1993)765
- [44] S.M. Ohr, M. S. Wechsler C. W. Chen and N. E. Hinkle, *Proc. of 2nd Int. Conf. on the strength of metals and alloys*, vol.II p.742-746, California, 30 Aug. - 4 Sep., 1970.
- [45] T. Yamane, K. Hirao and Y. Minamino, Neutron irradiation effects on tenensile properties of welded type 316 stainless steel, *J. Mate. Sci.* 5(1986)257-259.
- [46] R. P. Tucker, S.M. Ohr and M. S. Wechsler, "Radiation hardening and transmission electron microscopy in niobium", *Radiation Damage in Reactor Materials*, vol. 1, p.215-233, Vienna, June 2-6, 1969.
- [47] K. Shiraishi, K. Fukuya and Y. Katono, "Radiation and anneal hardening in vanadium", *J. Nucl. Mater.* 44(1972)228.
- [48] M. E. Downey and B. L. Eyre, "Neutron irradiation damage in molybdeum" *Phil. Mag.* 11(1965)53
- [49] T. Onchi, H. Kayano and Y. Higashiguchi, "The inhomogenous deformation behavior of neutorn irradiated zircaloy-2" *J. Nucl. Mater.* 88(1980)226.
- [50] 例えば平野秀朗、黛正巳、黒沢辰夫、「高温水におけるステンレス鋼の応力

- 腐食割れに及ぼす溶存酸素の影響」、防食技術31(1982)517
- [51] M. Hasegawa and M. Osawa "Corrosion behavior of ultrafine grained austenitic stainless steel", Corrosion 40(1984)371
- [52] J. R. Hawthorne "Acceleration irradiation test of gundereingen reactor vessel trepan material", Proc. 4th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System, NACE(1989)2-26
- [53] R. K. Nanstad, K. Farrell, D. N. Braski, W. R. Corwin, "Accelerated neutron embrittlement of ferritic steels at low fluence : flux and spectrum effects", J. Nucl. Mate. 158(1988)1
- [54] D. E. Alexander, L. E. Rehn "Gamma-ray displacement damage in the pressure vessel of the advanced boiling water reactor", J. Nucl. Mate. 217(1994)213
- [55] I. Remec, J. A. Wang, F. B. K. Kam, K. Farrell, "Effects of gamma-induced displacements on HFIR pressure vessel materials", J. Nucl. Mate. 217(1994)258
- [56] S. M. Brummer and G. A. Was, "Microstructural and microchemical mechanisms controlling intergranular stress corrosion cracking in light-water-reactor system, J.Nucl. Mater., 216(1994)348
- [57] M. Kodama, S. Kasahara, J. Morisawa, S. Nishimura, S. Suzuki, K. Asano, K. Fukuya, K. Nakata, "IASCC susceptibility of austenitic stainless steels irradiated to high neutron fluence", Proc. 6th Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System TMS6868(1993)583
- [58] 秋山哲也、寺崎俊夫、米田博之、「オーステナイト系ステンレス鋼の粒界腐食における鋭敏化現象に及ぼす塑性加工の影響」金属学会誌 11(1988)1137
- [59] A. J. Jacobs, "Grain-boundary segregation and IGSCC in cold-worked type 304 SS", Corrosion 46(1990)p.30

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、下記の多数の方々のご指導、ご鞭撻、ならびにご協力を頂いたことを明記し、深く御礼を申し上げます。

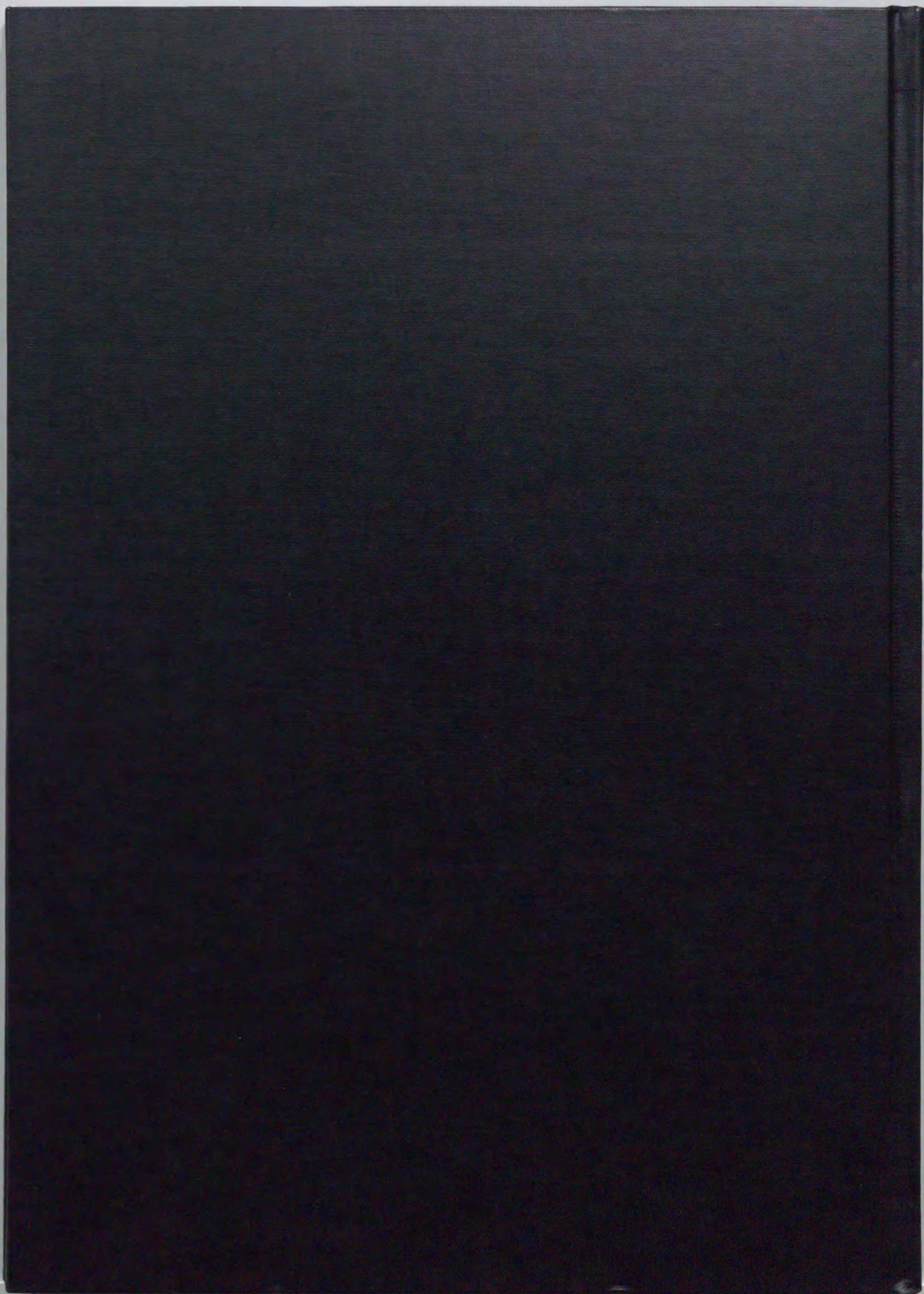
本論文の構成と内容について、九州大学工学部材料工学科の根本實教授をはじめとして、九州大学工学部材料工学科林安徳教授および大城佳作教授、並びに、九州大学エネルギー科学科の古屋廣高教授に詳細な御討議とご助言を賜りましたことに対して厚く感謝いたします。

本研究は、筆者が勤務する電力中央研究所で実施した。実施にあたり終始適切な御教示と暖かな御支援を賜りました電力中央研究所の恩地健雄首席研究員、界面科学部の草薙秀雄部長、高久啓上席研究員、平野秀朗上席研究員、加藤俊二上席研究員、黛正巳上席研究員、土肥謙次主任研究員、並びに鈴木俊男所長、岡本尚武副所長に対して深く感謝いたします。

本研究の中核となる中性子照射および照射後の実験は、日本原子力研究所材料試験炉部と東北大学金属材料研究所付属材料試験炉利用施設で実施した。原研の新見素二照射第一課長、星屋泰二ホットラボ課長および東北大学の茅野秀夫前施設長、松井秀樹施設長ならびに鳴井実助手をはじめとする2つの施設の多数の方々の御協力をいただいたことに対して謝意を表します。

また個々の研究を遂行するにあたり御協力をいただいた電力中央研究所の太田丈治主任研究員、金谷守主任研究員をはじめとする多数の職員の方々へ厚くお礼を申し上げます。

最後に本論文の作成にあたり、長い間、惜しみない助力と心強い励ましを与えてくれた両親に心から感謝いたします。また本研究の遂行および本論文の作成にあたり、終始心温まる笑顔で支え続けてくれた最良の理解者である妻 史子に感謝の意を表します。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

