

長時間熱時効と中性子照射されたステンレス鋼溶接金属の アトムプローブ分析

APT analysis of stainless steel welds after long-term thermal aging and neutron irradiation

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *1 福谷 耕司 (Koji Fukuya) *1

要約 軽水炉で約320℃で10万時間前後使用されたオーステナイトステンレス鋼溶接金属について、中性子照射を受けた材料と受けない材料のフェライト相のアトムプローブ (APT) 分析を行った。スピノーダル分解とG相析出物の形成が共通して確認された。照射によるスピノーダル分解の促進は認められず、G相析出物の成長が認められた。

キーワード 2相ステンレス鋼, 熱時効, 中性子照射, スピノーダル分解, G相析出, アトムプローブ

Abstract Microstructural characterization by atom probe tomography (APT) was carried out on stainless steel welds after long-term aging and irradiation to investigate the synergistic effects of thermal aging and neutron irradiation on weld material degradation. The long-term aging specimens were obtained from the weld material used for an elbow pipe in a PWR, which was aged at 320°C for 3.3×10^8 s. The long-term irradiation specimens were obtained from the weld material used for the top plug of a flux thimble tube in a PWR, which was irradiated to 3 dpa at 324°C for 4.0×10^8 s. Ferrite phases in the specimens were analyzed by APT. Phase decomposition into the Fe-rich and Cr-rich phases was observed in ferrite phases in both specimens. The difference in the phase decomposition between both specimens was small, and no significant acceleration in the phase decomposition under neutron irradiation was identified. Mn/Ni/Si enriched clusters related to G phase precipitates were also observed in ferrite phases of both specimens. Formation of these clusters was enhanced under neutron irradiation.

Keywords duplex stainless steel, thermal aging, neutron irradiation, spinodal decomposition, G phase precipitation, atom probe tomography.

1. はじめに

加圧水型原子炉 (PWR) の1次系主冷却材管等で使用されている鑄造オーステナイトステンレス鋼 (フェライト相とオーステナイト相からなる2相ステンレス鋼) の熱時効脆化は重要な劣化事象の一つである⁽¹⁾。熱時効脆化は、時間と温度に依存したマイクロ組織変化により生じる延性の低下や靱性と衝撃特性の劣化である。また、機械的特性の変化として耐力や引張強さ、硬さの増加を伴う。このため、非常に多くの研究が行われ、PWR温度条件 (350℃以下) では熱時効脆化を起す主なマイクロ組織変化は、フェライト相に生じるスピノーダル分解 (クロム (Cr) が濃化した α' 相と鉄 (Fe) が濃化した α 相への相分離) と析出相 (Niリッチなケイ化合物であるG

相 ($M_6Ni_{16}Si_7$, M=Mn, Mo) などの形成であることが認められており、析出相の形成は材料組成に依存することが知られている⁽²⁻⁴⁾。

PWR構造物材料のうちフェライト相とオーステナイト相の2相組織からなるステンレス鋼は、鑄造オーステナイトステンレス鋼以外にも、その溶接部とオーステナイトステンレス鋼の溶接部がある。ステンレス鋼の溶接部は、鑄造オーステナイトステンレス鋼と同様に熱時効により経年変化を起す。例えば、延性脆性遷移温度の上昇やフェライト相のスピノーダル分解とG相の析出が報告されている^(5,6)。ただし、鑄造オーステナイトステンレス鋼中のフェライトの体積率が10~25%であるのに対して、オーステナイトステンレス鋼の溶接部は5~15%とフェライト相の含有量が少ないため、軽水炉で想定され

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

る温度条件下ではオーステナイト鋼の溶接部における熱時効脆化の影響は小さいと考えられている。

一方、中性子照射により引き起こされる脆化現象として照射脆化があり、原子炉容器鋼のように 10^{17}n/cm^2 ($E>1\text{MeV}$) 程度の低照射量から生じる場合がある。鋳造ステンレス鋼は軽水炉炉心の高中性子束な領域では使用されていないが、炉心の周辺部では下部炉心支持構造物等に使用されている場合があり、 10^{20}n/cm^2 ($E>1\text{MeV}$) オーダーの中性子照射を受ける。このため、米国では、運転更新に際して熱時効に伴う破壊靱性値の低下に照射効果を加味する必要があるかどうかの検討が原子力規制委員会 (NRC) を中心に進められつつある⁽⁷⁾。これに対して、オーステナイト鋼の溶接部は数 dpa の高照射量の中性子に曝される炉心槽に存在しており、現在は破壊靱性の低下が問題とはなっていないが、照射の影響を把握しておくことは重要である。このため、米国電力研究所 (EPRI) を中心に加速熱時効した鋳造ステンレス鋼を高速実験炉 BOR-60 で中性子照射して照射効果を調べる研究が進められている⁽⁸⁾。

そこで本研究では、長時間熱時効と照射されたステンレス鋼溶接金属のフェライト相におけるマイクロ組織変化に関する理解を深めることを目的に、軽水炉で類似の熱時効条件下にて使用されたステンレス鋼溶接金属のうち中性子照射を受けた材料と受けない材料についてフェライト相のアトムプローブ (APT) 測定を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

中性子照射を受けた材料はフラックスシンプルチューブ端栓部の溶接金属 (FTT 材) で、316 鋼製 FTT に 304 鋼製端栓が TIG 溶接されたものであり、 324°C で 111,000 時間、約 3 dpa ($7 \times 10^{-9}\text{dpa/s}$) の中性子照射を受けた材料である。図 1 に、FTT 端栓部の外観および断面の金相観察結果を示した。

中性子照射を受けていない材料は主冷却材管 (MCP) の溶接金属で、蒸気発生器出口の SCS14A 製エルボと 316 製のセーフエンドの溶接部の 316L フィラーによる TIG 溶接であり、 320°C で 92,000 時間熱時効を受けた材料である。図 2 に 316L 溶接金属のマイクロ組織の代表例を示した。

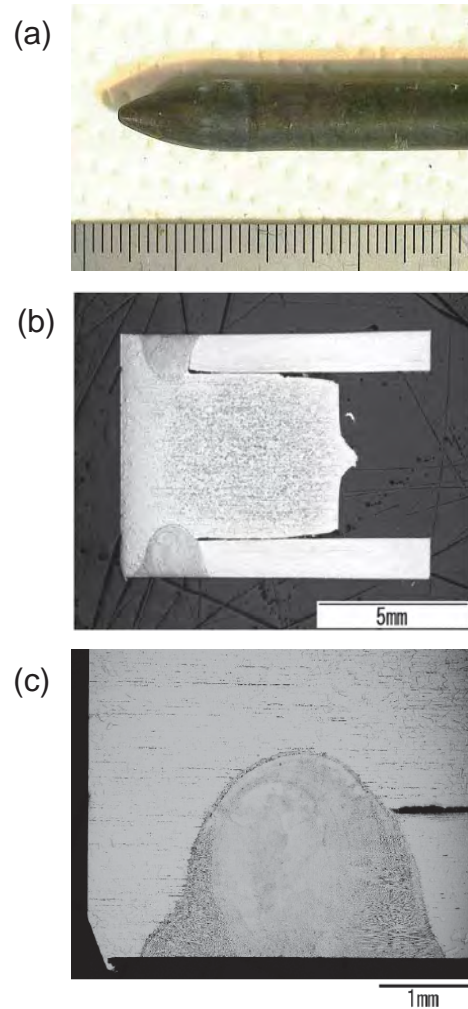


図1 FTT 端栓部の (a) 外観と (b,c) 断面の金相組織

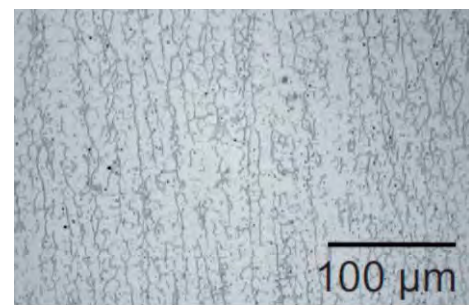


図2 MCP 材 316L 溶接金属のマイクロ組織の代表例

2.2 APT 測定

両試料から集束イオンビーム加工装置を用いてフェライト相を含む試験片を採取し、APT 測定用の針状の試料を作製した。なお、FTT 材については図 1 (c) に示した溶接金属の中心部から試験片を採取した。また、MCP 材については 316L 鋼の溶接金属の中心部から試験片を採取した。

APT 測定には、日本原子力研究開発機構の原子

炉廃止措置研究センターの管理区域内に設置されたCAMECA社製のLEAP3000XHRを用いた。FTT材についてはレーザーパルスモードで測定を行い、試料温度35K、レーザー出力0.3nJ、パルス周波数200kHzとした。また、MCP材については電圧パルスモードで測定を行い、試料温度50K、パルス比0.15とした。

3. 結果

図3と図4にFTT材とMCP材のフェライト相の原子マップの例をそれぞれ示した。両試料で局部

的なCr濃度変化と溶質原子クラスタの形成が共通したマイクロ組織変化として確認された。クラスタはNi, Si, Mnを含むことからG相析出物もしくはその前駆体であると推察された。なお、クラスタ位置でCr密度が低くなっており、クラスタへCrが集積していないことが分かった。また、FTT材ではクラスタにCuの集積も認められた。

表1にFTT材とMCP材のフェライト相のAPT測定による組成分析値を示した。今回分析した箇所のFTT材はMoをほとんど含まないことから304鋼製端栓の溶けた溶接金属であることが分かった。一方、MCP材は5%程度のMoを含んでおり、316L系

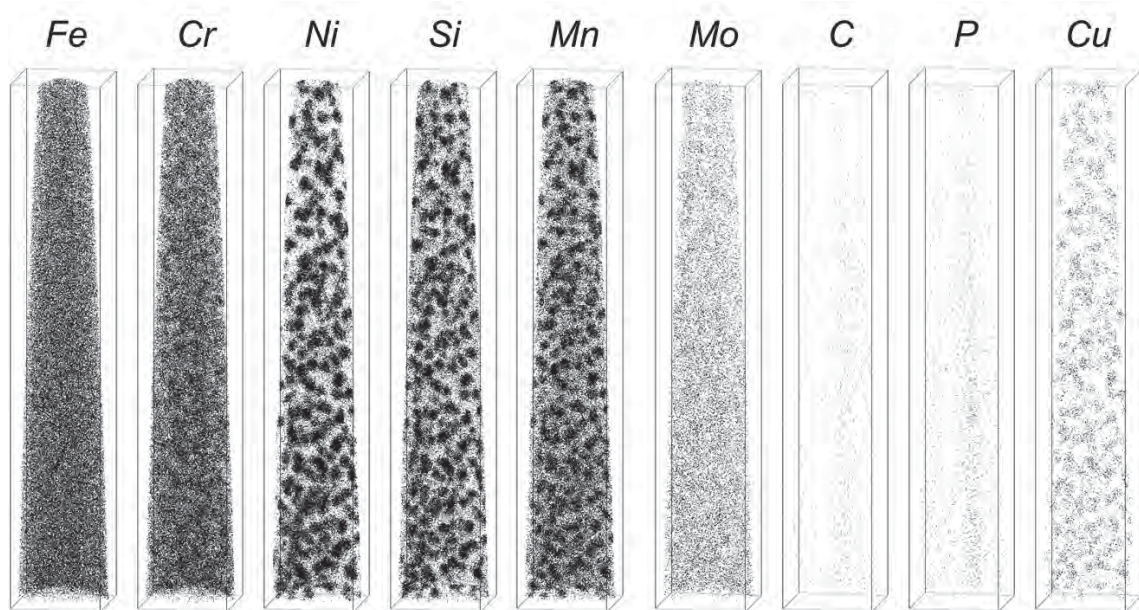


図3 FTT材のフェライト相の原子マップ (ボックスサイズ: 263 × 45 × 45nm)

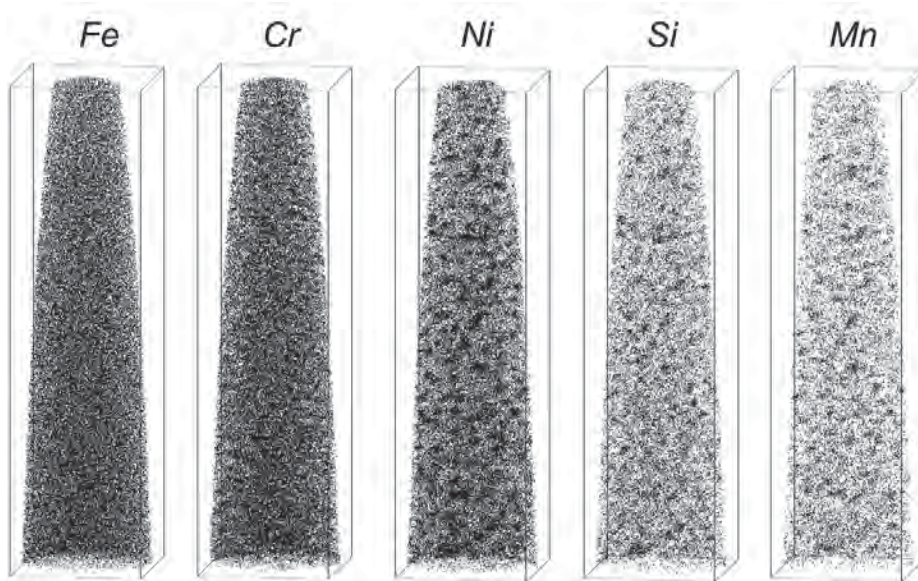


図4 MCP材のフェライト相の原子マップ (ボックスサイズ: 125 × 33 × 34nm)

表1 FTT材とMCP材のフェライト相のAPT測定による組成分析値 (wt%)

	Fe	Cr	Mn	Ni	Si	Mo
FTT材	67.45	25.22	1.15	5.14	0.54	0.37
MCP材	63.42	24.61	1.14	5.48	0.68	4.68

の溶接金属であることが確認された。ただし、Mo濃度を除いて、他の元素の濃度はほぼ同じであった。

4. 考察

4.1 フェライト相のスピンノーダル組織に対する照射の影響

図5には、測定された原子マップの一部を切り出し、FTT材とMCP材のフェライト相の原子マップを比較して示した。両マップのスケールは統一されており、直接比較が可能である。両者を比較すると、CrおよびFeの局所的な濃度変化（Crリッチな α' 相とFeリッチな α 相への相分離）とMn-Ni-Siクラスタの形成に差が認められる。FTT材ではCr濃度が低い大きな領域が観察されるが、これは粗大なMn-

Ni-Siクラスタの位置に対応しており、クラスタがCrを含まないことで生じている分布と想定される。このように、Cr原子分布の解析においては、クラスタが影響する可能性があることを考慮する必要がある。

Cr原子分布解析には、Vパラメータ法⁽⁹⁾と第一近接分布解析法⁽¹⁰⁾と呼ばれる方法が広く用いられるが、微細なクラスタを高密度に含む場合、Vパラメータ法ではVパラメータの変化にその影響を含む可能性がある。これは、Vパラメータ法では測定された全原子を例えば100個ずつのブロックに分けてその中のCr濃度を解析してCr濃度の頻度分布を求めるため、クラスタが含まれる場合には見かけ上ランダム分布とは異なる値となることによる。これに対して、第一近接分布解析法によるCr原子の“Short Range Ordering”（Cr原子が短い周期で配列するようになること）の解析では、その影響を含みにくい。そこで本研究では、Cr原子について第一近接間距離計算して頻度分布を求め、ランダム配置を仮定した分布と比較した。なお、クラスタの影響を除くため、解析はクラスタ部分を除いた領域に対して行った。

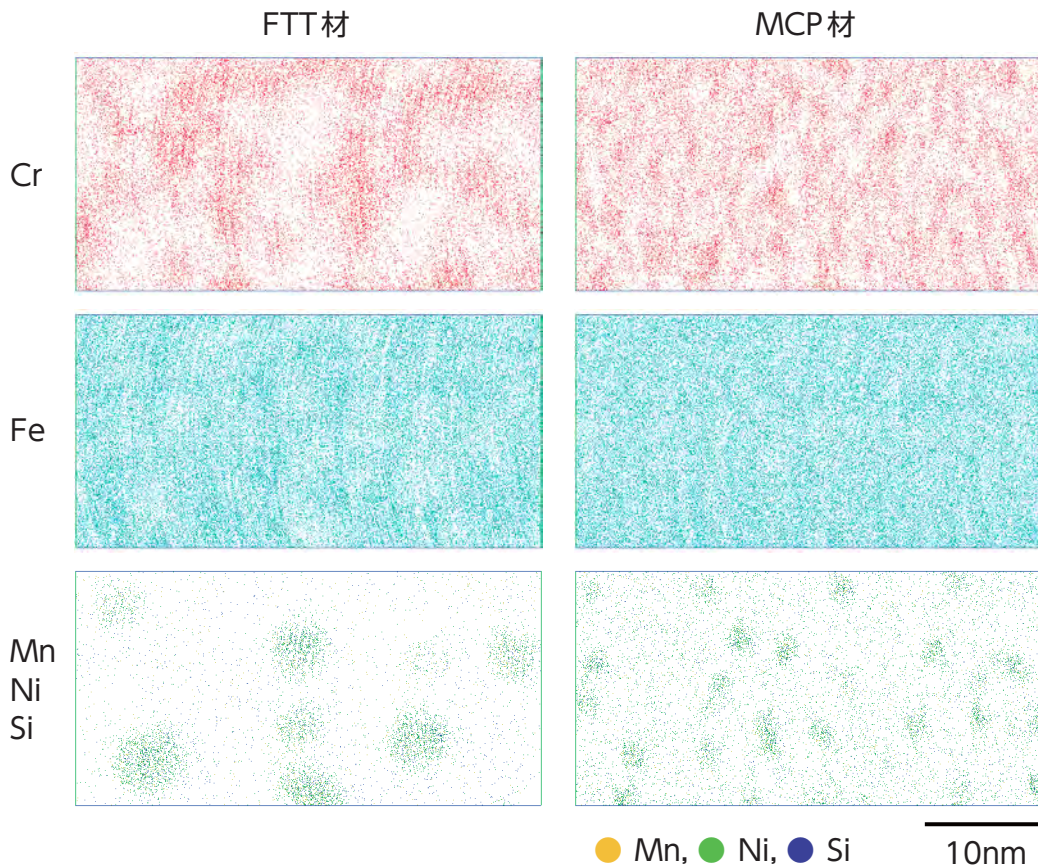


図5 FTT材とMCP材のフェライト相の原子マップの比較（ボックスサイズ：40×20×5nm）

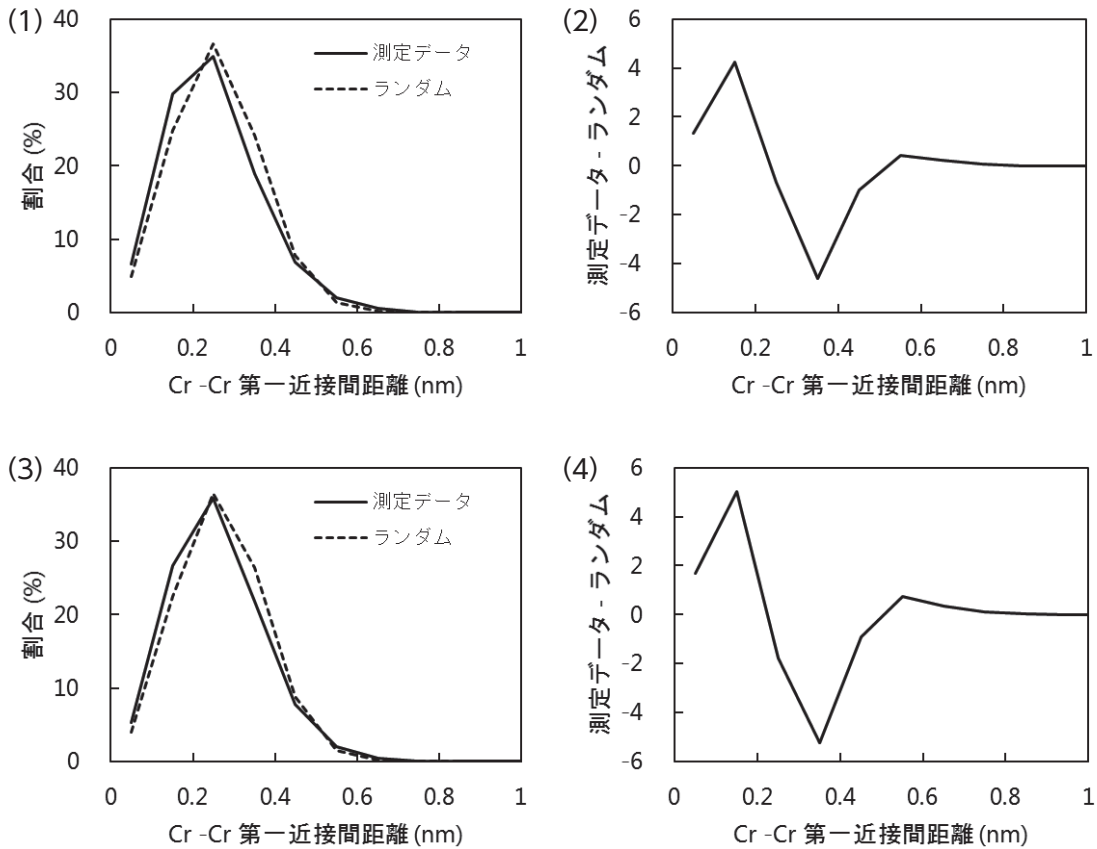


図6 (1),(2) FTT材と(3),(4) MCP材のフェライト相のCr-Crの第一近接間距離の頻度分布およびランダム分布との差

図6には、FTT材とMCP材のフェライト相に対する第一近接分布解析法によるCr原子分布の解析結果を示す。図6(1)と(3)には、Cr-Crの第一近接間距離の頻度分布の解析結果をランダム分布とともに示した。“Short Range Ordering”が生じるほどCr-Crの第一近接間距離が小さくなるため、分布は小さな値の方にシフトする。Crが濃化した α' 相の形成に伴い短い距離の割合が増加した。図6(2)と(4)には、Cr-Crの第一近接間距離の頻度分布とランダム分布との差をそれぞれ示した。第一近接分布解析法ではこの差の積分値で1NN (1st nearest neighbor) パラメータの値が定義される。1NNパラメータの平均値と標準偏差は、FTT材では0.154と0.018であり、MCP材では0.124と0.007であった。図7には、1NNパラメータを時効時間に対して示した。比較のため、316L溶接金属のフェライト相の400℃時効による変化(316L weld @ 400℃)と铸造オーステナイトステンレス鋼SCS14Aのフェライト相の350℃で1万時間時効したデータ(CASS @ 350℃)も合わせて示した。FTT材の方がMCP材よりも大きな1NNパラメータであるが、その差は小さいことが分かった。また、400℃における加

速熱時効による316L溶接金属の変化と比較すると、実機環境の320℃での時効では1NNパラメータの変化は小さく、400℃×100時間と同程度の値であった。また、350℃で1万時間熱時効したSCS14Aのフェライト相と1NNパラメータは同程度の値であり、照射によりスピノーダル分解の程度が顕著に大

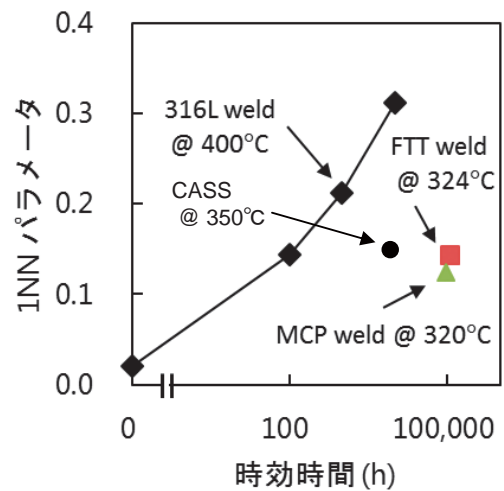


図7 溶接金属のフェライト相のCr原子1NNパラメータと時効時間との関係

きくなっていないことが分かる。

材料の化学組成のスピノーダル分解に対する影響については、APTによるバルク組成の評価から、FTT材はMoを含まない304系でありMoの影響が考えられる。Moのスピノーダル分解に対する影響については、350℃の熱時効においてMoフリーの2相ステンレス鋼でスピノーダル分解の程度が小さいことがPareigeらにより報告されている⁽¹¹⁾。この影響から考えると、熱時効のみではMCP材と比べてFTT材のスピノーダル分解の程度は小さいが、FTT材では照射の寄与が加わることでMCP材と同程度もしくはわずかに大きなスピノーダル分解を生じた可能性が考えられる。ただし、Pareigeらの研究では材料のNi濃度が異なっており、Mo以外の影響を含む可能性が考えられる。Moの影響も含めてスピノーダル分解に対する照射の影響については、さらにデータを拡充して検討する必要がある。

Fe-Crモデル合金については、スピノーダル分解に対する中性子照射の影響がMillerらにより報告されている⁽¹²⁾。その中で、温度290℃で照射量0.03dpa（照射時間2150時間）まで照射されたFe-32%Cr合金に生じたスピノーダル分解は平衡状態から見積もられる程度まで進行しておらず、溶解度ギャップが中性子照射下で狭くなる可能性が述べられている。また、鍛造オーステナイトステンレス鋼（フェライト量23%の2相組織）を熱時効してイオン照射した研究によっても、照射によりスピノーダル分解が回復するとともに、照射後のスピノーダル分解の程度が照射のみによって決定されている可能性が示唆されている⁽¹³⁾。このように、照射はスピノーダル分解を促進しない可能性が考えられる。ただし、FTT材、MCP材ともに初期の状態が不明であり、それぞれ熱時効+照射、熱時効による変化量を知ることができない。溶接金属の初期状態は溶接条件に依存することから、同じもしくは類似した溶接条件で作製された溶接金属で、照射条件と時効条件が異なる材料を入手し研究することが熱時効と中性子照射の重畳効果を明らかにするために必要である。

4.2 クラスタに対する照射の影響

図5に示したように、Crが濃化した α' 相の形成とともに観察されたNi、Si等が集積したクラスタに対する照射の影響を検討した。FTT材とMCP材ともにNi、Si、Mnが集積したクラスタが高密度に

形成している。ただし、その大きさに明確な違いがあり、FTT材の方が大きい。溶質原子のクラスタリングを定量的に検討するため、再帰的探索アルゴリズムに基づくクラスタ解析を行った。本解析の手順は、(1) クラスタを構成するコア原子を定義し、設定した距離（以下、コア原子連鎖距離と呼ぶ）以内にあるコア原子の連鎖からクラスタのコアを抽出する、(2) クラスタを構成するコア原子から設定した距離（以下、周辺原子抽出距離と呼ぶ）以内にあるその他の原子（以下、周辺原子と呼ぶ）を抽出する、(3) 周辺原子のうち設定した条件（一定の距離内にあるコア原子の数）に満たないものを取り除く。設定が必要なコア原子連鎖距離、周辺原子抽出距離、周辺原子の一部の除去条件の各パラメータについては、先の鍛造オーステナイトステンレス鋼を対象にした研究⁽¹³⁾で使用したパラメータを参考にして、クラスタが適切に抽出できる値を設定した。ここでは、コア原子をNi、Si、Mnとし、コア原子連鎖距離と周辺原子抽出距離は0.5nmとし、周辺原子の一部の除去条件については0.5nm以内に2個以下しかコア原子を含まない場合とした。また、クラスタとして扱うコア原子の最小数は50個とした。なお、クラスタの大きさはギニエ半径で定義した。

図8にFTT材とMCP材におけるクラスタの直径分布の比較を示すとともに、表2にクラスタの平均組成と平均直径、数密度の比較をまとめて示した。FTT材に比べてMCP材に熱時効のみで形成したクラスタの方が、微細で高密度に形成することが分かった。クラスタの組成については、Ni、Si、Mnがバルクの組成と比較して5倍程度濃縮したもの

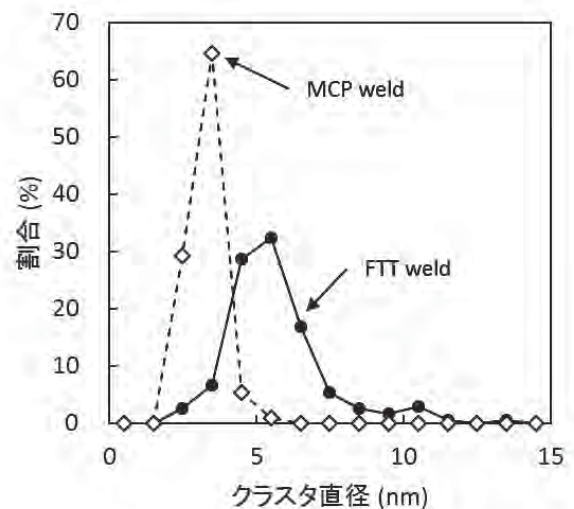


図8 FTT材とMCP材のフェライト相に形成したクラスタの直径分布の比較

表2 FTT材とMCP材のフェライト相に形成したクラスタの平均組成と平均直径, 数密度

	平均組成 (at%)							平均直径 (nm)	数密度 (m^{-3})
	Fe	Cr	Mn	Ni	Si	Mo	Cu		
FTT材	50.39	11.43	5.94	25.15	6.15	0.10	0.53	5.7	1.1×10^{24}
MCP材	46.69	18.56	5.92	21.15	5.16	2.53	-	3.3	4.6×10^{24}

で, MCP材でMoを含むことを除いてその差は小さい. これは, 観察されたクラスタがともにG相もしくはその前駆体に相当するためと考えられる.

FTT材とMCP材のクラスタを比較することで, G相もしくはその前駆体の形成に中性子照射が大きく影響することが示唆された. なお, 中性子照射されたフェライト鋼でG相の照射促進析出が起こることがGellesとThomasにより報告されており, その機構としてアンダーサイズ元素のSiが照射欠陥と優先的に相互作用することが提案されている⁽¹⁴⁾. APTによるバルク組成の評価から, FTT材はMoを含まない304系であることが分かっている. MoのG相形成に対する影響については, 350°Cの熱時効においてMoフリーの2相ステンレス鋼でG相の形成が少ないことがDanoixら⁽⁹⁾とPareigeら⁽¹¹⁾により報告されている. ただし, Ni濃度も異なっており, Mo以外の影響を含む可能性が考えられる. また, Ni濃度を合わせMo濃度のみを変えた2相ステンレス鋼モデル合金を熱時効し, フェライト相の硬さ変化を比較しているが, 明確なMoの影響は認められていない. これらの結果からMoフリー材でG相の形成が少なかったことは, Moが主に影響するのではなくNi濃度の違いが主な原因であると考察されている. FTT材とMCP材のフェライト相のNi濃度はほぼ同じで約5wt%であり, Moを含まないFTT材でG相の成長が促進されていたことは, 中性子照射は溶質元素のクラスタの集積を促進し, クラスタを成長させる寄与があることを示唆する. ただし, Moの影響も含めて照射の影響についてはさらにデータを拡充して検討する必要がある.

さらに, 熱時効や照射により形成するクラスタは硬化を引き起こす因子であり, 高密度に形成したクラスタはフェライト相の硬化に寄与していると考えられ, スピノーダル分解も含めたマイクロ組織変化と硬さの変化との関係の議論が必要である. クラスタの形成による硬化量を評価するためには, クラスタの大きさと密度のみならず, クラスタの性状, たとえば析出物であるかどうかなどを明らかにする必要がある. このためには, 透過型電子顕微鏡 (TEM)

による電子線回折パターンの評価を行う必要がある. データを拡充して検討する必要がある. ただし, 実機材のみによる検討ではデータが限られるため, イオン照射を利用した研究もメカニズム解明のために重要である.

5. まとめ

軽水炉で約320°Cで10万時間前後使用されたオーステナイトステンレス鋼溶接金属について, 中性子照射を受けたFTT材と受けないMCP材のフェライト相のAPT分析を行った. スピノーダル分解とG相もしくはその前駆体の析出物の形成が共通して確認された. 今回調べた低中性子束条件 (7×10^{-9} dpa/s) では, 照射によるCr濃度変化の促進は認められず, 析出物の成長が認められた. ただし, 比較した材料でMo濃度が異なっており, Moの影響も含めて照射の影響についてはさらにデータを拡充して検討する必要がある.

謝辞

本研究の各種実験準備にあたって協力を得た高経年化研究センター材料グループの長谷川涼平君にこの場を借りて謝意を表します.

文献

- (1) 例え, O.K.Chopra, "Long-Term Embrittlement of Cast Duplex Stainless Steels in LWR Systems" NUREG/CR-4744,1992.
H.M. Chung, "Aging and life prediction of cast duplex stainless steel components," Int. J. Pres. Ves. & Piping, 50 (1992) 179.
O.K.Chopra, "Estimation of Fracture Toughness of Cast Stainless Steels during Thermal Ageing in LWR systems-Revision 1" NUREG/CR-4513 Rev.1 1994.
- (2) A. Trautwein, W. Gysel, "Influence of long

- time aging of CF8 and CF8M cast steel at temperatures between 300 and 500 deg. C on the impact toughness and the structure properties," ASTM STP 756 (1982) 165.
- (3) H.M. Chung, O.K. Chopra, "Kinetics and mechanism of thermal aging embrittlement of duplex stainless steels," Proc. 3rd Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, PA, p. 359 (1988).
- (4) F. Danoix, P. Auger, "Atom probe studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature: A review," Materials Characterization, 44 (2000) 177.
- (5) K.B. Alexander, M.K. Miller, D.J. Alexander, R.N. Nanstad, "Microscopical evolution of low temperature aging of type 308 stainless steel weldments," Mater. Sci. Technol., 6 (1990) 314.
- (6) S.A. David, J.M. Vitek, D.J. Alexander, "Embrittlement of austenitic stainless steel welds," J. Nondestr. Eval., 15, (1996) 129.
- (7) Generic aging lessons learned (GALL) report (NUREG-1801) , Rev. 2, US NRC (2010).
- (8) H.T. Tang, J.D. Gilreath, "Aging management of PWR internals components," Proc. SMiRT 18, SMiRT18-D06-1 (2005).
- (9) F. Danoix, B. Deconihout, A. Bostel, P. Auger, "Some new aspects on microstructural and morphological evolution of thermally aged duplex stainless steels," Surface Sci., 266 (1992) 409.
- (10) M. Kato, "Hardening by spinodally modulated structure in b.c.c. alloys," Acta Met., 29 (1981) 79.
- (11) C. Pareige, J. Emo, P. Pareige, C. Domain, S. Sallet, "Nano-scale study of phase separation in ferrite of long term thermally aged Mo-bearing and Mo-free duplex stainless steels: atom probe tomography and Monte Carlo simulation," Proc. Fontevraud 8, SFEN, O-T05-091 (2014).
- (12) M.K. Miller, R.E. Stoller, K.F. Russell, "Effect of neutron-irradiation on the spinodal decomposition of Fe-32%Cr model alloy," J. Nucl. Mater., 230 (1996) 219.
- (13) K. Fujii, K. Fukuya, "Effects of radiation on spinodal decomposition of ferrite in duplex stainless steel," J. Nucl. Mater., 440 (2013) 612.
- (14) D.S. Gelles, L.E. Thomas, "Effects of Neutron irradiation on microstructure in commercial and experimental ferritic alloys," Topical Conf. on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies, June 19-23, 1983, Snowbird, UT.