

圧力バウンダリ構成部で使用する ステンレス溶接金属の熱時効脆化評価のための基盤技術開発

(受託者) 国立大学法人 東北大学

(研究代表者) 渡邊 豊 大学院工学研究科

(再委託先) 学校法人北海道科学大学、国立研究開発法人物質・材料研究機構

(研究期間) 平成 27 年度～29 年度

1. 研究の背景とねらい

軽水炉の燃料支持金具や炉心スプレイスパージャに使用されているステンレス鋳鋼は、フェライト相とオーステナイト相の二相から構成される二相ステンレス鋼である。フェライト相を含むステンレス鋼の使用上の留意点として、300℃程度以上の温度での長時間の使用により、フェライト相内でスピノーダル分解や G 相 (Ni, Si, Mn 主体の金属間化合物) の析出が生じ、これに伴い脆化が生じることが挙げられる。このため、プラント高経年化に伴う健全性評価基準において、ステンレス鋳鋼使用部位について注意すべき事項として熱時効脆化が規定されている。さらに、炉内環境において中性子照射を受けることにより形成する照射欠陥がスピノーダル分解に至る過程を加速し、より熱時効脆化が生じやすくなる可能性が指摘されている。一方、原子炉容器のステンレスクラッド材や、原子炉再循環系配管の溶接部で使用されている溶接金属も、フェライト相とオーステナイト相から構成される二相ステンレス鋼である。しかしながら、これまでの使用経験上問題が生じていないことから、熱時効脆化の評価部位としては明確な要求がない。二相ステンレスの脆化機構がフェライト相におけるスピノーダル分解や G 相の析出であることを考えると、機構論的には熱時効脆化の可能性が考えられ、プラント運転期間延長後の長期間使用に備えて熱時効脆化の評価手法を確立しておくことが望ましい。

以上の背景から、ステンレス溶接金属の長期間使用後の熱時効脆化評価を行うための基盤技術として、ステンレス鋳鋼とステンレス溶接金属における熱時効組織変化機構の違いの有無を見極め、これまでのステンレス鋳鋼に対する知見の活用可否や、評価に際しての新たな開発課題の有無を明確にしておく必要がある。研究では、ステンレス溶接金属の熱時効脆化要因と予想されるスピノーダル分解等のミクロ組織調査に基づいて熱時効組織変化を明らかにするとともに、その予測手法を計算材料科学によるシミュレーションにより開発する。また、中性子照射を受けたステンレス溶接金属のミクロ組織調査を行い、照射環境の熱時効組織変化に及ぼす影響を検討する。

2. これまでの研究成果

2. 1 ステンレス溶接金属の熱時効試験

原子炉圧力容器クラッド鋼ならびにシュラウド溶接部を模擬した 2 種類のステンレス鋼溶接試験体を対象として、275℃、310℃、335℃、475℃で等温熱時効処理を実施した。最大で 12000 時間熱時効処理した試料を用いて、フェライト相の硬化挙動を評価した。各試料の熱時効硬化挙動を図 1、2 にそれぞれ示す。クラッド材試料、シュラウド材試料のフェライト相は共に 310℃、335℃、475℃時効により硬化したが、275℃では 8000 時間あるいは 12000 時間時効しても明確な硬化は認められなかった。初期硬さはクラッド材試料の方が高かったのに対して、時効に伴う硬化速度と最大硬さはシュラウド材の方が明確に大きかった。理由については現在、フェライト相の化学組成ならびに透過電子顕微鏡を用いたフェライト相のミクロ組織観察結果に基づいて調査中である。

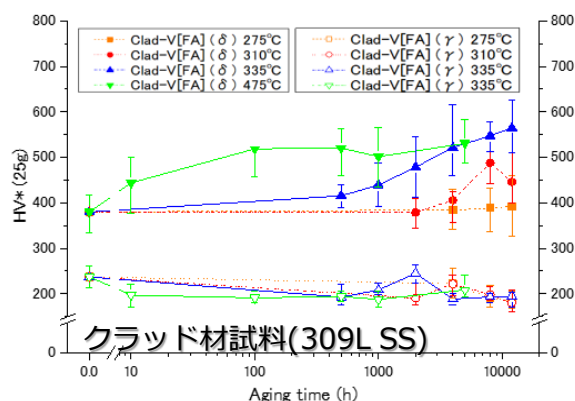


図1 クラッド材試料の時効硬化挙動

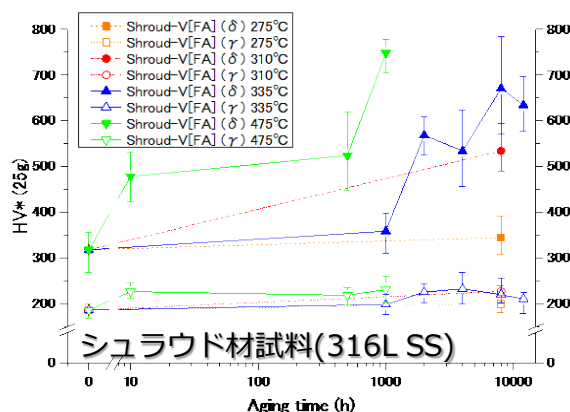


図2 シュラウド材試料の時効硬化挙動

次に、上述した2種類の溶接試料と2相ステンレス鋼の335°C時効硬化挙動を図3に示す。溶接金属のFAモード凝固組織および2相ステンレス鋼では、おおむね単調に硬化した。一方でAFモード凝固組織では少なくとも2000hまで硬化し、4000h以降では初期硬さ程度まで軟化した。フェライト形態を分類した上でそれらの時効硬化挙動を調査した結果は、これまでに存在しない新知見であり、フェライト形態（あるいは凝固モード）によって時効硬化挙動が大きく異なるなど、ステンレス鋼とは全く異なる特徴が示された。

2. 2 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査

ホットセル施設に保管されている照射済みステンレス溶接金属に対して、照射条件や化学組成を調査した上で、試験に供する試料を選定した。具体的には、照射材については、照射時間が同等で照射量が異なるSUS316L溶接金属2種、高照射量のSUS316L溶接金属と照射量が同等のSUS308L溶接金属1種の合計3種を選定した。非照射材については、SUS316L溶接金属の時効／未時効材とSUS308L溶接金属の未時効材を選定した。これらのフェライト相のマイクロ組織を、透過型電子顕微鏡(TEM)ならびに3次元アトム

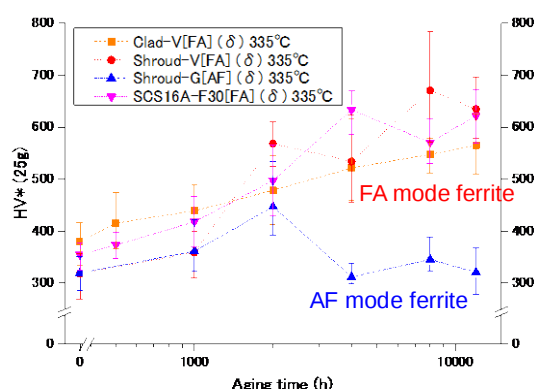


図3 各試料毎の335°C時効硬化挙動

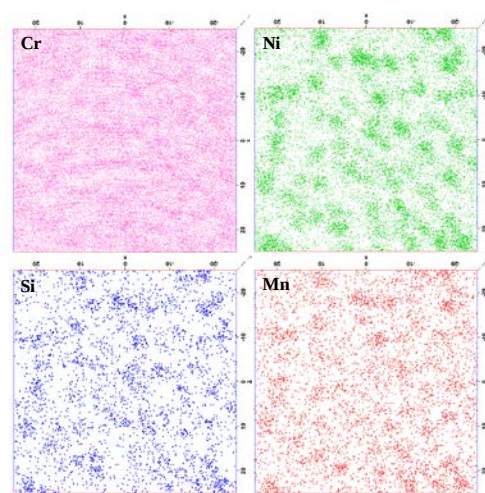


図4 SUS308L (照射量: $5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$) のフェライト相中原子マップ

プローブ(3DAP)を用いて調査することで、熱時効脆化に及ぼす照射の影響ならびにその鋼種による違いの有無を調査する。図4に、照射材の3次元アトムプローブ分析結果の代表例を示す。Crの濃度揺らぎと、Ni、SiならびにMnのクラスターが確認できる。3種類の照射材についての3次元アトムプローブ分析結果を、スピノーダル分解ならびにNi-Si-Mnクラスター形成の観点から

解析した結果を表 1 に示す。316L 溶接金属では、高照射材でスピノーダル分解ならびに Ni-Si-Mn クラスター形成が進んでいる傾向が認められ、一方で照射量が同等の 316L ならびに 308L 溶接金属を比較すると、308L の方がスピノーダル分解ならびに Ni-Si-Mn クラスター形成が進んでいる傾向が認められた。現在考察中の未照射材 APT データに基づけば、有意なスピノーダル分解ならびにクラスター形成が認められておらず、今後ステンレス鋼溶接金属の熱時効組織変化に及ぼす中性子照射影響が明確化できると考えている。

表 1 3 種類の照射材の 3 次元アトムプローブ分析結果まとめ

		64HC901	4W41	KY04
Material		316L at 2×10^{22} n/m ²	316L at 5×10^{24} n/m ²	308L at 5×10^{24} n/m ²
Cluster Analysis (Ni-Si-Mn)	No. density (N_d)	2.4×10^{24} /m ³	3.6×10^{24} /m ³	3.6×10^{24} /m ³
	Average radius (R)	1.2nm	1.3nm	1.6nm
Spinodal Decomposition	V(Cr)	0.28	0.33	0.41

2. 3 ステンレス溶接金属の熱時効予測モデルの開発

(1) G 相析出予測モデルの開発

平成 28 年度に第一原理計算で見積もった G 相の生成エンタルピーを既存の熱力学データベースに組み込み、Mo を始め多様な元素の影響を考慮可能な新たな熱力学データベースを開発し、ステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼を対象として、照射による過剰空孔の影響を加味した熱力学的な平衡状態を統合型熱力学計算システム (Thermo-Calc) により評価した。また、過剰空孔が存在する母相からの G 相の析出を拡散速度の増加としてモデル化し、G 相の析出及び成長挙動を析出成長予測ソフトウェア (TC-PRISMA) により評価した。熱時効脆化予測モデルの高精度化を行う

図 5 に、ステンレス溶接金属の代表組成に対する 320℃における空孔濃度と平衡相の関係を、新規開発した熱力学データベースを用いて計算した結果を示す。空孔濃度が 0~1%に変化しても、各平衡相の存在量はほとんど変化しないことから、空孔濃度は相平衡にほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

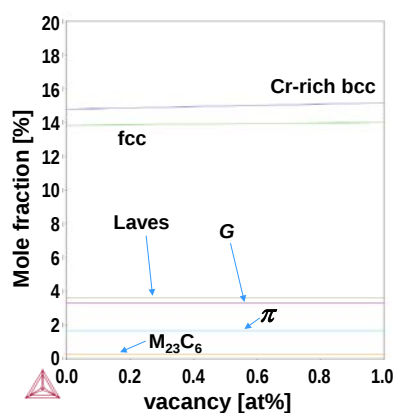


図 5 ステンレス溶接金属の相安定性に及ぼす空孔濃度の影響

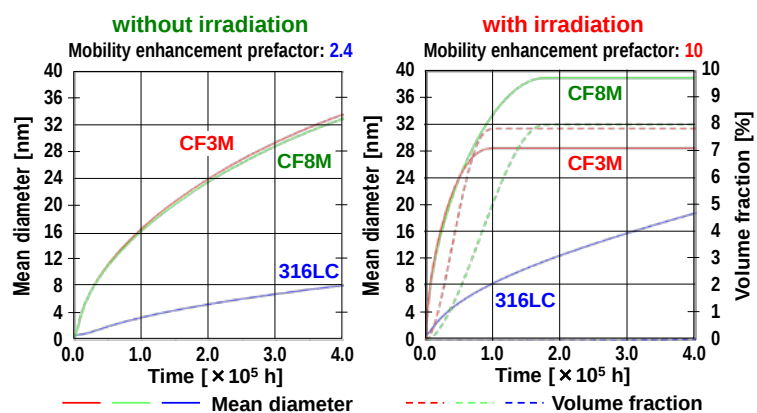


図 6 ステンレス溶接金属の熱時効時間に伴う G 相平均粒子径及び体積分率変化に及ぼす照射の影響

図 6 に、ステンレス溶接金属の代表組成に対する 400℃における 40 万時間（約 45.7 年）までの G 相の平均粒子径及び体積分率変化に及ぼす照射の影響を、新規開発した熱力学データベースを用いて計算した結果を示す。本計算に用いたパラメータは暫定値であり、現段階ではまだ調整中であるため、モデルの高精度化に対していくつかの課題が残されてはいるが、本計算モデルを活用することにより、照射下における G 相の析出及び成長挙動を詳細に検討できるようになると考えられる。

（２）スピノーダル分解予測モデルの開発

非照射下で過剰空孔が導入されていない Fe-Cr 二元系の拡散に関するパラメータを、過剰空孔の存在を考慮することで、照射の影響を考慮した Fe-Cr-空孔の仮想三元系の拡散に関するパラメータを吟味した。過剰空孔の存在しない状態での Fe 中の Cr の拡散定数を文献などから抽出した。過剰空孔の影響を加味したデータは存在しないので、熱力学モデルから想定される空孔の影響を鑑み、過剰空孔のないデータから過剰空孔が存在する場合の拡散係数の推算を行うようにモデル化し、動力学解析に用いるための基礎物理量として整理した。図 7 に空孔量による拡散定数の変化を示す。

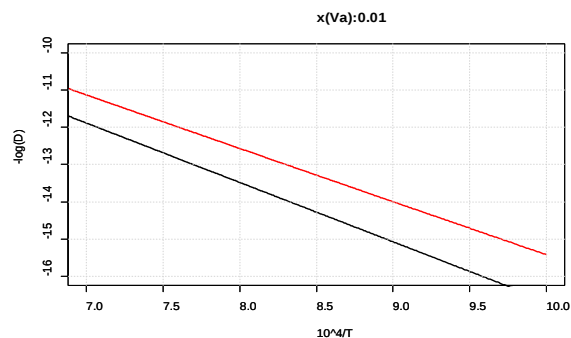


図 7 1.0at. %Va (Va : 空孔) を考慮した拡散定数 (黒 : 平衡空孔濃度 (実験データ参照)、赤 : 1.0 at. %Va 重畳分)

さらに Phase Field 法を用いた動力学解析を行うためにプロトタイプコードを作成し、二相分離に関する検証を行った。図 8 に、Cr が 50% のときの 673 K、300 時間後の計算例を示す。ただし、一辺の長さは 120nm と小さい。現在は、大規模問題に対応するために並列化などの処置を施す作業を行っており、完了後、計算領域を拡張、長時間の計算を行うことで、二相分離の波長などの検証に移ることとする。

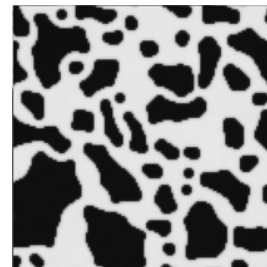


図 8 50at. %Cr-0at. %Va、673 K、300 時間後の組織形態 (一辺は 120nm)

3. 今後の研究

概ね当初の計画通り研究は進捗しており、現在は最終的な成果まとめに向けた検討を行っているところである。具体的には、ステンレス溶接金属の熱時効試験結果に基づいて、フェライト相の熱時効硬化挙動に及ぼす化学成分ならびに溶接条件の影響について検討する。また、中性子照射を受けたステンレス溶接金属のマイクロ組織調査結果に基づき、照射環境の熱時効脆化に及ぼす影響を検討する。以上の実験結果から得られた知見、そして照射による原子空孔の影響を加味したスピノーダル分解予測モデルとの連成による、過剰空孔が存在する母相から G 相が析出するモデルの考察、さらに Phase Field 法を用いた計算による空孔量の影響とスピノーダル分解波長の時間依存の検討に基づいて、G 相析出ならびにスピノーダル分解予測モデルの開発に繋げる。