

オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属のミクロ組織への熱時効と照射の影響

Influence of long-term thermal aging and irradiation on microstructure of austenitic stainless steel welds

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

要約 オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属への熱時効と照射の影響を明らかにすることを目的に、長期熱時効させた316Lおよび308L溶接金属をイオン照射して硬さの変化とミクロ組織の変化を調べた。その結果、熱時効により増加したフェライト相の硬さは照射により減少することを確認するとともに、その原因は熱時効によるスピノーダル分解、すなわちCr濃度の局所的な変化が減少することであることが分かった。イオン照射のように速い損傷速度条件下では照射がスピノーダル分解への熱時効影響を加速しないことが確認された。一方、照射は熱時効により形成した溶質原子クラスタを成長させる傾向が見られたが、未時効材でも同様なクラスタ形成が認められ、クラスタ形成に対する熱時効と照射の重畳影響は小さいことが示唆された。また、Moはスピノーダル分解を抑制する効果があるのに対して、クラスタ形成を促進する効果があることが分かった。

キーワード オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属, 脆化, 熱時効, イオン照射, スピノーダル分解, G相析出, アトムプローブ

Abstract Austenitic stainless steel weld specimens embrittled by long-term temperature-accelerated thermal aging were irradiated with 6.4 MeV iron ions at 300°C to study effects of irradiation on the steels. The microstructural change was examined by an atom probe tomography observation and the hardness change was measured with an ultra-micro hardness tester. The hardening of the ferrite phase by thermal aging was found to reduce with irradiation. The spinodal decomposition of the ferrite phase into an iron-enriched α phase and a chromium-enriched α' phase and G-phase precipitation occurred after the long-term thermal aging. The modulation of the chromium density was found to reduce with irradiation. Ni/Si enriched clusters related to G phase precipitates were also observed in ferrite phases of thermal-aged and irradiated specimens. Formation of these clusters was enhanced by irradiation. The effects of Mo on the microstructure of ferrite phases were reducing spinodal decomposition and enhancing cluster formation under thermal aging and irradiation.

Keywords austenitic stainless steel weld, embrittlement, thermal aging, ion irradiation, spinodal decomposition, G-phase precipitation, atom probe tomography

1. はじめに

加圧水型原子炉 (PWR) の1次系主冷却材配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。以下、鑄造ステンレス鋼と呼ぶ。) 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ミ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°C以下) では熱時効脆化を起す主なミクロ組織変化は、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 (ニッケル (Ni) リッチなケイ (Si) 化物であるG相 ($M_6Ni_{16}Si_7$, M=マンガン (Mn), モリブデン (Mo)) などの) の形成であることが認められており、析出相

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

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、鑄造ステンレス鋼以外にも、その溶接部とオーステナイト系ステンレス鋼（以下、ステンレス鋼と呼ぶ。）の溶接部がある。ステンレス鋼の溶接部は、鑄造ステンレス鋼と同様に熱時効により経年変化を起こす。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、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、軽水炉で想定される温度条件下ではステンレス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/cm² ($E > 1$ MeV) 程度の低照射量から生じる場合がある。鑄造ステンレス鋼は軽水炉炉心の高中性子束の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/cm² ($E > 1$ MeV) オーダーの中性子照射を受ける。このため、米国では、運転ライセンス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鑄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、著者らは2相ステンレス鋼の照射効果を明らかにすることを目的に研究を進めてきた。長期熱時効させた鑄造ステンレス鋼をイオン照射して硬さの変化とマイクロ組織の変化を調べ、照射効果によりフェライト相の時効硬化が小さくなることを確認するとともに、その原因としてスピノーダル分解によるCr濃度の変調が小さくなることを報告している⁽⁹⁾。また、イオン照射のように高い損傷速度条件下では、照射は脆化の促進因子ではなく、熱時効のみの場合に比べてスピノーダル分離を抑制するこ

とで脆化を低減する可能性が考えられることを提案した。

また、PWR実機環境で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を調べることを目的に、PWR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 (304系溶接金属) と受けない材料 (316系溶接金属) についてフェライト相のアトムプローブ (APT) 測定結果が報告している⁽¹⁰⁾。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を共通して確認したが、調べた低中性子束条件 (1×10^{13} n/cm²·s ($E > 0.1$ MeV)) 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ことが分かった。

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、イオン照射試験を実施した。400℃で熱時効した316Lおよび308L溶接金属を対象として、軽水炉温度条件を念頭にして300℃で照射を行い、熱時効組織の照射による変化をAPTで測定し、熱時効により生じたマイクロ組織変化がイオン照射によりどのように変化するかを調べるとともに、硬さの変化との関係を調べた。また、316Lおよび308L溶接金属を比較することでMoの影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

400℃で100時間、1,000時間、10,000時間それぞれ時効した316Lおよび308L溶接金属とその未時効材を供試材として用いた。以下、それぞれ100h時効材、1kh時効材、10kh時効材、未時効材と呼ぶ。表1に化学組成を示すとともに、図1に308L溶接金属を例として未時効材の代表的な金相組織を示した。フェライト相の含有量は12~15%である。フェライト相はオーステナイト下地に幅数 μ mで樹枝状に分散しており、連続的に存在していた。また、316L溶接金属も同様な組織であり、フェライト相の含有量は約15%である。なお、400℃の時効による金相組織の変化はともに認められていない。

表1 308Lおよび316L溶接金属の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
308L	0.032	0.35	1.45	0.024	0.002	9.79	19.53	–	Bal.
316L	0.024	0.42	1.56	0.025	0.002	12.11	19.26	2.20	Bal.

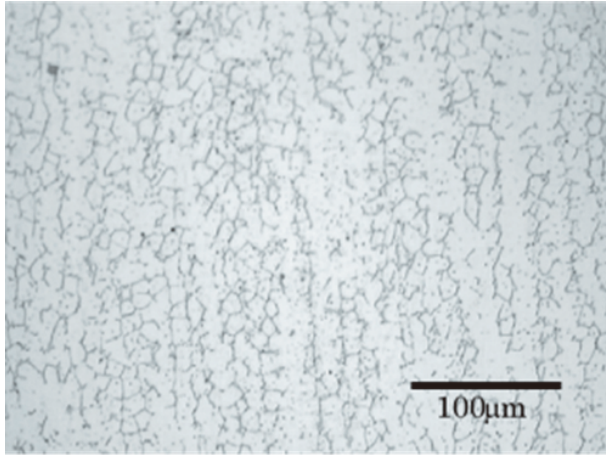


図1 溶接金属のミクロ組織の例 (308L溶接金属)

2.2 イオン照射

京都大学イオン照射設備DuETでイオン照射試験を実施した。照射には、6.4 MeVの Fe^{3+} イオンを用いた。照射温度は300℃であり、深さ600 nmでの照射量0.2 dpa (損傷速度 3.3×10^{-5} dpa/s)、照射量1 dpa (損傷速度 1.0×10^{-4} dpa/s)、照射量5 dpa (損傷速度 3.3×10^{-4} dpa/s)の照射を行った。なお、損傷量の計算にはSRIM2006を用い⁽¹¹⁾、はじき出しエネルギーを $E_d = 40$ eVとして行った。なお、注入されたFeイオンの600 nm深さ位置での量は最大0.005 at%であり、無視できる量であった。なお、時効材と未時効材に対してイオン照射した試料をそれぞれ時効0.2dpa照射材、時効1dpa照射材、時効5dpa照射材、未時効0.2dpa照射材、未時効1dpa照射材、未時効5dpa照射材と呼ぶ。

2.2 APT測定

集束イオンビーム加工装置を用いてフェライト相とオーステナ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。針状の試料は軸がイオン照射面に平行で、深さ600 nmになるように作製した。これにより、APT測定された領域はほぼ一定の照射量と見なすことができる。

APT測定には、CAMECA社製のLEAP3000XHRを用いた。測定には電圧パルスモードを用い、試料

温度50K、パルス比0.15とした。

APT測定で収集したデータは、質量/電荷比ごとに元素の種類を決定し、Fe, Cu, Ni, Fe/Ni-58, Mn, Siなどの3次元像形成処理 (測定したデータからアトムマップを再構成するコンピュータ処理)を行った。なお、3次元像形成処理においては、アトムマップのz方向長さを最適化するために、電圧パルスモードではEvaporation Field = 33.0 V/nmとImage Compression Factor = 1.1を用いた。また、FeとNiの化学組成の割合から質量58の原子の多くがNiと考えられることから、以下の評価では質量58の原子はNiとして取り扱った。

3. 結果

3.1 硬さ測定

図2には、時効材のフェライト相とオーステナイト相のナノインデンテーション硬さの測定結果を時効時間に対して示した。時効時間0のデータは未時効材のものである。また、図3には、時効照射材のフェライト相とオーステナイト相のナノインデンテーション硬さの測定結果を照射量に対して示した。熱時効により316Lおよび308L溶接金属のフェライト相はともに著しく硬さが増加して1000時間以上で飽和する傾向を示すのに対して、オーステナイト相では明確な硬さの変化は認められない。また、308L溶接金属に比べて316L溶接金属の方が、短い時効時間から硬化するとともに硬化の飽和値は大きい傾向がある。照射の効果についてみると、未時効材および硬さの増加量が500 MPa程度の時効材のフェライト相ではイオン照射により硬さが増加した。一方、硬化量の大きな時効材では硬さが一旦減少する傾向を示し、0.2 dpaの照射で硬さが1000 MPa以上減少し熱時効による硬化が大きく回復するが、照射量が増加すると硬さの回復量は小さくなり、5 dpaの照射では照射前以上の硬さまで増加した。ただし、硬さの回復量の変化は熱時効条件に依存する傾向が認められた。すなわち、熱時効時間が短い試料ほど硬さの回復量の減少が低い照射量から

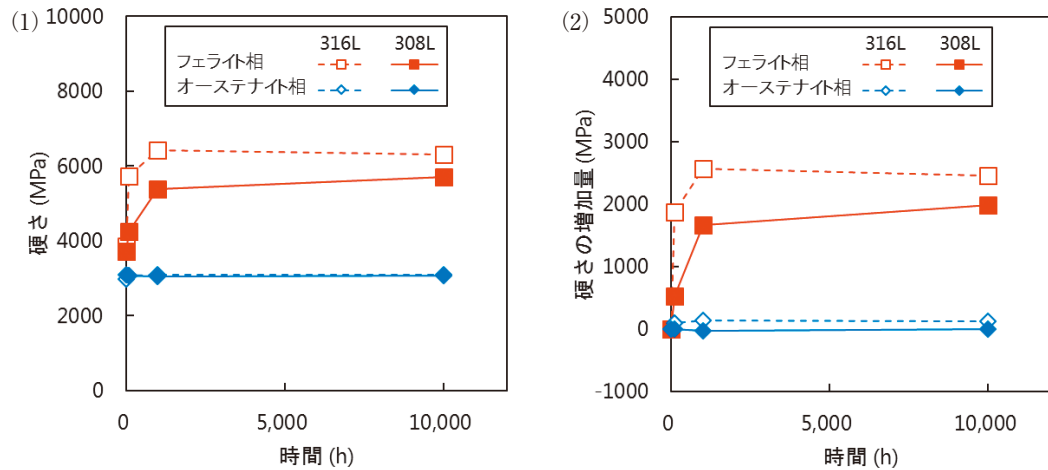


図2 溶接金属の熱時効による硬さの変化. (1) 硬さ, (2) 硬さの増加量

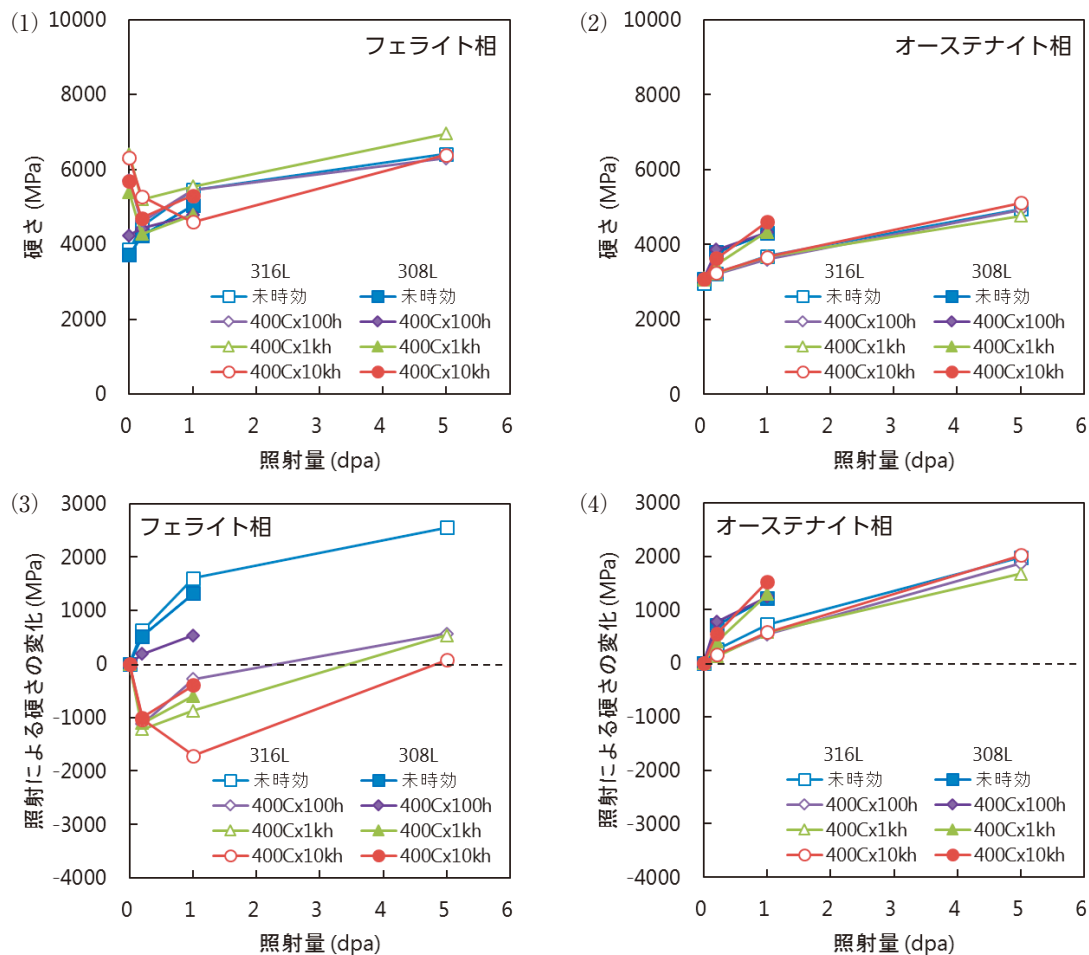


図3 溶接金属の照射による硬さの変化. (1) フェライト相の硬さ, (2) オーステナイト相の硬さ, (3) フェライト相の硬さの変化, (4) オーステナイト相の硬さの変化

始まる傾向があった. これは, 熱時効によるスピノーダル分解や析出相や溶質原子クラスターの形成といったミクロ組織変化が, イオン照射により一旦何らかの回復を示すが, もとの熱時効ミクロ組織変化の程度と照射量の増加によりミクロ組織変化が進み, 再

び硬化してゆくことを示唆する. なお, 316Lおよび308L溶接金属の違いは明確ではない.

これに対してオーステナイト相では時効によらず照射により硬さは増加する傾向を示した. 照射硬化量は316L溶接金属に比べて308L溶接金属の方が大

きい傾向が認められた。得られた硬さに対する熱時効と照射の影響は、鑄造ステンレス鋼（フェライト量25%）を熱時効してイオン照射した研究により得られている結果⁽⁹⁾と類似していた。

3.2 APT測定

308L溶接金属、316L溶接金属ともに未時効未照射材のフェライト相では各元素の分布は均一であり、溶接時の熱影響によるCr濃度の揺らぎやG相析出物等の形成は認められなかった。未時効未照射材以外ではNi, Si, Mn, Mo, Pが集積した微小なクラスタが高密度に観察された。また、一部の試料にCr濃度の揺らぎが観察され、スピノーダル分解によるCrが濃化した α' 相の形成が示唆された。

図4に、熱時効および照射されたフェライト相の

アトムマップの例を示した。316Lおよび308L溶接金属の10kh時効未照射材のものと未時効1dpa照射材のものである。各アトムマップの大きさはスケールを統一しており、クラスタのサイズ等を直接比較することができる。Fe, Cr, Mn, Ni, Mo, Si, Pについて原子マップを示した。測定されたアトムマップについて化学組成を計算した結果、全ての試料でCr濃度は25 wt%以上であり、フェライト相が測定されていると判断された。熱時効した316Lおよび308L溶接金属ではCrのアトムマップに明確な揺らぎが観察され、400℃での熱時効によりスピノーダル分解が生じていることが確認された。また、Ni, Si, Mn, Pが集積した微小なクラスタが高密度に観察された。なお、316L溶接金属ではクラスタにMoが含まれ、308L溶接金属に比べてクラスタの数密度が大きい傾向がある。この結果は、308L

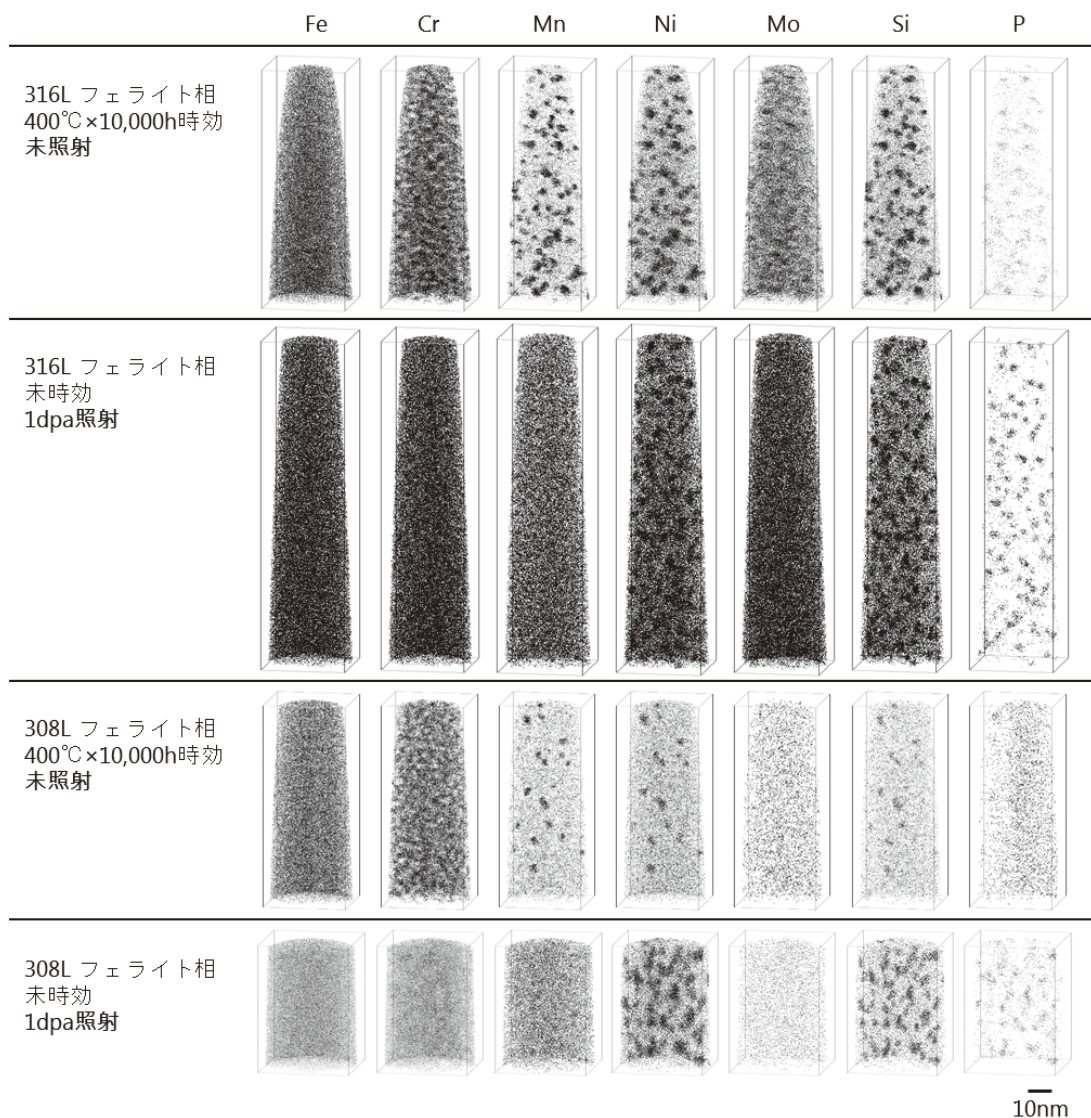


図4 溶接金属のフェライト相の原子マップの例

溶接金属に比べて316L溶接金属の方が熱時効に伴う硬化量が高い傾向と一致する。

未時効材に対して照射を行った試料ではCrの原子マップに明確な揺らぎは観察されず、300℃のイオン照射ではスピノーダル分解を生じがたいことが分かった。ただし、Ni, Si, Pが集積した微小なクラスタが高密度に観察され、これらが硬化の要因であることが示唆される。なお、照射により形成するクラスタにはMnの集積は認められず、熱時効と照射でクラスタの形成機構に違いがあることが示唆される。

図5と6には、316Lおよび308L溶接金属のフェライト相で測定された原子マップの一部を切り出し、Crの原子マップとNi, Si, Mnの原子マップを比較してそれぞれ示した。Crの局所的な濃度変化とNi-Si-Mnクラスタの形成に熱時効と照射の影響が認められる。Crの局所的な濃度変化については、308L溶接金属と316L溶接金属で非常に類似した変化を示した。熱時効時間の増加に伴い相分離が進行するが、照射により相分離が緩和される傾向が認められる。Ni-Si-Mnクラスタの形成については、316L溶接金属の方が308L溶接金属と比べて短

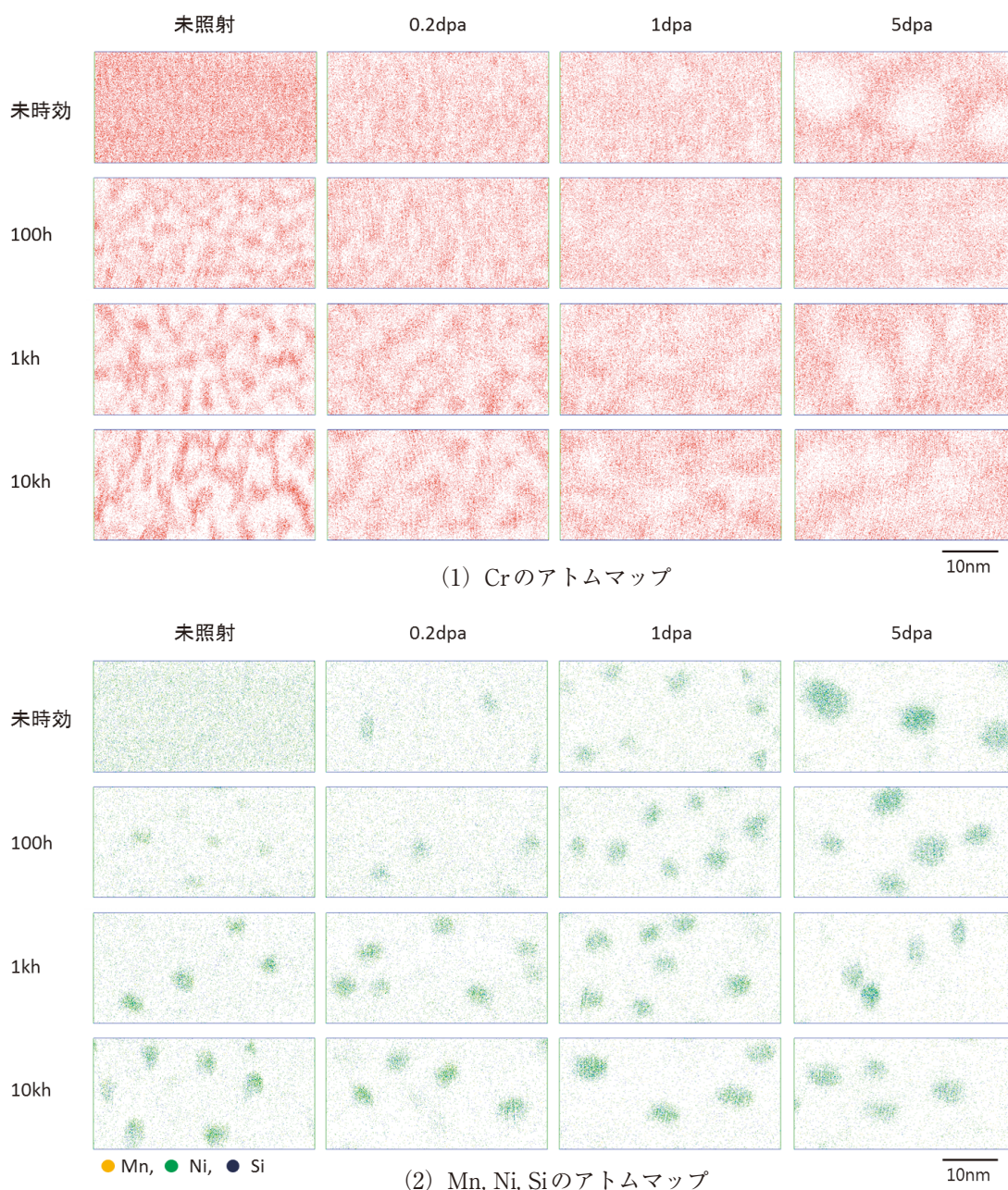


図5 316L溶接金属のフェライト相の原子マップの比較 (ボックスサイズ: 40×20×5nm)

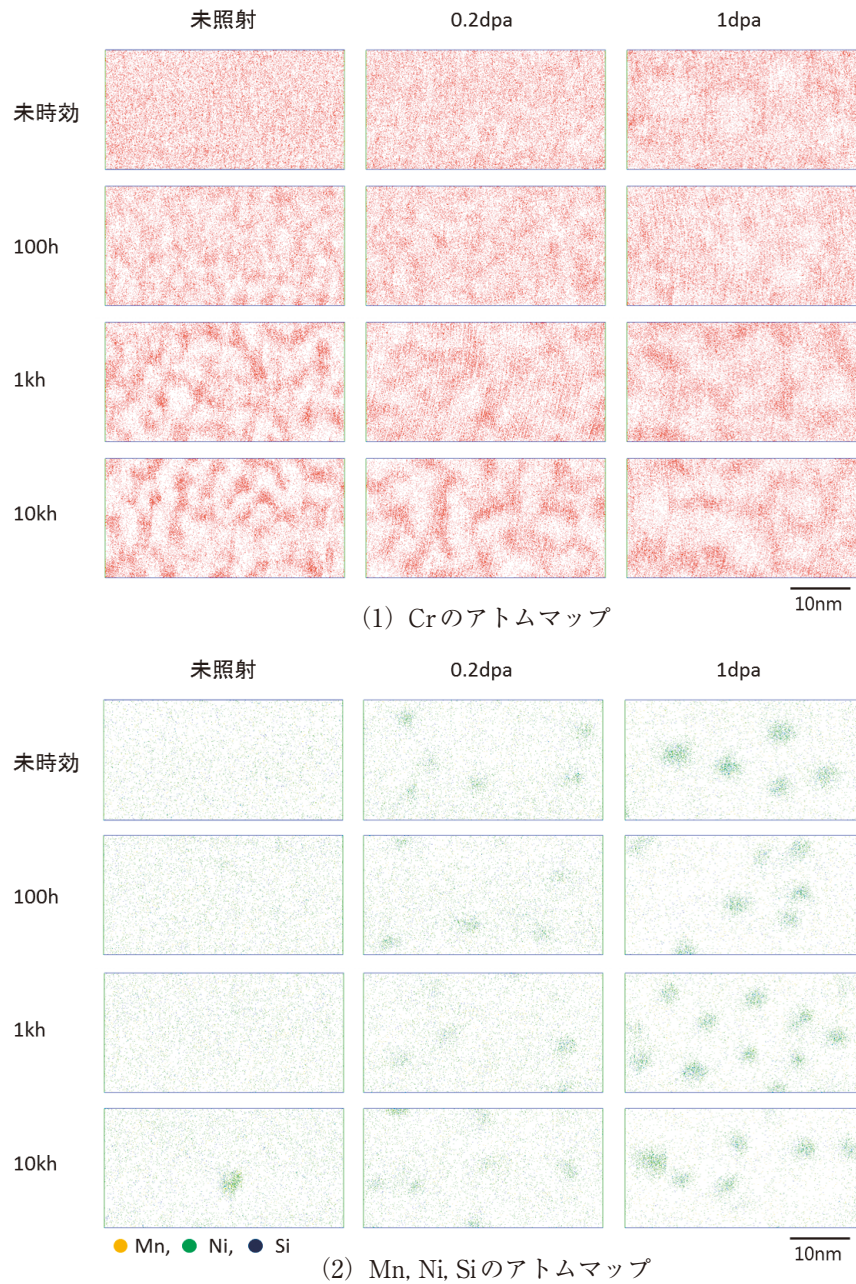


図6 308L溶接金属のフェライト相の原子マップの比較（ボックスサイズ：40×20×5nm）

い熱時効時間でクラスタを形成する傾向があり，照射による変化も大きい傾向が認められた。

表2にAPTで測定された元素比から求めたフェライト相の平均組成を316Lおよび308L溶接金属について示した。308L溶接金属のMo濃度が0.4 wt%であるのに対して316L溶接金属は4.3 wt%であり，大きな違いが認められる。ただし，NiやCr等の他の元素の濃度の違いは小さい。

オーステナイト相については，308L溶接金属，316L溶接金属ともに未時効未照射材と時効未照射材では各元素の分布は均一であり，溶接時の熱影響

表2 APTデータから算出した308Lおよび316L溶接金属のフェライト相の平均組成（wt%）

	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
308L	0.4	1.1	4.5	27.2	0.4	Bal.
316L	0.8	1.3	5.8	25.3	4.3	Bal.

によるミクロ組成変化と熱時効による変化は認められなかった。この結果は，硬さが熱時効により変化しなかった結果と一致する。図7に熱時効後にイオン照射した試料の例として316L溶接金属の1kh時効5dpa照射材のSiのATOMマップを示した。直径が10 nm以下のSiクラスタが観察されるとともにルー

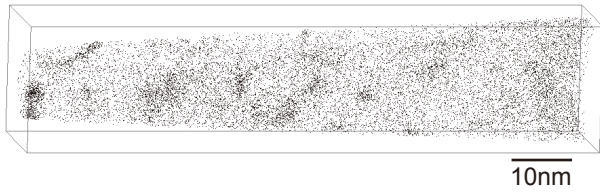


図7 316L溶接金属1kh時効5dpa照射材のオーステナイト相のSiのアトムマップ

ブ状のSiの集積が幾つも観察される。このようなSiの分布は、中性子照射された316ステンレス鋼でも観察されている⁽¹³⁾。ステンレス鋼の照射によるミクロ組織変化はフランクループやブラックドット、キャビティ、 γ' 析出物の形成によることが知られており、これらの評価には透過型電子顕微鏡による評価が必要である。また、オーステナイト相には熱時効の影響が確認されなかったことから、以下、フェライト相の変化に絞って議論する。

4. 考察

4.1 フェライト相のスピンノーダル組織

スピンノーダル分解の定量的な評価はCrの局所的な濃度変化を定量的に表すパラメータを用いて行われる。Fe-Cr合金のような2元系ではCrリッチな α' 相とFeリッチな α 相への相分離のみしか生じないため、Crの局所的な濃度変化を周期と振幅で比較することが可能である。しかし、溶接金属の場合には、図5と6に示したようにCrの局所的な濃度変化とNi-Si-Mnクラスタの形成が同時に生じる。クラスタがCrを含まない場合にはクラスタに対応したCr濃度が低い領域が観察されるが、これはスピンノーダル分解とは関係しない。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場合があることを考慮する必要がある。このような場合にはCrの濃度変化を周期と振幅で評価することは難しい。

Cr原子分布解析には、Vパラメータ法⁽¹⁴⁾と第一近接分布解析法⁽¹⁵⁾と呼ばれる方法も用いられるが、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ことになること）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てスピノーダル分解の程度を評価した。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8(1)と(3)には、顕著なCrの局所的な濃度変化が認められた308L溶接金属と316L溶接金属の10kh時効材のフェライト相についてCr-Crの第一近接間距離の頻度分布を解析した結果を、ランダム配置を仮定した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。308L溶接金属と316L溶接金属ともに明確なピークのシフトが認められる。図8(2)と(4)には、第一近接間距離の頻度分布の解析結果とランダム配置を仮定した分布との差を示した。第一近接分布解析法ではこの差の積分値で1NNパラメータの値が定義される。

図9には、1NNパラメータの時効時間に対する変化を示した。1NNパラメータは308L溶接金属と316L溶接金属ともに時効時間の増加に伴い増加し、飽和傾向を示した。また、316L溶接金属に比べて308L溶接金属の方がわずかに大きい傾向が確認された。

図10には、1NNパラメータの照射に伴う変化を示した。308L溶接金属と316L溶接金属ともに未時効材ではほとんど1NNパラメータは変化しないのに対して、時効材では照射により減少した。最も顕著なスピノーダル分解が生じていた10kh時効材については、308L溶接金属に比べて316L溶接金属の方が照射に伴う変化が大きい傾向が顕著に確認され、Moが照射下でのスピノーダル分解を低減する可能性を示唆する。また、5 dpa照射された316L溶接金属では1NNパラメータは熱時効条件によらず未時効材程度の小さい値まで回復した。これらの結果は、今回の照射条件においては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を示唆する。

熱時効した308L溶接金属に対して研究炉で中性子照射を行い、スピノーダル分解と溶質原子クラス

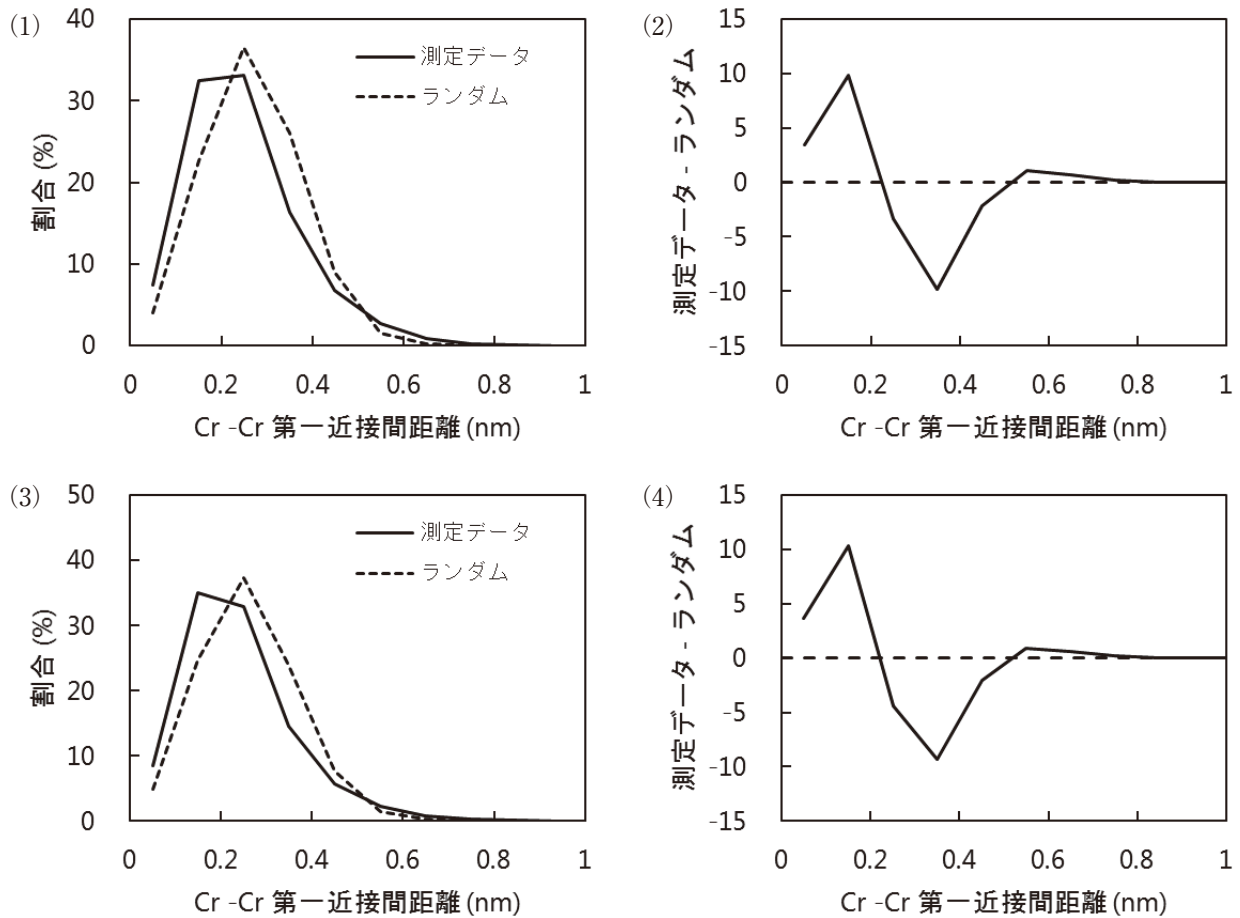


図8 (1),(2) 316L溶接金属と (3),(4) 308L溶接金属の10kh時効材のフェライト相のCr-Crの第一近接間距離の頻度分布およびランダム分布との差

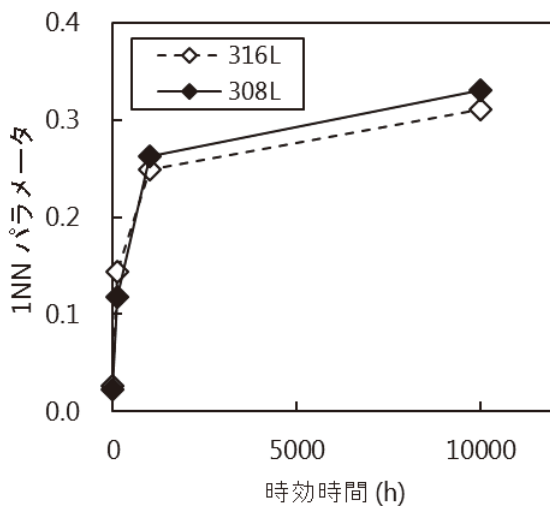


図9 溶接金属のフェライト相のCr原子1NNパラメータと時効時間との関係

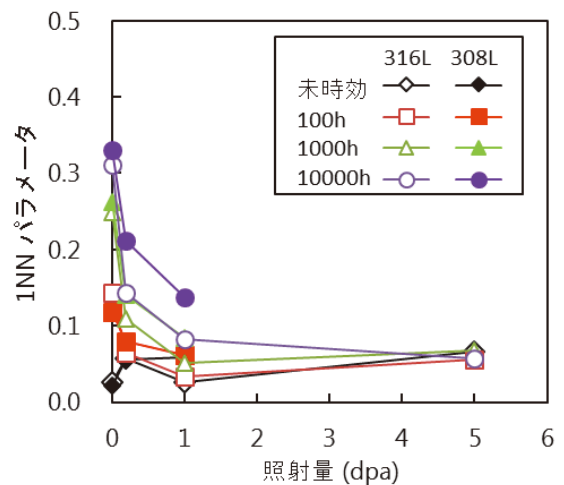


図10 溶接金属のフェライト相のCr原子1NNパラメータの照射による変化

タの変化をAPTで調べた結果がLiらにより最近報告されている⁽¹⁶⁾。400℃で2222時間時効した材料をHalden炉にて315℃で0.08 dpa照射（照射時間は約4400時間）した場合、クラスタに対する影響は大

きいがスピノーダル分解に対する影響は非常に小さくわずかに進行したと報告している。本研究のイオン照射条件では300℃で5 dpa照射で約4時間である。未時効材を照射した場合にはクラスタについては明確に形成し、照射量の増加に伴い成長すると

もに密度が増加したが、スピノーダル分解についてはその指標の1NNパラメータがわずかに増加するのみでCr原子マップには認められるような変化は生じなかった。これらの結果は照射により導入される照射欠陥はスピノーダル分解よりむしろクラスタの形成・成長に対して影響することを示唆する。ただし、照射条件が限定されており、照射量依存性等の照射条件の影響は不明であり、さらに今後も検討が必要である。

材料の化学組成のスピノーダル分解に対する影響のうちMoの影響について、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⁽¹⁷⁾。溶接金属を400℃で熱時効した本研究の結果では、316L溶接金属に比べて308L溶接金属の方がわずかに大きい傾向が確認され、Pareigeらにより報告されているMo影響とは逆の傾向であった。本研究で測定した316Lおよび308L溶接金属の

フェライト相の組成はMoを除きほぼ等しいのに対して、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。

4.2 フェライト相の溶質原子クラスタ

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、周辺原子の一部を除

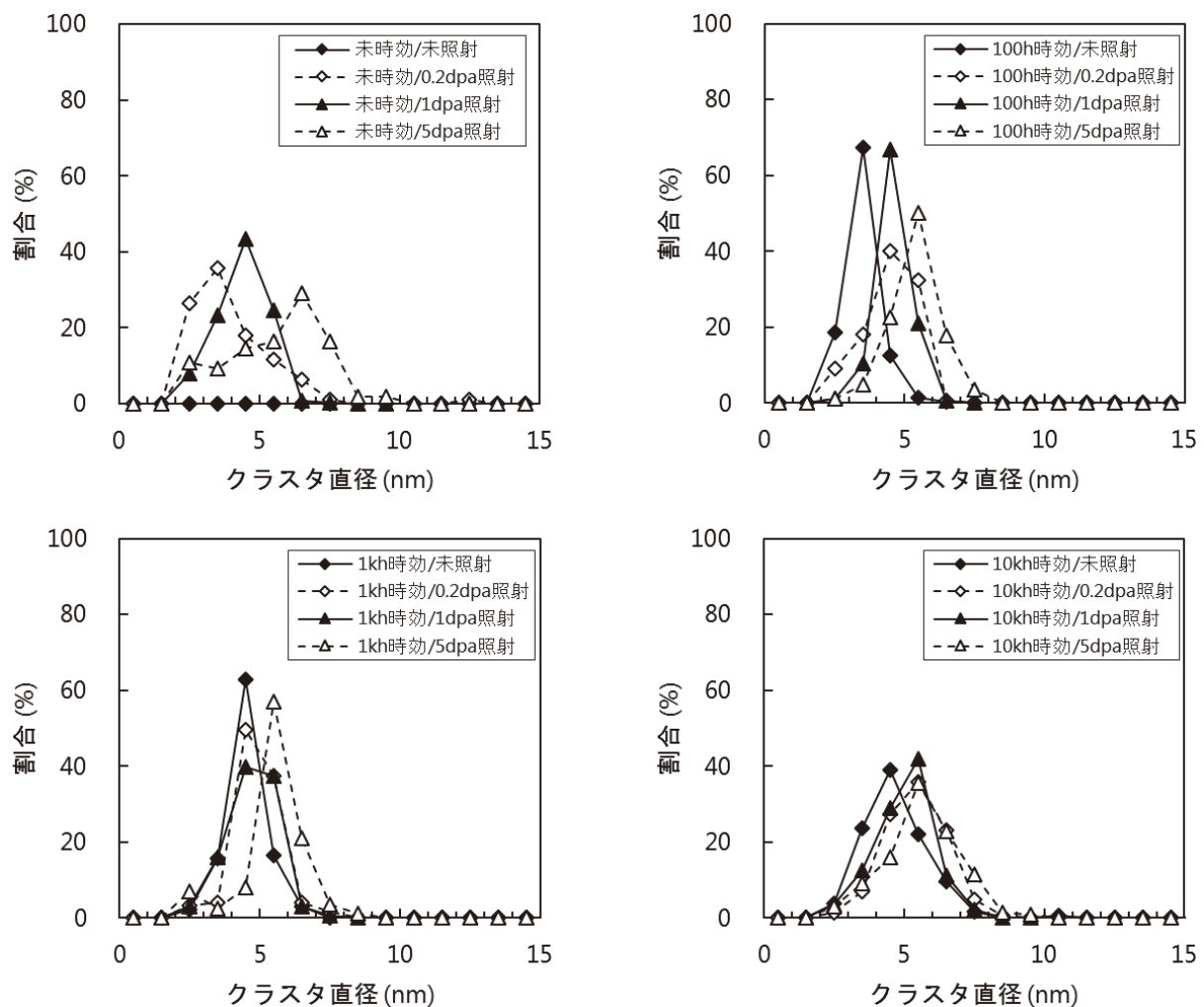


図11 316L溶接金属のフェライト相に形成したクラスタの直径分布の比較

去条件の各パラメータについては、先のステンレス鋼溶接金属を対象にした研究⁽¹⁰⁾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0.5 nmとし、周辺原子の一部の除去条件については0.5 nm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11と12には、316Lおよび308L溶接金属のフェライト相で抽出されたクラスタのサイズ分布を示した。未時効材では照射によりクラスタが形成し、照射量の増加に伴い成長した。時効材では照射前からクラスタが形成しており、照射により幾分成長する傾向が認められた。長時間の時効材については、クラスタのサイズ分布に系統的な変化は認められない。これは照射前にすでにクラスタがほぼ飽和した

状態で存在しており、照射により一部のクラスタが分解する過程とクラスタが成長する過程が支配的となったためと考えられる。

図13には、316Lおよび308L溶接金属のフェライト相で抽出されたクラスタの平均直径と数密度、体積率の時効時間と照射による変化を示した。316L溶接金属と308L溶接金属ともに時効時間の増加に伴いクラスタの平均直径は増加する傾向があるが、1000時間以上の時効ではその変化は小さい。クラスタの数密度についても時効時間に伴い増加する傾向が認められるが、308L溶接金属の方が316L溶接金属に比べて数密度は一桁程度低い。MoのG相形成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G相の形成が少ないことがDanoixら⁽¹⁴⁾とPareigeら⁽¹⁷⁾により報告されており、本研究結果と一致した。

また、クラスタの平均直径と数密度から算出したクラスタの体積率は時効時間に伴って増加すると

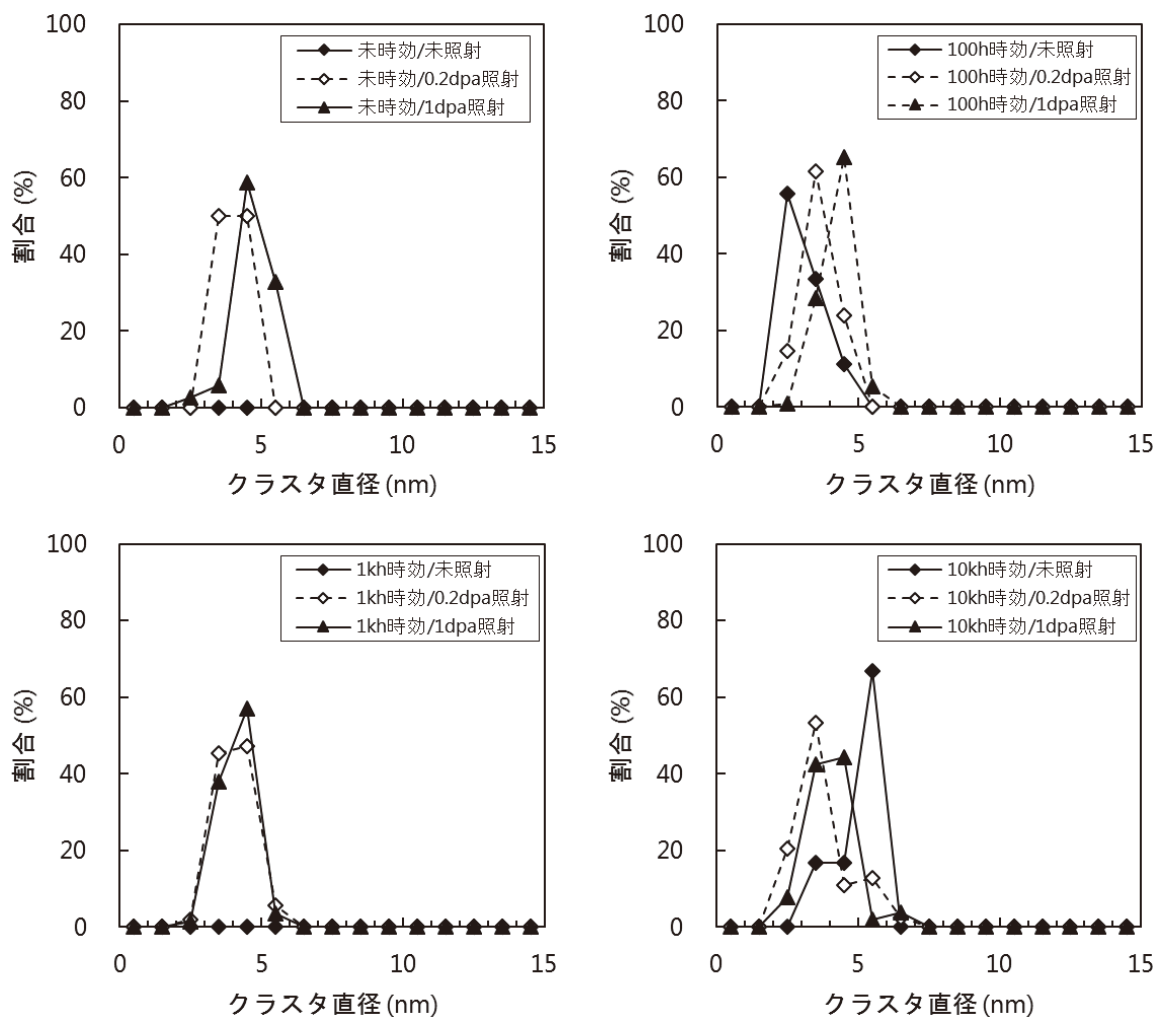


図12 308L溶接金属のフェライト相に形成したクラスタの直径分布の比較

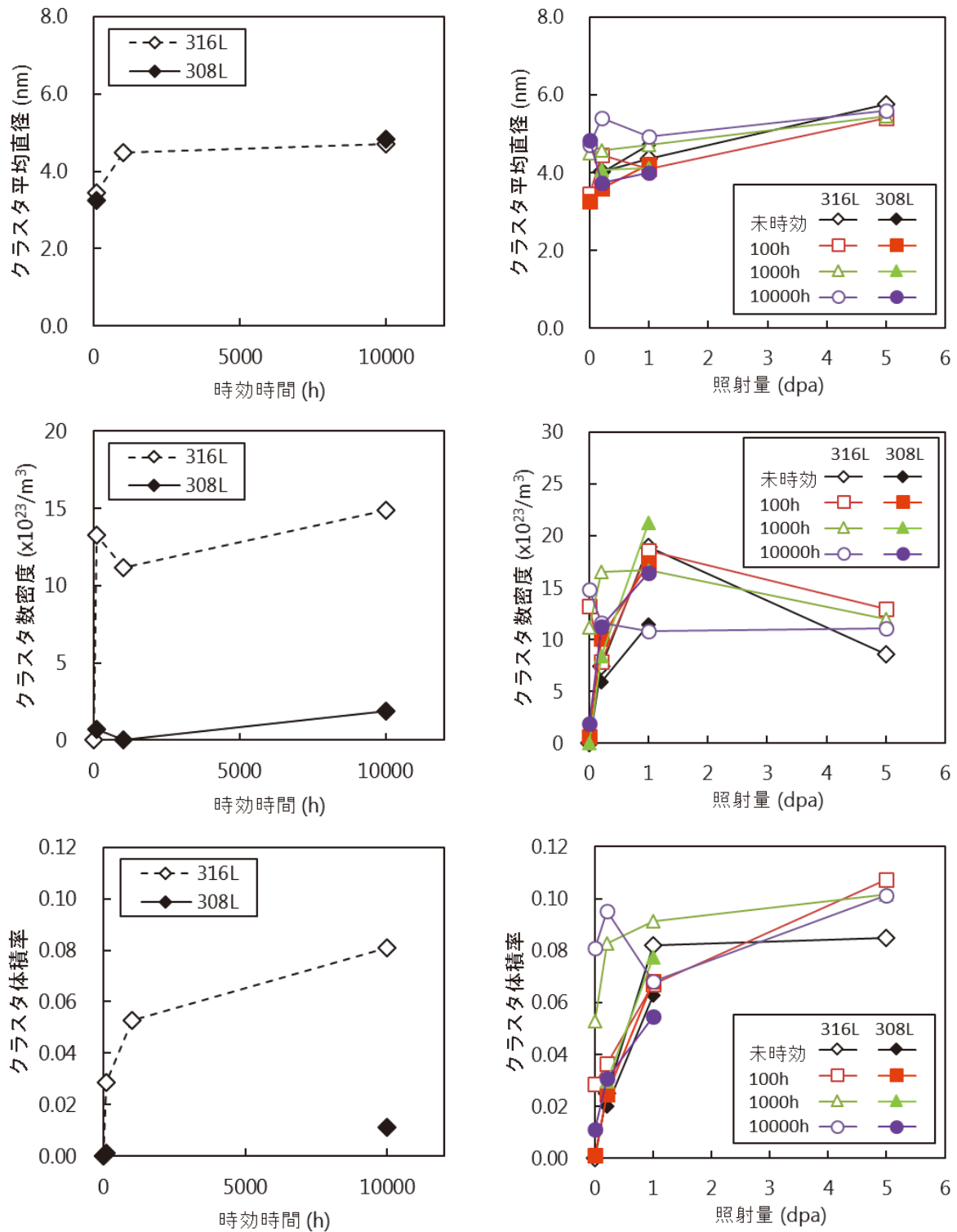


図13 溶接金属のフェライト相のクラスタの平均直径と数密度、体積率の時効時間と照射による変化

もに、308L溶接金属の方が316L溶接金属に比べて一桁程度低い。

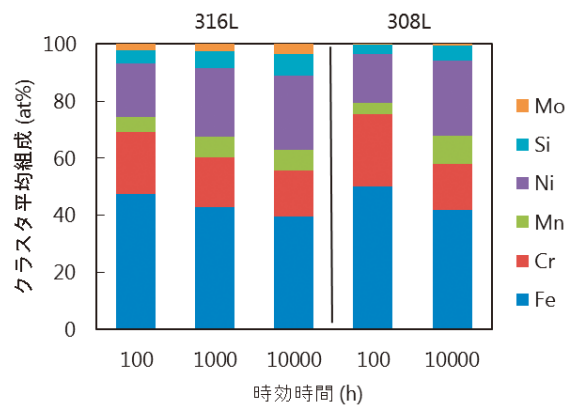
一方、照射の影響については、クラスタの平均直径、数密度、体積率ともに照射に伴い増加する傾向が認められる。また、316L溶接金属と308L溶接金属のクラスタの数密度の違いについては、照射に伴

い308L溶接金属の数密度が大きく増加することでその差は減少した。これは、 10^{24} m^{-3} のオーダーで平均直径が5 nmのクラスタが形成している状態は平均すると一辺が10 nm以下の立方体内に1個のクラスタが分布する状態であり、ほぼ飽和状態にあるためと考えられる。

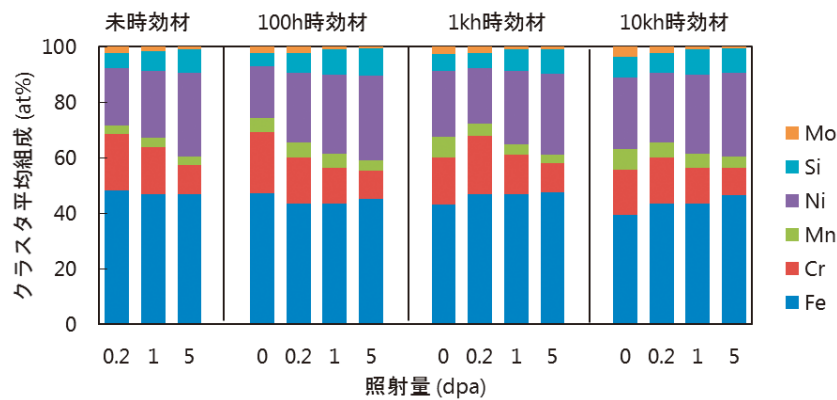
図14には、316Lおよび308L溶接金属のフェライト相で抽出されたクラスタの平均組成の時効時間と照射による変化を示した。熱時効により形成するクラスタの組成は、Ni、Si、Mnがバルクの組成と比較して5倍程度濃縮したもので、時効時間の増加に伴いMn、Ni、Si、Mo濃度は増加し、Fe、Cr濃度は減少する傾向を示した。316Lおよび308L溶接金属でクラスタの組成に316L溶接金属でMo濃度が高いことを除いて大きな違いは認められなかった。

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。

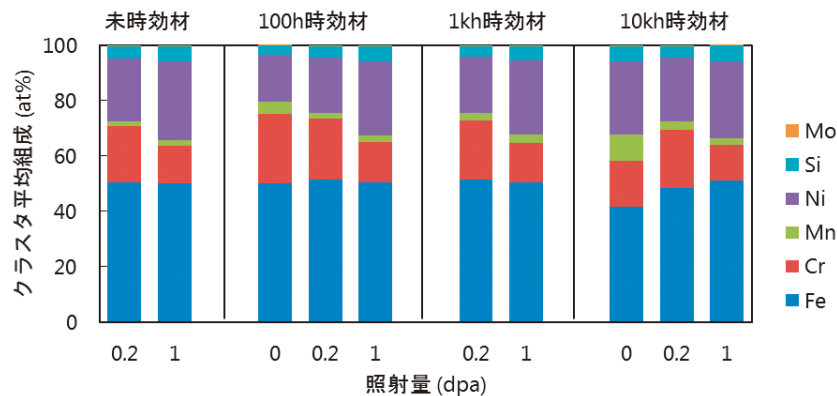
一方、照射の影響については、照射に伴いNi、Si濃度は増加し、Cr、Mo、Mn濃度は減少する傾向を示し、Fe濃度はほとんど変化しなかった。また、照射後に存在するクラスタの組成は初期の熱時効状態によらずほぼ一定であることが分かった。また、316L溶接金属においても照射後のクラスタはほとんどMoを含まない特徴があった。



(1) クラスタの平均組成の時効時間による変化



(2) クラスタの平均組成の照射による変化(316L 溶接金属)



(3) クラスタの平均組成の照射による変化(308L 溶接金属)

図14 溶接金属のフェライト相のクラスタの平均組成の時効時間と照射による変化

ステンレス鋼溶接金属を400℃程度で熱時効した場合、G相 ($M_6Ni_{16}Si_7$, $M=Mn, Mo$) 析出物が形成することが知られている。図15には、316L溶接金属10kh時効材のクラスタ中のSi原子数に対するNi原子数とMn+Mo原子数の関係を示した。Niについては、時効材、時効5dpa照射材ともにSiの数が増加するのに伴いNi/Si比が約3.3の割合で増加し、照射による違いは認められなかった。一方、MnとMoについては、時効材ではSiの数が増加するのに伴い(Mn+Mo)/Si比が1.4の割合で増加したのに対して、時効5dpa照射材では(Mn+Mo)/Si比が0.6に減少した。この違いについては、照射により熱時効とは異なるクラスタもしくは析出物が形成することを示唆する。図11に示した316L溶接金属10kh時効材の照射によるクラスタのサイズ分布には、照射により微小なクラスタが新たに形成す

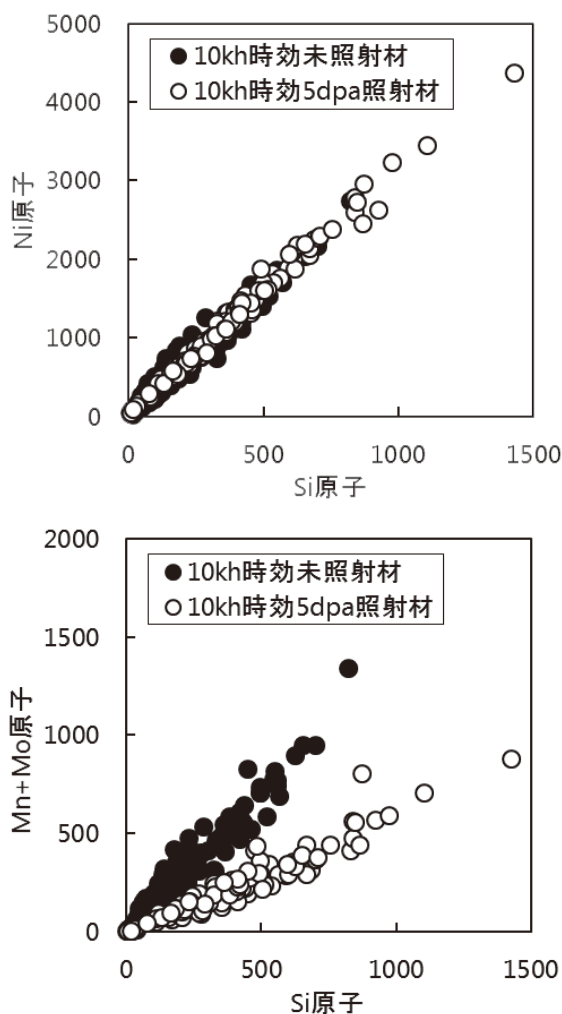


図15 316L溶接金属10kh時効材のクラスタ中のSi原子数に対するNi原子数とMn+Mo原子数との関係の照射による変化

ることは確認できない。また、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⁽¹⁸⁾。図14に示したようにイオン照射におけるクラスタの平均組成の変化でも照射に伴いSi濃度が高くなる傾向があり、中性子照射と同様な照射促進による析出および析出物の変化が生じていることが示唆される。このことから、熱時効材では新たにクラスタが形成するよりも熱時効で形成したクラスタが照射により誘起される照射欠陥やその移動により運ばれる溶質原子を吸収および放出することでクラスタの組成が変化する機構が支配的であることが示唆される。

これらの結果は、照射下で316Lおよび308L溶接金属のフェライト相に存在する溶質原子クラスタは熱時効により生じるクラスタとは異なっており、熱時効ではMo濃度の異なる316L溶接金属と308L溶接金属でクラスタの形成が異なるが、照射下ではMoを含まないクラスタが316Lおよび308L溶接金属でともに形成することでその差は減少することを示唆する。

4.3 フェライト相の硬化に対するスピノーダル組織と溶質原子クラスタの影響

熱時効により形成する溶質原子クラスタは硬化を引き起こす因子であり、高密度に形成した溶質原子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。照射では溶質原子クラスタ以外にも転位ループなどの欠陥クラスタの形成が考えられ、これらもフェライト相の硬化に寄与すると考えられる。ただし、本研究では透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による転位ループ等の欠陥クラスタの評価は行っていないため、ここでは溶質原子クラスタとスピノーダル分解に限定してフェライト相の硬化への寄与を検討した。

図16に316Lおよび308L溶接金属のフェライト相について未時効未照射材からの硬さの増加量と1NNパラメータとクラスタ体積率の平方根 $\sqrt{V_f}$ との関係を示した。材料の硬化が分散した硬化因子のみで支配される場合には、硬化因子の体積率の平方根 $\sqrt{V_f}$ と硬化量は線形関係があることが知られている。図16(1)と(2)に示したように1NNパラメータ

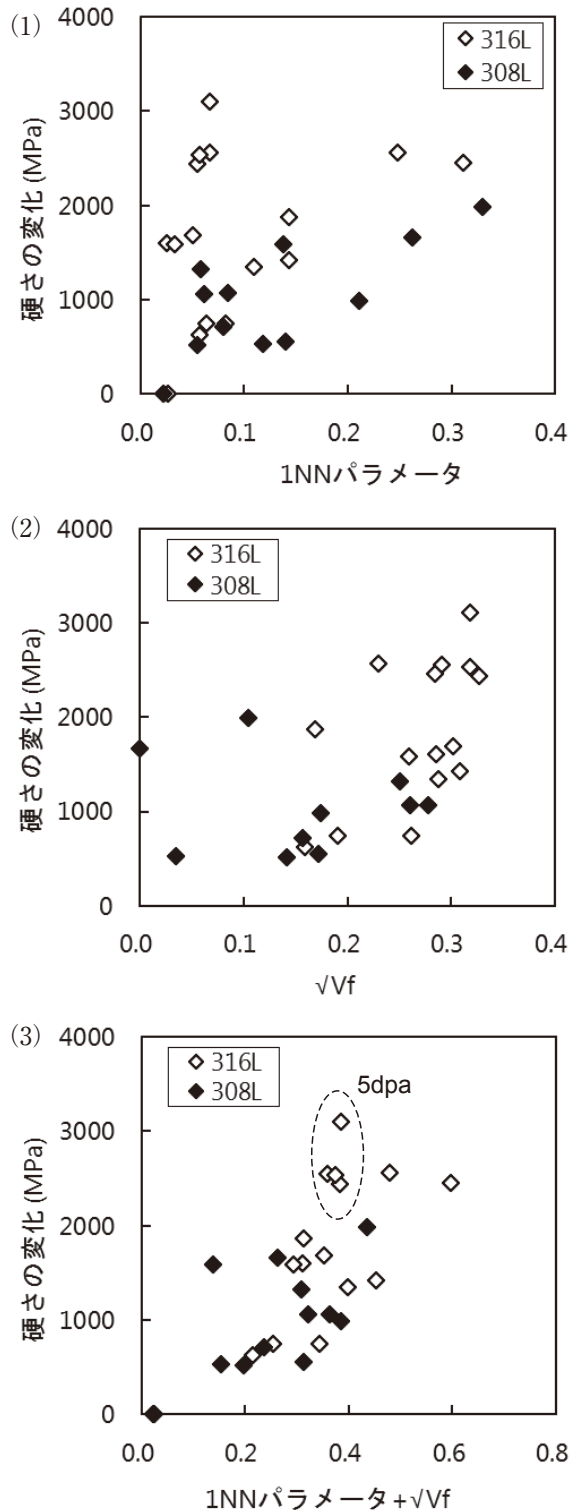


図16 未時効未照射材からの硬さの増加量と1NNパラメータとクラスタ体積率の平方根 $\sqrt{V_f}$ との関係

と $\sqrt{V_f}$ に対してそれぞれの増加に伴い硬さの増加量が大きくなる傾向が認められるが、データにばらつきが大きく線形に近い関係があるとは言い難い。これはフェライト相の硬化がスピノーダル分解もしくは溶質原子クラスタの形成のみで生じているのでは

なく、両因子が寄与していることを示唆する。スピノーダル分解と溶質原子クラスタの形成による硬化がそれぞれ1NNパラメータと $\sqrt{V_f}$ に比例すると仮定し、スピノーダル分解と溶質原子クラスタの形成による硬化が線形に加算できると仮定して、硬化とマイクロ組織変化の関係を検討した。図16(3)は1NNパラメータと $\sqrt{V_f}$ の硬化に対する比例定数を1と仮定した場合の結果である。1NNパラメータと $\sqrt{V_f}$ それぞれとの相関に比べて線形に近い関係が得られた。1NNパラメータと $\sqrt{V_f}$ の硬化に対する寄与は同程度であることが推察される。ただし、決定係数 R^2 は0.5であり $\sqrt{V_f}$ 、データのばらつきは大きい。図16(3)には、316L溶接金属の5dpa照射材を破線で囲んで示したが、硬化量が多い傾向があることが分かる。これは、今回は検討に加えていない欠陥クラスタが硬化に対して寄与していることを示唆する。さらに、欠陥クラスタも含めて硬化因子について詳細な検討が必要である。

5. まとめ

オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属への熱時効と照射の影響を明らかにすることを目的に、長期熱時効させた316Lおよび308L溶接金属をイオン照射して硬さの変化とマイクロ組織の変化を調べた。その結果、熱時効により増加したフェライト相の硬さは照射により減少することを確認するとともに、その原因は熱時効によるスピノーダル分解が低減することであることが分かった。イオン照射のように速い損傷速度条件下では照射がスピノーダル分解への熱時効影響を加速しないことが示唆された。一方、熱時効によらず照射により形成するクラスタは類似しており、クラスタ形成に対する熱時効と照射の重畳影響は小さいことが示唆された。また、Moはスピノーダル分解を抑制する効果があるのに対して、クラスタ形成を促進する効果があることが示唆された。

文 献

- (1) 例 え ば, 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) K. Fujii, K. Fukuya, "Effects of radiation on spinodal decomposition of ferrite in duplex stainless steel," J. Nucl. Mater., 440 (2013) 612.
- (10) K. Fujii, H. Nishioka, K. Fukuya, "APT measurement of stainless steel welds after long-term aging and irradiation," Proc. 17th Int.Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, August 9-13, 2015, Ottawa, Ontario, Canada.
- (11) J.F. Ziegler, J.P. Biersak, SRIM2006 (Stopping and Range of Ion in Materials) . Available from: <http://www.srim.org>.
- (12) Y. Katoh, T. Muroga, T. Iwai, O. Motojima, J. Japan Inst. Metals, 61, 191 (1997).
- (13) K. Fujii, K. Fukuya, "Atom probe tomography analysis of cold-worked 316 stainless steels irradiated in PWR," Proc. Fontevraud 9, SFEN, O-T02-058 (2018).
- (14) 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.
- (15) M. Kato, "Hardening by spinodally modulated structure in b.c.c. alloys," Acta Met., 29 (1981) 79.
- (16) Z. Li, Y. Chen, A.S. Rao, Y. Tang, "Effects of thermal aging and low dose neutron irradiation on the ferrite phase in a 308L weld," Proc. 18th Int.Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, 689 (2018).
- (17) 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).
- (18) 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.