

フランスのPWR炉内構造物の照射後マイクロ組織の分析

Characterization of microstructure in irradiated core internals of French PWRs

福谷 耕司 (Koji Fukuya) *¹ 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) *¹
 Faiza Sefta *² Badra Allouch *² Cedric Pokor *²

要約 PWR炉内構造物に使用されているステンレス鋼の中性子照射によるマイクロ組織変化を把握するため、フランスの廃炉Chooz Aのバッフル板（溶体化304 SS鋼，照射量38dpa）とCP0型PWRから取り出されたバッフルフォーマボルト（冷間加工316 SS鋼，照射量7～9dpa）について、透過型電子顕微鏡とアトムプローブによる分析を行った。透過型電子顕微鏡分析ではバッフル板に転位ループ、ボイド、 γ' 相（Ni₃Si）の形成が観察され、ボイドによるスエリングは0.04%と小さいことが確認された。アトムプローブ分析ではNi-Siクラスタの形成が共通して確認され、Ni-Si-Mnの形成も確認された。国内のフラックスシンブルチューブ（冷間加工316 SS鋼，照射量3～74dpa）の分析データとの比較検討により材料や照射条件の影響を検討し、実機構造物のマイクロ組織変化に関する知見を拡張できた。

キーワード 炉内構造物，ステンレス鋼，中性子照射，マイクロ組織，アトムプローブ，透過型電子顕微鏡

Abstract Characterization of microstructure was conducted in specimens from Chooz A baffle plate corner (solution annealed 304 SS, 38 dpa) and French CP0 baffle bolt (cold-worked 316 SS, 7 - 9 dpa) by using transmission electron microscopy (TEM) and atom probe tomography (APT). TEM analysis confirmed that dislocation loops, voids and Ni₃Si precipitates were formed in the baffle plate corner and that the swelling was as low as 0.04%. APT analysis conformed that Ni-Si-Mn clusters were commonly formed. These results were compared with microstructural data from flux thimble tubes (cold-worked 316 SS, 3 - 74 dpa) of a domestic PWR. The microstructure in stainless steels was evolved generally with neutron doses.

Keywords reactor core internal, stainless steel, neutron irradiation, microstructure, atom probe tomography, transmission electron microscopy

1. はじめに

中性子照射を受けたステンレス鋼のマイクロ組織とマイクロ組成の変化は、軽水型発電用原子炉の炉内構造物の高経年化課題のひとつである照射誘起応力腐食割れ (IASCC) のメカニズムを理解する上で重要である^{(1)~(3)}。マイクロ組織の変化は転位ループやキャビティの形成であり、材料の硬化を引き起こし、転位チャンネルの形成により変形が一様変形から不均一な変形に変化する。マイクロ組成の変化には結晶粒界の偏析と溶質元素の析出があり材料の腐食挙動に影響する。

最近アトムプローブ (APT) 分析が中性子照射材のマイクロ組織分析に適用されるようになり、

Ni-Siクラスタの粒内や転位上での形成が確認されている^{(4)~(11)}。Ni-Siクラスタは透過型電子顕微鏡 (TEM) で確認される γ' 相 (Ni₃Si) の前駆体と考えられている^{(12),(13)}。Ni-Si-MnクラスタやCuリッチクラスタも知られている。軽水炉環境での溶質クラスタの形成とその巨視的性質への影響についての理解はいまだ発展途上である。この研究は、炉内構造物のマイクロ組織変化の理解を深めることを目的としてフランスのフランス電力 (EDF) との共同研究で実施したものである。EDFより提供を受けた実機部材 (バッフル板とバッフルフォーマボルト) についてTEMとAPTによる分析を行い、INSSが得ている国内PWRのフラックスシンブルチューブのマイクロ組織データ^{(3),(11)}と比較検討を行った。

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

*2 フランス電力公社EDF

表1 分析試料の化学組成 (wt%)

試験片		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
CP0バッフルボルト	CW316	首部	0.68	1.64	-	-	10.39	16.22	1.98	Balance
		頭部	0.82	1.52	-	-	10.70	16.68	1.83	Balance
Chooz A バッフル板	SA304	0.060	0.78	0.96	0.011	0.003	9.3	18.6	0.02	Balance

2. 試験方法

2.1 試験材

提供されたのは、廃炉となったChooz A炉の溶体化304 SS製バッフル板コーナー部からの試料（照射温度328℃，照射量38 dpa）と，CP0型PWRの冷間加工316 SS製バッフルボルトからのボルト頭部（312℃，9 dpa）および首部（325℃，7 dpa）の試料である。以下，それぞれChooz AバッフルおよびCP0ボルトと略す。材料組成を表1に示す。ボルト材についてはバルク値の情報がないためAPT分析で測定したチップの組成を示している。試料はフランスのEDFのホットラボから国内の日本核燃料開発の施設に輸送され，そこでTEM観察を行うとともに微細試料に加工して敦賀の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に輸送された。

2.2 分析方法

TEMとAPTによる分析の方法は，INSSで従来からフラックスシンプルチューブに対して実施してきた方法^{(3),(11),(13)}と基本的に同じ方法である。TEM分析は過塩素酸+酢酸溶液中での電解研磨により作成した観察用試料を，Hitachi HF-2000と付設のエネルギー分散型特性X線分析（EDS）の装置で行った。粒界近傍の組成分析は大傾角の3粒界で

行った。

APT分析は，CAMECA社製のLEAP3000XHRを用い，レーザーパルスモードで，試料温度-238℃，レーザー出力0.3nJ，パルス周波数200kHzで行った。測定用の針状試料は集束イオンビーム（focused ion beam, FIB）加工装置（HITACHI製NB5000）を用いて作製した。APT分析では収集したデータの元素同定でFeとNiの同位体が重複する質量数58を独立の元素として取り扱った。得られた3次元の元素マップからの溶質クラスタの抽出はマキシマム・セパレーション法に基づいた再帰的検索手法を用いて行った⁽¹⁴⁾。Siをクラスタのコア元素と定義し，しきい距離0.7nmとしてコア原子が20個以上のものをクラスタとした。周辺原子の抽出に用いるしきい距離には0.5nmを用い，最後に周辺原子のうち0.5nm以内にSiもしくはNiが3個未満しかないものを取り除いた。クラスタの大きさにはギニエ半径を用いた。

3. 結果

3.1 CP0ボルト

図1にAPT分析で得られた元素マップの例を示す。この図には斜めの結晶粒界が含まれ，粒界ではNi, Si, P, Cuの濃化とFe, Cr, Mo, Mnの減少が見られている。粒内にはNi-Siが濃化した部分が見られ，これらは溶質クラスタや転位ループへの偏析で

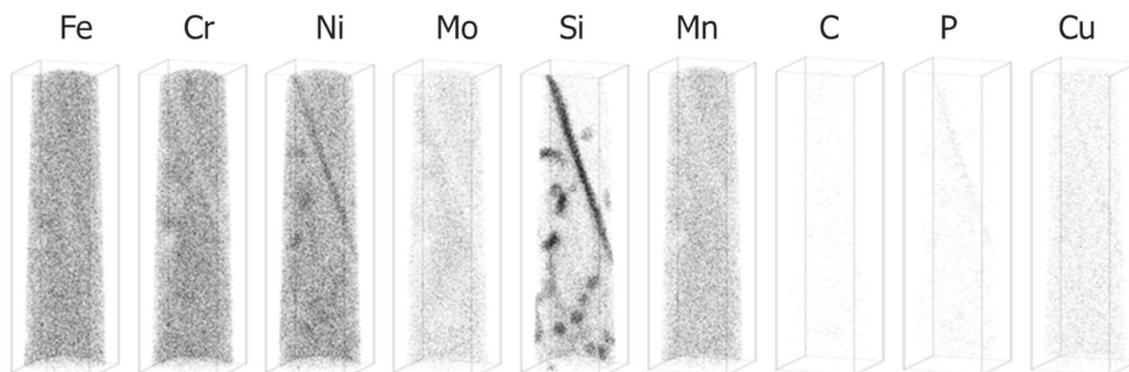


図1 CP0ボルトの首部の元素マップ (131 × 36 × 27 nm)

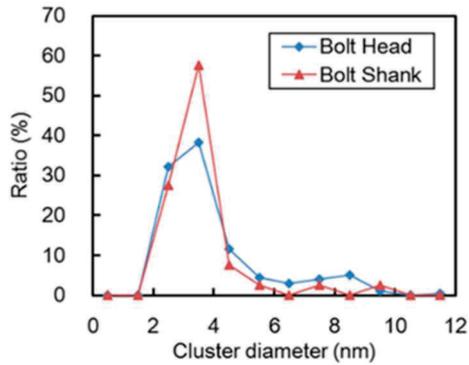


図2 CP0 ボルトのNi-Si クラスターのサイズ分布

ある。バツフルボルトの首部と頭部ではほぼ同様なNi-Siクラスターの形成と粒界組成の変化が見られた。クラスターの位置でPはわずかに濃化しており、Fe, Cr, Mo, Mnは減少している。Cuの濃縮したクラスターは観察されない。

図2はNi-Siクラスターのサイズ分布を示す。ほとんどのクラスターは直径3-4 nmで5nmよりも大きいものも形成されている。Ni-Siクラスターの総密度は首部が $6.1 \times 10^{23} / \text{m}^3$ 、頭部が $7.6 \times 10^{23} / \text{m}^3$ であり、5nm以上のクラスターは首部が $1.7 \times 10^{23} / \text{m}^3$ 、頭部が $2.5 \times 10^{23} / \text{m}^3$ であり、頭部がやや多くなっている。

クラスターの組成には首部と頭部の大きな違いはな

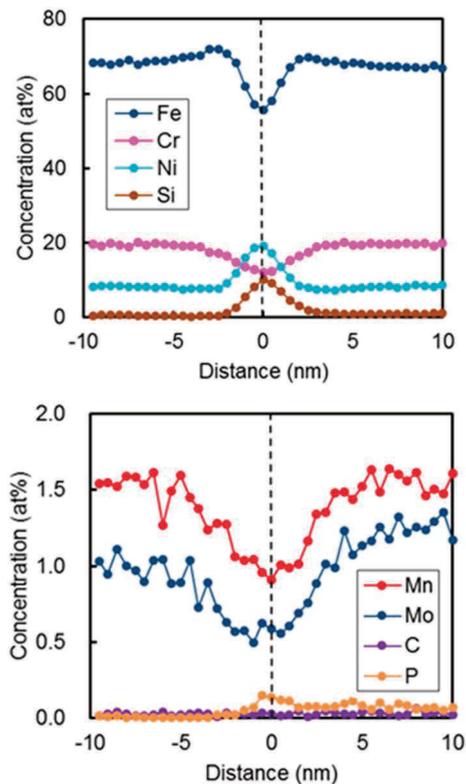


図3 CP0 ボルトの首部の粒界近傍の元素分布

く、平均組成 (at%) は (42-54) Fe, (7-12) Cr, (18-32) Ni, (12-15) Si, (0.8-1) Mn, (0.4-1) Moである。クラスター組成をバルクの組成と比べると、SiとNiはそれぞれ9倍と2倍となっている。Fe, Cr, Mn, Moはクラスター部で減少している。5nm以上のクラスターの方がNiとSiの濃度は高くなっており、より発達していることを示す。

図3はAPT分析によるバツフルボルト首部の粒界近傍の元素分布の例である。この図は粒界面に平行な厚さ1nmの領域の平均組成を粒界からの距離に関してプロットしている。明瞭なNi, Si, Pの濃化とFe, Cr, Mn, Moの減少が見られる。偏析の幅は約5 nmである。頭部でも同様な偏析が確認される。測定した粒界では頭部の方がやや偏析が大きい傾向であったが差は小さい。

3.2 Chooz Aバツフル

バツフル板のTEM観察によりフランクループ、ブラックドット、キャビティと析出物の形成が確認された。図4にTEM像の例を示す。析出物は γ' 相の回折斑点位置での暗視野像で確認された。平均サイズと密度は、フランクループが8.2 nmと $3.0 \times 10^{22} / \text{m}^3$ 、ブラックドットが4.2 nmと $5.2 \times 10^{22} / \text{m}^3$ 、キャビティが4.2 nmと $1.0 \times 10^{22} / \text{m}^3$ 、 γ' 相が5.1 nmと $7.4 \times 10^{21} / \text{m}^3$ であった。キャビティは低密度で最大直径は約8nmであり、大きいものは僻晶面をもつように見えることからポイドと考えられる。平均サイズと密度から計算したスエリングは0.04%であった。

EDSによる粒界分析では明瞭なNi, Siの濃化とFe, Crの減少が見られた。3粒界の平均偏析量(粒界と粒内の濃度差)は、-5.65%Fe, -4.86%Cr, 7.92%Ni, 2.47%Siであった。

APT分析による元素マップの例を図5に示す。ほぼ中央付近に粒界を含んでいる。多数のNi-Siの濃化した領域が認められ、その一部では明瞭なMnの濃化も認められる。Pの濃化はMnが濃化している領域でのみ認められる。Cuの濃化した領域はほとんどみられない。粒界ではNi, Si, P, Cuの濃化とFe, Cr, Mnの減少が明瞭に認められる。

図6はChooz Aバツフルで確認できたNi-Siクラスターのサイズを示す。クラスターのサイズは3-4 nmと8-10 nmに2つの明瞭なピークをもつ。5nmで区切った場合の数密度は小さいクラスターが

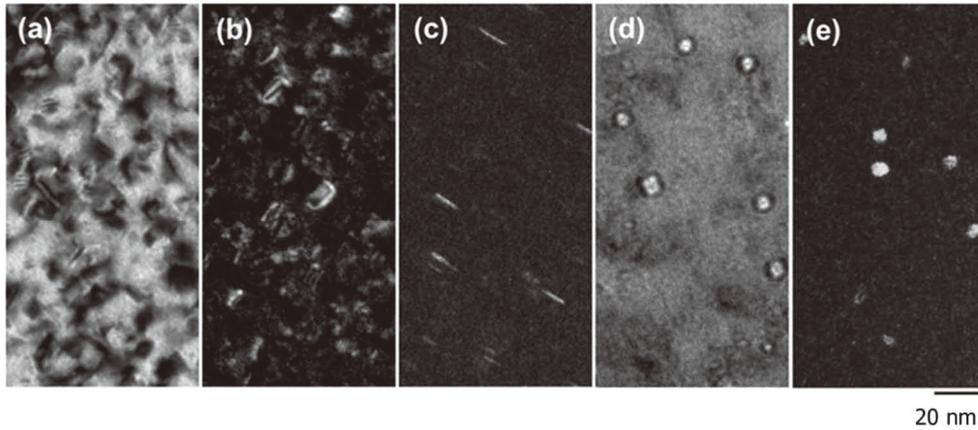


図4 Chooz A バッフルのマイクロ組織の例, (a) $g=200$ の2波条件による転位組織の明視野像, (b) $g=200$ によるブラックドットの暗視野像, (c) $g=200$ 近傍の $\langle 111 \rangle$ ストリークによるフランクループの暗視野像, (d) キャビティの明視野像, (e) γ' 相の回折斑点を用いた暗視野像

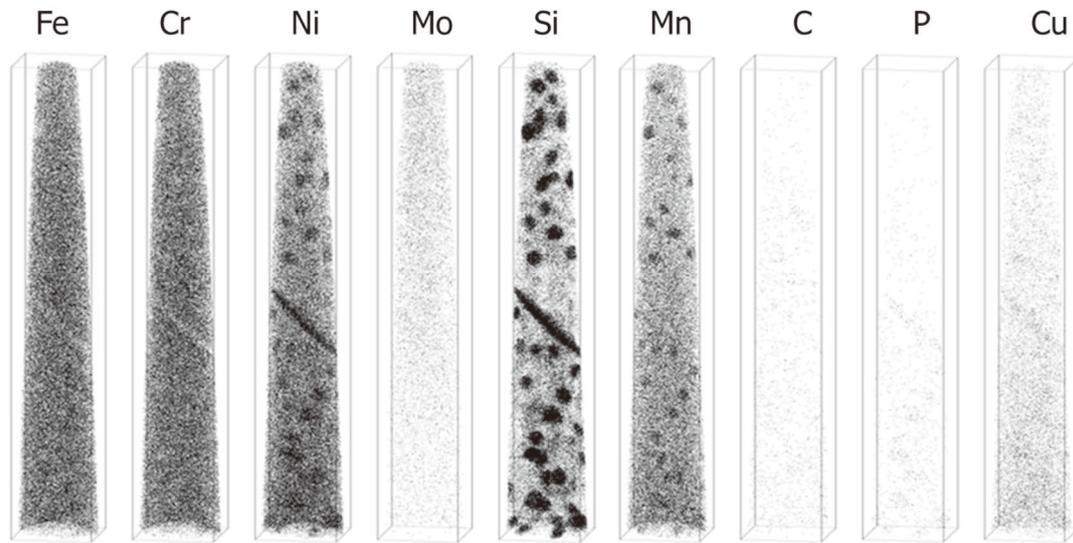


図5 Chooz A バッフルの元素マップ (233 × 39 × 40 nm)

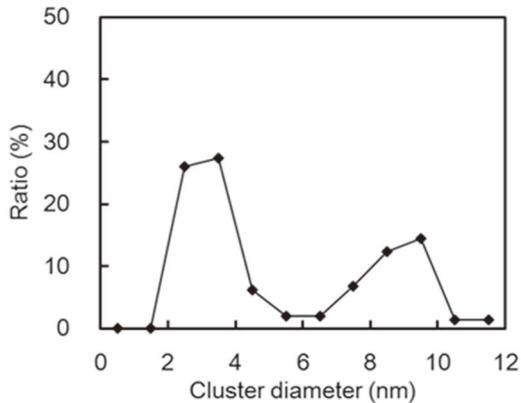


図6 Chooz A バッフルのNi-Si クラスターのサイズ分布

$5.1 \times 10^{23} / \text{m}^3$ であり大きいクラスターの密度 $2.8 \times 10^{23} / \text{m}^3$ のほぼ2倍である. 図7は各クラスター中のNi, Si, Mnの濃度をクラスターのサイズに対してプ

ロットした図である. この図から明らかのように, 大きいサイズのクラスターは小さいサイズのクラスターに比較して, Ni, Si, Mnの濃度が高く, 特にMnは顕著に高くなっている. 平均組成 (at%) は大きいクラスターが40Fe-10Cr-29Ni-17Si-3Mn, 小さいクラスターが55Fe-14Cr-16Ni-13Si-0.7Mnである. 大きいクラスターではクラスター以外の領域のバルク組成に対してSiとNiがそれぞれ9倍と3倍の濃度となっており, 小さいクラスターの場合のそれぞれ7倍と2倍よりも大きい. サイズと組成のデータから判断すると, Chooz A バッフルにはNi-Siクラスターとより発達したNi-Si-Mnクラスターの2種類のクラスターが形成されていると考えられる.

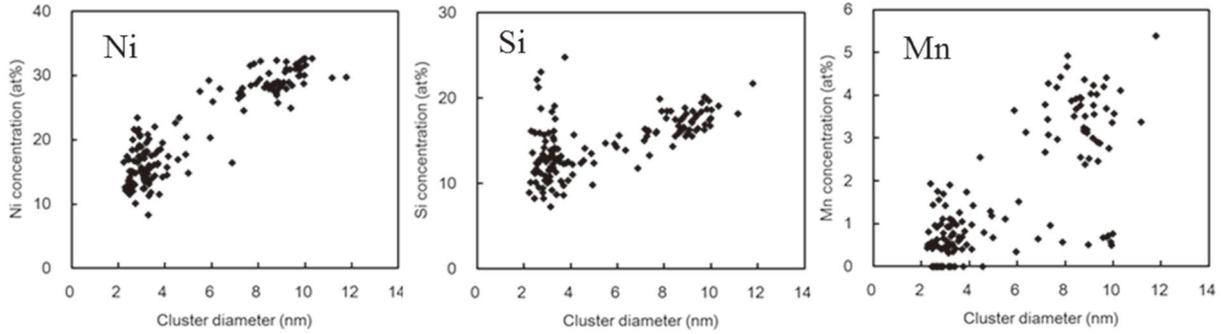


図7 Chooz A バッフルのNi-Si クラスターの組成とサイズの関係

4. 考察

フランスのPWR炉内構造物の実機部材について限られた条件ではあるがマイクロ組織データが得られた。INSSでは国内PWRの冷間加工316 SS製のフラックスシンプルチューブ (FTT) のマイクロ組織データを蓄積しており^{(3),(11),(13)}、そのデータや既存の知見と比較検討した。

TEM観察はChooz A バッフルのみで行っている。転位組織としてフランクループとブラックドットの形成が観察された。ステンレス鋼ではこれらのサイズや密度は数dpa以上でほとんど飽和することがわかっている。FTTにおけるこれらの飽和レベルは、フランクループが ~ 10 nm, $\sim 3 \times 10^{22} / \text{m}^3$ 、ブラックドットが ~ 4 nm, $\sim 3 \times 10^{22} / \text{m}^3$ であり、バッフル板のデータはほぼ同程度の値となっている。照射量が38dpaと高いこともあわせるとバッフルでは転位組織はほぼ飽和しているものと考えられる。

Chooz A バッフルで観察されたキャビティは直径 ~ 4 nmで密度が $\sim 1 \times 10^{22} / \text{m}^3$ のボイドであり、FTTで観察される直径が ~ 1 nmと微細で密度が $\sim 3 \times 10^{23} / \text{m}^3$ の高密度のHeバブルとはかなり異なっている^{(13),(14)}。バッフル板とFTTの違いとしては、バッフル板は溶体化304 SSであり、FTTよ

りも照射温度がやや高く中性子束が低いことである。これらの違いはボイドの形成を促進する要因であり^{(12),(15)}、FTTに比較してより大きく低密度のボイドが形成したのと考えられる。スエリング量は0.04%と小さく、構造的健全性への影響は小さいと考えられる。

Chooz A バッフルでTEMで観察された析出物は γ' 相であり、同程度の照射量のFTTで観察される γ' 相 (~ 4 nm, $\sim 5 \times 10^{21} / \text{m}^3$) とサイズ、密度とも類似している。この研究の範囲では γ' 相の析出には材料や照射条件の違いは見られていない。

APT分析では、Chooz A バッフルとCP0ボルトで共通して3-4 nmの小さいNi-Siクラスターとやや大きいNi-Siクラスターが観察されている。バッフルでは大きいクラスターの多くはMn濃度が高くNi-Si-Mnクラスターとして観察された。表2に本研究によるフランスの実機部材の溶質クラスターの数値データをまとめて示す。溶質クラスターは組成の違いがみられるサイズ(直径5nm)で区分した。APT分析による実機部材の溶質クラスターのデータはいまだ少なく、FTTの3~74dpaの広い範囲のAPT分析データを定量的に比較することはマイクロ組織の特徴を理解する上で有益である。

図8には、APT分析による溶質クラスターの平均直径と密度を照射量に対してプロットして示す。

表2 APT 分析による溶質クラスターのサイズ、密度および組成データ

試験片	クラスター	平均直径 nm	密度 $10^{22}/\text{m}^3$	クラスター平均組成 at%						
				Fe	Cr	Mn	Ni	Si	Mo	
CP0ボルト	首部	< 5 nm	3.2	44	54.5	12.6	1.0	18.3	12.2	1.0
		> 5 nm	7.5	17	42.2	7.8	0.8	32.4	15.5	0.4
	頭部	< 5 nm	3.2	51	52.1	11.9	0.9	20.4	13.1	1.0
		> 5 nm	7.3	25	42.9	9.4	0.9	29.7	15.7	0.6
Chooz A バッフル	< 5 nm	3.1	22	55.2	14.2	0.7	16.1	13.0	0.1	
	> 5 nm	8.5	28	40.1	9.6	3.0	28.9	17.0	0.1	

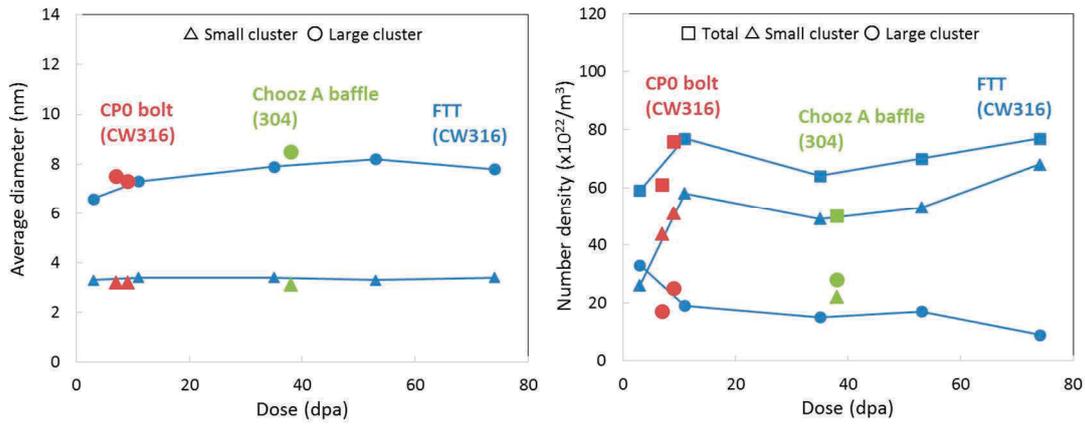


図8 APT 分析による溶質クラスタのサイズと密度の照射量による変化

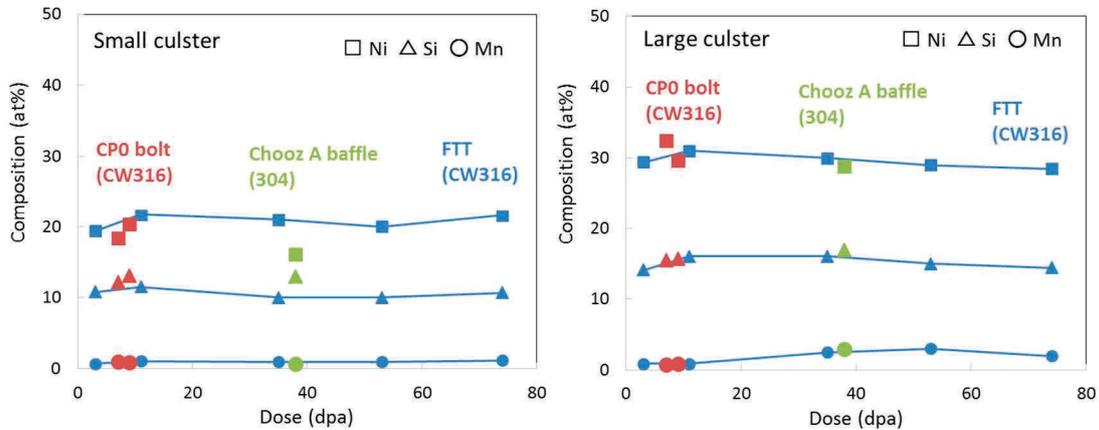


図9 APT 分析による溶質クラスタの組成の照射量による変化

図9には同様に溶質クラスタを大小に分けてそれぞれの組成 (Ni, Si, Mn) を示す。Small clusterは直径が5nm以下、Large clusterは直径5nm以上のクラスタ分類のデータある。まずFTTのデータの照射量による変化をみると、密度を除いて大小のクラスタの平均直径、組成は3dpaから74dpaまでほとんど変化していないことがわかる。3dpaから11dpaまでは小クラスタの密度は急速に増加し、それ以降は小クラスタが支配的となり密度は大きく変化していない。

CP0ボルトのクラスタはサイズ、密度、組成のすべてがFTTのクラスタの傾向とほぼ一致しており、冷間加工316 SSの共通した傾向の範囲内にあることを示している。Chooz Aバツフルのクラスタは、FTTのクラスタと若干異なる傾向が見られる。FTTのクラスタに比べてサイズはほとんど変わらないが全密度が小さい。大きいクラスタの密度はほとんど同じであるが小クラスタの密度が明らかに小さくなっている。クラスタの組成については、

大きいクラスタはFTTの組成とほとんど変わらないが、小さいクラスタではNiが低くSiがやや高くなっている。Chooz Aバツフルは304SSであり、マトリックスのNiが316 SSよりも小さいため、小さいクラスタではそれを反映してクラスタ中のNi濃度がやや低くなっていると考えられる。発達した大きいクラスタはNi-Si-Mnクラスタであり、その組成がFTTのクラスタとほぼ同じであることは304 SSと316 SSで共通した第2相ないしその前駆体が存在している可能性を示唆する。

図10にはAPT分析によるCr, Ni, Siの粒界偏析量 (図中の赤色) をTEM/EDS分析による文献データ (図中の黒色) と比較して示した。なおFTTのAPT分析データは74dpaのみである。フランスの実機部材の粒界偏析は全体の偏析傾向に一致している。また、APT分析のデータは文献のTEM/EDS分析のデータとほとんど同じ傾向にあり、どちらでも同等な分析値が得られることも確認される。

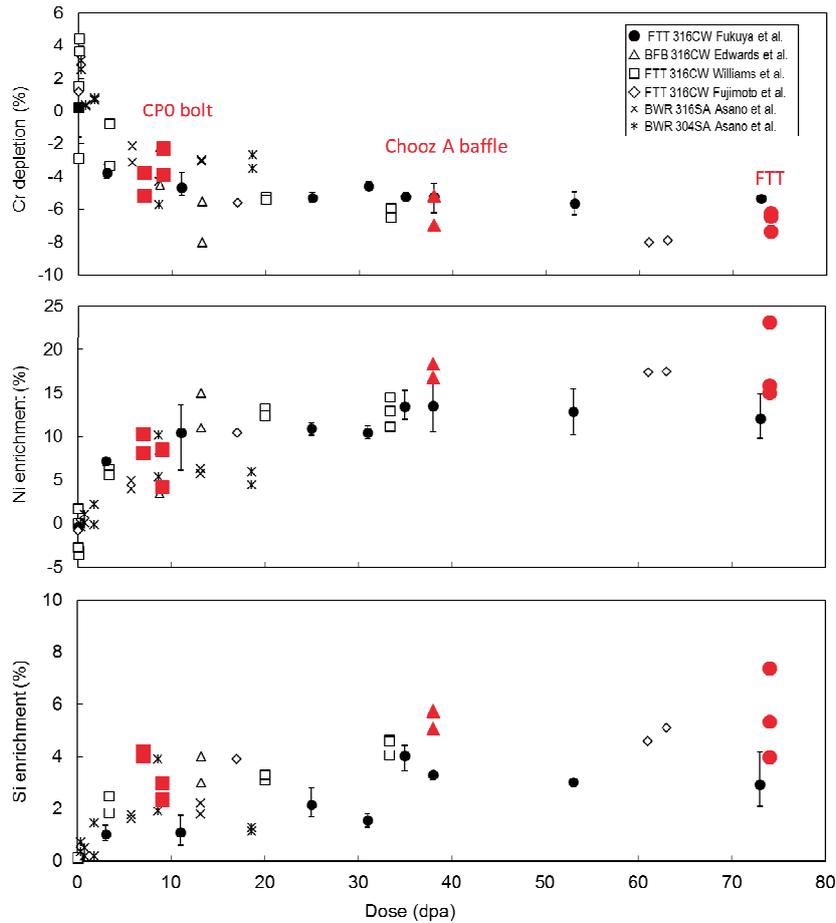


図10 照射ステンレス鋼の粒界偏析量の照射量依存性

5. まとめ

フランスEDFより提供されたChooz Aの溶体化304 SS製バッフル板（照射温度328℃，照射量38 dpa）とCPO型PWRの冷間加工316SS製バッフルボルトの頭部（312℃，9 dpa）および首部（325℃，7 dpa）の試料について，TEMおよびAPTによるミクロ組織分析を行った。得られたデータについて国内PWRの冷間加工316 SS製のFTTのデータと比較検討した。

- ・ Chooz AバッフルのTEM観察により，フランクグループ，ブラックドット，キャビティ， γ' 相が確認された。フランクグループ，ブラックドット， γ' 相はFTTのものとサイズと密度がほぼ同等であった。
- ・ Chooz Aバッフルで観察されたキャビティはボイドでありFTTのHeバブルより大きく低密度である。スエリング計算値は0.04%と低く，構造健全性への影響は小さいと考えられる。

- ・ APT分析によりNi-Siクラスタの形成が確認され，Chooz Aバッフルではやや大きいNi-Si-Mnクラスタの形成が進んでいた。FTTのクラスタと比較すると，CPOボルトのクラスタのサイズ，密度，組成はほぼ同じであったが，Chooz Aバッフルのクラスタでは材料等の違いによると思われる密度と組成の差が見られた。
- ・ APT分析により粒界でのNi，Si，Pの濃化とCr，Mn，Moの減少が検出され，偏析量は文献データによる照射量依存性とほぼ一致していた。
- ・ 実機炉内構造物のミクロ組織に関する貴重なデータが得られるとともに，国内データとの比較検討により照射影響の知見の拡張ができた。

謝 辞

本研究はEDFと関西電力／原子力安全システム研究所の共同研究で実施したものである。成果の一部はすでに下記の国際会議論文として報告したものである。

K.Fukuya, K.Fujii, F. Sefta, B. Allouch, C. Pokor, "Atom Probe Tomography and Transmission Electron Microscopy Analyses for French CP0 Baffle Bolt and CHOOZ A Corner," Fontevraud 9: Contribution of Materials Investigations and Operating Experience Light Water NPPs' Safety, Performance and Reliability, Avignon, September 17-20, (2018).

参考文献

- (1) O.K. Chopra, A.S. Rao, A review of irradiation effects on LWR core internal materials - IASCC susceptibility and crack growth rates of austenitic stainless steels, *J. Nucl. Mater.*, 409 (2011) 235.
- (2) K. Fukuya, Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structural materials, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 50 (2013) 213.
- (3) 福谷, 西岡, 藤井, ステンレス鋼の軽水炉照射挙動, INSS MONOGRAPHS No.4, 2009.
- (4) P. Pareige et al., Experimental atomic scale investigation of radiation effects in CW316SS and UFG-CW 316SS. *J. Nucl. Mater.* 389 (2009) 259.
- (5) A. Etienne et al., Atomic scale investigation of radiation induced segregation in austenitic stainless steels, *J. Nucl. Mater.*, 406 (2010) 244.
- (6) Z. Jiao, G.S. Was, Novel features of radiation-induced segregation and radiation-induced precipitation in austenitic stainless steels, *Acta Mater.* 59 (2011) 1220.
- (7) T. Toyama et al., Irradiation-induced precipitates in a neutron irradiated 304 stainless steel studied by three-dimensional atom probe, *J. Nucl. Mater.*, 418 (2011) 62.
- (8) T. Toyama et al, Grain boundary segregation in neutron-irradiated 304 stainless steel studied by atom probe tomography, *J. Nucl. Mater.*, 425 (2012) 71.
- (9) P. Chou et al., Fracture Toughness of Irradiated Stainless Steel Retrieved from the Field: the Potential Role of Radiation-Induced Clusters, Proc. Fontevraud 8 - Contribution of Materials Investigations and Operating Experience to LWRs' Safety, Performance and Reliability, Avignon, 2014.
- (10) K. Fujii, K. Fukuya, Irradiation-induced microchemical changes in highly irradiated 316 stainless steel, *J. Nucl. Mater.*, 469 (2016) 82.
- (11) 藤井, 福谷, 中性子照射ステンレス鋼の溶質原子クラスター形成, INSS JOURNAL Vol. 23 2016 NT-5.
- (12) D.J. Edwards et al., Influence of irradiation temperature and dose gradients on the microstructural evolution in neutron-irradiated 316SS, *J. Nucl. Mater.*, 317 (2003) 32.
- (13) K. Fukuya et al., Evolution of microstructure and microchemistry in cold-worked 316 stainless steels under PWR irradiation, *J. Nucl. Sci. Tech.*, 43 (2006) 159.
- (14) D.J. Edwards et al., Nano-cavities observed in a 316SS PWR flux thimble tube irradiated to 33 and 70 dpa, *J. Nucl. Mater.*, 384 (2009) 249.
- (15) F.A. Garner, B.J. Makenas, Recent experimental results on neutron-induced void swelling of AISI 304 stainless steel concerning its interactive dependence on temperature and displacement rate, Proc. Fontevraud 6, 2007, p.625, A032.