

BWR 環境で長期使用されたステンレス鋳鋼のミクロ組織

Microstructure in cast stainless steel used for long-term in BWR environment

| | | | |
|---------|-------|-----------------|----------|
| 電力中央研究所 | 澤部 孝史 | Takashi SAWABE | 非 Member |
| 電力中央研究所 | 土肥 謙次 | Kenji DOHI | 非 Member |
| 電力中央研究所 | 野本 明義 | Akiyoshi NOMOTO | 非 Member |
| 電力中央研究所 | 新井 拓 | Taku ARAI | 非 Member |

Abstract

Microstructure in a cast stainless steel used for a PLR pump casing cover in a BWR was investigated by atom probe tomography and nanoindentation testing. Ferrite phase decomposition and G-phase precipitation were not observed in the as-received PLRP casing cover. Thermal aging and solution treatment were carried out on the as-received PLRP casing cover and an unused model alloy of cast stainless steel. The ferrite phase decomposition and G-phase precipitates in the thermal aged model alloy disappeared after the solution treatment, and the nanoindentation hardness in the ferrite phase was recovered. Changes in the microstructures were almost the same between the PLRP casing cover and the model alloy after the thermal aging and the solution treatment. The effect of thermal aging on the as-received material was considered to be very little in service.

Keywords: cast stainless steel, thermal aging, solution treatment, phase decomposition, G-phase, atom probe tomography, nanoindentation testing

1. 研究背景と目的

フェライト相とオーステナイト相で構成されるステンレス鋳鋼は、強度、靱性、および耐食性に優れており、BWR では再循環ポンプ等の各種部材に使用されている。ステンレス鋳鋼は 280-500°C で熱脆化することが知られている [1-4]ため、原子力プラント内で実際に長期間使用したステンレス鋳鋼の熱時効挙動を把握することは重要である。

ステンレス鋳鋼の靱性低下はフェライト相の硬化によるものであり、熱時効温度が高いほど、フェライト量が多いほど、その低下量は大きい。熱時効によりフェライト相では、Cr 濃度の高い領域と低い領域に分かれる相分離の現象が生じ、G 相と呼ばれる微小析出物が形成されることが知られている [3, 5]。これらミクロ組織の変化がフェライト相の硬化要因とされる。従って、フェライト相のミクロ組織への熱時効影響を調べることで、熱脆化の程度を評価できる可能性がある。一方、熱時効の程

度を評価するに際して比較対象となる未使用材を入手することが困難な場合がある。未使用材の代わりとして、供用後の部材を製造時と同じ条件で溶体化熱処理して比較対象とする方法が考えられるが、溶体化熱処理がミクロ組織に及ぼす影響に関して、十分な知見は得られていない。

本研究では、最初に、実機模擬材として鋳造した未使用のステンレス鋳鋼を溶体化熱処理および熱時効処理し、アトムプローブ測定およびナノインデンテーション試験により、溶体化熱処理がフェライト相のミクロ組織へ及ぼす影響を調べた。次いで、BWR 環境で長期間使用されたステンレス鋳鋼の廃却材について、溶体化熱処理および熱時効処理によるフェライト相のミクロ組織変化を模擬材の結果と比較し、供用開始前から廃却時までのミクロ組織の変化を推定した。

2. 実験方法

2.1 供試材

廃却材は、BWR 再循環ポンプケーシングカバーとして使用されたステンレス鋳鋼の一部を切り出して用いた。供用開始から廃却までの期間は 37 年であり、プラント運

連絡先: 澤部孝史、〒201-8511 東京都狛江市岩戸北 2-11-1、
一般財団法人 電力中央研究所
E-mail: sawabe@criepi.denken.or.jp

転中の冷却材温度は 276°C であった。鋼種は JIS 規格 SCS14A である。模擬材は、JIS 規格 SCS16A のステンレス鋼を用いた。各供試材の化学成分を表 1 に示す。

各供試材の熱時効条件と溶体化熱処理条件を表 2 に示す。供試材の寸法は、 $10 \times 10 \times 30 \sim 50 \text{ mm}^3$ である。熱時効温度は 400°C とし、熱時効時間は 100~4000h とした。熱時効処理後、空冷により供試材を冷却した。溶体化熱処理は、廃却材の製造時の溶体化熱処理条件である 1040°C×1h とし、取出後は直ちに水冷した。また、熱時効材に観察されるフェライト相の相分離と G 相析出物が、溶体化熱処理により消失するかを確認するため、400°C×1000h で熱時効した模擬材を合わせて溶体化熱処理した。

表 1 供試材の化学組成

| (mass.%) | 廃却材 | 模擬材 |
|----------|-------|-------|
| Cr | 20.35 | 19.73 |
| Ni | 9.45 | 10.41 |
| Mo | 2.43 | 2.65 |
| Si | - | 1.03 |
| Mn | 0.89 | 0.80 |
| C | 0.05 | 0.03 |
| P | 0.013 | 0.016 |
| S | 0.014 | 0.005 |

表 2 供試材の熱処理条件

| 熱処理温度と時間 | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 廃却材 | <ul style="list-style-type: none"> ・400°C - 100h, 1000h, 4000h (熱時効) ・1040°C - 1h (溶体化熱処理) |
| 模擬材 | <ul style="list-style-type: none"> ・400°C - 1000h (熱時効) ・1040°C - 1h (溶体化熱処理) ・400°C - 1000h → 1040°C - 1h (熱時効後に溶体化熱処理) |

2.2 アトムプローブ測定

供試材から $0.3 \times 0.3 \times 10 \text{ mm}^3$ の細棒を切り出し、電解研磨によって先端を針状に加工して、アトムプローブ測定用の試料を作製した。アトムプローブ測定は、局所電極型アトムプローブ LEAP4000HR (CAMACA 社製) を用いて実施した。測定中、試料は 50 K に冷却し、パルスフラクション 15% の電圧パルスを 200 kHz で印加した。検出されたフェライト相における相分離の評価には、Variation [6, 7] を用いた。G 相析出物の解析では、G 相を

検出するため、0.55 nm 以下の距離にある Si と Mn の集まりをクラスター構成要素とし、Si と Mn の合計が 25 個以上のものを熱時効により生じたクラスターと見なした。ただし、これらクラスターにはフェライト相の相分離により生じた Cr 高濃度領域も抽出されている。G 相では Ni が濃化し、Cr が希薄化する。また、熱時効を受けていないフェライト相の局所的な Ni 濃度が最大 15 at.% 程度であることから [8]、Ni 濃度が 15 at.% 以上のクラスターを本研究では G 相と見なした。

2.3 ナノインデンテーション試験

供試材から $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ の薄片を切り出し、表面を機械研磨した後、電解研磨により加工層を除去し、試験片とした。ナノインデンテーション試験には、ナノインデンター ENT-1100a (Elionix 社製) を用い、各試験片ごとに 200 点ずつフェライト相を測定した。本研究では「インデンテーション硬さ (H_{IT})」を評価した。 H_{IT} の算出には、ISO14577-1 [9] に準拠した。これを硬さ基準片 HN-W (山本科学工具研究社) を用いて「ビッカース硬さ (H_V)」に換算 ($\times 0.718$) した。なお、測定時の圧子先端形状の補正には田中の補正式 [10] を適用した。

3. 結果

3.1 アトムプローブ測定

図 1 に模擬材のフェライト相内の詳細な Cr 原子マップを示す。図では Cr 分布の濃淡が見えるように、 $30 \times 30 \times 2 \text{ nm}^3$ の範囲をアトムマップから抽出している。各 Cr 原子マップの右上の数値はアトムマップ全体での Variation である。熱時効後のフェライト相では、相分離により Cr が濃淡をもって分布し、溶体化熱処理により解消された。未使用および熱時効した模擬材を溶体化処理した後の Variation は同程度であった。これらの値は、未使用の模擬材の Variation よりも小さく、溶体化処理後のフェライト相内の Cr 分布は、未使用時よりも均一であることを示唆している。図 2 に模擬材のフェライト相内の Ni, Si, Mn および Mo が濃化した G 相析出物の分布を示す。G 相析出物は、熱時効後のフェライト相でのみ観察され、溶体化処理により消滅した。これらの結果より、フェライト相に生じた熱時効の影響は、溶体化処理により消去されることが確認された。

図3に廃却材受入時、400°C×4000h熱時効後、および溶体化熱処理後のフェライト相の原子マップを示す。熱時効後のフェライト相では、相分離とG相析出物が観

察された。一方、受入時および溶体化熱処理後のフェライト相には、相分離やG相析出物は観察されなかった。図4に廃却材のフェライト相内の詳細なCr原子マップを

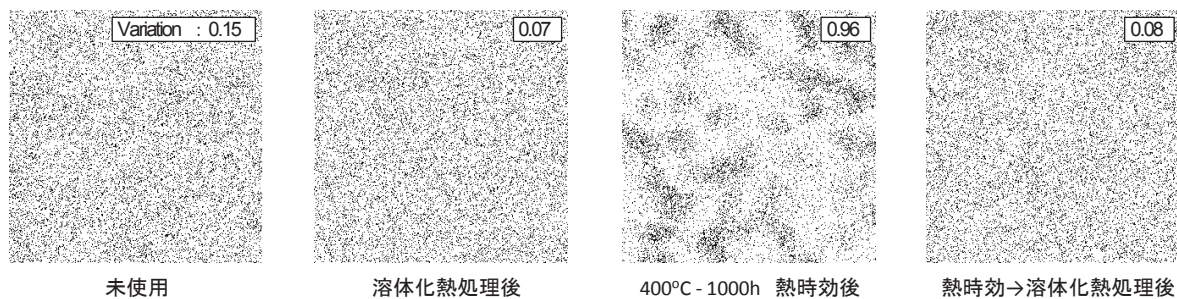


図1 模擬材フェライト相内のCr原子マップ (30×30×2nm³の範囲を表示)。

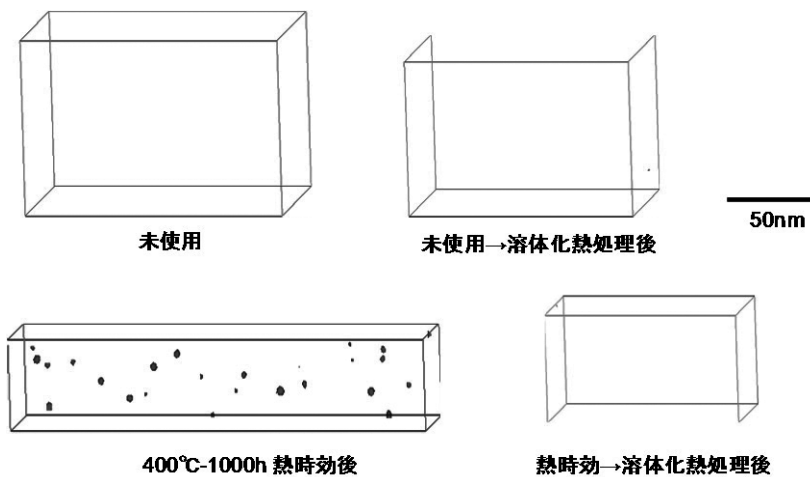


図2 模擬材フェライト相内のG相析出物の分布 (Ni, Si, Mn, Moの合計濃度が25 at.%以上の等濃度面を表示)。

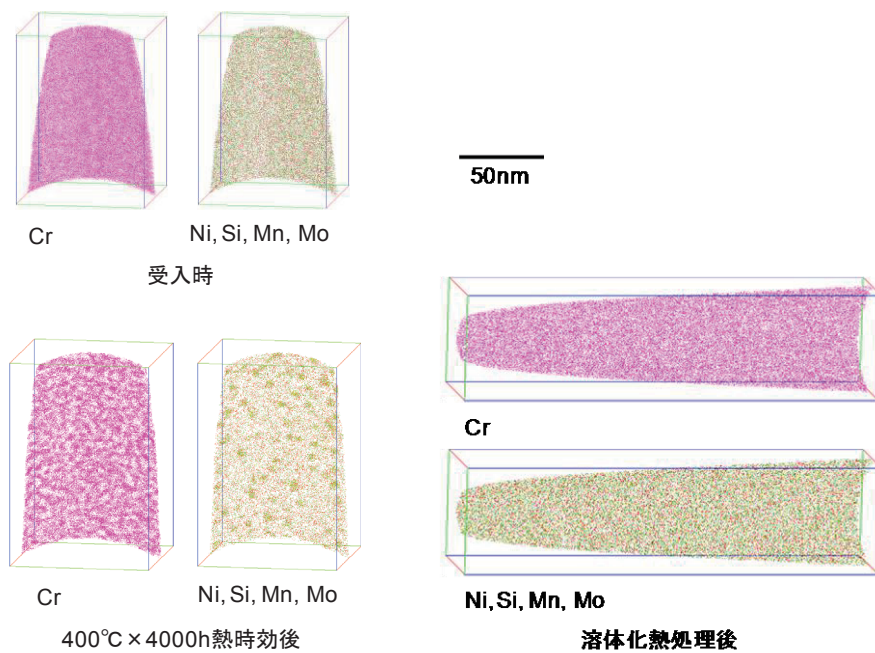


図3 廃却材フェライト相の原子マップ。中央部分 (厚さ10nm) を表示。

示す。熱時効時間とともにフェライト相内のCrの濃淡分布が鮮明となり、相分離が進行し、Variationは増加した。受入時および溶体化熱処理後のフェライト相では、Crがほぼ均一に分布した。Cr原子マップから差異を見つけることは難しいが、Variationの値から溶体化熱処理後のCr分布がより均一であり、模擬材での傾向と同様であった。図5に廃却材のフェライト相内のG相析出物の分布を示す。G相析出物は、400°C×1000h, 4000hで熱時効したフェライト相でのみ観察され、G相析出物のサイズと数密度は熱時効時間とともに増加した。

3.2 ナノインデンテーション試験

図6に模擬材のフェライト相の硬さの相対度数分布を示す。フェライト相のビッカース硬さ（換算値）の平均値は、未使用時の338から熱時効後では493に上昇した。熱時効した模擬材を溶体化処理した後のビッカース硬さ（換算値）の平均値は288であり、未使用時の値よりも低下し、未使用の模擬材を溶体化処理後の相対度数分布および平均硬さとはほぼ同じとなった。これらの結果より、熱時効によるフェライト相の硬化は、溶体化処理により消去されることが確認された。

図7に廃却材のフェライト相およびオーステナイト相

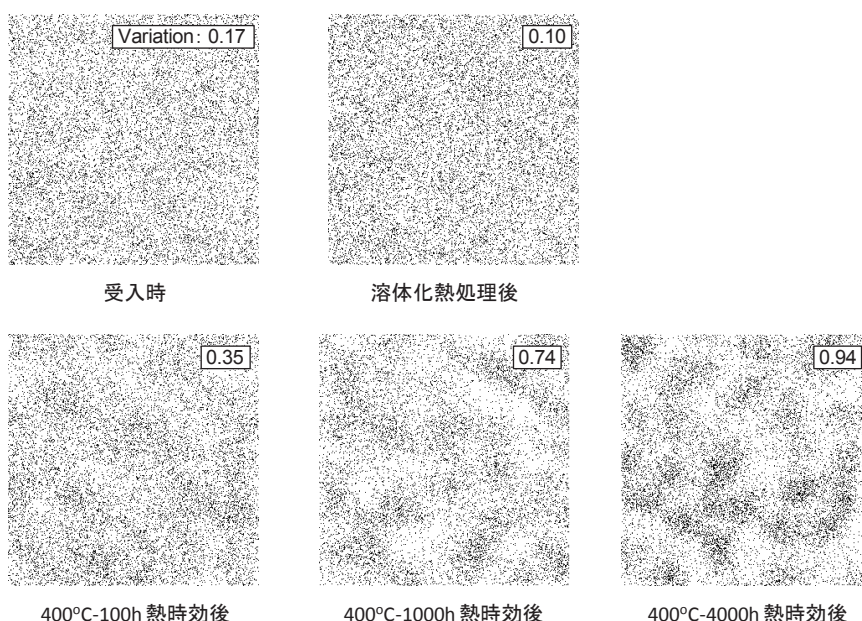


図4 廃却材フェライト相内のCr原子マップ（30×30×2nm³の範囲を表示）。

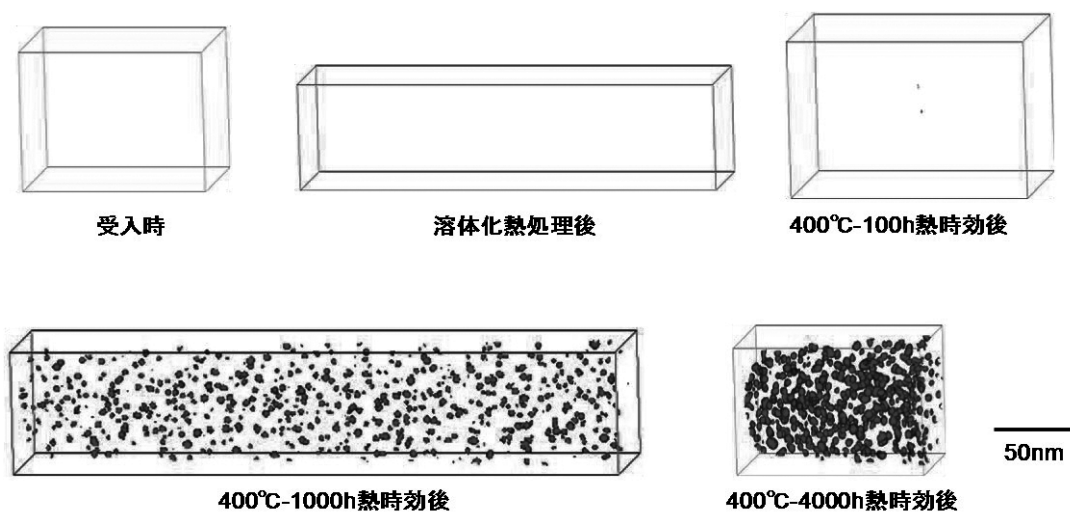


図5 廃却材フェライト相内のG相析出物の分布（Ni, Si, Mn, Moの合計濃度が25 at. %以上の等濃度面を表示）。

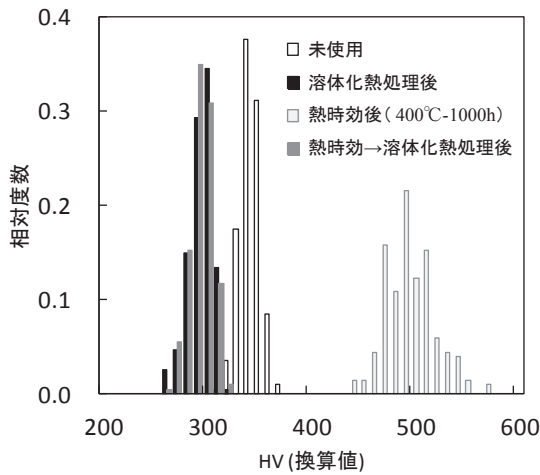


図6 模擬材フェライト相のビッカース硬さ（換算値）の熱処理による変化。

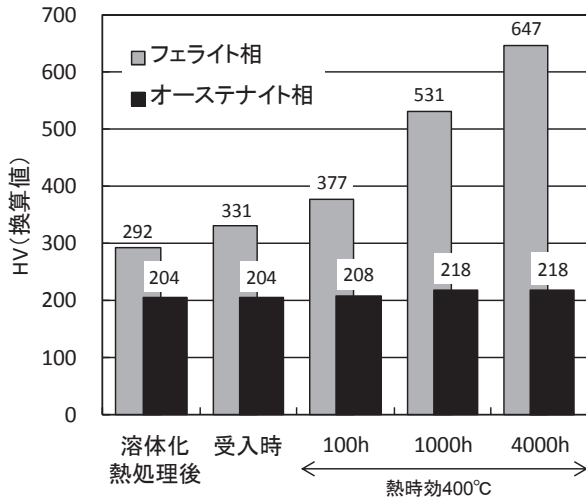


図7 廃却材フェライト相とオーステナイトのビッカース硬さ（換算値、平均値）の熱処理による変化。

の熱時効および溶体化処理による硬さ変化を示す。フェライト相の硬さは時効時間の増加とともに上昇し、相分離やG相析出物の形成に起因すると考えられる。一方、溶体化熱処理後のフェライト相の硬さは受入時よりも若干低下し、模擬材での傾向と同様であった。また、オーステナイト相の硬さはほとんど変化せず、熱処理による影響は認められなかった。

4. 考察

溶体化熱処理後の模擬材フェライト相の硬さは、未使用時よりも低下した。これは、未使用の鋼材を基準とし

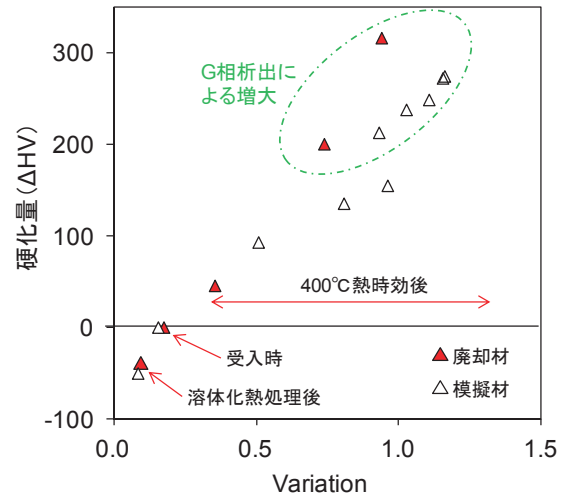


図8 廃却材と模擬材のフェライト相のVariationと硬化量の関係。硬化量は、廃却材受入時および模擬材未使用時を基準としている。

て熱時効評価を行う場合と比較して、溶体化熱処理した鋼材を基準とする場合は、熱時効の影響が若干保守的に評価される可能性があることを示している。溶体化熱処理後のフェライト相の硬さが低下した要因は、Variationの減少と考えられる。溶体化熱処理した試験片は、未使用の casting product と比較して小さく、中心部の冷却が速い。このため、冷却時の僅かな相分離もより少なかったと推察される。

図8に廃却材と模擬材の熱処理による硬化量とVariationの関係を示す。硬化量は、廃却材の受入時および模擬材の未使用時を基準とした。溶体化熱処理後の硬化量とVariationの変化量は、廃却材と模擬材で同程度であった。熱時効による変化量の関係もG相が析出しない範囲では同じ直線上に並んだ。一方、G相析出物が観察される範囲では、廃却材の硬化量が大きかった。廃却材のG相析出物のサイズと数密度は、模擬材と比較して大きく、これらが廃却材の硬化量を上昇させたと考えられる。廃却材と模擬材では炭素含有量が異なるが、両者ともにフェライト相には炭素は殆ど検出されないことから、炭素含有量は影響していないと考えられ、このような違いが現れた理由は分かっていない。溶体化熱処理および熱時効による廃却材と模擬材のフェライト相の硬さおよびVariationの変化はよく一致しており、廃却材受入時のマイクロ組織は模擬材未使用時の状態と同程度と推定される。従って、廃却材は供用開始から廃却までの間に、熱時効を殆ど受けていないと考えられる。

5. まとめ

BWR 環境にて長期間使用されたステンレス鋳鋼廃却材のフェライト相への熱時効影響を調べるため、未使用模擬材とともに溶体化熱処理および熱時効を施し、フェライト相のマイクロ組織観察を実施した。

溶体化熱処理により、フェライト相の熱時効影響（相分離、G 相析出物の形成）は、消去されることを模擬材を用いて確認した。ただし、溶体化熱処理後のフェライト相の Variation および硬さは未使用時の値よりも小さく、熱時効影響の基準を溶体化熱処理後の状態とする場合は、未使用材を用いる場合と比較して、若干保守的な評価となる可能性がある。

廃却材のフェライト相の Variation および硬さは、溶体化熱処理後に低下し、その変化量は未使用の模擬材を溶体化熱処理した場合とほぼ同じであった。また、熱時効後のフェライト相の Variation と硬化量の関係は、廃却材と模擬材で同様の傾向を示した。以上の結果から、廃却材受入時のフェライト相のマイクロ組織は、未使用の模擬材と同程度であり、供用期間中の熱時効影響による廃却材のマイクロ組織の変化は殆どなかったと考えられた。

参考文献

- [1] H. M. Chung. “Aging and life prediction of cast duplex stainless steel components”. *Int. J. Pre. Ves. & Piping*, Vol.50, 1992, pp.179-213.
- [2] O. K. Chopra. “Long-Term Embrittlement of Cast Duplex Stainless Steel in LWR System”. *NUREG/CR-4744*, 1992.
- [3] 桑野 寿, 「2 相ステンレス鋼の時効脆化と寿命予測」, までりあ, Vol.35, 1996, pp.747-752.
- [4] 今中 拓一, 「熱脆化①」, 検査技術, Vol.11, 2006,

pp.54-66.

- [5] T. Yamada, S. Okano, H. Kuwano. “Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel”, *J. Nucl. Mater.*, Vol.350, 2006, pp.47-55.
- [6] F. Danoix and P. Auger, “Atom probe studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature: a review”, *Mater. Charact.*, Vol.44, 2000, pp.177-201.
- [7] D. Blavette, G. Grancher, A. Bostel. “Statistical analysis of atom-probe data (I) : Derivation of some fine-scale features from frequency distributions for finely dispersed system”, *J. Phys.* Vol.49, 1988, pp.C6-433-C6-438.
- [8] C. Pareige, S. Novy, S. Sailet, P. Pareige, “Study of phase transformation and mechanical properties evolution of duplex stainless steels after long term thermal ageing (>20 years)”, *J. Nucl. Mater.*, Vol.411, 2011, pp.90-96.
- [9] ISO14577-1, *Metallic Materials - Instrumented indentation Test for Hardness and Materials Parameters - Part 1: Test Method*, 2002.
- [10] T. Sawa and K. Tanaka, “Simplified method for analyzing nanoindentation data and evaluating performance of nanoindentation instruments”, *J. Mater. Res.*, Vol.16, 2001, pp.3084-3096.