

EBR-II 反射体を用いたオーステナイト鋼 照射下ミクロ組織検出のための非破壊検査技術構築

Development of a non-destructive inspection technique for detecting
irradiation-induced microstructural changes of austenitic stainless steels by
use of an EBR-II reflector

| | | | |
|--------|-------|--------------------|--------|
| 東京大学 | 沖田 泰良 | Taira OKITA | Member |
| 原子燃料工業 | 江藤 淳二 | Junji ETOH | Member |
| 原子燃料工業 | 松永 嵩 | Takashi MATSUNAGA | Member |
| 原子燃料工業 | 匂坂 充行 | Mitsuyuki SAGISAKA | Member |
| 原子燃料工業 | 礪部 仁博 | Yoshihiro ISOBE | Member |

Abstract

Time-of-flight ultrasonic measurements were conducted on a thick hexagonal block of 304 type austenitic stainless steel, which was used as a reflector in EBR-II and was irradiated to 23 ~ 33 dpa at 370 ~ 410°C. The results of ultrasonic-implied void swelling and carbide-induced densification were compared with those obtained by immersion density measurements and transmission electron microscope observations. The three types of measurements were found to agree rather well with each other, and the variation in evaluating swelling decreases from ~ 0.7 % to ~ 0.3 % when we incorporate the effects of carbide formation. This study confirmed that ultrasonic velocity measurement is a powerful non-destructive inspection technique to measure the average volumetric changes across a thick component.

Keywords: non-destructive inspection technique, ultrasonic testing, neutron irradiation, austenitic stainless steels, microstructure, void swelling, carbide densification, transmission electron microscope, immersion density measurement

1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼のFBR環境下に於ける代表的な中性子照射劣化として、原子空孔の三次元的な集合体（ボイド）が形成し、これに伴い体積増加（スエリング）が発生することが挙げられる。我々のグループでは、これまでオーステナイト系ステンレス鋼のスエリングを検出する2つの非破壊検査手法を構築してきた^[1-8]。すなわち、超音波の音速変化を測定する手法、並びに超音波の減衰、散乱の変化を解析する手法である。これらの手法は、それぞれボイド形成によりヤング率、試料の密度が減少すること、ボイドが超音波を反射、散乱するミクロ因子であることに基づいてスエリングを検出する手法である^[9-12]。一方、スエリングは、しばしば照射下第二相（析出物）形成と同時に発生するため^[13-15]、スエリングをより高精度で検出するには、析出物形成が超

音波変化に及ぼす影響も併せて解明することが求められる。オーステナイト系ステンレス鋼では、特に炭化物形成により、ヤング率、密度が増加し、音速に影響を及ぼすことが明らかとなっている^[16-19]。既往研究では、炭化物形成を分離して、スエリングを評価する方法についても提案してきた^[13]。

本報では、既往研究で提案した音速測定によるスエリング評価の精度を明らかにすることを目的とする。高速炉環境で中性子照射を受けたオーステナイト系ステンレス鋼に対して、試験体全体の超音波試験を行った後、試験片を切り出し、密度測定、及びミクロ組織観察を行った。これら3種類の試験から算出されたスエリング評価値を比較することによって、音速測定によるスエリング評価の妥当性について検討した。

2. 試験方法

2.1 試験に用いた EBR-II 反射体の概要

本研究で用いた試験体は、米国高速実験炉 EBR-II

連絡先: 沖田泰良、〒135-0044 千葉県柏市柏の葉5-1-5、
東京大学人工物工学研究センター
E-mail: okita@race.u-tokyo.ac.jp

(Experimental Breeder Reactor-II) にて反射体として使用されてきた冷間加工度約5%の304オーステナイト系ステンレス鋼である。誘導結合プラズマ質量分析法を用いて測定した未照射材の化学組成を Table 1 に示す。この試験体は、EBR-II 炉心第 8 列で約 4.5 年間、第 16 列で約 8.5 年の照射を受けた試験体である。試験体は、軸方向長さ 243.28mm, 対面厚み 52.37mm の六角柱である (Fig.1)。試験体の表面温度は、冷却材の温度とほぼ等しく 370 ~ 410°C である。一方、内部の温度は、ガンマ発熱のため上昇しており、特に中央部付近では表面温度と比較して 60°C 程度高いと推測される。照射量は、炉心に近い六角柱側面で 26-33 dpa, その反対側面で 20-23dpa であった。

Table1 chemical composition of the archive materials

(wt.%)

| Alloy | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Fe |
|--------|-------|------|------|-------|------|-------|------|---------|
| 304 SS | 0.056 | 0.43 | 1.57 | 0.027 | 0.03 | 19.26 | 8.81 | balance |



Fig.1 Appearance of the irradiated block material

2.2 照射後試験

本研究では、Fig.2 に示すように、4 段階の試験を行った。第一段階の試験として、試験体側面から軸方向への超音波測定を行った (Fig.2 (a))。超音波試験は、米国 Westinghouse Electric Company のホットセルにて、中心周波数 10MHz の超音波プローブを用いて水浸法で行った。測定では、超音波の入射角度を遠隔で操作可能なゴニオメータを用いて、入射角を $\pm 0.004^\circ$ で制御した。また、材料の測定位置を遠隔で制御可能な XY ステージを用いて、0.1mm 以下の精度で測定した。本研究で用いた超音波測定装置を Fig.3 に示す。第二段階の試験として、試験体最下部より 75-100mm (3D) の箇所を切り出し、機械研磨により平滑な断面を得た。その断面に対して、第一段階の試験と同様の方法で 69 点の超音波測定を行い、音速分布を求めた (Fig2.(b))。第三段階の試験として、更に 13

片に切断し、各々の試験片に対して密度測定を行った (Fig2.(c))。密度測定装置の概観を Fig.4 に示す。密度測定では、まず試験片の重量を電子天秤で測定した後、試験片を水中に沈めた際の液面上昇により体積を測定した。尚、測定は各試験片に対して 10 回繰り返し、その平均値を密度測定結果とした。この際の平均誤差は、 0.02g/cm^3 以下であった。第四段階の試験として、六角柱中央部 (#7) から直径 3mm, 厚さ 0.25mm のディスクを打ち抜き、薄膜化後、透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) 観察を行った (Fig.2 (d))。TEM 観察では、Philips CM30 を用い、加速電圧 250kV で、ボイド、炭化物、転位ループを定量化した。

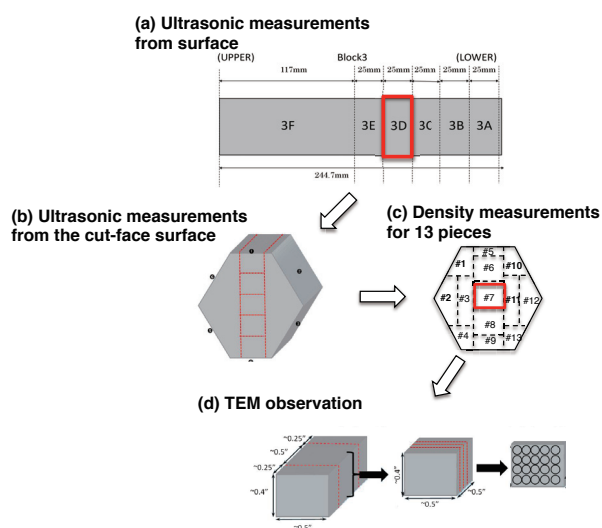


Fig.2 Cutting sequences for this study

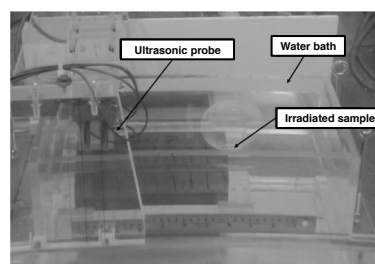


Fig.3 The equipment for ultrasonic velocity measurements

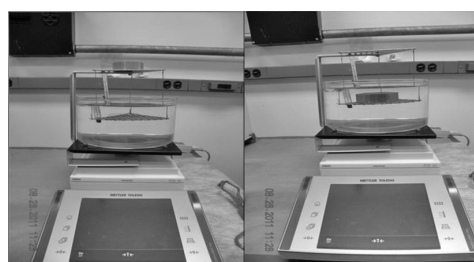


Fig.4 The equipment for immersion density measurements

3. 結果

我々のグループは、超音波測定、及び対応する TEM 観察結果から、以下の関係式を提案している^[13]。

$$\rho = \rho_0(1 - S + 0.33C) \quad (3-1)$$

$$V = \sqrt{\frac{1 - 2.5S + 3.5C}{\rho/\rho_0}} \cdot V_0 = \sqrt{\frac{1 - 2.5S + 3.5C}{1 - S + 0.33C}} \cdot V_0 \quad (3-2)$$

ρ_0, ρ : 照射前, 照射後の密度

V_0, V : 照射前, 照射後の音速

S : スエリング

C : 炭化物体積

後述する TEM 観察結果より、炭化物体積 C は 0.47% であることが明らかとなっている。本報に於いては、2つの方法で、スエリングを評価した。すなわち、式(3-1), (3-2)に於いて $C = 0.0$ を代入する炭化物形成を取り入れない評価（以下 w/o と示す。）、及び $C = 0.0047$ を代入する炭化物形成を取り入れた評価（以下 w と示す。）である。

Fig.5 には、第一段階の試験である試験体側面からの超音波測定結果を示す。照射により、最大 1.0% 程度の音速低下が観察されている。特に、第二段階以降の試験を行う部分（赤枠で囲んだ 3D 領域）では、0.83% 程度の低下が観察され、スエリングは 1.10% (w/o), 2.08% (w) と評価される。

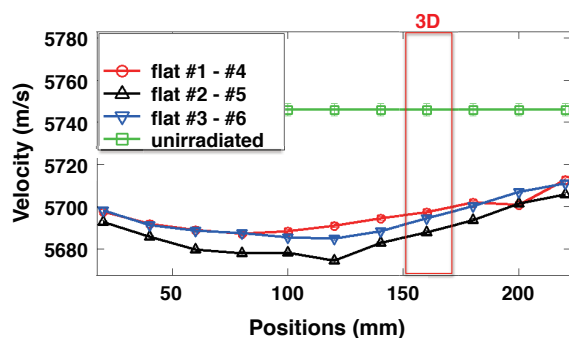


Fig.5 Ultrasonic velocity used to determine the inferred average swelling measured along the length

Fig.6 には、第二、第三段階の試験である断面の音速分布と 13 片の密度測定結果を示す。中央部で最大スエリングが観察されること、炉心近傍に位置した部分（Fig.6 の

左部）が反対部（Fig.6 の右部）と比較してスエリングが高いこと等、スエリング分布は 2 つの測定方法で同様の傾向を示すことがわかる。また、Fig.6(b) 断面中央部の赤枠に囲まれた部分 (Iso-dose strip) の密度測定結果に関して、体積で平均化したスエリングを算出すると、2.05% (w/o), 2.20%(w)となる。これは Fig.5 に示す試験体側面からの音速測定結果 1.10%(w/o), 2.08%(w)に対応する。

Table 2 には、特に六角柱重心付近 3 片 (#6 - #8) に関して、各 15~17 回の断面超音波測定から算出したスエリング評価値を密度測定からの算出結果との比較に於いて示す。2つの手法で評価したスエリング値は、特に炭化物形成効果を取り入れることで極めて良い一致を示す。炭化物形成効果を取り入れることで、両者の相違は ~0.7% から ~0.3% まで減少することが明らかとなった。

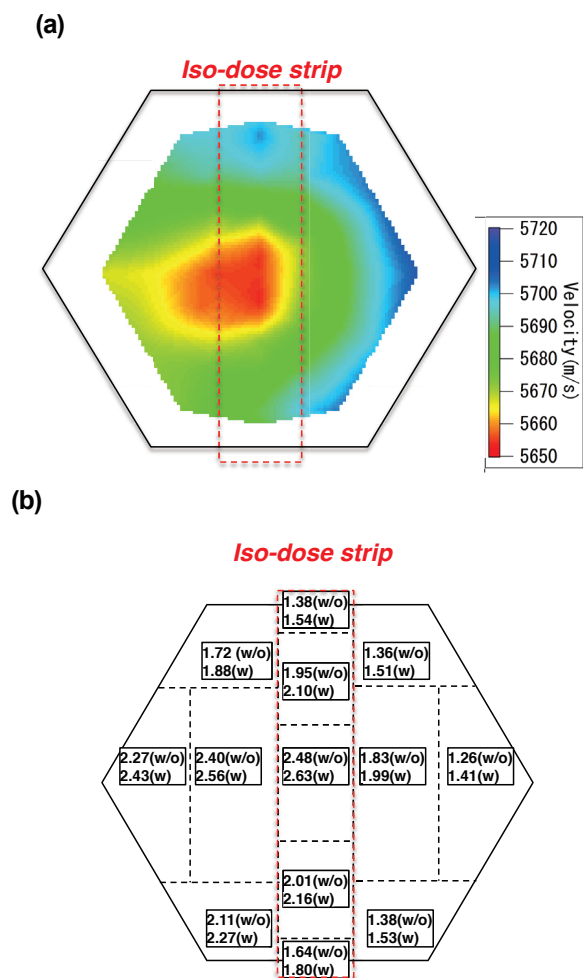


Fig.6 Comparison of (a) ultrasonic velocity and (b) immersion density measurements. Blue indicates lower swelling and red indicates higher swelling in (a).

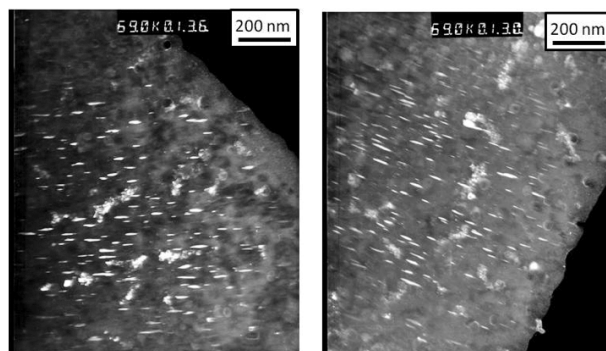
Table 2 Comparison of swelling determined in the pieces # 6 through # 8 with and without the carbide contribution

| | density measurement | ultrasonic velocity |
|-----|---------------------|---------------------|
| # 6 | 1.95 % (w/o) | 1.30 % (w/o) |
| | 2.10 % (w) | 2.29% (w) |
| # 7 | 2.48 % (w/o) | 1.90% (w/o) |
| | 2.63 % (w) | 2.87% (w) |
| # 8 | 2.01 % (w/o) | 1.49% (w/o) |
| | 2.16 % (w) | 2.47% (w) |

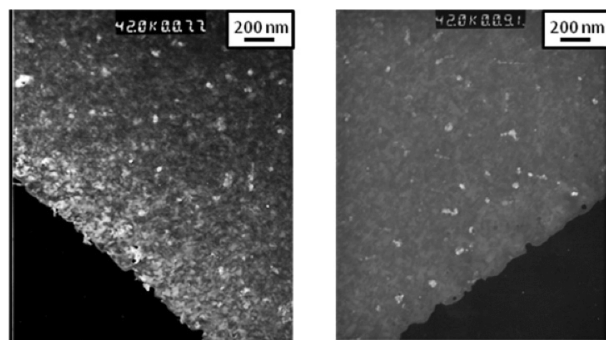
六角柱中央部（#7）における TEM 観察結果の一例を Fig.7 に示す^[20]。照射によって形成した主たるミクロ組織は、ボイド、転位ループ、 $M_{23}C_6$ タイプの炭化物であった。これらを定量化した結果を Table 3 に示す。尚、Table 中の炭化物体積 $C=0.0047$ は、既に式(3-1), (3-2)に於いて炭化物の影響を取り入れたスエリング評価 (w) で用いている。TEM 観察によってボイド体積から求めたスエリングは、2.94%となる。この値は、密度測定による評価 2.63%(w)、超音波による評価 2.87%(w)と良い一致を示す。このように炭化物の影響を取り入れることによって、スエリング評価値の相違は、TEM 観察における平均的な測定誤差以下の $\sim 0.3\%$ まで減少する。

上記の結果から、超音波音速測定はスエリングを非破壊的に測定する上で有効な手段であることがわかる。一方、実機材を対象として、2%以下の低いスエリングをより高い精度で検出するためには、炭化物の影響を取り入れることが必要となる。FBR 環境下で観察される炭化物 ($M_{23}C_6$) は、熱時効でも形成する析出物である^[21-23]。このため、FBR 実機材料と同等組成の未照射材を別途焼鈍処理することによって、予め飽和炭化物体積を求めておき、これを用いてスエリングを評価することが考えられる。炭化物形成の音速変化に及ぼす影響はスエリングの影響と相反するため、熱時効による飽和炭化物体積を用いることにより、より精緻で且つ保守的なスエリング評価を行うことが可能となる。

(a)



(b)



(c)

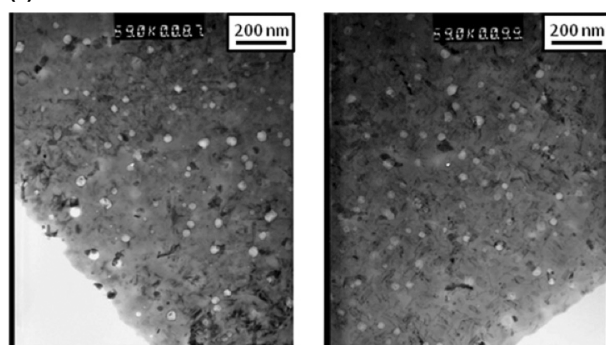


Fig.7 Typical microstructure observed by TEM in the piece #7. (a) dislocation loop, (b) carbide $M_{23}C_6$ and (c) void

Table 3 Microstructural data by TEM for the piece #7

| | Density (m^{-3}) | Average diameter (nm) | |
|------------------|----------------------|-----------------------|--|
| Void | 1.7×10^{21} | 28.0 | Swelling: 2.94% |
| Dislocation loop | 4.2×10^{21} | 37.0 | Line length : $1.55 \times 10^{14} m^{-2}$ |
| Carbide | 8.0×10^{20} | 13.0 | Volume : 0.47% |

4. 結言

米国高速実験炉 EBR-II に於いて反射体として使用されてきた 304 オーステナイト系ステンレス鋼に対して、超音波音速測定を用いてスエリングを評価した。また、切断した試験片に対して、密度測定と TEM 観察を行い、スエリングを評価した。3 つの手法によって得られたスエリング評価値は、各々良い一致を示し、特に炭化物形成効果を取り入れた場合、評価値の相違は 0.3% 程度まで減少することが明らかとなった。これらより、超音波音速測定は、特に厚みのある照射材のスエリング非破壊検査として有効な手法であることが明らかとなった。

謝辞

本研究は、特別会計に関する法律（エネルギー対策特別会計）に基づく文部科学省からの受託事業において得られた成果の一部であり、ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 匂坂充行、江藤淳二、松永嵩、枝川文哉、磯部仁博、沖田泰良、”米国高速炉廃材を用いた照射下マイクロ組織の非破壊検査技術開発 (1)実験的検討”、日本保全学会第 9 回学術講演会 要旨集 (2012) 71.
- [2] 江藤淳二、匂坂充行、松永嵩、枝川文哉、磯部仁博、沖田泰良、”米国高速炉廃材を用いた照射下マイクロ組織の非破壊検査技術開発 (2)理論的検討”、日本保全学会第 9 回学術講演会 要旨集 (2012) 77.
- [3] J. Etoh, M. Sagisaka, T. Matsunaga, Y. Isobe, F.A. Garner, P.D. Freyer, H. Yuang, J.M.K. Wiezorek, T. Okita, “Development of a nondestructive inspection method for irradiation-induced microstructural evolution of thick 304 stainless steel blocks”, Journal of Nuclear Materials, 440 (2013) 500.
- [4] J. Etoh, M. Sagisaka, T. Matsunaga, Y. Isobe, T. Okita, ”A simulation model of ultrasonic wave changes due to irradiation-induced microstructural evolution of thick 304 stainless steel blocks”, Journal of Nuclear Materials, 441 (2013) 503.
- [5] F.A. Garner, P.D. Freyer, D.L. Porter, J. Wiest, C. Knight, T. Okita, M. Sagisaka, Y. Isobe, J. Etoh, Y. Huang, J. Wiezorek, “Void swelling and resultant strain in thick 304 stainless steel components in response to spatial gradients in neutron flux-spectra and irradiation temperature”, Proceedings of 16th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, 2013 on CD with no pages
- [6] T. Okita, J. Etoh, M. Sagisaka, T. Matsunaga, Y. Isobe, P.D. Freyer, Y. Huang, J.M.K. Wiezorek, F.A. Garner, “Validation of ultrasonic velocity measurements for detecting void swelling in first-wall structural materials”, accepted for publication in Fusion Science and Technology (2014)
- [7] Y. Isobe, J. Etoh, M. Sagisaka, T. Matsunaga, P.D. Freyer, F.A. Garner, T. Okita, “Using UT to assess neutron-induced damage”, Nuclear Engineering International, vol.59, no.717, April 2014, 36.
- [8] Y. Isobe, J. Etoh, M. Sagisaka, T. Matsunaga, P.D. Freyer, F.A. Garner, T. Okita, “Ultrasonic NDE of irradiation-induced material degradation”, Proceedings of 2013 21th International Conference on Nuclear Engineering, ICONE21 – 16850
- [9] I.I. Balachov, F.A. Garner, Y. Isobe, M. Sagisaka, H.T. Tang, “NDE measurements of irradiation induced void swelling”, Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems-Water Reactors, Stevenson, WA, USA, 2003, 640.
- [10] J.L. Straalsund, C.K. Day, “Effect of neutron irradiation on the elastic constants of type-304 stainless steel”, Nuclear Technology, vol. 20, No.27 (1973) 1.
- [11] M.O. Marlowe, W.K. Appleby, “Measurements of effects of swelling on Young’s modulus of stainless-steels”, Transaction of the American Nuclear Society, 16 (1973) 95.
- [12] A.V. Kozlov, E.N. Shcherbakov, S.A. Averin, F.A. Garner, ”The effect of void swelling on electrical resistance and elastic moduli in austenitic steels”, Effects of Radiation on Materials : 21st International Symposium, ASTM STP 1447 (2004) 66.
- [13] F.A. Garner, W.V. Cummings, J.F. Bates, E.R. Gilbert, "Densification-induced strains in 20% cold-worked 316 stainless steel during neutron irradiation," Hanford Engineering Development Laboratory, HEDL-TME-78-9, (June 1978).

- [14] F.A. Garner, "Radiation damage in austenitic steels", *Comprehensive Nuclear Materials*, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2012).
- [15] F.A. Garner, "Void swelling and irradiation creep in light water reactor (LWR) environments", in *Understanding and Mitigating Ageing in Nuclear Power Plants*, Chap. 10, Woodhouse Publishing, Sawston, Cambridge, UK (2010) 308.
- [16] B. Raj, T. Jayakumar, "NDE methodologies for characterisation of defects, stresses and microstructures in pressure vessels and pipes", *International Journals of Pressure Vessels and Piping*, vol. 73, no.2, (1997) 133.
- [17] V. Shankar, A. Kumar, K.B.S. Rao, T. Jayakumar, B. Raj, "Microstructure and mechanical property correlation with ultrasonic velocity measurements in service exposed inconel 625", *Proceedings of an International Symposium on Materials Ageing and Life Management*, Kalpakkam, India, 2000, 254.
- [18] B.P.C. Rao, T. Jayakumar, D.K. Bhattacharya, B. Raj, "New methodology for precise ultrasonic velocity measurement and its application", *Journal of Pure and Applied Ultrasonics*, vol.15, no.2, (1993) 53.
- [19] K. Kawashima, T. Isomura, S. Ohta, "Characterization of thermal degradation of stainless steel with ultrasonic velocities and backscattering noise", *Materials Science Forum*, 210-213 (1996) 283.
- [20] J.M.K. Wiezorek, Y. Huang, F.A. Garner, P.D. Freyer, M. Sagisakai, Y. Isobe, T. Okita, "Transmission electron microscopy of 304-type stainless steel after exposure to neutron flux and irradiation temperature gradients", accepted for publication in *Microscopy and Microanalysis* (2014)
- [21] P.J. Maziasz, "Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels", *Journal of Nuclear Materials*, 205 (1993) 118.
- [22] D.L. Porter, F.A. Garner, G.M. Bond, "Interaction of void-induced phase instability and subsequent void growth in AISI 304 stainless steel", *Effects of Radiation on Materials : 19th International Symposium*, ASTM STP 1366 (2000) 884.
- [23] G.M. Bond, B.H. Sencer, F.A. Garner, M.L. Hamilton, T.R. Allen, D.L. Porter, "Void swelling of annealed 304 stainless steel at ~370 - 385°C and PWR-relevant displacement rates", *Proceedings of 9th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, Newport Beach, CA, USA, 1999, 1045.