

1. はじめに

材料は使用時間とともにその特性が変化することがあ り、電力設備においても劣化という形で保全の対象とな ることが多い。劣化の要因は様々であるが、長期間使用 される金属材料ではナノメートルスケールの微細組織が 時間とともに変化することで巨視的な特性が変化するこ とがある。このような劣化機構においては、寿命評価や 高寿命材料の開発に微細組織観察が強力な手助けとなる。 古くは三次元アトムプローブ、最近はアトムプローブト モグラフィー(APT)と呼ばれる手法はナノレベルの分 析に威力を発揮する(図1)。原子一つ一つの位置と種類 をサブナノメートルの精度で調べることができ、各種材 料の元素分布を三次元で解析することが可能である。当 所では APT の適用例として原子炉圧力容器の照射脆化、 ステンレス鋼溶接金属の熱時効、燃料被覆管の劣化機構 解明に役立てている。



図1 アトムプローブトモグラフィー (LEAP5000XR)の外観

2. 原子炉圧力容器の照射脆化

原子炉圧力容器に用いられている低合金鋼は中性子 照射を受けると、破壊靭性が低下する。この事象は「中 性子照射脆化」として知られており、原子力プラントの 経年劣化事象に係わる重要な評価項目となっている。照 射脆化には、中性子の照射による鋼材中の不純物であ る鋼や他の添加元素の集合体(溶質原子クラスター、以 下、クラスターとする)の形成および結晶中の原子配置 の乱れ(格子欠陥)の集合体である転位ループといったマ トリックス損傷の形成が関与していると考えられている [1,2]。図2にクラスターとマトリックス損傷の形成によ る照射脆化メカニズムの概念図を示す。クラスターおよ びマトリックス損傷によって転位の運動が阻害されるこ とにより、鋼材は硬く変形しにくくなり、脆化が引き起 こされる。

クラスターおよび転位ループの直径は 2 ~ 4 nm 程 度と非常に小さいため、これらの欠陥の観察・分析に は APT や透過電子顕微鏡 (TEM) といった原子レベル観 察が可能な装置が用いられる。クラスターは APT によ る分析、一方、転位ループは TEM による観察が一般 的である。図 3 は中性子照射された圧力容器鋼 (照射 量: 3.5×10^{19} n/cm²、E>1MeV) の APT 結果 [2] で、Cu、 Ni、Mn、Si を主体とするクラスターが観察されている。 APT により評価したクラスターの形成量 (クラスターの 体積率 V_fの平方根) と照射脆化の程度を表す延性脆性遷 移温度上昇量 (ART_{NDT}) の関係 [2] を図 4 に示す。照射に よって鋼材中に形成するクラスターの数は転位ループの 10 ~ 100 倍多く、図から明らかなように $ART_{NDT} \ge V_f^{1/2}$ の間には正の直線関係があることから、クラスター形成 は照射脆化に及ぼす影響が特に大きいと考えられている。

当所ではミクロ組織変化の観察結果を踏まえ、照射 脆化メカニズムに基づいた照射脆化予測式を開発[1,2] し、現行の(社)日本電気協会の技術規定「JEAC 4201-2007 [2013 年追補版]」[3]に採用された(以下,現行予 測式)。この式では、まず中性子照射による鋼材のミク ロ組織変化を予測し、その結果からミクロ組織変化に伴 う*ART_{NDT}*の予測を行う。このうち、ミクロ組織変化の 予測については、現行予測式開発後もAPT データの蓄 積を進め、現在ではミクロ組織変化の予測性能を詳細



図3 中性子照射された圧力容器鋼(Cu 含有量:0.12 wt.%、照射量:3.5 × 10¹⁹ n/cm²、E > 1 MeV)のア トムマップ(クラスターや炭化物を目視しやすいよ う Cu、Si、P、Cのみを表示)[2]



図4 Δ RT_{NDT} と V_f^{1/2}の関係(脆化予測式 [2]の開発当時) [2]

に検証可能となっている。図 5(a) は、現行予測式による ΔRT_{NDT} と、ミクロ組織変化の予測結果である (ここでは V_f とクラスターの体積 V_{clst} の結果を示す)。 ΔRT_{NDT} と V_f については測定結果と概ね 1 対 1 の対応が見られるが、 V_{clst} に対しては改良の余地があることがわかる。そこで、現行予測式をベースとしてミクロ組織変化も良く再現できるよう式の改良を進め、現在では ΔRT_{NDT} と V_f の予測精度を維持しつつ、 V_{clst} の予測精度も向上させた脆化予測が可能となっている (図 5(b)) [4]。



図5 現行予測式と改良した式におけるΔRT_{NOT}およびミクロ組織 変化予測結果の比較[4]

3. ステンレス鋼溶接金属の熱時効

オーステナイト系ステンレス鋼は、靭性、耐食性、溶 接性等に優れることから、軽水炉の炉内構造物や配管等 に幅広く使用されている。同鋼の金属組織は基本的に オーステナイト相により構成されるが、溶接金属はフェ ライト相を含み、高温環境に長時間さらされること(熱 時効)により、フェライト相が硬化し、材料特性が変化 しうる。熱時効による材料特性の変化は、溶接金属と似 た二相組織を有するステンレス鋼鋳鋼で幅広く評価され ており[5-7]、当所においても弾塑性破壊靭性やシャル ピー吸収エネルギーといった材料特性や、APT による ミクロ組織変化評価の実績 [8] がある。これに対し、ス テンレス鋼溶接金属の評価例は相対的に少なく、特に BWR プラントで広く用いられている SUS316L 鋼のデー タが限られている。当所では、熱時効による材料特性の 変化が軽水炉機器の健全性に与える影響を評価すること を目的に、溶接金属に実機運転温度より高温で加速的な 熱時効を施し、引張特性や弾塑性破壊靭性といった機械 特性、SCC 進展特性の観点から評価している [9]。また、 フェライト相の硬化要因である Cr の濃淡分離(相分離) と、主として Ni、Si、Mn より構成される G 相析出物の 析出挙動を把握するために APT を用いている。

図6は溶接まま(未時効)のSUS316L ガスタングステ ンアーク溶接(GTAW)継手の溶接金属中のフェライト 相を対象として実施したAPTによって得られたアトム マップである。ここではCrのアトムマップを相分離の、 Ni、Si、MnのマップをG相析出の挙動を表すものとし て用いている。溶接まま材では表示した全元素ともに特 徴的な濃淡などはなく、観察体積中でランダムに近い形



図 6 SUS316L 鋼 GTAW 溶接金属フェライト相の(1)溶接まま(未時 効)材、(2) 350℃での 15000 時間時効後、(3)400℃での 2000 時間時効後のアトムマップ

で分布していることがわかる。これに対し、350℃での 15,000 時間時効後には、Cr マップでは濃淡の分離が生 じているのが確認されるほか、Ni、Si、Mn のマップでは、 比較的高密度にクラスター化したイオンが確認できる。 これがG相析出物であり、Ni、Si、Mnはほぼ同位置で 検出される。400℃時効材では更に顕著な Cr の濃淡分離 や、よりサイズが大きく、低密度のG相析出が認めら れる。このような熱時効温度がフェライト相のミクロ組 織変化に及ぼす影響はステンレス鋼鋳鋼においても認め られ、本項で見られたように、高温の熱時効ほど早期に 相分離が生じやすく、その程度も大きいことや、G 相析 出物のサイズが大きく、反面数密度は小さくなることが 報告されている [10,11]。SUS316L 相当の化学組成を持 つステンレス鋼鋳鋼である SCS16A 鋼について、相分離 の程度やG相析出物の数密度の観点から、SUS316L溶 接金属と似た熱時効温度や熱時効時間に対する依存性を

持つことを確認しており[9]、ミクロ組織変化の観点からは、多数の知見が報告されているステンレス鋼鋳鋼の 成果をステンレス鋼溶接金属に、活用できる見通しが得られている。

4. 燃料被覆管

軽水炉では、機械的性質、耐食性および核的特性から ジルコニウム合金が燃料被覆管として使用されている。 被覆管は核燃料を収納し、核分裂で生じた核分裂生成物 を閉じ込めて外部に放出させない役割を担う。このため、 被覆管の機械的性質が確保されることは重要である。一 方、被覆管の酸化腐食とこれにともなう水素吸収は被覆 管の脆化要因となる。被覆管の腐食は燃焼度とともに進 行するため、特に高燃焼度での被覆管の耐食性および水 素吸収の抑制は近年の被覆管開発の大きなテーマである。

被覆管の腐食・水素吸収現象は、化学組成や微細組織 の影響を大きく受けることが確認されている[12]。しか し、そのメカニズムについては未解明な部分があり、微 細組織の情報、特に添加される合金元素の照射挙動につ いての知見が求められている。当所はAPTをはじめと する微細組織観察手法を用いて、実際に軽水炉で照射 された被覆管の合金元素分布を調査している。本稿では BWR にて照射されたジルカロイ -2 とその改良被覆管の 微細組織について紹介する。

ジルカロイ-2は、耐食性や強度を向上するために Sn, Fe, Cr, Ni を添加したジルコニウム合金で、BWR の被覆 管として使用される [13]。合金元素のうち Fe は耐食性 の向上と水素吸収の抑制に寄与すると期待され、Fe 添 加量を高めた改良被覆管が開発されている [14,15]。Fe のジルコニウム母相への固溶度は低く、製造時にはほ とんどの Fe は Cr や Ni と金属間化合物 Zr(Fe,Cr)₂ や Zr₂(Fe,Ni)の析出物を母相中に形成するが、照射により Fe は析出物から母相へ溶出する [16]。炉内での使用さ れた被覆管の耐食性を検討するには、照射量と合金元素 分布の関係を把握する必要がある。以下に示すように APT により、ナノスケールでの元素分布や微量元素濃 度の評価が可能となった。

図 7(a) のアトムマップは、照射後の改良ジルカロイ 被覆管で観察した Zr(Fe,Cr)2 析出物とその周囲に溶出し た Fe の分布である。溶出 Fe はナノクラスターを形成し て縞状に並んでおり、同位置の TEM 像(図 7(b))との比 較から、Fe ナノクラスターはジルコニウム六方晶底面 の照射欠陥に沿って分布することが確認された。この



図7 炉内照射した改良ジルカロイ被覆管の微細組織.(a) Fe ア トムマップ,(b) アトムプローブ測定前の TEM 暗視野像と 電子線回折像[16]



図 8 Fe ナノクラスターのサイズ(DG: Guinier diameter)と照射 量および Fe 添加量の関係 [16]

ように TEM による結晶構造解析と組み合わせることで、 照射挙動の深い理解につながる。図 8 は Fe ナノクラス ターのサイズを Fe 添加量と照射量で整理した結果であ る。低照射側でのクラスターサイズは Fe 添加量に依ら ない。一方、高照射側では Fe 添加量の多い試料ではク ラスターサイズが増加するが、添加量が少ない試料では 頭打ちしている。このように、Fe 添加量の違いは高照 射側、つまり高い燃焼度において現れることが示された。 また、ジルコニウム母相に固溶する Fe 濃度は照射によ り約 0.1 at% まで増加することが確認された [17]。当所 では商用炉で照射された PWR 燃料被覆管の微細組織観 察も実施中である [18]。

5. 終わりに

材料の微細組織の分析には APT だけでなく数多くの 手法が用いられる。当所ではこれら多くの手法を組み合 わせることにより単独の分析手法だけでは得られない情報を引き出し、材料劣化研究に役立てている。

参考文献

- [1] 曽根田直樹, 土肥謙次, 野本明義, 西田憲二, 電力中 央研究所報告 Q06019, 2007.
- [2] 曽根田直樹,中島健一,西田憲二,土肥謙次,電力中 央研究所報告 Q12007, 2013.
- [3] 原子炉構造材の監視試験方法, JEAC4201-2007 [2013
 年追補版],日本電気協会 電気技術規程原子力編, 2014.
- [4] Y. Hashimoto, A. Nomoto, M. Kirk, K. Nishida, "Development of new embrittlement trend curve based on Japanese surveillance and atom probe tomography data," Journal of Nuclear Materials, Vol.553, 153007 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153007
- [5] Seiichi Kawaguchi, Takeharu Nagasaki, Koji Koyama., "Prediction method of tensile properties and fracture toughness of thermally aged cast duplex stainless steel piping", ASME PVP2005-71528, 2005.
- [6] O. K. Chopra, "Estimation of Fracture Toughness of Cast Stainless Steels during Thermal Aging in LWR Systems", NUREG/CR-4513, ANL-15/08 Revision 2, 2016.
- [7] C. Faidy, "Ageing Management of Cast Stainless Steel Components in French PWRs", ASME PVP-2012-78843 2012.
- [8] Y. Miura, T. Sawabe, K. Betsuyaku, and T. Arai, "Thermal Aging Behavior of Grade CF3M Cast Austenitic Stainless Steels", ASME PVP2017-65959, 2017.
- [9] 三浦靖史,赤澤弾,加古謙司,新井拓,"低炭素ステンレス鋼溶接金属の熱時効特性評価に関する電中研の取り組み",保全学会第16回学術講演会要旨集,pp. 579-582,2019.
- [10] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi and N. Soneda, 2012, "Effects of aging temperature on G-phase precipitation and ferrite-phase decomposition in duplex stainless steel," Philosophical Magazine, Vol. 92, Issue 34, pp. 4354-4375..
- [11] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi and N. Soneda, 2012, "Accurate determination of the number density of G-phase precipitation in thermally aged duplex stainless steel," Philosophical Magazine, Vol. 92, Issue 22, pp. 2716-2732.
- [12] F. Garzarolli, R. Schumann, E. Steinberg: "Corrosion

optimized Zircaloy for Boiling Water Reactor (BWR) fuel elements", In: Zirconium in the nuclear industry: tenth international symposium, ASTM STP 1245; pp. 709–723 (1994).

- [13] "軽水炉燃料のふるまい(第4章)",(公財)原子力安 全研究協会,2013.
- [14] S. Ishimoto, T. Kubo, O. Kubota, "Development of New Zirconium Alloys for Higher Burnup Fuel", ENS Top Fuel 2003, Wurtzburg, Germany, 2003.
- [15] N. Itagaki, K. Kakiuchi, Y. Mozumi, T. Furuya, O. Kubota, "Development of new high corrosion resistance Zr alloy "HiFi" for high burnup BWR fuel", ENS TopFuel 2003, Wurtzburg, Germany, 2003.
- [16] Y. Etoh, S. Shimada, "Neutron irradiation effects on intermetallic precipitates in Zircaloy as a function of fluence", Journal of Nuclear Materials, Vol. 200, No. 1, pp. 59-69 (1993).
- [17] T. Sawabe, T. Sonoda, "Evolution of nanoscopic iron clusters in irradiated zirconium alloys with different iron contents", Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 55, No. 10, pp. 1110-1118 (2018).

[18] 澤部孝史,中森文博,園田健, "Nb 添加 PWR 被覆管 の微細組織観察と添加元素の照射挙動",電力中央研 究所報告 L20005 (2021).

(2021年5月14日)

<u>著者紹介</u>



著者:小林 知裕 所属:電力中央研究所 材料科学研究所構造材料領域 専門分野:照射損傷評価



著者:三浦 靖史
 所属:電力中央研究所
 材料科学研究所構造材料領域
 専門分野:環境助長損傷



著者:澤部 孝史 所属:電力中央研究所 原子力技術研究所 燃料・炉心領域 専門分野:燃料被覆管、微細構造解析