

平成 29 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業
英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業

圧力バウンダリ構成部で使用されるステンレス
溶接金属の熱時効脆化評価のための基盤技術開発

成果報告書

平成 30 年 3 月
国立大学法人東北大学

本報告書は、文部科学省の英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業による委託業務として、国立大学法人東北大学が実施した平成 27-29 年度「圧力バウンダリ構成部で使用されるステンレス溶接金属の熱時効脆化評価のための基盤技術開発」の成果を取りまとめたものです。

目 次

概略	viii
1. はじめに	1
2. 業務計画	3
2.1 全体計画	3
2.2 平成 29 年度の成果の目標及び業務の実施方法	8
3. 平成 27-29 年度の実施内容及び成果	10
3.1 ステンレス溶接金属の熱時効試験	10
3.1.1 平成 28 年度までの実施内容及び成果の概要	10
3.1.2 平成 29 年度の実施内容及び成果	10
(1) 供試材並びに実施項目	10
(2) フェライト相の熱時効硬化挙動の評価	11
(ア) 硬さ測定用試料の作製及び試験条件	11
(イ) 熱時効硬化挙動調査結果	11
(3) 熱時効に伴うフェライト相のミクロ組織変化の評価に基づく硬化挙動の検討	12
(ア) TEM 観察用試料の作製	12
(イ) 硬化挙動と熱時効組織変化調査結果の比較並びに考察	12
3.1.3 まとめ	14
3.2 照射済み溶接金属のミクロ組織調査	26
3.2.1 平成 28 年度までの実施内容及び成果の概要	26
3.2.2 平成 29 年度の実施内容及び成果	26
(1) 供試材	26
(2) フェライト相の TEM 観察	27
(3) フェライト相の 3DAP 分析	27
(ア) 試料 A (D316L、未照射、熱時効なし)	28
(イ) 試料 B (D316L、未照射、275°C・8000 時間時効材)	28
(ウ) 試料 K032 (D308L、未照射、熱時効なし)	28
(エ) 試料 4W41 (D316L、照射 (5×10^{24} n/m ² ・時効 (275°C・8000 時間) 材)	29
(オ) 試料 64HC901 (D316L、照射 (2×10^{22} n/m ²)・時効 (275°C・8000 時間) 材)	29
(カ) 試料 KY04 (D308L、照射 (5×10^{24} n/m ²)・時効 (275°C・8000 時間) 材)	29
(4) ミクロ組織調査結果のまとめ並びに考察	30

3.2.3	まとめ	31
3.3	ステンレス溶接金属の熱時効予測モデルの開発	48
3.3.1	G相析出予測モデルの開発（再委託先：北海道科学大学）	48
(1)	統合型熱力学計算システム（Thermo-Calc）による平衡状態図計算（H27～H29）	48
(ア)	汎用熱力学データベースによるG相の安定性の計算（H27～H28）	48
(イ)	新規開発熱力学データベースによるG相の安定性の計算（1）（H28）	48
(ウ)	新規開発熱力学データベースによるG相の安定性の計算（2）（H29）	49
(エ)	照射による過剰空孔が母相に存在する際のG相の安定性の計算（H29）	49
(オ)	G相析出開始温度及びスピノーダル分解開始温度の計算（H29）	50
(2)	析出成長予測ソフトウェア（TC-PRISMA）によるG相析出挙動計算（H28～H29）	51
(ア)	非照射下におけるG相析出挙動の基礎計算（H28）	51
(イ)	非照射下におけるG相析出挙動計算（1）TEM及び3DAPによる文献値の取扱 （H29）	52
(ウ)	非照射下におけるG相析出挙動計算（2）MEPの温度依存性の導入（H29）	53
(エ)	照射下におけるG相析出挙動計算とTTP線図の作成（H29）	54
(3)	まとめ	55
3.3.2	スピノーダル分解予測モデルの開発（再委託先：NIMS）	82
(1)	【平成27年度】過剰空孔が存在する場合のFe-Cr二元系Gibbsエネルギーに関する考察	82
(2)	【平成28年度】過剰空孔が存在する場合のFe-Cr二元系における拡散挙動に関する考察	83
(ア)	過剰空孔を仮定した場合の拡散定数	83
(3)	【平成29年度】過剰空孔が存在する場合の組織成長に関する計算	84
(ア)	過去の知見に関する整理	84
(イ)	ミクロ組織成長シミュレーション	85
(4)	【平成29年度】G相の熱力学関数のモデリングについて	88
(ア)	組成と結晶構造	88
(イ)	副格子モデルと第一原理計算	88
(ウ)	生成エンタルピーの温度依存性について	89
(エ)	熱力学データベースの多元系への拡張とG相の析出計算の確認（3.3.1との協業）	90
(5)	まとめ	91
3.4	研究推進	101
4.	結言	102

表一覧

表 2. 1-1	本業務の全体計画	5
表 2. 1-2	「(1) ステンレス溶接金属の熱時効試験」の詳細スケジュール	5
表 2. 1-3	「(2) 照射済み溶接金属のミクロ組織調査」の詳細スケジュール	5
表 2. 1-4	「(2) 照射済み溶接金属のミクロ組織調査」の供試材一覧とスケジュール	6
表 3. 1-1	各供試材の化学組成、wt%	16
表 3. 1-2	各溶接試料の溶接条件	16
表 3. 1-3	各供試材の TEM-EDX によるフェライト成分分析結果、wt%	16
表 3. 2-1	供試材一覧	34
表 3. 2-2	3DAP 分析結果並びにマイクロビッカース硬さ試験結果のまとめ	46
表 3. 3. 1-1	本研究で開発してきた熱力学データベースの履歴と G 相 ($A_{16}B_7C_6$) の副格子モデル	57
表 3. 3. 1-2	各エンドメンバの生成エンタルピーの温度依存項の値	57
表 3. 3. 1-3	各副格子内での相互作用パラメータの値	58
表 3. 3. 1-4	本研究で用いたステンレス溶接金属の化学組成 [wt%]	58
表 3. 3. 1-5	本研究の計算に用いたステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼の化学組成 [wt%]	58
表 3. 3. 1-6	G 相の各構成元素に対する平衡計算濃度範囲及び空孔濃度範囲 [at%]	59
表 3. 3. 1-7	本研究で用いたステンレス溶接金属非照射熱時効材のフェライト相化学組成 [wt%]	59
表 3. 3. 1-8	MEP の値の調整に用いた G 相の粒径及び熱時効条件と求められた MEP の値	60
表 3. 3. 1-9	各照射条件に対する MEP の値と非照射条件に対する MEP 比の値	61
表 3. 3. 1-10	各温度における非照射及び照射条件に対する MEP の値	61
表 3. 3. 2-1	空孔存在下での拡散定数に必要なパラメータの値	93
表 3. 3. 2-2	Clusters and matrix characteristics measured for the neutron irradiated alloys containing 9 to 18%Cr	93
表 3. 3. 2-3	$Mn_{23}Th_6$ タイプの結晶構造の情報	93
表 3. 3. 2-4	商用熱力学データベース TCFE8 における G 相の熱力学モデル	94
表 3. 3. 2-5	NiAl 合金中で発見されている G 相の組成 [8]	94

図一覧

図 2. 1-1	熱時効予測モデルの開発項目	7
図 2. 1-2	熱時効予測モデルの開発に向けた連携・スケジュール	7
図 3. 1-1	クラッド材試料バミキュラー δ 、レーシー δ 、アシキュラー δ の 335°C 時効硬化挙動 (V:バミキュラー δ 、L:レーシー δ 、A:アシキュラー δ)	17
図 3. 1-2	クラッド材試料の熱時効硬化挙動	17
図 3. 1-3	シュラウド材試料の熱時効硬化挙動	18
図 3. 1-4	ステンレス鋳鋼試料の熱時効硬化挙動	18
図 3. 1-5	各供試材の 335°C 時効硬化挙動	19
図 3. 1-6	シュラウド材試料のバミキュラー δ とグロービュラー δ の 310°C 時効硬化挙動	19
図 3. 1-7	シュラウド材試料のバミキュラー δ とグロービュラー δ の 335°C 時効硬化挙動	20
図 3. 1-8	シュラウド材試料のバミキュラー δ とグロービュラー δ の 475°C 時効硬化挙動	20
図 3. 1-9	各供試材の未時効材と 335°C・12000h 時効後のフェライト相の TEM 明視野像	21
図 3. 1-10	クラッド材試料の 335°C・12000 時間時効材のフェライト相 TEM-EDX 分析結果	21
図 3. 1-11	シュラウド材試料の 335°C・12000 時間時効材のフェライト相の TEM 明視野像	22
図 3. 1-12	各供試材の 475°C・5000 時間時効材のフェライト相 TEM 明視野像	22
図 3. 1-13	クラッド材試料の 475°C・5000 時間時効材のフェライト相 TEM-EDX 分析結果	23
図 3. 1-14	シュラウド材試料の 475°C・5000 時間時効材のフェライト相 TEM-EDX 分析結果	23
図 3. 1-15	クラッド材試料の 475°C・1000 時間、5000 時間時効材のフェライト相 TEM 明視野像	24
図 3. 1-16	308 鋼溶接金属の 475°C・7500 時間時効材のフェライト相の TEM 明視野像 [6]	24
図 3. 1-17	鋼種の異なる複数のステンレス鋳鋼の 400°C・1500 時間時効材のフェライト相の硬さの比較 [7-9]	25
図 3. 1-18	CF8M の 400°C・1500 時間時効材のフェライト相内の 3DAP 分析結果 [10]	25
図 3. 2-1	試料 A の TEM を用いたミクロ組織観察結果	35
図 3. 2-2	試料 B の TEM を用いたミクロ組織観察結果	35
図 3. 2-3	試料 K032 のミクロ組織観察結果	36
図 3. 2-4	試料 A のアトムマップ	37
図 3. 2-5	試料 A における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析	37
図 3. 2-6	試料 A における Cr, Ni, Si, Mn の頻度分布	38
図 3. 2-7	試料 B のアトムマップ	38
図 3. 2-8	試料 B における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析	39
図 3. 2-9	試料 B における Cr, Ni, Si, Mn の頻度分布	39
図 3. 2-10	試料 K032 のアトムマップ	40
図 3. 2-11	試料 K032 における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析	40
図 3. 2-12	試料 K032 における Cr, Ni, Si, Mn の頻度分布	41

図 3. 2-13	試料 4W41 のアトムマップ	41
図 3. 2-14	試料 4W41 における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析	42
図 3. 2-15	試料 4W41 における Cr, Fe, Ni, Si, Mn の頻度分布	42
図 3. 2-16	試料 64HC901 のアトムマップ	43
図 3. 2-17	試料 64HC901 における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析	43
図 3. 2-18	試料 64HC901 における Cr, Fe, Ni, Si, Mn の頻度分布	44
図 3. 2-19	試料 KY04 のアトムマップ	44
図 3. 2-20	試料 KY04 における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析	45
図 3. 2-21	試料 KY04 における Cr, Fe, Ni, Si, Mn の頻度分布	45
図 3. 2-22	照射材で認められた Ni-Mn-Si クラスターの粒径分布	47
図 3. 3-1	本研究における計算科学を用いた熱時効組織変化評価システムのフローチャート	62
図 3. 3. 1-1	表 3. 3. 1-4 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材の 475°C における G 相の構成元素計算結果及び本事業で得られた実験結果	62
図 3. 3. 1-2	表 3. 3. 1-4 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材の 475°C における G 相の構成元素計算結果及び本事業で得られた実験結果	62
図 3. 3. 1-3	表 3. 3. 1-5 に示した組成を有するステンレス鋳鋼の空孔濃度を变化させた際の 320°C における平衡相計算結果。(b) は (a) の赤枠部分の拡大図。	63
図 3. 3. 1-4	表 3. 3. 1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の空孔濃度を变化させた際の 320°C における平衡相計算結果。(b) は (a) の赤枠部分の拡大図。	64
図 3. 3. 1-5	表 3. 3. 1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°C における平衡相の安定性に及ぼす C 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0. 1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3. 3. 1-5 に示した化学組成の値。	65
図 3. 3. 1-6	表 3. 3. 1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°C における平衡相の安定性に及ぼす Si 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0. 1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3. 3. 1-5 に示した化学組成の値。	66
図 3. 3. 1-7	表 3. 3. 1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°C における平衡相の安定性に及ぼす Mn 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0. 1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3. 3. 1-5 に示した化学組成の値。	67
図 3. 3. 1-8	表 3. 3. 1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°C における平衡相の安定性に及ぼす Ni 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0. 1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3. 3. 1-5 に示した化学組成の値。	68
図 3. 3. 1-9	表 3. 3. 1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°C における平衡相の安定性に及ぼす Cr 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0. 1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3. 3. 1-5 に示した化学組成の値。	69

図 3.3.1-10	表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°C における平衡相の安定性に及ぼす Mo 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0.1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値。	70
図 3.3.1-11	表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°C における平衡相の安定性に及ぼす N 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0.1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値。	71
図 3.3.1-12	表 3.3.1-4 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材の 300~1500°C における平衡相計算結果。(b) は (a) の赤枠部分の拡大図。	72
図 3.3.1-13	表 3.3.1-4 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材の 300~1500°C における平衡相計算結果。(b) は (a) の赤枠部分の拡大図。	73
図 3.3.1-14	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材のフェライト相の各温度に対する QF 値計算結果	74
図 3.3.1-15	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材のフェライト相の各温度に対する QF 値計算結果	74
図 3.3.1-16	各文献値及び本研究の実験結果を再現するよう調整された MEP の値	75
図 3.3.1-17	式 (1) で求められた MEP の値と温度の関係	75
図 3.3.1-18	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材及びシュラウド材の 475°C、非照射下における G 相の平均粒径計算結果。(b) は (a) の赤枠部分の拡大図。	76
図 3.3.1-19	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材及びシュラウド材の 475°C、非照射下における G 相の体積分率計算結果。	77
図 3.3.1-20	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材及びシュラウド材の 475°C、非照射下における G 相のサイズ分布率計算結果。	77
図 3.3.1-21	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材の 475°C、非照射下における各熱時効時間に対する G 相のサイズ分布計算結果。(b) は (a) の拡大図。	78
図 3.3.1-22	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材の 475°C、非照射下におけるフェライト相中の元素濃度計算結果。(b) は (a) の赤枠部分の拡大図。	79
図 3.3.1-23	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材の 475°C、非照射下におけるフェライト相中の元素濃度計算結果。(b) は (a) の赤枠部分の拡大図。	80
図 3.3.1-24	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材の非照射下及び照射下における TTP 線図計算結果。	81
図 3.3.1-25	表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材の非照射下及び照射下における TTP 線図計算結果。	81
図 3.3.2-1	Thermo-Calc/SSOL5 による Fe-Cr 二元系状態図	95
図 3.3.2-2	Fe-Cr 二元系における 500 °C での BCC 相に対する QF 因子	95
図 3.3.2-3	Fe-Cr 二元系における 300 °C での BCC 相に対する QF 因子	95

図 3.3.2-4	空孔量を 1 at. %とした場合の仮想三元系計算状態図	96
図 3.3.2-5	空孔量を 1 at. %とした場合の 500 °Cにおける BCC 相の QF 値の変化	96
図 3.3.2-6	空孔量を変化させた場合の 700 °Cにおける Gibbs エネルギー曲線	96
図 3.3.2-7	空孔量を 1 at. %とした場合の拡散定数の変化	97
図 3.3.2-8	673K、70 時間後の相分離傾向(左から Cr 量(at. %) : 22, 25, 30, 40, 50)	98
図 3.3.2-9	温度を変化させた場合の分離波長の違い(Fe-25 at. %Cr 合金、70 時間後)	98
図 3.3.2-10	20at. %Cr の相分離の様子(64x64nm)と線分析の結果	98
図 3.3.2-11	空孔率と二相分離開始時間の関係(バルク拡散のみ(青)、高速拡散を加味(赤))	99
図 3.3.2-12	Mn ₂₃ Th ₆ タイプの結晶構造(緑 : Th、赤 : Mn)	99
図 3.3.2-13	TTL 社製鉄基合金用熱力学データベースにおける G 相終端組成の熱力学関数の温度変化	99
図 3.3.2-14	Fe-Mo 系二元系/Cr-Mo 系二元系状態図	100
図 3.3.2-15	商用熱力学データベース(TCFE9)を用いた実験組成の相分率線図	100

略語一覧

3DAP: Three-Dimensional Atom Probe Field Ion Microscope (3次元アトムプローブ電界イオン顕微鏡)

BCC: Body Centered Cubic Lattice (体心立方格子)

CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (計算状態図)

EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy (エネルギー分散型 X 線分析)

ESW: Electroslag Welding (エレクトロスラグ溶接)

SMAW: Shielded Metal Arc Welding (被覆アーク溶接)

SEM: Scanning Electron Microscope (走査型電子顕微鏡)

SIM: Scanning Ion Microscope (走査イオン顕微鏡)

TEM: Transmission Electron Microscope (透過型電子顕微鏡)

TIG (溶接): Tungsten Inert Gas (タングステン-不活性ガス溶接)

概略

原子炉容器内面クラッドや一次系配管の溶接部等には、ステンレス溶接金属が使用されている。ステンレス溶接金属は二相組織であるため、長期間の運転により熱時効脆化を起こすことが懸念される。しかし、従来、ステンレス鋳鋼については熱時効脆化評価が行われているものの、ステンレス溶接金属については明確な要求がない。今後、原子力施設の長期健全性評価の観点から、ステンレス溶接金属の評価を行っていくことが考えられるが、ステンレス鋳鋼を対象とした評価手法がそのまま適用可能か否かは必ずしも明確ではない。本研究では、ステンレス溶接金属の熱時効脆化要因と予想されるスピノーダル分解等のマイクロ組織調査に基づいて熱時効組織変化挙動を明らかにするとともに、その予測手法を計算材料科学によるシミュレーションにより開発する。また、中性子照射を受けたステンレス溶接金属のマイクロ組織調査を行い、照射環境の熱時効組織変化に及ぼす影響を検討する。以下に3カ年計画の3年目である本年の業務の成果・実績を述べる。

(1) ステンレス溶接金属の熱時効試験

平成28年度に引き続き、熱時効処理ならびにフェライト相硬さ試験を行うことで、より長時間側（最大約12000時間以上）の熱時効硬化データを取得した。フェライト相の熱時効硬化挙動（硬化速度ならびに最大硬さ）の試料間における違いの有無を評価し、有意な違いが認められたため、その影響因子を検討した。また上記の観点から、得られた結果をステンレス鋳鋼について蓄積されてきた知見と比較・考察した。

本研究の範囲内では、ステンレス鋼溶接金属とステンレス鋳鋼との間で、熱時効硬化挙動（硬化速度ならびに最大硬さ）に大きな違いは無いと判断された。むしろ、鋼種（すなわち δ 相成分）の影響の方がより大きいと考えられた。成分の観点からは、Moが時効硬化の加速因子として働くことが示唆された。これは、これまで主にステンレス鋳鋼で報告されていた知見と整合する。加えて、溶接金属特有のパラメータとして凝固モードに着目して、これまで検討されていなかった、形態の異なる δ 相の時効硬化挙動について具体的なデータを取得した。FAモード凝固 δ については、バミキュラー δ で代表して評価すれば概ね非保守側の評価とはならないことを示唆する結果が得られた。一方でAF凝固モード δ については、明確な時効硬化挙動は認められなかった。さらに硬化挙動と微視組織変化の関係を調査した結果、実機ステンレス鋼溶接部で顕在化する可能性のある熱時効硬化のメカニズムの観点からは、スピノーダル分解が支配的であると考えられた。

(2) 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査

平成27年度に策定した試験計画案に基づいて、未照射の未時効ならびに時効済みステンレス溶接金属から平成28年度に作製した試料を用いて3DAP分析ならびにTEM観察を実施することで、析出物形成ならびにスピノーダル分解発生の有無を調査した。得られた結果を平成28年度に得られた照射材のマイクロ組織調査結果と比較することで、ステンレス溶接金属の低温熱時効組織変化に及ぼす中性子照射影響について、機構論ならびに速度論的見地から検討した。

SUS316L 溶接金属試料について、非照射・未時効材、非照射・時効（275℃・8000時間）材、照射（ 5×10^{24} n/m²、 2×10^{22} n/m²）・時効（275℃・8000時間）材の4種類を、SUS308L 溶接金

属試料について、非照射・未時効材、照射 ($5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$)・時効 ($275^\circ\text{C} \cdot 8000 \text{ 時間}$) 材の 2 種類をそれぞれ準備し、フェライト相を対象としたマイクロ組織調査を完了した。

TEM 観察においては、いずれの試料においてもスピノーダル分解の可能性を示唆する変調組織や G 相の可能性が考えられる析出物も、明瞭なものは認められなかった。3DAP 分析においては、いずれの照射材においてもスピノーダル分解によるものと推察される Cr 濃度変調ならびに Ni-Mn-Si クラスタ (G 相前駆体) の形成が認められた。一方で非照射材においては、時効の有無によらず有意なマイクロ組織変化は認められなかった。すなわち、熱時効に中性子照射が重畳することで、単純熱時効条件と比較してスピノーダル分解ならびに G 相形成が加速されることを支持する結果が得られた。加えて、取得した Cr 濃度変調の程度ならびにクラスタサイズ・数密度の情報に基づいて、機構論ならびに速度論の見地から主に文献情報との比較・考察を行った。

(3) ステンレス溶接金属の熱時効予測モデルの開発

① G 相析出予測モデルの開発

平成 28 年度に第一原理計算で見積もった G 相の生成エンタルピーを既存の熱力学データベースに組み込み、ステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼を対象として、照射による過剰空孔の影響を加味したスピノーダル分解予測モデルとの連成により、過剰空孔が存在する母相から G 相が析出するモデルを構築し、G 相の析出及び成長挙動を析出成長予測ソフトウェア (TC-PRISMA) により評価した。計算により得られた平衡状態と本事業で得られた実験データあるいは文献情報との間で乖離が認められたため、この理由を検討した上で熱時効脆化評価のための熱時効予測モデルの高精度化を行った。

平成 28 年度に開発した熱力学データベースを用いて G 相の熱力学平衡計算を行い、本事業で得られた実験データと比較したところ、G 相への Si の添加効果が過度に安定側に評価されていることや、G 相そのものの安定性が過小評価されているという問題が明らかとなったため、この点を改良した。改良した熱力学データベースを用いて、照射による過剰空孔の影響を拡散速度の増加として扱い、本事業で得られた実験データを再現可能な熱時効予測モデルを構築した。

② スピノーダル分解予測モデルの開発

平成 27 年度に評価を行った空孔を含む熱力学データと、平成 28 年度に検討を行った空孔を含む拡散係数のデータを組み合わせて、過剰空孔を想定した Fe-Cr 系のデータベースを構築した。得られた熱力学データを Phase Field 法に組み込み、Fe-Cr 系における BCC 相の二相分離の時間過程を計算し、スピノーダル分解の開始時間の評価を行った。さらに析出成長予測ソフトウェア (TC-PRISMA) を用いて多元系における析出挙動予測に必要なパラメータ (界面エネルギー、拡散加速因子など) の調整を行った。次に多元系の熱力学データベースに空孔の情報を組み込むことで、G 相の析出が過剰空孔を含む母相から起きる現象を考慮できるようにし、G 相析出開始時間を本事業で得られた実験データあるいは文献情報と比較した。

α 相の二相分離傾向については、計算規模の拡大を目的にプログラムの並列化を行うことで、1 万時間超の挙動を模擬することが可能になった。前年度までの研究で、過剰空孔の存在が二相分離を加速する要因となることが示唆されていたが、今年度の動力的な計算から、二相分離の抑制要因ともなり得ることが判明し、実現象をより精度良く予測するためには、転位ルー

プなど微視組織の効果についての検討も必要であることがわかった。また、二相分離に関する分離波長のような特徴量に関する時系列的な情報も求め、文献情報と比較を行った。

さらに、熱力学データベースを多元系に拡張したことで、多元系の熱力学平衡計算を行えるようになった。また、G 相の熱力学関数に温度依存項を導入し、本研究で得られた実験結果を再現できるように精度を向上させた。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため業務参加者が集まって委員会を開催した。

研究推進委員会を 4 回開催した。委員会では活発な議論が行われ、各タスク間の連携方法、最終的な成果の取りまとめ方ならびに成果公表計画について業務参加者全体で協議・確認した。

以上、3 年目の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。

1. はじめに

平成 23 年 3 月 11 日の東日本大震災の発生に伴い、東京電力福島第一原子力発電所では全交流電源喪失及び最終ヒートシンク喪失が発生し、炉心損傷に至った。この福島事故に対する原子力関係者内外からの指摘事項として、安全に関する新知見や新技術を施設に的確に反映し、リスク情報を規制に反映させることにより、世界最高水準の安全レベルを維持するシステムの欠如が指摘されている。今後のプラント安全性確保のためには、顕在化していない劣化事象に対しても、機構論的に発現の可能性が考えられるものについては、プロアクティブに対応することが極めて重要である。

軽水炉の燃料支持金具や炉心スプレイスパージャに使用されているステンレス鋳鋼は、高強度で耐食性に優れ、複雑形状の成型が可能な材料であるが、本材料はフェライト相とオーステナイト相の二相から構成される二相ステンレス鋼である。フェライト相を含むステンレス鋼の使用上の留意点として、300℃程度以上の温度での長時間の使用により、フェライト相内でスピノーダル分解や G 相 (Ni, Si, Mo 主体の金属間化合物) の析出が生じ、これに伴い脆化が生じることがあげられる。このため、プラント高経年化に伴う健全性評価基準において、ステンレス鋳鋼使用部位について注意すべき事項として熱時効脆化が規定されている。さらに、炉内環境において中性子照射を受けることにより形成する照射欠陥がスピノーダル分解に至る過程を加速し、より熱時効脆化が生じやすくなる可能性が指摘されている。このような観点から、米国 NRC や IAEA は、軽水炉で使用されているステンレス鋳鋼に対し、照射による熱時効加速を考慮したプラント運転管理の必要性を指摘しており、国内においても鋭意検討が進められつつある。オーステナイト系ステンレス鋼の場合は、熱時効による脆化は生じないので照射影響のみを考えればよいが、二相ステンレス鋼の場合は熱時効脆化が生じることが知られているため、熱時効と照射の重畳の影響を考える必要がある。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼製の構造物の溶接部に用いられる溶接金属も、フェライト相とオーステナイト相の二相から構成される二相ステンレス鋼である。例えば、原子炉容器の耐食性確保のために使用されているステンレスクラッド材や、原子炉再循環系配管の溶接部にもステンレス溶接金属が使用されている。これらの部位は圧力バウンダリを構成するため、冷却材保持機能の観点から安全上重要である。しかしながら、従来、ステンレス溶接金属については、二相ステンレス組織であるものの、これまでの使用経験上問題が生じていないことから、熱時効脆化の評価部位としては明確な要求がない。二相ステンレスの脆化機構がフェライト相におけるスピノーダル分解や G 相の析出であることを考えると、機構論的には熱時効脆化の可能性が考えられ、プラント運転期間延長後の長期間使用に備えて熱時効脆化の評価手法を確立しておくことが望ましい。

ステンレス鋳鋼については、プラントでの長期使用後のマイクロ組織調査、機械的特性の確認データなどが取得され、また、H3T モデルなどの、熱時効による脆化予測モデルにより問題の有無が評価されている。一方、ステンレス溶接金属は、フェライト相とオーステナイト相の二相から構成される二相ステンレス鋼であることはステンレス鋳鋼と同じであるが、フェライト組織の大きさや連続性と異方性、溶接スラグ等の不純物元素、溶接残留応力など、ステンレス鋳鋼と異なる点もあり、このような相違点が熱時効脆化にどのような影響を及ぼすかについては、必ずしも明らかになっていない。

さらに、ステンレス鋳鋼に対し指摘されている熱時効と照射の重畳による脆化加速の可能性は、ステンレス鋳鋼を対象に取得された熱時効と照射が重畳した場合の脆化加速を示唆するデータによるもので、ステンレス溶接金属を対象としたものではない。また、熱時効時間、照射量、成分などをパラメータとして、系統的にマイクロ組織等を調査した例はない。

このような背景を鑑みると、ステンレス溶接金属の長期間使用後の熱時効脆化評価を行うための基盤技術として、ステンレス鋳鋼とステンレス溶接金属における熱時効脆化機構の違いの有無を見極め、これまでのステンレス鋳鋼に対する知見の活用可否や、評価に際しての新たな開発課題の有無を明確にしておく必要がある。本研究では、ステンレス溶接金属の熱時効脆化の要因となるマイクロ組織変化（とその影響要因）を調査し、ステンレス鋳鋼と共通に活用できる知見と溶接金属特有の考慮すべき事項の有無を検討し、ステンレス溶接金属に対する熱時効脆化評価のための基盤技術情報を提供することを目的とする。

まず、ステンレス溶接金属の熱時効前後のマイクロ組織と機械的特性の関係を評価する。具体的には、異なる成分あるいは溶接条件で製作したステンレス溶接金属を準備し、複数レベルの温度で最大 10,000 時間程度の熱時効処理を施す。その後、透過型電子顕微鏡（TEM）や 3 次元アトムプローブ（3DAP）によるマイクロ組織観察を行い、スピノーダル分解の発現の有無、G 相などの析出物の有無を確認するとともに、微小硬さ試験により硬化の有無を確認する。

一方、ステンレス溶接金属の熱時効組織変化機構について、理論面からも検討する。具体的には、ステンレス溶接金属を構成する成分系について、統合型熱力学計算システム（Thermo-Calc）による熱力学平衡計算を行う。スピノーダル分解の駆動力の大きさをギブスエネルギー曲線から評価する他、G 相の相安定性に対する溶接金属の組成の影響評価を行い、ステンレス鋳鋼に対する同様な計算結果と比較することで溶接金属特有の事項の有無を検討する。

さらに、溶接金属のマイクロ組織変化に対する速度論的検討を行い、熱時効組織変化の予測モデルを構築する。具体的には、G 相析出については析出成長予測ソフトウェア（TC-PRISMA）により、古典的核生成理論に基づき G 相の析出及び成長に影響を与える因子の抽出を行う。一方、スピノーダル分解については、フェーズフィールドモデルを用いてスピノーダル分解発現までの時間を予測する。これらの計算結果と前述の実験結果を比較することにより、溶接金属特有の考慮事項の有無を検討するとともに、構築した熱時効組織変化予測モデルの高精度化を図る。

次に、炉内環境における中性子照射下での溶接金属の熱時効組織変化挙動を調査することを目的として、中性子照射された異なる成分・照射量のステンレス溶接金属を対象にマイクロ組織を調査する。具体的には、透過型電子顕微鏡（TEM）や 3 次元アトムプローブ（3DAP）によるマイクロ組織観察を行い、スピノーダル分解の発現の有無、G 相などの析出物の有無を確認するとともに、微小硬さ試験により硬化の有無を確認する。この照射ステンレス溶接金属の分析結果と、先に構築したステンレス溶接金属に対する予測モデルによる計算結果を比較する。比較検討の結果から、ステンレス溶接金属の熱時効組織変化に対する中性子照射の影響の有無を評価する。

これらの検討結果を総合的に評価し、ステンレス鋳鋼とステンレス溶接金属の熱時効挙動の相違の有無を明らかにするとともに、ステンレス溶接金属のマイクロ組織変化予測モデルを提案する。さらに、ステンレス溶接金属の熱時効脆化に対する中性子照射の影響の有無を明らかにする。

2. 業務計画

2.1 全体計画

本業務の全体計画を表 2.1-1 に示す。設定した目的・計画に沿って、実験並びに計算の両面から本事業を遂行する。本事業の最終的な到達目標は、(1) ステンレス溶接金属の熱時効挙動の整理（二相ステンレス鋳鋼との比較・考察を含む）、(2) 熱時効硬化挙動への中性子照射の影響有無の明確化、(3) 時効組織変化（G 相析出、スピノーダル分解）の予測技術開発、である。

前述の通り、従来、ステンレス溶接金属については、二相ステンレス組織であるものの、これまでの使用経験上問題が生じていないことから、熱時効脆化の評価部位としては明確な要求がない。二相ステンレスの脆化機構がフェライト相におけるスピノーダル分解や G 相の析出であることを考えると、機構論的には熱時効脆化の可能性が考えられるが、ステンレス溶接金属の熱時効挙動についての知見は限られており、溶接条件や化学組成が熱時効脆化挙動に与える影響についても不明な点が多い。そこで「(1) ステンレス溶接金属の熱時効試験」では、溶接条件並びに化学組成が異なる複数のステンレス鋼溶接部試料を準備し、フェライト相の占有率、成分、連続性と異方性を調査する。次に、これらの試料に対して、スピノーダル分解が優先して生じる（すなわち α' 析出が優先して生じることのない）と考えられている 300°C 台前半以下の温度域を中心に低温時効を施し、熱時効による組織変化（フェライト相のスピノーダル分解、G 相析出など）とフェライト相の硬さの変化を調査する。組織変化に及ぼす成分あるいは溶接条件の効果を評価するとともに、ステンレス鋳鋼について蓄積されてきた知見と比較して相違の有無を考察する。

「(1) ステンレス溶接金属の熱時効試験」の詳細スケジュールを表 2.1-2 に示す。

「(2) 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査」では、ホットセル施設に保管されている照射済みステンレス溶接金属について、照射量や照射温度等の照射条件、化学組成や溶接条件等を調査し、試験に供する中性子照射材を選定する。照射済みステンレス溶接金属から、FIB 等により試料の一部を切り出し、FE-TEM や 3DAP により照射欠陥や析出物形成、スピノーダル分解発生の有無等のマイクロ組織を調査する。調査は、同一組成で異なる照射量の試料の分析と、照射量並びに照射温度が同等で異なる化学組成の試料を分析する。組織変化に及ぼす照射量と化学成分の影響を評価するとともに、後述する熱力学計算による TTP 曲線計算結果との比較検討により、ステンレス溶接金属の熱時効に対する中性子照射の影響を評価する。「(2) 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査」の詳細スケジュールを表 2.1-3 に示す。また、本タスクで使用する供試材一覧とスケジュールを表 2.1-4 に示す。3-①と 3-②を比較することで、フェライトの相分離への熱時効のみ（照射なし）の影響が評価可能である。また 3-②と 1 及び 2（いずれも熱時効条件は同等）を比較することで、フェライトの相分離への照射の影響を評価できると考えられる。4 と 5 は熱時効+照射による相分離への鋼種（化学組成）の影響を評価するために実施する。

「(3) ステンレス溶接金属の熱時効脆化予測モデルの開発」の計画について述べる。圧力バウンダリ構成部で使用されるステンレス溶接金属の熱時効脆化を精度良く評価するためには、スピノーダル分解による二相分離と G 相の析出を、照射による影響を加味した上で理解することが重要である。本来はこれら二つの現象の重畳を考える必要があるが、本研究では二つの現象を個別に理解し、将来的に連成問題として重畳現象を捉えるための基礎的な考察を行うことを目的としている。つまり時間発展の問題を考える上で、個々の現象を組み合わせて時間発展を考えるよ

うな弱連成問題として重畳現象を理解しようとするものである。本研究における熱力学計算による G 相析出、スピノーダル分解予測モデルの開発項目を図 2.1-1 に示す。

G 相は Ni, Si, Mn, Mo 等からなる fcc 構造の金属間化合物であり、照射による影響はスピノーダル分解で生じる α (Fe rich) 相及び α' (Cr rich) 相ほど大きくないと考える。本研究では、照射下においても G 相中には原子空孔が多くは存在せず、非照射下における生成エンタルピーと同じ程度のエンタルピーを持つものと仮定して熱力学計算を行う。具体的には、ステンレス溶接金属を構成する成分系について、統合型熱力学計算システム (Thermo-Calc) による熱力学平衡計算を行って、G 相の相安定性に対する温度及び溶接金属の組成の影響を評価する。その後、析出成長予測ソフトウェア (TC-PRISMA) により、古典的核生成理論に基づき G 相の析出及び成長に影響を与える因子の抽出を行い、これらの計算結果と実験結果を比較することにより、溶接金属特有の考慮事項の有無を明らかにするとともに、構築した G 相析出予測モデルの高精度化を図る。本事業終了時には、次節で述べる照射による原子空孔の影響を加味したスピノーダル分解予測モデルとの連成により、過剰空孔が存在する母相から G 相が析出するモデルを考察し、TTP (time temperature precipitation) 線の相関を評価することを目指している。これらのことを達成するためには、G 相の熱力学的評価が必須であるが、多成分系の G 相に関しての熱力学的な考察はこれまでほとんどなく、参照できる情報が少ないため、結晶を構成する元素の組み合わせの生成エンタルピーを適切な方法で見積もった上で、熱力学モデルに反映することを考える必要がある。

スピノーダル分解による二相分離に関しては、主に主成分である Fe と Cr の影響が大きいと考え、ここに照射による過剰空孔の影響を加味することにする。これを多元系にするためには、多くの熱力学的パラメータを評価する必要が出てくるが、既存の多元系熱力学データに対して、空孔生成エネルギーなどを仮定して拡張することになる。過剰空孔が存在する Gibbs エネルギーの評価ができれば、空孔が保存量として存在すると仮定した場合の相安定性の評価が可能となる。その後、拡散に関する考察を行い、相分解に関する時間的な知見を得ようとするものである。スピノーダル分解に関しては照射の影響が Gibbs エネルギーに勘案されるために、G 相析出予測モデルと連成することにより、G 相の相対的な相安定性も変わってくることになる。このように相分解のモデルと析出のモデルを時間軸に対して個別に扱う技術を確立することにより、本事業終了時には、優先的に現象を支配する要因をモデル合金のみならず、組成に対して汎用的に予測可能なモデルを構築することを目指している。

熱時効予測モデルの開発に向けた連携・スケジュールを図 2.1-2 に示す。計算と実験の照合を行うためには、相境界の情報や硬さの情報等が必要となると考えられる。特に照射下、非照射下での熱物性の差異がわかるようなデータが重要となる。このような過程で本研究により開発されるステンレス溶接金属の熱時効組織変化予測モデルは、熱時効脆化挙動に対する速度論的検討が可能であり、熱力学的評価結果に基づいて、時間を考慮した熱時効脆化影響因子の抽出や、長時間使用後のステンレス溶接金属のマイクロ組織予測が可能となると期待される。さらに将来的には、一般的な硬化のモデリングに対する指針を得ることにより、組織因子と硬さを結びつけるパラメータを検討することで、熱力学的な考察から硬化挙動を予測し、寿命予測に資する知見獲得及び有効な対策指針の提案につながるモデルへと展開していくことが期待できる。

表 2.1-1 本業務の全体計画

項目	年度	平成27年度 (10月～)	平成28年度	平成29年度
(1) ステンレス溶接金属の熱時効試験(東北大学)		試料準備・評価	熱時効試験	熱時効試験、評価並びに考察
(2) 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査(東北大学)		試料準備・評価	マイクロ組織評価	マイクロ組織調査、評価ならびに考察
(3) ステンレス溶接金属の熱時効脆化予測モデルの開発		既存モデルによる計算	非照射材試験との比較・検証	照射影響のモデルへの反映
① G相析出予測モデルの開発(北海道科学大学)		モデルパラメータ調査	モデルへの反映方法の検討	計算による評価と動力学的考察
②スピノーダル分解予測モデルの開発(NIMS)				
(4) 研究推進		委員会の開催 ▽	委員会の開催 ▽	委員会の開催 ▽
(5) 総合評価 <最終的な到達目標>		<ul style="list-style-type: none"> ・ステンレス溶接金属の熱時効挙動の整理 ・中性子照射の影響有無の明確化 ・時効組織変化の予測技術開発 		

表 2.1-2 「(1) ステンレス溶接金属の熱時効試験」の詳細スケジュール

項目	年度	27	28	29
(1) ステンレス溶接金属の熱時効試験(東北大学)		①溶接試料の準備	①溶接組織のキャラクタリゼーション	
① 試料準備・溶接組織評価		②熱時効試験条件検討	②熱時効処理	
② 熱時効試験			②時効硬化挙動の評価	
③ 総合評価			③組織変化に及ぼす成分あるいは溶接条件の効果の評価	
<到達目標>		①溶接試料入手、組織・成分情報のまとめ ②熱時効処理条件の決定、時効開始	①、②溶接金属の時効硬化挙動に及ぼす組織・成分の影響まとめ	③ステンレス溶接金属の熱時効挙動の整理

表 2.1-3 「(2) 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査」の詳細スケジュール

項目	年度	27	28	29
(2) 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査(東北大学)		①照射材の選定		
① 照射材の調査・選定		②外注先の決定	②組織調査、硬度測定、TEM/3DAP試料作製	
② 照射材の分析			②TEM・3DAPによるマイクロ組織調査	
③ 総合評価		③試験計画案の策定	③照射による組織変化への組成の影響評価 ③時効組織変化への中性子照射の影響評価	
<到達目標>		①照射材の選定 ②外注先の決定、組織、硬度調査 ③試験計画案策定	②マイクロ組織調査用試料の作製	③中性子照射の影響有無の明確化

表 2.1-4 「(2) 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査」の供試材一覧とスケジュール

No.	照射炉	種類／溶接方法	照射(時効)時間、h	照射量($\times 10^{24}n/m^2$, $>1MeV$)	試料番号	2015年度					2016年度					2017年度							
						熱時効	金相・硬さ	TEM試料作製	TEM観察	3DAP試料作製	3DAP分析	熱時効	金相・硬さ	TEM試料作製	TEM観察	3DAP試料作製	3DAP分析	熱時効	金相・硬さ	TEM試料作製	TEM観察	3DAP試料作製	3DAP分析
1	ハルデン炉	D316L/SMAW	約8000	約 $5 \times 10^{24}n/m^2$	4W41 or 42	-	実施	実施	-	実施	-	-	済	済	実施	済	実施	-	済	済	済	済	済
2	ハルデン炉	D316L/SMAW	約8000	約 $2 \times 10^{22}n/m^2$	64HC90 3 or901	-	実施	実施	-	実施	-	-	済	済	実施	済	実施	-	済	済	済	済	済
3-①	未照射	D316L/SMAW	0	0		-	実施	-	-	-	-	-	実施	実施	-	実施	-	-	済	済	実施	済	実施
3-②	未照射	D316L/SMAW	8000 (要熱時効処理)	0		実施	-	-	-	-	-	実施	実施	実施	-	実施	-	済	済	済	実施	済	実施
4	ハルデン炉	D308L/SMAW	約8000	約 $5 \times 10^{24}n/m^2$	KY04	-	実施	実施	-	実施	-	-	済	済	実施	済	実施	-	済	済	済	済	済
5	未照射(汚染あり)	D308L/SMAW	0	0		-	-	-	-	-	-	-	実施	実施	-	実施	-	-	済	済	実施	済	実施

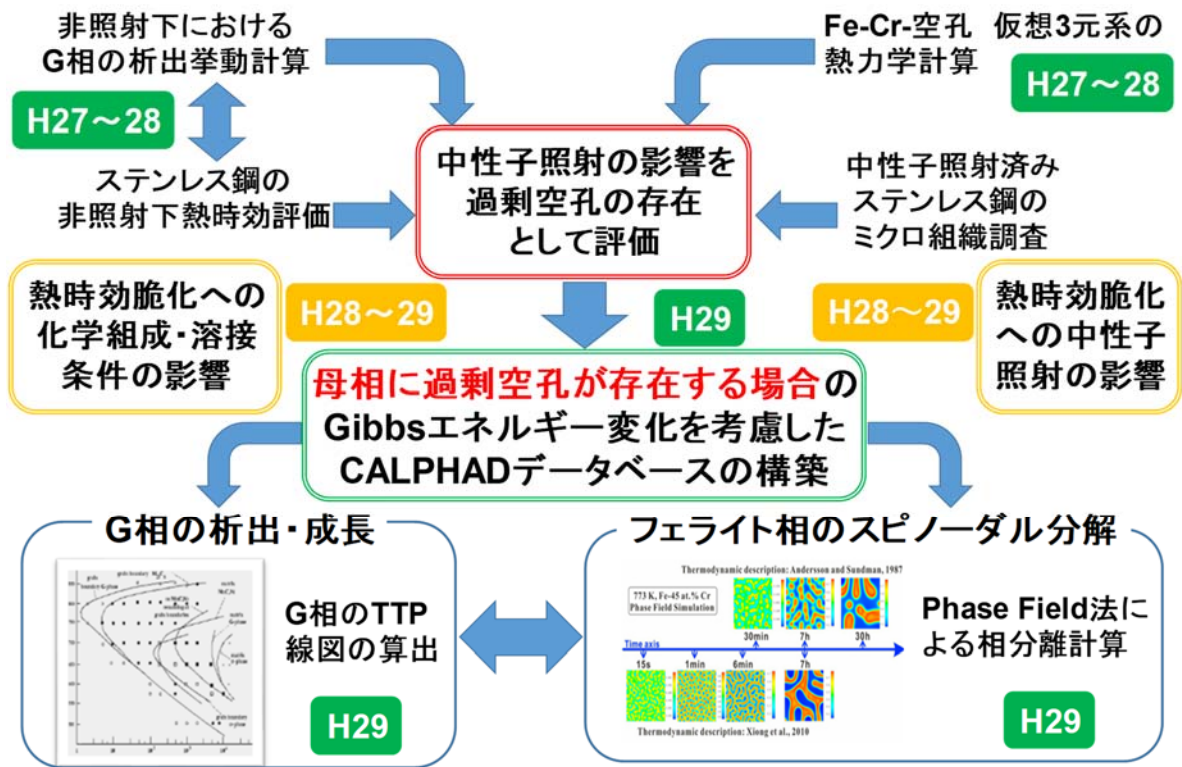


図 2. 1-1 熱時効予測モデルの開発項目

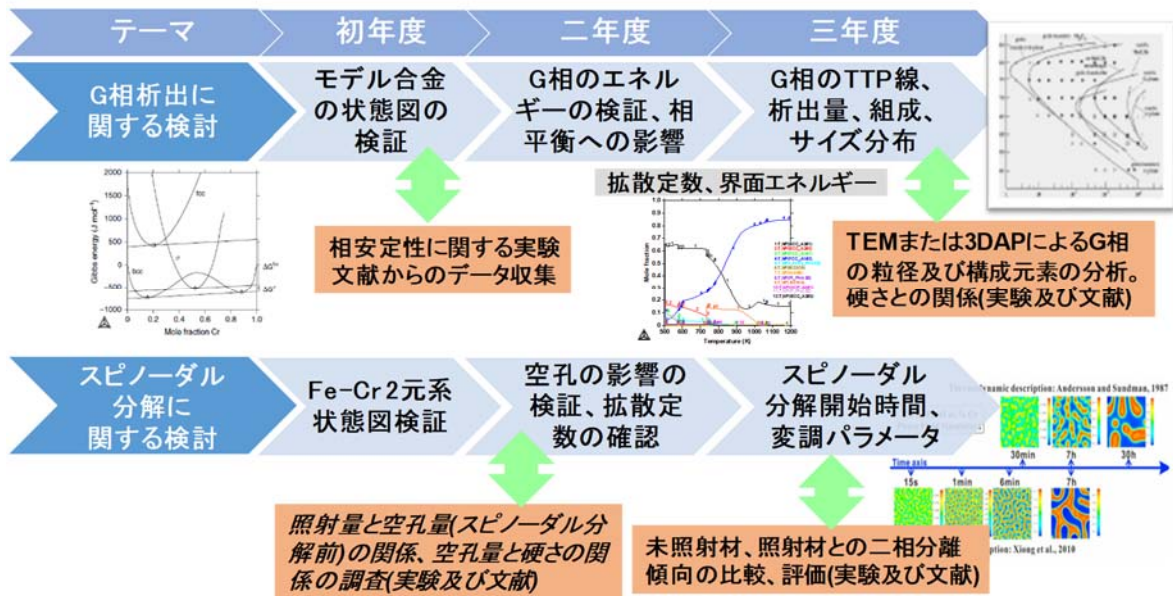


図 2. 1-2 熱時効予測モデルの開発に向けた連携・スケジュール

2.2 平成 29 年度の成果の目標及び業務の実施方法

(1) ステンレス溶接金属の熱時効試験

平成 28 年度に引き続き、熱時効処理ならびにフェライト相硬さ試験を行うことで、より長時間側（最大約 12000 時間以上）の熱時効硬化データを取得する。フェライト相の熱時効硬化挙動（硬化速度ならびに最大硬さ）の試料間における違いの有無を評価し、有意な違いが認められた場合は、その影響因子を検討する。また上記の観点から、得られた結果をステンレス鋳鋼について蓄積されてきた知見と比較・考察する。

(2) 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査

平成 27 年度に策定した試験計画案に基づいて、未照射の未時効ならびに時効済みステンレス溶接金属から平成 28 年度に作製した試料を用いて 3DAP 分析ならびに TEM 観察を実施することで、析出物形成ならびにスピノーダル分解発生の有無を調査する。得られた結果を平成 28 年度に得られた照射材のマイクロ組織調査結果と比較することで、ステンレス溶接金属の低温熱時効組織変化に及ぼす中性子照射影響について、機構論ならびに速度論の見地から検討する。

(3) ステンレス溶接金属の熱時効予測モデルの開発

① G 相析出予測モデルの開発（再委託先：北海道科学大学）

平成 28 年度に第一原理計算で見積もった G 相の生成エンタルピーを既存の熱力学データベースに組み込み、ステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼を対象として、照射による過剰空孔の影響を加味したスピノーダル分解予測モデルとの連成により、過剰空孔が存在する母相から G 相が析出するモデルを構築し、G 相の析出及び成長挙動を析出成長予測ソフトウェア (TC-PRISMA) により評価する。計算により得られた平衡状態と本事業で得られた実験データあるいは文献情報との間で乖離が認められた場合は、この理由を検討した上で熱時効脆化評価のための熱時効予測モデルの高精度化を行う。

② スピノーダル分解予測モデルの開発（再委託先：NIMS）

平成 27 年度に評価を行った空孔を含む熱力学データと、平成 28 年度に検討を行った空孔を含む拡散係数のデータを組み合わせて、過剰空孔を想定した Fe-Cr 系のデータベースを構築する。得られた熱力学データを Phase Field 法に組み込み、Fe-Cr 系における BCC 相の二相分離の時間過程を計算し、スピノーダル分解の開始時間の評価を行う。さらに析出成長予測ソフトウェア (TC-PRISMA) を用いて多元系における析出挙動予測に必要なパラメータ（界面エネルギー、拡散加速因子など）の調整を行う。次に多元系の熱力学データベースに空孔の情報を組み込むことで、G 相の析出が過剰空孔を含む母相から起きる現象を考慮できるようにし、G 相析出開始時間を本事業で得られた実験データあるいは文献情報と比較する。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため業務参加者が集まって委員会を開催する。

3. 平成 27—29 年度の実施内容及び成果

3.1 ステンレス溶接金属の熱時効試験

3.1.1 平成 28 年度までの実施内容及び成果の概要

平成 27 年度には、熱時効試験の対象として、原子炉圧力容器クラッド鋼ならびにシュラウド溶接部を模擬した 2 種類のステンレス鋼溶接試験体を選定した。以降では、それぞれクラッド材試料、シュラウド材試料と呼称する。比較材として、ステンレス鋳鋼試料も準備した。これら計 3 種の供試材を用いた。供試材の化学組成ならびに化学組成を表 3.1-1、2 にそれぞれ示す。クラッド材試料は SUS309L 系、シュラウド材試料並びにステンレス鋳鋼は SUS316L 系鋼を溶接金属に用いている。それらのマイクロ組織特徴を抽出し、今後の熱時効試験に反映させるため、組織的特徴に基づいて溶接金属組織を適切に分類するための知見を得た。クラッド材試料・シュラウド材試料ともに、組織の大半は FA モード凝固組織であるバミキュラー δ とレーシー δ が分布していた。一方パス境界では、クラッド材試料では F モード凝固組織に分類されるアシキュラー δ 、シュラウド材試料では AF モード凝固組織であるグロービュラー δ が認められた。熱時効処理温度は、比較対象である照射材試料の温度履歴並びに二相ステンレス鋳鋼の熱時効データ[1]を勘案して、275℃、310℃、335℃と決定し、熱時効処理を開始した。

平成 28 年度には、前年度に開始した等温熱時効処理を継続すると共に、最大で 8000 時間熱時効処理した試料を用いて、フェライト相の硬化挙動を評価した。クラッド材試料、シュラウド材試料共に 310℃、335℃時効により硬化したが、275℃では 8000 時間時効しても明確な硬化は認められなかった。フェライト相の化学組成を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) に付属しているエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) を用いて評価した結果を表 3.1-3 に示す。今回用いた試料の成分範囲内においては、フェライト成分の熱時効硬化挙動への影響は明確ではなかった。これについては、平成 29 年度により長時間側の熱時効硬化挙動ならびにフェライト相内のマイクロ組織変化を調査することで、引き続き検討することにした。一方で溶接条件の観点からは、FA モード凝固したフェライト相は時効時間に対して一様に硬化する挙動を示したのに対し、AF モード凝固したフェライト相は明確な硬化挙動を示さなかったことから、溶接時の凝固モードがフェライト相の熱時効硬化挙動に影響している可能性が示唆された。

3.1.2 平成 29 年度の実施内容及び成果

(1) 供試材並びに実施項目

鋼種ならびに溶接条件が異なる 2 種類の溶接試料と 1 種類のステンレス鋳鋼を対象として、熱時効硬化挙動・微視組織変化を調査することで、溶接金属と鋳鋼の間でこれらに違いが認められるか考察した。併せて、これらとフェライト (δ) 相形態・成分との関係を考察した。熱時効温度は、2 種類のステンレス鋼溶接試料については、上記の 275℃、310℃、335℃に加えて、G 相の析出挙動に関して、当事業における計算結果と比較することを主な目的として 475℃も時効温度として採用した。ステンレス鋳鋼試料については、335℃、475℃の 2 種類の温度条件で熱時効処理を実施した。時効時間は、最大で 12000 時間まで実施した。

(2) フェライト相の熱時効硬化挙動の評価

(ア) 硬さ測定用試料の作製及び試験条件

時効処理を施した各溶接試験体をエポキシ樹脂に埋めた後、湿式エメリー紙研磨で#80、180、320、600、1000、2400の順に研磨を施し、アルミナペーストを用いたバフ研磨で粒度 $0.3\mu\text{m}$ まで研磨を施した後、過塩素酸：酢酸=9：1の電解研磨液を用いて電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ で電解エッチングを行うことで、フェライト相／オーステナイト相が識別できるように仕上げた。

フェライト相並びにオーステナイト相の硬さは島津製作所製 超微小硬さ試験機 DUH-211 を用いて測定した。硬さ測定は、試験力は 3mN で、ISO14577-1[2]に基づき行った。この方法は、押し込み硬さ(Hit)を換算式を用いて換算ビッカース硬さ(HV*)とする方法である。また、硬さの測定において荷重が小さい場合、硬さの寸法効果によって材料本来の硬さよりも硬く計測されてしまう。得られた硬さを既往知見と比較するためには、小荷重の硬さを任意の荷重での硬さに変換できる手法が必要となる。そこで本研究では同じ材料を用いて数種類の荷重における硬さを測定することで、小荷重の硬さを任意の荷重での硬さへと変換する式を得た。後述する硬化挙動の縦軸の単位であるHV*(25g)は荷重 25g での換算ビッカース硬さHV*という意味である。圧痕がフェライト相／オーステナイト相界面に接することなく、対象としたフェライト相の中に収まっており、かつ荷重-変位曲線の形状から正しく硬さが測定できたと判断されたものを測定値として採用した。測定は計12点実施し、それらの最大・最小値を除いた10点平均の値を硬さとした。

平成27年度に調査したフェライト形態分類結果に基づき、クラッド材試料ではバミキュラー δ 、レーシー δ 、アシキュラー δ を、シュラウド材試料ではバミキュラー δ とグロービュラー δ を硬さ測定の対象とした。

(イ) 熱時効硬化挙動調査結果

いずれの材料・時効条件下においても、オーステナイト相の明確な硬化は認められなかった。そのため以降では、時効に伴うフェライト相の硬さの変化について述べる。まず最初に、熱時効硬化挙動へのフェライト形態の影響を検討した。クラッド材試料バミキュラー δ 、レーシー δ 、アシキュラー δ の 335°C 時効硬化挙動を図3.1-1に示す。これまで検討されていなかった(データが存在しなかった)形態の異なるフェライト相の時効硬化挙動について、具体的なデータを取得した。形態間で硬化挙動は若干異なるものの、組織の大半を占めるバミキュラー δ の硬化量が最も大きかった。井上ら[3]はオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の凝固・変態挙動を詳細に調査しており、FAモード凝固組織であるバミキュラー δ とレーシー δ はオーステナイト相との界面エネルギーに左右され、成分差はないと報告されている。バミキュラー δ とレーシー δ はいずれもFAモード凝固組織であり、凝固時はフェライト相とオーステナイト相の2相で凝固するが、室温までにフェライト相がオーステナイト変態する。硬さ測定ではオーステナイト変態せずに残留したフェライト相の中心部を測定しているため、フェライト形態の δ/γ 界面が影響する可能性は低いと考えられる。また、アシキュラー δ はフェライト単相凝固を示すFモード凝固組織であるが室温までにオーステナイト変態し、レーシー δ と同様の界面状態となる。また、凝固モードの違いによりフェライト成分が異なる可能性が考えられるが、アシキュラー δ では凝固時の組織の違いはあるものの組織晶出の順序はFAモードと同じであるため、凝固挙動によるフェライト成分への影響は小さいと考えられる。すなわち、FAモード凝固 δ については、バミキュラ

ー δ で代表して評価すれば概ね非保守側の評価とはならないことを示唆する結果が得られた。そのため、以降では溶接金属のフェライト相硬さはバミキュラー δ の硬さを用いている。

次に、各供試材の熱時効硬化挙動について、図 3.1-2, 3, 4 に示す。時効温度が高くなるほど各温度における硬化開始時間は短くなり、また各温度における硬化開始時間には試料間で有意な差は認められなかった。また 316L 系試料では、335°C と 475°C 時効で硬さが飽和していると判断でき、この飽和した硬さに違いは認められなかった。一方で硬化速度の観点からは、316L 系試料(溶金、鋳鋼)が 309L 系試料(溶金)と比較して高かった。各試料の 335°C 時効硬化挙動(図 3.1-5)を比較すると、硬化速度の観点からは、316L 系(Mo を含む)試料(溶金ならびに鋳鋼)が 309L 系(Mo を含まない)試料(溶金)と比較して高い傾向にあることがわかる。よって本研究の範囲内では、ステンレス鋼溶接金属とステンレス鋳鋼との間で、熱時効硬化挙動に大きな違いは無いと判断された。むしろ、鋼種(すなわち δ 相成分)の影響の方がより大きいと考えられた。

昨年度の成果の一部として、溶接時の凝固モードがフェライト相の熱時効硬化挙動に影響している可能性が示唆された。そのため、シュラウド材試料におけるバミキュラー δ (FA モード凝固)とグロビュラー δ (AF モード凝固)の 310°C、335°C、475°C 時効に伴う硬化挙動について、図 3.1-6, 7, 8 にそれぞれ示す。いずれの時効温度においても、AF モード凝固したグロビュラー δ は明確な硬化挙動を示していないことがわかる。溶接部の脆化への寄与の観点からは、これまでに報告しているように一般にオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属は大半が FA モード凝固組織であること、加えて少なくとも本研究の範囲内においては、AF モード凝固 δ は FA モード凝固 δ と比較して時効硬化感受性が低いこと、が示されたことから溶接部の脆化評価において大きな影響はないと推測されるが、今回明らかにした時効硬化挙動への凝固モードの影響は、ステンレス鋳鋼にはない特徴である。

(3) 熱時効に伴うフェライト相のミクロ組織変化の評価に基づく硬化挙動の検討

(ア) TEM 観察用試料の作製

熱時効により溶接金属のフェライト相中にはスピノーダル分解による濃度変調組織や G 相、 α' 相や G 相に代表される析出物が形成されると考えられ、このような時効組織変化に着目して TEM を用いた組織観察を行った。TEM 観察・分析用試料の作製は、溶接試料から厚さ 0.5mm の薄片を切り出し、#1000 湿式エメリー研磨紙で厚さ 0.1mm 以下まで薄くした後、10%過塩素酸+90%エタノールの電解液を用いて電解研磨によって作製した。

(イ) 硬化挙動と熱時効組織変化調査結果の比較並びに考察

各供試材の未時効材と 335°C・12000 時間時効材のフェライト相 TEM 観察結果を図 3.1-9 に示す。いずれの試料でも 335°C/12000h の時効によってフェライト相は明確に硬化したにもかかわらず、フェライト相中で濃度変調組織の散乱コントラストに起因した斑模様や G 相などの析出物は一切認められなかった。従来知見に基づけば、当該温度域におけるフェライト相の熱時効硬化の主要因はスピノーダル分解と認識されていることから、熱時効に伴いフェライト相内でスピノーダル分解が起きていたものの、その濃度変調組織が小さく散乱コントラストが観察されなかったと考えられる。また、クラッド材試料の 335°C・12000 時間時効材のフェライト相内 TEM-EDX ライン分析結果(図 3.1-10)からも、Cr 濃度変調組織の形成を示唆する Cr 濃度揺らぎは認められ

なかった。シュラウド材試料の 335°C・12000 時間時効材のバミキュラー δ (FA モード凝固) と グロビュラー δ (AF モード凝固) のマイクロ組織を比較した結果を図 3.1-11 に示す。両者とも、フェライト相中で濃度変調組織の散乱コントラストに起因した斑模様や G 相などの析出物は一切認められなかった。

次に、475°C・5000 時間時効材のフェライト相 TEM 観察結果を図 3.1-12 に示す。各供試材に共通して、スピノーダル分解による Cr 濃度変調に起因したと考えられる斑模様が認められた。クラッド材試料の 475°C・5000 時間時効材のフェライト相内 TEM-EDX ライン分析結果 (図 3.1-13) からも、Cr 濃度変調組織の形成を示唆する Cr 濃度揺らぎが認められた。また、クラッド材試料ならびにシュラウド材試料において G 相析出が認められたのに対し、ステンレス鋳鋼試料では G 相析出が認められなかった。熱時効硬化とマイクロ組織変化の観点からは、475°C 時効硬化挙動においても Mo を含む 316L 系試料では硬化量が大きく、500~1000 時間の間で 2 段階に硬化する挙動を示し、5000 時間時効材のフェライト相中に G 相とは異なるネットワーク状のコントラストが観察された (図 3.1-12)。シュラウド材試料の 475°C・5000 時間時効材の TEM-EDX ライン分析結果を図 3.1-14 に示す。G 相析出箇所と、Ni、Si、Mn、Mo の濃化領域が対応していることがわかる。また、G 相析出箇所以外においても、Mo が顕著に濃化した領域が複数認められ、これが前述したネットワーク状のコントラストと対応していた。以上のことから、Mo を含む 316L 系試料のみ明確に 475°C 時効に伴う硬化量が大きくなった原因として、G 相とは異なる Mo 濃化領域の形成が考えられた。クラッド材試料の 475°C・1000 時間時効材と 5000 時間時効材のフェライト相 TEM 観察結果 (図 3.1-15) によれば、もちろん試料内のごく一部のフェライト相を観察した結果ではあるものの、1000 時間時効材では G 相がまばらに析出しており、5000 時間時効材では G 相の析出がより顕著になっている傾向が認められた。一方で硬化挙動の推移に着目すれば、100 時間以降の時効においてはフェライト硬さはほとんど変化せず、飽和傾向を示していることがわかる。このことから、少なくとも TEM で明確に観察可能な大きさ数~数十 nm 程度の G 相が分布する過程においては、フェライト硬化への寄与は小さい可能性が考えられる。G 相析出のフェライト相硬化への寄与については、これまでに主にステンレス鋳鋼を対象とした検討事例があり、例えば 3DAP 分析によって、Cr の濃度変調組織の程度を示す指標である V パラメータとフェライト硬さが一対一の相間を持つことから、フェライト相の硬化の主要因はスピノーダル分解であり、G 相析出の寄与は小さいとする報告がある [4, 5]。また一方で、308 鋼溶接金属の 475°C・7500 時間時効材のフェライト相の TEM 明視野像 (図 3.1-16 [6]) に示されるように、フェライト相に密に G 相が析出した場合は硬化に寄与するとする報告もある。ただし、3DAP では元素濃度マッピングに関しては高解像度な情報が取得できる一方で、相の同定は不可能なため、比較的小きな Ni-Mn-Si クラスターを G 相として判断している場合も考えられる。一方で TEM 観察では、電子線回折により G 相析出の有無が判断可能であるものの、G 相前駆体としての Ni-Mn-Si クラスターの形成については情報を取得できないと考えられる。よって Ni-Mn-Si クラスターあるいは G 相形成の硬化への寄与については、引き続き検討が必要になると考えられた。

上述した通り、本研究の範囲内では、ステンレス鋼溶接金属とステンレス鋳鋼との間で熱時効硬化挙動に大きな違いは無いと判断され、Mo の有無の影響の方がより大きいと考えられた。Mo が熱時効硬化を加速することは既にステンレス鋳鋼で多くの報告があり、例えば図 3.1-17 に示されるように、複数のステンレス鋳鋼を 400°C・10000 時間時効した後のフェライト硬さ [7-9] を

整理すると、Mo を含む鋼種の方が、時効硬化が明確に加速されていることがわかる。ステンレス溶接金属においても、この傾向が同じであることが示唆された。次に、CF8M の 400°C・1500 時間時効材のフェライト相を 3DAP 分析した結果を図 3.1-18[10]に示す。Cr 濃化領域と Ni-Si クラスタに対応して、Mo が濃化していると報告されている。つまり、スピノーダル分解による Cr 濃度変調と G 相の形成の両方に対して、Mo が加速因子として影響する可能性が考えられた。

3.1.3 まとめ

平成 28 年度に引き続き、熱時効処理ならびにフェライト相硬さ試験を行うことで、より長時間側（最大約 12000 時間以上）の熱時効硬化データを取得した。フェライト相の熱時効硬化挙動（硬化速度ならびに最大硬さ）の試料間における違いの有無を評価し、有意な違いが認められたため、その影響因子を検討した。また上記の観点から、得られた結果をステンレス鋳鋼について蓄積されてきた知見と比較・考察した。

本研究の範囲内では、ステンレス鋼溶接金属とステンレス鋳鋼との間で、熱時効硬化挙動（硬化速度ならびに最大硬さ）に大きな違いは無いと判断された。むしろ、鋼種（すなわち δ 相成分）の影響の方がより大きいと考えられた。成分の観点からは、Mo が時効硬化の加速因子として働くことが示唆された。スピノーダル分解のみが起こる、比較的低い温度域においても硬化を加速すること、加えて 475°C 時効条件下では Mo 濃化領域が形成されることで硬化に寄与することが示唆された。これは、これまで主にステンレス鋳鋼で報告されていた知見と整合する。加えて、溶接金属特有のパラメータとして凝固モードに着目して、これまで検討されていなかった、形態の異なる δ 相の時効硬化挙動について具体的なデータを取得した。FA モード凝固 δ については、バミキュラー δ で代表して評価すれば概ね非保守側の評価とはならないことを示唆する結果が得られた。一方で AF 凝固モード δ については、明確な時効硬化挙動は認められなかった。さらに硬化挙動と微視組織変化の関係を調査した結果、実機ステンレス鋼溶接部で顕在化する可能性のある熱時効硬化のメカニズムの観点からは、スピノーダル分解が支配的であると考えられた。

参考文献

- [1] H. M. Chung and O. K. Chopra, “Kinetics and mechanism of thermal aging embrittlement of duplex stainless steels.,” Third Int. Symp. Environ. Degrad. Mater. Nucl. Power Syst. React., pp. 359–370, 1988.
- [2] Anon ISO Designation 14577-1:20002(E): Metallic materials—Instrumented indentation test for hardness and materials parameters—Part 1: Test method, Publication of ISO, 2002.
- [3] 井上裕滋、小関敏彦, “溶接プロセスを用いたオーステナイト系ステンレス鋼の凝固形態および組織形成機構の解明” 新日鉄住金技報, vol. 385, pp. 56–63, 2006.
- [4] C. Pareige, J. Emo, S. SAILLET, C. Domain, and P. Pareige, “Kinetics of G-phase precipitation and spinodal decomposition in very long aged ferrite of a Mo-free duplex stainless steel,” J. Nucl. Mater., vol. 465, pp. 383–389, 2015.
- [5] F. Danoix, P. Auger, and D. Blavette, “Hardening of Aged Duplex Stainless Steels by Spinodal Decomposition” Microsc. Microanal., vol. 10, no. 3, pp. 349–354, 2004.
- [6] J. M. Vitek, S. A. David, D. J. Alexander, J. R. Keiser, and R. K. Nanstad, “Low temperature aging behavior of type 308 stainless steel weld metal,” Acta Metall. Mater., vol. 39, no. 4, pp. 503–516, 1991.
- [7] T. Yamada, K. Negishi, D. Kudo, H. Kuwano, ” 2 相ステンレス鋼の熱時効機構に関する研究 ” , INSS journal 7, p.145-158, 2000.
- [8] J. J. Shiao, C. H. Tsai, J. J. Kai, J. H. Huang, “Aging embrittlement and lattice image analysis in a Fe-Cr-Ni duplex stainless steel aged at 400°C ” , Journal of Nuclear Materials 217, pp.269-278, 1994.
- [9] T. R. Leax, S. S. Brenner, and J. A. Spitznagel, “Atom probe examination of thermally aged CF8M cast stainless steel”, Metallurgical Transactions A23, pp.2725-2786, 1992.
- [10] T. G. Lach, T. Sang, and K. J. Leonard, “Mechanical property degradation and microstructural evolution of cast austenitic stainless steels under short-term thermal aging” J. Nucl. Mater., pp. 1–15, 2017.

表 3.1-1 各供試材の化学組成、wt%

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe	*ferrite content(%)
Clad material (SUS309L WM)	0.011	0.51	1.41	0.02	0.01	10.6	20.8	0.05	Bal.	8 - 11
Shroud material (SUS316L WM)	0.018	0.61	1.57	0.012	0.004	12.62	18.68	2.25	Bal.	6 - 9
SCS16A (SUS316L CASS)	0.02	0.45	0.83	0.012	0.011	9.76	20.86	2.49	Bal.	25 - 30

*:フェライト率はフェライトスコープにより測定

表 3.1-2 各溶接試料の溶接条件

	Weld method	PWHT	Thermal cycle (layer)	Current (A)	welding speed (cm/min)
Clad material	ESW	615°C×25h56min	single	1260	14
Shroud material	TIG+SMAW	-	multiple	100-140	-

表 3.1-3 各供試材の TEM-EDX によるフェライト成分分析結果、wt%

Material	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Fe
Clad-V[FA]	30.77	3.06	1.27	0.60	0.97	63.34
Shroud-V[FA]	26.83	5.16	1.46	6.26	0.62	59.68
Shroud-G[AF]	25.19	4.05	1.52	7.49	0.59	61.16
SCS16A[FA]	25.36	6.11	1.34	5.31	0.66	61.22

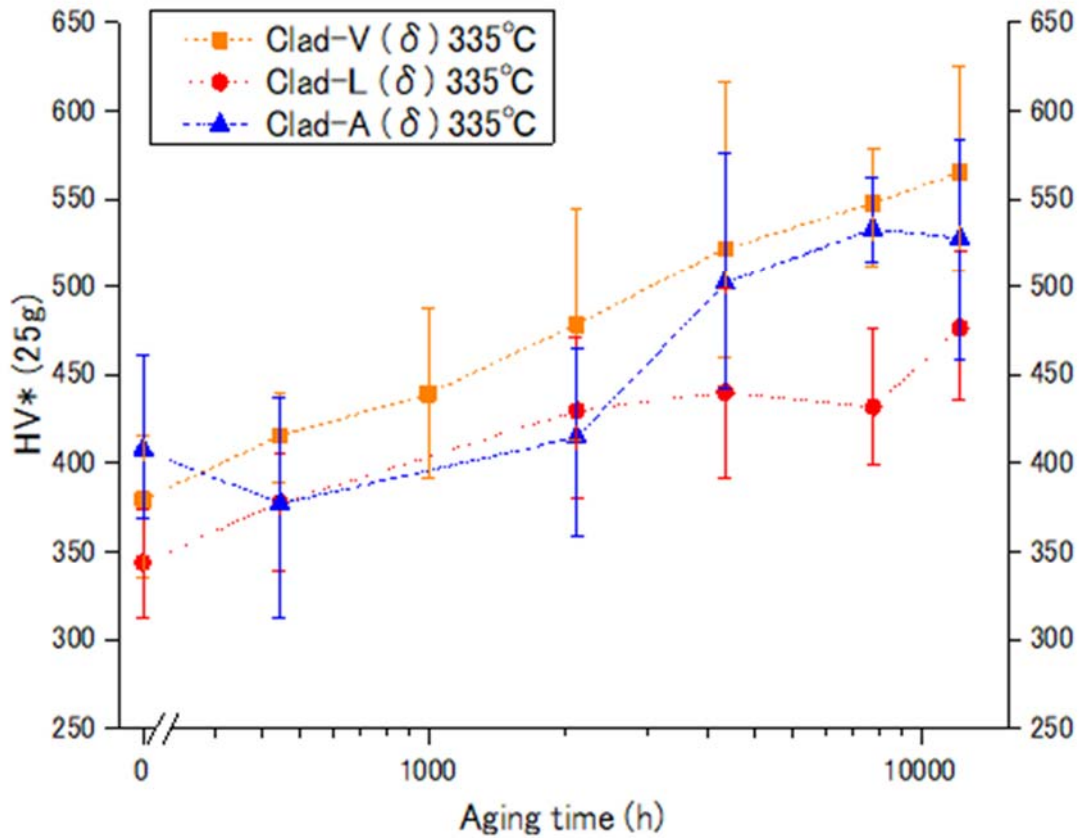


図 3.1-1 クラッド材試料バミキュラー δ 、レーシー δ 、アシキュラー δ の335°C時効硬化挙動
(V:バミキュラー δ 、L:レーシー δ 、A:アシキュラー δ)

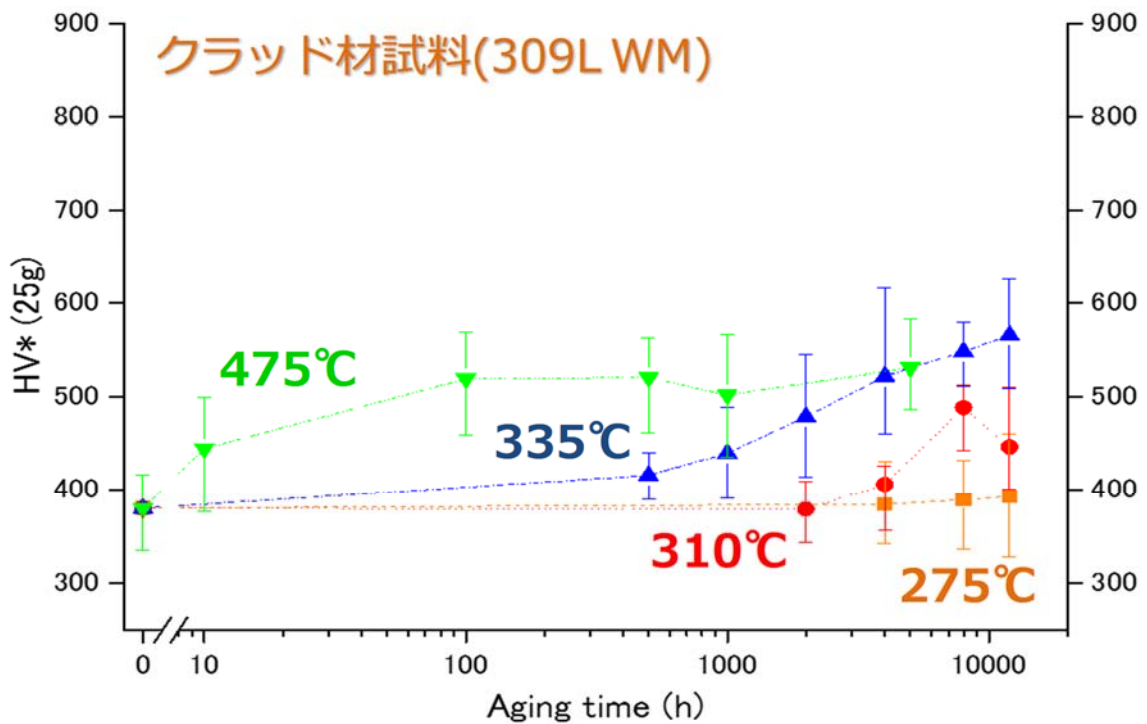


図 3.1-2 クラッド材試料の熱時効硬化挙動

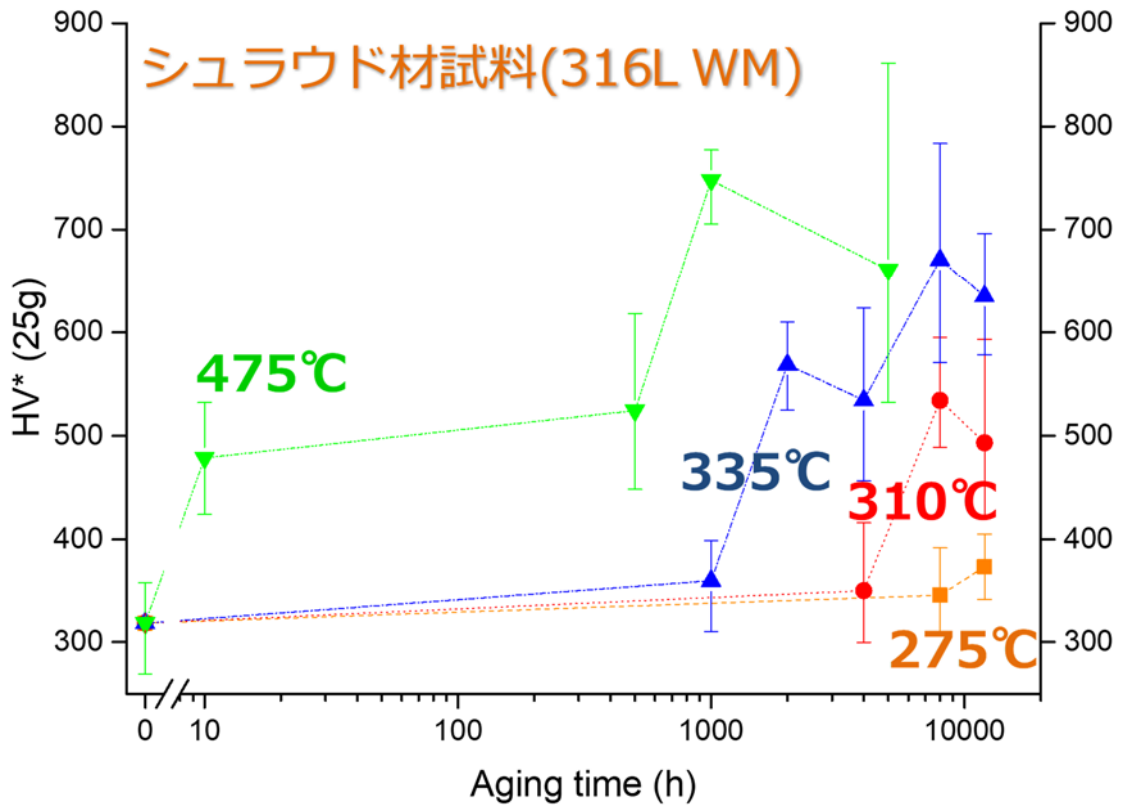


図 3.1-3 シュラウド材試料の熱時効硬化挙動

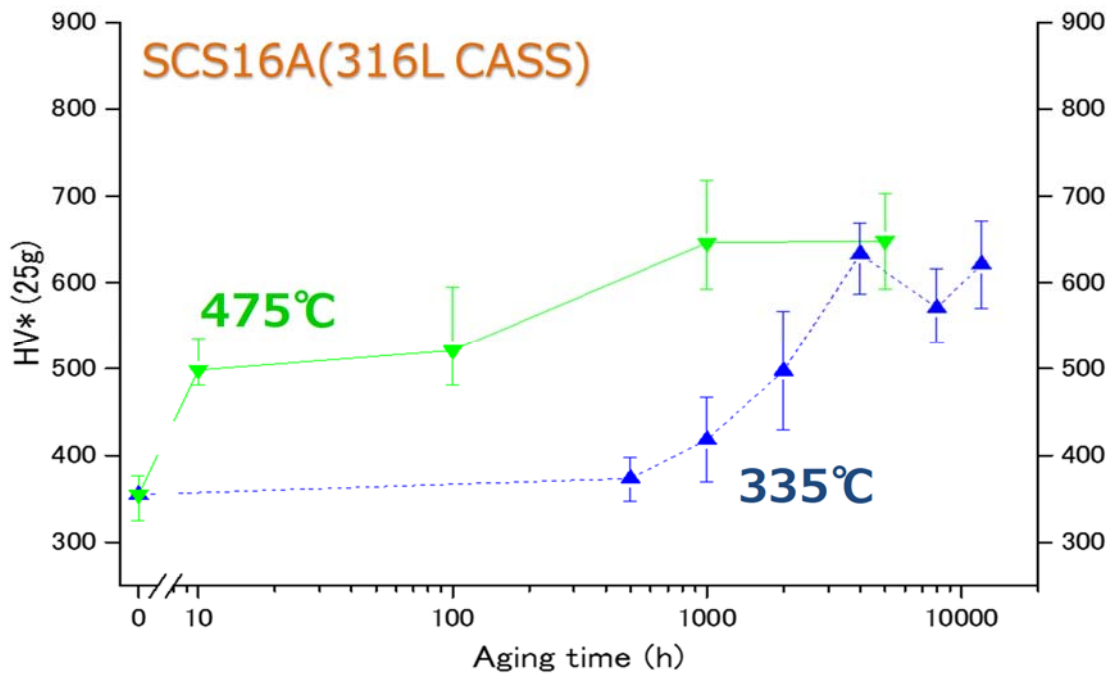


図 3.1-4 ステンレス 鋳鋼試料の熱時効硬化挙動

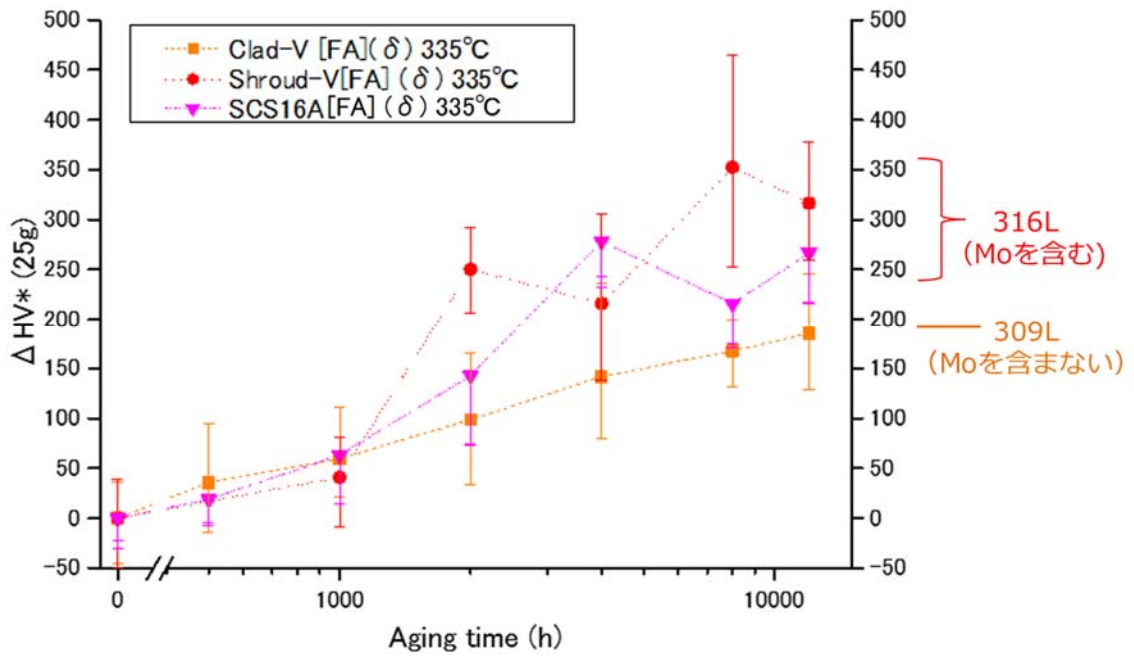


図 3.1-5 各供試材の 335°C 時効硬化挙動

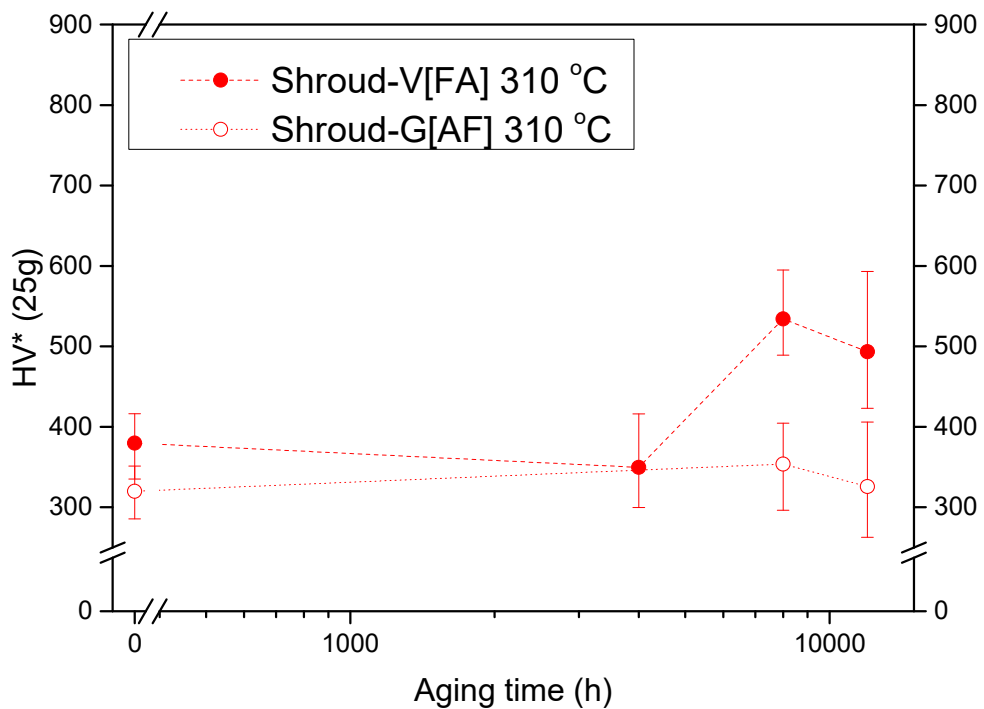


図 3.1-6 シュラウド材試料のバミキュラー δ とグロービュラー δ の 310°C 時効硬化挙動

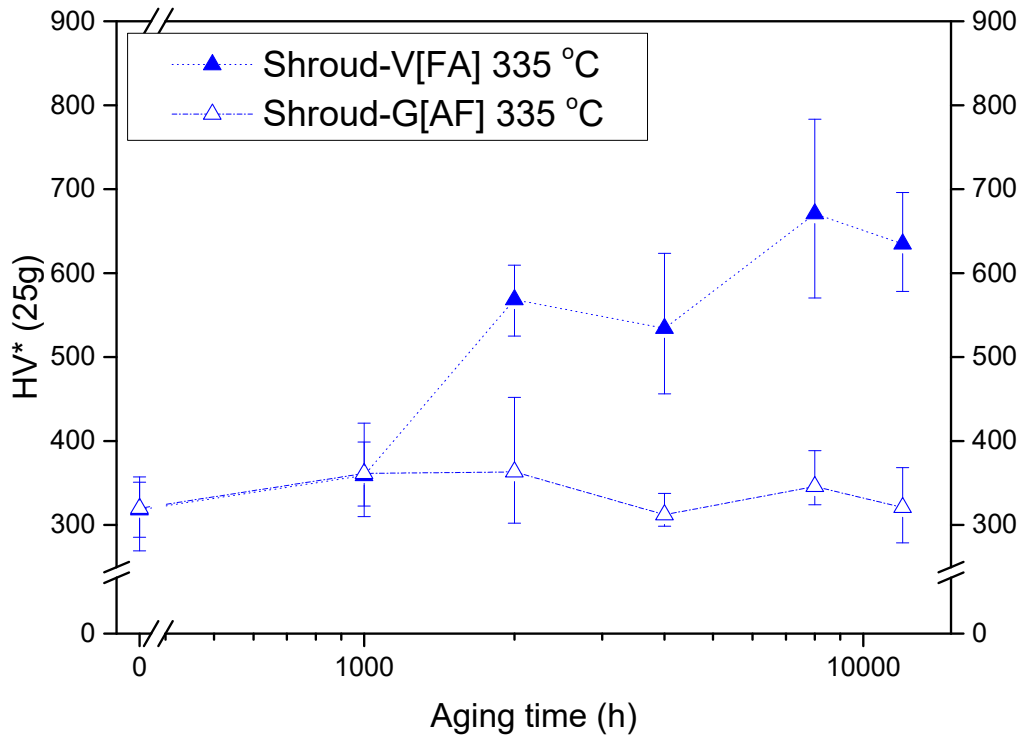


図 3.1-7 シュラウド材試料のバミキュラー δ とグロービュラー δ の335°C時効硬化挙動

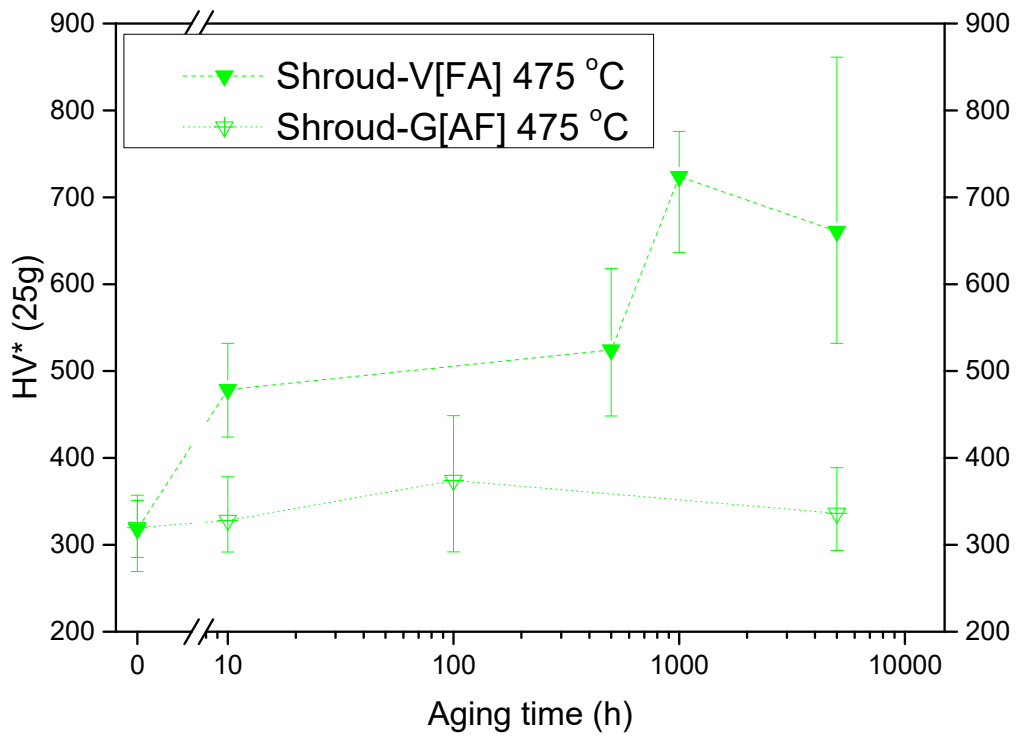


図 3.1-8 シュラウド材試料のバミキュラー δ とグロービュラー δ の475°C時効硬化挙動

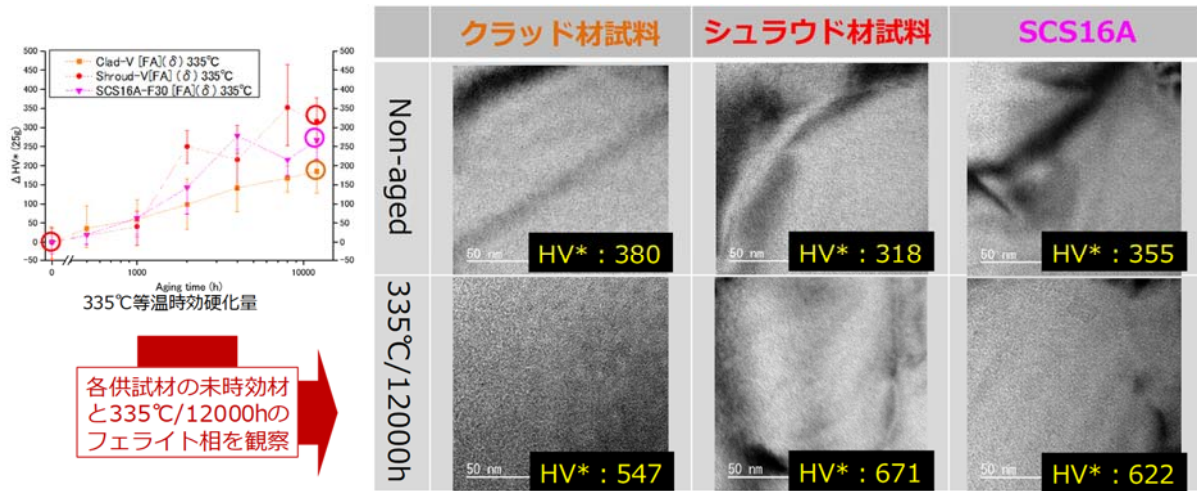


図 3.1-9 各供試材の未時効材と 335°C・12000h 時効後のフェライト相の TEM 明視野像

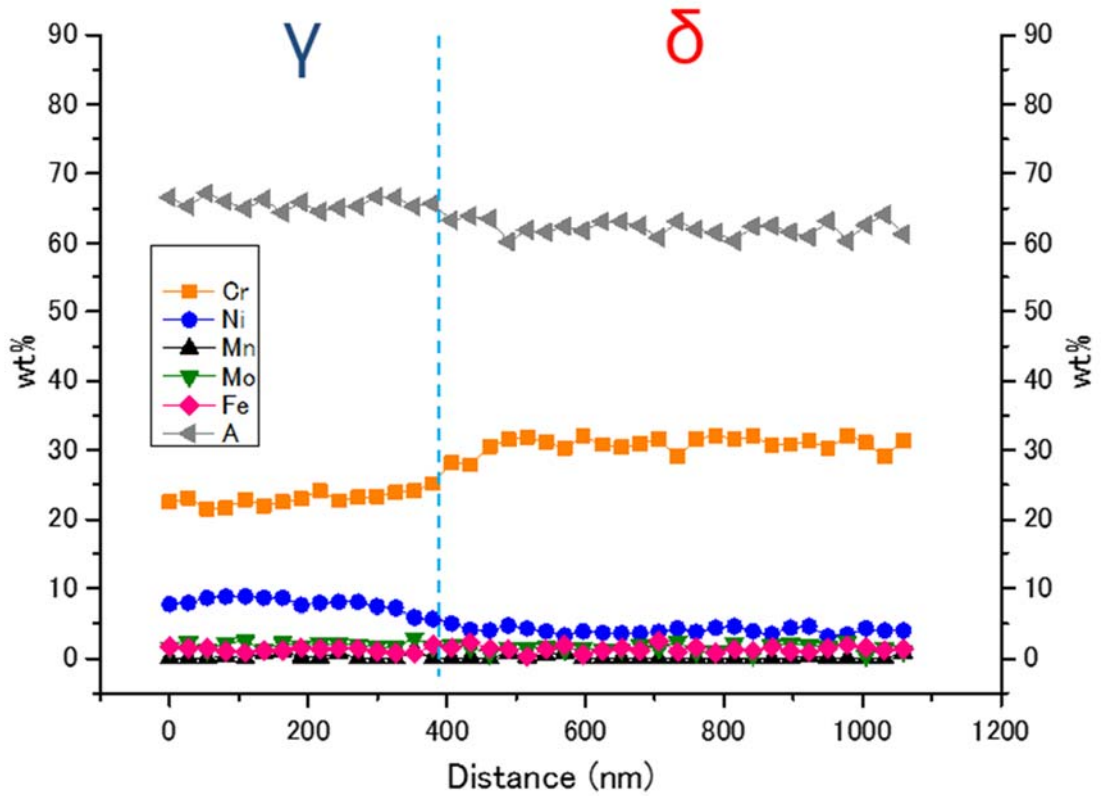
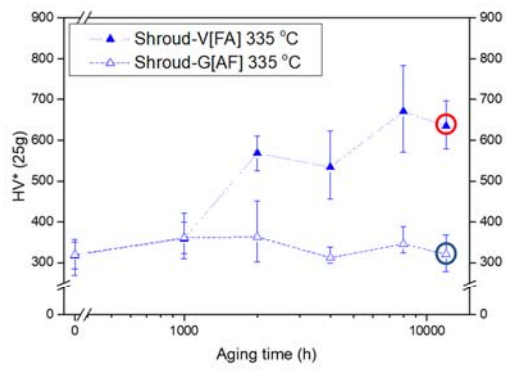


図 3.1-10 クラッド材試料の 335°C・12000 時間時効材のフェライト相 TEM-EDX 分析結果



シュラウド材試料の
335°C/12000h時効材
のフェライト相を比較

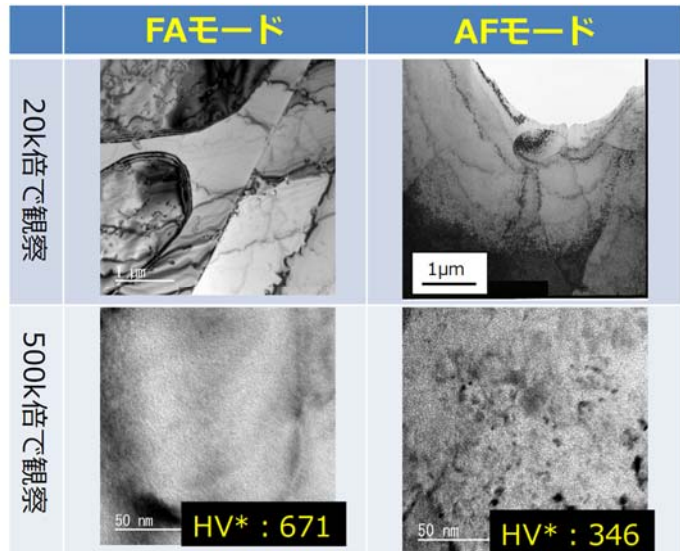
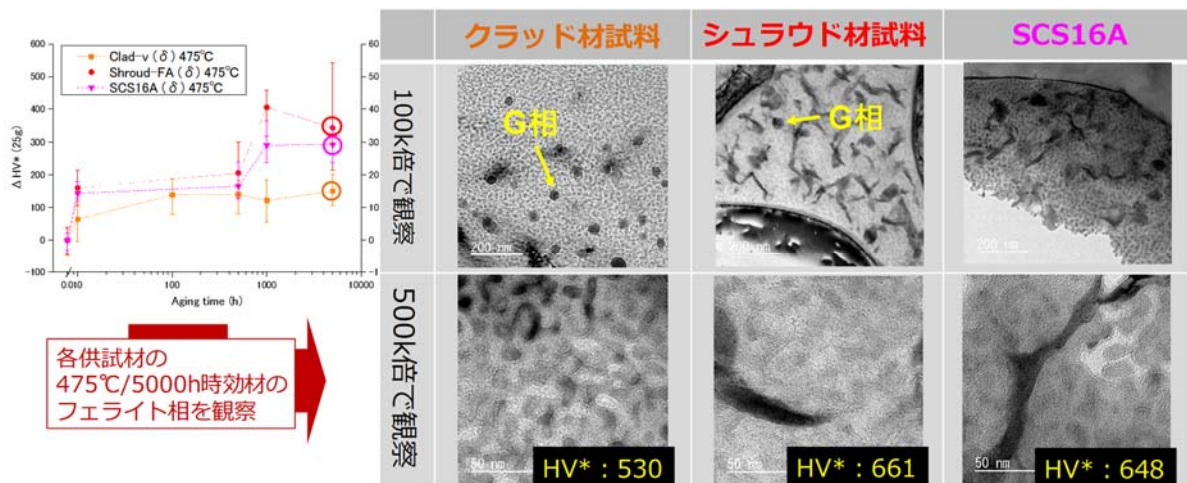


図 3.1-11 シュラウド材試料の 335°C・12000 時効材のフェライト相の TEM 明視野像



各供試材の
475°C/5000h時効材の
フェライト相を観察

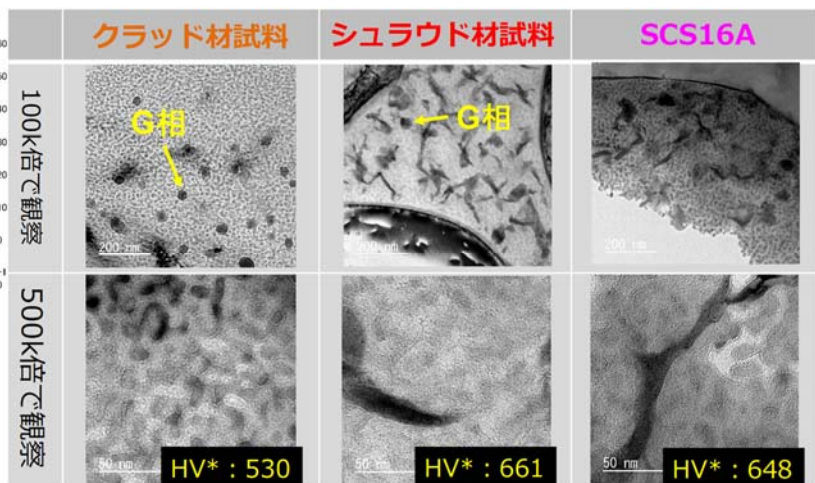


図 3.1-12 各供試材の 475°C・5000 時間時効材のフェライト相 TEM 明視野像

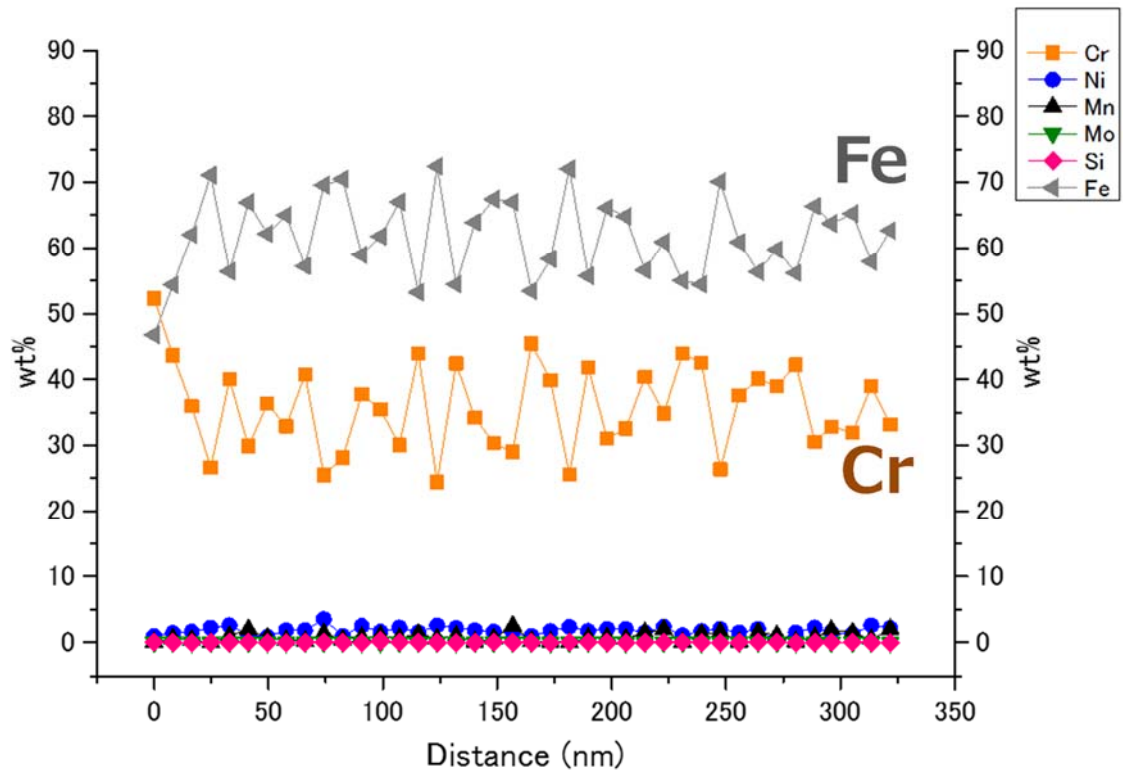


図 3.1-13 クラッド材試料の 475°C・5000 時間時効材のフェライト相 TEM-EDX 分析結果

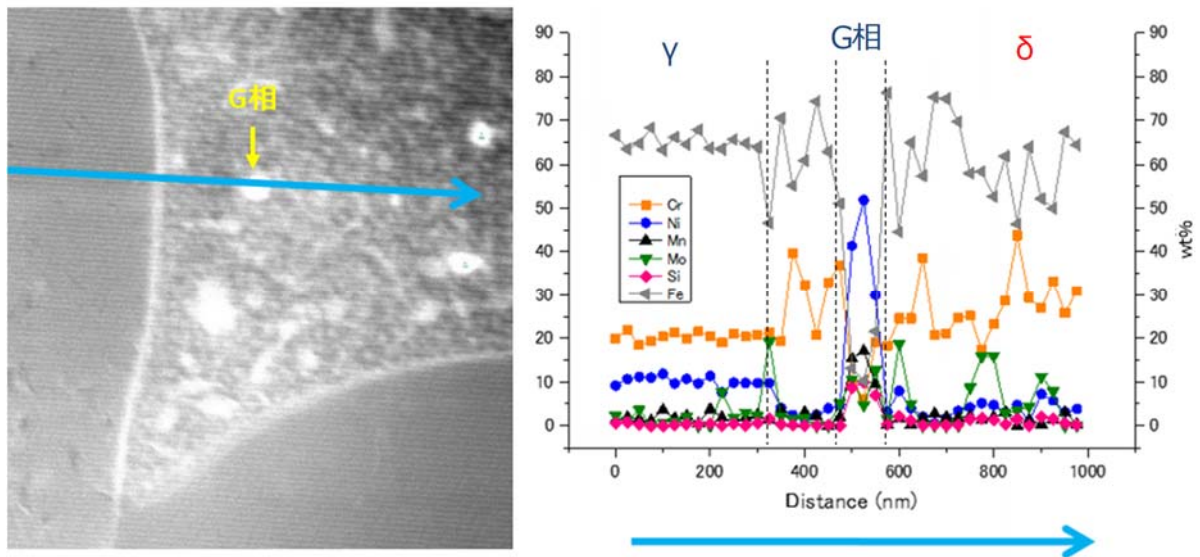


図 3.1-14 シュラウド材試料の 475°C・5000 時間時効材のフェライト相 TEM-EDX 分析結果

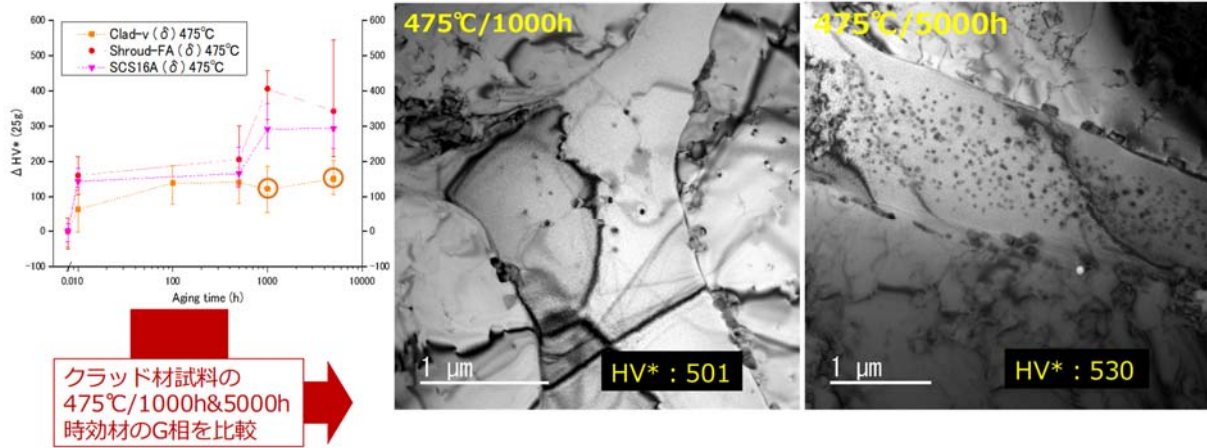


図 3.1-15 クラッド材試料の 475°C・1000 時間、5000 時間時効材のフェライト相 TEM 明視野像

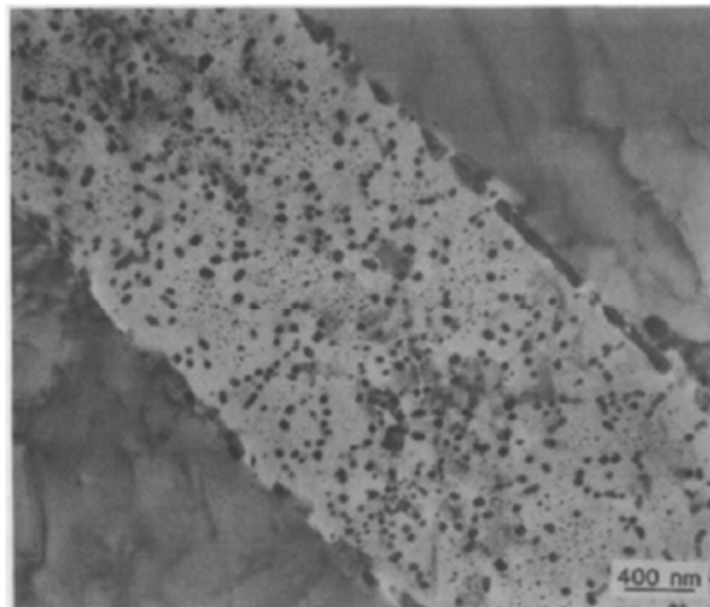


図 3.1-16 308 鋼溶接金属の 475°C・7500 時間時効材のフェライト相の TEM 明視野像[6]

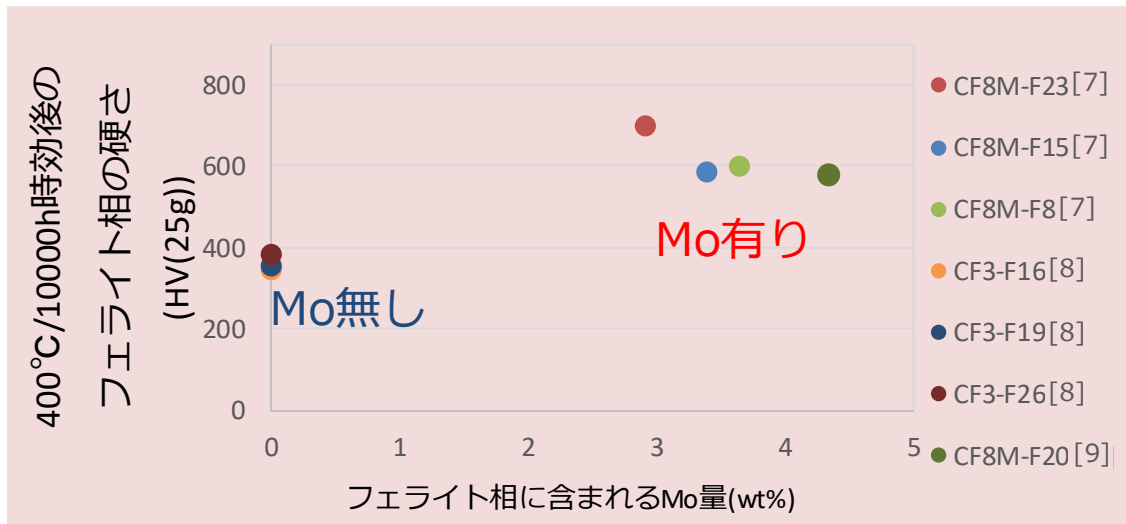


図 3.1-17 鋼種の異なる複数のステンレス鋳鋼の 400°C・1500 時間時効材のフェライト相の硬さの比較[7-9]

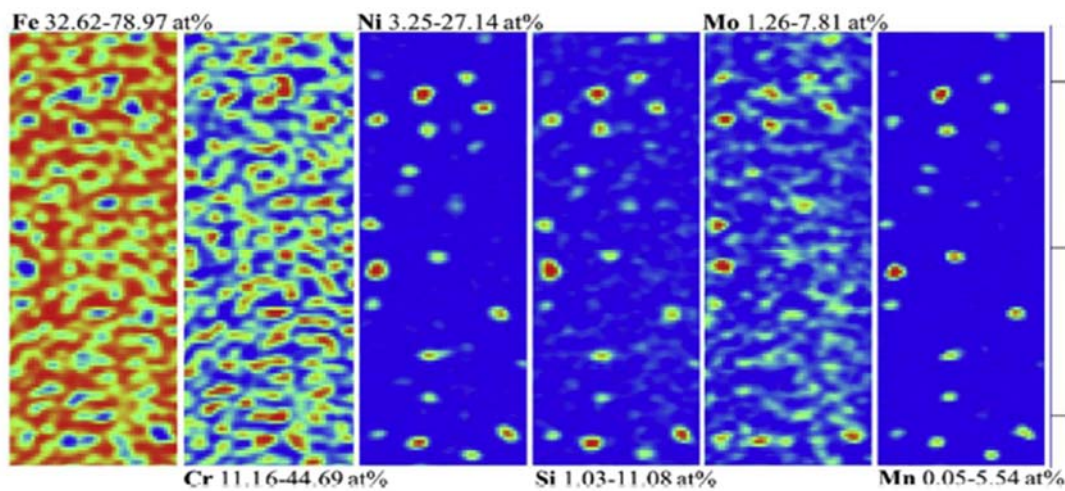


図 3.1-18 CF8M の 400°C・1500 時間時効材のフェライト相内の 3DAP 分析結果[10]

3.2 照射済み溶接金属のミクロ組織調査

3.2.1 平成 28 年度までの実施内容及び成果の概要

平成 27 年度は、ホットセル施設に保管されている照射済みステンレス溶接金属に対して、照射条件や化学組成を調査した上で、試験に供する試料を選定した。具体的には、照射時間が同等で照射量が異なる SUS316L 溶接金属 2 種、高照射量の SUS316L 溶接金属と照射量が同等の SUS304L 溶接金属 1 種の合計 3 種を選定した。選定した試料に対して、光学顕微鏡による金属組織観察、表面硬度試験を行った。これらの結果に基づいて、試験計画案を策定し、収束イオンビーム法 (FIB) により 3 次元アトムプローブ (3DAP 分析) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察試験用試料を作製した。高照射材は低照射材と比較して高硬度であり、2 種類の高照射材は鋼種によらず同等の硬度を示した。

平成 28 年度は、平成 27 年度に作成した試料を用いて 3DAP 分析並びに TEM 観察を実施することで、析出物形成並びにスピノーダル分解発生の有無を調査した。照射時間が同等で照射量が異なる (5×10^{24} n/m²、 2×10^{22} n/m²) SUS316L 溶接金属 2 種、高照射量 (5×10^{24} n/m²) の SUS316L 溶接金属と照射量が同等の SUS304L 溶接金属 1 種の合計 3 種について、フェライト相を対象とした 3DAP 分析ならびに TEM 観察を実施した。3DAP 分析結果から、高照射量の 2 種の試料においては Si の偏析が認められ、その他の元素はほぼ一様に分布していること、一方で低照射量の試料では、すべての元素が一様に分布していること、が明らかになった。よって、Si の偏析は鋼種の違いによらず、照射量もしくは中性子束の影響により生じた可能性が考えられた。TEM 観察においては、いずれの試料においてもスピノーダル分解の可能性を示唆する変調組織や G 相の可能性が考えられる析出物も、観察した範囲においては明瞭なものは認められなかった。また、未照射の未時効・時効材に対して、平成 27 年度と同様に光学顕微鏡による金属組織観察、表面硬度試験を行った。これらの結果に基づいてミクロ組織調査対象を選定し、FIB により 3DAP 分析用試料及び TEM 観察試験用試料を作製した。

3.2.2 平成 29 年度の実施内容及び成果

(1) 供試材

SUS316L 溶接金属試料について、非照射・未時効材、非照射・時効 (275℃・8000 時間) 材、照射 (5×10^{24} n/m²、 2×10^{22} n/m²) ・時効 (275℃・8000 時間) 材の 4 種類を、SUS308L 溶接金属試料について、非照射・未時効材、照射 (5×10^{24} n/m²) ・時効 (275℃・8000 時間) 材の 2 種類をそれぞれ準備し、フェライト相を対象としたミクロ組織調査を実施することで、照射環境の熱時効組織変化に及ぼす影響を検討した。用いた供試材は表 3.2-1 に示す通りである。平成 29 年度は、No. 4~6 (試験片番号: A, B, K032) について 3DAP 分析・TEM 観察を実施した。上述した通り、No. 1~3 (試験片番号: 4W41, 64HC901, KY04) の照射材については平成 28 年度までに 3DAP 分析・TEM 観察を完了しているが、今年度は 3DAP 分析データの追加解析を実施したため結果を以降で述べる。また、No. 4, 5 (試験片番号: A, B) については、それぞれ「3.1 ステンレス溶接金属の熱時効試験」で使用したシュラウド材試料未時効材と同試料の 275℃・8000 時間時効材と同一である。

(2) フェライト相の TEM 観察

TEM 観察は、表 3.2-1 に示した試料のうち A, B, K032 を対象に、日立ハイテクノロジー製の電解放出型透過電子顕微鏡 HF-2000 あるいは日本電子製の電界放出型透過電子顕微鏡 JEM-2100F を用いて、加速電圧 200kV で実施した。図 3.2-1 ~3 に観察結果を示す。いずれの視野においても、フェライト相中には転位による線状のコントラストが確認されたのみで、濃度変調組織の形成を示唆するコントラストや析出物は認められなかった。試料 K032 については、図 3.2-3 に示した通り、フェライト相に制限視野絞りを挿入し、電子線回折図形を取得したが、析出物による回折スポットは認められなかった。また、G 相によって回折スポットが生じると考えられる位置に対物絞りを挿入して結像させ、暗視野像の取得を試みたが、析出物によるコントラストは認められなかった。昨年度までの結果と合わせて考えると、今回用いた供試材全てにおいて、スピノダル分解の可能性を示唆する変調組織や、G 相の可能性が考えられる析出物も、観察した範囲においては認められなかった。

(3) フェライト相の 3DAP 分析

3DAP 用の試料は、鋼種ごとにケースに収納の上、米国アイダホ国立研究所（以下、INL）に送付した。試料は、Mo 製のメッシュに 3DAP 試料を FIB の W デポジションにより固定している。

NFD にて作製した各 3DAP 用試料を、INL にて FEI 製の Quanta 3D dual beam FEG FIB を用いて針状に加工した。各供試材（試料 A、B、K032）に対してそれぞれ 6 つの針状試験片を作製した。Ga イオンによる 3DAP 分析への影響を最小限にするため、加速電圧 5kV で針状試験片の最終仕上げを行った。なお、フェライト相の形状が複雑であることから、一部の針状試験片はフェライト相単相ではなく、オーステナイト相を含んだ状態となった。

3DAP 分析には、Cameca 製の LEAP 4000X HR を用いた。分析は、試験片を 50K まで冷却し、レーザーパルスモードにて行った。取得した分析データを Cameca 製の IVAS3.6.14 を用いて再構成し、解析を行った。再構成に用いたパラメータは、下記の通りである。

image compression factor : 1.4~1.6

average evaporation field : 33V/mn

detector efficiency : 0.36

フェライト相中に形成する析出物の核となると考えられるクラスタの定量評価には、NND (nearest neighbor distribution) [1-4] を用いたクラスタ探索アルゴリズムを用いた。このアルゴリズムは、クラスタを形成する溶質原子間の距離が母相中と比べてクラスタ内部で小さくなるという考え方に基いて探索を行う。すなわち、2 つの溶質原子間の距離がある距離 d_{max} よりも小さい場合、それらの溶質原子がクラスタを形成している、と判定する。解析に用いる d_{max} の値は、分析データにおける溶質原子間距離の分布とランダム分布を比較して決定し、0.6~0.8 とした。また、溶質原子がランダムに分布していることから、ごく少数の溶質原子を微小なクラスタと判定してしまうことを避けるため、クラスタを構成する原子数の最小値 N_{min} を定義した。 N_{min} の値はクラスタのサイズに関するランダム分布に基いて決定し 15~30 とした。

上記の方法で抽出したクラスタについて、直径および数密度を評価した。クラスタの直径は、クラスタとして抽出された領域の X、Y、Z 方向の平均値として定義した。数密度は下記の式によって求めた。

$$N_d = \frac{N_p \rho Q}{N_{total}}$$

ここで、 N_p は抽出されたクラスタの数、 N_{total} は再構成領域の総原子数、 ρ は密度（単位体積当たりの原子数）、 Q は3DAP分析における検出効率（=0.36）である。

以下にそれぞれの供試材の分析結果を示す。

(ア) 試料 A (D316L、未照射、熱時効なし)

図 3.2-4 に、試料 A を対象に 3DAP により分析したアトムマップを示す。アトムマップのサイズは 30 nm x 30 nm x 5 nm である。Cr、Ni、Si、Mn とともに、ほぼ一様に分布しており、クラスタ形成やスピノーダル分解による濃度揺らぎの兆候などは認められない。

図 3.2-5 に、試料 A における Cr および Ni の NND 解析の結果を示す。解析結果は、Cr または Ni がランダムに分布していると想定した場合の分布とほぼ一致している。このことから、Cr と Ni の濃度揺らぎは生じておらず、スピノーダル分解やクラスタの形成はないものと判断される。

図 3.2-6 には、試料 A における Cr、Ni、Si、Mn の頻度分布を示す。3DAP により検出された各元素の頻度分布は、2 項分布 (Binomial) とほぼ一致している。よって、各元素ともに、濃度揺らぎや偏析は生じておらず、ランダムに分布していると考えられる。

(イ) 試料 B (D316L、未照射、275°C・8000 時間時効材)

図 3.2-7 に、試料 B を対象に 3DAP により分析したアトムマップを示す。アトムマップのサイズは 30 nm x 30 nm x 5 nm である。Cr、Ni、Si、Mn とともに、ほぼ一様に分布しており、クラスタ形成やスピノーダル分解による濃度揺らぎの兆候などは認められない。

図 3.2-8 に、試料 B における Cr および Ni の NND 解析の結果を示す。解析結果は、Cr または Ni がランダムに分布していると想定した場合の分布とほぼ一致している。このことから、Cr と Ni の濃度揺らぎは生じておらず、スピノーダル分解やクラスタの形成はないものと判断される。

図 3.2-9 には、試料 B における Cr、Ni、Si、Mn の頻度分布を示す。3DAP により検出された各元素の頻度分布は、2 項分布 (Binomial) とほぼ一致している。よって、各元素ともに、濃度揺らぎや偏析は生じておらず、ランダムに分布していると考えられる。

(ウ) 試料 K032 (D308L、未照射、熱時効なし)

図 3.2-10 に、試料 K032 を対象に 3DAP により分析したアトムマップを示す。アトムマップのサイズは 30 nm x 30 nm x 5 nm である。Cr、Ni、Si、Mn とともに、ほぼ一様に分布しており、クラスタ形成やスピノーダル分解による濃度揺らぎの兆候などは認められない。

図 3.2-11 に、試料 K032 における Cr および Ni の NND 解析の結果を示す。解析結果は、Cr または Ni がランダムに分布していると想定した場合の分布とほぼ一致している。このことから、Cr と Ni の濃度揺らぎは生じておらず、スピノーダル分解やクラスタの形成はないものと判断される。

図 3.2-12 には、試料 K032 における Cr, Ni, Si, Mn の頻度分布を示す。3DAP により検出された各元素の頻度分布は、2 項分布 (Binomial) とほぼ一致している。よって、各元素ともに、濃度揺らぎや偏析は生じておらず、ランダムに分布していると考えられる。

(エ) 試料 4W41 (D316L、照射 (5×10^{24} n/m²・時効 (275°C・8000 時間) 材)

図 3.2-13 に、試料 4W41 を対象に 3DAP により分析したアトムマップを示す。アトムマップのサイズは 50 nm x 50 nm x 5 nm である。非照射材とは異なり、Cr、Ni、Si、Mn ともに、不均一に分布していることがわかる。

図 3.2-14 に、試料 4W41 における Cr および Ni の NND 解析の結果を示す。非照射材とは異なり、解析結果は Cr または Ni がランダムに分布していると想定した場合の分布と一致していない。特に、Ni においてその乖離が大きいことがわかる。すなわち、Cr と Ni の濃度揺らぎが生じており、スピノーダル分解やクラスタの形成の可能性を示唆する結果と考えられた。

図 3.2-15 には、試料 4W41 における Cr, Fe, Ni, Si, Mn の頻度分布を示す。3DAP により検出された各元素の頻度分布は、2 項分布 (Binomial) とは完全に一致しておらず、各元素ともに、濃度揺らぎや偏析が生じていると判断された。

(オ) 試料 64HC901 (D316L、照射 (2×10^{22} n/m²)・時効 (275°C・8000 時間) 材)

図 3.2-16 に、試料 64HC901 を対象に 3DAP により分析したアトムマップを示す。アトムマップのサイズは 45 nm x 45 nm x 5 nm である。非照射材とは異なり、Cr、Ni、Si、Mn ともに、不均一に分布していることがわかる。

図 3.2-17 に、試料 64HC901 における Cr および Ni の NND 解析の結果を示す。非照射材とは異なり、解析結果は Cr または Ni がランダムに分布していると想定した場合の分布と一致していない。Ni については、照射量が 2 桁大きい試料 4W41 と比較すると、その乖離はやや小さい考えられる。いずれにしても、Cr と Ni の濃度揺らぎが生じており、スピノーダル分解やクラスタの形成の可能性を示唆する結果と考えられた。

図 3.2-18 には、試料 64HC901 における Cr, Fe, Ni, Si, Mn の頻度分布を示す。3DAP により検出された各元素の頻度分布は、2 項分布 (Binomial) とは完全に一致しておらず、各元素ともに、濃度揺らぎや偏析が生じていると判断された。

(カ) 試料 KY04 (D308L、照射 (5×10^{24} n/m²)・時効 (275°C・8000 時間) 材)

図 3.2-19 に、試料 KY04 を対象に 3DAP により分析したアトムマップを示す。アトムマップのサイズは 50 nm x 50 nm x 5 nm である。非照射材とは異なり、Cr、Ni、Si、Mn ともに、不均一に分布していることがわかる。

図 3.2-20 に、試料 KY04 における Cr および Ni の NND 解析の結果を示す。非照射材とは異なり、解析結果は Cr または Ni がランダムに分布していると想定した場合の分布と一致していない。特に、Ni においてその乖離が大きいことがわかる。すなわち、Cr と Ni の濃度揺らぎが生じており、スピノーダル分解やクラスタの形成の可能性を示唆する結果と考えられた。

図 3.2-21 には、試料 KY04 における Cr, Fe, Ni, Si, Mn の頻度分布を示す。3DAP により検出された各元素の頻度分布は、2 項分布(Binomial)とは完全に一致しておらず、各元素ともに、濃度揺らぎや偏析が生じていると判断された。

(4) ミクロ組織調査結果のまとめ並びに考察

3DAP 分析結果並びにマイクロビッカース硬さ試験結果をまとめて表 3.2.2-2 に示す。マイクロビッカース硬さは、JIS Z 2244 に従い、試験温度は室温とし、荷重：4.9N (500gf) で 10 点測定した平均値を用いており、フェライト相・オーステナイト相の両方の硬さを含んでいる。スピノーダル分解の程度については、Cr の濃度変調と対応すると考えられる V パラメータ [5, 6] を用いて評価した。G 相前駆体と考えられる Ni-Mn-Si クラスタについては、その数密度と平均粒径を記載した。また、Ni-Mn-Si クラスタの形成が認められた試料については、それらの粒径分布を図 3.2-22 に示す。

3DAP 分析結果によると、いずれの照射材においてもスピノーダル分解によるものと推察される Cr 濃度変調ならびに Ni-Mn-Si クラスタの形成が認められた。一方で非照射材においては、時効の有無によらずこれらのマイクロ組織変化は一切認められなかった。すなわち、熱時効に中性子照射が重畳することで、単純熱時効条件と比較してスピノーダル分解ならびに G 相形成が加速されることを支持する結果が得られた。316L 系試料においては、高照射量材の方が低照射材と比較してクラスタ数密度・平均粒径、V(Cr) パラメータ全てが大きい値を示したものの、その差は大きくないと判断された。次に鋼種の違いの観点からは、同照射量において 308L 系試料の方が 316L 系試料と比較して平均粒径、V(Cr) パラメータが大きい (クラスタ数密度は同等) 値を示したものの、やはりその差は大きくないと考えられた。

各試料の硬さに着目すると、非照射材を 275℃で 8000 時間単純熱時効した場合、硬化は認められなかった。これは「3.1 ステンレス溶接金属の熱時効試験」で述べたとおり、フェライト相単体の硬さを評価しても有意な硬化が認められなかったこと、また上記の 3DAP 分析結果で有意なマイクロ組織変化が認められなかったことと整合する結果である。次に照射材については、316L 系試料の低照射材 (2×10^{22} n/m²) で若干の硬化が認められ、さらに 2 種の高照射材 (5×10^{24} n/m²) ではより硬化傾向が明確であった。ただし、この硬さはオーステナイト・フェライト両相の硬さであるため、フェライト率から考えるとオーステナイト相の硬さが主に結果に反映されていると考えることが妥当である。中性子照射を受けたオーステナイトステンレス鋼の硬化メカニズムとしては、Ni-Si を主成分とした γ' 相のクラスタ形成 [7-9] が広く受け入れられている。従って、今回取得した硬さデータのみでは、フェライト相内のマイクロ組織変化と硬さの関係を議論することは困難であると判断した。よって今後の課題としては、照射材についてもフェライト相単体の硬さを取得することが挙げられた。

フェライト相のマイクロ組織変化に及ぼす熱時効と照射の重畳に関しては、熱時効に中性子照射の影響が加わることで、G 相もしくはその前駆体の形成・成長が顕著に加速されること、一方でスピノーダル分解への影響は限定的とする報告があり、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、一方で熱時効の場合は空孔を介したオーバーサイズ元素の拡散 (Cr のスピノーダル分解) が主体であるため、とされている [10, 11]。ただし近年では、比較的低い照射速度の下では、単純熱時効と比較して、スピノーダル分解と G 相もしくはその前

駆体の形成・成長の両方が加速されるとの報告がある[12, 13]。一方でイオン照射のように高い照射速度の下では、熱時効により形成されたスピノーダル分解による Cr 濃度変調組織が回復する傾向を示す[14]ことから、熱時効+中性子照射によるマイクロ組織変化の速度論的理解に関しては、引き続き調査・検討が必要と考えられる。

3.2.3 まとめ

SUS316L 溶接金属試料について、非照射・未時効材、非照射・時効 (275°C・8000 時間) 材、照射 (5×10^{24} n/m², 2×10^{22} n/m²)・時効 (275°C・8000 時間) 材の 4 種類を、SUS308L 溶接金属試料について、非照射・未時効材、照射 (5×10^{24} n/m²)・時効 (275°C・8000 時間) 材の 2 種類をそれぞれ準備し、フェライト相を対象としたマイクロ組織調査を完了した。

TEM 観察においては、いずれの試料においてもスピノーダル分解の可能性を示唆する変調組織や G 相の可能性が考えられる析出物も、明瞭なものは認められなかった。3DAP 分析においては、いずれの照射材においてもスピノーダル分解によるものと推察される Cr 濃度変調ならびに Ni-Mn-Si クラスタ (G 相前駆体) の形成が認められた。一方で非照射材においては、時効の有無によらず有意なマイクロ組織変化は認められなかった。すなわち、熱時効に中性子照射が重畳することで、単純熱時効条件と比較してスピノーダル分解ならびに G 相形成が加速されることを支持する結果が得られた。加えて、取得した Cr 濃度変調の程度ならびにクラスタサイズ・数密度の情報に基づいて、機構論ならびに速度論的見地から主に文献情報との比較・考察を行った。

参考文献

- [1] L. T. Stephenson, M.P. Moody, P.V. Liddicoat, and S.P. Ringer, “New Techniques for the Analysis of Fine-scaled Clustering Phenomena within Atom Probe Tomography (ATP) Data,” *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 13, No. 6, 2007, pp. 448–463.
- [2] E.A. Marquis and J.M. Hyde, “Applications of Atom-probe Tomography to the Characterisation of Solute Behaviours,” *Materials Science & Engineering R-Reports*, Vol. 69, No. 4, 2010, pp. 37–62.
- [3] D. Vaumousse, A. Cerezo, and P.J. Warren, “A procedure for quantification of precipitate microstructures from three-dimensional atom probe data,” *Ultramicroscopy*, Vol. 95, 2003, pp. 215–221.
- [4] A. Cerezo and L. Davin, “Aspects of the Observation of Clusters in the 3-Dimensional Atom Probe,” *Surface and Interface Analysis*, Vol. 39, No. 2–3, 2007, pp. 184–188.
- [5] D. Blavette, G. Granicher, and A. Bostel, “Statistical Analysis of Atom-probe Data (I): Derivation of Some Fine-Scale Features from Frequency Distributions for Finely Dispersed Systems,” *J. Phys.*, Vol. 49, No. C6, 1988, p. 433.
- [6] P. Auger, A. Menand, D. Blavette, “Statistical Analysis of Atom-probe Data (II): Theoretical Frequency Distributions for Periodic Fluctuations and Some Applications,” *J. Phys.*, Vol. 49, No. C6, 1988, p. 439.
- [7] D.J. Edwards, E.P. Simonen, F.A. Garner, L.R. Greenwood, B.M. Oliver, S.M. Bruemmer, “Influence of irradiation temperature and dose gradients on the microstructural evolution in neutron-irradiated 316SS”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 317, Issue 1, 2003, Pages 32–45.
- [8] P.J. Maziasz, “Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels” *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 205, 1993, Pages 118–145.
- [9] T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, S. Van Dyck, “Irradiation-induced precipitates in a neutron irradiated 304 stainless steel studied by three-dimensional atom probe”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 418, Issues 1–3, 2011, Pages 62–68.
- [10] 藤井克彦, 福谷耕司: *INSS Journal*, 22 (2015), 84–91.
- [11] T. Takeuchi, Y. Kakubo, Y. Matsukawa, Y. Nozawa, Y. Nagai, Y. Nishiyama, J. Katsuyama, K. Onizawa, M. Suzuki, “Effect of neutron irradiation on the microstructure of the stainless steel electroslog weld overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels” *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 443, Issues 1–3, 2013, Pages 266–273.
- [12] M. Bjurman, K. Lindgren, M. Thuvander, P. Ekström and P. Efsing, “Microstructural Evolution of Welded Stainless Steels on Integrated Effect of Thermal Aging and Low Flux Irradiation”, *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*, 2017, 703–710.
- [13] Z. Li, Y. Chen, A.S. Rao and Y. Yang, “Effects of Thermal Aging and Low Dose Neutron Irradiation on the Ferrite Phase in a 308L Weld” , *Proceedings of the 18th*

International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, 2017, 689-702.

- [14]K. Fujii, K. Fukuya, “Effects of radiation on spinodal decomposition of ferrite in duplex stainless steel”, Journal of Nuclear Materials, Volume 440, Issue 1-3, p. 612-616.

表 3.2-1 供試材一覧

No.	照射炉*	溶接金属	溶接方法	照射温度・時間	照射量 (n/m ² , >1MeV)	試験片 番号
1	ハルデン炉	D316L	被覆アーク溶接	275°C・ 8,000 時間	約 5×10 ²⁴	4W41
2	ハルデン炉	D316L	被覆アーク溶接	275°C・ 8,000 時間	約 2×10 ²²	64HC901
3	ハルデン炉	D308L	被覆アーク溶接	275°C・ 8,000 時間	約 5×10 ²⁴	KY04
4	未照射	D316L	被覆アーク溶接	なし	-	A
5	未照射	D316L	被覆アーク溶接	275°C・ 8,000 時間 (単純熱時効)	-	B
6	未照射	D308L	被覆アーク溶接	なし	-	K032

*：不活性ガス環境中で、目標温度 288°C に制御して照射。

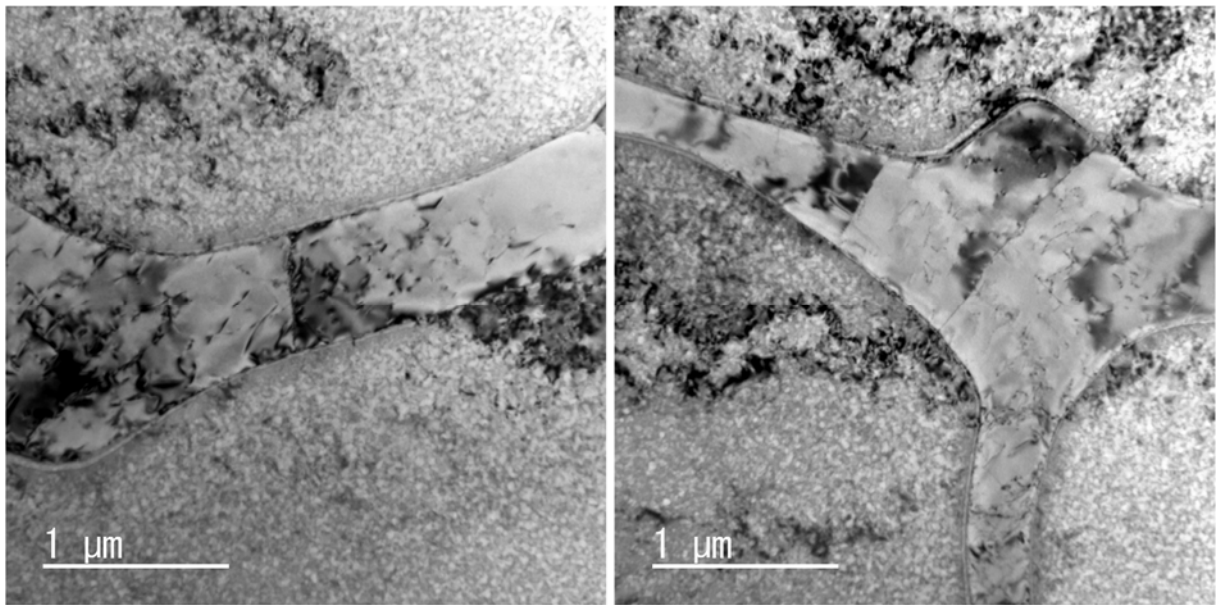


図 3.2-1 試料 A の TEM を用いたマイクロ組織観察結果

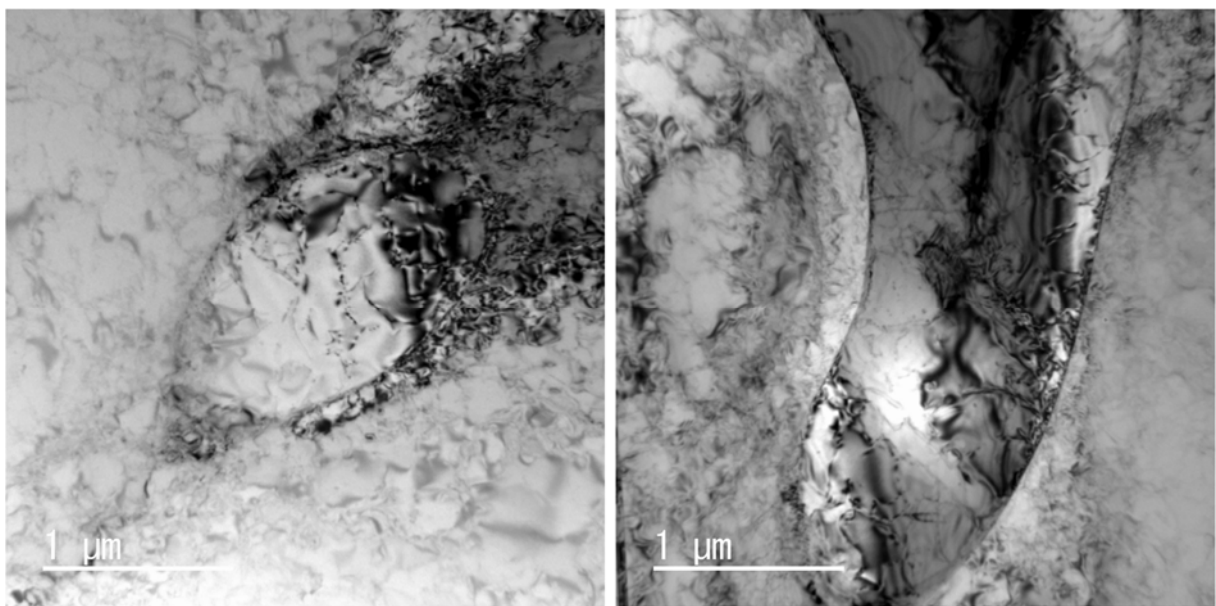
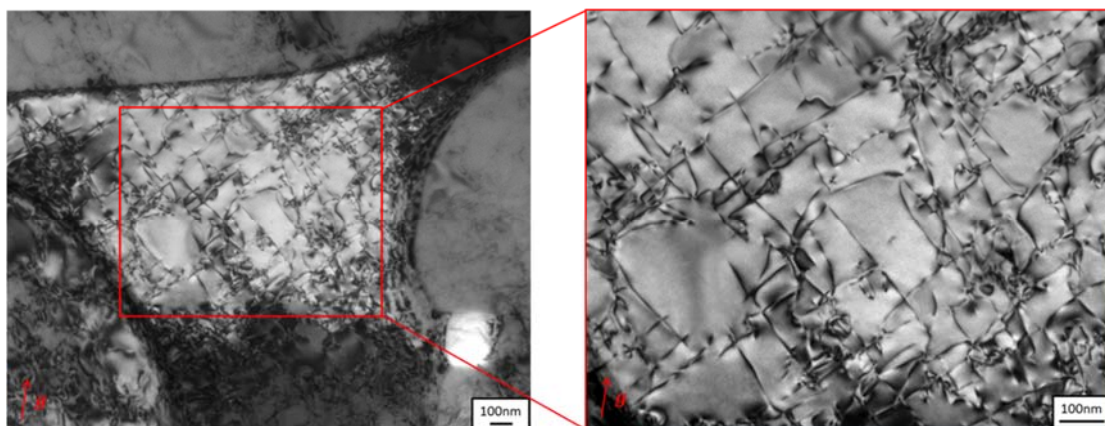
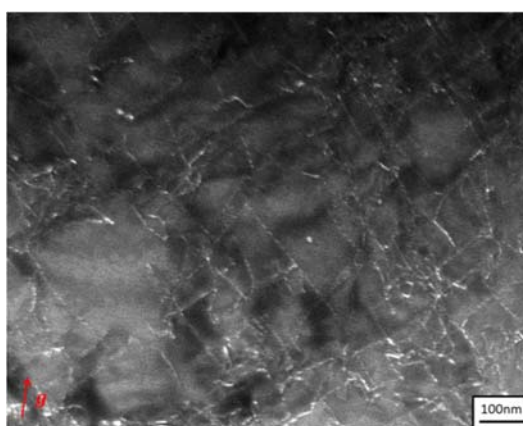


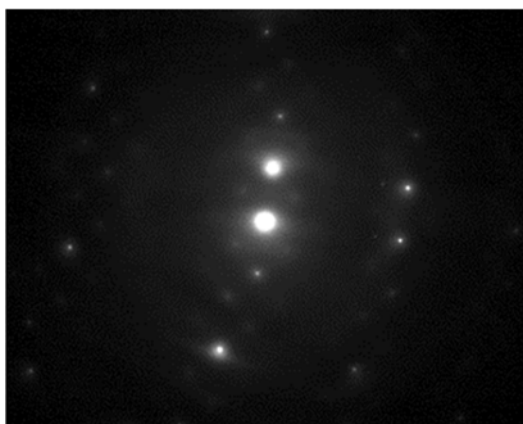
図 3.2-2 試料 B の TEM を用いたマイクロ組織観察結果



(a) 明視野像



(b) ウィークビーム暗視野像 ($g/3g$)



(c) 電子線回折図形

図 3.2-3 試料 K032 のマイクロ組織観察結果
(フェライト相、入射方位 $\niangleright 100$ 、 $g=(200)$)

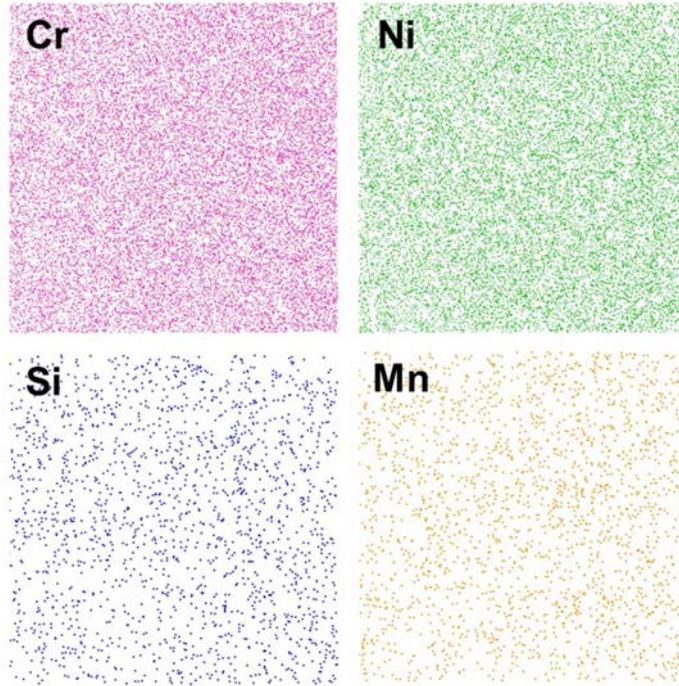


図 3.2-4 試料 A のアトムマップ

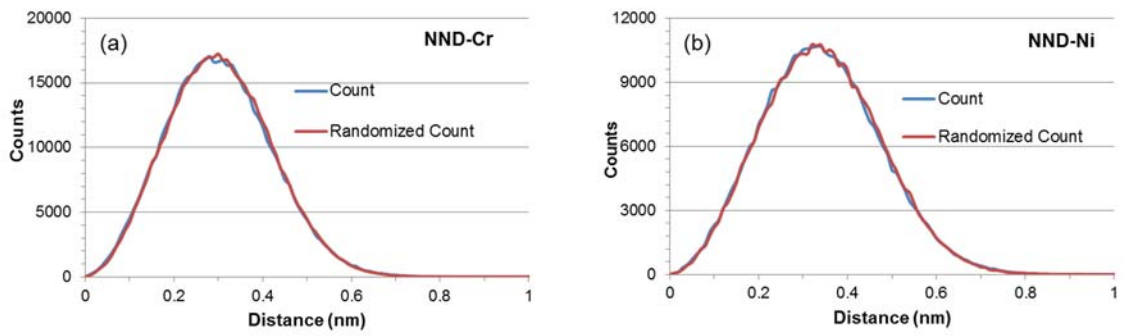


図 3.2-5 試料 A における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析

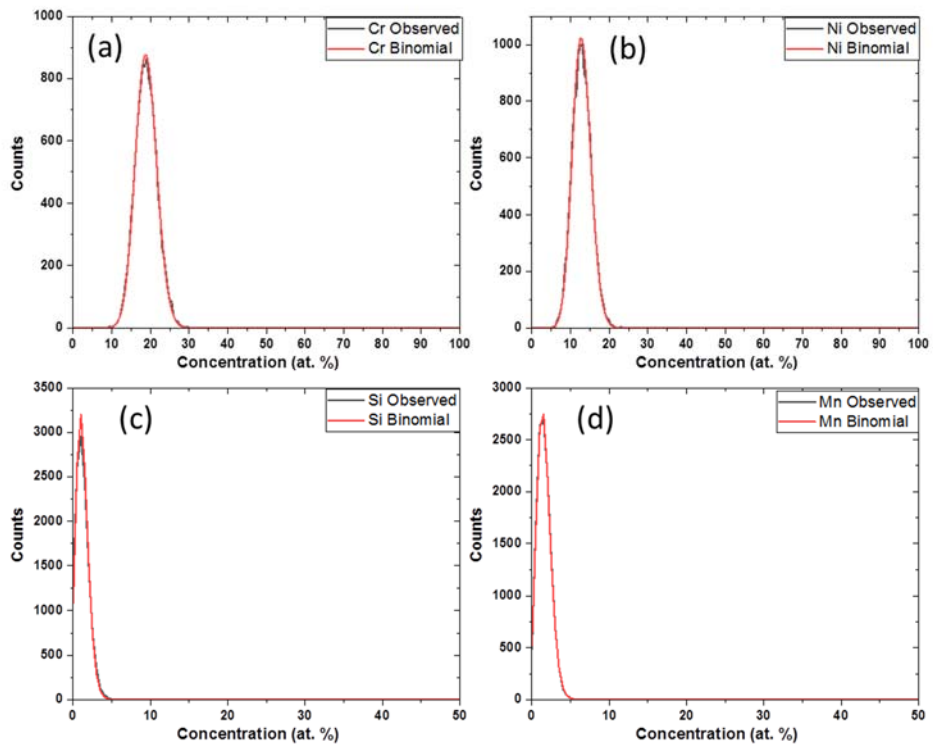


図 3.2-6 試料 A における Cr, Ni, Si, Mn の頻度分布

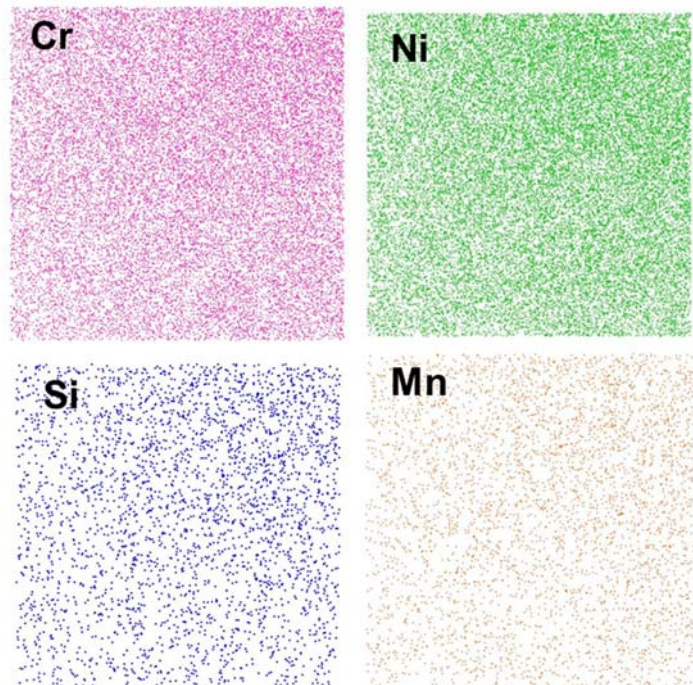


図 3.2-7 試料 B のアトムマップ

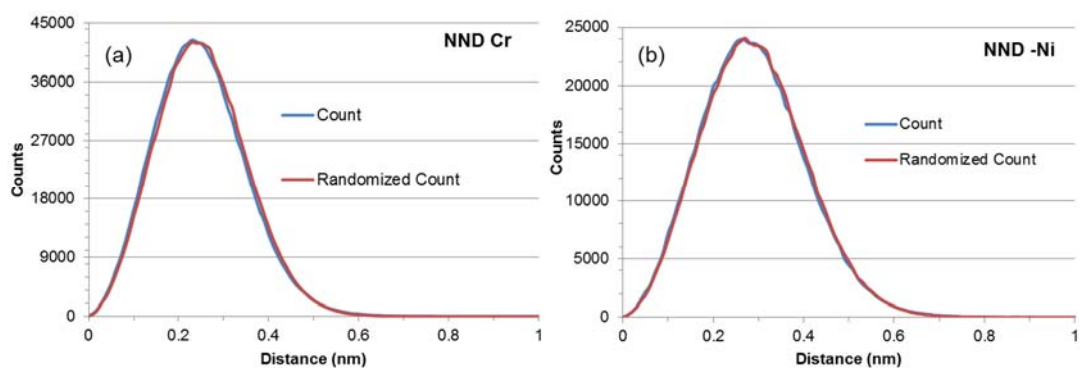


図 3.2-8 試料 B における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析

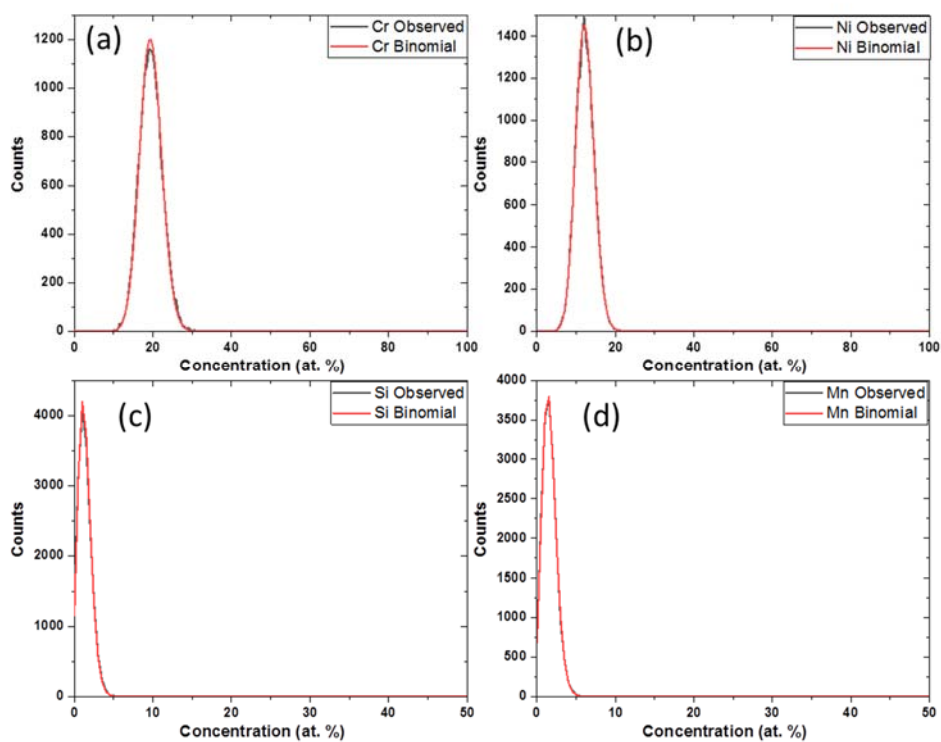


図 3.2-9 試料 B における Cr, Ni, Si, Mn の頻度分布

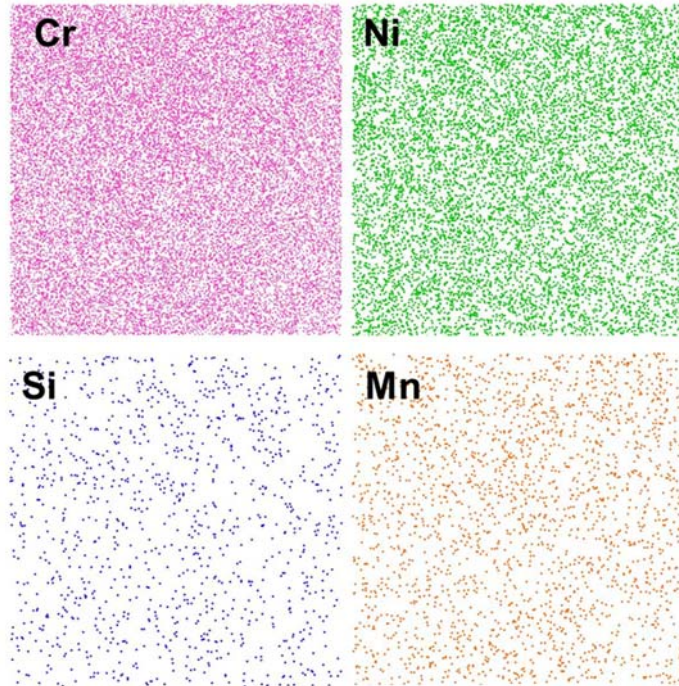


図 3.2-10 試料 K032 のアトムマップ

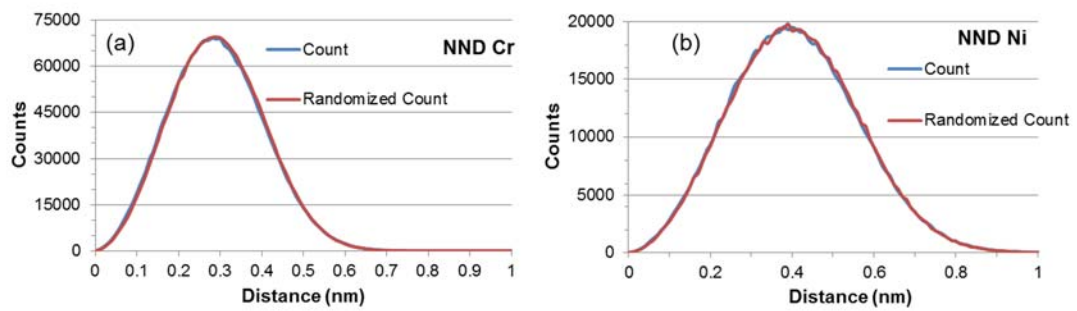


図 3.2-11 試料 K032 における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析

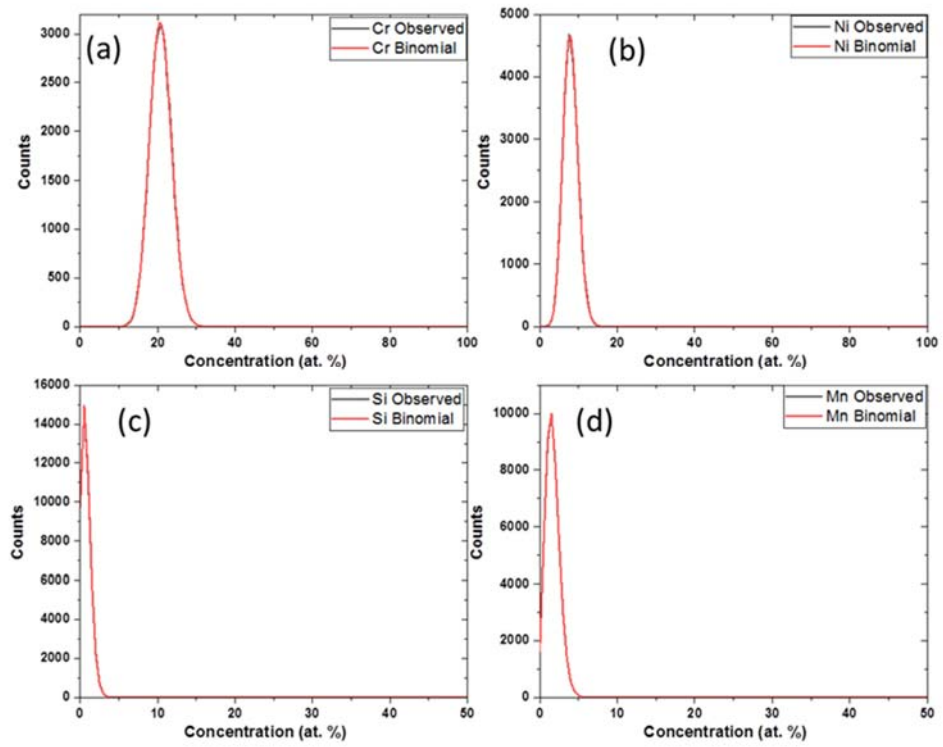


図 3.2-12 試料 K032 における Cr, Ni, Si, Mn の頻度分布

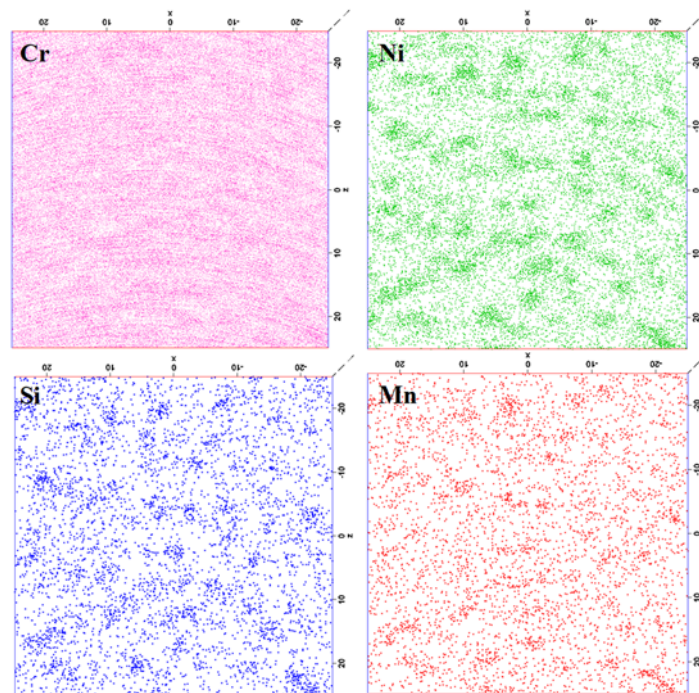


図 3.2-13 試料 4W41 のアトムマップ

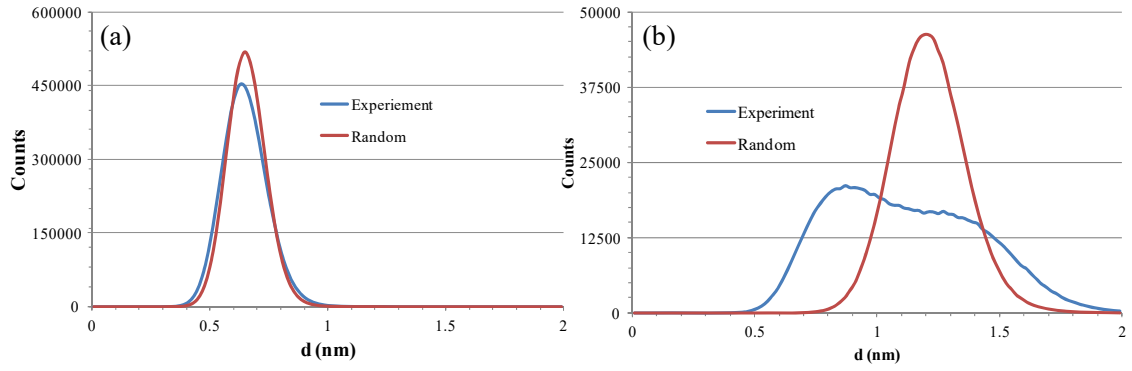


図 3.2-14 試料 4W41 における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析

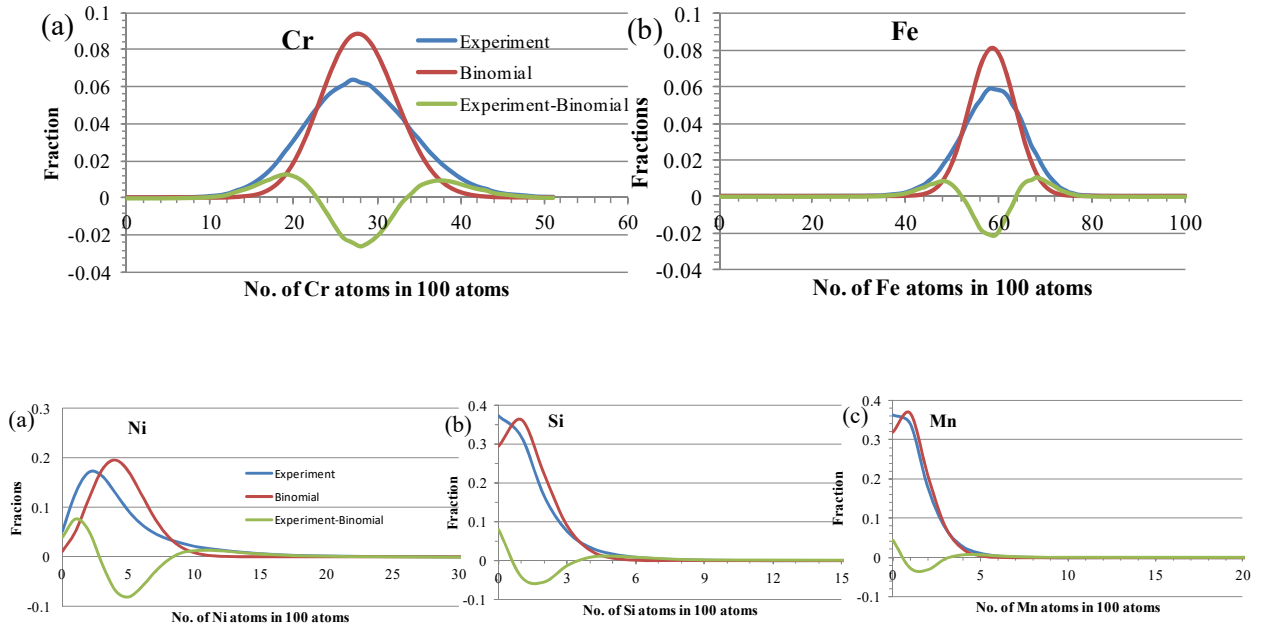


図 3.2-15 試料 4W41 における Cr, Fe, Ni, Si, Mn の頻度分布

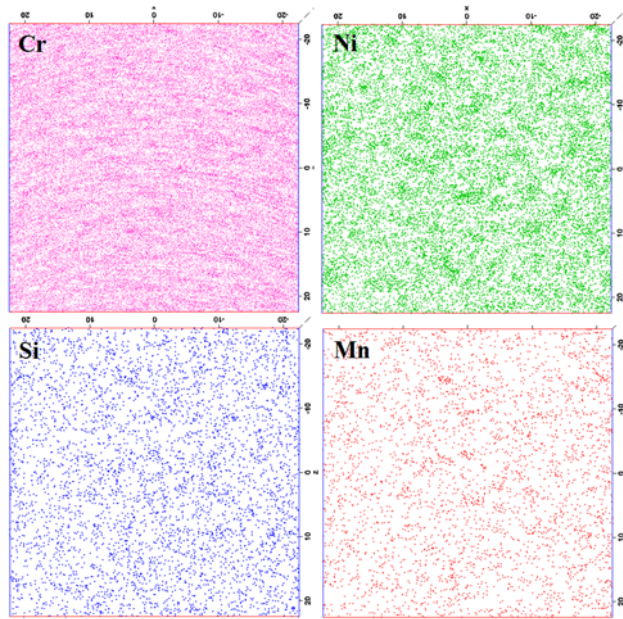


図 3.2-16 試料 64HC901 のアトムマップ

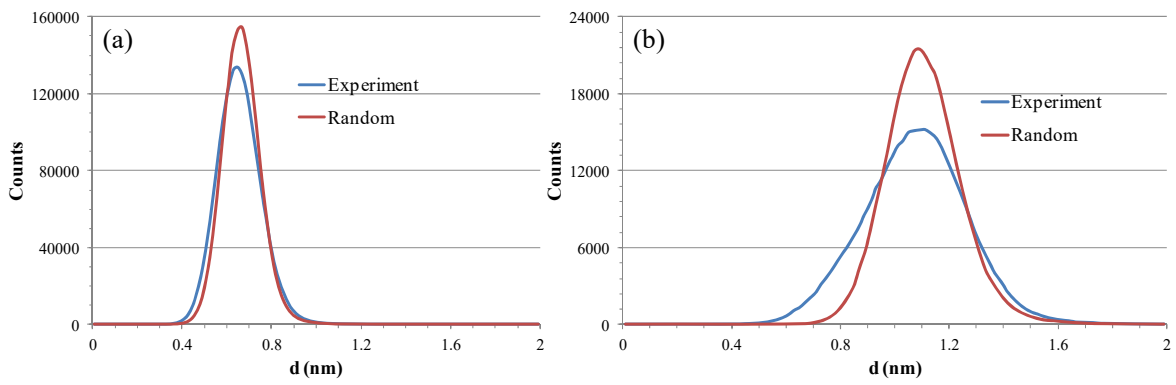


図 3.2-17 試料 64HC901 における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析

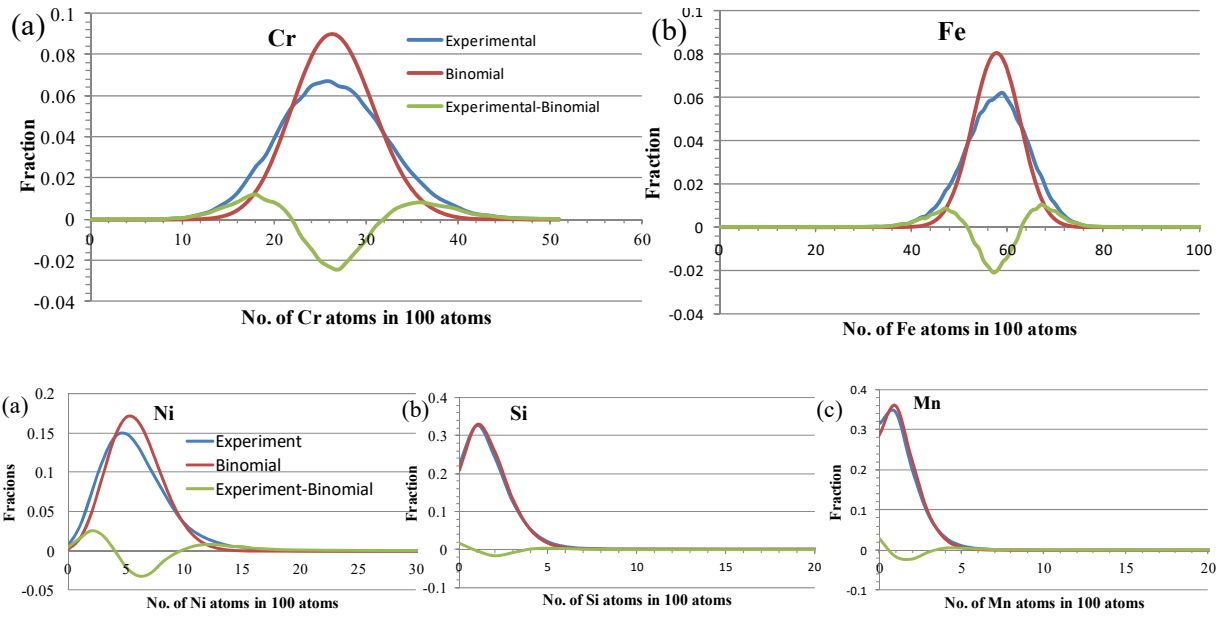


図 3.2-18 試料 64HC901 における Cr, Fe, Ni, Si, Mn の頻度分布

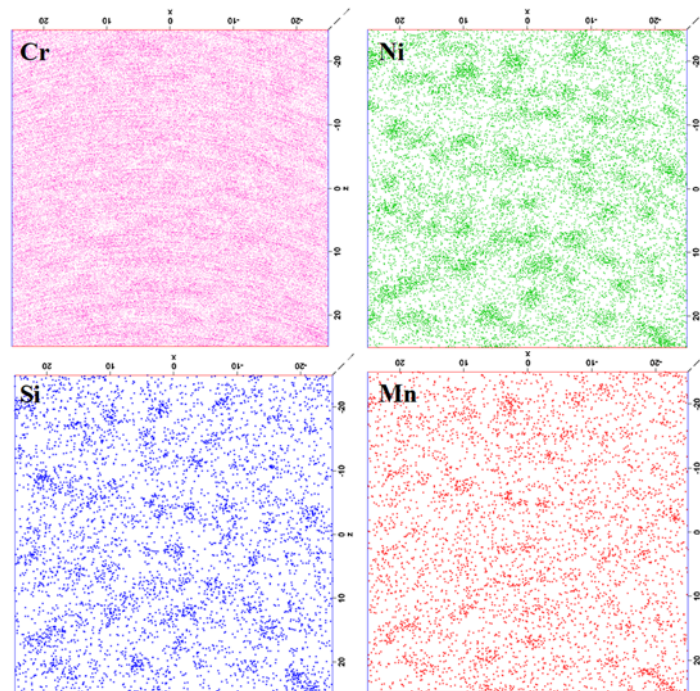


図 3.2-19 試料 KY04 のアトムマップ

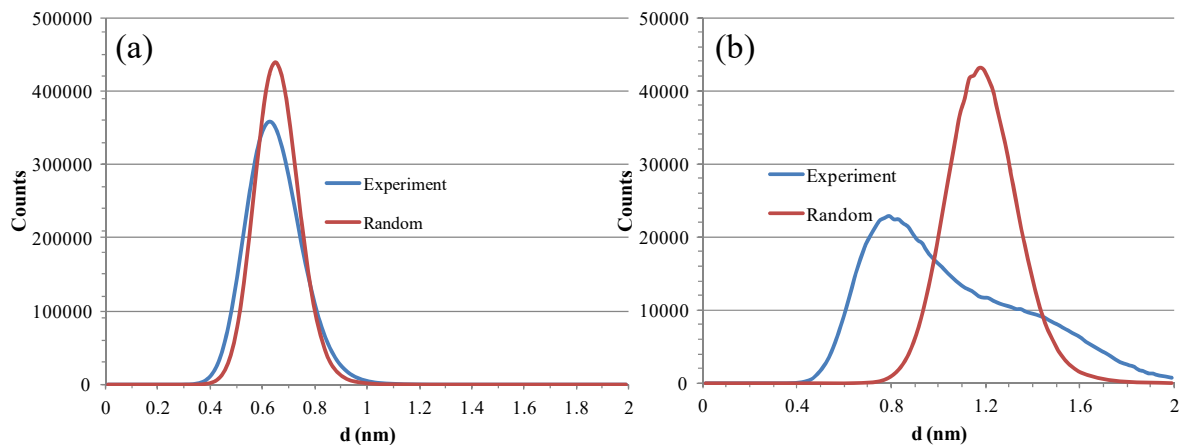


図 3.2-20 試料 KY04 における Cr および Ni の NND (Nearest Neighbor Distribution) 解析

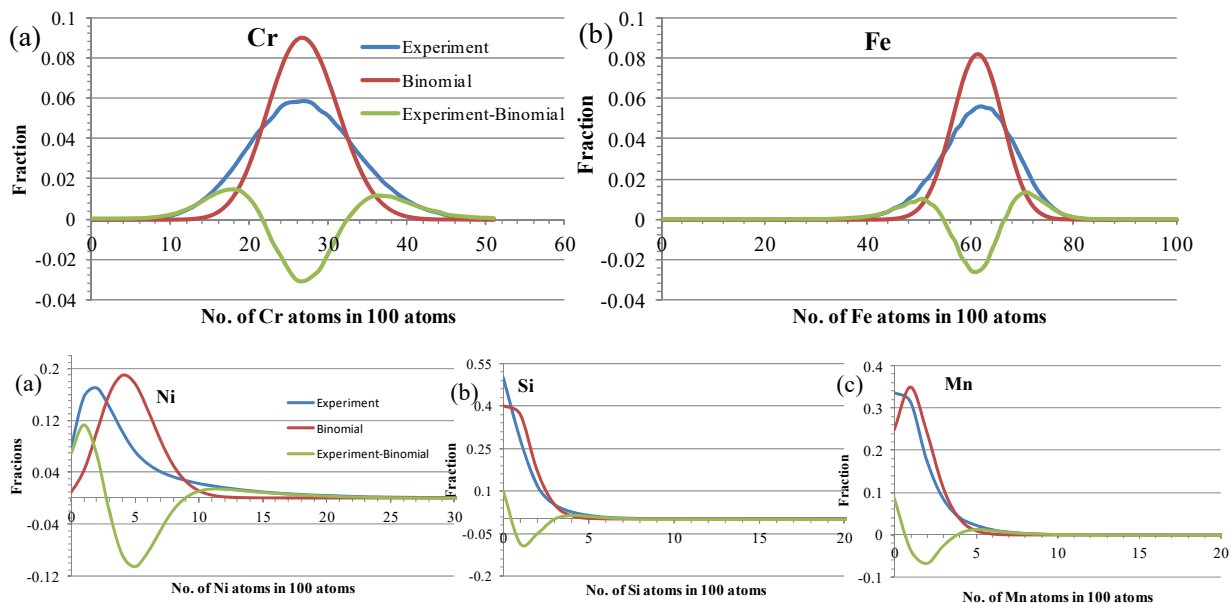


図 3.2-21 試料 KY04 における Cr, Fe, Ni, Si, Mn の頻度分布

表 3.2-2 3DAP 分析結果並びにマイクロビッカース硬さ試験結果のまとめ

Material		316L/SMAW				308L/SMAW	
Condition		As received	Thermal aged	Irradiated to 2×10^{22} n/m ²	Irradiated to 5×10^{24} n/m ²	As received	Irradiated to 5×10^{24} n/m ²
Specimen ID		A	B	64HC901	4W41	K032	KY04
Cluster Analysis	No. density (N_d)	N/D	N/D	2.4×10^{24} /m ³	3.6×10^{24} /m ³	N/D	3.6×10^{24} /m ³
	Average radius (R)	N/D	N/D	1.2nm	1.3nm	N/D	1.6nm
Spinodal Decomposition	V(Cr)	N/D	N/D	0.28	0.33	N/D	0.41
Vickers Hardness	HV _{0.5}	216	203	233	269	240	271

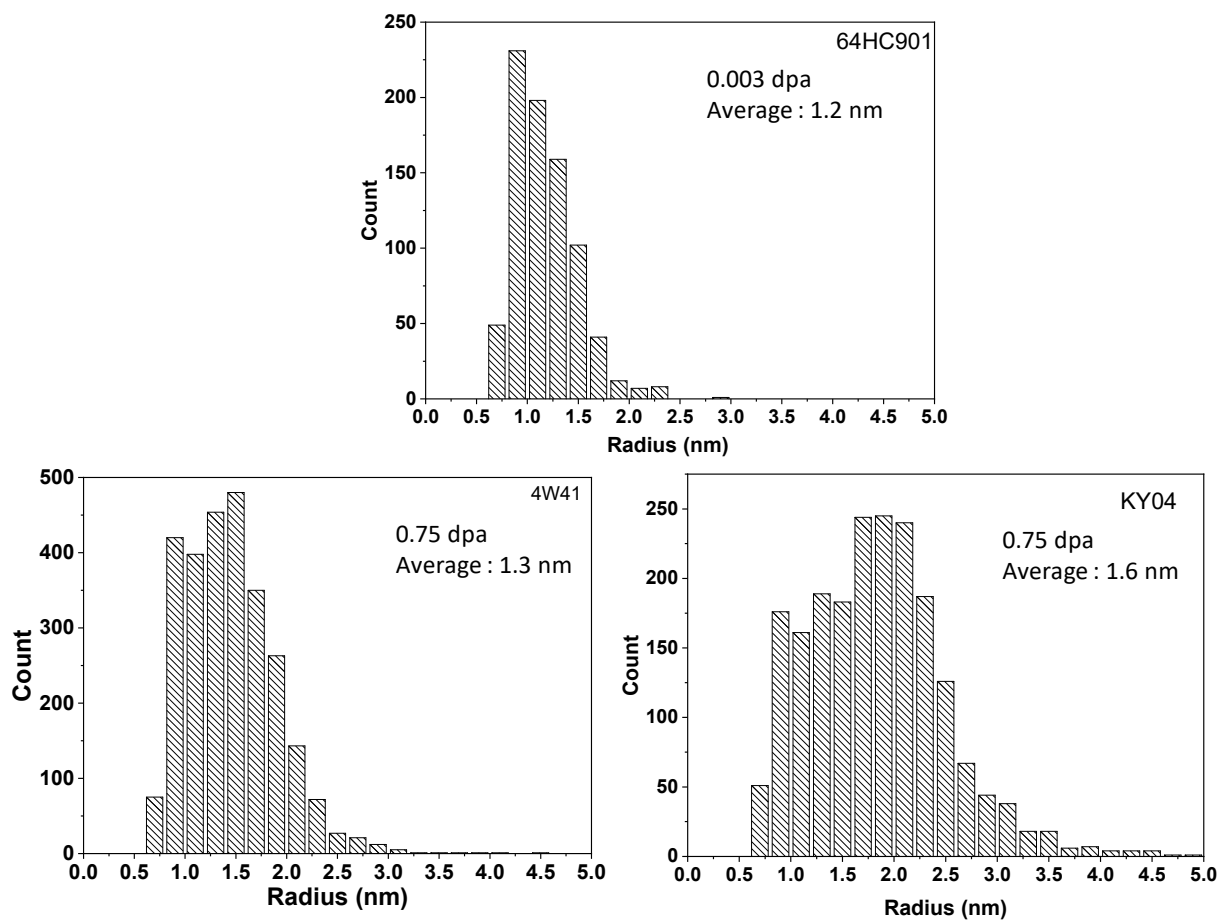


図 3.2-22 照射材で認められた Ni-Mn-Si クラスターの粒径分布

3.3 ステンレス溶接金属の熱時効予測モデルの開発

本研究で検討を行う計算科学を用いた熱時効組織変化評価システムのフローチャートを図 3.3-1 に示す。平衡計算及び動力学計算に必要な入力パラメータを設定し、G 相の析出に関する計算と、フェライト相の二相分離に関する計算を通じて、照射の影響を加味した長時間熱時効後の組織変化を評価し、スピノーダル分解の二相分離波長や、G 相析出に関する TTP(time temperature precipitation)線を熱力学計算によって導出することを目指す。本来はこれら二つの現象の重畳を考える必要があるが、本研究では二つの現象を個別に理解し、将来的に連成問題として重畳現象を捉えるための基礎的な考察を行うことを目的としている。

3.3.1 G 相析出予測モデルの開発（再委託先：北海道科学大学）

(1) 統合型熱力学計算システム (Thermo-Calc) による平衡状態図計算 (H27~H29)

Thermo-Calc は、主として実験結果を基にした熱力学データベースから、所定の条件下における各相のギブスエネルギーを計算し、多成分系における平衡状態図を始めとして、様々な熱力学量を計算可能な Thermo-Calc Software AB 社製の統合型熱力学計算システムである[1]。実験データの存在しない組成域や温度域に関しても計算可能であり、計算対象とする相を自由に取捨選択できる点も大きな特徴である。本研究で対象とするステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼は、母相の安定性に対しては実験データが豊富に存在するため、精度の高い計算結果が期待できるが、一方で多成分系の G 相に関しての熱力学的な考察はこれまでほとんどなく、参照できる情報が少ないため、G 相の安定性の計算に際しては、目的、用途、材料系に応じ種々用意されている熱力学データベースの選択も重要である。

(ア) 汎用熱力学データベースによる G 相の安定性の計算 (H27~H28)

平成 27 年度及び平成 28 年度に、様々な合金元素の影響を取り扱うことが可能な Thermo-Calc Software AB 社製の汎用固溶体/化合物用データベース (SSOL/SSUB) の Ver.4 及び Ver.5、Thermotech 社製の Fe 合金データベース (Fe-DATA) の最新版 (Ver.6) を使用して G 相の安定性の計算を行った。SSOL/SSUB には G 相に関する熱力学情報が含まれていないため、直接 G 相の計算を行うことはできないが、汎用データベースを用いて G 相と平衡する他の相の安定性を評価し、G 相の計算が可能な熱力学データベースによる計算結果と比較検討することは重要である。SSOL/SSUB の最新版は Ver.5 であり、Ver.4 はひとつ前の版であるが、各相の Gibbs エネルギー式が公開されており、改良を加えることが可能であることが特徴である。Fe-DATA を使用した計算の結果、本研究のステンレス溶接金属及び本研究のステンレス鋳鋼の成分に対する供用温度における G 相の平衡析出量や、G 相の安定性に及ぼす各成分元素の影響が明らかとなった。

(イ) 新規開発熱力学データベースによる G 相の安定性の計算 (1) (H28)

上述した汎用熱力学データベースによる計算の結果、G 相の安定性に及ぼす Mo の影響については、Mo 添加量の増加に伴い G 相の平衡析出量は減少するという結果が得られた。これは、Fe-DATA では G 相の構成元素として Mo を考慮できないことに起因していると推測される。一方で Mo は G 相の構成元素であることが近年数多く報告されている[2-6]ことを考慮すると、既存の汎用熱力学データベースによる計算では、G 相の安定性を精確に評価できないことが懸念される。そ

ここで本研究では、当初の計画にはなかったが、NIMS グループと連携して G 相の生成エンタルピーを第一原理計算で見積もった上で熱力学モデルへ反映し、新たに熱力学データベースを開発して G 相を含む熱力学的な平衡状態を Thermo-Calc により評価した。表 3.3.1-1 に本研究で開発してきた熱力学データベースの履歴を、G 相の副格子モデルと共に示す。

平成 28 年度は Gver3 までの開発を実施した。Gver1 では、SSOL4/SSUB4 をベースに G 相の構成元素に Mo を追加した。また、Fe-DATA では表 3.3.1-1 における B サイトに Si 以外の元素を含むことができなかつたのが問題であったが、B サイトに Fe、Mo、Ni も占有できるように改良した。Gver2 では、Gver1 をベースに全ての副格子サイトに Cr を追加したが、G 相の安定性が過小評価されてしまい、320°C においても G 相が安定相として計算されなかつた。そこで Gver3 では、エンドメンバ $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ の生成エンタルピーの値を変化させて G 相の安定化を図り、約 450°C 以下において G 相が安定相として計算されるようにした。

(ウ) 新規開発熱力学データベースによる G 相の安定性の計算 (2) (H29)

平成 28 年度に開発した熱力学データベース Gver3 を用いて G 相の熱力学平衡計算を行ったところ、Fe、Cr 及び Mo はほとんど G 相に含まれず、ステンレス溶接金属とステンレス鋳鋼とで G 相の構成元素比が同一となった。この理由を検討した結果、Gver3 では G 相への Si の添加効果が過度に安定側に評価されていることや、G 相そのものの安定性が過小評価されているという問題が明らかとなった。そこで Gver4 では、エンドメンバ $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mo}_6$ の生成エンタルピーの値を変化させて G 相への Mo の固溶を再現できるようにしたが、475°C において G 相が安定相にならないという結果が得られた。これは本研究で得られた実験データと矛盾する結果である。そこで Gver5 では、「3.3.2 スピノーダル分解予測モデルの開発」に詳述するように、各エンドメンバの生成エンタルピーの値に温度依存項を付与し、さらに副格子内での相互作用パラメータを調整した。最終的に決定した各エンドメンバの生成エンタルピーの温度依存項と相互作用パラメータの値を表 3.3.1-2 及び表 3.3.1-3 にまとめて示す。

新規開発した熱力学データベース Gver5 を用いて、Thermo-Calc Version 2017b により、表 3.3.1-4 に示した組成を有する本研究で用いたステンレス溶接金属の 475°C における G 相の構成元素計算結果を、本研究で得られた実験結果及び熱力学データベース Fe-DATA による計算結果と併せて図 3.3.1-1 及び図 3.3.1-2 に示す。なお、圧力は 10^5Pa 、全モル数は 1 としている。両図に示すように、クラッド材及びシユラウド材のいずれにおいても Gver5 による計算結果は Fe-DATA による計算結果と比較してかなり高精度に実験結果を再現していることがわかる。特に、Fe-DATA では考慮できなかった G 相への Mo の固溶が再現されていることや、G 相構成元素に対する Si の割合が変化すること等は、汎用熱力学データベースにはない大きな特長である。本研究で新規開発した熱力学データベースは通常の鋼材の熱力学的な解析にも用いることができるため、非常に汎用性の高いものである。

(エ) 照射による過剰空孔が母相に存在する際の G 相の安定性の計算 (H29)

3.3.2 に詳述するように、照射による過剰空孔が母相に存在する場合は母相の熱力学安定性が変化すると考えられるため、G 相の安定性にも影響を及ぼす可能性がある。そこで本研究では、NIMS グループと連携して本研究のステンレス溶接金属及び本研究のステンレス鋳鋼の組成に対し

て、空孔濃度を変数として熱力学的な平衡状態を Thermo-Calc により評価した。また、照射による過剰空孔の影響を評価するために、空孔を含まない場合と 0.1at%の空孔を含む場合で、G 相の各構成元素の添加量が各相の安定性に及ぼす影響を計算した。なお、構成元素濃度の増減に対しては Fe でバランスを取るようにした。計算に用いたステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼の組成を表 3.3.1-5 に示す。また、各構成元素に対する計算濃度範囲を表 3.3.1-6 に示す。熱力学平衡計算条件は、温度 320°C、圧力 10⁵Pa、全モル数は 1 とし、Thermo-Calc は Version 2017a を用いた。

図 3.3.1-3 及び図 3.3.1-4 に、表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼の、空孔濃度を変化させた際の 320°Cにおける平衡相計算結果を示す。図中の横軸は空孔濃度、縦軸は各平衡相のモル分率を示している。ステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼ともに、空孔濃度 0~1at%の範囲においては、空孔濃度の増加に伴わずかにフェライト相の相分離が促進されることにより、Fe-rich bcc の割合がわずかに減少し、Cr-rich bcc の割合がわずかに増加している他は、G 相の析出量も含めて相平衡はほとんど変化しないことが明らかとなった。図 3.3.1-5~図 3.3.1-11 は、表 3.3.1-5 に示したステンレス溶接金属の化学組成から、各元素の添加量を変化させた際の 320°Cにおける平衡相を、空孔を含まない場合と 0.1at%の空孔を含む場合について計算した結果である。図中の横軸は各添加元素の濃度、縦軸は各平衡相のモル分率を示しており、赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値を示している。各図から明らかのように、いずれの G 相構成元素においても、各元素の添加量が各相の安定性に及ぼす影響は、空孔を含まない場合と 0.1at%の空孔を含む場合でほぼ一致している。この結果は、照射によりフェライト母相に過剰空孔が導入されても、G 相を含む各相の安定性にはほとんど影響がないことを意味しており、照射により G 相のクラスタリングや析出が促進されるのは、照射により導入された過剰空孔が動力学的な因子に影響を与えるためであることが示唆されている。そこで本研究では、3.3.1 (2) (エ)に記す G 相析出挙動の計算において、照射による過剰空孔の影響を拡散速度の増加という形でモデル化し、照射の影響を加味した G 相析出挙動の評価を行うこととした。

(オ) G 相析出開始温度及びスピノーダル分解開始温度の計算 (H29)

熱力学平衡計算により、平衡状態図以外にも様々な熱力学諸量を計算することができる。平成 29 年度には、新規開発した熱力学データベース Gver5 を用いて、Thermo-Calc Version 2017b により、G 相析出開始温度及びスピノーダル分解開始温度の計算を実施した。

G 相析出開始温度を評価するために、表 3.3.1-4 に示した組成を有する本研究で用いたステンレス溶接金属に対して、温度範囲 300~1500°Cにおける平衡相を計算した。なお、圧力は 10⁵Pa、全モル数は 1 としている。図 3.3.1-12 及び図 3.3.1-13 に計算結果を示す。図中の横軸は温度、縦軸は各平衡相のモル分率を示している。クラッド材においては、G 相析出開始温度は 547°Cと予測され、シュラウド材においては、G 相析出開始温度は 574°Cと予測された。G 相の平衡析出量と合わせて、これらの計算結果は妥当な範囲にあると考えられる。

熱力学データベースの確立によって各相の Gibbs エネルギーが定式化されると、その二階微分を求めることにより、実用鋼材組成におけるスピノーダル分解開始温度や、ある温度に対するスピノーダル分解開始組成を計算することができる。この Gibbs エネルギーの二階微分値を QF 値と呼んでいる。本研究では、表 3.3.1-7 に示した本研究で用いたステンレス溶接金属非照射熱時

効材の、TEM-EDXにより分析したフェライト相の組成に対して、温度範囲 300~600°Cにおける QF 値を計算した。なお、圧力は 10⁵Pa、全モル数は 1 としている。図 3.3.1-14 及び図 3.3.1-15 に QF 値の計算結果を示す。図中の横軸は温度、縦軸はフェライト相の QF 値を示しており、QF 値が 0 となる温度がスピノーダル分解開始温度を表している。QF 値 0 の近傍では、計算精度の問題で QF 値が不連続に変化するため、低温からの外挿により QF 値が 0 となる温度を求めた。結果として、クラッド材においては、スピノーダル分解開始温度は 519°Cと予測され、シュラウド材においては、スピノーダル分解開始温度は 426°Cと予測された。平成 27 年度の本研究の検討結果によれば、過剰空孔の影響を加味した Fe-20Cr 2 元系合金のスピノーダル分解開始温度は 515°Cと予測されている。過剰空孔の影響により、スピノーダル分解開始温度が高温側に移行することを考慮すると、本研究で用いたステンレス溶接金属非照射熱時効材のスピノーダル分解開始温度の計算結果は妥当な範囲にあると考えられる。上述した G 相析出開始温度と比較すると、G 相析出開始温度はシュラウド材の方が高いが、スピノーダル分解開始温度はクラッド材の方が高く、両者に明確な相関はないものと考えられる。

(2) 析出成長予測ソフトウェア (TC-PRISMA) による G 相析出挙動計算 (H28~H29)

TC-PRISMA は、多相、多成分系の任意の熱履歴における核生成、成長/消失、粗大化を同時進行で計算する Thermo-Calc のアドオンモジュールであり [7]、計算には Langer-Schwartz 及び Kampmann-Wagner の古典的核生成理論を用いている。熱力学データベースと動力学 (拡散) データベースを用いることにより、析出物の粒径分布の時間変化や、平均粒径と数密度、体積分率及び成分等の推定も可能となっている。平衡計算と同様に、G 相析出挙動を計算する際に最も重要となるのは、熱力学データベースと動力学データベースの選択であるが、多成分系の G 相に関する熱力学的な考察はこれまでほとんどなく、参照できる情報が少ないため、熱力学データベースについては本研究の中で新規に開発した。動力学データベースとしては、汎用性の高い Thermo-Calc Software AB 社製の TCS Alloy Mobility Database (MOB2) の最新版 (Ver. 2.5) を採用することとした。データベース以外の計算に必要な重要なパラメータとしては、Interfacial energy と Mobility enhancement prefactor (以降 MEP と称する) がある。古原によれば、整合界面における Interfacial energy は 0.05~0.2 J/m²、部分整合界面における Interfacial energy は 0.2~0.8 J/m²との報告 [8]があるため、本研究における G 相析出挙動計算においては Interfacial energy を 0.2 J/m²とした。MEP の値については、熱時効時間と G 相の粒径の関係が報告されている文献を参考にし、文献値を再現するように調整した。

(ア) 非照射下における G 相析出挙動の基礎計算 (H28)

平成 28 年度は、多成分系における G 相析出予測計算の基盤技術を確立するため、表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼に対して、非照射下における G 相析出挙動の評価を試みた。熱力学データベースには Gver3 を採用した。MEP の値としては、山田らによるステンレス鋳鋼に対する 400°C、10,000 時間熱時効後の G 相の粒径の報告値 [9]と、Vitek らによるステンレス溶接金属に対する 475°C、7,500 時間熱時効後の G 相の粒径の報告値 [10]を再現するように調整を行い、温度によらず 1.4 と仮定した。また、G 相は転位析出であると仮定した。これらの値を用いて、ステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼の 400°C及び 475°Cにお

る G 相析出挙動を評価し、長時間（40 年以上）の熱時効条件における G 相の平均粒径の時間変化や、各熱時効時間に対する G 相の粒径分布を予測した。一方で、既に述べたように熱力学データベース Gver3 には改善すべき点が残されており、MEP の値に関しても、後述するように温度依存性を考慮することが G 相の析出挙動を精度良く評価するためには必要であると考えられた。これらの点は平成 29 年度の課題とした。

（イ）非照射下における G 相析出挙動計算（1）TEM 及び 3DAP による文献値の取扱（H29）

前述した通り、多成分系における G 相析出予測計算を行うためには、熱力学データベースの精緻化だけではなく、MEP の値を精度良く定めることが重要である。そのためには本研究で得られた実験値ばかりではなく、ステンレス溶接金属の熱時効時間と G 相の粒径の関係が報告されている文献を参考にして MEP の値を決定し、汎用性の高い G 相析出予測モデルの確立を目指す必要がある。文献ではほとんどの場合、TEM あるいは 3DAP を用いて実験的に G 相の粒径を測定しているが、TEM 観察では diffraction 解析等により、G 相の結晶構造を有する粒子のみを G 相として同定しているのに対し、3DAP 解析では G 相構成元素のクラスターサイズの測定によって G 相の粒径を評価しているものが多い。すなわち、3DAP 解析では単なる溶質元素の濃化を G 相として同定している可能性があるため、G 相の粒径に関しては、TEM 観察による文献値と 3DAP 解析による文献値をどのように取り扱うかを事前に検討しておく必要がある。

TEM 観察による G 相の粒径測定結果と 3DAP 解析による G 相の粒径測定結果の比較については、Hamaoka らの報告[11]と Matsukawa らの報告[12]に詳細が記されている。両文献共に、TEM 観察では基本的に転位析出した比較的粗大な G 相を同定することが多いのに対し、3DAP 解析では粒内析出した比較的微細な G 相を同定することが多いと指摘している。しかしながら、両文献共に、粒内析出した G 相にのみ着目すると、TEM 観察と 3DAP 解析のいずれの手法を用いても、G 相の粒径測定結果はほぼ一致すると指摘している。TEM 観察においては、粒内析出した粒径数 nm の析出物を同定するのは容易ではないため、必然的に転位析出した比較的粗大な G 相の粒径測定結果の報告が多くなると考えられる。そこで本研究では、TEM 観察による転位析出した G 相の粒径測定結果を、粒内析出した G 相の粒径に換算し、3DAP 解析による粒内析出した G 相の粒径と同等に扱うこととした。Hamaoka らによれば、400℃、3,000 時間熱時効材において、転位析出した G 相の平均粒径は 7.0nm、粒内析出した G 相の平均粒径は 4.7nm であると報告されている[11]。Matsukawa らによれば、400℃、10,000 時間熱時効材において、転位析出した G 相の平均粒径は 5.54nm、粒内析出した G 相の平均粒径は 2.63nm であると報告されている[12]。Vitek らによれば、475℃、7,500 時間熱時効材において、転位析出した G 相の平均粒径は 30~50nm、粒内析出した G 相の平均粒径は 5~10nm であると報告されている[10]。転位析出した G 相の粒径と粒内析出した G 相の粒径の関係は、熱時効温度や時効時間や合金組成によっても多少変動すると考えられるが、本研究では暫定的に、転位析出した G 相の粒径を 1/2 にした値を粒内析出した G 相の粒径とみなすこととした。TC-PRISMA は本来粒内（バルク）析出を想定した計算ツールであるため、MEP 等の計算パラメータの調整に際しては、粒内析出した G 相の実験結果及び文献値を参照する方が好ましいと考えられる。

(ウ) 非照射下における G 相析出挙動計算 (2) MEP の温度依存性の導入 (H29)

既に述べたように、TC-PRISMA は粒内析出を想定した計算ツールであり、採用した動力学データベースにも体拡散の拡散定数のみが収録されている。しかしながら、低温においては体拡散の活性化エネルギーと短回路拡散の活性化エネルギーの差が著しく大きくなり、短回路拡散が支配的となるため、短回路拡散を含めた見かけの拡散係数は、体拡散の拡散係数に比べて著しく大きくなる。この差を補正するのが MEP である。このため、3.3.1(2) (ア) に述べたように、MEP の値に温度依存性を考慮することが G 相の析出挙動を精度良く評価するために必要不可欠である。本研究では MEP の値の調整のために、表 3.3.1-8 に示した文献情報及び本研究で得られた実験値を用いた。G 相は粒内 (バルク) 析出と設定し、文献または本研究の実験で用いられたフェライト相の組成及び温度を設定して、報告されている熱時効時間後に G 相の平均粒径が個々の文献値を再現するように MEP の値を調整した。結果として得られた MEP の値を表 3.3.1-8 に併せて示す。採用する文献によって多少のばらつきはあるが、実験温度の増加に伴い MEP の値は減少する傾向がみられる。本質的には、合金組成と温度が同一であれば MEP の値も同一となるべきだが、表 3.3.1-8 に示すように、熱時効時間の増加に伴い MEP の値は減少する傾向がみられた。そこで本研究では、複数の熱時効時間に対する G 相の粒径の報告がある文献に対しては、最も長時間の熱時効時間に対する G 相の粒径を再現する MEP の値を採用することとした。

本研究においては、MEP の値の温度依存性はアレニウスの式に従うと仮定した。各文献値及び本研究で得られた実験値に対して調整された MEP の値を図 3.3.1-16 にまとめて示す。これらの点を最小二乗法にて直線近似し、最終的に MEP の値の温度依存性は以下の式で表されると仮定した。

$$MEP = \exp\left(\frac{17200}{T} - 19.3\right) \quad (1)$$

図 3.3.1-17 に上式で求めた MEP の値を示す。図中の横軸は温度 (°C)、縦軸は MEP の値を示している。MEP の値が 1、すなわち体拡散が支配的となる温度は 616°C と見積もられた。ステンレス溶接金属に対して、この計算結果は妥当であると考えられる。

表 3.3.1-7 に示した組成を有する本研究で用いたステンレス溶接金属に対して、非照射下における G 相析出挙動を、上式(1)で求めた MEP の値を用いて評価した。図 3.3.1-18 に、クラッド材及びシュラウド材に対する、475°C における G 相の平均粒径の計算結果を示す。図中の横軸は熱時効時間、縦軸は G 相の平均粒径を示しており、本研究の TEM 観察による G 相の平均粒径測定結果を 1/2 にした値も併せて示してある。実験結果と計算結果に多少の違いが認められるが、これは計算結果が粒内析出した G 相の平均粒径であるのに対し、実験結果は転位析出した G 相の平均粒径から粒内析出した G 相の平均粒径を推定した値であるためと考えられる。G 相の粒径の測定数も現段階では多くはないため、より詳細な実験データの蓄積により、両者の差は小さくなると考えられる。計算結果より、熱時効開始から数万時間まではクラッド材の G 相の平均粒径の方がシュラウド材より大きい、数十万時間が経過すると両者の違いはほとんどなくなると予想されている。図 3.1-2, 3 に示した熱時効硬化挙動の実測値と比較すると、クラッド材は熱時効時間の経過に伴い緩やかに硬さが上昇していくのに対して、シュラウド材では熱時効開始後 10 時間で急激に硬さが上昇し、その後緩やかに硬さが上昇している。図 3.3.1-18 に示した計算結果よ

り、クラッド材は熱時効時間の経過に伴い G 相の平均粒径が徐々に増加しているのに対して、シュラウド材では熱時効初期に急激に G 相の平均粒径が増加した後、緩やかに増加しており、実験結果と計算結果の傾向は非常に良く一致している。ステンレス溶接金属の硬さの上昇因子は G 相の析出だけではないので、本計算結果のみでステンレス溶接金属の熱時効硬化のメカニズムを解明することはできないが、熱時効硬化挙動の実測値は本研究で構築した G 相析出予測モデルの妥当性を示しているものと考えられる。

図 3.3.1-19 に、クラッド材及びシュラウド材に対する、475°Cにおける G 相の体積分率の計算結果を示す。図中の横軸は熱時効時間、縦軸は G 相の体積分率を示している。クラッド材では約 3 万時間で G 相の体積分率が変化しなくなるのに対し、シュラウド材では数十万時間経過後も G 相の体積分率は増加し続けると予想されている。図 3.3.1-20 及び図 3.3.1-21 に、クラッド材及びシュラウド材に対する、475°Cにおける各熱時効時間に対する G 相のサイズ分布の計算結果をそれぞれ示す。図中の横軸は熱時効時間、縦軸は G 相のサイズ分布を示しているが、縦軸は粒径（長さ）で微分した値を用いているため、単位が $1/m^4$ となっている。クラッド材では約 3 万時間で G 相の体積分率がほぼ一定となるため、それ以降は G 相の粗大化過程のみが生じると予測されている。図 3.3.1-22 及び図 3.3.1-23 に、クラッド材及びシュラウド材に対する、475°Cにおける各熱時効時間に対するフェライト母相の組成の計算結果をそれぞれ示す。図中の横軸は熱時効時間、縦軸はフェライト相の各元素濃度を示している。図 3.3.1-19 に示した G 相の体積分率の変化に対応して、フェライト相の各元素濃度が変化することが予測されている。以上のように、本研究で構築した G 相析出予測モデルにより、長時間の熱時効における G 相析出及び成長挙動に関する様々な情報を取得できることが示された。

(エ) 照射下における G 相析出挙動計算と TTP 線図の作成 (H29)

3.3.1 (1) (エ)に述べたように、照射によりフェライト母相に過剰空孔が導入されても、G 相を含む各相の安定性にはほとんど影響がないことが示唆されたため、本研究では G 相析出挙動の計算において、照射による過剰空孔の影響を拡散速度の増加という形でモデル化することとした。本研究の G 相析出予測モデルにおいて、これは MEP の値の増加に相当する。同一のステンレス溶接金属の照射下の熱時効挙動と非照射下の熱時効挙動を比較検討した報告は、著者の知る限りは存在しないが、「3.2 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査」で述べたように、本研究において、 $2 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ 及び $5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の照射下で 275°C、8,000 時間熱時効したステンレス溶接金属（シュラウド材相当）から、それぞれ 1.2nm 及び 1.3nm の G 相のクラスタリングが認められた。そこで本研究では、275°C、8,000 時間の熱時効で G 相の平均粒径が 1.2nm 及び 1.3nm となるような MEP の値を算出し、上式(1)で求められる非照射下の MEP の値で除すことにより、 $2 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ 及び $5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の照射による拡散速度の増加効果を定式化することとした。表 3.3.1-9 に計算結果をまとめて示す。検討の結果、 $2 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ の照射条件では MEP の値が 278 倍、 $5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の照射条件では MEP の値が 404 倍になると推定された。上式(1)を用いて任意の温度に対する MEP の値を求め、それを 278 倍または 404 倍した MEP の値を採用することで、 $2 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ または $5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ の照射下における G 相析出挙動を評価することができると考えられる。最終的に求められた非照射条件及び照射条件における MEP の値を表 3.3.1-10 にまとめて示す。

ステンレス溶接金属に析出する G 相の格子定数は 1.1nm 程度であると報告されているが[10]、TTP 線の計算を行う際は、G 相の粒径がどの値になった時に「析出」とみなすのかを定義しておく必要がある。この点に関しては Matsukawa らが詳細に検討しており、粒径 2.6nm を境に溶質原子クラスターから G 相へと遷移すると報告している[12]。そこで本研究では、G 相の平均粒径が 2.6nm に到達する時間を G 相析出開始時間と定義した。

表 3.3.1-10 に示した MEP の値と上述した G 相析出のクライテリオンを用いて、表 3.3.1-7 に示した組成を有する本研究で用いたステンレス溶接金属の TTP 線図を計算した。図 3.3.1-24 及び図 3.3.1-25 に TTP 線図計算結果を示す。両図を比較すると、計算した温度範囲においてはクラッド材の方がシュラウド材に比べて数倍から 10 倍程度 G 相析出開始時間が遅く、その差は低温になるほど顕著になっている。照射下においては G 相析出開始時間が数百倍短時間側に移行するが、 2×10^{22} n/m² 及び 5×10^{24} n/m² の照射条件の違いによる G 相析出開始時間の違いはそれほど大きくないと予測される。図 3.1-2, 3 に示した熱時効硬化挙動の実測値と比較すると、クラッド材及びシュラウド材共に 475°C における熱時効硬化挙動は G 相析出開始時間と良い相関があった。G 相が析出前のクラスタリングの段階から硬化に寄与する可能性や、様々な硬化因子が存在することも考慮しなければならないが、本 TTP 線図計算結果は、475°C における熱時効硬化の主要因が G 相の析出にある可能性を示唆していると考えられる。一方で 335°C における G 相析出開始時間は、クラッド材及びシュラウド材共に熱時効硬化開始時間よりも遙かに長時間側であると予測されており、335°C における熱時効硬化の主要因は G 相の析出以外であることが示唆されていると考えられる。以上述べたように、本研究で構築した G 相析出予測モデルにより、照射の影響を加味した長時間の熱時効における G 相析出及び成長挙動に関する様々な基礎的情報を取得できることが示された。

(3) まとめ

平成 28 年度に第一原理計算で見積もった G 相の生成エンタルピーを既存の熱力学データベースに組み込み、ステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼を対象として、照射による過剰空孔の影響を加味したスピノーダル分解予測モデルとの連成により、過剰空孔が存在する母相から G 相が析出するモデルを構築し、G 相の析出及び成長挙動を析出成長予測ソフトウェア (TC-PRISMA) により評価した。計算により得られた平衡状態と本事業で得られた実験データあるいは文献情報との間で乖離が認められたため、この理由を検討した上で熱時効脆化評価のための熱時効予測モデルの高精度化を行った。

平成 28 年度に開発した熱力学データベースを用いて G 相の熱力学平衡計算を行い、本事業で得られた実験データと比較したところ、G 相への Si の添加効果が過度に安定側に評価されていることや、G 相そのものの安定性が過小評価されているという問題が明らかとなったため、この点を改良した。改良した熱力学データベースを用いて、照射による過剰空孔の影響を拡散速度の増加として扱い、本事業で得られた実験データを再現可能な熱時効予測モデルを構築した。

参考文献

- [1] J. O. Anderson: *Calphad*, 26 (2001), 273-312.
- [2] 山田卓陽, 藤井克彦, 青木政徳, 有岡孝司: *INSS Journal*, 19 (2012), 108-117.
- [3] 藤井克彦, 福谷耕司: *INSS Journal*, 19 (2012), 144-154.
- [4] 藤井克彦, 福谷耕司: *INSS Journal*, 22 (2015), 84-91.
- [5] J. Emo, C. Pareige, S. SAILLET, C. Domain and P. Pareige: *J. Nuclear Mater.*, 451 (2014), 361-365.
- [6] Z. Li, W.-Y. Lo, Y. Chen, J. Pakarinen, Y. Wu, T. Allen and Y. Yang: *J. Nuclear Mater.*, 466 (2015), 201-207.
- [7] 伊藤忠テクノソリューションズ engineering-eye: <http://www.engineering-eye.com/TC-PRISMA/>.
- [8] 古原忠: *鉄と鋼*, 89 (2003), 497-509.
- [9] 山田卓陽, 根岸和生, 工藤大介, 桑野寿: *INSS Journal*, 7 (2000), 145-158.
- [10] J. M. Vitek, S. A. David, D. J. Alexander, J. R. Keiser and R. K. Nanstad: *Acta Metall. Mater.*, 39 (1991), 503-516.
- [11] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi and N. Soneda: *Philosophical Magazine*, 92, 34 (2012), 4354-4375.
- [12] Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama and Y. Nagai: *Acta Materialia*, 116 (2016), 104-113.
- [13] Y. Chen, B. Alexandrescu, W.-Y. Chen, Z. Li, Y. Yang, K. Natesan and A. S. Rao: 17th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (2015), 1-15.
- [14] T. Hamaoka, A. Nomoto, K. Nishida, K. Dohi and N. Soneda: *Philosophical Magazine*, 92, 22 (2012), 2716-2732.

表 3. 3. 1-1 本研究で開発してきた熱力学データベースの履歴と G 相 (A₁₆B₇C₆) の副格子モデル

	第一副格子 (A サイト)	第二副格子 (B サイト)	第三副格子 (C サイト)	各データベースの特徴
Fe-DATA	(Fe, Ni)	(Si)	(Cr, Mn)	鉄基合金に特化した汎用 DB Gibbs エネルギー式は非公開
Gver1	(Fe, Mo, Ni)	(Fe, Mo, Ni, Si)	(Mn, Mo)	SSOL4/SSUB4 に G 相の Gibbs エネルギー式を組込
Gver2	(Cr, Fe, Mo, Ni)	(Cr, Fe, Mo, Ni, Si)	(Cr, Mn, Mo)	各副格子サイトに Cr を追加
Gver3	(Cr, Fe, Mo, Ni)	(Cr, Fe, Mo, Ni, Si)	(Cr, Mn, Mo)	Ni:Si:Mn の安定性を向上
Gver4	(Cr, Fe, Mo, Ni)	(Cr, Fe, Mo, Ni, Si)	(Cr, Mn, Mo)	Ni:Si:Mo の安定性を向上
Gver5	(Cr, Fe, Mo, Ni)	(Cr, Fe, Mo, Ni, Si)	(Cr, Mn, Mo)	G 相の生成エンタルピーに 温度依存項と相互作用 パラメータを追加

表 3. 3. 1-2 各エンドメンバの生成エンタルピーの温度依存項の値

	エンドメンバ			
	Fe:Cr:Mn Fe:Fe:Mn Fe:Mo:Mn	Ni:Si:Mn	Ni:Si:Mo Ni:Si:Cr	その他
生成エンタルピー の温度依存項の値 [J/(mol・K)]	-48	-38	-31	-41

表 3. 3. 1-3 各副格子内での相互作用パラメータの値

エンドメンバ	生成エンタルピーの相互作用 パラメータの値[kJ/(mol・K)]
(Ni, Fe):Cr:Mn	-72
(Ni, Fe):Si:Mn	-38
(Ni, Cr):Cr:Mn	-34
Fe:(Si, Cr):Mn	-28
Ni:(Si, Cr):Mn	-28
Ni:(Si, Cr):Cr	-28
Fe:(Si, Cr):Mo	-16
Fe:Cr:(Mn, Cr)	-10
Ni:(Si, Cr):Mo	-10
Ni:Cr:(Mn, Cr)	-10

表 3. 3. 1-4 本研究で用いたステンレス溶接金属の化学組成 [wt%]

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
クラッド材	0.01	0.51	1.41	10.6	20.8	0.05	Bal.
シュラウド材	0.02	0.61	1.57	12.6	18.7	2.25	Bal.

表 3. 3. 1-5 本研究の計算に用いたステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼の化学組成 [wt%]

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Fe
溶接金属	0.01	0.4	2.2	13.4	19.4	2.3	0.07	Bal.
鋳鋼	0.02	1.2	0.7	10.0	19.9	2.4	0.03	Bal.

表 3.3.1-6 G相の各構成元素に対する平衡計算濃度範囲及び空孔濃度範囲 [at%]

	溶接金属	铸钢
C	0-0.15	0-0.25
Si	0-2	0-4
Mn	0-5	0-2
Ni	5-15	5-15
Cr	15-25	15-25
Mo	0-3	0-3
N	0-0.8	0-0.2
vacancy	0-1	0-1

表 3.3.1-7 本研究で用いたステンレス溶接金属非照射熱時効材のフェライト相化学組成 [wt%]

	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Fe
Clad-V[FA]	31.07	2.96	1.33	0.56	0.96	Bal.
Shroud-V[FA]	26.83	5.16	1.46	6.26	0.62	Bal.

表 3.3. 1-8 MEP の値の調整に用いた G 相の粒径及び熱時効条件と求められた MEP の値

		時効 温度(°C)	時効 時間(h)	照射条件	G 相の粒径 (nm)	MEP
本事業に 用いた 照射材	316L (64HC901)	275	8000	2×10^{22} n/m ²	1.2	4.81×10^7
	316L(4W41)				1.3	7.00×10^7
藤井らの 報告 ^[4]	MCP 材	320	92000	-	3.3	1.60×10^5
	FTT 材	324	111000	3dpa	5.7	1.95×10^5
Hamaoka らの 報告 ^[11]	CF3M	350	1000	-	2.8	1.85×10^4
			2000		2.8	9.20×10^3
			4000		3.2	7.10×10^3
			8000		3.3	4.25×10^3
		375	500		3.0	3.77×10^3
			1000		3.2	2.31×10^3
			2000		3.5	1.54×10^3
			4000		4.0	1.17×10^3
			8000		4.2	680
Chen らの 報告 ^[13]	CF-3	400	10000		3.2	133
Hamaoka らの 報告 ^[14]	CF3M	400	5000		4.3	116
					5.4	233
					5.3	232
Matsukawa らの 報告 ^[12]	A533B	400	1000		2.06	263
			2000		2.20	156
			5000		2.62	183
			10000		2.63	95.0
Hamaoka らの 報告 ^[11]	CF3M	400	1000		3.5	305
			1500		4.1	305
			2000		4.8	405
			3000		4.7	255
			4000		5.4	290
			5000		5.3	232
		450	500	24.5	3.35×10^3	
本事業に 用いた 非照射 熱時効材	Clad-V[FA]	475	5000		20.9(1/2)	20.9
	Shroud- V[FA]				28.9(1/2)	1.32×10^3

表 3.3.1-9 各照射条件に対する MEP の値と非照射条件に対する MEP 比の値

	時効 温度(°C)	時効 時間(h)	照射条件	G 相の 粒径 (nm)	MEP	MEP 比
316L (64HC901)	275	8000	$2 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$	1.2	4.81×10^7	278
316L(4W41)			$5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$	1.3	7.00×10^7	404

非照射材の 275°Cにおける MEP の値： 1.73×10^5

表 3.3.1-10 各温度における非照射及び照射条件に対する MEP の値

温度(°C)	MEP(非照射)	MEP($2 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$)	MEP($5 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$)
200	2.52×10^7	6.99×10^9	1.02×10^{10}
225	4.05×10^6	1.13×10^9	1.64×10^9
250	7.77×10^5	2.16×10^8	3.14×10^8
275	1.73×10^5 ¹⁾	4.81×10^7	6.99×10^7
300	4.40×10^4	1.22×10^7	1.78×10^7
325	1.25×10^4	3.48×10^6	5.06×10^6
350	3.95×10^3	1.10×10^6	1.60×10^6
375	1.36×10^3	3.78×10^5	5.50×10^5
400	507	1.41×10^5	2.05×10^5
425	203	5.65×10^4	8.21×10^4
450	86.6	2.41×10^4	3.50×10^4
475	39.1	1.09×10^4	1.58×10^4
500	18.6	5.17×10^3	7.51×10^3
525	9.25	2.57×10^3	3.74×10^3
550	4.80	1.34×10^3	1.94×10^3
575	2.59	721	1.05×10^3
600	1.45	403	586

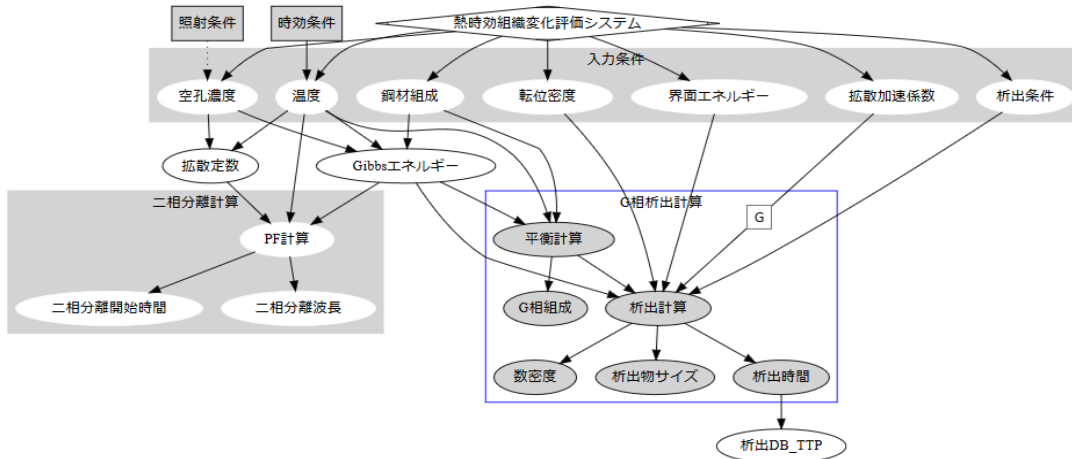


図 3.3-1 本研究における計算科学を用いた熱時効組織変化評価システムのフローチャート

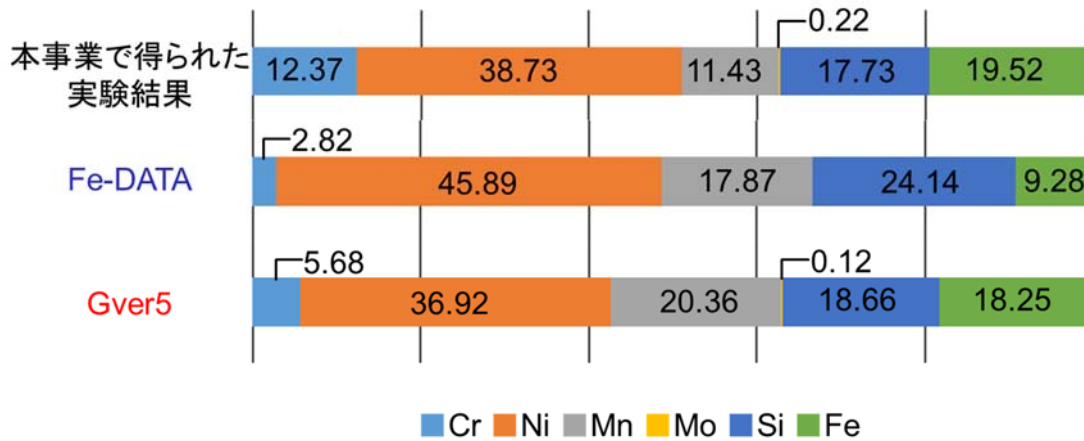


図 3.3.1-1 表 3.3.1-4 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材の 475°Cにおける G 相の構成元素計算結果及び本事業で得られた実験結果

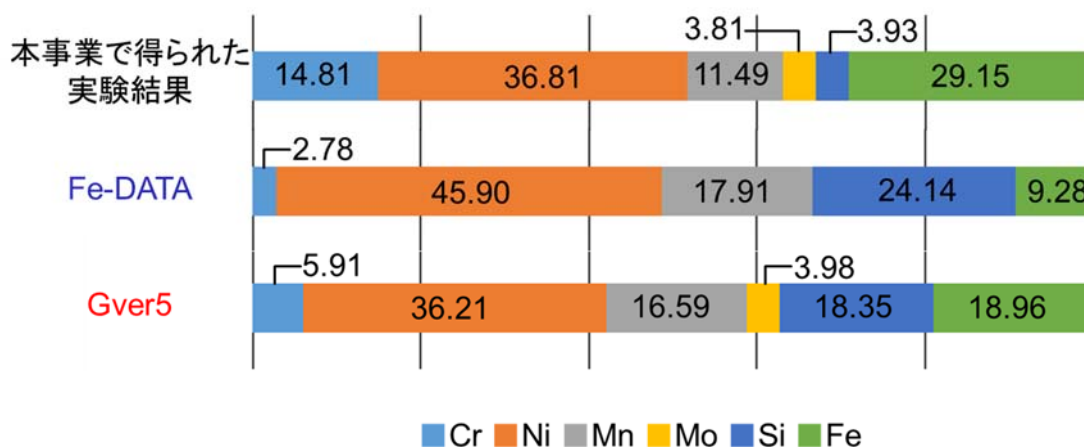


図 3.3.1-2 表 3.3.1-4 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材の 475°Cにおける G 相の構成元素計算結果及び本事業で得られた実験結果

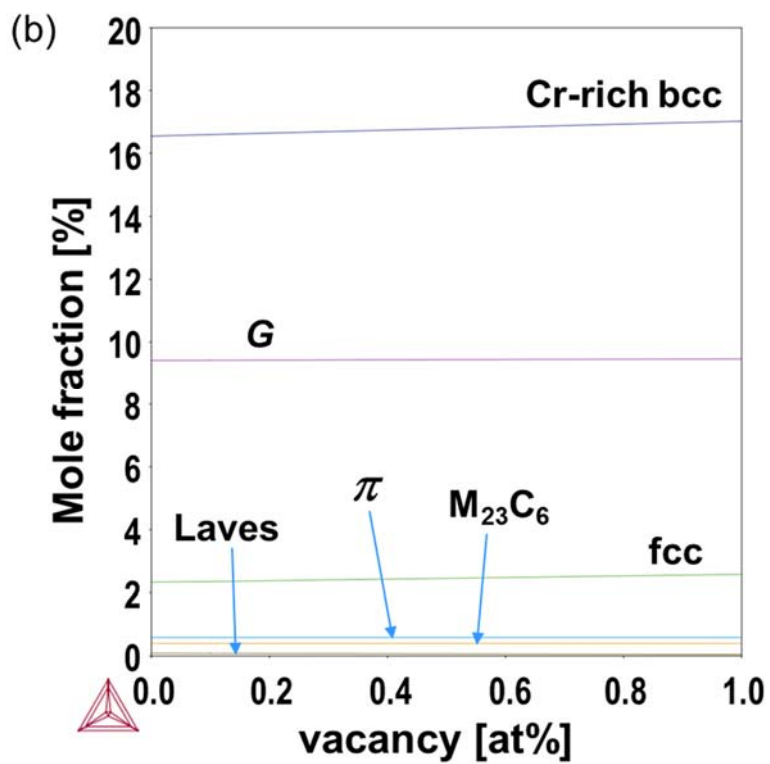
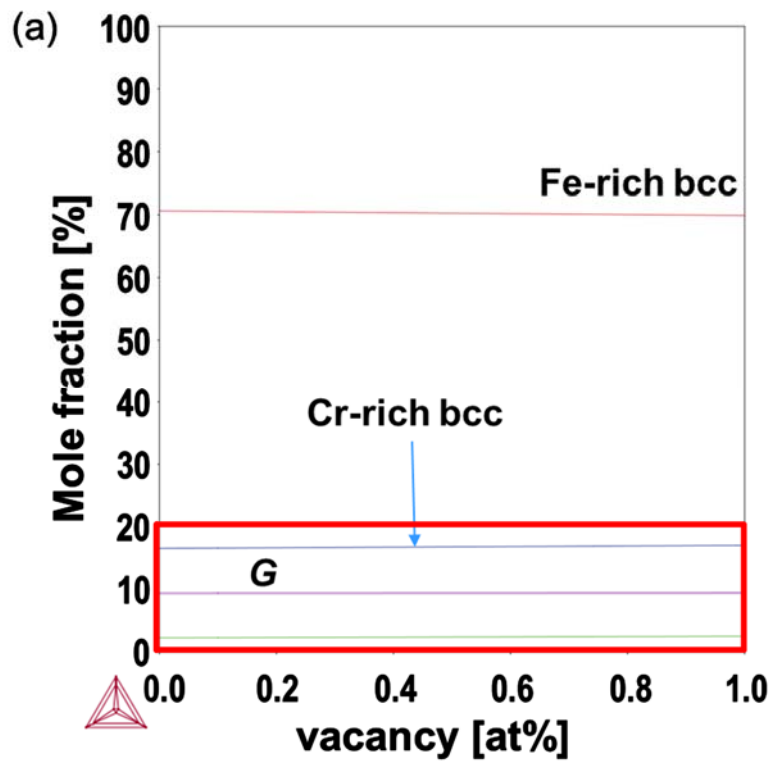


図 3.3.1-3 表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス鋳鋼の空孔濃度を変化させた際の 320°Cにおける平衡相計算結果。(b)は(a)の赤枠部分の拡大図。

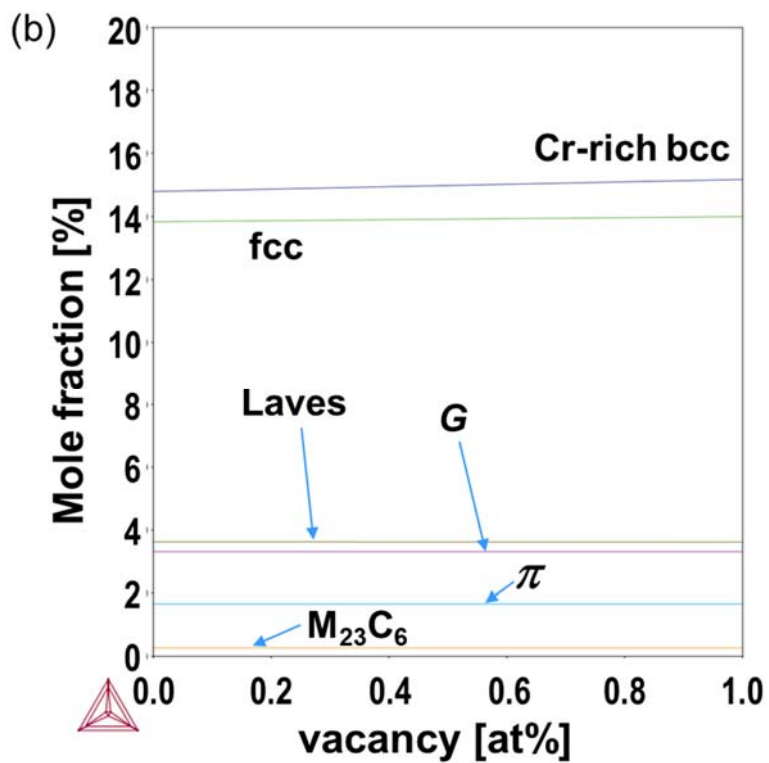
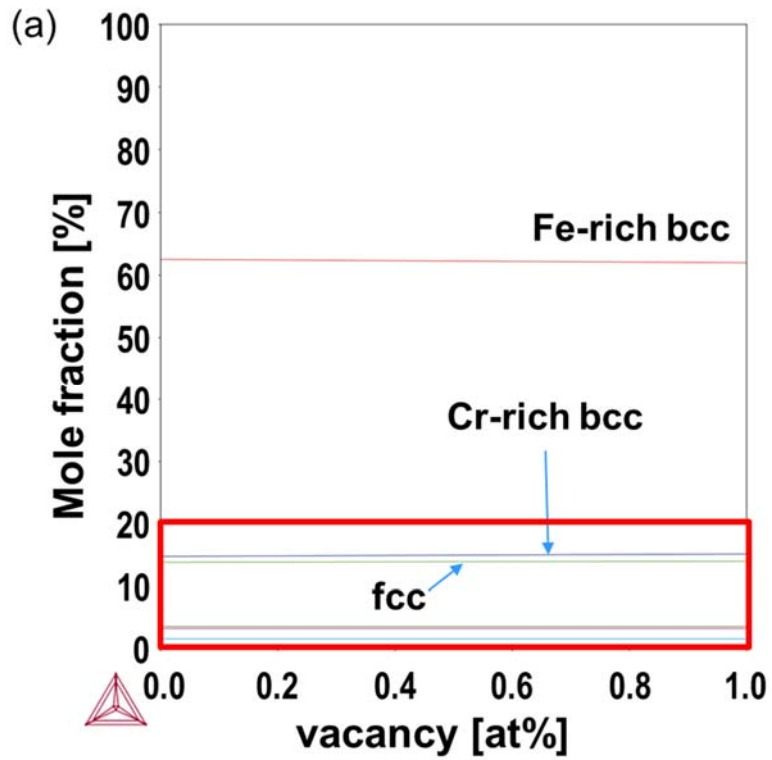


図 3. 3. 1-4 表 3. 3. 1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の空孔濃度を変化させた際の 320℃における平衡相計算結果。(b)は(a)の赤枠部分の拡大図。

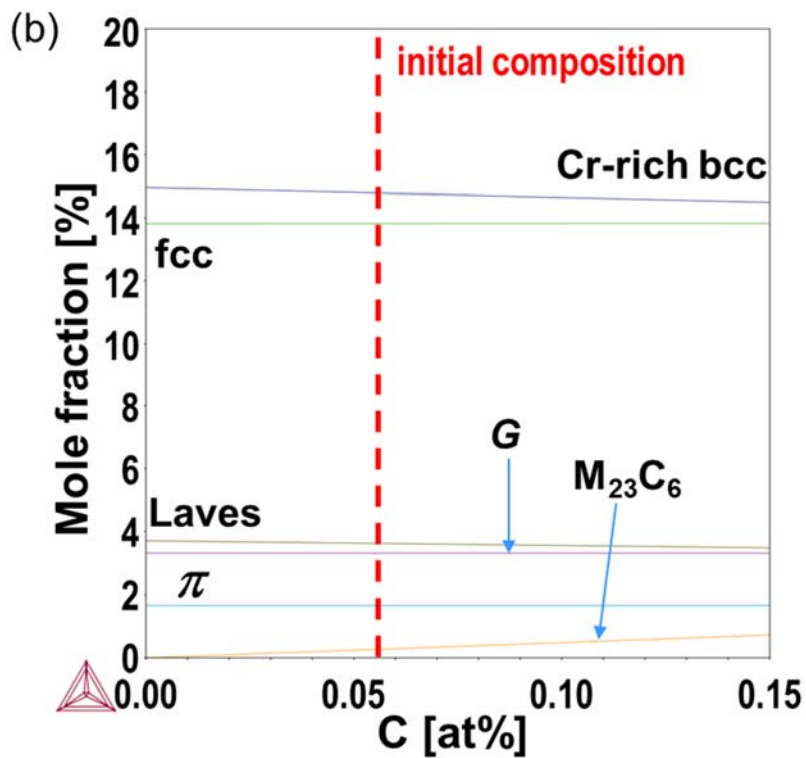
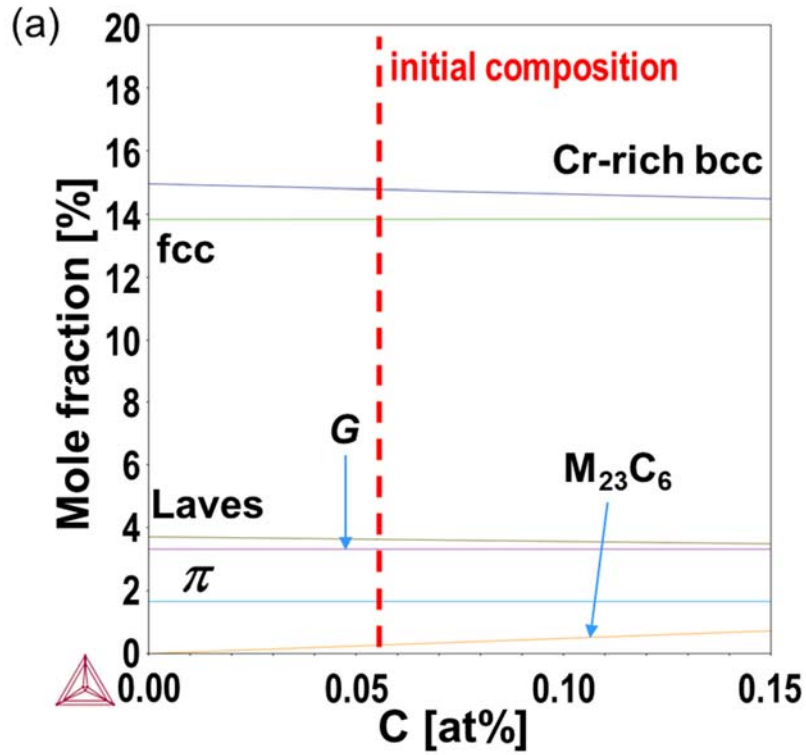


図 3.3.1-5 表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°Cにおける平衡相の安定性に及ぼす C 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0.1at%の空孔を含む場合。赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値。

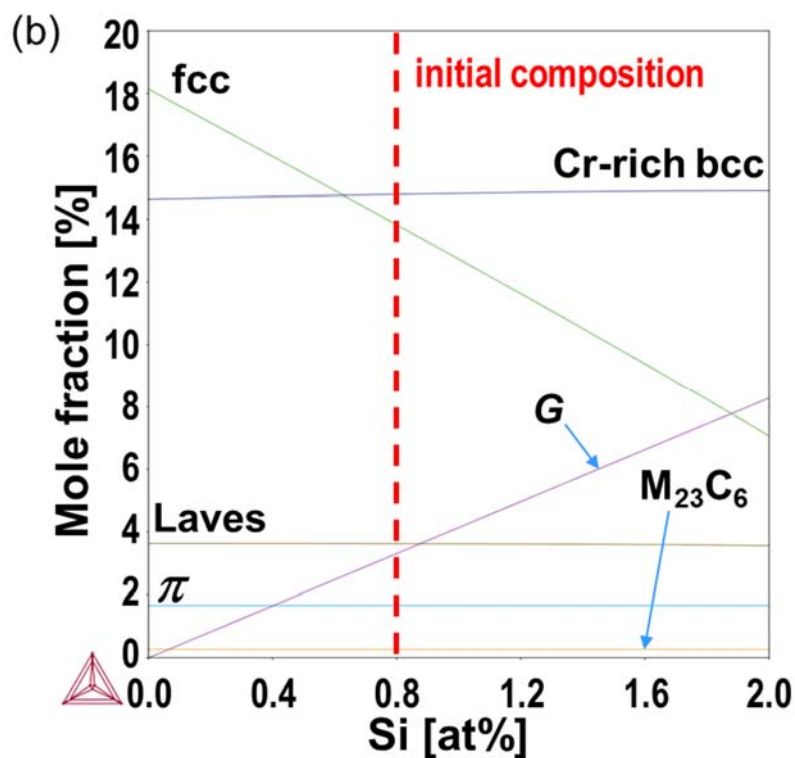
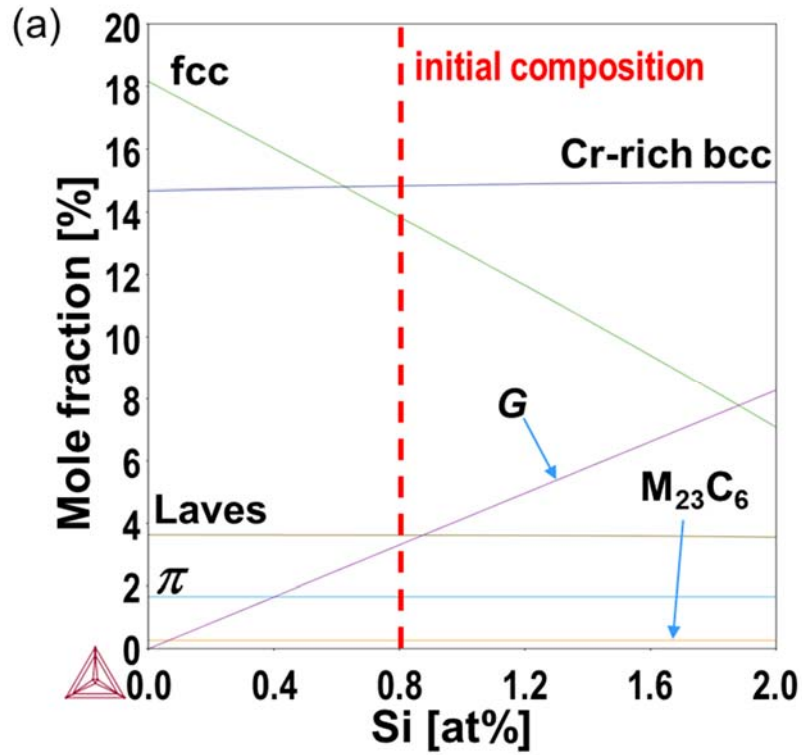


図 3.3.1-6 表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°Cにおける平衡相の安定性に及ぼす Si 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0.1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値。

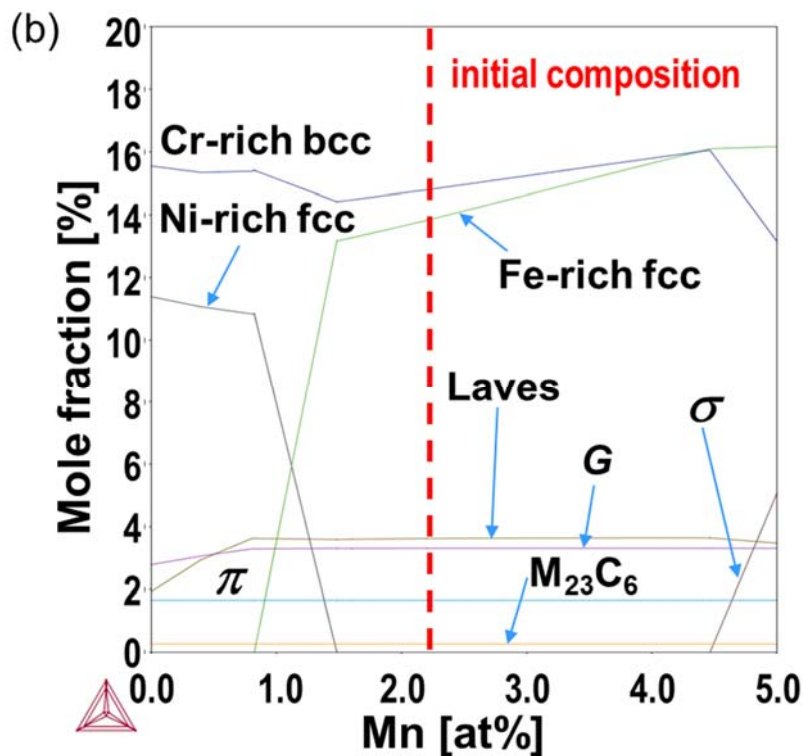
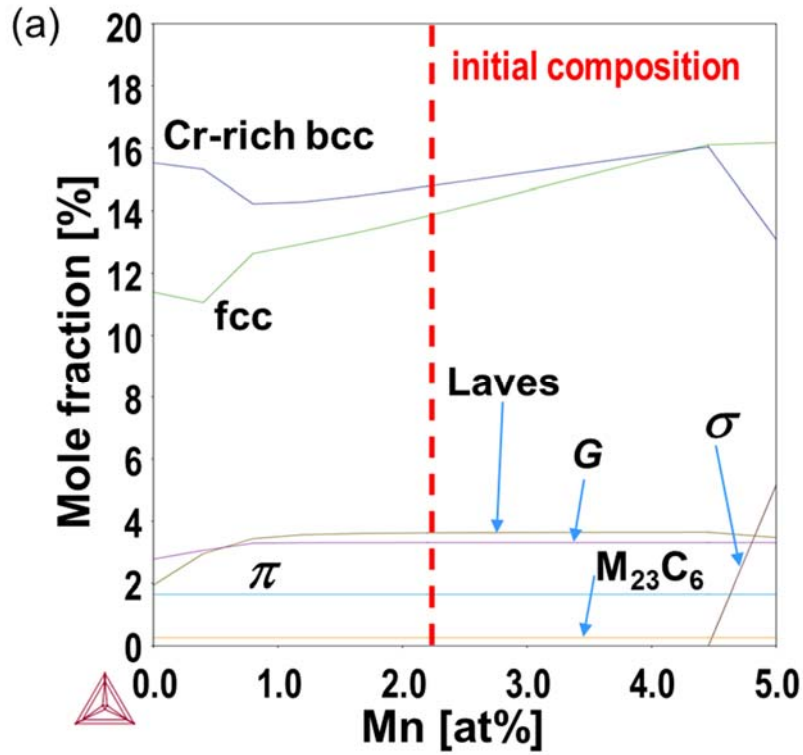


図 3.3.1-7 表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320℃における平衡相の安定性に及ぼす Mn 添加量の影響。(a)空孔を含まない場合、(b)0.1at%の空孔を含む場合。赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値。

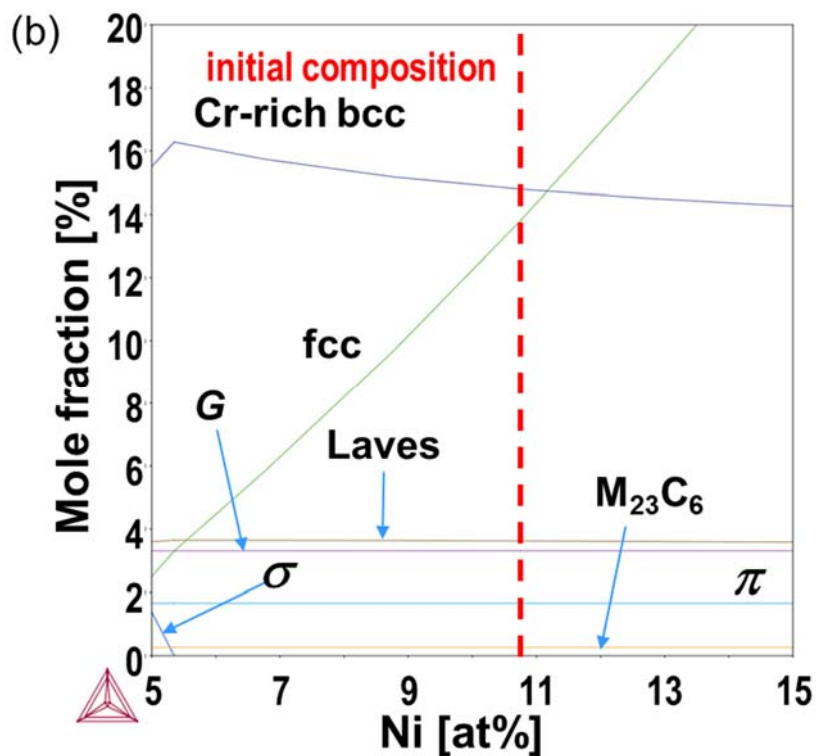
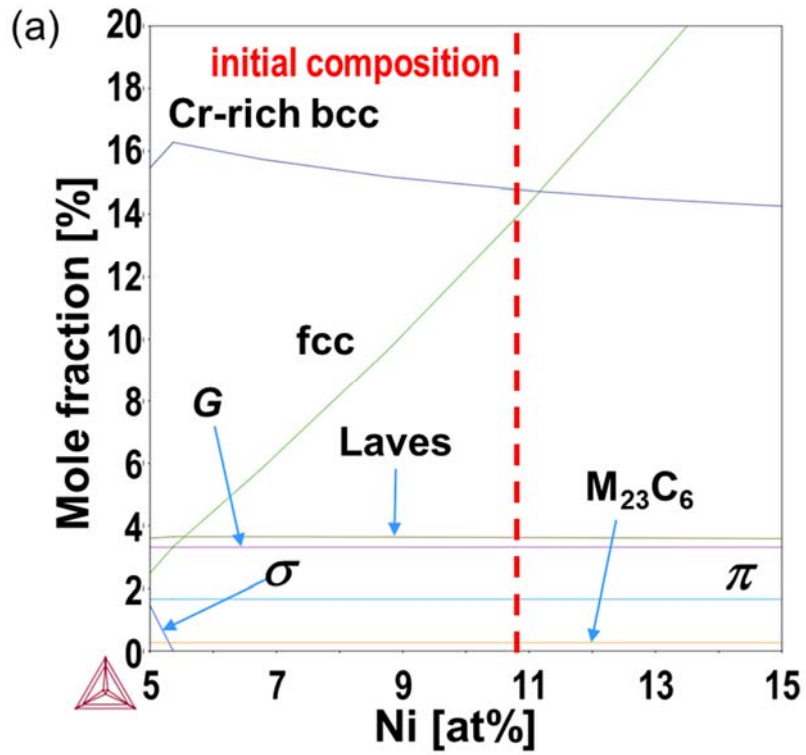


図 3.3.1-8 表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320℃における平衡相の安定性に及ぼす Ni 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0.1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値。

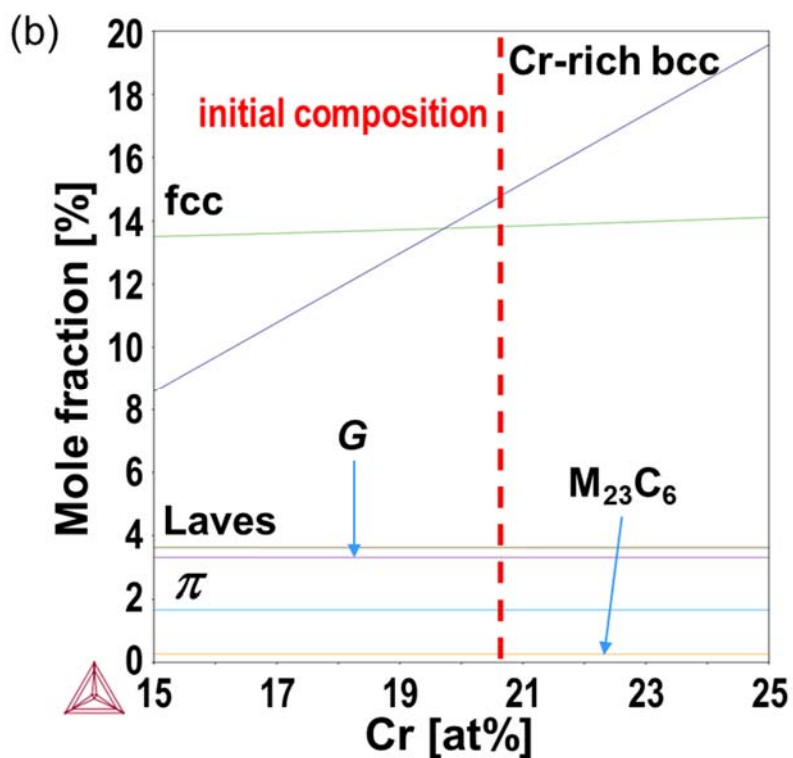
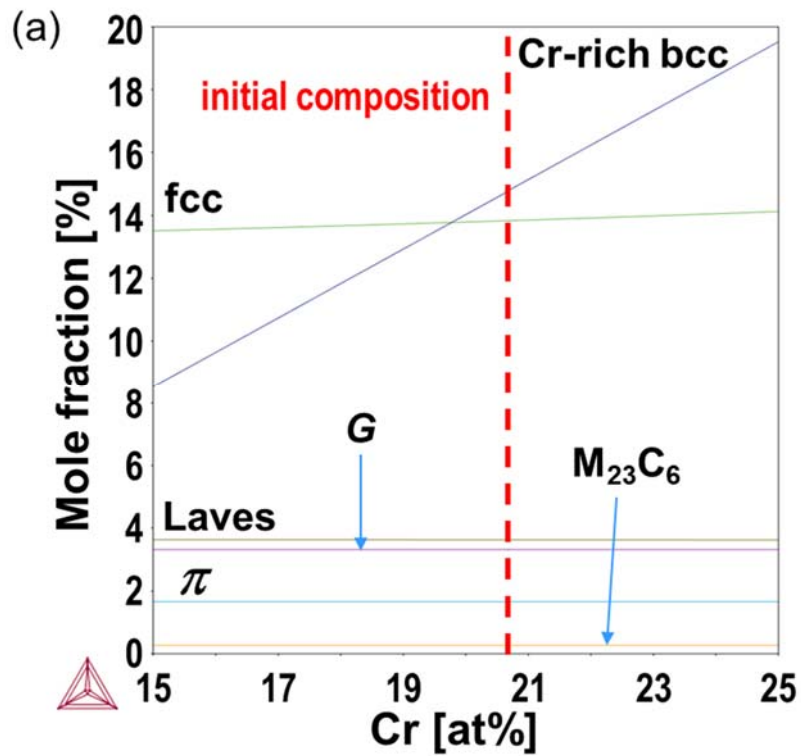


図 3.3.1-9 表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320℃における平衡相の安定性に及ぼす Cr 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0.1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値。

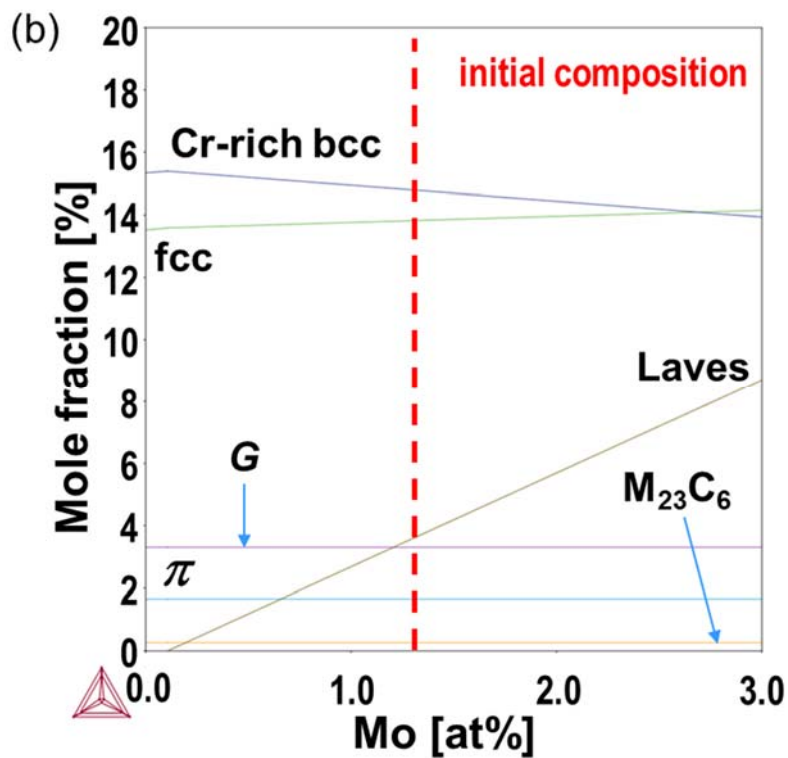
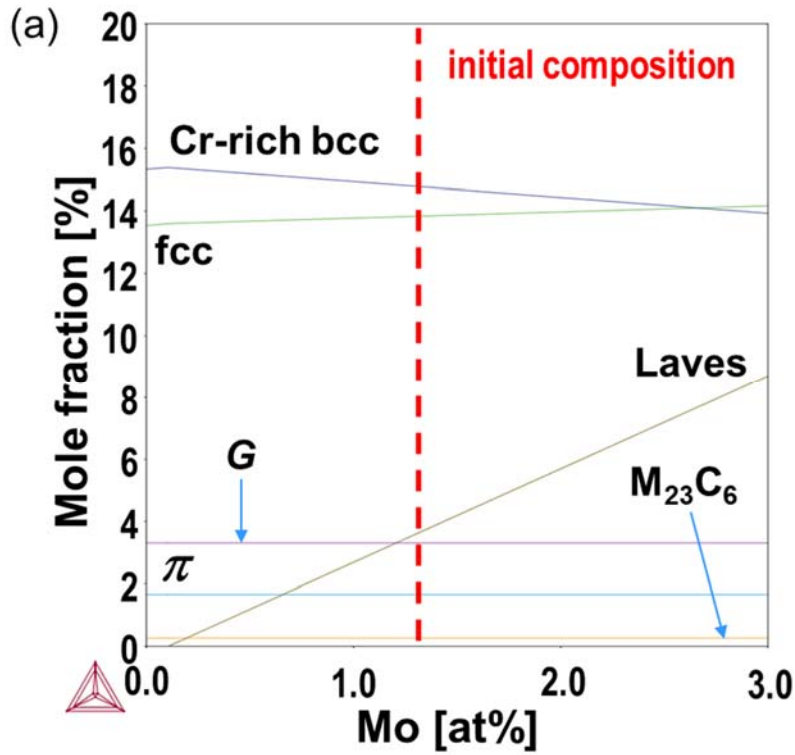


図 3.3.1-10 表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°Cにおける平衡相の安定性に及ぼす Mo 添加量の影響。(a)空孔を含まない場合、(b)0.1at%の空孔を含む場合。赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値。

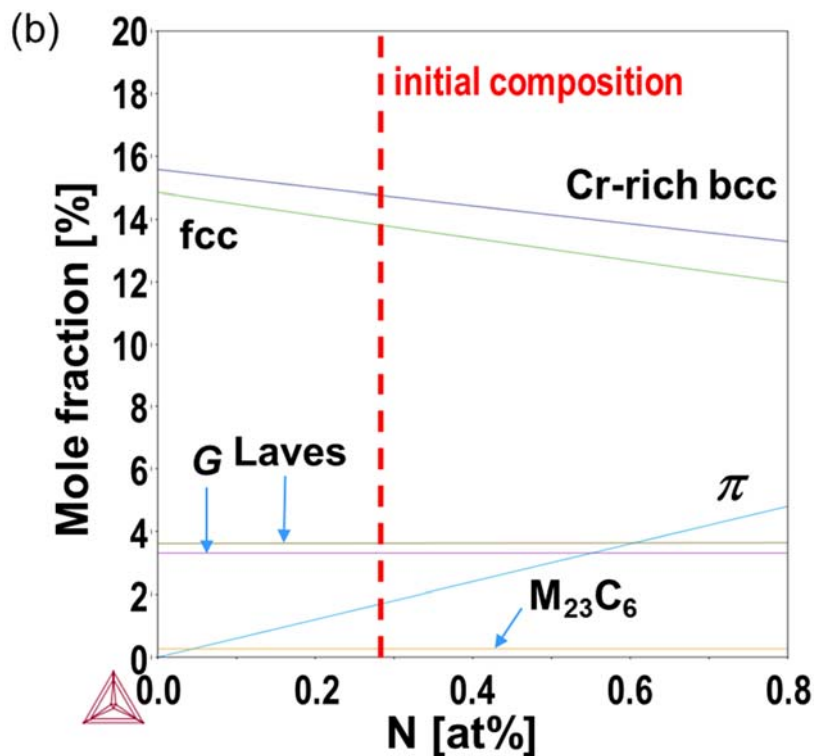
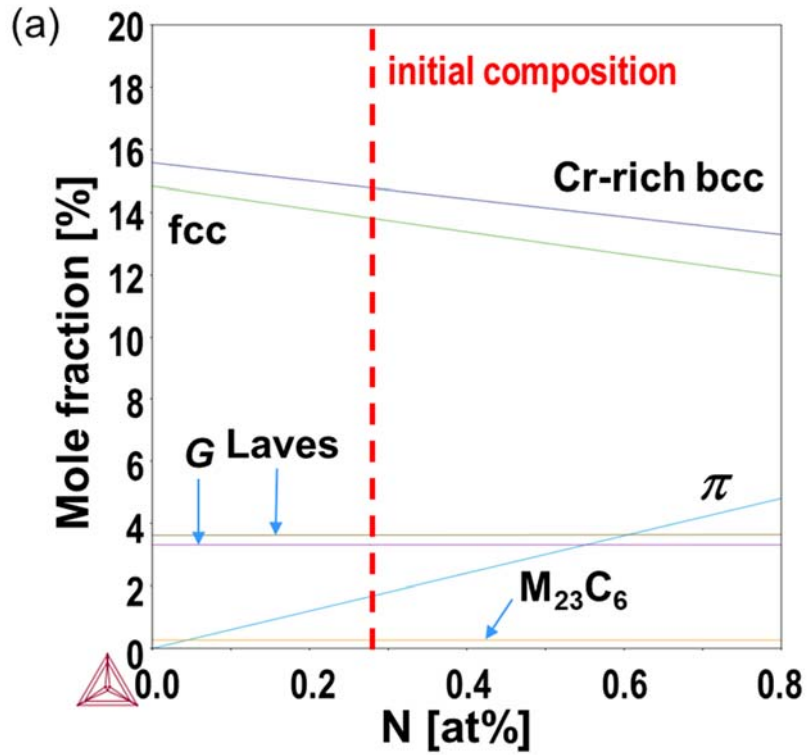


図 3.3.1-11 表 3.3.1-5 に示した組成を有するステンレス溶接金属の 320°Cにおける平衡相の安定性に及ぼす N 添加量の影響。(a) 空孔を含まない場合、(b) 0.1at% の空孔を含む場合。赤の破線は表 3.3.1-5 に示した化学組成の値。

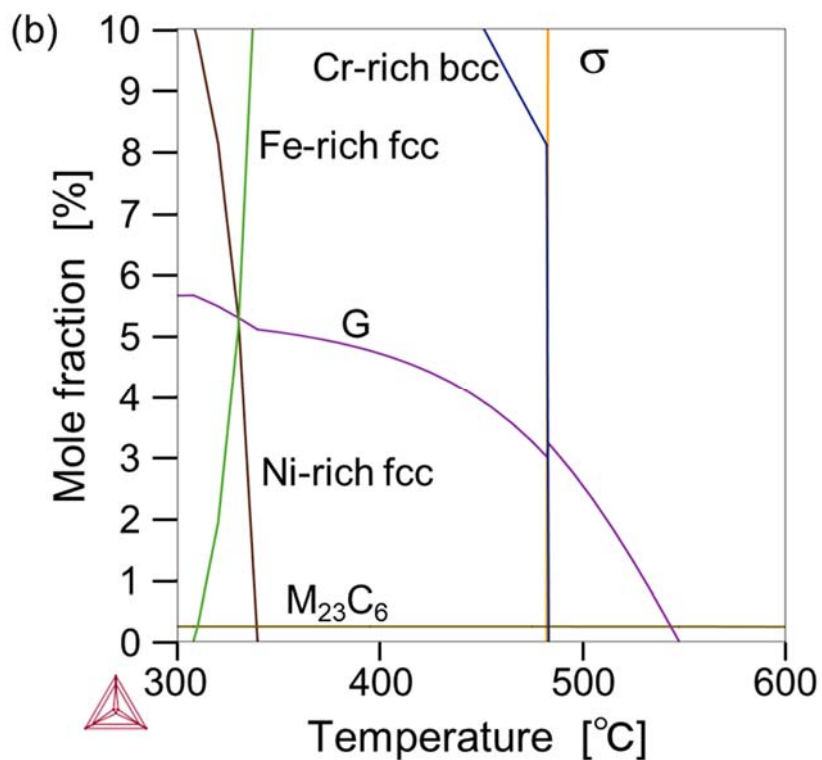
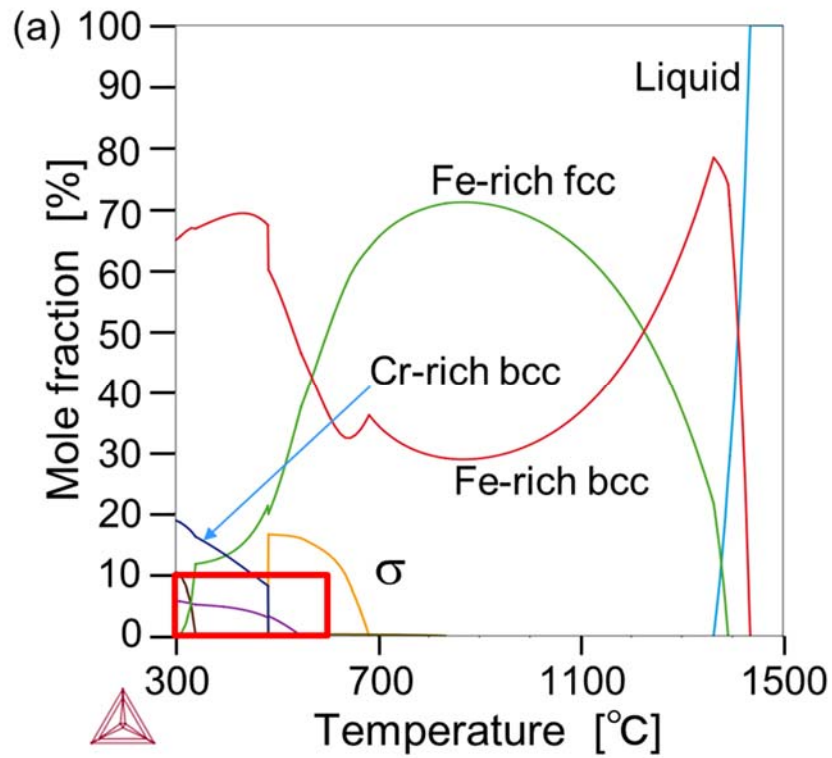


図 3.3.1-12 表 3.3.1-4 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材の 300~1500°C における平衡相計算結果。(b)は(a)の赤枠部分の拡大図。

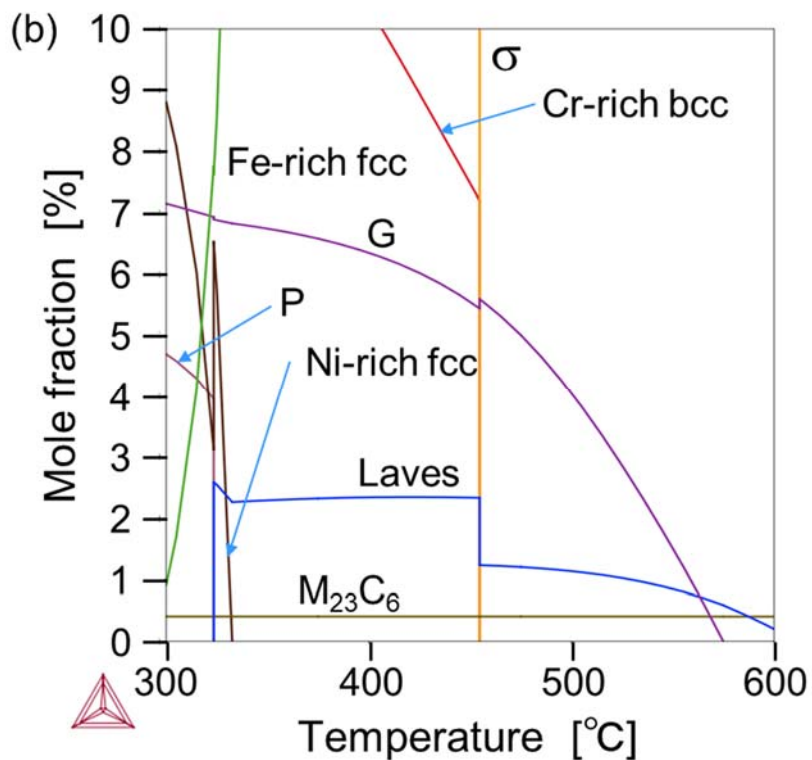
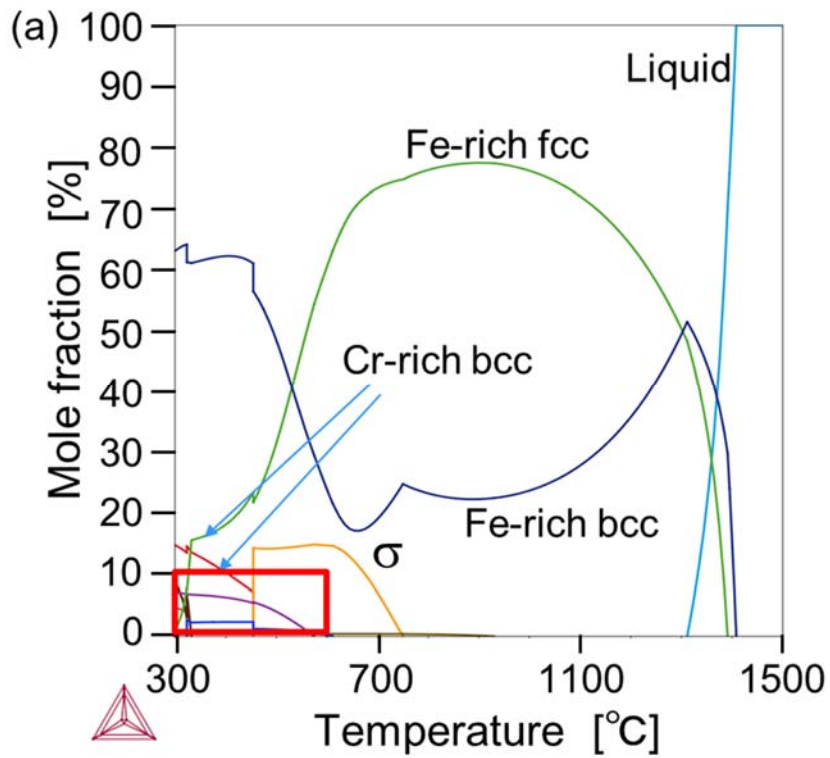


図 3.3.1-13 表 3.3.1-4 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材の 300~1500°C における平衡相計算結果。(b)は(a)の赤枠部分の拡大図。

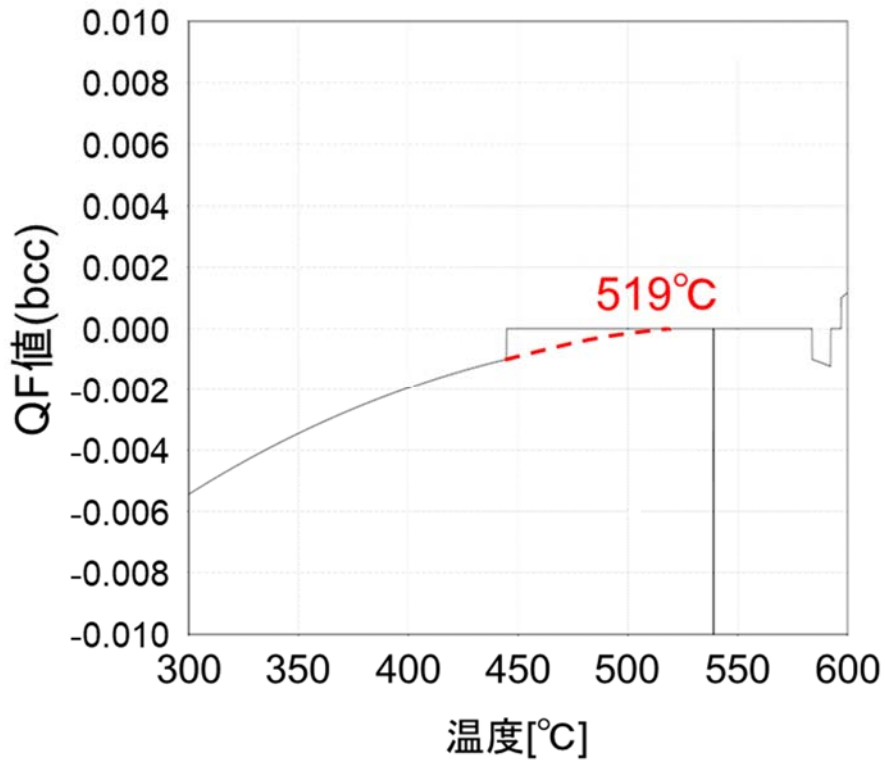


図 3.3.1-14 表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材のフェライト相の各温度に対する QF 値計算結果

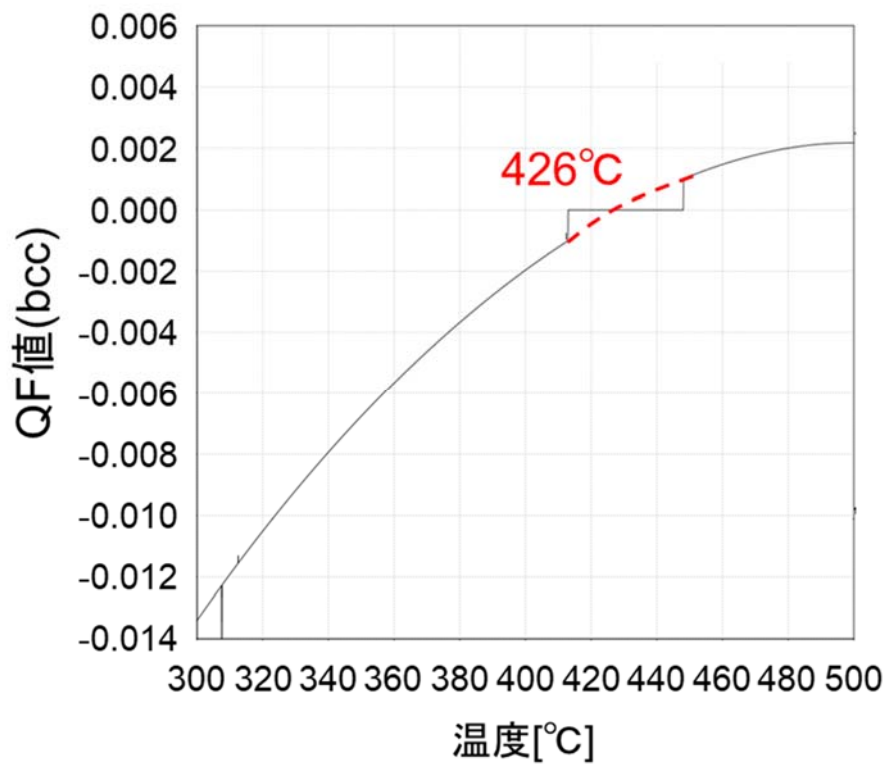


図 3.3.1-15 表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材のフェライト相の各温度に対する QF 値計算結果

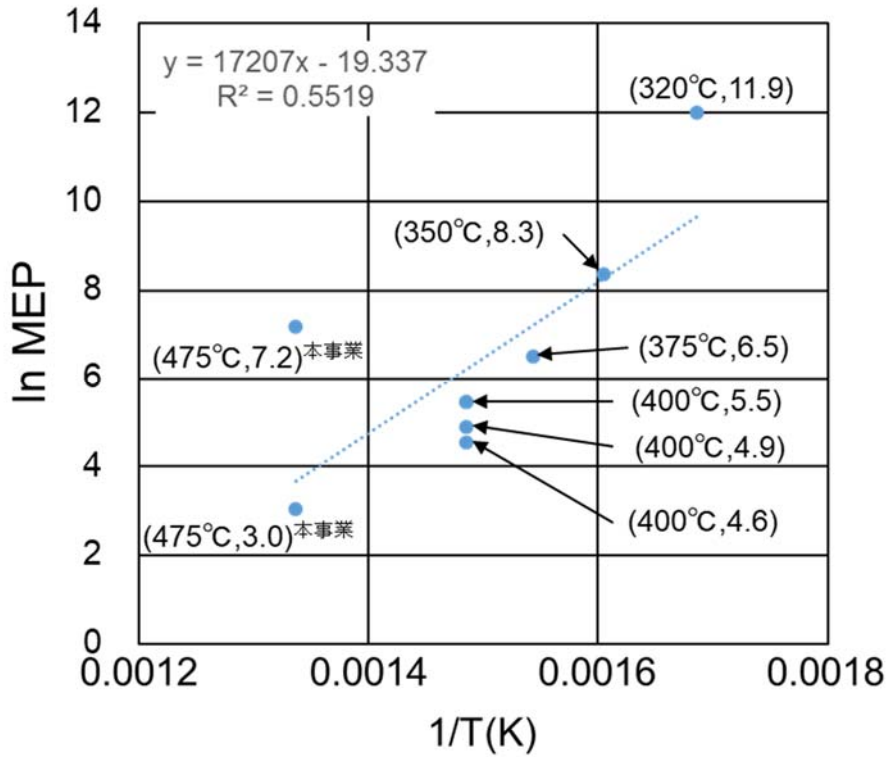


図 3.3.1-16 各文献値及び本研究の実験結果を再現するよう調整された MEP の値

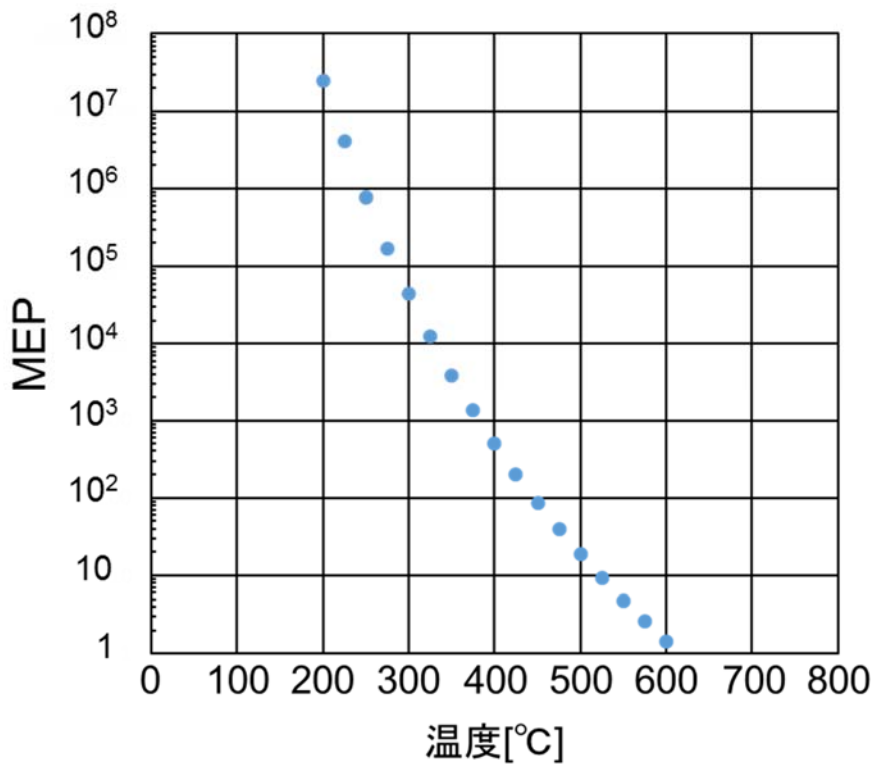


図 3.3.1-17 式(1)で求められた MEP の値と温度の関係

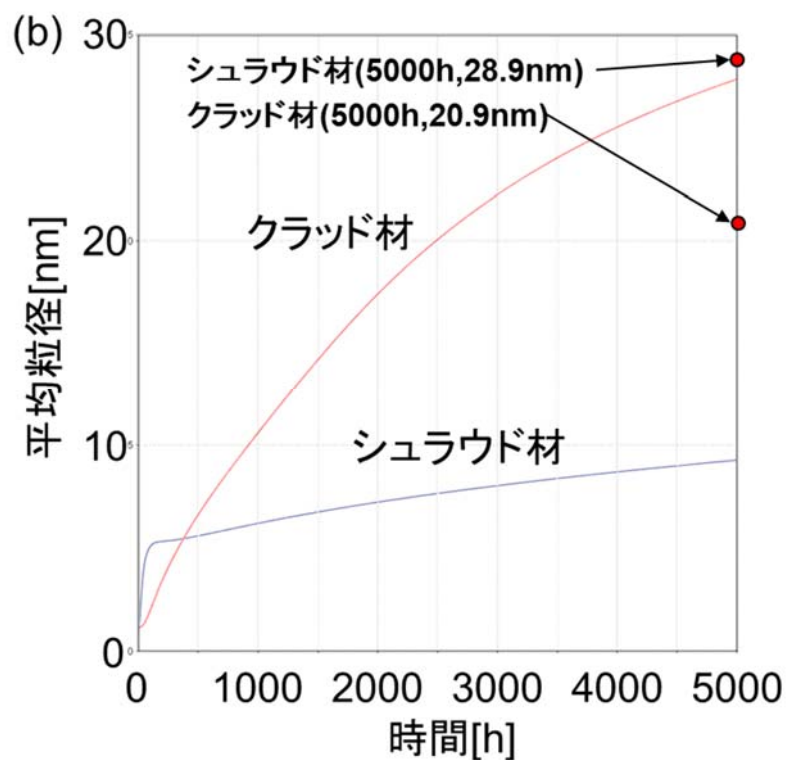
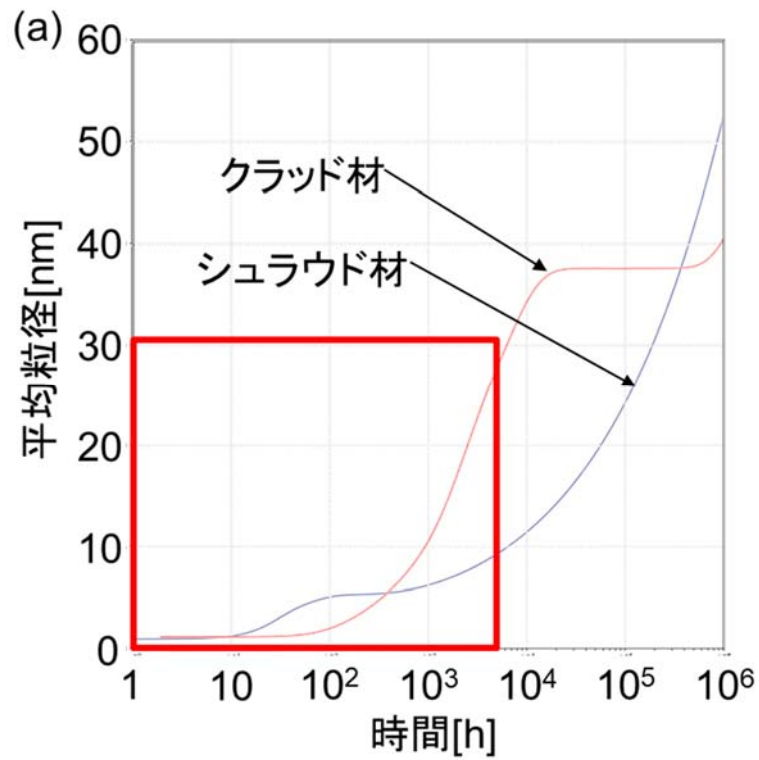


図 3.3.1-18 表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材及びシュラウド材の 475°C、非照射下における G 相の平均粒径計算結果。(b)は(a)の赤枠部分の拡大図。

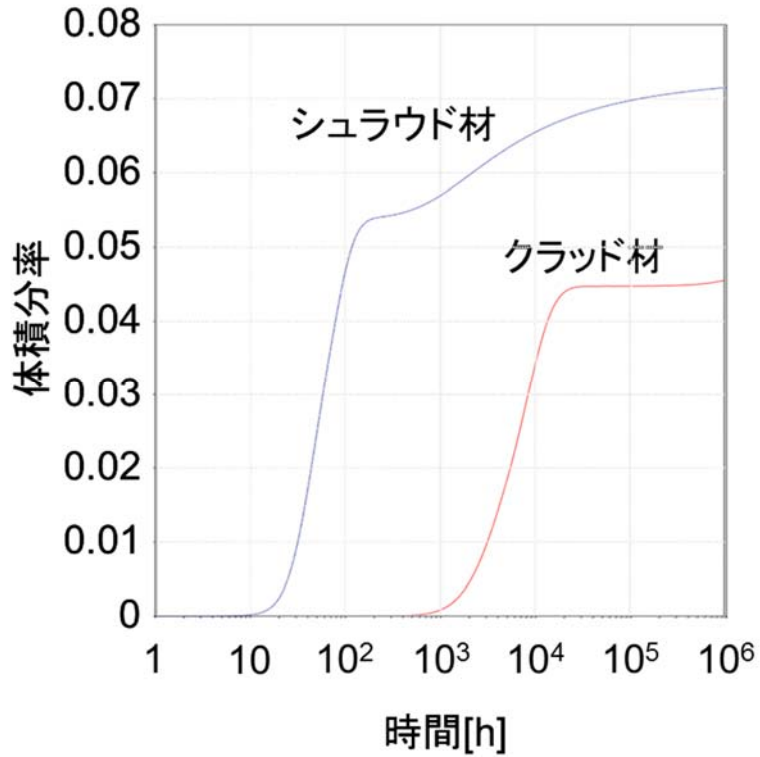


図 3.3.1-19 表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材及びシュラウド材の 475°C、非照射下における G 相の体積分率計算結果。

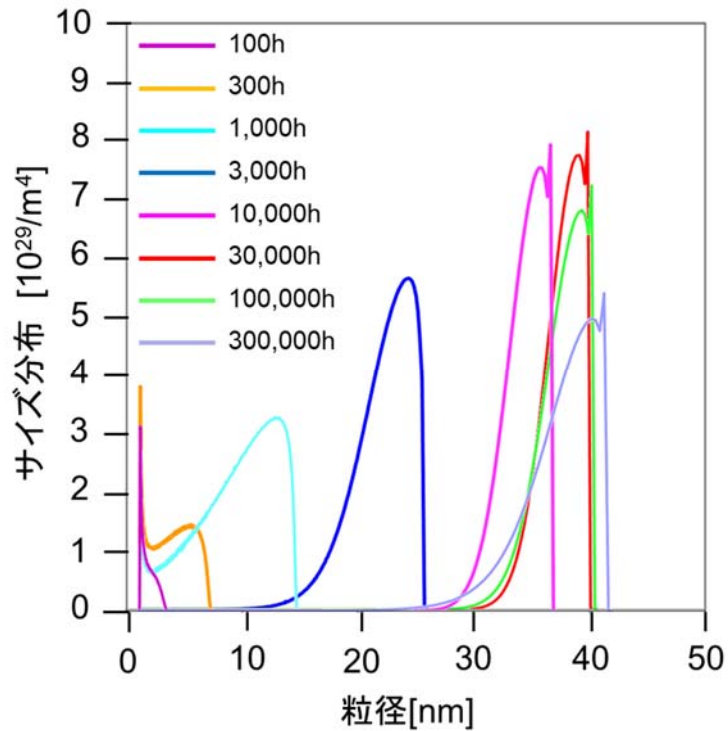


図 3.3.1-20 表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材及びシュラウド材の 475°C、非照射下における G 相のサイズ分布率計算結果。

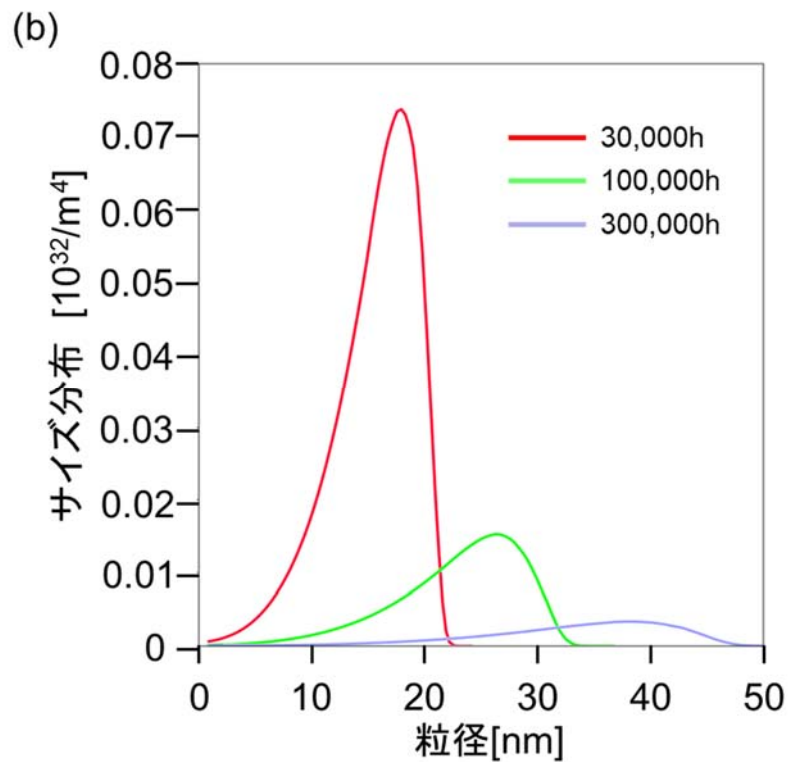
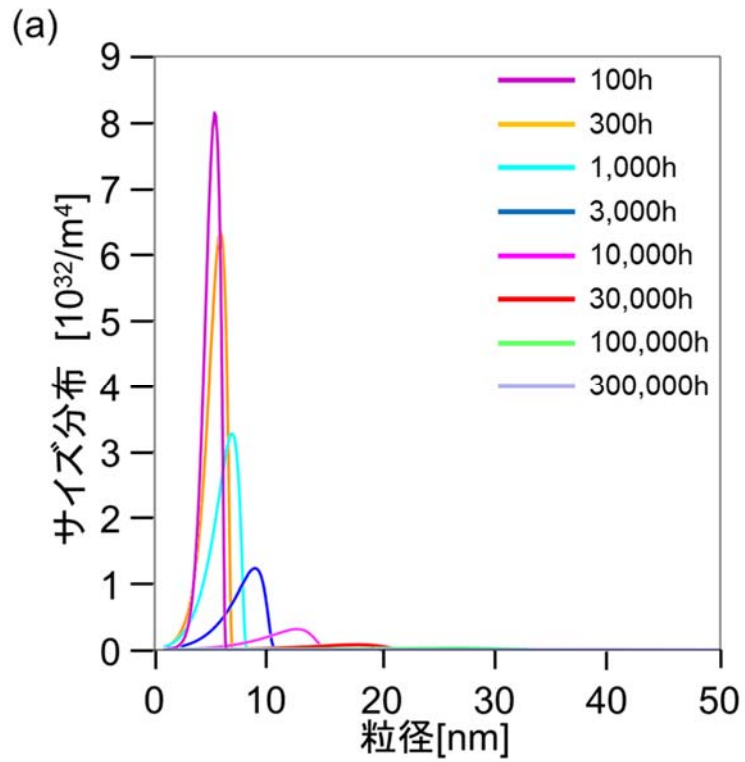


図 3. 3. 1-21 表 3. 3. 1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材の 475°C、非照射下における各熱時効時間に対する G 相のサイズ分布計算結果。(b)は(a)の拡大図。

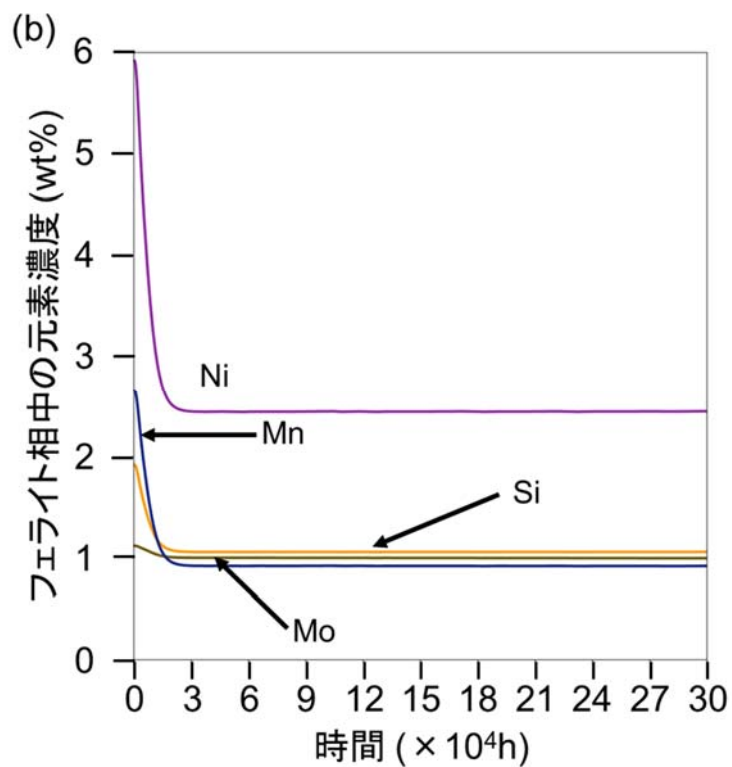
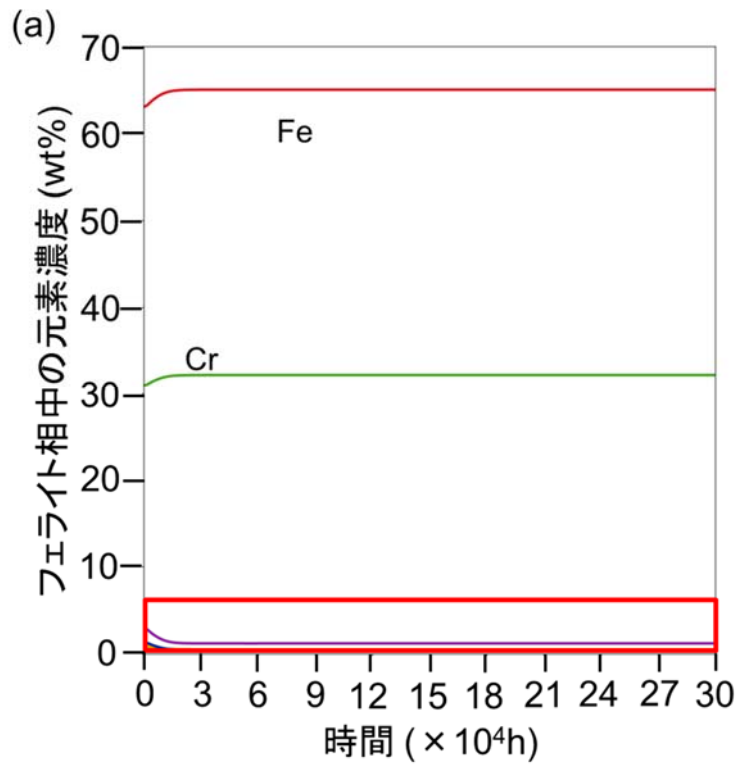


図 3.3.1-22 表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材の 475°C、非照射下におけるフェライト相中の元素濃度計算結果。(b)は(a)の赤枠部分の拡大図。

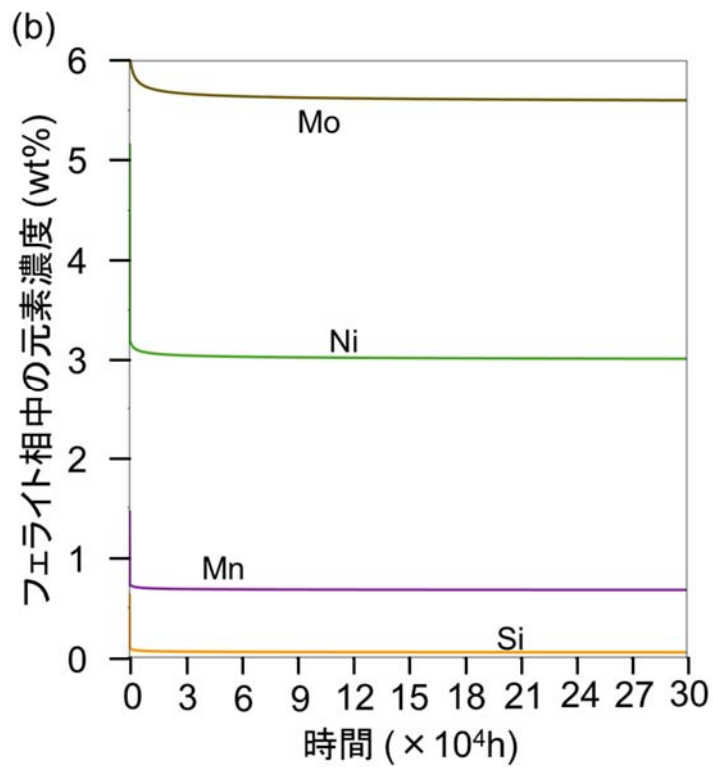
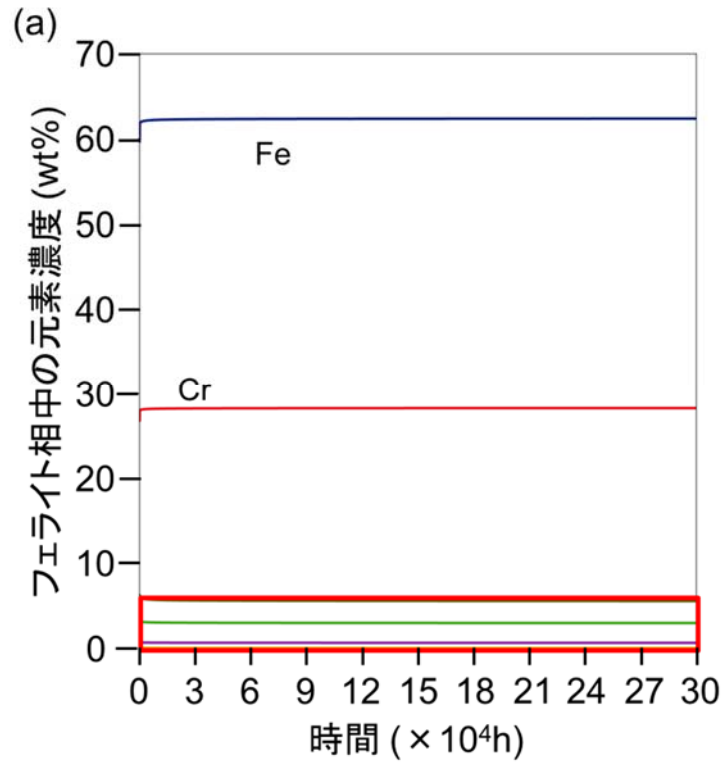


図 3.3.1-23 表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属シュラウド材の 475°C、非照射下におけるフェライト相中の元素濃度計算結果。(b)は(a)の赤枠部分の拡大図。

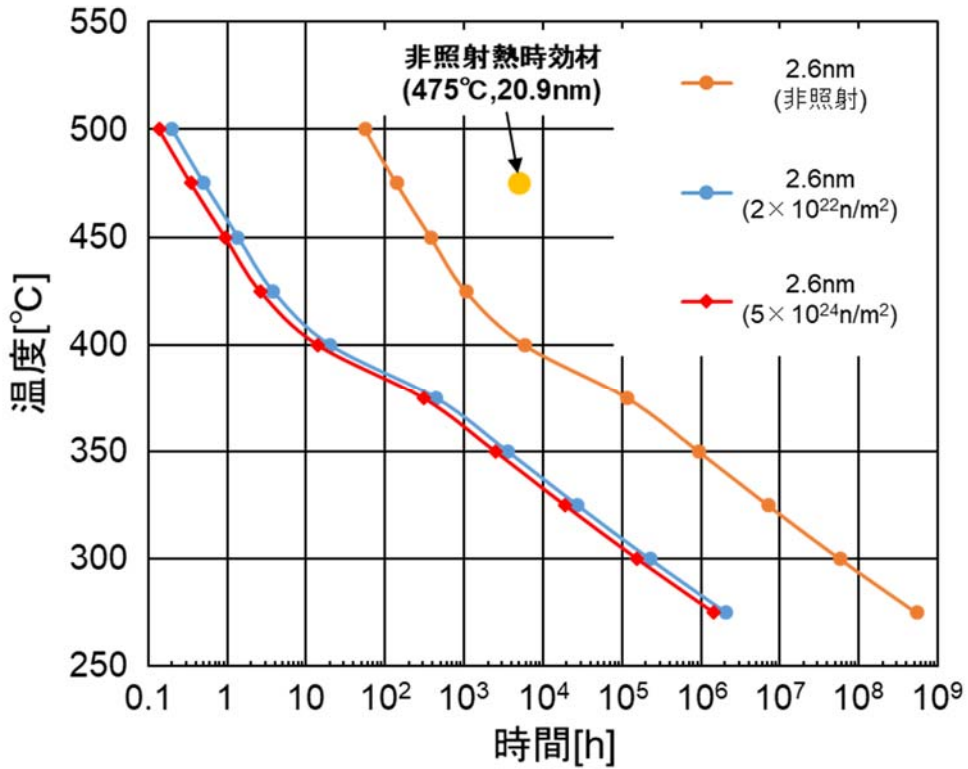


図 3.3.1-24 表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属クラッド材の非照射下及び照射下における TTP 線図計算結果。

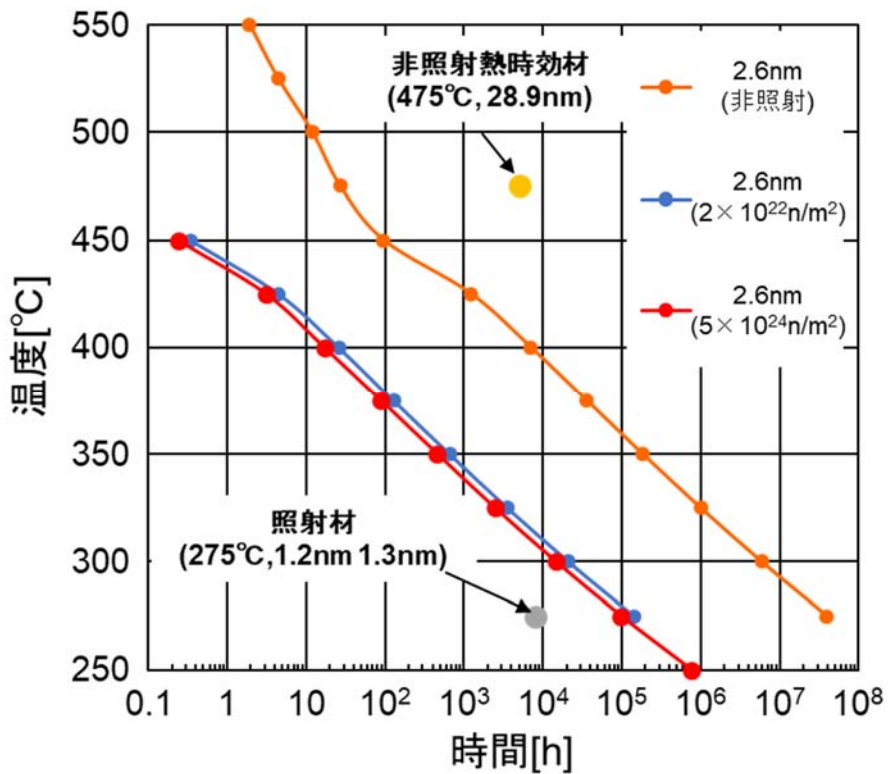


図 3.3.1-25 表 3.3.1-7 に示した組成を有するステンレス溶接金属シールド材の非照射下及び照射下における TTP 線図計算結果。

3.3.2 スピノーダル分解予測モデルの開発（再委託先：NIMS）

PWR 温度条件 (< 350°C) では熱時効脆化をおこすマイクロ組織変化は、フェライト相に生じたスピノーダル分解(鉄リッチな α 相、Cr リッチな α' 相の二種類)と析出相である。本研究の目的は、スピノーダル分解のメカニズムを従来の熱力学的な理論の枠組みである CALPHAD 法や Phase Field 法に当てはめることで観察しようとするものである。そのため、照射の影響を鑑みるために過剰空孔の存在を仮定した熱力学モデルの構築、拡散に関する知見集約を足がかりに、動力学的な観点から二相分離の傾向を把握し、照射による分離波長の時刻歴変化を考察した。(1) 過剰空孔の Gibbs エネルギーへの影響、(2) 過剰空孔の拡散に与える影響、(3) 動力学的なマイクロ組織変化の計算、の順番で検証を行った。

(1) 【平成 27 年度】過剰空孔が存在する場合の Fe-Cr 二元系 Gibbs エネルギーに関する考察

照射されている材料には非平衡状態で過剰な空孔が存在するが、ここでは照射中は一定した濃度を取り定常として取り扱う。このようなモデルは過去にも報告例があり、一定の解釈が行われている。さらにこの過剰な空孔を仮想的に元素とみなして取り扱う方法[1]も議論されている。

Cr の空孔生成エネルギーに関しては第一原理計算や分子動力学計算による報告があるので、今回はそれらを参考に CALPHAD 計算で用いる熱力学関数のパラメータとして導入を行った。図 3.3.2-1 は過剰に空孔が存在しない場合の平衡状態図である (Thermo-Calc ソフトウェア利用、熱力学データベースは SSOL5)。

Thermo-Calc では、Gibbs エネルギーがスピノーダル分解の領域内外の判定を行うための QF 因子が存在する。QF 因子は Gibbs エネルギーの二回微分の値であり、即ちこの QF 値が負の値を取る組成範囲でスピノーダル分解が起きる可能性がある。図 3.3.2-2、および図 3.3.2-3 に 500 °C と 300 °C での QF 値の Cr 組成依存を示す。熱力学計算によると 500 °C のときは、Cr 量が 37~71 at. % (34~70 wt. %) 程度のときにスピノーダル分解を起こす可能性があるが、300 °C になると 25~82 at. % (24~81 wt. %) にまで組成幅が広がることになる。

ここで過剰空孔が非常に多く存在するとした場合の相平衡状態図を図 3.3.2-4 に示す。二相分離傾向が 500 °C 付近では、Cr-rich な領域では高い温度まで安定になり、反対に Fe-rich な領域では単相での安定性が上がっていることがみられる。

過剰空孔が非常に多く存在する状態でのスピノーダル分解傾向を確認するために、BCC 相に対する QF 値を図 3.3.2-5 に示す。過剰空孔が 1 at. % 程度入ると、32~78 at. % (31~78 wt. %) 程度と、過剰空孔が無い場合よりも Cr 組成が広い範囲でスピノーダル分解が起こる可能性が見られた。300 °C の場合も同様で、25~82 at. % (24~81 wt. %) にまで組成幅が広がることわかった。空孔率が 1 at. % は非常に過剰な状態ではあるが、これ以下の空孔量でも少量ながらもスピノーダル組成の拡大が起きることになる。

(2) 【平成 28 年度】過剰空孔が存在する場合の Fe-Cr 二元系における拡散挙動に関する考察
 (ア) 過剰空孔を仮定した場合の拡散定数

過剰空孔のない状態で得られた拡散定数に対し、過剰空孔が導入された場合の影響を重畳させる[2]。過剰空孔が入ることの Gibbs エネルギーへの影響は、系全体のエンタルピーとエントロピーが変化するために系の Gibbs エネルギーが変化すること、原子がジャンプしやすくなるので頻度因子が変化すること、が挙げられるため、過剰空孔が存在する場合の Gibbs エネルギーの変化は、(1)空孔の生成エネルギー分、(2)配置のエントロピーの変化分、さらに(3)原子移動に関するエンタルピー、および(4)エントロピーに分けられる。ここでは簡単のために単空孔が過剰に導入された場合の Gibbs エネルギー変化を考慮することにする。

ここで、立方晶中金属中の単空孔によるトレーサー原子の拡散定数は、

$$D_{1V}^* = g_{1V} f_{1V} a^2 C_{1V}^{eq} \omega_{1V}$$

と書くことができる。 g は幾何学的因子(立方 Bravais 格子に対しては 1 をとる)、 f は単空孔に対する相関因子、 a は格子定数、 C は熱平衡時における空孔の原子分率である。ここで C_{1V}^{eq} は Gibbs エネルギーを用いて以下のように表される。ここで、記号 F は空孔の生成 Gibbs エネルギーを表すものとする。

$$C_{1V}^{eq} = \exp\left(-\frac{G_{1V}^F}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{S_{1V}^F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{1V}^F}{k_B T}\right)$$

さらに、記号 M を空孔の移動 Gibbs エネルギーを表すとすると、空孔とトレーサー原子の交換頻度 ω は、空孔ジャンプの試行頻度 ν を用いて以下のように表すことができる。

$$\omega_{1V} = \nu_{1V}^0 \exp\left(-\frac{G_{1V}^M}{k_B T}\right) = \nu_{1V}^0 \exp\left(\frac{S_{1V}^M}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{1V}^M}{k_B T}\right)$$

したがって、全拡散係数を単空孔によるものとする、

$$D^* \approx D_{1V}^* = D_{1V}^0 \exp\left(-\frac{H_{1V}^F + H_{1V}^M}{k_B T}\right)$$

とかけて、さらに D_{1V}^0 は以下のようになる。

$$D^0 \approx D_{1V}^0 = g_{1V} f_{1V} a^2 \nu_{1V}^0 \exp\left(\frac{S_{1V}^F + S_{1V}^M}{k_B}\right)$$

ここで、相関因子は温度に依存しない量として表され、 $f_{BCC} = 0.727$ が得られている。

$$D^* \approx g_{1V} f_{1V} a^2 \nu_{1V}^0 \exp\left(\frac{S_{1V}^F + S_{1V}^M}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{H_{1V}^F + H_{1V}^M}{k_B T}\right)$$

と表すことのできる。

ここで、表 3.3.2-1 に各パラメータの代表的な値を記す。 ν はデバイ振動数程度の値が入る。 S が数 k_B 程度の値をとることと、計算による空孔の生成エンタルピーが 2.215 [eV]であることを考慮すると、 H^F+H^M はおよそ数 eV となる。これにより全拡散係数の値は、自己拡散の値と空孔誘起の拡散定数の重畳として表されるが、過剰空孔量が 1.0 at.% のとき、 H^F+H^M を 2.8 eV と想定したときの拡散定数の変化を図 3.3.2-6 に示す。ここでは単空孔の影響のみを考えているが、照射エネルギーが高い場合は複空孔の影響を見積もる必要がある。複空孔のエネルギーに関する定式化は、単空孔の生成エンタルピーのモデルを複空孔の生成エンタルピーに置き換える手順で可能であるが、複雑になるためにここでは取り扱わない。

過剰空孔[4]の空孔濃度は、熱的平衡空孔濃度よりはるかに高い濃度と考えられる。しかし、今回想定しているような低温では、平衡空孔濃度は小さく拡散定数が小さいので空孔拡散の影響は少ないと考えられるが、大きな熱・照射エネルギーが加わった場合、拡散などの動力学に対する影響が非常に大きくなると考えられる。

(3) 【平成 29 年度】過剰空孔が存在する場合の組織成長に関する計算

ここまでで得られた熱力学データ、すなわち「過剰空孔を想定した Fe-Cr 系のデータベース」を Phase Field 法に組み込み、Fe-Cr 系における BCC 相の二相分離の時間過程を計算し、スピノーダル分解の開始時間の評価を行った。

(ア) 過去の知見に関する整理

計算に関する知見

鉄鋼材料のみならず、材料のマイクロ組織の成長に関しては近年 Phase Field 法を用いた解析が活発に行われており、特にスピノーダル分解には核生成のモデルを導入する必要が無いので取り扱いがしやすく、多くの実証例がある[5]。

<< 齊藤[5]の報告 >>

Ni が含まれた Fe-Cr-Ni 三元系のスピノーダル分解の計算例。これによると、Ni は、Cr の分離波長にはほとんど影響がなく、Cr の濃度が Ni 濃度の増加に伴って下がる、すなわち濃度プロファイルが鈍る傾向があることが報告されている。

実験に関する知見

二相分離に関する実験的な報告としては、2 相ステンレス鋼の照射効果[6-8]の影響がある。

<< 藤井[6]の報告 >>

時効処理後のイオン照射材(SCA14A)、照射時間 1e4, 4e4 [h] の材料で比較。時効材と未時効材では、Cr 変調がない、ある、G 相前駆体と思われるクラスターが小さい結果となった。

- 時効照射材：時効材よりも Cr 変調小さくなった、クラスターの確認あり
- 未時効照射材：Cr 変調なし、クラスターあり(上より小さい)

「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解を抑制することで脆化を低減する可能性」があるとの結論を得ている。

<<岡野[7]の報告>>

- [Fisher] Fe-27 wt.%Cr を 755 [K] で 34000 [hr] 時効した結果、 α' 相は球状の BCC 構造で、80 at.%Cr と観察された。
- [Marcinkowski] 723 [K] で 9650 [hr] 保持、合金組成は Fe-47.8 at.%Cr の条件では、 α' は直径 7 [nm] ほどと報告されている。
- [岡野] 未照射材、CSC14A、593 [K] で 100 [hr] 保持の場合、直径 2 [nm]、また 2×10^4 [hr] 保持では直径 3.6 [nm] の分離を確認されている。これは Marcinkowski の報告より小さいが、温度が低いことが原因と思われる。また、二相分離を完了させるには 30 万時間以上が必要との結論を得ている。

<<Bachhav[8]>>

563 K で照射された Fe-Cr 系合金に関する二相分離の濃化に関する実験で、いくつかの組成に関して照射実験を行った後の二相分離組成について調査を行っている。種々の組成での結果を表 3.3.2-2 に示す。

(イ) ミクロ組織成長シミュレーション

■ 本研究における前提・仮定

本研究では、Phase Field 法に関するシミュレーションコードは小山[9]を参考にし、これを Fortran に書き換え、並列化処理も可能とするように再構築した。Phase Field 法で用いられる発展方程式中に現れる易動度項は時間の単位を含むので、易動度を用いて時間を無次元化する。正方形二次元とし、拡散定数を D [m^2/s]、計算で用いる差分格子ひとつの大きさを b [m] とし、無次元化の基準は b^2/D [sec] を単位時間とする。

本研究では、モデルが非常に複雑になるのを避けるために、問題を簡略化し因子を絞ることで入出力の汎用性を上げることに注力した。個々のモデルの詳細化は今後の検討課題としている。ここで簡略化していることを列挙しておく。

- 二相分離は Fe-Cr がメインで起きる現象と考える。今後は Mo など他の元素の影響を考慮する必要がある。
- 空孔は凝集せずにランダムに分散するとしている。したがって空孔が凝集して線・面欠陥、void 状になるところまでは考慮していない。空孔が凝集することに起因するエントロピー変化、ひいては Gibbs エネルギー変化は考慮していない。また、凝集に伴う拡散パスの伸長も考慮していない。照射により、転位ループが生成されとの報告があるが、この転位ループに起因する高速拡散の定量的な影響などは今後、考慮する必要があると思われる。
- 合金組成や空孔濃度の変化によるキュリー点の変化は考慮しない。

今回は、過剰空孔を含む Fe-Cr 二元系におけるスピノーダル分解の計算を行った。空孔濃度は過剰とは言うものの、その値は多くても 10^{-3} 程度までと考えられるため、計算の簡略化のため空孔濃度に応じた Fe-Cr 間の相互作用項のみを変化させ、二元系モデルを用いることとした。これにより、計算時間が大幅に削減できることになり、長時間、広い領域での計算が可能になる。

■ 【計算結果】 過剰空孔がない場合の Fe-Cr 二元系相分離計算

673 K 一定で Cr 量を変化させたときの組織変化

過剰空孔が存在しない場合の、組織変化の様子を図 3.3.2-8 に示す。673 K 一定で Cr 量を変化させたときの 70 時間相当後の組織変化である。30 at.%Cr くらいでは粗大化の傾向がみられるのに対し、25 at.%以下では多少の濃度揺らぎは見られるものの、明確な相分離は観察されていない。

Cr 濃度が低くなるとスピノーダル組成から外れるので、ある温度に保持してもスピノーダル分解の傾向はみられないが、温度が下がるとスピノーダル組成に入ることによって二相分離を起こす可能性が大きくなる。したがって考えるべきことは、以下の二点である。

- 運転温度でのスピノーダル組成と、拡散定数の温度変化
- 照射量に関連した空孔率の影響による相互作用項の変化と拡散定数の変化

ここで図 3.3.2-9 に 25 at.%Cr の温度を変えたとき (508, 608 K) の 70 時間後の変化を示す。

■ 【計算結果】 空孔を考慮した場合の Fe-Cr 二元系相分離のサイズの検討

Fe-20 at.%Cr で空孔量が 10^{-3} とした時の、673 K、1 万時間相当の組織変化の様子と線分析の結果を図 3.3.2-10 に示す。直径 2.5 nm 程度の α' 相がみられる。Bachhav の実験 [8] で、18at.%Cr の場合の α' 相の直径が 2.4 nm と報告されているが、今回の計算の値とほぼ同じとなった。また、画像解析を通じて線分析を行った結果、 α 相 (高 Fe 領域) の Fe 濃度が 6 at.%程度、 α' 相 (高 Cr 領域) の Cr 濃度が 90 at.%程度となった。Bachhav では 18 at.%Cr のときの母相 (α 相) は 10 at.%Cr、析出 α' 相では 85 at.%Cr と報告されており、概ね同じ傾向であるといえる。

過剰空孔が導入されると Fe-Cr 間の正の相互作用エネルギーが下がる (図 3.3.2-6) ことで二相分離に関わる駆動力が小さくなる。この低下は熱力学平衡状態に大きな影響を及ぼすことはないが、例えば 673 K、20 at.%Cr 組成において拡散係数を変化させずに仮想的に相互作用エネルギーのみを空孔量が 10^{-2} 程度の値に変化させて動力学的に計算すると、10 万時間相当の計算を行っても二相分離を観察することができなかつたため、二相分離開始時間に関して影響を及ぼしうることがわかった。つまり、Cr 量がスピノーダル組成範囲内にあっても相分離のための駆動力が小さいために二相分離開始が時間的に遅れる可能性があると思われる。

■【計算結果】過剰空孔を考慮した場合の Fe-Cr 二元系相分離開始時間の検討

これまでの考察のように、 α 相の二相分離開始時間は、拡散係数増大による二相分離加速因子と、相互作用項の減少による抑制因子の 2 つの関係で二相分離時間が決まると考えられる。本研究では、バルク拡散を主に考えてきたが、空孔生成に伴う転位ループの確認などの報告もあり、これらが高速拡散源となることも重要な考慮因子である。一般に高速拡散はバルク拡散に比べて一桁、二桁高い拡散係数を持つ。ここで図 3.3.2-11 に今回計算で評価したバルク拡散のみを考えた場合の、673 K、25at.%Cr の二相分離開始時間の変化と、仮に 10% の空孔が凝集して高速拡散に移り拡散定数が 10 倍になったと考えた場合の開始時間の変化を示す。バルク拡散のみを考慮した場合でも、二相分離の開始時間が加速傾向にあることがわかるが、高速拡散を考えるとさらに加速されることになる。過剰空孔率が低い場合には、開始時間に対する影響は小さいが、空孔率が大きくなると 50 倍ほど開始時間が早まることが示されている。

照射量と空孔量の関係は非常に重要であるが、直接対比可能なデータが存在しなかったので、文献[4, 10]を参考にして、空孔量を最大 10^{-3} 程度と考えた。今後、上記に関する対応付けがなされた際には、その値を本事業で開発した予測モデルに取り込むことが可能である。

計算の結果、同じ温度でも Cr 量が増えることで二相分離が大きく加速することも分かった。特にスピノーダル組成近辺では、桁で時間が変化するので少しでも二相分離を抑制したい場合は、Cr 量を減らす、あるいは二相分離抑制元素を添加するなどの工夫が重要である。反対に、Cr 量が同じで温度が異なる場合、温度が高い方がスピノーダル組成に近くなるために、相分離するための駆動力が小さくなるために相分離にかかる時間を要するようになる。このため、温度を下げると析出時間が長くなるという描像が当てはまらない場合がある。特に Cr 量が低い場合には、温度が高い場合でスピノーダルがおきなくても、低温で長時間保持した場合に起きる可能性があるため注意が必要である。

(4) 【平成 29 年度】G 相の熱力学関数のモデリングについて

(ア) 組成と結晶構造

G 相 [11] の組成は $A_{16}D_6C_7$ (A, D : TM, C : IV 元素) で表され、A には Ni などの遷移金属元素、D には Nb、Ti などの遷移金属元素、C には Si が IV 族の元素が入る。

この G 相の結晶構造は、面心立方 (fcc) タイプで、 $M_{23}C_6$ 型炭化物と同じ Pearson Symbol が cF116、プロトタイプが $Mn_{23}Th_6$ なので、ユニットセル中に 116 原子を含むことになる。また、格子定数は 1.12nm 程度と M_6C 型炭化物と同じ程度であることが下記のように報告 [12] されている。

G-phases, ordered ternary compounds of the $Mn_{23}Th_6$, $D8_a(cF116)$ structure. The first-known example was dubbed ‘G-phase’ because of its presence as an embrittling precipitate, $Ni_{16}Ti_6Si_7$, on grain boundaries of Ni-base high-temperature alloys. Other examples include $Co_{16}Hf_6Si_7$, $Co_{16}Zr_6Si_7$, and $Cu_{16}Mg_6Si_7$.

$Mn_{23}Th_6$ タイプの結晶構造の情報を表 3.3.2-3 に表し、結晶構造を図 3.3.2-11 に示す [13]。

(イ) 副格子モデルと第一原理計算

次に、G 相の熱力学モデルの検討を行う。熱力学平衡計算ソフトウェアの Thermo-Calc の鉄基合金用の商用熱力学データベース TCFE8 における G 相の副格子モデルを表 3.3.2-4 に示す。これは、G 相が 3 副格子に分けられ、それぞれのサイト数が 16、6、7 であることを示す。また、各々の副格子には、副格子番号 1 には [Al Co Fe Ni Ti]、2 には [Mn Nb Ti Zr]、3 には [Co Fe Ni Si] の元素が入りうることを示している。ただし結晶構造の情報からどのように副格子を設計したかの情報はここから得ることはできない。

本研究では、この副格子モデルや本来の G 相の結晶構造の情報を参考にして、今回計算で用いる副格子モデルを検討する。 $Mn_{23}Th_6$ タイプの結晶構造の Wyckoff 位置は 4 つに分けられるため、本来は 4 つの副格子が適切と思われるが、終端組成を構成する仮想的な化合物の組み合わせ数が爆発的に増加するために第一原理計算の負荷が非常に大きくなる。そこで、TCFE8 のモデルも参考にして、格子情報を集約して以下のように副格子を 3 つに分けることを考える。

- 第一副格子：2 つある $32f$ の位置
- 第二副格子： $24e$ の位置
- 第三副格子： $4b$, $24d$ の位置

その結果副格子を再構成すると、(1st_sublattice)64(2nd_sublattice)24(3rd_sublattice)28 となり、さらにこれを正規化すると (1st_sublattice)16(2nd_sublattice)6(3rd_sublattice)7 となる。この副格子モデルにおいて、各副格子に下記の元素を想定する。

- 第一副格子：Al, Co, Fe, Ni, Ti, Mo, Cr
- 第二副格子：Mn, Nb, Ti, Zr, Mo, Cr

- 第三副格子 : Co, Fe, Ni, Si, Mo, Cr

したがって、考えるべき副格子モデルは以下の通りとなる。

(Al, Co, Fe, Ni, Ti, Mo, Cr) 16 (Mn, Nb, Ti, Zr, Mo, Cr) 6 (Co, Fe, Ni, Si, Mo, Cr) 7

CALPHAD モデルにおいて各副格子を一つの元素のみが占める場合の仮想的な化合物を終端化合物 (end member) と呼ぶ。この場合、考えられる終端化合物の数は全部で $7 \times 6 \times 6 = 252$ 通りとなり、終端化合物の混合を考えることで任意組成の化合物の表現を行う。

今回は、252通りの仮想的な三元系化合物の全エネルギー計算を第一原理的な手法を用いてすべて行い、絶対0 Kにおける生成エンタルピーを求めた。各元素の標準状態も同様に第一原理的な計算を行って求めた。その結果、実験的に報告されている安定相 $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ や $\text{Co}_{16}\text{Zr}_6\text{Si}_7$ が安定であることが、今回の計算結果からもわかった。単体の格子安定性と相安定性は、後者が他の相の Gibbs エネルギーとの関係を考慮する必要があるため、一概に対応があるとは言えないが、おおよその安定性の傾向はここから読み取れるものとする。同様に Ni 系合金において典型例 [8] として挙げられている、 $\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$ 、 $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ 、 $\text{Ni}_{16}\text{Zr}_6\text{Si}_7$ についても安定であることがわかった (表 3.3.2-5)。

さらに今回考慮した組成以外でも、例えば NiAl 合金において G 相の観察が報告されている。特に第二副格子で考慮した元素の選択肢が多い (Zr, Hf, Sc, Nb, Ta, Ti, Cr, V) ことがわかる。このことから鋼材の場合でも今後このような元素も考慮する必要があると思われる。

(ウ) 生成エンタルピーの温度依存について

絶対0 Kにおける生成エンタルピーは、第一原理的な値をもとにしたデータを参照することができるが、CALPHAD 計算を行うためには、温度に依存した項も必要になる。今回は、他の熱力学データベースや実験事実と比較を行い、温度依存に関する項を定めた。

他熱力学データベースとの比較 (TTL 社製 TTFE-DAT)

TTL 社 (Thermotech 社) の鉄基合金用熱力学データにも G 相の関数が設定されている。ただし、想定されている元素の数が少なく本研究で用いるには不十分であるが、いくつかの終端組成の熱力学関数の評価のための参考データ (図 3.3.2-12) とすることができる。

ここで、我々が目的にしている $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ のエネルギーから温度依存項を類推すると、 -46 [J/mol/T] となった。実験的にこの組成の G 相が存在する温度域は 520°C 以下である。ここから、フィッティングで、温度依存項を -42 [J/mol/T] 程度とすることが望ましいことがわかった。TTL 社製の熱力学関数との整合性、実際の実験の数値を再現することを考慮するとここで定められた温度依存項は適切であると判断した。次に、 $\text{Ni}_{16}\text{Mn}_6\text{Si}_7$ 以外の終端組成の実験データと、熱力学関数を整合させるために、副格子内での相互作用パラメータを調整することで実験データを再現することができた。さらに実験と整合するように相互作用パラメータを決めるが、これは別途詳細を記述することにする。ここで決定された G 相の熱力学関数は、通常の鋼材の熱力学的な解析にも用いることができる関数であるため、非常に汎用性の高いものとする。

(エ) 熱力学データベースの多元系への拡張と G 相の析出計算の確認(3.3.1 との協業)

以上のようにして得られた G 相の Gibbs エネルギー関数を、過剰空孔を含む多元系合金用 Gibbs エネルギーデータベースに組み込んで、G 相が析出するかどうかの検討を行った。G 相は多元系からなる金属間化合物なので、G 相の析出を計算する場合も、熱力学データベースを Fe-Cr 系から多元系に拡張する必要がある。ここでは、3.3.1(1) (ア) で言及されているように多元系の熱力学データベースである SSOL4(固溶体用)/SSUB4(化合物用)から、実鋼材成分を表現するのに必要な元素の熱力学関数を抽出して、そこに過剰空孔の情報を Fe-Cr 元素間の相互作用パラメータとして組み込むことで、G 相の析出が過剰空孔を含む多元系合金である母相から起きる現象を考慮できるようにした。

ここで、既存の熱力学データベース(TCFE9/MOBFE4)との比較を行うために、本研究の実験で用いた組成で熱力学平衡計算を行った。Clad 材組成の場合は、G 相の析出は 250°C 近辺以下となり実際の析出の温度である 500°C 以下を表現することができなかった。また、Shroud 材組成の場合は G 相そのものが出現せず実験と整合しない結果となった。商用データベースでは、両組成共に G 相の熱力学安定性が不安定側に評価されている傾向があり、本研究の実験データとは整合しないことが判明した。図 3.3.2-15 に相状態の特性図を示す。

次に析出計算のための商用コードである TC-PRISMA にて析出挙動の解析を行う。3.3.1(2)でも述べられているように、析出挙動の計算においては母相と析出物の間の界面エネルギーが必要である。G 相と母相(α 相)には実験的に cube on cube の関係が知られており、G 相の格子定数は 1.16nm[14]、 α 相の格子定数が 0.288nm と報告されているので、 α 相を 4 倍で考えると格子定数差は小さく整合的な界面を形成していると考えられる。したがって、ここでは界面エネルギーを 0.2 J/m² とすることとした[15]。

次に商用の熱力学データベースである TCFE9/MOBFE4 との差異を明確にするために、これらの熱力学データベースを用いて検討を行った。本研究で G 相の析出が観察されている 475°C 未照射において拡散加速因子(MEP:mobility enhancement prefactor)の値を変化させて計算を行った。しかし G 相が熱力学的に不安定に評価されているために、商用データベースではこの設定温度では析出が見られない結果となった。したがって最新の熱力学データベースを用いた熱力学平衡計算の結果を併せて鑑みても、G 相の析出を考えるためには、本研究での実験結果を再現できるような熱力学データベースが必要と結論付けられた。

そこで、今回構築した多元系合金用の熱力学データベースを用いて G 相析出開始時間を計算し、本事業で得られた実験データあるいは文献情報と比較した。最終的なパラメータ調整の結果は、前述の 3.3.1(表 3.3.1-10)で述べられているように MEP の値を 39.1 として、図 3.3.1-24、図 3.3.1-25 と同等の結果を得たので、結果は 3.3.1 で述べたとおりである。

これまでの検討で、空孔量が少ない場合は熱力学関数に与える影響も小さく、熱力学的な平衡状態に関しては大きく影響しないこと、一方、バルク拡散のみの影響を考えても空孔量増大に伴う拡散定数への影響や、低温における拡散挙動の変化が重要であることなどがわかったので、その知見を 3.3.1 と共有した。低温における拡散メカニズムの変化が MEP に大きく影響を及ぼすことは 3.3.1 で検討されたとおりである。

(5) まとめ

Fe-Cr 系 α 相の二相分離について

α 相の Cr 量が 20 at.%程度の場合、空孔率が増えることで拡散定数が大きくなる傾向と、Fe-Cr 間の正の相互作用が小さくなり二相分離傾向の抑制が考えられる。バルク拡散の影響だけでも二相分離の加速傾向がみられるが、実験的に観察されている転位ループなどを考えるとさらに加速することが示唆された。ただし、転位ループ量など、定量的に判断できていないことも多いので、定量性に関しては実験、計算、共に今後の課題である。

今回、Phase Field 法を用いて具体的な領域の情報を交えて照射中の Cr 濃度の局所的な濃度場が算出できるようになったので、濃度場の情報を用いて局所的な G 相の析出の現象を計算することが可能になってきた。そのため、濃度場の情報から、より析出しやすい(しにくい)条件をさぐる事が可能となった。

G 相の熱力学関数の評価

G 相の結晶学的な報告を元に CALPHAD 法で利用される副格子モデルを構築し、考えられる元素から構成される終端組成に関する生成エンタルピーのデータを第一原理計算から得た。有限温度での評価をするために、過去の熱力学データベースでの構築状況や今回得られた実験データを元に温度依存項の評価を行い、G 相に含まれる組成に関する情報を得られるようにした。構築された熱力学関数を多元系に拡張することにより、組成、温度に関して汎用性のある G 相に関する熱力学的な評価が可能となった。

今後新たに検討すべき課題 (Mo の影響)

Mo が α 相二相分離に与える影響も考える必要もあると思われる。図 3.3.2-13 に Fe-Mo 系 / Cr-Mo 系の二元系状態図を示すが、 α 相に関して Miscibility Gap が存在することがうかがえる。

参考文献

- [1] Bocquet, Jean-Louis, and Georges Martin. *Journal of Nuclear Materials* 83.1 (1979): 186-199.
- [2] H. メーラー、 「固体中の拡散—基礎と方法, 異種物質中の拡散, 拡散律速過程」, 2016, ISBN-13: 978-4621065013.
- [3] Lavrentiev, M. Yu, D. Nguyen-Manh, and S. L. Dudarev. "Chromium-vacancy clusters in dilute bcc Fe-Cr alloys: an ab initio study." arXiv preprint arXiv:1703.02767 (2017).
- [4] 池田英幸, 松田日出彦. "高濃度空孔を有する置換型 2 元合金系におけるスピノーダル分解." *日本金属学会誌* 52.8 (1988): 749-754.
- [5] *ISIJ International*, Vol. 52 (2012), No. 4.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational/52/4/52_4_638/_pdf
- [6] 藤井、福谷, *INSS JOURNAL* Vol. 19 2012 NT-10.
- [7] 岡野 聡志, 桑野 壽, *日本金属学会誌* 69.7 (2005): 544-547.
- [8] Bachhav, Mukesh, G. Robert Odette, and Emmanuelle A. Marquis. *Scripta Materialia* 74 (2014): 48-51.
- [9] 小山 敏幸, 小坂井 孝生, 宮崎 亨, まてりあ, ISSN 1884-5843
- [10] 橋口 隆吉, 格子欠陥密度の高い結晶の研究について, *応用物理*, 2009, Online ISSN 2188-2290, Print ISSN 0369-8009.
- [11]<http://som.web.cmu.edu/StructuresAppendix.pdf>
- [12] Locci, I. E., et al. "Microstructure and phase stability of single crystal NiAl alloyed with Hf and Zr." *Journal of materials research* 11.12 (1996): 3024-3038.
- [13]<http://som.web.cmu.edu/StructuresAppendix.pdf>
- [14] Shuro, *Mater. Sci. and Eng. A* 552 (2012) 194-198
- [15] 古原ら、鉄と鋼 *Tetsu-to-Hagane* Vol. 89 (2003) No.5

表 3.3.2-1 空孔存在下での拡散定数に必要なパラメータの値

項目	値	備考
g	1	幾何学的因子
f	0.727	相関因子、BCC の値
a [nm]	0.2866	格子定数
ν	n/a	デバイ振動数程度の値を取る
S^F+S^M [eV]	数 k_B 程度	
D_{IV}^0 [cm ² /sec]	0.046	
H^F [eV]	2.215 [3]	

表 3.3.2-2 Clusters and matrix characteristics measured for the neutron irradiated alloys containing 9 to 18%Cr

Alloy	Matrix composition (at.%Cr)	α' composition (at.%Cr)	Density precipitate (/m ³)	Volume fraction range	Average radius (nm)
9Cr	8.9 ± 0.2	86.2 ± 4.2	(8.5 ± 0.1) 10 ²²	0.006–0.007	2.4
12Cr	9 ± 0.3	85.3 ± 3.2	(9.5 ± 0.2) 10 ²³	0.015–0.018	1.5
15Cr	9.7 ± 0.6	87.2 ± 3.6	(3.2 ± 0.3) 10 ²⁴	0.032–0.038	1.3
18Cr	10 ± 0.6	85.1 ± 3.1	(5.3 ± 0.5) 10 ²⁴	0.057–0.065	1.2

表 3.3.2-3 Mn₂₃Th₆ タイプの結晶構造の情報

項目	値
Prototype 表記	Mn23Th6
シンボル表記 (SBS/PS)	D8a/cF116
空間群情報	225:Fm3-m
Mn-4b サイト座標	(1/2, 1/2, 1/2)
Mn-24d サイト座標	(0, 1/4, 1/4)
Mn-32f サイト座標	(x, x, x) x=0.378, 0.178
Th-24e サイト座標	(x, 0, 0) x=0.203

表 3.3.2-4 商用熱力学データベース TCFE8 における G 相の熱力学モデル

相名	副格子番号(サイト数)	副格子内で考慮される元素
G_PHASE	1(16)	Al, Co, Fe, Ni, Ti
	2(6)	Mn, Nb, Ti, Zr
	3(7)	Co, Fe, Ni, Si

表 3.3.2-5 NiAl 合金中で発見されている G 相の組成[8]

TABLE III. Possible G-phases in NiAl.

Phase	Lattice parameter (nm)	Structure type
$\text{Ni}_{16}\text{Zr}_6\text{Si}_7$	1.147 ± 0.01	Gladyshevskii <i>et al.</i> (1961) ²²
	1.1423	Spiegel <i>et al.</i> (1963) ²³
	1.1478 ± 0.005	This work (x-ray)
$\text{Ni}_{16}\text{Hf}_6\text{Si}_7$	1.139 ± 0.01	Gladyshevskii <i>et al.</i> (1961) ²²
	1.1436 ± 0.006	This work (x-ray)
$\text{Ni}_{16}\text{Sc}_6\text{Si}_7$	1.1460	Gladyshevskii <i>et al.</i> (1962) ²⁹
$\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$	1.1240 ± 0.01	Gladyshevskii <i>et al.</i> (1961) ²²
	1.1249	Spiegel <i>et al.</i> (1963) ²³
$\text{Ni}_{16}\text{Ta}_6\text{Si}_7$	1.1215	Spiegel <i>et al.</i> (1963) ²³
$\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$	1.1220	Spiegel <i>et al.</i> (1963) ²³
$\text{Ni}_{16}\text{Cr}_6\text{Si}_7$	1.110	Gladyshevskii <i>et al.</i> (1963) ³⁰
$\text{Ni}_{16}\text{V}_6\text{Si}_7$	1.1153	Spiegel <i>et al.</i> (1963) ²³

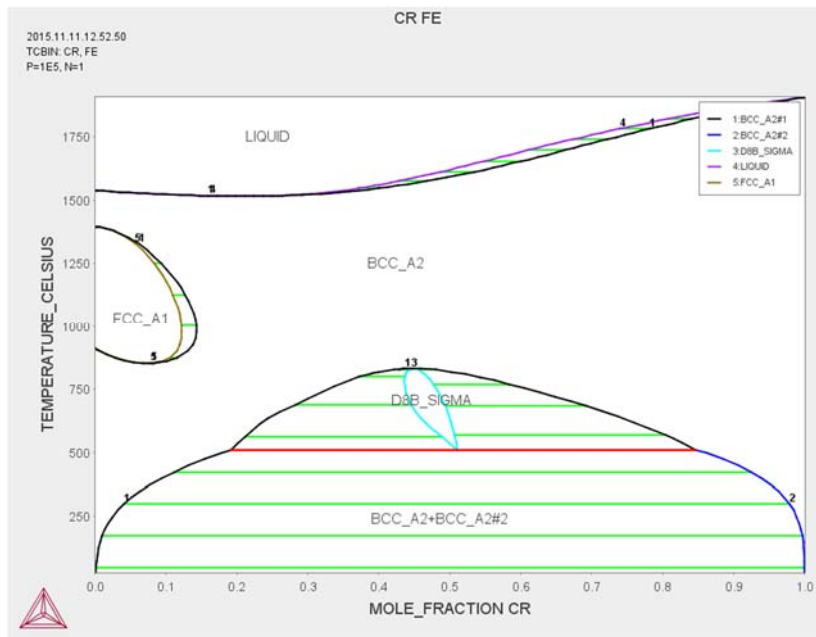


図 3.3.2-1 Thermo-Calc/SSOL5 による Fe-Cr 二元系状態図

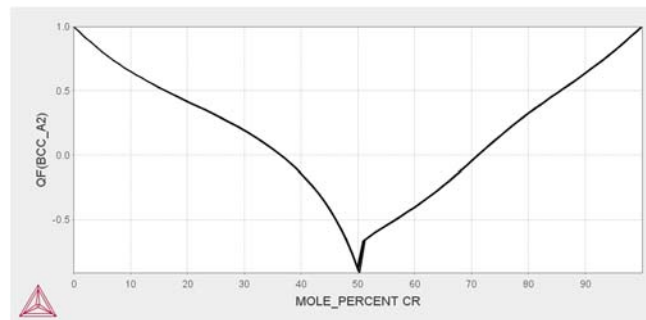


図 3.3.2-2 Fe-Cr 二元系における 500 °C での BCC 相に対する QF 因子

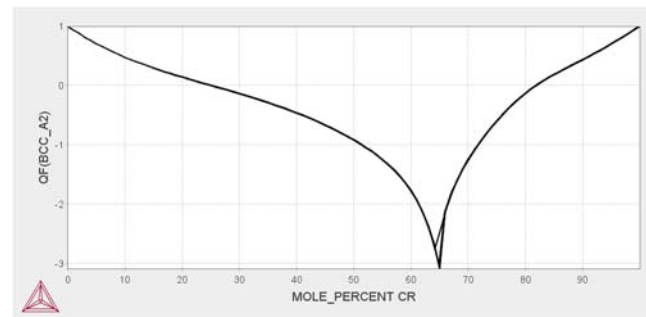


図 3.3.2-3 Fe-Cr 二元系における 300 °C での BCC 相に対する QF 因子

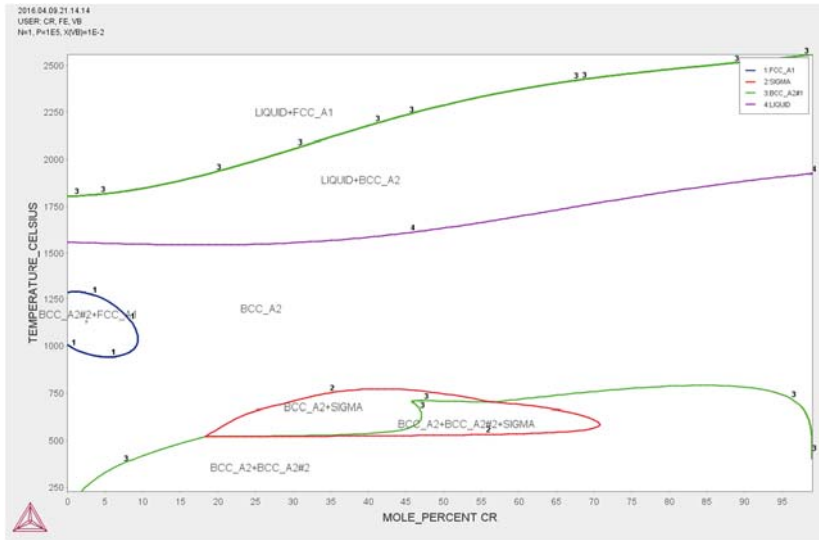


図 3.3.2-4 空孔量を 1 at.%とした場合の仮想三元系計算状態図

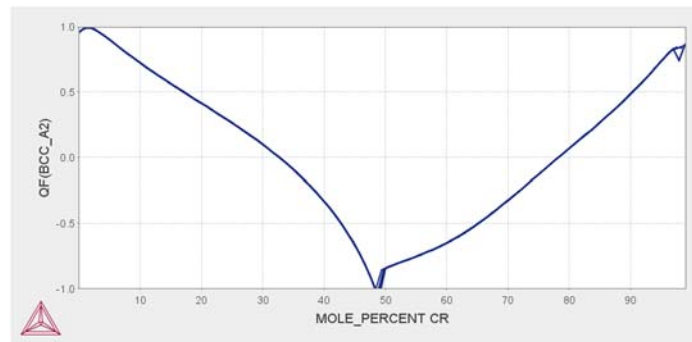


図 3.3.2-5 空孔量を 1 at.%とした場合の 500 °Cにおける BCC 相の QF 値の変化

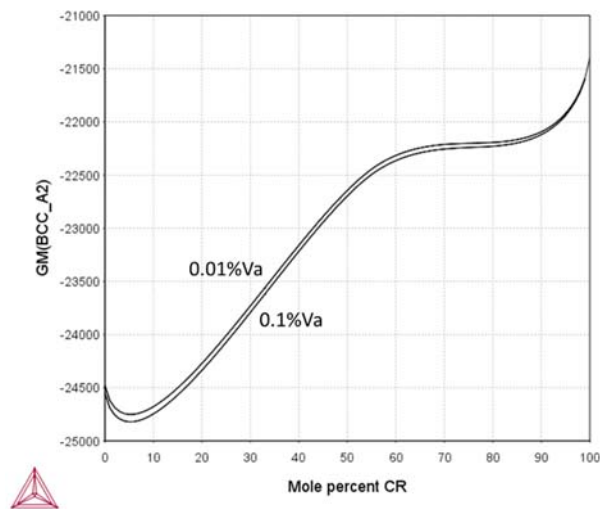


図 3.3.2-6 空孔量を変化させた場合の 700 °Cにおける Gibbs エネルギー曲線

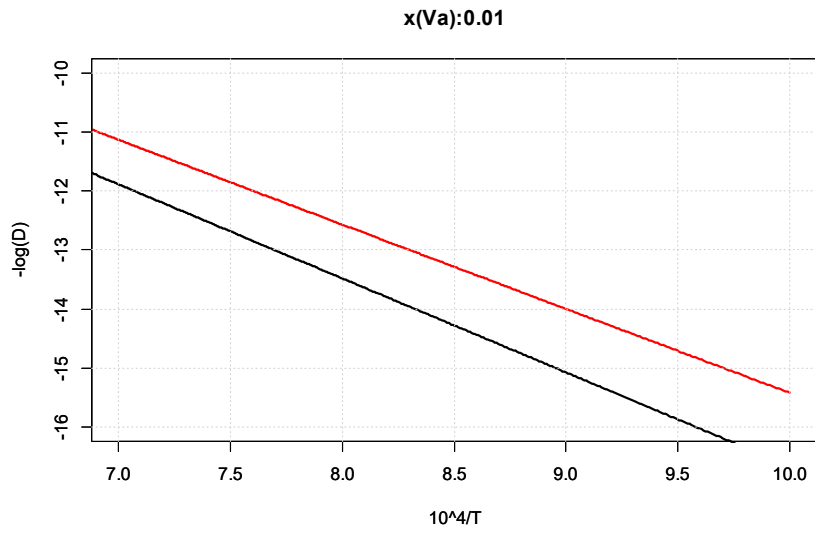


図 3.3.2-7 空孔量を 1 at.%とした場合の拡散定数の変化
 (黒：平衡空孔濃度(実験データ参照)、赤：1.0 at.%空孔濃度を重畳した分)

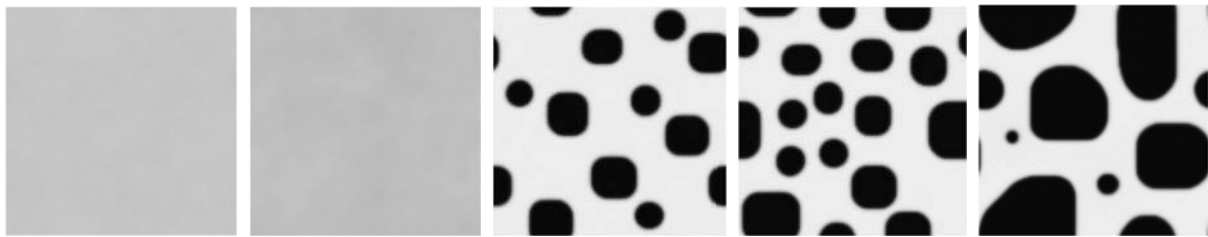
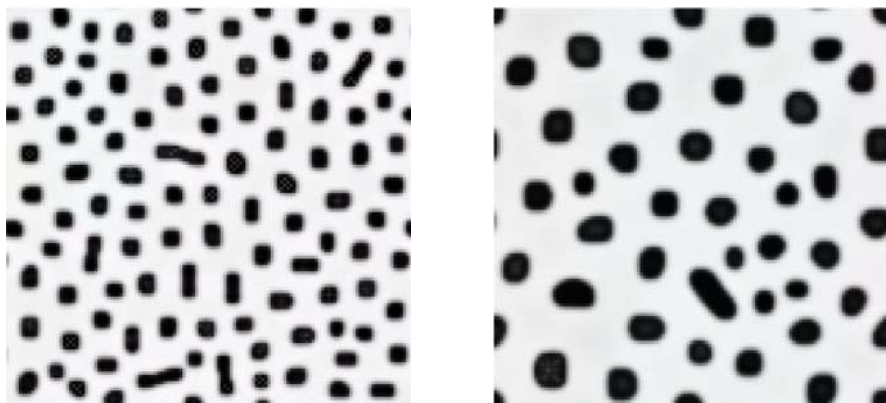


図 3.3.2-8 673K、70 時間後の相分離傾向(左から Cr 量(at.%) : 22, 25, 30, 40, 50)
(一辺 64nm)



508 K

608 K

図 3.3.2-9 温度を変化させた場合の分離波長の違い(Fe-25 at.%Cr 合金、70 時間後)

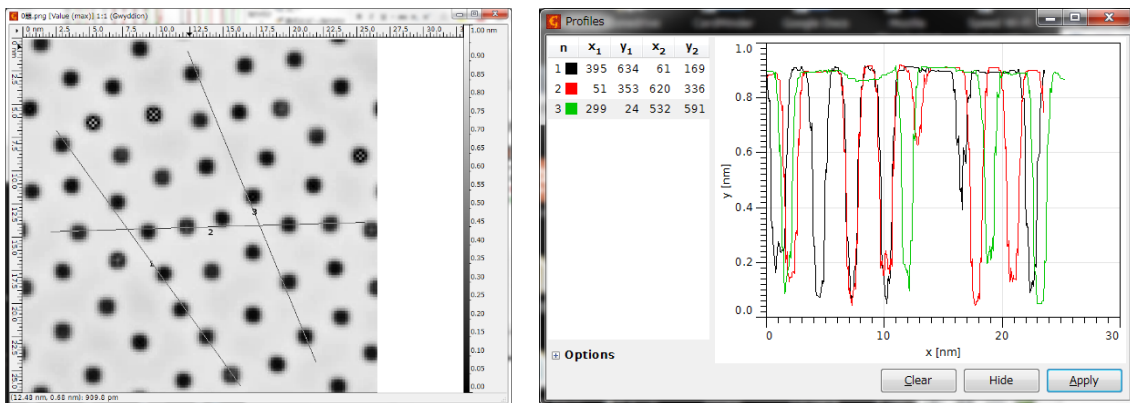


図 3.3.2-10 20at.%Cr の相分離の様子(64x64nm) と線分析の結果

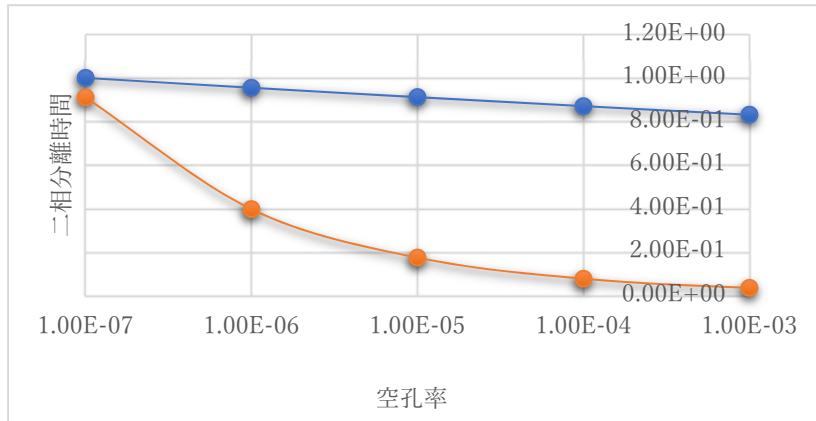


図 3.3.2-11 空孔率と二相分離開始時間の関係(バルク拡散のみ(青)、高速拡散を加味(赤))

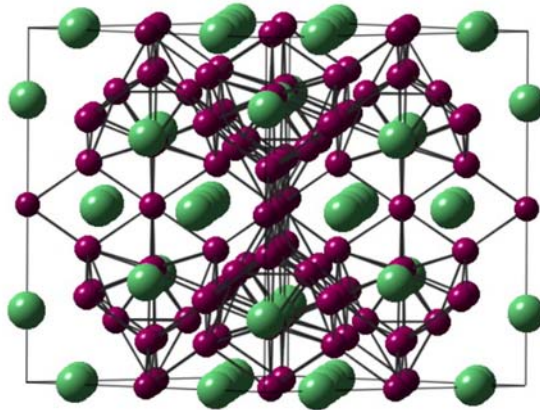


図 3.3.2-12 $Mn_{23}Th_6$ タイプの結晶構造(緑: Th、赤: Mn)

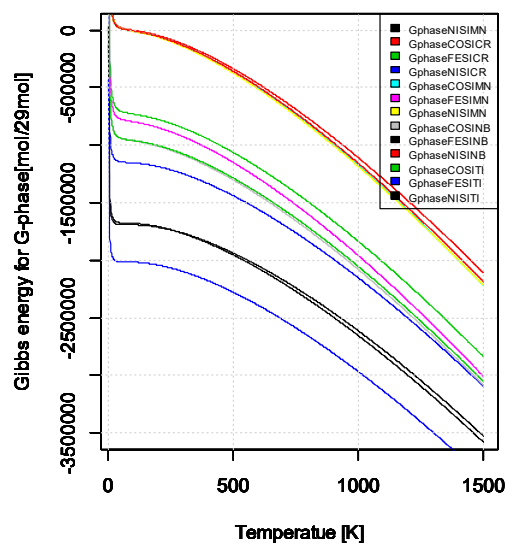


図 3.3.2-13 TTL 社製鉄基合金用熱力学データベースにおける G 相終端組成の熱力学関数の温度変化

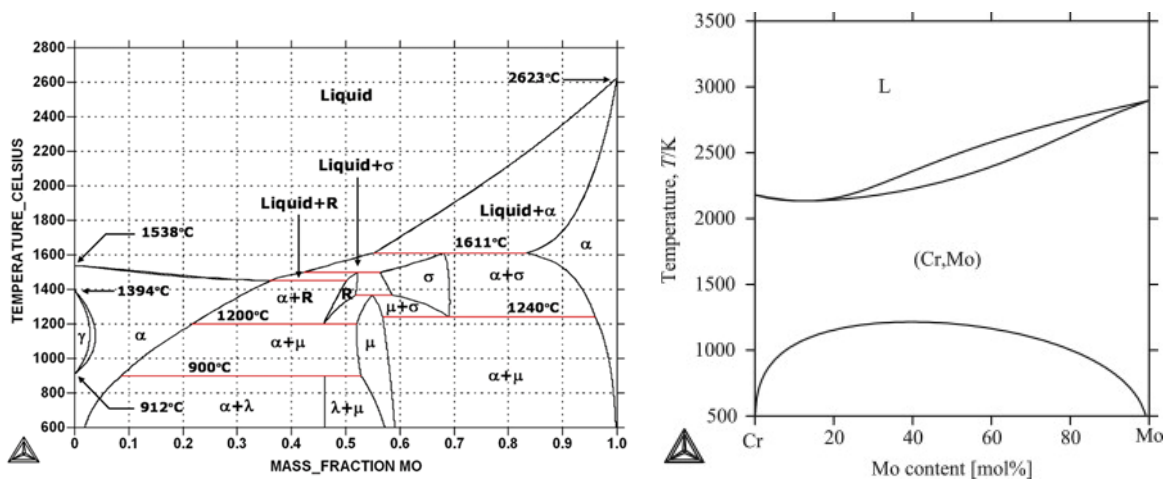
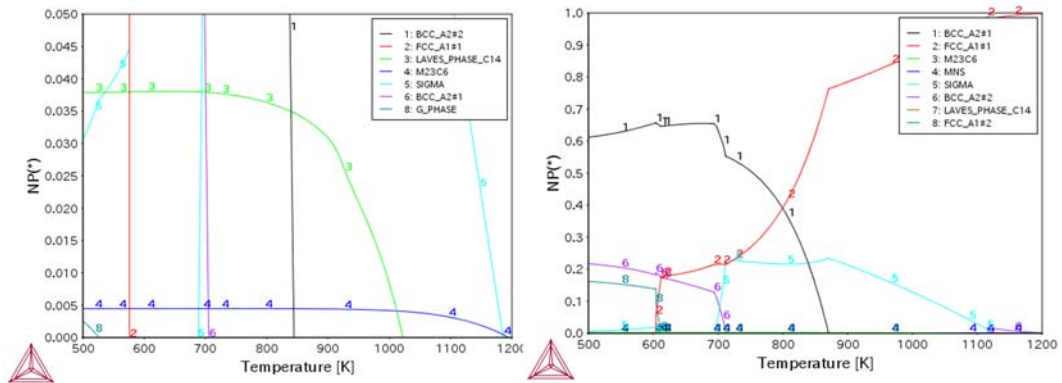


図 3.3.2-14 Fe-Mo 系二元系／Cr-Mo 系二元系状態図



Clad 材

Shroud 材

図 3.3.2-15 商用熱力学データベース (TCFe9) を用いた実験組成の相分率線図 (Clad 材(左)、Shroud 材(右)、縦軸(相分率)の目盛に注意)

3.4 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため業務参加者が集まって委員会を開催した。

研究推進委員会を4回開催した。委員会では活発な議論が行われ、各タスク間の連携並びに達成目標、さらに中間フォローで指摘されたコメントへの具体的な対応について業務参加者全体で協議・確認した。委員会の概要は以下の通り；

(1) 平成29年度第1回研究推進委員会

日時：平成29年8月10日 9:15～12:45

場所：東北大学 青葉山キャンパス 量子棟本館2階セミナー室

出席者：渡邊(東北大)、堀内(北科大)、源(NIMS)、阿部(東北大)

主な議題：各タスクの進捗並びに今後の計画、タスク間の連携・成果のアウトプットについて

(2) 平成29年度第2回研究推進委員会

日時：平成29年9月15日 9:00～12:00

場所：札幌市北区民センター 1F 小会議室

出席者：渡邊(東北大)、堀内(北科大)、源(NIMS)、越石(NFD)、瀬戸(NFD)、阿部(東北大)

主な議題：中間フォローへの対応について、電中研との連携可能性について、成果発表計画について

(3) 平成29年度第1回APT専門家会議・平成29年度第3回研究推進委員会

日時：平成29年12月26日 9:00～17:30

場所：東北大学 青葉山キャンパス 量子棟本館4階 大会議室

出席者：渡邊(東北大)、堀内(北科大)、源(NIMS)、越石(NFD)、宮原(電中研)、阿部(東北大)

主な議題：APTデータ分析結果の妥当性について、業務計画内容の達成状況について

(4) 平成29年度第4回研究推進委員会

日時：平成30年3月26日 13:00～18:45

場所：北海道科学大学 2号館3F 2301室

出席者：渡邊(東北大)、堀内(北科大)、源(NIMS)、越石(NFD)、瀬戸、(NFD)、阿部(東北大)

主な議題：H29年度委託業務完了届ならびに成果報告書について、成果公表計画について

4. 結言

本事業では、ステンレス溶接金属の熱時効脆化要因と予想されるスピノーダル分解等のマイクロ組織調査に基づいて熱時効組織変化挙動を明らかにするとともに、その予測手法を計算材料科学によるシミュレーションにより開発する。また、中性子照射を受けたステンレス溶接金属のマイクロ組織調査を行い、照射環境の熱時効組織変化に及ぼす影響を検討する。本事業の最終的な到達目標は、【1】ステンレス溶接金属の熱時効挙動の整理（二相ステンレス鋳鋼との比較・考察を含む）、【2】熱時効硬化挙動への中性子照射の影響有無の明確化、【3】時効組織変化（G相析出、スピノーダル分解）の予測技術開発、である。

実施タスクを「1. ステンレス溶接金属の熱時効試験」、「2. 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査」、「3. ステンレス溶接金属の熱時効予測モデルの開発」に分けて、実験並びに計算の両面から本事業を遂行した。以下に3カ年計画の3年目である本年の業務の成果・実績を述べる。

(1) ステンレス溶接金属の熱時効試験

平成28年度に引き続き、熱時効処理ならびにフェライト相硬さ試験を行うことで、より長時間側（最大約12000時間以上）の熱時効硬化データを取得した。フェライト相の熱時効硬化挙動（硬化速度ならびに最大硬さ）の試料間における違いの有無を評価し、有意な違いが認められたため、その影響因子を検討した。また上記の観点から、得られた結果をステンレス鋳鋼について蓄積されてきた知見と比較・考察した。

本研究の範囲内では、ステンレス鋼溶接金属とステンレス鋳鋼との間で、熱時効硬化挙動（硬化速度ならびに最大硬さ）に大きな違いは無いと判断された。むしろ、鋼種（すなわち δ 相成分）の影響の方がより大きいと考えられた。成分の観点からは、Moが時効硬化の加速因子として働くことが示唆された。これは、これまで主にステンレス鋳鋼で報告されていた知見と整合する。加えて、溶接金属特有のパラメータとして凝固モードに着目して、これまで検討されていなかった、形態の異なる δ 相の時効硬化挙動について具体的なデータを取得した。FAモード凝固 δ については、バミキュラー δ で代表して評価すれば概ね非保守側の評価とはならないことを示唆する結果が得られた。一方でAF凝固モード δ については、明確な時効硬化挙動は認められなかった。さらに硬化挙動と微視組織変化の関係を調査した結果、実機ステンレス鋼溶接部で顕在化する可能性のある熱時効硬化のメカニズムの観点からは、スピノーダル分解が支配的であると考えられた。

(2) 照射済み溶接金属のマイクロ組織調査

平成27年度に策定した試験計画案に基づいて、未照射の未時効ならびに時効済みステンレス溶接金属から平成28年度に作製した試料を用いて3DAP分析ならびにTEM観察を実施することで、析出物形成ならびにスピノーダル分解発生の有無を調査した。得られた結果を平成28年度に得られた照射材のマイクロ組織調査結果と比較することで、ステンレス溶接金属の低温熱時効組織変化に及ぼす中性子照射影響について、機構論ならびに速度論の見地から検討した。

SUS316L溶接金属試料について、非照射・未時効材、非照射・時効（275℃・8000時間）材、照射（ 5×10^{24} n/m²、 2×10^{22} n/m²）・時効（275℃・8000時間）材の4種類を、SUS308L溶接金属試料について、非照射・未時効材、照射（ 5×10^{24} n/m²）・時効（275℃・8000時間）材の2種類をそれぞれ準備し、フェライト相を対象としたマイクロ組織調査を完了した。

TEM 観察においては、いずれの試料においてもスピノーダル分解の可能性を示唆する変調組織やG相の可能性が考えられる析出物も、明瞭なものは認められなかった。3DAP分析においては、いずれの照射材においてもスピノーダル分解によるものと推察されるCr濃度変調ならびにNi-Mn-Siクラスター(G相前駆体)の形成が認められた。一方で非照射材においては、時効の有無によらず有意なマイクロ組織変化は認められなかった。すなわち、熱時効に中性子照射が重畳することで、単純熱時効条件と比較してスピノーダル分解ならびにG相形成が加速されることを支持する結果が得られた。加えて、取得したCr濃度変調の程度ならびにクラスターサイズ・数密度の情報に基づいて、機構論ならびに速度論の見地から主に文献情報との比較・考察を行った。

(3) ステンレス溶接金属の熱時効予測モデルの開発

① G相析出予測モデルの開発

平成28年度に第一原理計算で見積もったG相の生成エンタルピーを既存の熱力学データベースに組み込み、ステンレス溶接金属及びステンレス鋳鋼を対象として、照射による過剰空孔の影響を加味したスピノーダル分解予測モデルとの連成により、過剰空孔が存在する母相からG相が析出するモデルを構築し、G相の析出及び成長挙動を析出成長予測ソフトウェア(TC-PRISMA)により評価した。計算により得られた平衡状態と本事業で得られた実験データあるいは文献情報との間で乖離が認められたため、この理由を検討した上で熱時効脆化評価のための熱時効予測モデルの高精度化を行った。

平成28年度に開発した熱力学データベースを用いてG相の熱力学平衡計算を行い、本事業で得られた実験データと比較したところ、G相へのSiの添加効果が過度に安定側に評価されていることや、G相そのものの安定性が過小評価されているという問題が明らかとなったため、この点を改良した。改良した熱力学データベースを用いて、照射による過剰空孔の影響を拡散速度の増加として扱い、本事業で得られた実験データを再現可能な熱時効予測モデルを構築した。

② スピノーダル分解予測モデルの開発

平成27年度に評価を行った空孔を含む熱力学データと、平成28年度に検討を行った空孔を含む拡散係数のデータを組み合わせて、過剰空孔を想定したFe-Cr系のデータベースを構築した。得られた熱力学データをPhase Field法に組み込み、Fe-Cr系におけるBCC相の二相分離の時間過程を計算し、スピノーダル分解の開始時間の評価を行った。さらに析出成長予測ソフトウェア(TC-PRISMA)を用いて多元系における析出挙動予測に必要なパラメータ(界面エネルギー、拡散加速因子など)の調整を行った。次に多元系の熱力学データベースに空孔の情報を組み込むことで、G相の析出が過剰空孔を含む母相から起きる現象を考慮できるようにし、G相析出開始時間を本事業で得られた実験データあるいは文献情報と比較した。

α 相の二相分離傾向については、計算規模の拡大を目的にプログラムの並列化を行うことで、1万時間超の挙動を模擬することが可能になった。前年度までの研究で、過剰空孔の存在が二相分離を加速する要因となることが示唆されていたが、今年度の動力的な計算から、二相分離の抑制要因ともなり得ることが判明し、実現象をより精度良く予測するためには、転位ループなど微視組織の効果についての検討も必要であることがわかった。また、二相分離に関する分離波長のような特徴量に関する時系列的な情報も求め、文献情報と比較を行った。

さらに、熱力学データベースを多元系に拡張したことで、多元系の熱力学平衡計算を行えるようになった。また、G 相の熱力学関数に温度依存項を導入し、本研究で得られた実験結果を再現できるように精度を向上させた。

(4) 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため業務参加者が集まって委員会を開催した。

研究推進委員会を 4 回開催した。委員会では活発な議論が行われ、各タスク間の連携方法、最終的な成果の取りまとめ方ならびに成果公表計画について業務参加者全体で協議・確認した。

以上、3 年目の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。本事業で得られた成果は、引き続き学術論文ならびに国内・国際会議等で公表予定である。