

# 熱時効による低合金鋼中におけるリンの粒界偏析

## Grain Boundary Phosphorus Segregation under Thermal Aging in Low Alloy Steels

中田 早人 (Hayato Nakata)\*\* 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)\* 福谷 耕司 (Koji Fukuya)\*  
柴田 正明 (Masaaki Shibata)† 笠田 竜太 (Ryuta Kasada)† 木村 晃彦 (Akihiko Kimura)†

**要約** 原子炉容器鋼の中性子照射による脆化の要因の一つとして、リンの粒界への偏析による粒界脆化が指摘されている。本研究では、リンの粒界偏析による脆化への影響を把握するため、400℃から500℃の温度での熱時効によりリンを粒界に熱偏析させた低合金鋼材を用いてリンの偏析量と脆化の関係を調べた。オージェ電子分析で測定した粒界のリンの偏析量は、450℃以上の温度での時効により増加し、熱平衡偏析のMcLean理論とよく一致した。引張特性には時効の影響は見られなかった。1/3サイズシャルピー衝撃試験で測定した延性脆性遷移温度は、450℃3000時間の時効でのみ12℃の移行を示した。これらの結果から、硬化を伴わない脆化を引き起こすリン偏析量にはしきい値の存在が示唆され、リンの鉄に対するピーク比で0.14付近と推定される。

**キーワード** 原子炉容器鋼, 中性子照射脆化, 粒界偏析, リンの偏析

**Abstract** Intergranular embrittlement due to grain boundary segregation of phosphorus is recognized as one of the potential degradation factors in irradiated reactor pressure vessel steels at high neutron fluences. In this study, investigations on low alloy steels thermally aged at 400-500°C were conducted to evaluate the correlation between phosphorus segregation and intergranular embrittlement. Phosphorus segregation determined using Auger electron spectroscopy increased after aging above 450°C and was in good agreement with the calculated value based on McLean model. No influence of thermal aging was observed in tensile properties. The ductile brittle transition temperature determined using 1/3 size Charpy impact tests increased of 12°C after aging at 450°C for 3000 hours. These results indicated that there is a threshold level of phosphorus segregation for non-hardening embrittlement and that the level is around 0.14 for P/Fe peak ratio.

**Keywords** reactor pressure vessel steel, radiation embrittlement, grain boundary segregation, phosphorus segregation

## 1. はじめに

原子炉容器鋼の中性子照射脆化については、マトリックス損傷や銅主体の析出物形成による硬化型要因の他に、長期運転によりリンが粒界に偏析して粒界脆化を促進する非硬化型要因の可能性が指摘されている。リンの偏析による脆化への影響についていくつかの研究が行われているが<sup>(1)(2)</sup>、いまだ偏析と脆化の関係についての説明は十分ではない。これまで当所で実施した実機照射材の分析結果からも、粒界偏析は照射とともにわずかに増加する傾向が見られており<sup>(3)</sup>、その影響を定量的に評価することが望まれている。現在の原子炉容器鋼の脆化予測には粒界偏析の影響は想定されておらず、長期運転に向けてこ

れを考慮する必要があるかを解明する必要がある。

リンの粒界偏析による影響を把握するためには、偏析の進んだ照射材で粒界破壊の発生を直接調べることが最も効率的であるが、照射した材料の脆化では、リン偏析以外の銅主体の析出物等による硬化型の要因も含まれることから、熱時効処理によってリンを粒界に熱偏析させた材料を用いてその影響を評価することとした。

本研究では、低合金鋼材 (A533B) の粒界におけるリンの偏析量と脆化の関係を把握することを目的として、熱時効により粒界にリンを偏析させた試料を用いて、粒界偏析量の測定、シャルピー衝撃試験、引張試験、硬さ試験および粒界破面率測定を行った。

\*\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所 現在 関西電力(株) 大阪北支店

\* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

† 京都大学 エネルギー理工学研究所

## 2. 試験方法

### 2.1 供試材

用いた供試材は、実機原子炉容器で使用されているA533B鋼である。供試材の化学組成を表1に示す。

表1 供試材の化学組成

	C	Si	Mn	P	Ni	Cu	Mo
wt(%)	0.17	0.29	1.45	0.011	0.55	0.16	0.50

### 2.2 熱時効条件

供試材から各試験片を製作後、熱時効処理を行った。熱時効条件は、まず450℃1000hr時効材のリンの偏析量測定を行い、その結果を基にリンの偏析量を系統的に変化させるべく時効温度、時効時間を決めた。熱時効条件を表2に示す。

表2 熱時効処理条件

時効温度(℃)	時効時間(hr)
400	1000
	3000
450	1000
	3000
500	1000

### 2.3 試験方法

リンの粒界への偏析による影響を定量的に調べるために、リンの粒界への偏析量の測定にはオージェ電子分析を用いた。脆化の評価は、シャルピー衝撃試験、引張試験および硬さ試験にて行った。また、粒界破面率の測定にはシャルピー衝撃試験片を液体窒素温度で破断させた破面に対し走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

#### (1) オージェ電子分析

長さ17mm、直径3mmのほぼ中央部に深さ0.5mmの切り欠きを付けた試験片を液体窒素で冷却後、 $10^{-9}$  Torrの真空中で破断させた破面の粒界面において測定した。測定面積は約 $7\mu\text{m} \times 7\mu\text{m}$ 、測定時間は約400秒である。分析装置は、アルバックファイ社製

SAM680で、電子ビームの電圧は10kV、電流は10nAとした。

#### (2) シャルピー衝撃試験

試験片は標準の試験片の1/3の寸法とした。図1に試験片形状を示す。

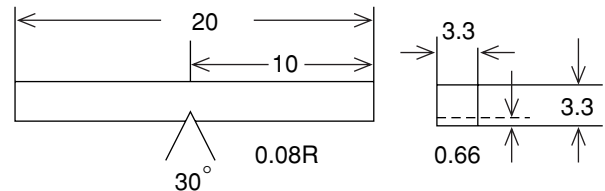


図1 シャルピー衝撃試験片形状 (単位はmm)

試験装置として計装化落錘衝撃試験機を用い、試験荷重は5kg、落下高さは1000mm、試験温度範囲は-140~100℃とした。

#### (3) 引張試験

試験片は、0.25mmの薄板から打ち抜いた微小試験片で、図2に試験片形状を示す。

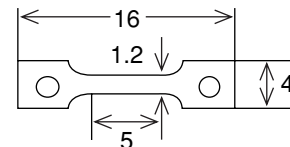


図2 引張試験片形状 (単位はmm)

試験装置はインストロン社製の万能引張試験装置を用い、試験温度は室温および液体窒素温度とした。引張速度は0.2mm/minとした。

#### (4) 硬さ試験

シャルピー衝撃試験片の側面に対して、ビッカース硬度計により負荷荷重200gで硬さ測定を行った。

## 3. 試験結果

### 3.1 オージェ電子分析の結果

450℃3000hr時効材の破面のSEM像の例を図3に示す。へき開破面と粒界破面が見られ、白枠で囲んだ粒界破面でのオージェ電子分析によるスペクトル例を図4に示す。なだらかな2次電子スペクトルの上に、鉄のオージェ電子ピークの外、酸素、炭素のピーク

クが見られたが、粒界破面ではさらにリンのピークが見られた。リンの偏析量は、微分スペクトルから P (123) と Fe (703) のピーク比で定義した。

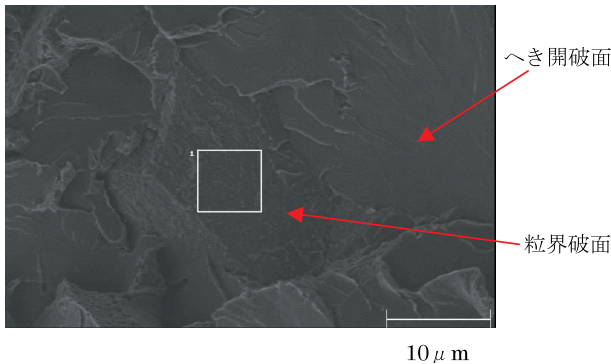
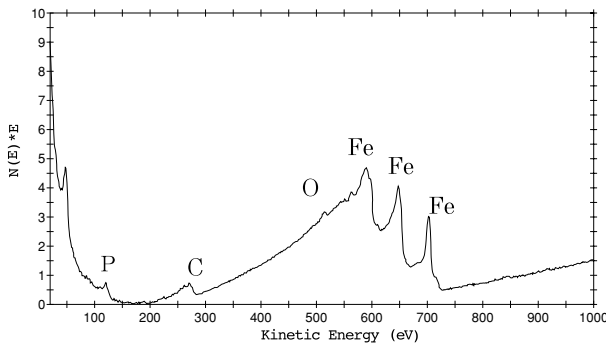
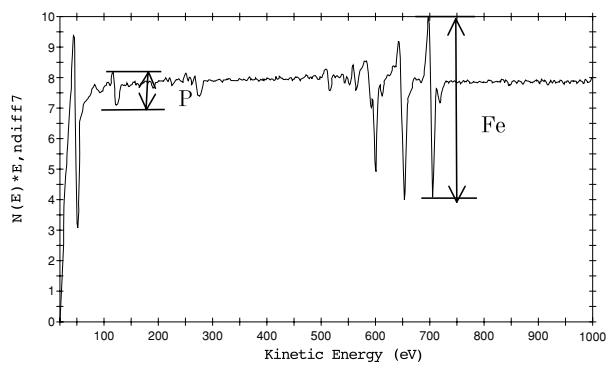


図3 450°C3000hr時効材の破面のSEM像



(a) 直接スペクトル



(b) 微分スペクトル

図4 オージェ電子スペクトルの例 (450°C3000hr時効材の粒界破面)

未時効材と時効材のオージェ電子分析結果として、P/Feピーク比の最小値、最大値、平均値および測定値の標準偏差を表3に示す。リン偏析量と時効時間の関係を図5に示す。各時効処理材の測定箇所は10から20点である。未時効材の粒界破面は少なく3個しか認められなかった。リンの偏析は時効温度が同じ場合、時効時間が長いほど多くなる傾向を示している。

表3 粒界破面のオージェ電子分析結果(P/Feピーク比)

時効温度(°C)	時効時間(hr)	最小値	最大値	平均値	標準偏差
未時効材	—	0.067	0.083	0.072	0.0073
400	1000	0.020	0.110	0.051	0.0280
	3000	0.044	0.096	0.066	0.0169
450	1000	0.094	0.139	0.113	0.0200
	3000	0.104	0.217	0.141	0.0362
500	1000	0.104	0.162	0.120	0.0207

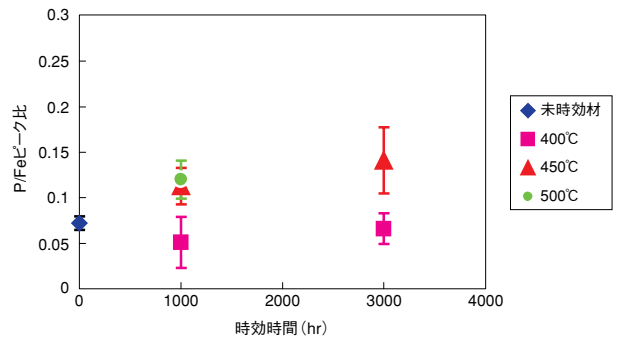


図5 時効温度、時効時間とリン偏析量の関係

### 3.2 衝撃試験結果

未時効材を含む4条件について試験を行い、採取した吸収エネルギーに対し一般によく使用される次式の双曲線関数 (tanh) にてフィッティングし、遷移曲線を求めた。

$$R=A+B\tanh\left(\frac{T-T_0}{C}\right)$$

ここで、 $R$ は吸収エネルギー、 $T$ は試験温度で、 $A$ 、 $B$ 、 $T_0$ 、 $C$ は回帰係数である。

図6に未時効材を含む4条件の遷移曲線を重ねて示す。また、表4に各材料の脆性遷移温度 (DBTT) と未時効材の遷移温度からの移行量 ( $\Delta$  DBTT) を示す。遷移温度は上部棚エネルギーの1/2のエネルギーにおける値を採用した<sup>(4)</sup>。450°C3000hr時効材のみ12°C高温側に移行しているが、他条件では有意な変化は見られなかった。

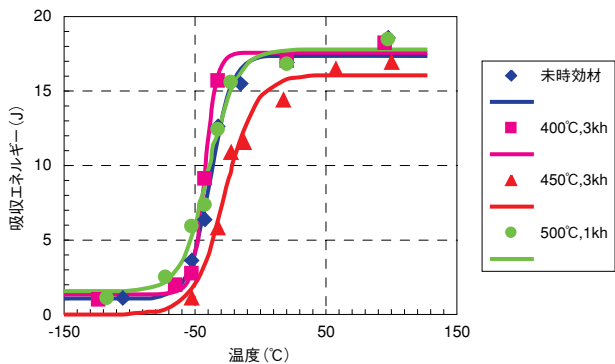


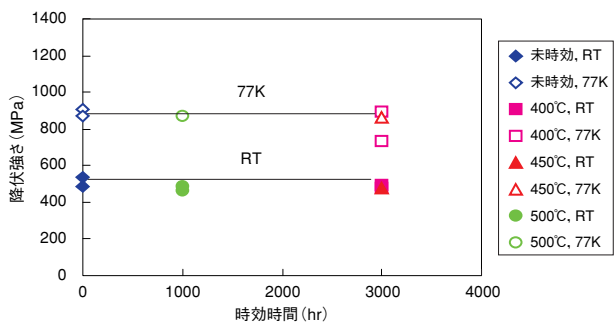
図6 シャルピー試験による遷移曲線の比較

表4 各時効条件での脆性遷移温度と移行量

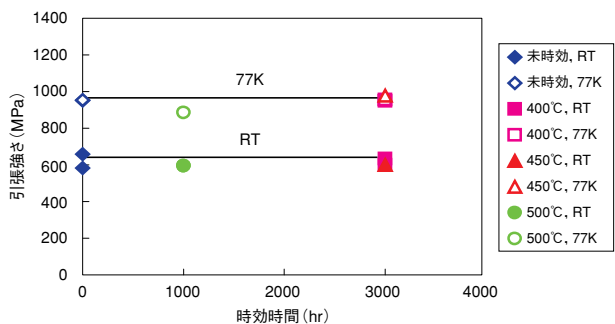
	DBTT (°C)	△DBTT (°C)
未時効材	-40	—
400°C×3000hr	-43	-4
450°C×3000hr	-28	12
500°C×1000hr	-42	-2

### 3.3 引張試験結果

未時効材を含む4条件での引張試験結果を図7に示す。室温、液体窒素温度(77K)での降伏強さ、引張強さとも熱時効による影響は見られなかった。



(a) 降伏強さ



(b) 引張強さ

図7 引張試験結果

(RTは室温, 77Kは液体窒素温度での試験を示す)

### 3.4 硬さ試験結果

硬さ試験は、200gの荷重で各試験片当たり30点の測定を行った。平均値を表5に示す。いずれの材料も熱時効による硬化の増加は見られなかった。

表5 硬さ試験結果

	ビッカース硬度	標準偏差
未時効材	217	7.6
400°C×3000hr	217	6.8
450°C×3000hr	218	8.6
500°C×1000hr	214	7.7

### 3.5 粒界破面率測定結果

脆性破壊温度領域における衝撃試験後の破断面から、粒界破面率を求めた結果を表6に示す。衝撃試験温度は液体窒素温度(77K)である。粒界破面率は、破断面全体に占める粒界破面の割合である。

表6 各材料の粒界破面率

	粒界破面率(%)
未時効材	0.1
400°C×3000hr	0.6
450°C×3000hr	4.6
500°C×1000hr	0.7

粒界破面は、衝撃試験片の切り欠き底近傍に多い傾向を示していることから、その分布の状況を調べた結果を図8に示す。横軸は切り欠き底からの距離を示し、粒界破面率は、衝撃試験片の破断面中央部の1.1mm幅に対する長さ0.2mm毎の領域における値である。この図から、450°C3000時間時効材では粒界破面率は、切り欠きの底から0.6mmのところまで最大値55%を示していることがわかる。

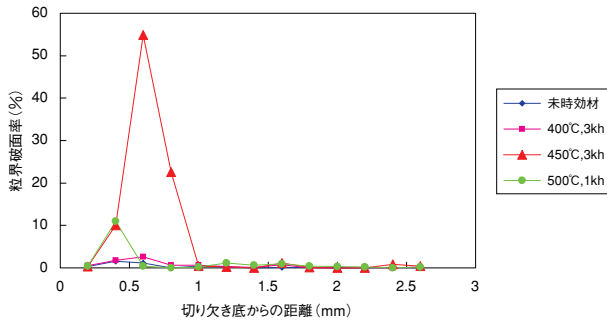


図8 破断面における粒界破面分布

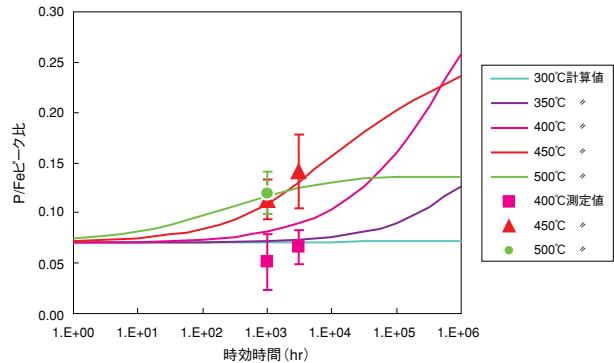


図9 リンの粒界偏析量の計算値と測定値の比較

## 4. 考察

### 4.1 熱偏析理論計算との比較

熱時効によるリンの偏析量を，McLean モデル<sup>(5),(6)</sup>を用いて計算により求めた．鉄中におけるリンの平衡偏析による粒界偏析量は次式で表される．

$$C_{\infty P}^{GB} = \frac{C_0^P \exp(-\Delta G_P/kT)}{1 + C_0^P \exp(-\Delta G_P/kT)}$$

ここで， $C_{\infty P}^{GB}$  と  $C_0^P$  は粒界でのリンの濃度とマトリックス中のリンの濃度， $K$ はボルツマン定数， $T$ は絶対温度， $\Delta G_P$ は偏析の自由エネルギーである．また温度  $T$ におけるリンの粒界での偏析過程は時間  $t$ の関数として次式で表される．

$$C_P^{GB}(t) = C_{\infty P}^{GB} - (C_{\infty P}^{GB} - C_{0P}^{GB}) \exp(w^2(t)) \operatorname{erfc}(w(t))$$

ここで

$$\operatorname{erfc}(w) = 1 - \operatorname{erf}(w) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_w^{\infty} \exp(-x^2) dx$$

$$w(t) = \frac{2\sqrt{D_P t}}{ah}$$

$$\alpha = \frac{C_{\infty P}^{GB}}{C_0^P}$$

ここで， $D_P$ はリンの拡散係数で， $h$ は粒界の幅である． $D_P$ は  $D_P = D_0 \exp(-Q/kT)$  式で表され， $D_0$ は文献(6)から  $7.12 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ ， $Q$ は  $258 \text{ kJ/mol}$ を用いた． $h$ は  $5 \times 10^{-10} \text{ m}$  (0.5nm)を用いた．

$\Delta G_P$ は式  $\Delta G_P = \Delta H_P - T\Delta S_P$ で表され，文献(5)では，A533B鋼熱影響部について  $\Delta H_P$ は  $-63 \text{ kJ/mol}$ ， $\Delta S_P$ は  $-21 \text{ J/kmol}$ と示されており，他の文献でもいくつかの値が示されているが，本計算では  $\Delta S_P$ を  $-26 \text{ J/kmol}$ とすると，測定値と比較的良好一致を示した．計算結果を測定値と合わせて図9に示す．

なお，この計算によれば本材料では300°Cの場合，60年運転相当後でもほとんどリンの偏析は進行していないことから，熱時効のみでは粒界脆化は発生しないと考えられる．

### 4.2 リンの粒界偏析量と脆性遷移温度移行量の関係

リンの偏析が脆性遷移温度にどの程度影響しているかを調べるため，リンの偏析量と遷移温度移行量の関係を求めた．結果を図10に示す．P/Feのピーク比が0.12では遷移温度の移行は見られず0.14で移行することから，この付近にしきい値の存在が示唆される．

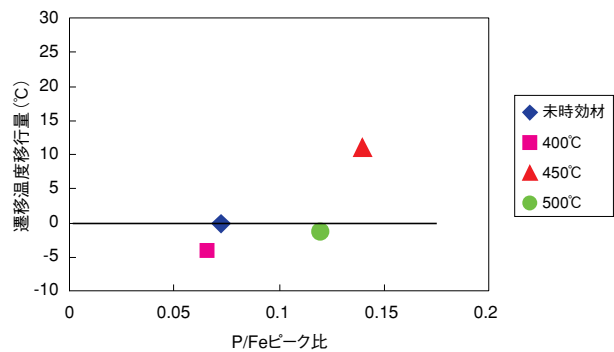


図10 リンの偏析量と脆化の関係

### 4.3 リンの偏析量と粒界破面率の関係

リンの粒界偏析量と粒界破面率の関係を図11に示す．リンの偏析量の増加とともに粒界破面率は急激に上昇する傾向が見られるが，P/Feピーク比が0.14でも粒界破面率は高々4.6% (450°C3000hr 時効材)であり，主要な破面形態とはなっていない．しかし，450°C3000hr 時効材では部分的に着目すると，切り欠き底近傍での粒界破面率が数10%に及ぶものがあり，

リンの偏析が粒界割れを促進する可能性を示唆している。

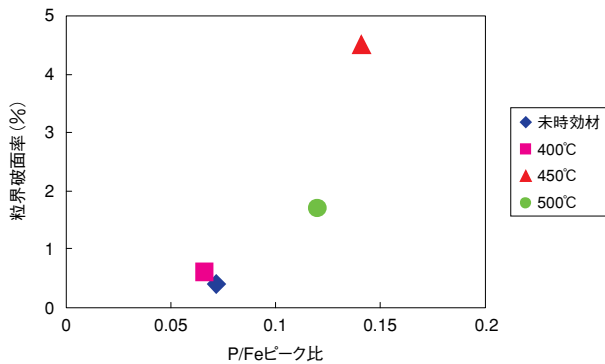


図11 リンの偏析量と粒界破面率の関係

## 5. まとめ

原子炉容器に用いられている低合金鋼（A533B）を熱時効処理した試料を用いて、リンの粒界への偏析と脆性遷移温度の移行量の間関係を調べ、以下の知見を得た。

- (1) 熱時効によりリンが粒界に偏析することを確認した。偏析量はMcLeanモデルによる計算結果とほぼ一致した。
- (2) 熱時効による引張特性や硬さの変化は見られなかった。
- (3) リンの偏析がP/Feピーク比0.14付近でシャルピー衝撃試験により求めた脆性遷移温度が移行し、脆化の起こるしきい値の存在が示唆された。
- (4) 粒界破面率は、リンの偏析量とともに増加する傾向があるが、その割合は4.6%であり、主要な破面形態ではないが、粒界割れ促進の可能性を示唆している。

今後、リンの偏析量と脆化の相関を得るために、さらに長時間時効によりリンを偏析させた材料を用いた評価を行うとともに、照射材の試験を行い、照射材におけるリンの偏析の脆化への寄与を検討する。

## 文献

- (1) C.A.English, "Review of Phosphorus Segregation and Intergranular Embrittlement in Reactor Pressure Vessel Steels," Effects of Radiation Materials, ASTM STP 1405, (2001) 151-173.

- (2) B.A.Gurovich, "Intergranular and Intragranular Phosphorus Segregation in Russian Pressure Vessel Steels due to Neutron Irradiation," J. Nucl. Mater., 279, (2000) 259-272.
- (3) 大野勝巳, 福谷耕司 「中性子照射による原子炉容器鋼材のマイクロ組織変化」 INSS Journal, Vol. 7, (2000) 100-111.
- (4) 土肥謙次, 恩地健雄 「ミニシャルピー衝撃試験片による低合金鋼の照射脆化の評価」電力中央研究所報告, T959059, (1996).
- (5) S.G.Druce, "Effect of Ageing on Properties of Pressure Vessel Steels," Acta Metal., 34, (1986) 641-652.
- (6) A.V.Nikolaeva, "Grain Boundary Embrittlement due to Reactor Pressure Vessel Annealing," J. Nucl. Mater., 211, (1994) 236-243.