

改良オーステナイト最適化鋼の開発(Ⅱ)

— 試作被覆管の炉外試験評価 —

(研究報告書)

2000年3月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan.

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

改良オーステナイト最適化鋼の開発(II) -試作被覆管の炉外試験評価-

(研究報告)

上羽 智之*、水田 俊治*、鵜飼 重治*

要 旨

改良オーステナイト最適化鋼（14Cr-25Ni鋼）は改良オーステナイト鋼（15Cr-20Ni鋼）の更なる耐スエリング性能を改善するため改良を行っている炉心材料である。この改良では照射中の析出物の微細・安定化を図るために、Ti,Nb,V,Pを複合添加し高温溶体化処理によってマトリックスに固溶させている。更に、最終冷間加工において加工度の増加と同時に残留応力を低減化している。14Cr-25Ni鋼の試作被覆管について実施している炉外試験のうち、組織観察（製品まま）、固溶量測定、結晶粒度測定の結果を評価し、以下の結果が得られた。

- (1) 組織観察では、粒内に球状の析出物が認められた。EDXによる組成分析の結果、この析出物は Ti,Nb の複合炭窒物 [Ti,Nb(C,N)] がほとんどであった。
- (2) 固溶した Ti と Nb の添加量に対する割合はそれぞれ 70%、30%程度であった。未固溶の Ti,Nb は未固溶 C と MC 型の炭化物を形成している可能性がある。
- (3) 添加元素をマトリックスに十分に固溶させるために溶体化処理温度を高温にすると結晶粒が粗大化しやすくなり、超音波探傷検査におけるシャワーエコーの発生原因となる。結晶粒度測定の結果、Nb の添加量を標準鋼（0.2wt%）よりも少なくした鋼種（0.1wt%）では粗大粒の発生が少なく、Nb 添加量の減少による結晶粒度制御の効果が確認できた。また、合金元素の固溶を促進させるために溶体化処理温度を高くしても、例えば中間冷間加工度を高めにすると同時に中間熱処理温度も高くするなど中間冷間加工と中間熱処理の条件を適切に設定することにより結晶粒の粗大化を抑制できる可能性がある。

*大洗工学センター システム技術開発部 燃料材料技術開発グループ

Development of Optimized Advanced Austenitic Steels (II)
-Evaluation of out-of-pile testing results of the fabricated fuel claddings-

Tomoyuki Uwaba*, Shunji Mizuta*, Shigeharu Ukai*

Abstract

14Cr-25Ni optimized advanced austenitic steels have been developed to improve the swelling resistance of 15Cr-20Ni austenitic stainless steels used for FBR fuel cladding. In this improvement, Ti,Nb,V and P were dissolved into 14Cr-25Ni matrix by means of the high-temperature solution treatment to make finely distributed and stabilized precipitates in the operation. Furthermore, at the final stage of cold-working, cold-working level increased and residual stress was reduced.

In this study, as fabricated microstructure observation ,solubility of alloying elements and grain size test in the manufacturing process were evaluated. Following results were obtained.

- (1) Spherical precipitates were observed in the grain. Most of them were identified as conjugated carbo-nitride [Ti,Nb(C,N)] by EDX analysis.
- (2) The dissolved percentages of Ti and Ni in the matrix were about 70% and 30% respectively. Undissolved Ti and Nb may react with undissolved carbon and precipitate as MC carbides.
- (3) High-temperature solution treatment is effective for the sufficient solubility of alloying elements, but it is likely to induce very large grains ,which is the cause of defective signal in the ultrasonic alloy testing. The results of the grain size test showed that the large grain size is reduced in low Nb (0.1wt%) alloy compared with the standard alloy (0.2wt% Nb), and the effectiveness for the grain size control by reducing the Nb content was confirmed. Also, it was suggested that the intermediate heat treatment and cold work conditions would possibly avoid the occurrence of the large grain at the final heat treatment.

*O-arai Engineering Center, SystemEngineeringTechnology Division, NuclearFuel Reserch Group

目 次

1.	はじめに	1
2.	14Cr-25Ni鋼の合金設計	1
3.	組織観察	2
4.	添加元素の固溶量	3
4.1	添加元素	3
4.2	固溶量評価	3
4.3	添加元素の溶解度積の検討	5
5.	結晶粒度評価（加工・熱処理条件の検討）	6
5.1	9AKNの加工・熱処理条件	6
5.2	シャワーエコーの発生状況	7
5.3	結晶粒度の評価	8
5.4	加工・熱処理過程における結晶粒度の変化	9
5.5	被覆管の加工・熱処理条件の検討	10
6.	まとめ及び今後の課題	10
7.	参考文献	11

図・表リスト

表 2.1	試作被覆管の種類	12
表 2.2	試作被覆管の化学成分分析結果と製造条件	13
表 4.1	固溶量測定結果	14
表 5.1	加工・熱処理条件	15
表 5.2	結晶粒度測定結果	16
図 3.1	7AKS,7AKV のミクロ組織	17
図 3.2	析出状況 (7AKS)	18
図 3.3	析出状況 (7AKV)	19
図 3.4	薄膜 TEM 組織 (7AKS)	20
図 3.5	薄膜 TEM 組織 (7AKV)	21
図 4.1	固溶量測定結果	22
図 4.2	Ti 固溶量 (計算値と測定値の比較)	23
図 4.3	Nb 固溶量 (計算値と測定値の比較)	24
図 4.4	C 固溶量 (計算値と測定値の比較)	25
図 4.5	C 未固溶量 (計算値と測定値の比較)	26
図 4.6	Ti-C 溶解度積の検討	27
図 4.7	Nb-C 溶解度積の検討	27
図 4.8	Ti 固溶量の検討	28
図 4.9	Nb 固溶量の検討	28
図 4.10	C 固溶量の検討	28
図 5.1	被覆管試作試験結果 (9AKS)	29
図 5.2	被覆管試作試験結果 (9AKN)	30
図 5.3	シャワーエコー発生率 (9AKS)	31
図 5.4	シャワーエコー発生率 (9AKN)	32
図 5.5	超音波探傷試験合格率	33
図 5.6	最終冷間加工後の結晶粒度 (整粒部)	34
図 5.7	最終冷間加工後の結晶粒度 (混粒部)	35
図 5.8	結晶粒度写真 (1)	36
図 5.8	結晶粒度写真 (2)	37
図 5.9	加工・熱処理過程での結晶粒度の変化 (H11)	38
図 5.10	加工・熱処理過程での結晶粒度の変化 (H12)	38
図 5.11	加工・熱処理過程での結晶粒度の変化 (H21)	39
図 5.12	加工・熱処理過程での結晶粒度の変化 (H22)	39

図 5.13 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化 (L11)	40
図 5.14 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化 (L12)	40
図 5.15 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化 (L21)	41
図 5.16 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化 (L22)	41

1. はじめに

改良オーステナイト最適化鋼（以下、14Cr-25Ni鋼）は、改良オーステナイト鋼（15Cr-20Ni鋼）の更なる耐スエーリング性を改善するため、マトリックス組成を14Cr-25Niベースにして、合金成分と加工・熱処理条件の最適化を図った高速炉用燃料被覆管材料である。

14Cr-25Ni鋼には中性子照射量が $3.0 \times 10^{27} \text{ n/cm}^2 (E > 0.1 \text{ MeV})$ レベルまでの適用性を期待しており、これまでに蓄積してきた材料の耐スエーリング性に関する知見に基づき、合金設計と加工・熱処理方法を改良してきた。本鋼は合金元素を変えた7鋼種について被覆管試作を行っており、それぞれの鋼種に対して、炉外試験として製品まま組織観察、合金元素の固溶量測定、加工・熱処理条件検討のための結晶粒度測定、高温引張試験、高温内圧クリープ試験、Na環境効果試験を実施している。

本報告では、14Cr-25Ni鋼について実施しているこれらの炉外試験のうち、組織観察、固溶量測定と結晶粒度測定の結果について報告する。高温内圧クリープ試験とNa環境効果試験は現時点で実施中であり、試験が終了後、高温引張試験の結果と合わせて評価し報告する予定である。

本報告書では、「2.」において14Cr-25Ni鋼の合金設計の考え方について述べる。「3.」、「4.」、「5.」では組織観察結果、固溶量評価結果、結晶粒度評価結果についてそれぞれ述べる。まとめと今後の課題を「6.」に示した。

2. 14Cr-25Ni鋼の合金設計

14Cr-25Ni鋼の開発にあたっては、PNC316、15Cr-20Ni鋼の燃料ピン照射試験評価結果を含め、これまでに蓄積されてきているオーステナイト鋼の耐スエーリング性の向上に関する知見に基づき、耐スエーリング性を改善するための化学成分と加工・熱処理条件を検討した。その結果、(1)析出物(MC炭化物、リン化物)の微細・安定化、(2)高密度転位の導入、(3)製造時の残留応力の低減が有効であると結論し、以下のようない改良を施した。^[1]

(1) 析出物の微細・安定化

スエーリングの抑制に必要なMC炭化物、リン化物を安定化するためには、Ti,Nb,V,Pの複合添加が有効であることから、これらの最適添加量を熱力学的に設定した。これらの添加元素量は従来鋼に比較して若干過剰であるため、これらをいったん固溶化するための高温溶体化処理($\sim 1150^\circ\text{C}$)を導入した。

(2) 転位の高密度化

密な状態で絡み合った高密度の転位は、最終冷間加工度の増大によって導入することができる。14Cr-25Ni鋼では冷間加工度を高温クリープ強度が低下しない程度に従来の

20%から23%に増加させた。

(3) 残留応力の低減化

製造被覆管の残留応力を極力低減するため、最終冷間加工時における被覆管の縮径と減肉の比を表す加工パラメータQ値を1.0に設定した。

これまでに、14Cr-25Ni鋼被覆管としてはTi、Nb、V、P添加量をパラメータとして7鋼種を試作している。いずれの被覆管も最終冷間加工度は23%、Q値=1.0である。これらの試作被覆管の目標化学成分および最終溶体化処理温度を表2.1に示す。これら7鋼種の被覆管の試作試験の中で、9AKNについては結晶粒度の制御を目的として加工・熱処理条件をパラメータに8種類を試作した。表2.2に試作被覆管の化学成分分析結果と製造条件を示す。試作被覆管の外径および肉厚はそれぞれ8.5mm、0.5mmである。尚、9AKSは9AKNとの比較のために化学成分は標準鋼の7AKSと同様にし、製造条件を9AKNと同様にした鋼種である。従って、9AKSは7AKSと同等であると考え、独立した鋼種として数えていない。

3. 組織観察

7AKSと7AKVの試作被覆管（製品まま）の組織を調査した。表2.1に示すように、この2鋼種はV添加量が異なっている。この組織調査では、（1）光学顕微鏡観察、（2）抽出レプリカ組織観察、（3）EDXおよびパターン解析による析出物の同定、（4）薄膜TEM組織観察を実施した。

(1) 光学顕微鏡観察

7AKS,7AKVの横断面、縦断面のミクロ組織を図3.1に示す。両鋼の結晶粒度（ASTM No.）は周方向が8.5～9.0、軸方向は7.5～8.0であった。表2.1より最終溶体化処理温度は7AKSの方が7AKVよりも10°C高いが、結晶粒は7AKSの方が7AKVより細かめであった。

(2) 抽出レプリカ組織観察

縦断面肉厚中央部において、未固溶の析出物形態などを観察した。7AKS、7AKVの析出状況を図3.2、図3.3にそれぞれ示す。析出物はほとんどが球状で、その粒径は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。両鋼の析出物の分布状況を比較すると、7AKSの方が若干細かく、量も多く認められた。

(3) EDXおよびパターン解析

EDXおよびパターン解析により粒内における析出物の同定を行った。その結果、両鋼の間で僅かな析出形態の違いはあるものの、いずれもほとんどがTi,Nbの複合炭窒化物[Ti,Nb(C,N)]であった。析出している複合炭窒化物においてTiとNbはAtomic Percentで80～85at%を占めており、その中でTiとNbの原子数の割合はTi/Nb=約2.5であった。この割合を重量比でみるとTi/Nb=約1.3となる。

(4) 薄膜TEM観察

肉厚中央部から薄膜TEM試料を作成し、微細析出物、転位などを観察した。図3.4、図3.5に7AKS、7AKVの薄膜TEM組織をそれぞれ示す。観察の結果、両鋼とも微細析出物は無く、転位が非常に多く認められた。

4. 添加元素の固溶量

4. 1 添加元素

14Cr-25Ni鋼では、従来のPNC316(0.1Ti-0.1Nb)やPNC1520(0.25Ti-0.1Nb)に比べてTi,Nb,V,Pを多量に複合添加している。これらの添加元素は溶体化処理時にマトリックス中にいったん固溶させた後、燃料被覆管として使用中に微細なMC炭化物やリン化物として安定に析出させる必要がある。このような微細な析出物は最終冷間加工で導入した高密度の転位が照射中に回復するのを抑制するとともに、析出物とマトリックスとの界面が照射欠陥の再結合サイトとして働くことにより、照射欠陥濃度を低いレベルに維持して高照射量までスエーリングの発生を抑制することが期待される。また、MC炭化物については、TiだけでなくNbとVを複合添加した方がTi、Nb、Vを含んだMC炭化物の核生成が微細化して、より安定な炭化物になると考えられている。^[2] このようなMC炭化物を使用中に微細析出させるには、溶体化処理でこれらの添加元素をマトリックス中に十分に固溶させることが必要であるため、14Cr-25Ni鋼の最終溶体化処理温度は結晶粒の粗大化が生じない範囲で可能な限り高温（～1150°C）に設定した。

4. 2 固溶量評価

14Cr-25Ni鋼の添加元素の固溶量測定は被覆管試作を行った9AKSを除く7鋼種全てについて実施した。9AKNについては、中間冷間加工度が25%、中間熱処理温度が1120°Cで最終溶体化処理温度が1130°Cの鋼種（9AKL11）の固溶量を測定した。

14Cr-25Ni鋼では、添加元素であるTiとNbについて溶解度積による計算結果に基づき溶体化処理温度に対応した添加量を最適化しており、標準材の7AKSについてこれらの元素の添加量をTi=0.3wt%、Nb=0.2wt%に設定している。

表2.2に示した7AKS,7AKV,8AK1,8AK2,8AST,8AST,9AKNの試作被覆管について、Ti,Nb,V,C及びPの固溶量を測定した結果を表4.1に示す。尚、8AK1,8AK2についてはMoの固溶量を測定していないが、他の5鋼種ではMoは全量固溶していることから、これらの鋼種でも同様にMoは全量固溶していると考えられる。図4.1に、Ti,Nb,V,P,Cの添加量と固溶量を鋼種ごとに示す。図より、基本成分が0.3Ti-0.2Nb-0.08Cである7AKS,7AKV,8AK1,

8AK2では、Ti,Nb,Cの固溶量にそれほど差はない結果となった。また、7AKVでは添加したVが全量固溶した。炭化物形成元素であるTiは平均して全含有量の60%程度が固溶し、微量添加されているNbは全含有量の30%程度が固溶している。Cは全含有量の30%程度が固溶している。

次にTiとNbの未固溶量に着目してみる。表4.1より、7AKSと7AKVにおける未固溶のTiとNbの重量比はTi/Nb=1.1~1.2である。この割合は、「3.」のEDX分析による析出物中のTiとNbの割合(=約1.3)に近い値となっている。

これらの測定値の精度について述べる。固溶量測定では電解抽出によって鋼中の析出物を採取し、この中に含まれるMo,Nb,Ti,C等の定量分析を行い析出物中に含まれている各元素の存在量を測定する。これらの元素の全含有量を定量分析によって求め、全含有量から析出量を差し引くことによって固溶量を算出している。この方法では、添加元素の全含有定量分析の誤差は測定値の5%のばらつき範囲内にある。これに対し析出量の誤差はやや大きいと考えられるが不明である。ただし、電解抽出による化合物型C量の分析の場合は、マトリックスを溶解する際に固溶Cが遊離して化合物に付着し、析出物とともにフィルター上に捕集される可能性が高いため、真の化合物型C量よりもやや高い値である可能性が高い。従って、固溶C量は測定値以上になっている可能性がある。

9AKNを除く鋼種について、Ti,Nb,Cの固溶量測定値を溶解度積による計算値と比較して図4.2~図4.4に示す。溶解度積の計算は以下の式に従った。^[3]

$$\log_{10} [Ti]_r [C]_r = -10,475/T + 5.33 \quad (4.1)$$

$$\log_{10} [Nb]_r [C]_r = -7,900/T + 3.42 \quad (4.2)$$

$$[Ti]_r = [Ti]_p + [Ti]_e \quad (4.3)$$

$$[Nb]_r = [Nb]_p + [Nb]_e \quad (4.4)$$

$$[C]_r = [C]_p + [C]_e \quad (4.5)$$

$$[C]_p = [Nb]_p / 3.99 + [Ti]_p / 7.75 \quad (4.6)$$

ここで、 $[A]_r$, $[A]_p$, $[A]_e$ はA元素の全添加量、析出物中の含有量、オーステナイト鋼中への固溶量を表す。上式において、式(4.1)と式(4.2)はオーステナイト鋼中に固溶しているTi,Nb,Cを絶対温度Tに対して関係付けたものである。これらの2式は $[Fe,Ti,C]$ 系および $[Fe,Nb,C]$ 系の固溶量測定結果から導かれたものであるため、14Cr-25Ni鋼のような実用鋼に対して適用する場合は不確かさがあると考えられる。式(4.3)~式(4.5)は、全添加量が溶体化処理時における未固溶析出物に含有されている量と固溶量の合計であることを意味している。式(4.6)は、未固溶のTiとNbはCとMC型炭化物(Mはメタル、Cは炭素)を形成していると考え、化合物型のTi,Nb,Cの量である $[Ti]_p$, $[Nb]_p$, $[C]_p$ を、

$$[c]_p = [Ti]_p / a + [Nb]_p / b \quad (4.7)$$

と表したものである。aとbはそれぞれTiとNbの炭素に対する重量比であり、
 $a=Ti$ の原子量 ($=47.9$) / C の原子量 ($=12.01$)、 $b=Nb$ の原子量 ($=92.92$) / C の原子量より、
 $a=3.99, b=7.75$ となる。

図4.2～図4.4より、Tiの固溶量については、8ASNを除き、測定値は計算値に比較的近い値となった。8ASNのTiの固溶量測定値は計算値を下回っている。Nbの固溶量については、Nbを添加していない8ASTを除き、測定値は計算値を下回っている。 C の固溶量は、8ASTでは測定値は計算値と一致しているが、それ以外の鋼種では測定値は計算値を下回っている。従って、「3.」のEDX分析で析出物のほとんどが $Ti, Nb(C, N)$ の複合炭化物であるという結果も含め、これらの結果から8AST以外の鋼種では未固溶のTiとNbが C とMC化合物を形成したため C の固溶量が低下した可能性が考えられる。以下では、この可能性について Ti, Nb, C の未固溶量から検討する。

式(4.6)の $[Ti]_p, [Nb]_p$ に未固溶のTi、Nbの測定値を代入し、算出した化合物型の C 未固溶量 $[C]_p$ の値を測定結果と比較した結果を図4.5に示す。図より、7AKSと8AK1では測定値が計算値を上回っているが、その他の7AKV, 8AK2, 8AST, 8ASN, 9AKNでは計算値と測定値はほぼ一致している。上述の測定値の誤差も考慮すると、この結果から、未固溶のTi、Nbは全て未固溶 C とMC型の炭化物を形成している可能性があることが分かる。

このようなMC炭化物は照射中にG相と呼ばれるNiとSiを多量に含む金属間化合物の析出相に変化する。^[4] また、更に余剰の未固溶 C は照射中に M_C 型炭化物として析出する可能性がある。これらの析出物は粗大であり、照射中にボイドを付着してその成長を促進させるため、耐スエーリング性を悪化させる要因となる。従って、溶体化処理では Ti, Nb, C をマトリックスに十分に固溶させるために高温にする必要があるが、溶体化処理温度を高くすると結晶粒が大きくなり超音波探傷による被覆管の欠陥検査で問題となるので、結晶粒が粗大化しないような加工・熱処理方法を検討する必要がある。この検討を「5.」で行う。

4. 3 添加元素の溶解度積の検討

図4.2～図4.4の添加元素固溶量の測定値と計算値との比較から、特にNbと C の固溶量に関して、計算値が測定値に対して過大となった。ここでは、固溶量の計算値と実測値が一致しなかった原因は、式(4.1)および式(4.2)で表されるFeベースのTi-C、Nb-Cの溶解度積を14Cr-25Ni鋼に適用する場合の不確かさにあると考え、これらの2式を14Cr-25Ni鋼の場合に補正することを試みた。図4.6に式(4.1)で計算したTi固溶量と C 固溶量との関係、Ti固溶量と C 固溶量の測定値を示す。この図から、計算値の C 固溶量に対するTi固溶量は、測定値

を若干上回っていることが分かる。更にこの図には、式(4.1)の右辺にファクタ=1.1を乗じ補正を加えた場合のTi固溶量とC固溶量との関係を示すが、この関係は、補正を加えない場合に比較し測定値により近くなっていることが分かる。同様に図4.7には、式(4.2)で計算したNb固溶量とC固溶量との関係、Nb固溶量とC固溶量の測定値を示す。また、式(4.2)の右辺にファクタ=1.1, 1.2, 1.3を乗じ補正を加えた場合のNb固溶量とC固溶量との関係も示す。この場合も、補正を加えることにより計算値は測定値に近づくことが分かる。

そこで、簡易的に以下のようないい加えた二式を式(4.1)、式(4.2)の代わりに用いて、Ti, Nb, Cの固溶量を計算し、測定値と比較した。

$$\log_{10} [\text{Ti}]_r, [\text{C}]_r = 1.1 \cdot (-10,475 / T + 5.33) \quad -(4.7)$$

$$\log_{10} [\text{Nb}]_r, [\text{C}]_r = 1.2 \cdot (-7,900 / T + 3.42) \quad -(4.8)$$

図4.8、図4.9、図4.10にTi、Nb、Cの固溶量計算値を測定値と比較して示す。式(4.7)および式(4.8)の補正をすることにより、特にNbとCの固溶量計算値は補正しない場合に比較して測定値により近くなっていることが分かる。この補正は試行的なもので熱力学的な検討は未実施であるが、実用鋼においては、式(4.1)、式(4.2)で表される [Fe, Ti, C] 系および [Fe, Nb, C] 系の溶解度積より低下していると考えるのは妥当であり、式(4.7)、式(4.8)は 14Cr-25Ni 実用鋼の溶解度積を評価する上で有用と考えられる。

5. 結晶粒度評価（加工・熱処理条件の検討）

14Cr-25Ni鋼の被覆管製作において、高温溶体化処理を採用したため、一部に超音波探傷シャワーエコーの発生が認められ、断面金相観察を行った結果、シャワーエコーが発生している位置で粗大粒が形成されていた。シャワーエコーの発生は被覆管の超音波探傷検査において欠陥との識別を困難にするため、被覆管製造の歩留まりを低下させ、被覆管の製造コストを増大させる原因となる。従って、高温溶体化処理を行うと同時に、このような粗大粒の発生を抑制して、均一な結晶粒を得るための加工・熱処理条件の検討が必要である。

9AKSと9AKNでは加工・熱処理条件をパラメータとした被覆管試作を行い、結晶粒度とシャワーエコーの発生状況を測定した。以下では、9AKSと9AKNについて実施したこれらの測定結果を基に14Cr-25Ni鋼の加工・熱処理条件を検討した。

5. 1 9AKNの加工・熱処理条件

9AKNはTiを過剰に単独添加した鋼種の8ASTに、結晶粒度を制御し易いようにNbを0.1%

添加した鋼である。NbはTiに比べてMC炭化物を形成しやすく、適量な添加量であれば溶体化処理段階で未固溶NbCが結晶粒成長を抑制する効果がある。しかし、Nbを過剰に添加すると異常な結晶粒の成長を引き起こす可能性がある。9AKNでNbの添加量を0.1%としたのは、Nb添加量が上限の0.2%の鋼種で粗大粒の発生が認められたからである。9AKNの被覆管試作試験では、比較のため成分を標準鋼の7AKSと同様とし、加工・熱処理条件をパラメータとした鋼種である9AKSの被覆管試作も同時に行つた。

表5.1に精密管工程における9AKNおよび9AKSの加工・熱処理条件を示す。これらの鋼種では中間熱処理条件、最終溶体化処理条件、中間冷間加工度を同条件にしたパラメータでそれぞれ8鋼種を設定した。被覆管の寸法は外径：8.5mm、肉厚：0.5mmである。鋼種番号中の「H」と「L」は中間冷間加工度の違いを表わすパラメータであり、HとLは中間冷間加工度がそれぞれ35%と25%である。これらの記号の次に書かれた数字は中間熱処理条件を表わすパラメータであり、「1」は $1120^{\circ}\text{C} \times 2\text{分}$ 、「2」は $1140 \times 2\text{分}$ である。最後の数字は、最終溶体化処理条件を表わすパラメータであり、「1」は $1130^{\circ}\text{C} \times 2\text{分}$ 、「2」は $1140 \times 2\text{分}$ である。鋼種毎にこれらのパラメータを組み合わせた8種類の加工・熱処理条件で結晶粒度とシャワーエコー発生状況を調査した。

図5.1、図5.2に9AKS,9AKNの被覆管試作試験結果を示す。

5. 2 シャワーエコーの発生状況

被覆管超音波探傷試験では超音波探傷時の標準欠陥寸法とチャート上のシグナル高さを以下のように設定した。

- ・ 8.5ϕ (9AKSH,9AKNH) : 標準欠深さ $35 \mu\text{m}$ のシグナルをチャート上15mmに設定。
- ・ 7.7ϕ (9AKSL,9AKNL) : 標準欠深さ $40 \mu\text{m}$ のシグナルをチャート上25mmに設定。

シャワーエコー発生状況の調査は、管一本毎に軸方向、周方向のシグナル高さを以下のようにランク分けし、鋼種毎にシャワーエコー高さのランク別比率を調査した。

ランクA: ~12mm (合格)

ランクB: 12~25mm

ランクC: 25~35mm

ランクD: 35mm~

図5.3、図5.4にシャワーエコーランク別発生率を示す。図5.5に超音波探傷合格率を示す。以降では欠陥深さが小さいランク (A,B) に対応するシャワーエコー発生率が相対的に高い場合、シャワーエコー発生率が低いとし、逆にランクC,Dの発生率が相対的に高い場合、シャワーエコー発生率が高いとする。これらの図より、以下のことが分かる。

- (1) 全体的にNbの添加量を低くした9AKNの方が9AKSよりもシャワーエコー発生率が低い。
- (2) 中間冷間加工度が低い「L」の場合、9AKSおよび9AKNとも中間熱処理温度および

最終溶体化処理温度が低いL11のシャワーエコー発生率が低い。L11は中間冷間加工度が高い鋼種も含めた全体で最もシャワーエコー発生率が低い。逆に、シャワーエコー発生率が高いのは9AKSではL21、9AKNではL22である。これらの鋼種は中間熱処理温度が高い。

- (3) 中間冷間加工度が高い「H」の場合、9AKSおよび9AKNとも中間熱処理温度が高くし最終溶体化処理温度が低くしたH21でシャワーエコー発生率が低い。
- (4) 9AKNの中で最終溶体化処理温度が高い鋼種は、中間冷間加工度が高い「H」では、図5.5より超音波探傷試験に合格した（ランクA）鋼種が二種類（H12,H22）ある。この中ではH22の方が合格率が高い。一方、中間冷間加工度が高い「L」では、合格した鋼種が一種類（L12）ある。

5. 3 結晶粒度の評価

結晶粒度とは、単位断面積あたりの結晶粒の数に対応した粒度番号により結晶粒の大きさを表すものであり、結晶粒度が大きいほど小さな結晶粒が多いことになる。結晶粒度の調査では、1断面で最も整粒と思われる視野（整粒部）と最も粗大粒が認められる視野（混粒部）の2視野について写真撮影を行い、その部分の結晶粒度を読んだ。混粒部の結晶粒度番号については、最も大きな粗大粒が全視野にあると仮定した場合の粒度番号（最小粒度）と粗大粒がないと仮定した場合の粒度番号（最大粒度）を読んだ。

表5.2、図5.6、図5.7に最終冷間加工後の整粒部と混粒部の結晶粒度を示す。混粒部の粒度は最小粒度を示す。横断面の粒度は被覆管の横断面における粒度であり、縦断面の粒度は被覆管の縦（軸方向）断面における粒度である。また、図5.8に9AKS、9AKNの最終冷間加工後の結晶粒度写真（横断面混粒部）を示す。これらの図から以下のことが分かる。

- (1) 混粒部における粗大粒の発生は、結晶粒度最小値が5.0を以下である写真で明確に確認できる。特に結晶粒度が4.0以下では粗大粒が認められる。
- (2) 全体的に結晶粒度は9AKNの方が9AKSよりも高い。特に、混粒部で粗大粒の発生が明確に認められる結晶粒度5.0以下のものは9AKSがほとんどである。この結果は9AKNの方がシャワーエコー発生率が低いことと整合している。9AKNL11では混粒部の結晶粒度が最も高いが、この結果も9AKNL11のシャワーエコー発生率が最も低かったことと整合している。
- (3) 中間冷間加工度が低い「L」の場合、9AKSではL21、9AKNではL22がシャワーエコー発生率が高かった。このことは9AKNでは混粒部ではL22が結晶粒度が低く整合しているものの、9AKSではL21は結晶粒度は高くなっているが整合していない。一方、9AKSでは、L11、L12がシャワー発生率が低かったが、これらは混粒部では結晶粒度が低くなっているが整合していない。

(4) 中間冷間加工度が高い「H」の場合、9AKSおよび9AKNともH21のシャワー発生率が低かったが、この結果は混粒部の粒度とは必ずしも整合していない。逆にシャワー発生率が高かったのは、9AKSではH12、9AKNではH11、H12である。この結果も混粒部の粒度と必ずしも整合していない。

5. 4 加工・熱処理過程における結晶粒度の変化

9AKS、9AKNの被覆管試作試験では、中間熱処理後、中間冷間加工後、最終溶体化処理後に結晶粒度を測定している。ここでは鋼種毎に精密管の各製造工程（熱処理、溶体化処理冷間加工）後の整粒部、混粒部での結晶粒度（最小値）の履歴から粒度の変化を調査した。その結果を図5.9～図5.16に示す。これらの図から以下のことが分かる。

- (1) 一回目の中間熱処理後以降、最終冷間加工後まで加工・熱処理条件が同じであれば結晶粒度は9AKNの方が9AKSよりも高い。（図5.9～図5.16）
- (2) 一回目の中間熱処理後の混粒部では、9AKS、9AKNとも中間熱処理温度が高い場合は結晶粒度の最小値は3.5～4.0であるが、中間熱処理温度が低い場合は6.5～7.5であり、一回目の中間熱処理温度によって、その直後の結晶粒度に大きな差がある。二回目の中間熱処理後にはその差は小さくなるものの、中間熱処理温度が低い方が結晶粒度が高い。（例えば図5.10、図5.12）
- (3) 最終溶体化処理温度が高い場合に着目する。この場合は中間熱処理温度が低いと、一部を除き加工・熱処理中に混粒部の結晶粒度が低下していく傾向がある。（例えば図5.10）一方、中間熱処理温度が高いと、加工・熱処理中に混粒部の結晶粒度が増加していく傾向がある。中間熱処理温度が高く中間冷間加工度が異なるL22とH22では、中間冷間加工および最終溶体化処理時に混粒部の結晶粒度が増加するという点で類似している。（図5.12、図5.16）
- (4) 9AKNで最終溶体化処理温度を高くした場合に、シャワーエコー発生率が低かったH22およびL12の結晶粒度の変化に着目する。H22では、加工・熱処理過程で混粒部の結晶粒度は減少せず、特に二回目の中間冷間加工と最終溶体化処理では増加している。一般に中間冷間加工度を大きくすると粒の核発生・成長が微細化され、粒の粗大化が抑制されやすくなるが、この鋼種にはその効果があったと考えられる。

中間冷間加工度が低いL12は中間冷間加工と最終溶体化処理を施した後に結晶粒度が高くなっているが、その原因は今のところ不明である。一般に最終溶体化処理温度だけ高くすると、中間熱処理過程で固溶しきれなかったNbやTiの炭化物が最終溶体化処理時に固溶することにより粒成長し、粗大粒になりやすいと考えられるが、この鋼種にはその影響が表われていない。この鋼種では、中間冷間加工度を高くしなくても低い中間熱処理温度が結晶粒の粗大化を抑制した効果が表わっていたと考えられる。

(図5.12、図5.14)

5. 5 被覆管の加工・熱処理条件の検討

9AKN被覆管試作試験では加工・熱処理条件と結晶粒度との関係について、必ずしも一貫性のある傾向は認められなかったが、試験結果から以下の事実が得られた。

- (1) 今回試作した14Cr-25Ni被覆管は標準鋼に相当する9AKSと、Tiを過剰添加し更に結晶粒度を調整しやすくするためNbの添加量を標準鋼の0.2wt%に対して低めに0.1wt%とした9AKNでは、標準鋼に比較して粗大粒の発生が少なくシャワーエコー発生率も低かった。
- (2) 9AKNでは最終溶体化処理温度を高くした場合には、中間冷間加工度を高くすると中間熱処理温度も高い場合に、または中間冷間度を低くすると中間熱処理温度も低い場合にシャワーエコー発生率が低かった。

これらの結果は、9AKNは標準鋼に比較して粗大粒が発生しにくい鋼種であることを示しており、結晶粒度制御のためにNbの添加量を減少させた効果が表われていることを示していると考えられる。また、合金元素の固溶を促進させるために溶体化処理温度を高くしても、中間冷間加工度と中間熱処理温度の条件を適切に設定することにより、結晶粒の粗大化を抑制できる可能性があることが分かった。

6. まとめ及び今後の課題

改良オーステナイト最適化鋼（14Cr-25Ni鋼）は改良オーステナイト鋼（15Cr-20Ni鋼）の更なる耐スエーリング性能を改善するため改良を行っている材料である。14Cr-25Ni鋼の被覆管について、これまで炉外試験（固溶量測定、加工・熱処理方法検討のための結晶粒度測定、高温引張試験、高温内圧クリープ試験、Na環境効果試験）を実施してきている。これらの炉外試験の中で、組織観察（製品まま）、固溶量測定、結晶粒度測定の結果を評価し、以下の結果が得られた。

- (1) 組織観察では、粒内に球状の析出物が認められた。EDXによる組成分析の結果、この析出物はTi,Nbの複合炭窒化物 [Ti,Nb(C,N)] がほとんどであった。
- (2) 14Cr-25Ni鋼の添加元素Ti,NbおよびCの固溶量測定値は溶解度積に基づく計算値と比較して、Tiはほぼ同等であるがNbとCは下回った。未固溶のTi,Nbは未固溶CとMC型の炭化物を形成している可能性がある。
- (3) Ti,Nb,Cをマトリックスに十分に固溶させるためには溶体化処理温度を高くする必要があるが、溶体化処理温度を高温にすると結晶粒が粗大化しやすくなり、超音波探

傷検査におけるシャワーエコーの発生原因となる。被覆管試作試験の結果、Nbの添加量を標準鋼よりも少なくした鋼種では粗大粒の発生が少なく、Nb添加量の減少による結晶粒度制御の効果が確認できた。合金元素の固溶を促進させるために溶体化処理温度を高くしても、例えば、中間冷間加工度を高めにすると同時に中間熱処理温度も高くするというように中間冷間加工度と中間熱処理条件を適切に設定することにより、結晶粒の粗大化を抑制できる可能性がある。

(4) 今後は、高温引張試験、高温内圧クリープ試験、Na環境効果試験の結果を基に、14Cr-25Ni鋼の高温強度特性と耐Na環境特性を評価する。また、溶接性評価試験を実施・評価する。燃料被覆管としての耐照射性能については、「常陽」MK-III炉心から材料照射試験と燃料ピンバンドル照射を行い、照射データを取得する計画である。

7. 参考文献

- [1] 水田 俊治、松平行彦、鵜飼重治
"14Cr-25Ni系改良オーステナイト鋼の開発"
日本原子力学会「1999年春の年会」J1、1999年3月
- [2] 菊池 正夫 他
"超超臨界圧用高強度オーステナイト鋼のクリープ破断強度に及ぼすNb,Ti及びC量の影響"
鉄と鋼 第76年(1990)第7号 P.1155～P.1162
- [3] Kiichi Narita
"Physical Chemistry of the Groups IVa(Ti,Zr), Va(V,Nb,Ta) and the Rare Earth Elements in Steel"
Transactions ISI, Vol. 15, 1975 P.145～P.152
- [4] A.F.ROWCLIFFE and Eal H.LEE
"High Temperature Radiation Damage Phenomenon in Complex Alloys"
Journal of nuclear Materials 108&109(1982) P.306～P.318

表2.1 試作被覆管の種類

鋼種	成分	最終溶体化処理条件
7AKS(標準鋼)	14Cr-25Ni-0.3Ti -0.2Nb-0.025P	1150°C×2min
7AKV	14Cr-25Ni-0.3Ti -0.2Nb-0.025P-0.3V	1140°C×2min
8AK1	14Cr-25Ni-0.3Ti -0.2Nb-0.050P	1140°C×2min
8AK2	14Cr-25Ni-0.3Ti -0.2Nb-0.080P	1140°C×2min
8AST	14Cr-25Ni-0.45Ti -0.025P	1150°C×1.5min
8ASN	14Cr-25Ni-0.2Ti -0.3Nb-0.025P	1130°C×2min
9AKN	14Cr-25Ni-0.45Ti-0.1Nb-0.025P	1130°C or 1140°C×2min

表2.2 試作被覆管の化学成分分析結果と製造条件(外径 8.5mm、肉厚 0.5mm)

表4.1 固溶量測定結果

鋼種	最終溶体化処理条件		wt(%)					
			Mo	Nb	Ti	V	C	P
7AKS	1150°C × 2min	トータル(wt%)	2.34	0.2	0.3	-	0.078	-
		化合物型(wt%)	0.006	0.115	0.13	-	0.063	-
		固溶(wt%)	2.33	0.09	0.17	-	0.015	-
7AKV	1140°C × 2min	トータル(wt%)	2.37	0.2	0.3	0.3	0.078	-
		化合物型(wt%)	0.01	0.116	0.135	0.004	0.053	-
		固溶(wt%)	2.36	0.08	0.17	0.3	0.025	-
8AK1	1140°C × 2min	トータル(wt%)	-	0.21	0.29	-	0.085	0.049
		化合物型(wt%)	-	0.13	0.12	-	0.07	-
		固溶(wt%)	-	0.08	0.17	-	0.015	0.008
8AK2	1140°C × 2min	トータル(wt%)	-	0.21	0.35	-	0.084	0.089
		化合物型(wt%)	-	0.13	0.14	-	0.05	-
		固溶(wt%)	-	0.08	0.21	-	0.034	0.017
8AST	1150°C × 1.5min	トータル(wt%)	2.33	-	0.43	-	0.1	-
		化合物型(wt%)	0.029	-	0.2	-	0.055	-
		固溶(wt%)	2.3	-	0.23	-	0.045	-
8ASN	1130°C × 1min	トータル(wt%)	2.19	0.29	0.19	-	0.069	-
		化合物型(wt%)	0.007	0.18	0.084	-	0.043	-
		固溶(wt%)	2.18	0.11	0.11	-	0.026	-
9AKN	1130°C × 2min	トータル(wt%)	2.24	0.091	0.44	-	0.092	-
		化合物型(wt%)	0.002	0.067	0.17	-	0.06	-
		固溶(wt%)	2.24	0.024	0.27	-	0.032	-

表5.1 加工・熱処理条件

加工・熱処理過程	9AKSH11	9AKSH12	9AKSH21	9AKSH22	9AKSL11	9AKSL12	9AKSL21	9AKSL22
	9AKNH11	9AKNH12	9AKNH21	9AKNH22	9AKNL11	9AKNL12	9AKNL21	9AKNL22
中間熱処理（温度×時間）	1120°C×2min		1140°C×2min		1120°C×2min		1140°C×2min	
中間冷間加工（冷間加工度）	47%							
中間熱処理（温度×時間）	1120°C×2min		1140°C×2min		1120°C×2min		1140°C×2min	
中間冷間加工（冷間加工度）	35±2%				25±2%			
最終溶体化処理（温度×時間）	1130°C× 2min	1140°C× 2min	1130°C× 2min	1140°C× 2min	1130°C× 2min	1140°C× 2min	1130°C× 2min	1140°C× 2min
最終冷間加工（冷間加工度）	23±2% (Q値=1)							

表5.2 結晶粒度測定結果

鋼種			9AKSH11	9AKSH12	9AKSH21	9AKSH22	9AKSL11	9AKSL12	9AKSL21	9AKSL22
結晶粒度 (最終冷間加工後)	横断面	整粒部	7.0	6.0	7.0	7.0	8.0	8.0	7.5	7.5
		混粒部	5.5~8.0	5.0~7.5	5.0~7.5	4.0~6.5	3.5~7.5	5.0~7.5	6.0~8.0	5.0~8.0
	縦断面	整粒部	6.5	5.5	6.5	5.5	7.5	7.5	6.5	6.5
		混粒部	5.0~7.0	3.5~6.5	3.5~7.0	4.0~6.0	5.0~7.5	4.0~6.5	5.0~7.0	5.0~7.0
鋼種		9AKNH11	9AKNH12	9AKNH21	9AKNH22	9AKNL11	9AKNL12	9AKNL21	9AKNL22	
結晶粒度 (最終冷間加工後)	横断面	整粒部	8.0	8.0	9.0	8.0	8.5	8.5	8.0	7.5
		混粒部	6.0~8.0	6.0~8.0	6.0~9.0	5.5~8.0	8.0	7.0~8.5	6.5~8.0	5.5~8.0
	縦断面	整粒部	7.0	6.5	7.5	7.5	7.5	8.0	7.0	6.5
		混粒部	5.5~6.5	5.5~7.5	6.0~7.5	5.5~7.5	6.5~7.5	6.5~8.0	6.0~7.0	5.0~7.0

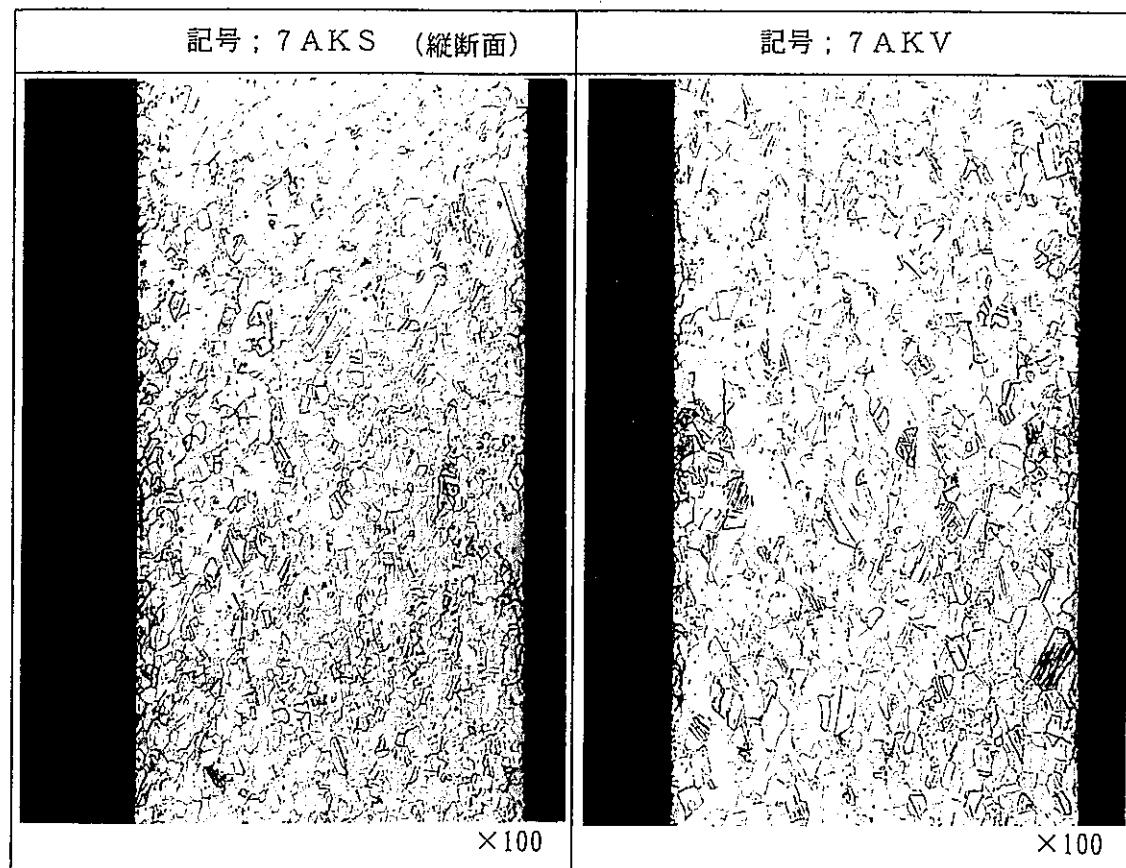
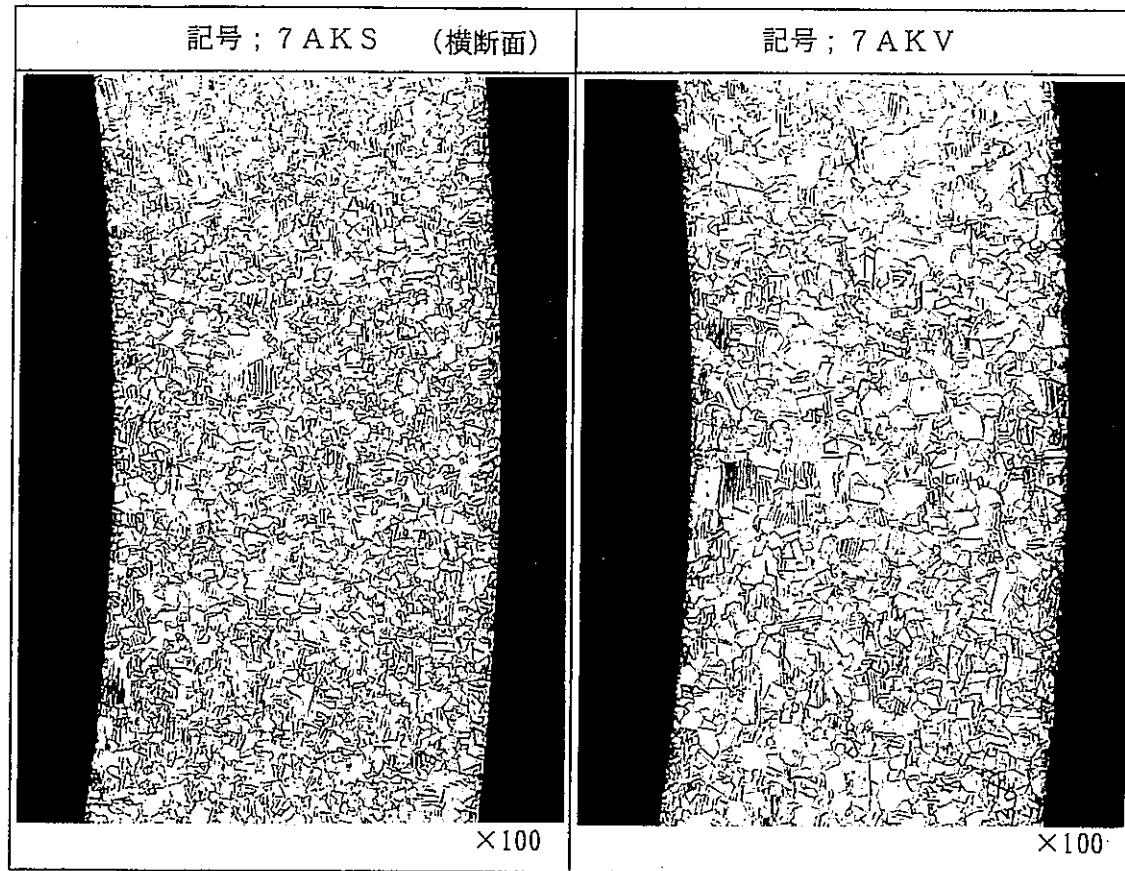


図 3.1 7AKS,7AKV のミクロ組織

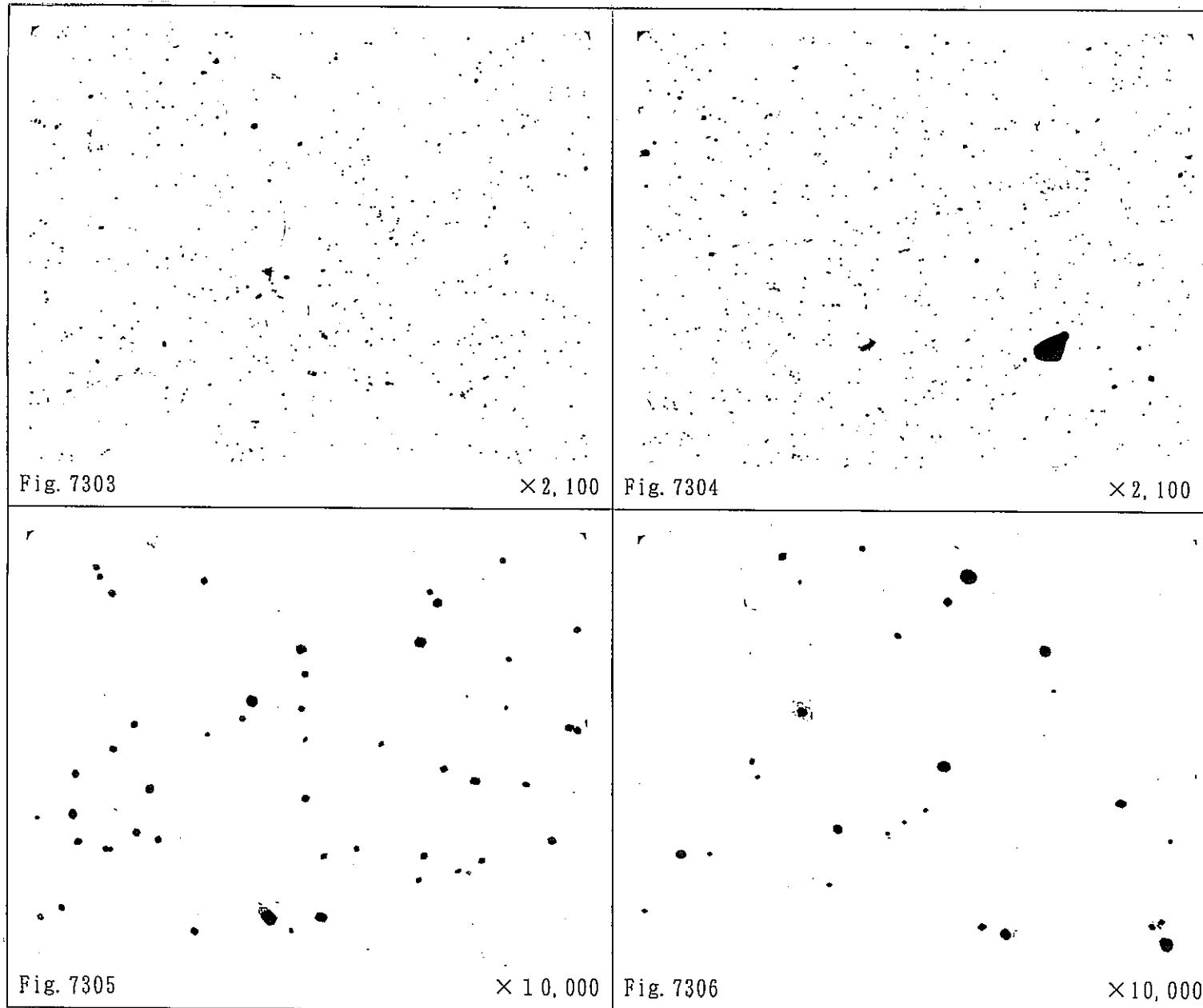


図 3.2 析出状況 (7AKS)

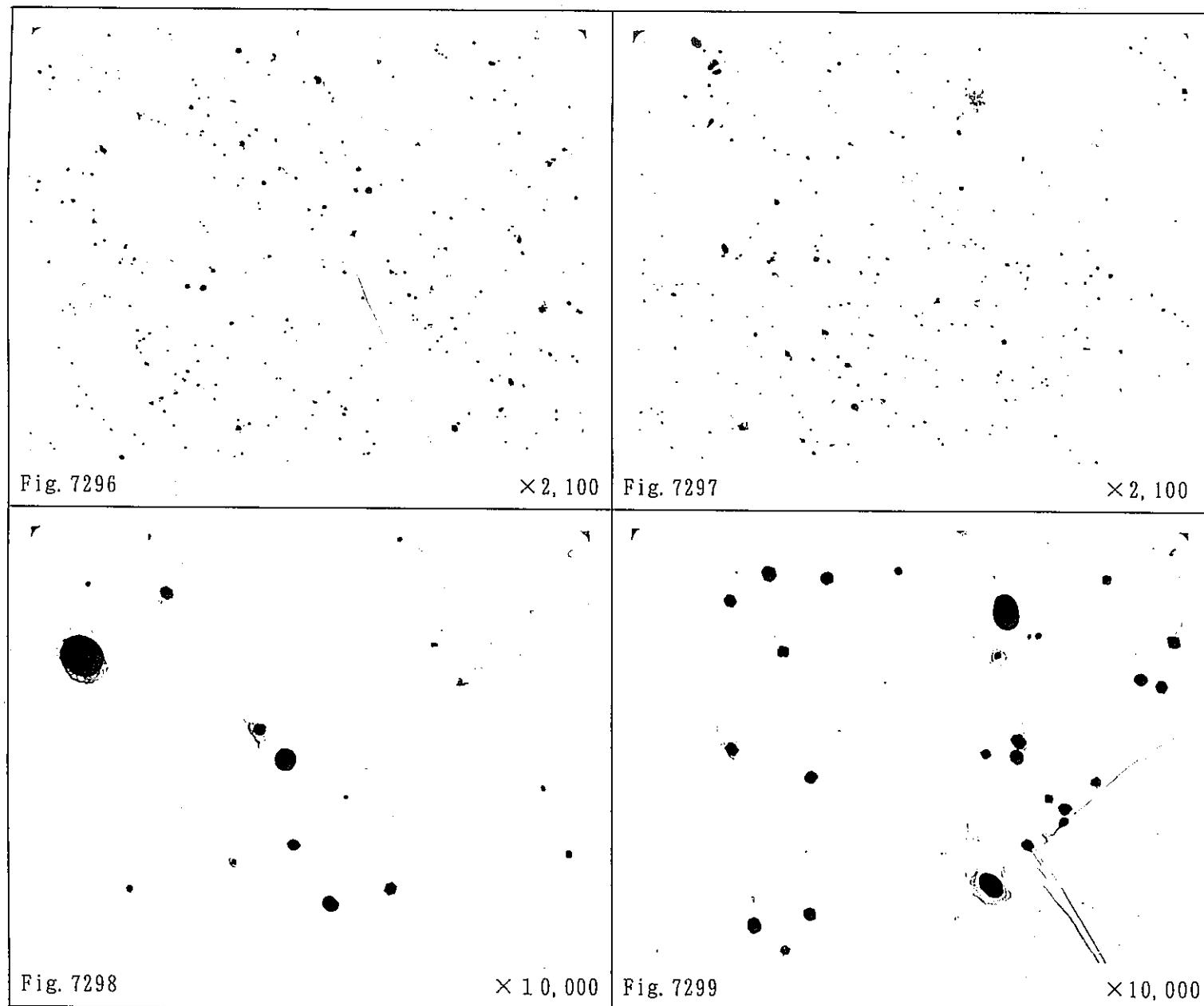
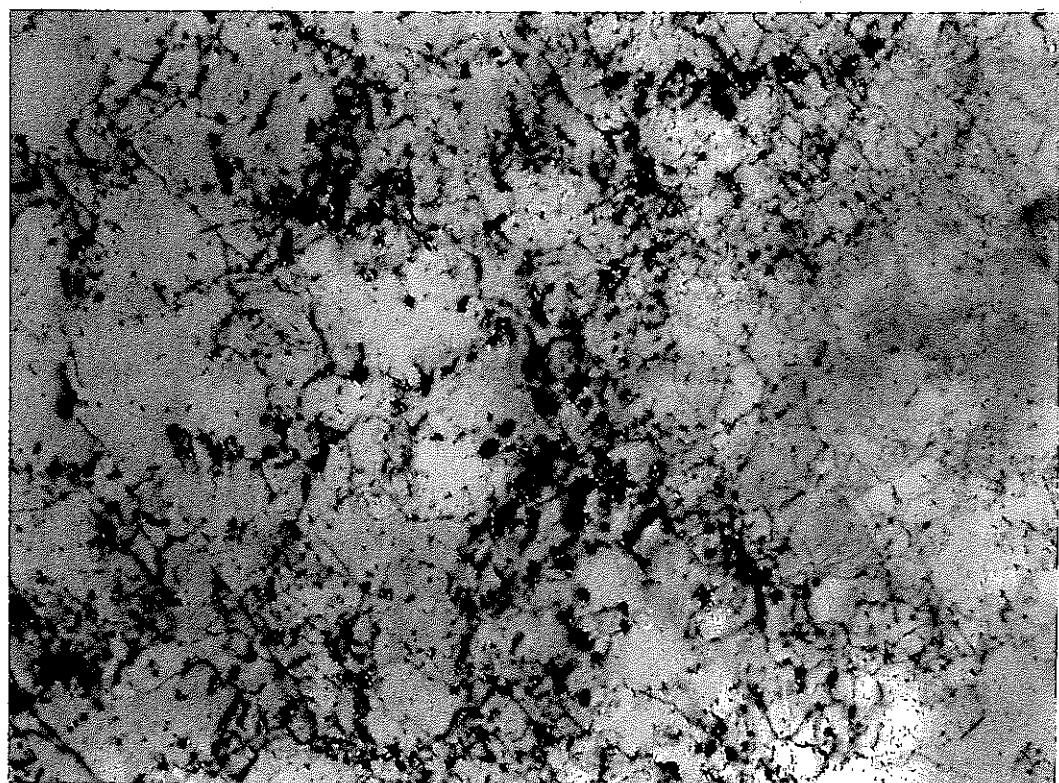
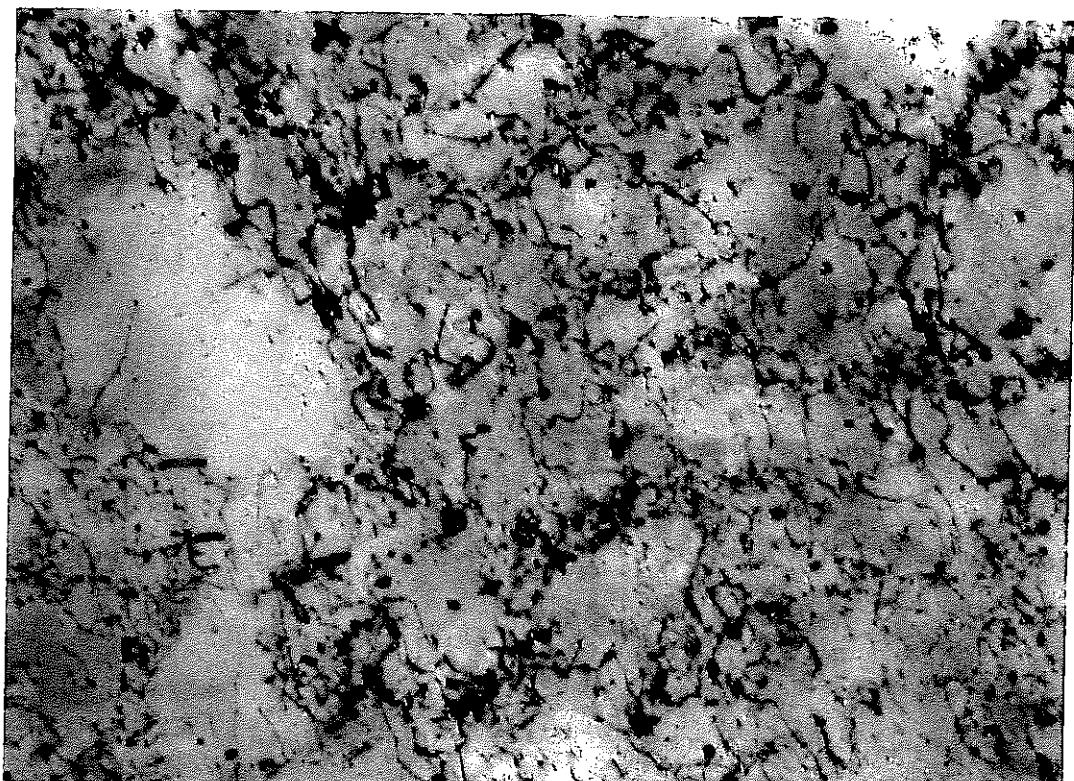


図 3.3 析出状況 (7AKV)



$\frac{100\text{nm}}{15\text{mm}}$ $\times 150,000$
 $\times 100,000$
(1.5倍 拡大)

図 3.4 薄膜 TEM 組織 (7AKS)



$\frac{100\text{nm}}{15\text{mm}}$ $\times 150,000$
 $\times 100,000$
(1.5倍 拡大)

図 3.5 薄膜 TEM 組織 (7AKV)

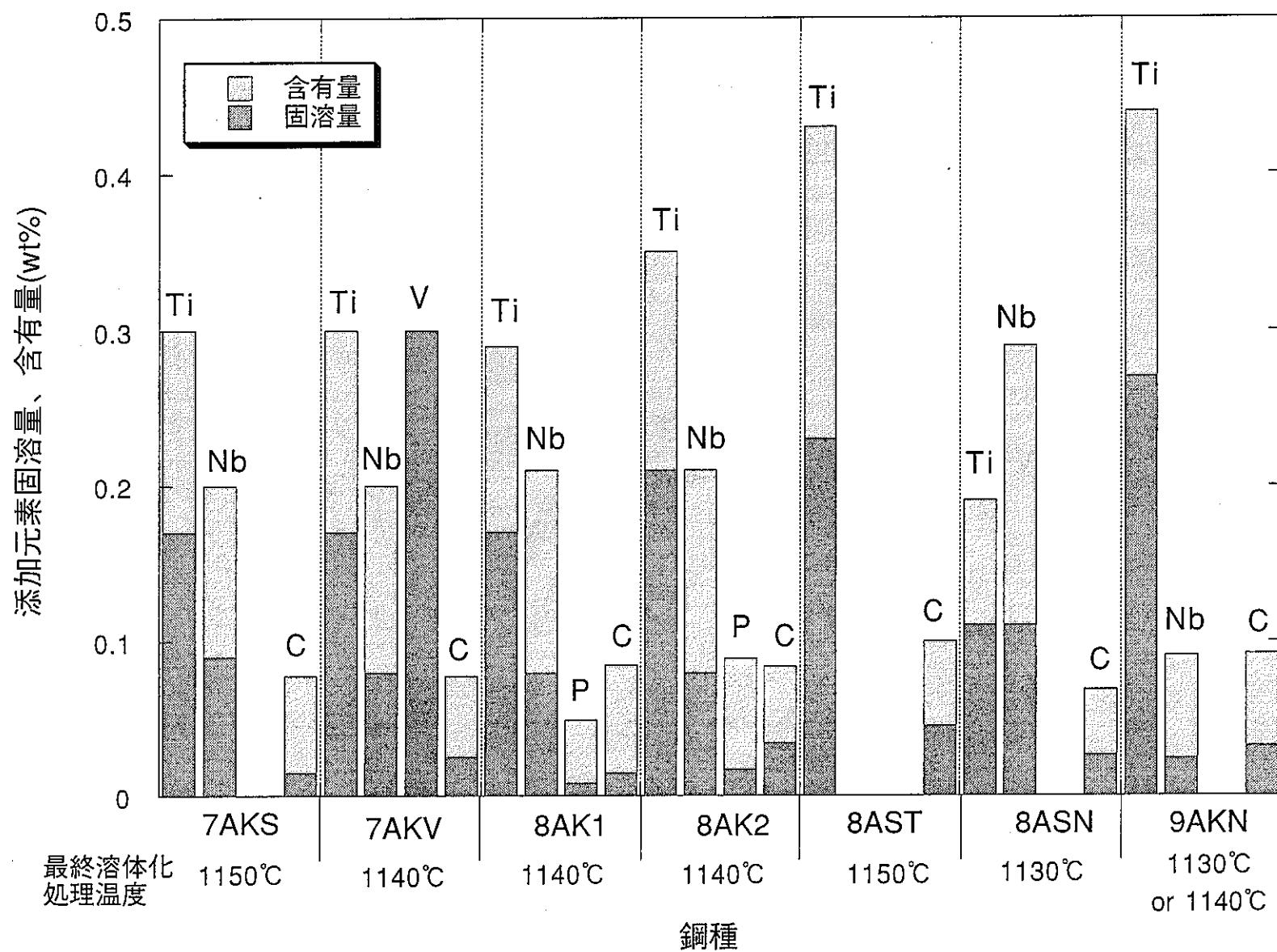


図4.1

固溶量測定結果

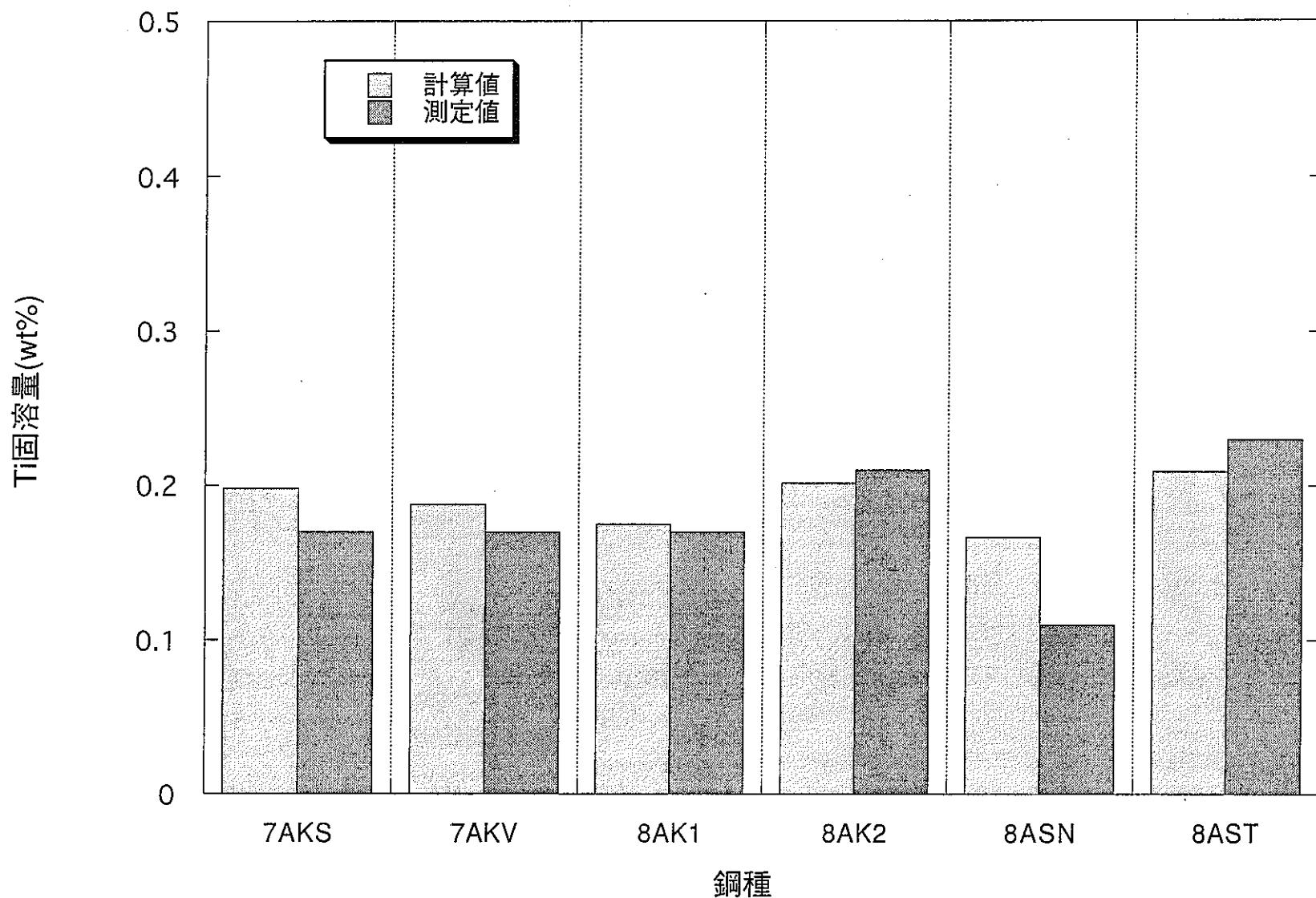


図4.2 Ti固溶量（計算値と測定値の比較）

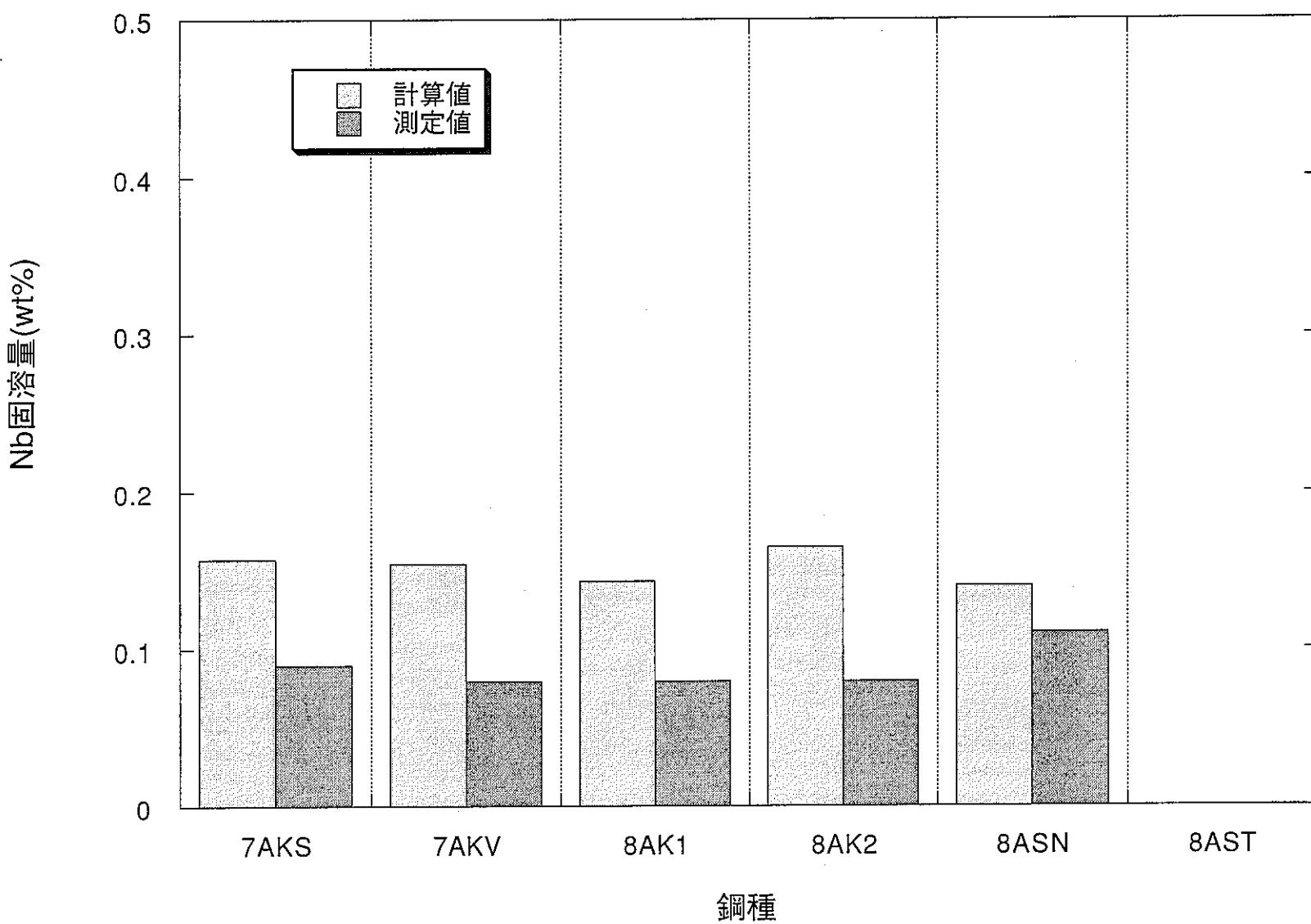


図4.3 Nb固溶量(計算値と測定値の比較)

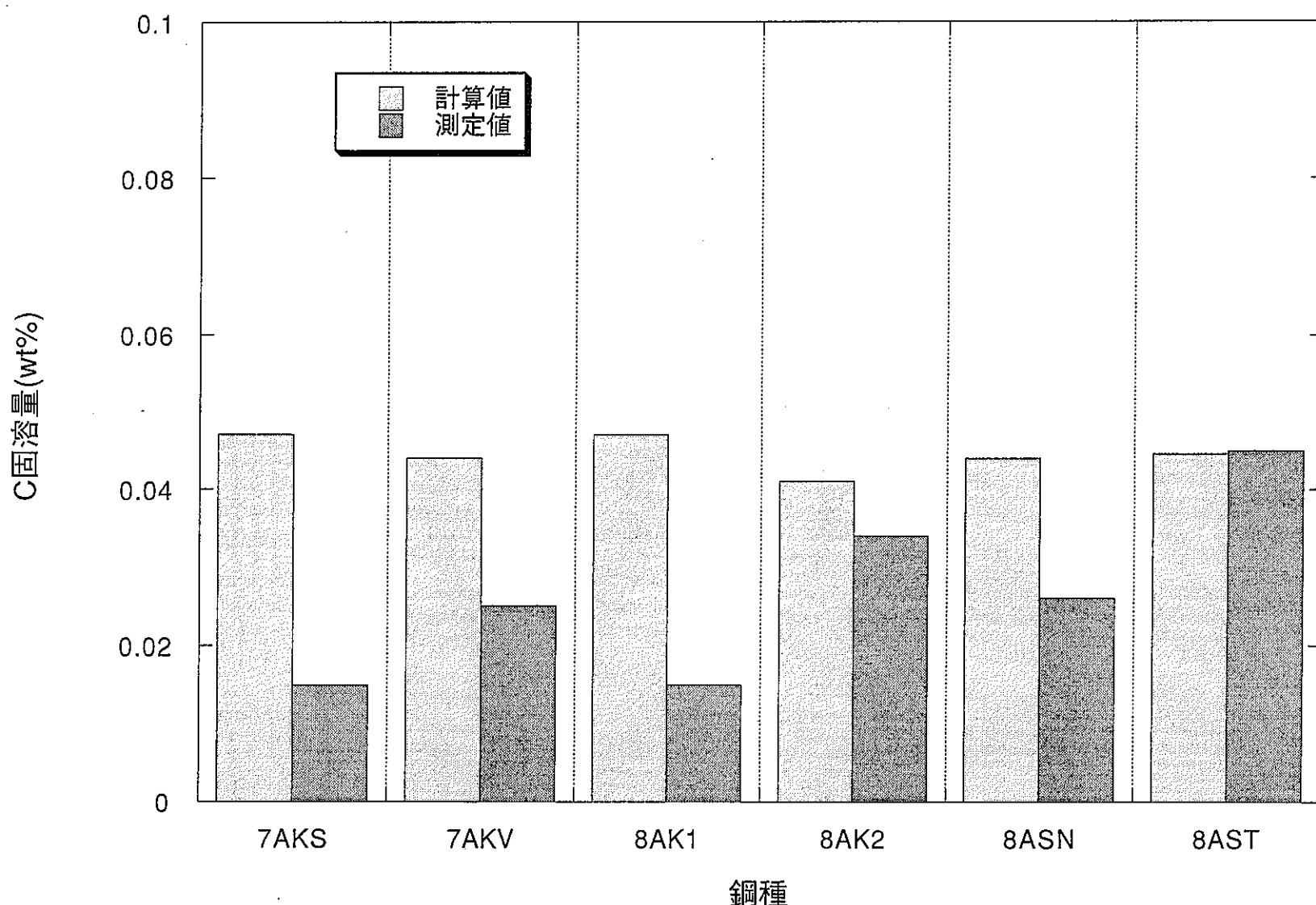


図4.4

C固溶量（計算値と測定値の比較）

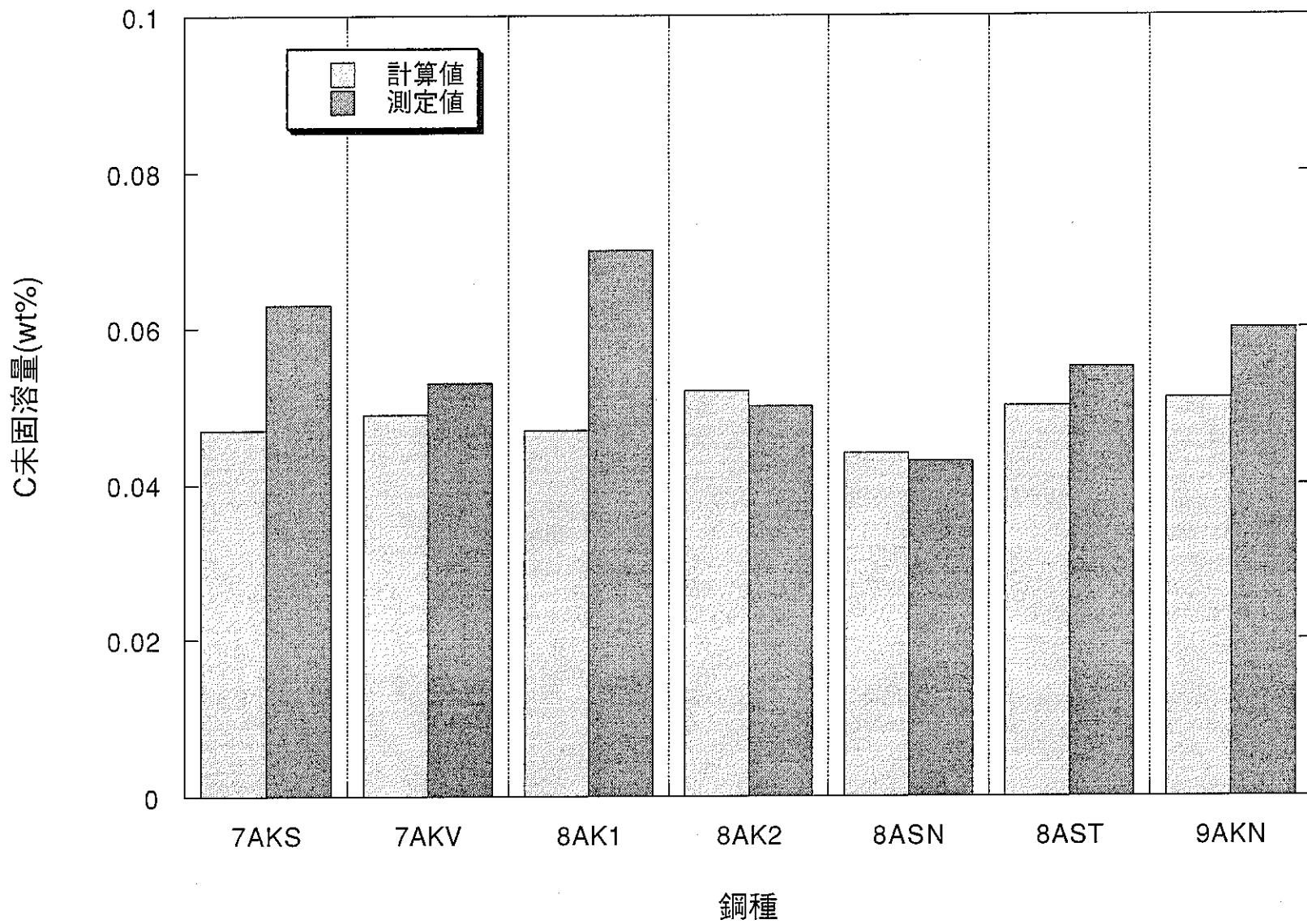


図4.5 C未固溶量（計算値と測定値の比較）

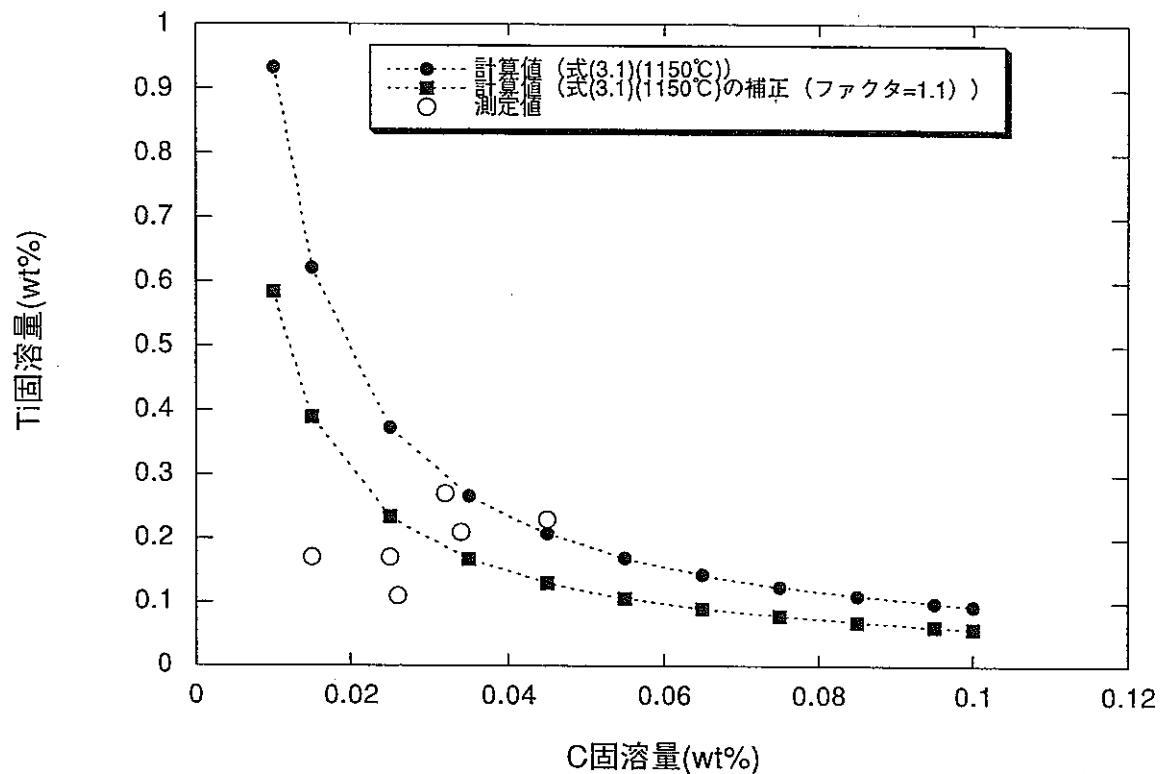


図4.6 Ti-C溶解度積の検討

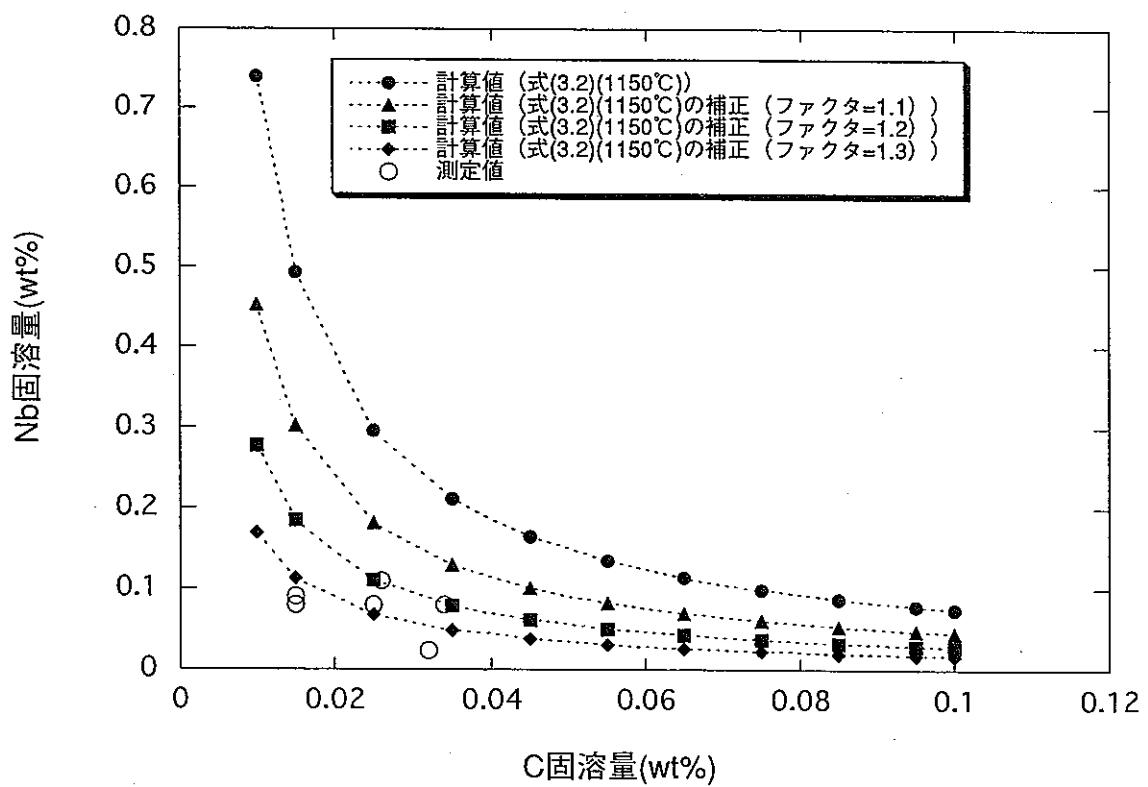


図4.7 Nb-C溶解度積の検討

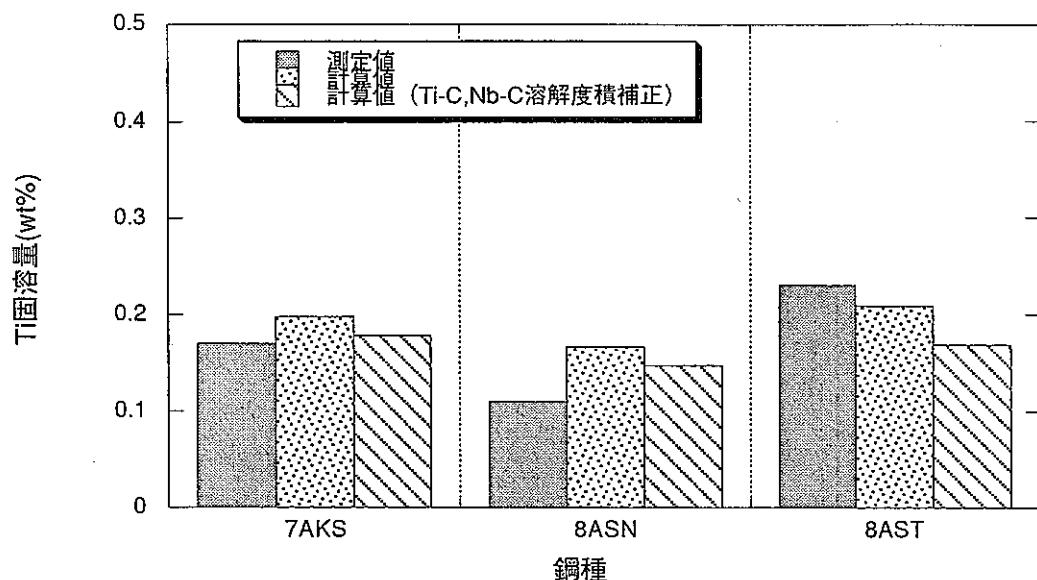


図4.8 Ti固溶量の検討

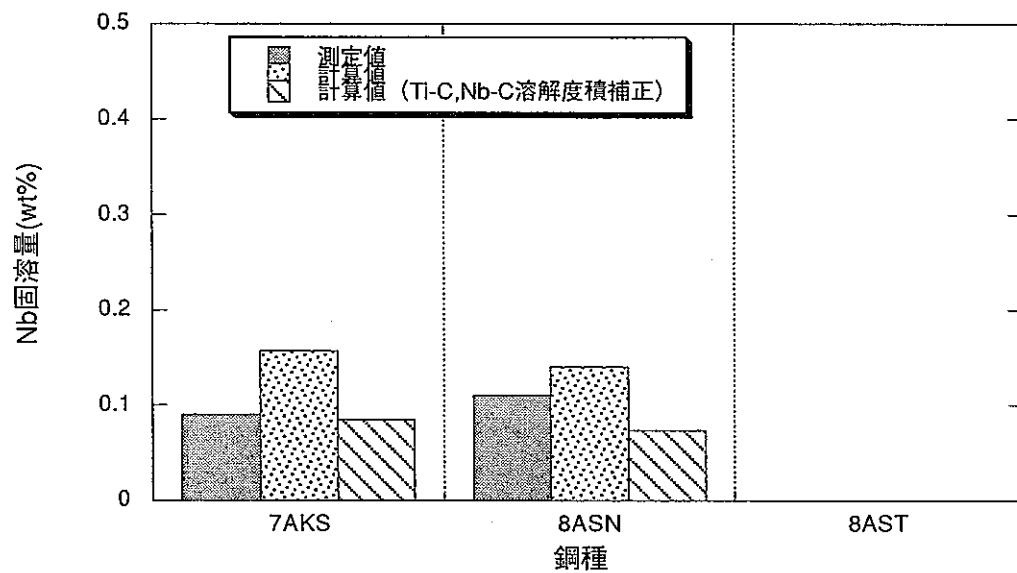


図4.9 Nb固溶量の検討

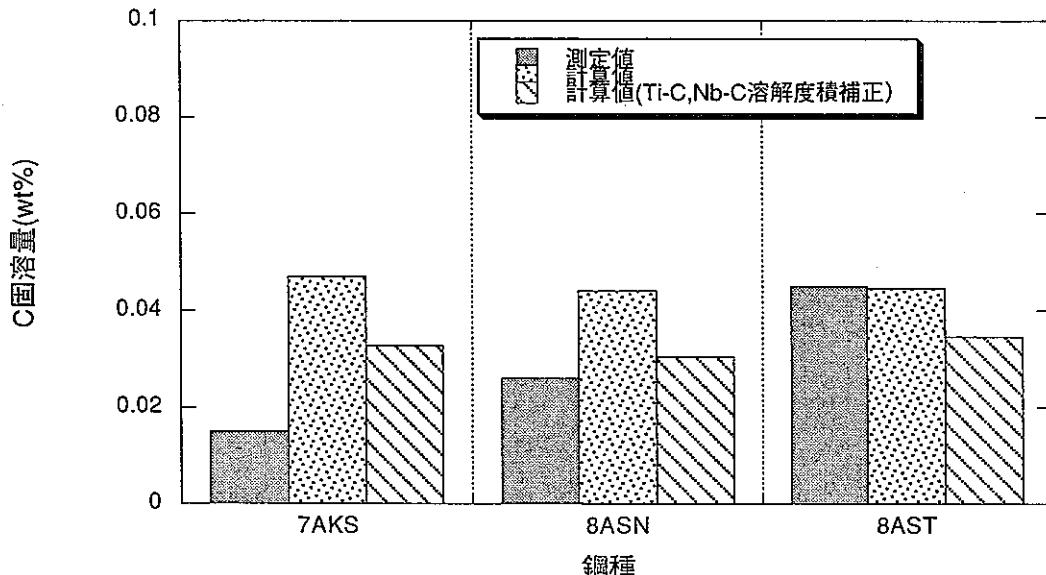


図4.10 C固溶量の検討

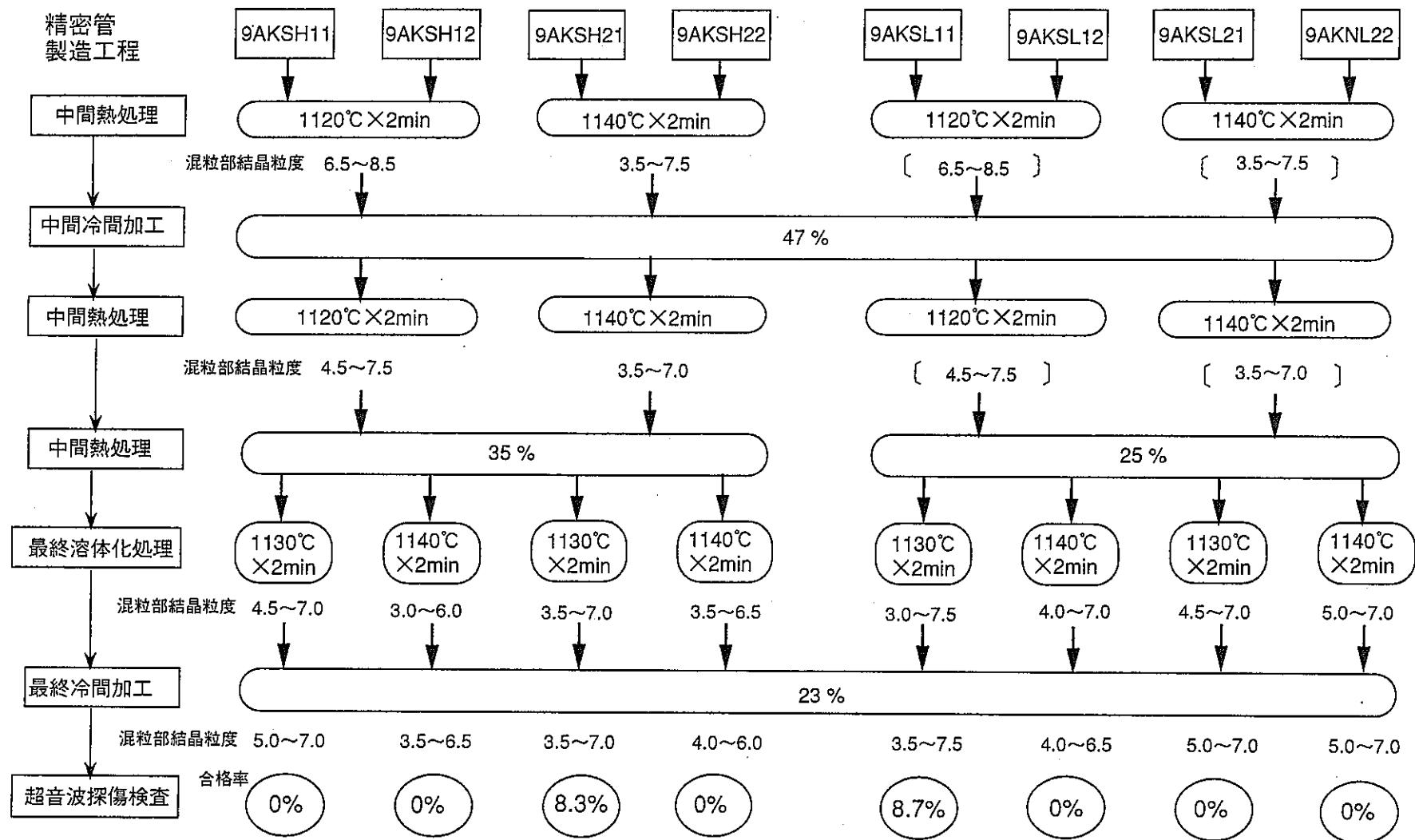


図5.1 被覆管試作試験結果 (9AKS)

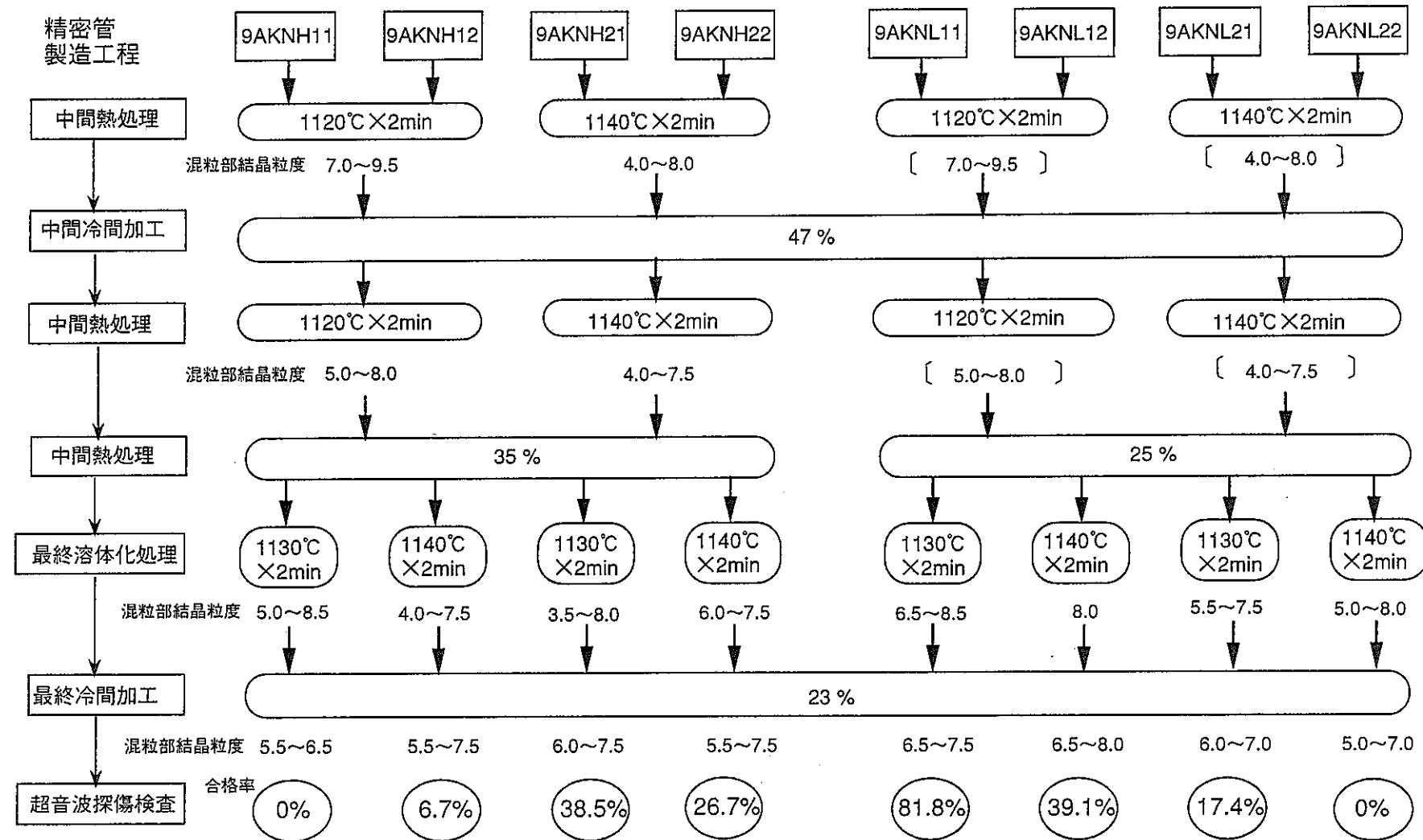
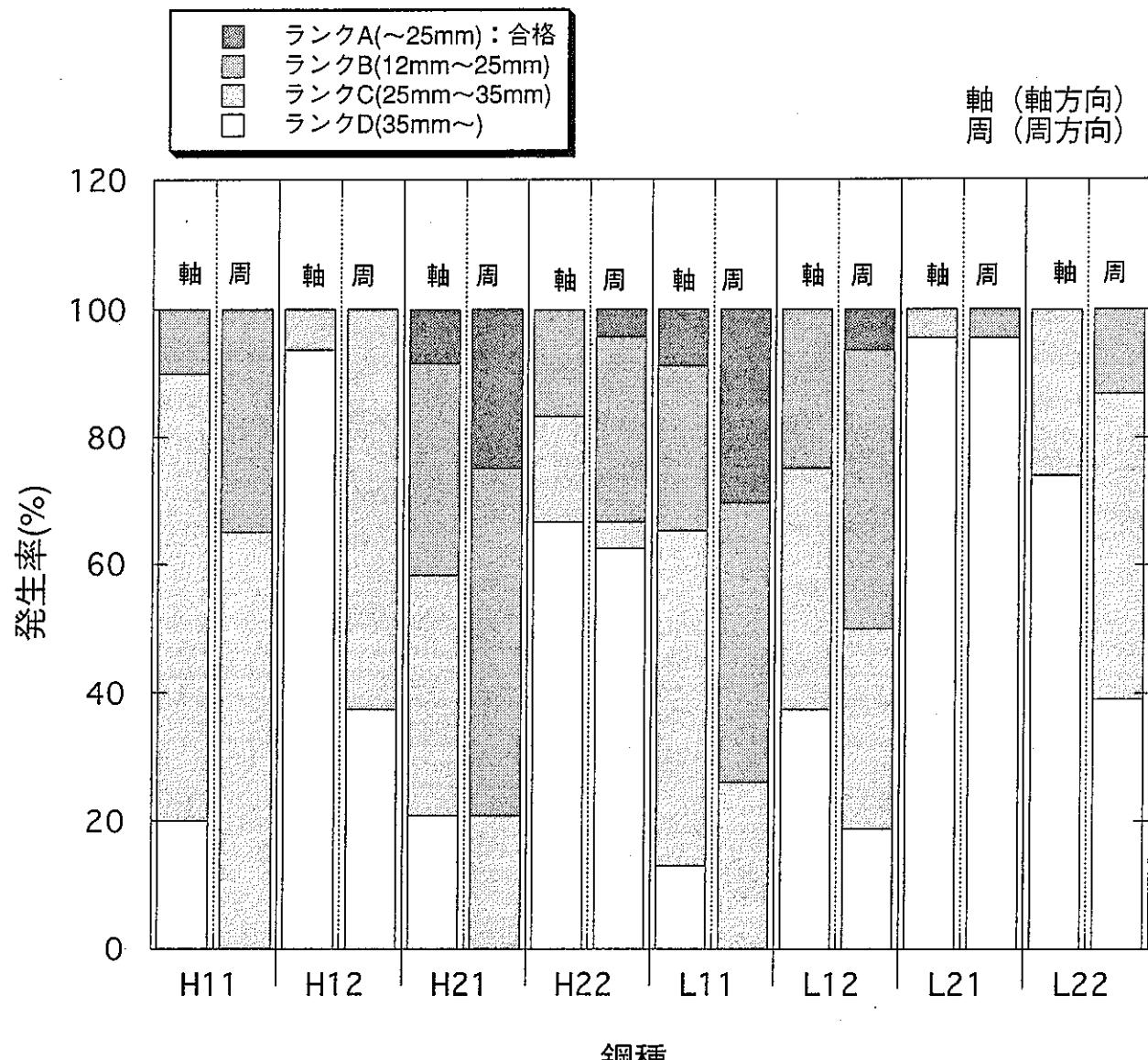


図5.2 被覆管試作試験結果 (9AKN)



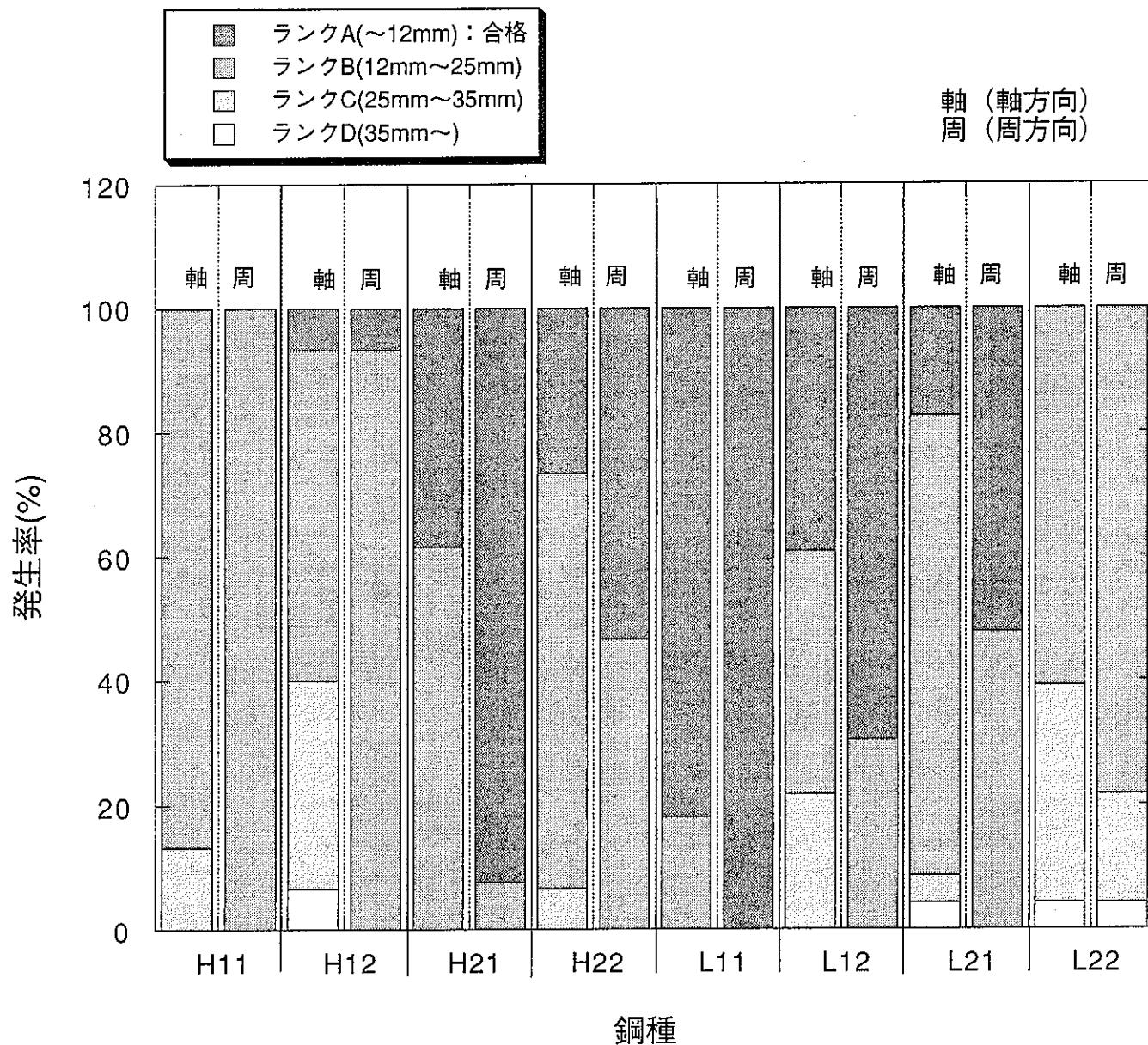


図5.4 シャワーエコーの発生率(9AKN)

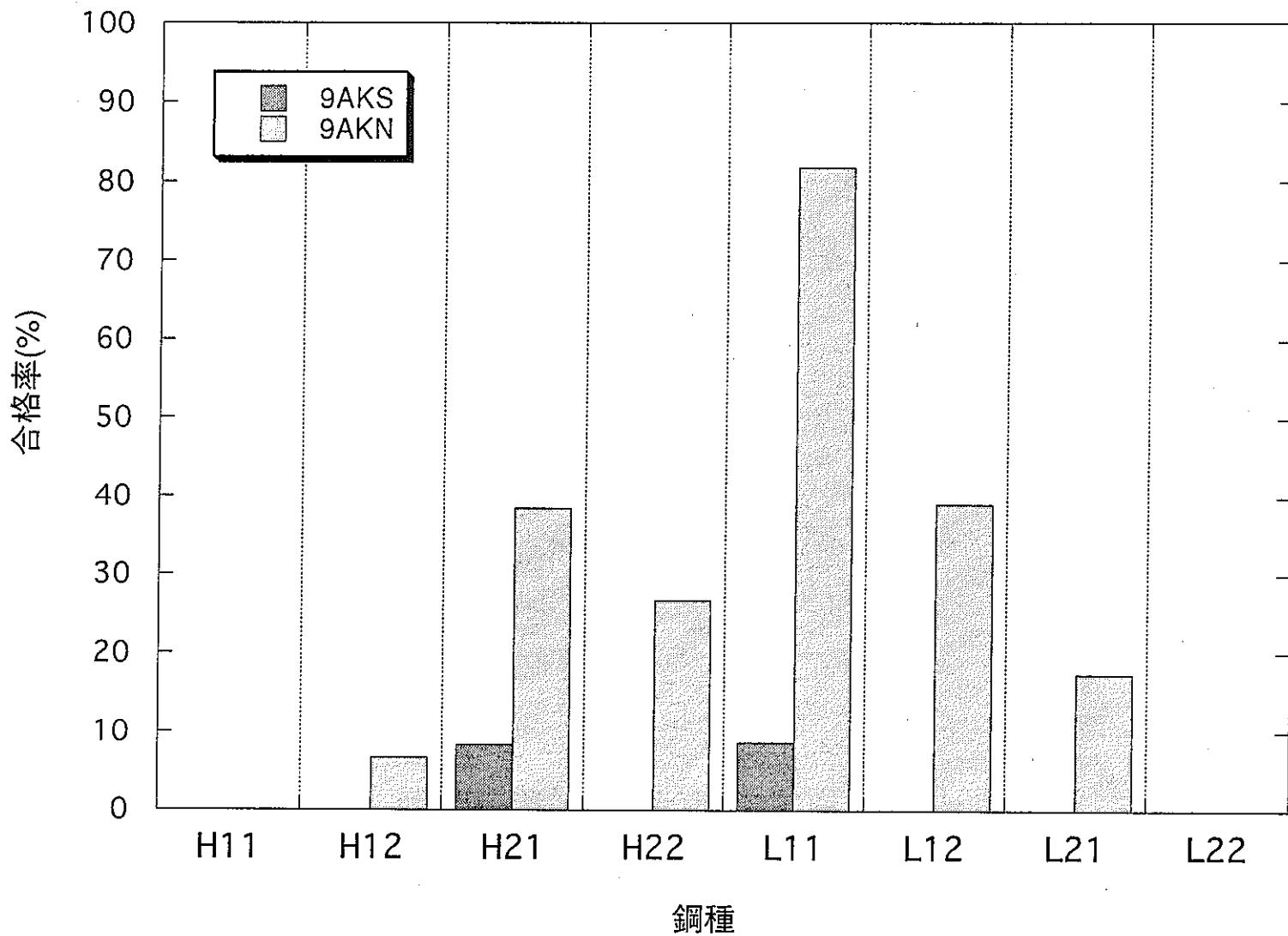


図5.5 超音波探傷試験合格率

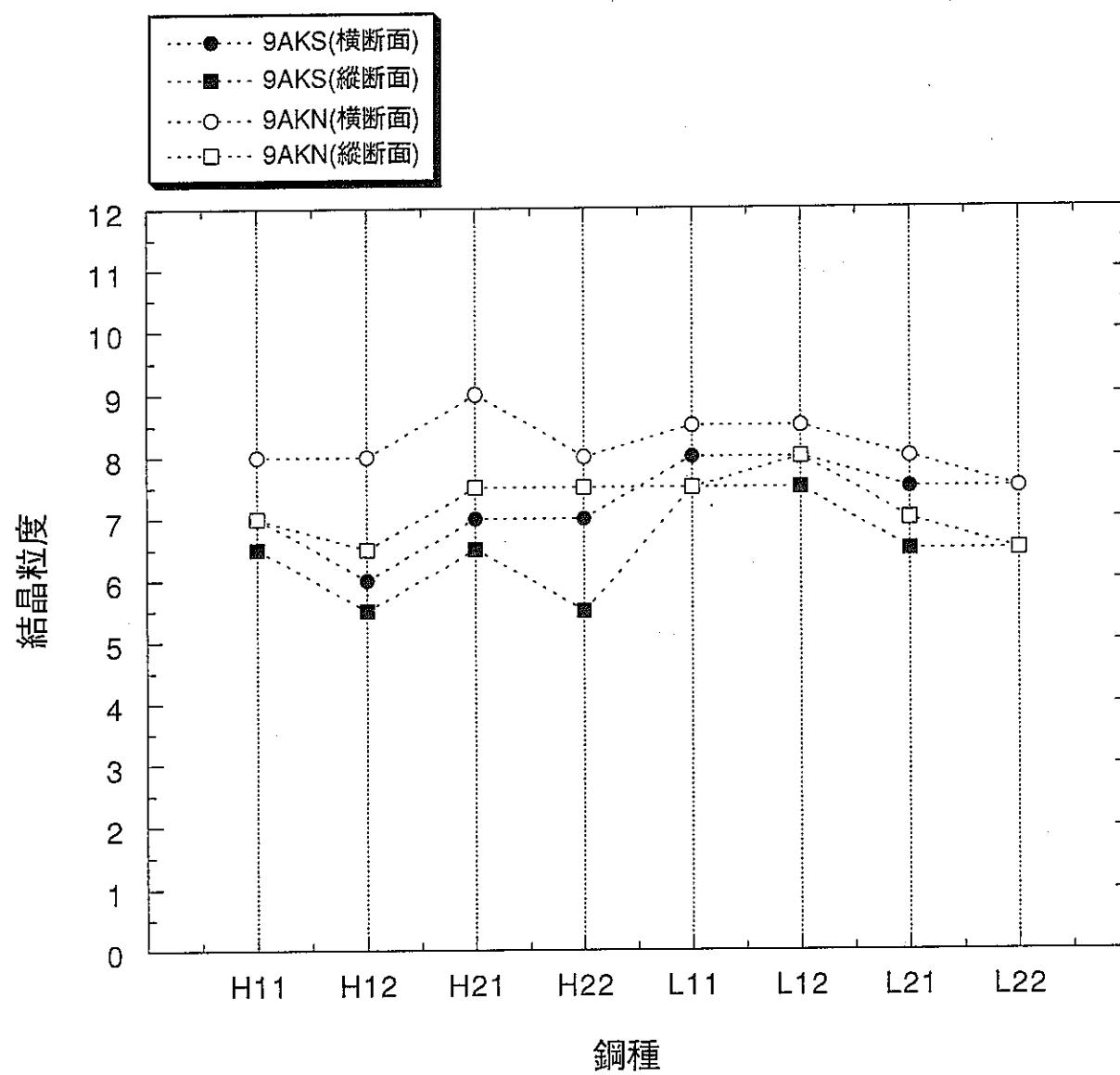


図5.6 最終冷間加工後の結晶粒度(整粒部)

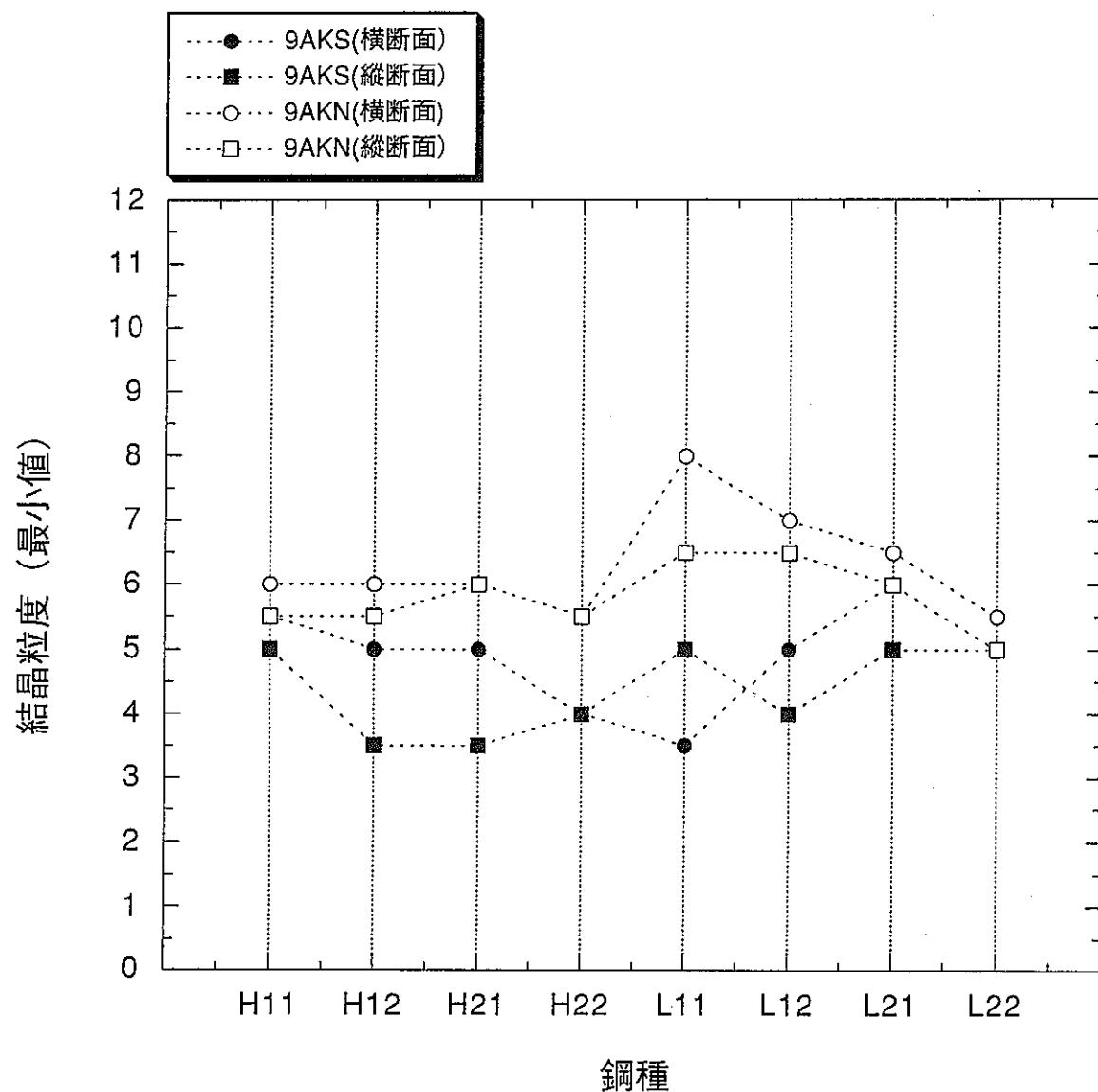


図5.7 最終冷間加工後の結晶粒度（混粒部）

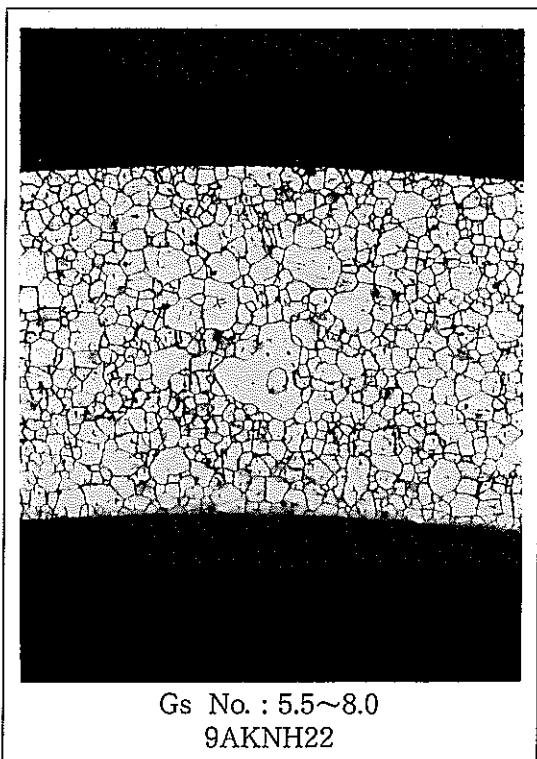
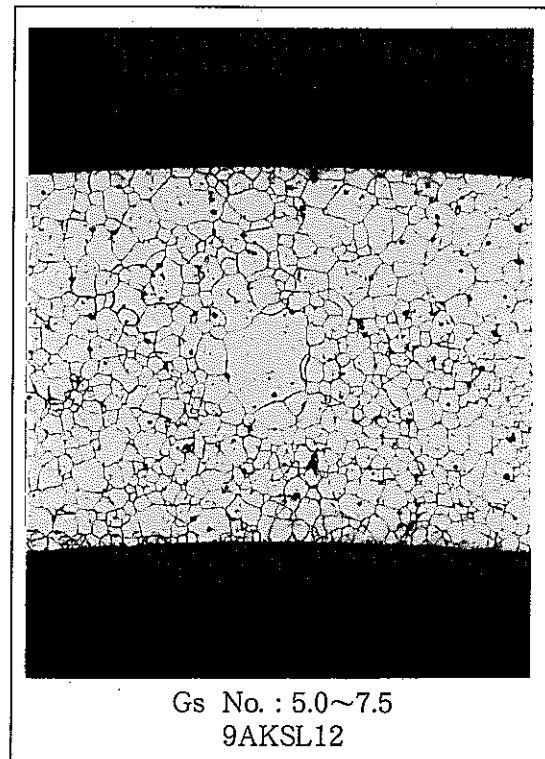
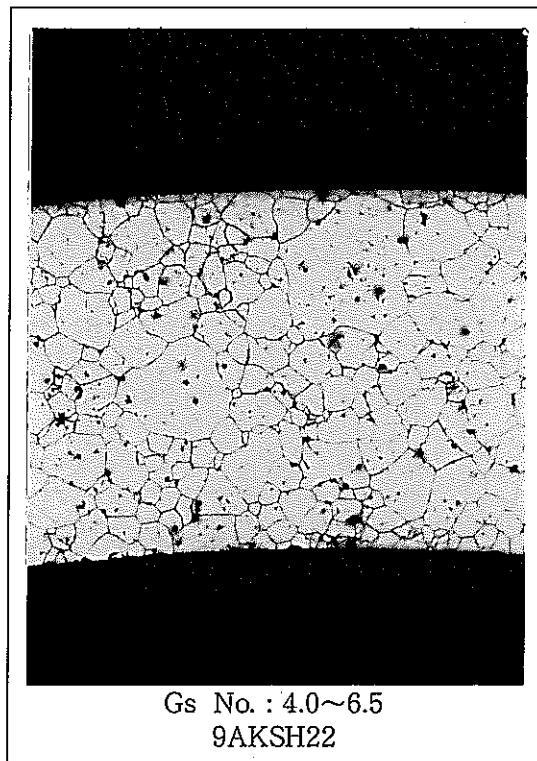
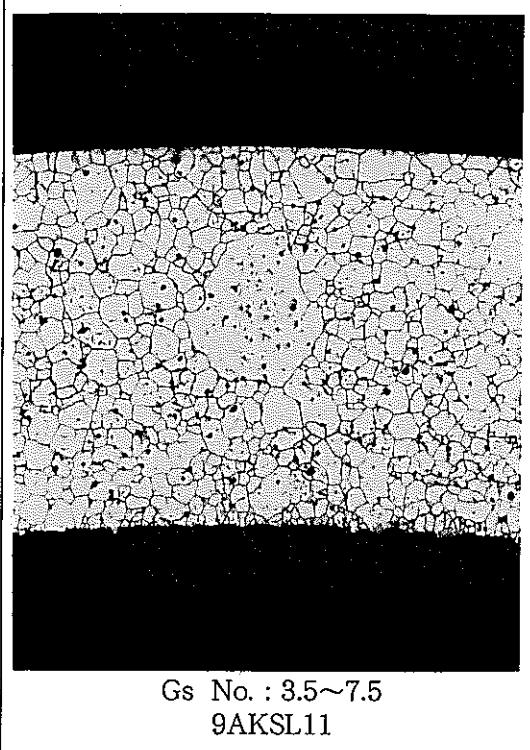


図 5.8 結晶粒度写真(1)

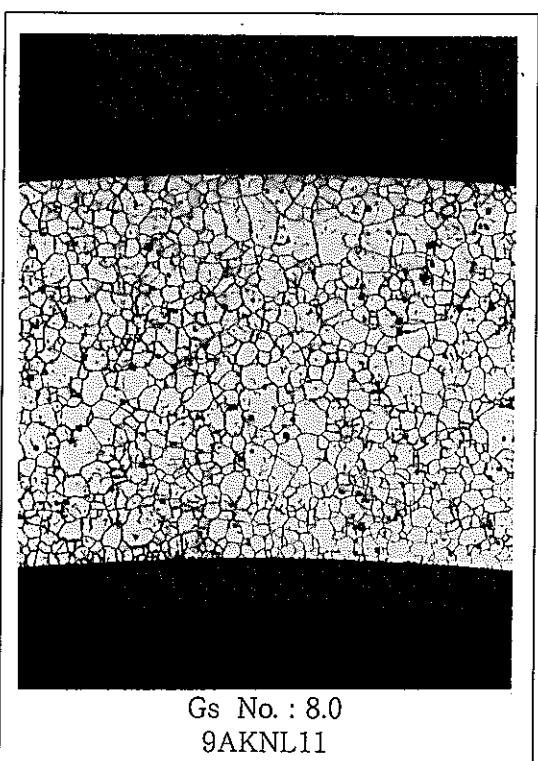
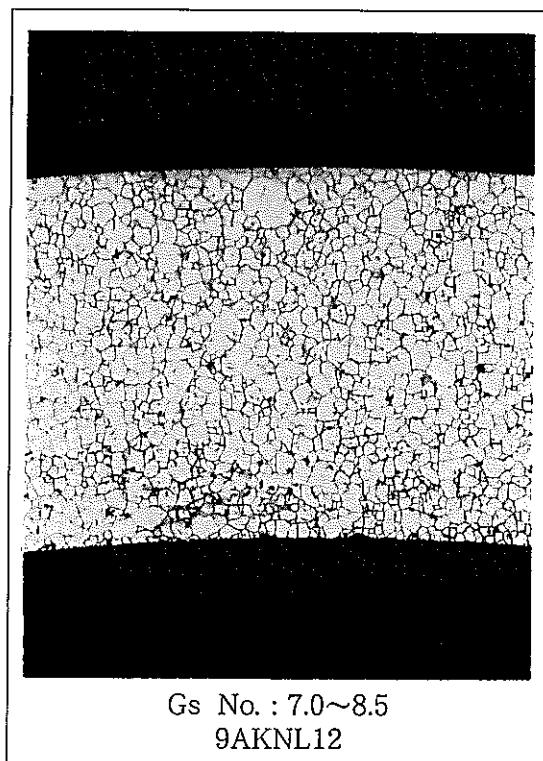
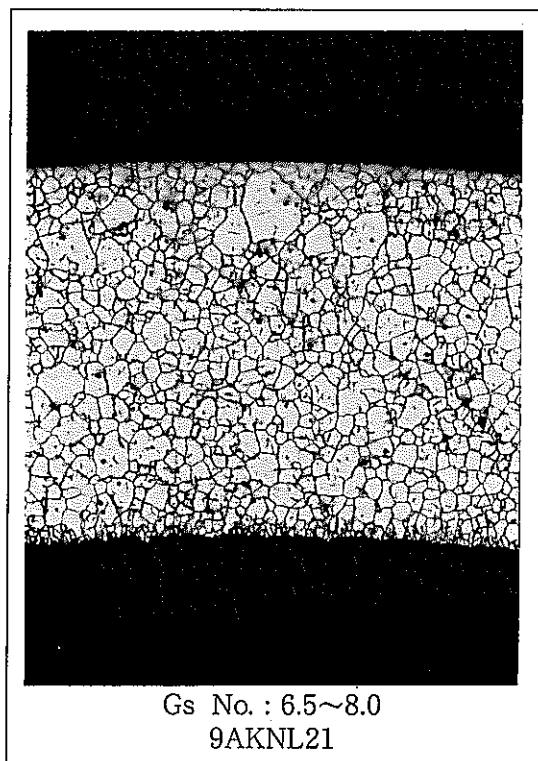
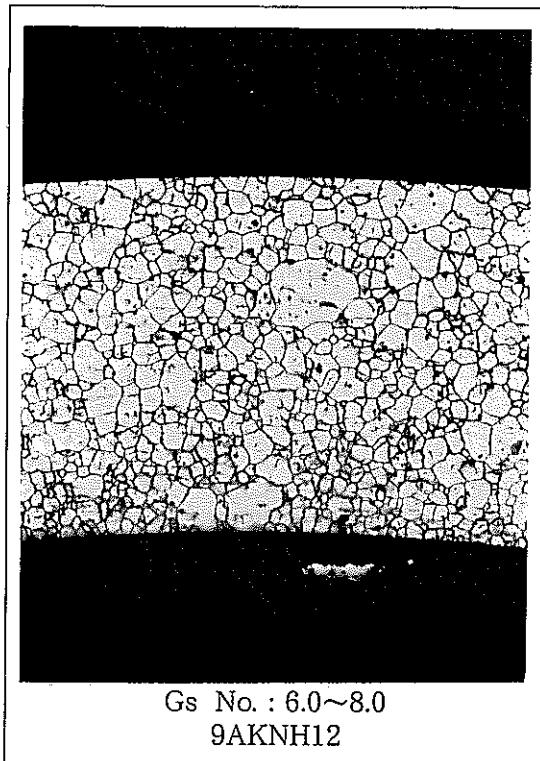


図 5.8 結晶粒度写真 (2)

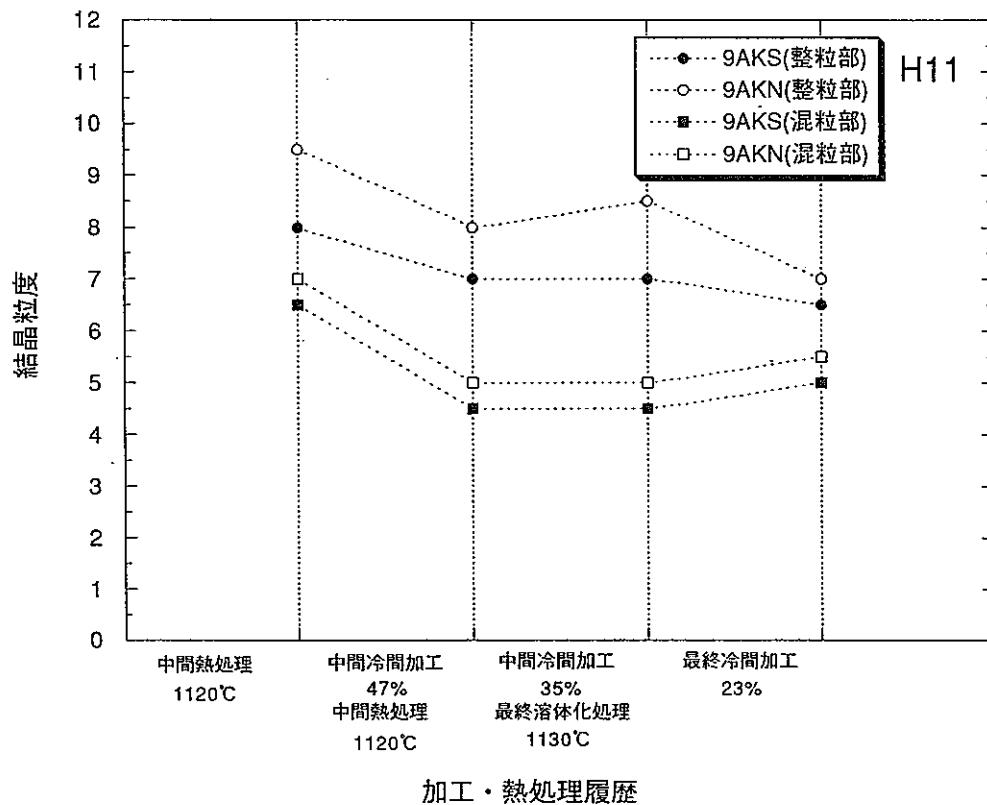


図5.9 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化(H11)

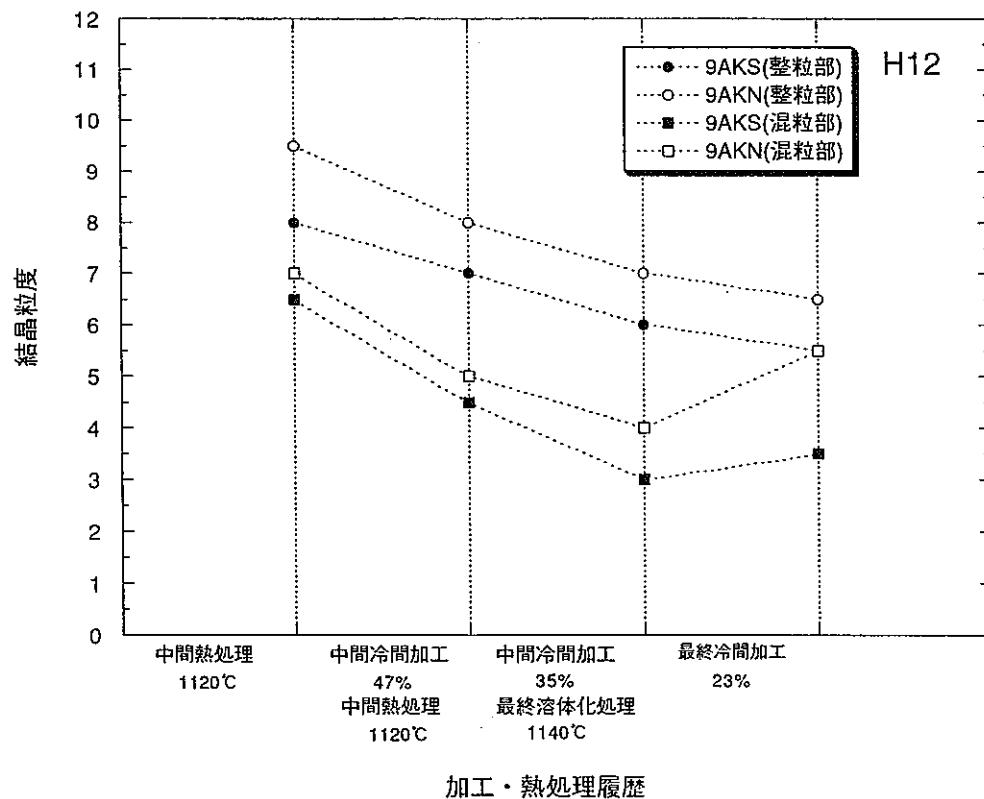


図5.10 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化(H12)

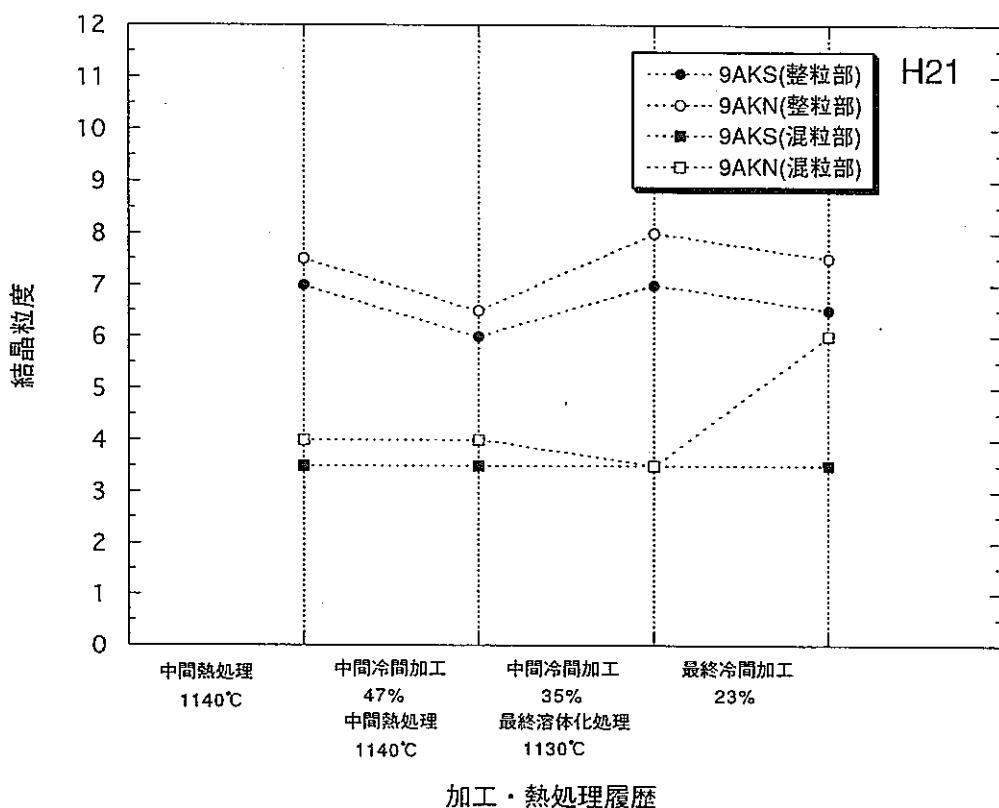


図5.11 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化(H21)

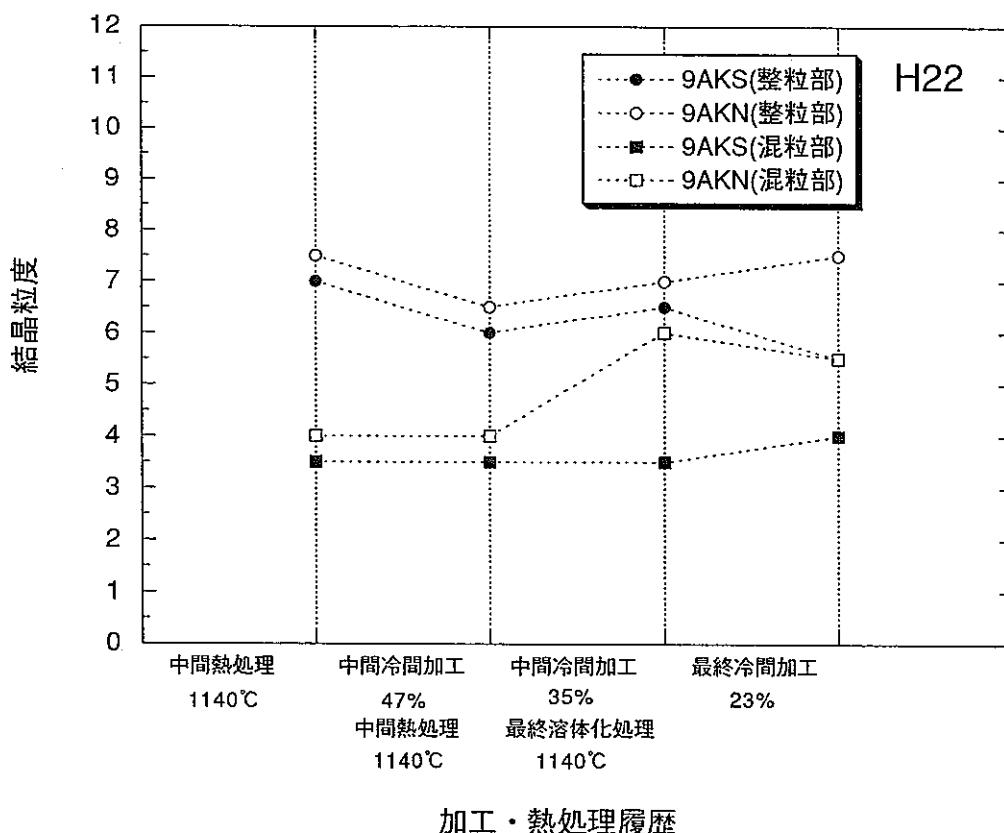


図5.12 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化(H22)

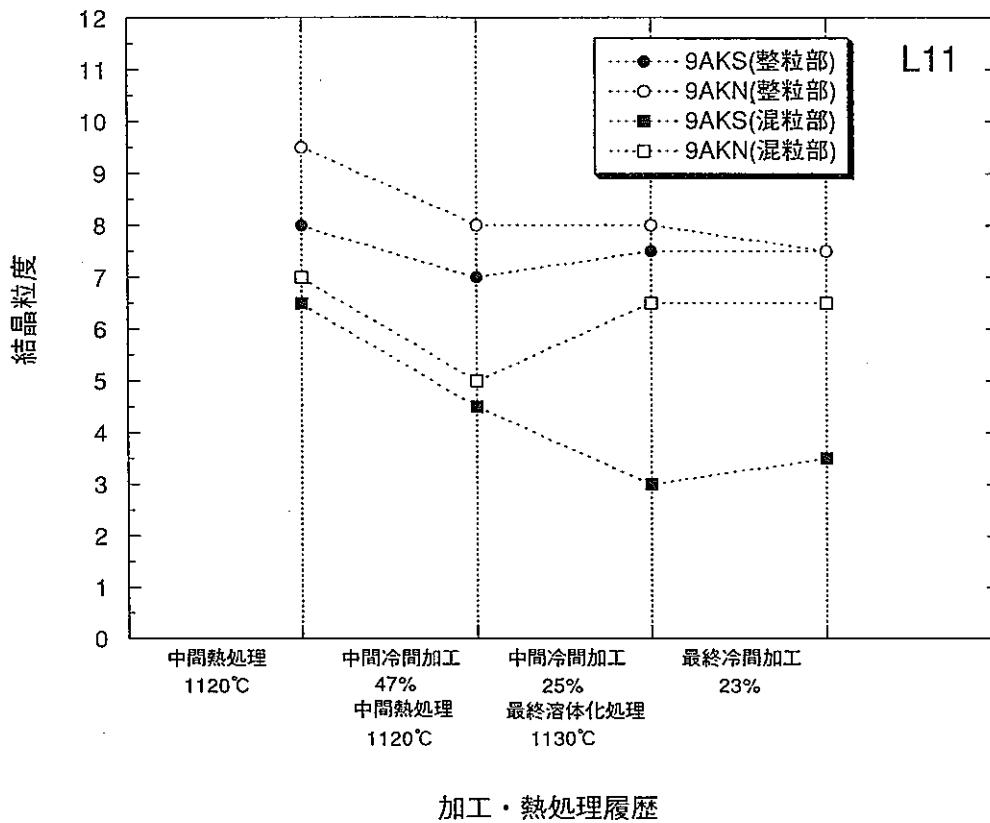


図5.13 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化(L11)

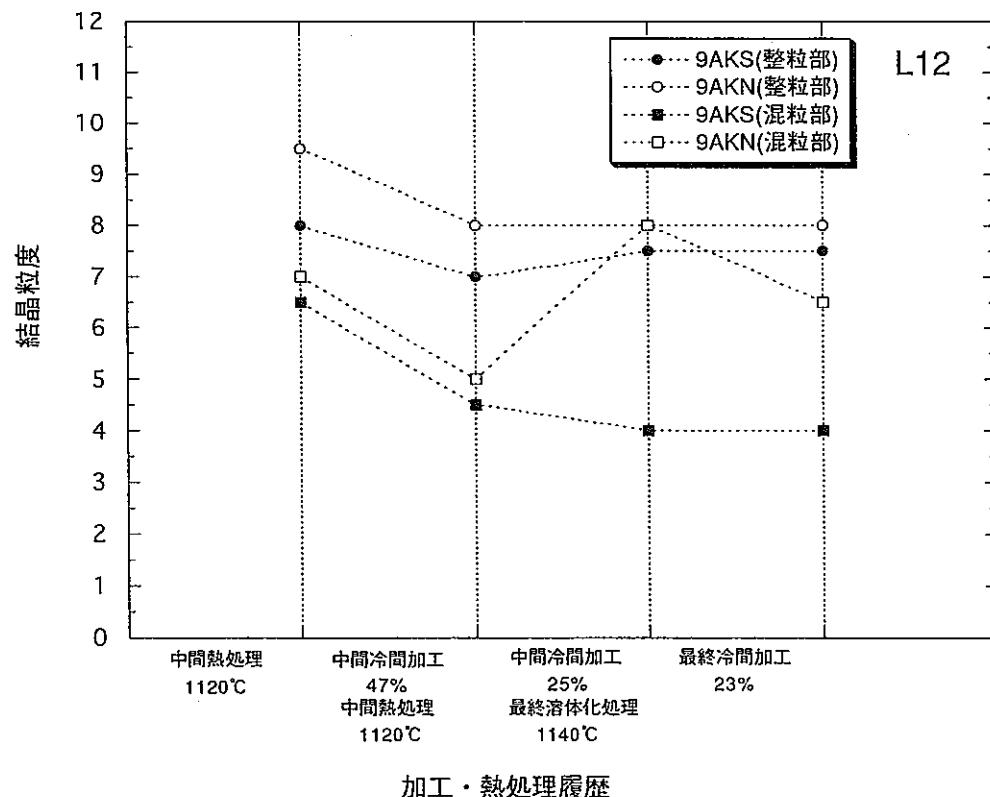


図5.14 加工・熱処理履歴での結晶粒度の変化(L12)

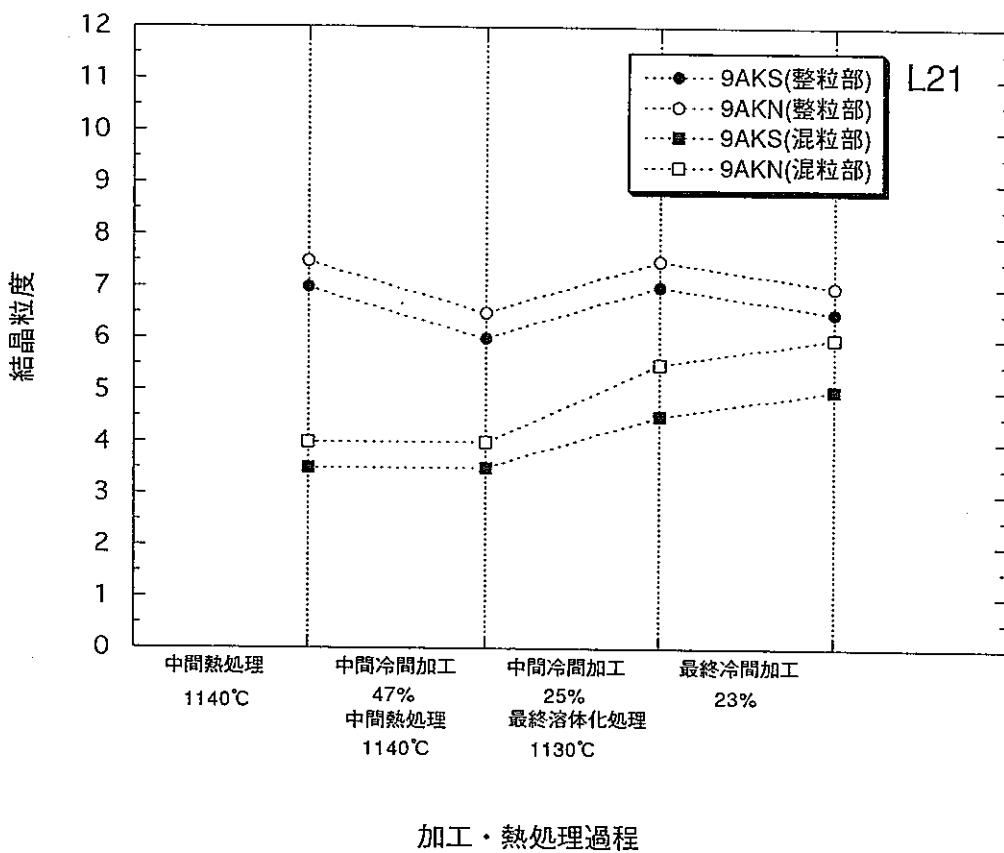


図5.15 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化(L21)

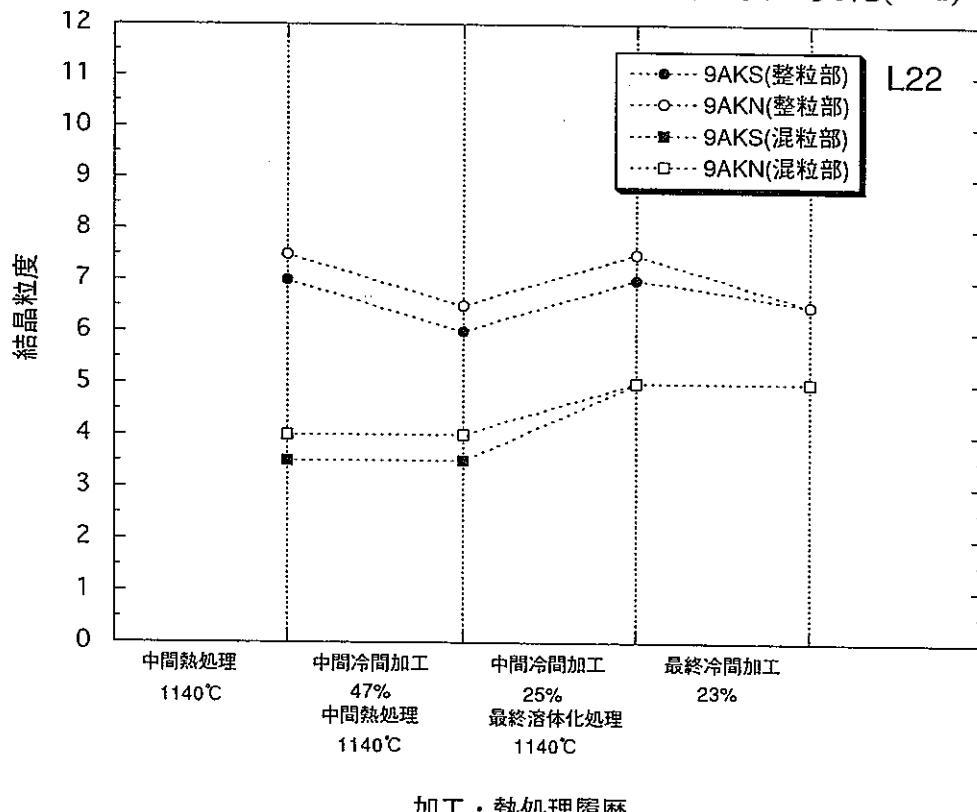


図5.16 加工・熱処理過程での結晶粒度の変化(L22)