

令和元年6月3日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02446

研究課題名（和文）微小欠陥 - 元素分布トモグラフィー法による原子炉構造材料の照射劣化機構の解明

研究課題名（英文）Study of Radiation Damage Mechanisms of Structural Materials in Nuclear Reactors by Defect structure - Elemental distribution Tomography

研究代表者

永井 康介 (Nagai, Yasuyoshi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：10302209

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,500,000円

研究成果の概要（和文）：「微小欠陥 - 元素分布トモグラフィー法（同一試料に最先端の透過電子顕微鏡(TEM)法と3次元アトムプローブ(3D-AP)法を組み合わせ、照射欠陥構造と不均一な元素分布をサブナノメートルの分解能で3次元空間に同時マッピングする方法）」を開発した。これを用いて原子炉の安全性に直結する構造材料の未だ解明されていない新しい照射劣化機構を見いだした。例えば、圧力容器鋼の照射脆化の主因として、従来考えられていた溶質原子クラスターだけではなく、微小な転位ループも同程度の寄与があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

開発した「微小欠陥 - 元素分布トモグラフィー法」によって明らかにされた原子炉圧力容器鋼の新たな照射脆化機構は、高経年化原子炉の健全性の予測の信頼性を上げるための極めて重要な情報であり、国民の原子力に対する安全への要求に応えるものである。また、この新手法は、照射欠陥のみならず、一般的な材料中の弱い歪み場しかもたない欠陥と、その周囲の不均一な元素分布の相関をサブナノメートルスケールで明らかにできる画期的なものであるため、今後、原子力材料に留まらず様々な応用展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：“Defect structure - Elemental distribution Tomography”, method to map irradiation-induced fine defects structures obtained by transmission electron microscopy (TEM) and inhomogeneous elemental distribution obtained by 3D atom probe (3D-AP) in the same 3D real space with sub-nm special resolution, has been successfully developed. Using this new method, we have found unsolved degradation mechanisms of the structural materials of nuclear reactors, which is very important for the safety operation. For example, the fine dislocation loops formed in reactor pressure vessel steels are one of the main origins of the embrittlement by the long term neutron irradiation, similar level to the well-known contribution of the solute clusters.

研究分野：工学

キーワード：原子炉材料 3次元アトムプローブ 電子顕微鏡 3次元トモグラフィー 劣化機構

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

福島第一原発事故以来、既存の原子炉（軽水炉）の安全性に対する社会的要請は極めて高く、その期待に応えることは原子力研究者にとって最も優先して行うべき課題の一つである。再稼働も始まり、高経年化原子炉では40年を越えて60年までの運転延長の申請が行われようとする中、安全機能に直結する一次冷却材のパウンダリを形成する原子炉構造材料の放射線（中性子等）による照射劣化を材料科学の観点から正しく理解・予測することは非常に重要である。

例えば、事実上の原子炉の寿命を決める交換不可能な構造部材である压力容器は、中性子照射による脆化が最も重要な劣化事象であり、脆化の度合いは炉内に装荷した監視試験片によって確認されている。ところが、福島第一原発事故に前後して、ようやく高経年化レビューの対象時期に達した原子炉の監視試験が行われるようになり、その結果、予測式を大幅に上回る脆化を示す例が報告され始めた。このように、脆化機構の本質の理解が喫緊の課題となっている。

中性子照射による材料劣化は、原子の弾き出しを起源とするナノスケールの微細な欠陥形成・元素分布変化が直接の原因となるため、微細組織の分析手法の進展と共に理解が進んできた。特にこの10年は、3次元アトムプローブ（3D-AP）法の進展により、超微小不純物・溶質原子クラスター（Solute Cluster: SC）の分析が飛躍的に進んだ。一方、かつての照射損傷組織分析の王道であった透過電子顕微鏡（TEM）法は、今世紀に入って球面収差補正技術など目覚ましい発展を遂げたにも関わらず、原子力材料分野では最新の顕微鏡導入の遅れや、それを使いこなせる研究者が激減し、分析手法の発展の恩恵を生かし切れない状況に陥った。

我々はこれまで、3D-APや陽電子消滅法といった最新のナノ解析手法を駆使することで、主として压力容器鋼の照射脆化機構を解明し、世界的に高い評価を受けてきた。その過程で、3D-APで評価できるSCだけでは照射脆化を説明できないこと（現在の我が国の压力容器脆化予測式（JEAC 4201-2007改訂版）は事実上SCのみで照射脆化を説明しようとしている）、従来のTEMでは見えない微小な欠陥集合体や不純物・溶質原子・転位の複雑な複合体が照射初期より形成し、これらが脆化に寄与していることがわかってきた。我々は最近、国内で有数の性能を持つ球面収差補正付きTEMを用いて、従来の顕微鏡では見えなかった微細な転位ループ等の欠陥集合体の観察が可能であることを示した。これにより、照射脆化機構の本質の解明へ向けて新たな手法開発に道が開けた。

2. 研究の目的

世界に先駆けて「微小欠陥－元素分布トモグラフィー（同一試料に最先端の透過電子顕微鏡－3次元アトムプローブを組み合わせて、照射欠陥構造と不均一な元素分布をサブナノメートルの分解能で3次元空間に同時マッピングする方法）」を開発し、これを用いて原子炉の安全性に直結する構造材料の未だ解明されていない新しい照射劣化機構を解明することが目的である。例えば、高経年化軽水炉压力容器では、従来の理解では説明できない照射脆化が起きていることが最近判明した。これまでの手法では捉えられなかった微細組織の変化を捉えようと、機械的特性との関連を明らかにすることによって、真の照射劣化機構を提案し将来の劣化を予測しようとする。原子炉材料の照射劣化の研究で重要なのは、材料試験炉による加速照射試験試料だけでなく、実物を研究することであるため、海外の実機監視試験片を用いることも大きな特徴である。

3. 研究の方法

まず、「微小欠陥－元素分布トモグラフィー法」を開発する。これは、針状の3D-AP試料をTEM内で360°回転して3次元観察し、微小欠陥の性状を同定した上で（図1参照）、その試料の3D-AP観察を行い3次元元素マップを得ることで、欠陥と析出物・偏析の位置関係を3次元実空間で直接対応づける、世界で初めての分析法である（図2参照）。このために、初年度に「回折プローブ選択投影装置」を導入する。本装置は、円環状検出装置に任意の回折電子プローブを導入するものであり、高分解能化とともに、従来法よりも偽像の少ない高精度なトモグラフィー実現に利用する。その準備として、上記手法に用いることができる高精度な照射試料の集束イオンビームを用いた加工法を確立する。

次に、本手法を海外の原子炉压力容器鋼の実機監視試験片に適用して、これまでは見落とされてきたナノスケールの組織変化を実証する。例えば、微小転位ループ－溶質原子クラスター複合体の形成、照射前から存在す

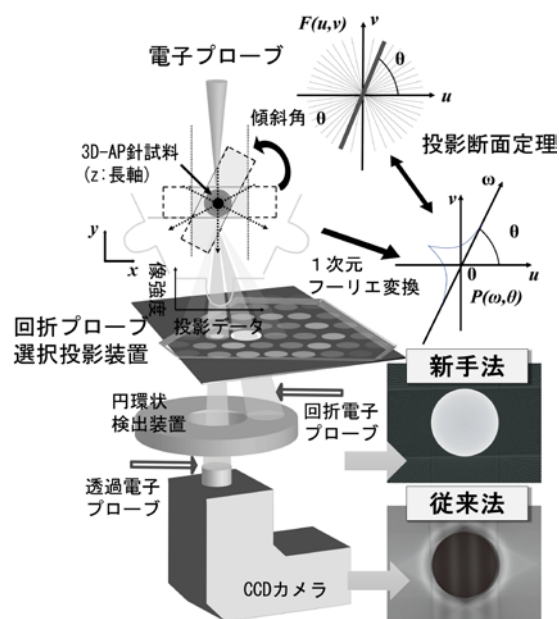


図1：微小欠陥3次元トモグラフィー法

る転位への溶質原子の偏析による転位の固着などが候補である。

硬さ試験等を行い、微細組織変化と機械的特性を対応させる。また、第一原理計算や分子動力学などの計算機シミュレーションを計算コードの開発を含めて行い、上記の対応関係と硬化等の材料劣化への寄与を明らかにする。また、TEMや3D-AP以外の手法も相補的に用いて、劣化機構を明らかにする。

さらに、上記手法を原子炉压力容器に留まらず、幅広い材料照射研究への展開をはかる。

これらの研究は、東北大学金属材料研究所と日本原子力研究開発機構の密接な共同研究のもとに行われる。

4. 研究成果

上記の研究方法に従って、「微小欠陥－元素分布トモグラフィ法」を完成させた。それを実証するために、まず、微細な欠陥と析出物の双方が高密度に存在する欧州加圧水炉実機の 10^{20} n/cm² を越える中性子照射量の監視試験片から、針状試料の作製に成功した。この針状試料から、TEMの電子プローブを用いて、投影断面定理に従い 360 度傾斜あらゆる角度の投影データを取得、逆投影法を用いて物体の 3 次元構造復元を行う方法論を確立した。さらに、初年度に導入した「回折プローブ選択投影装置」によって、従来法よりも偽像の少ない高精度なトモグラフィを実現した。この微小欠陥のトモグラフィを行った試料に対して、元素分布（不純物・溶質原子の析出や偏析）のトモグラフィを 3D-AP によって行い、これら二つの 3 次元像を重ね合わせることで「微小欠陥－元素分布トモグラフィ」の手法を完成させることができた。

図 3 に結果の例を示す。転位（線、ループ）、粒界、炭化物界面などの微細欠陥構造と元素分布の 3 次元位置情報の相関を明快に解析できるようになった。これらのデータを詳細に調べることによって、高照射量で形成する微小な転位ループの一部には、NiMnSi クラスター（この監視試験片は Cu 含有量が低いため、SC の実態は NiMnSi の微小クラスターであった）と複合体が形成していることを確認した。また、旧オーステナイト粒内に多数存在することが明らかになった超小傾角粒界（0.2° 程度）面上には、ランダムに微細な NiMnSi クラスターが析出していることを明らかにした。転位線上にも多くの NiMnSi クラスターが形成していた。3D-AP で観察される NiMnSi クラスターの内、約 3/4 が WB-STEM で結像された転位線や粒界と接していることも明らかになった。さらには、転位線上の NiMnSi クラスターの存在位置は、歪みが小さい部分に優先的に形成していることを明らかにした。これは、転位周辺の歪みが溶質原子の析出によって緩和されることを示唆しており、照射硬化のより深い理解に寄与するものと期待される。

これらの 3 次元相関の

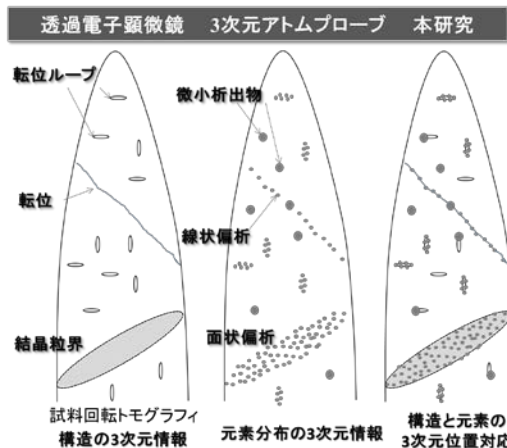


図 2：3 次元照射欠陥解析と 3 次元元素分布解析（偏析・析出挙動）の重ね合わせ

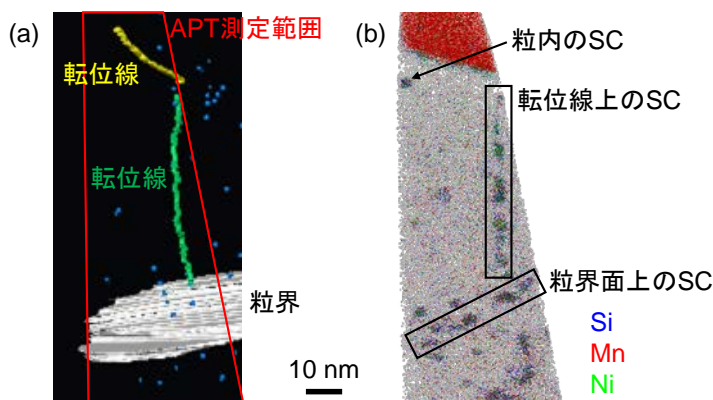


図 3：同一針試料中の (a) 転位、粒界などの格子ひずみ 3 次元分布、(b) SC など化学組成ゆらぎの 3 次元分布

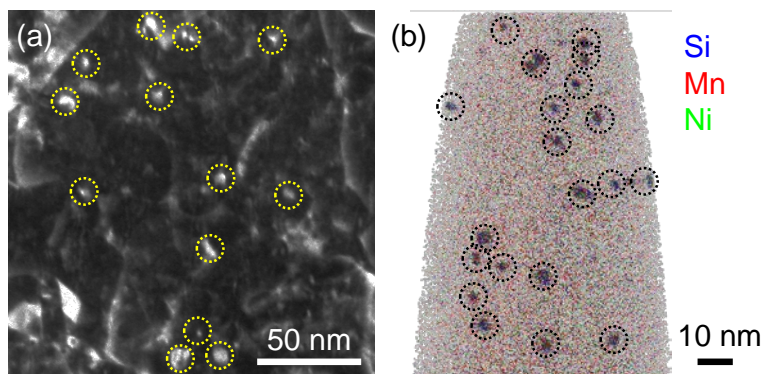


図 4：(a) 薄膜試料に対する WB-STEM 像 (b) 粒界を含まない領域のアトムマップ

解析結果を基にさらに、個別の脆化因子に対するより定量的な解析を進めた。例えば、図4には薄膜試料の薄膜試料における転位ループ観察結果と格子欠陥を含まない領域でのSC観察結果、図5には実測の照射硬化(脆化)量とSCの寄与、微小転位ループの寄与の評価値を示す。これらの他にも、陽電子消滅法によるWB-STEMで観察される前の超微小欠陥集合体の検出など、様々な手法を適用して、照射脆化メカニズム全体を考察した。

その結果、従来は脆化の大部分に寄与するとされていたSCのみではなく、照射欠陥集合体、特に多量に形成される極微小な転位ループもSCと同程度に寄与することが明らかになった。さらに、両者の複合体が相当の高確率で形成されていることが明らかになったが、これは、単独の微小転位ループやSCに比べて転位運動へのより大きな障害物となることから、複合体こそが照射脆化に寄与する主体であることが強く示唆された。これらは、原子炉の健全性の理解に大きく寄与する知見であるが、微小欠陥-元素分布の相関を調べることができる上記手法によって初めて明らかにできたことである。さらに、これらの成果は、原子力材料だけでなく金属・半導体の様々な材料欠陥の分析手法として応用されつつあり、今後の他分野への波及効果が大きいと期待できる。

本研究では、上記の柱となる研究に加えて、極めて複雑な金属組織を有する非均質な実用鋼に対して様々なアプローチで脆化因子を明らかにするとともに、計算機シミュレーションを駆使することで微細組織から機械的特性をより定量的に予測する方法についても新たに開発した。例えば、原子炉圧力容器鋼の溶接熱影響部(HAZ)において、異なる金属組織をもつ粗粒HAZや細粒HAZに着目し、イオン照射前後の各HAZに対する硬度データを取得するなど、照射による微細組織変化と機械的特性変化の関連から脆化因子を明らかにした(図6参照)。また、原子炉圧力容器クラッド材の硬化現象に及ぼすクロム原子配置の影響に関して、分子動力学シミュレーション(MD)により、Crのスピノーダル分解の進行の評価指標として従来から用いられているVariation parameter (V-parameter)よりも、単距離秩序を現すShort range order (SRO)の方が、降伏応力とよい相関があり、MDにより推定される硬さとSROの関係が試験結果と良く一致することを明らかにした(図7参照)。

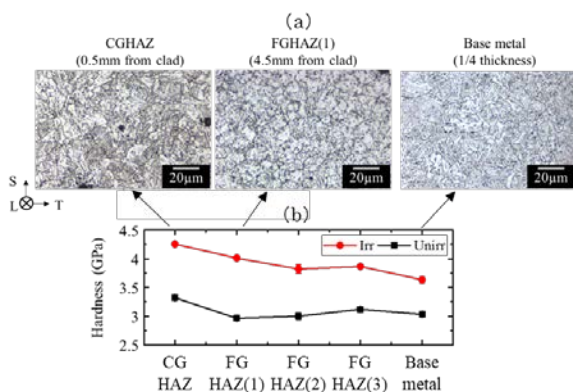


図6: (a) 溶接熱影響部の組織観察結果
(b) イオン照射前後の硬度

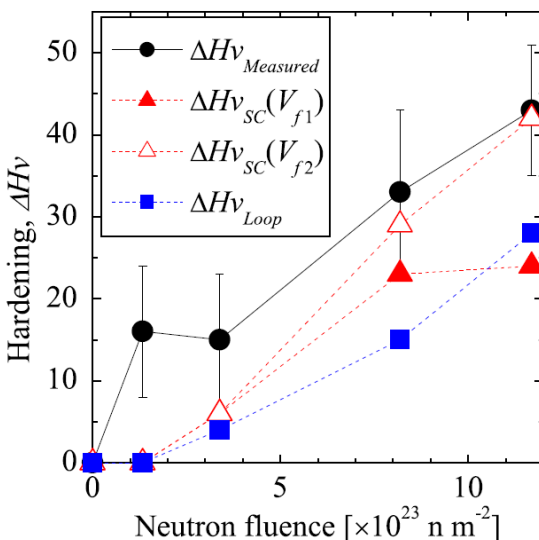


図5: 欧州炉監視試験片の照射硬化量(未照射試料との差分、 ΔH_v)の照射量依存性。3D-APで観察されたSCによる硬化量($\Delta H_{v_{SC}}$)およびWB-STEMで観察された転位ループによる硬化量($\Delta H_{v_{Loop}}$)も示す。 $8 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ 以上の照射量では、微小転位ループも照射硬化に大きく寄与する。

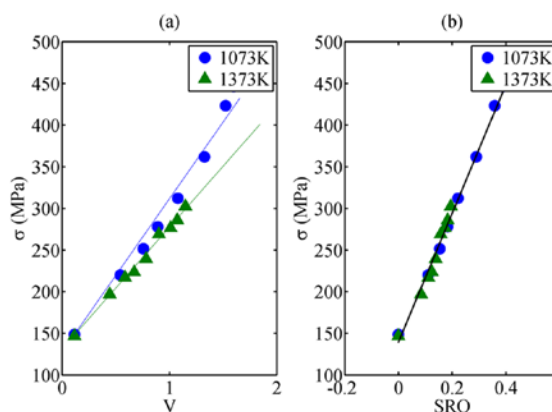


図7: (a) 降伏応力とV-parameterの関係、(b) 降伏応力とSROの関係

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 28 件) 以下、代表的な 5 件を示す

- ① M. Shimodaira, T. Toyama, K. Yoshida, K. Inoue, N. Ebisawa, K. Tomura, T. Yoshiie, M. K. Konstantinovic, R. Gerard, Y. Nagai, Acta Mater. 155 (2018) 402-409,

- “Contribution of irradiation-induced defects to hardening of a low-copper reactor pressure vessel steel”, 査読有.
DOI:10.1016/j.actamat.2018.06.015
- ② Y. Ha, T. Tobita, T. Ohtsu, H. Takamizawa, Y. Nishiyama, Journal of Pressure Vessel Technology 140 (2018) 051402, “Applicability of miniature compact tension specimens for fracture toughness evaluation of highly neutron irradiated reactor pressure vessel steels”, 査読有.
DOI: 10.1115/1.4040642
- ③ T. Toyama, K. Ami, K. Inoue, Y. Nagai, K. Sato, Q. Xu, Y. Hatano, J. Nucl. Mater. 499 (2018) 464-470, “Deuterium trapping at vacancy clusters in electron/neutron-irradiated tungsten studied by positron annihilation spectroscopy”, 査読有.
DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.022
- ④ T. Hwang, A. Hasegawa, K. Tomura, N. Ebisawa, T. Toyama, Y. Nagai, M. Makoto, T. Miyazawa, T. Tanaka, S. Nogami, J. Nucl. Mater. 507 (2018) 78-86, “Effect of neutron irradiation on rhenium cluster formation in tungsten and tungsten-rhenium alloys”, 査読有.
DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.04.031
- ⑤ K. Yoshida, M. Shimodaira, T. Toyama, Y. Shimizu, K. Inoue, T. Yoshiie, K. J. Milan, R. Gerard, Y. Nagai, Microscopy 66 (2017) 120-130, “Weak-beam scanning transmission electron microscopy for quantitative dislocation density measurement in steels”, 査読有.
DOI: 10.1093/jmicro/dfw111

[学会発表] (計 124 件) 以下、代表的な 7 件を示す

- ① 梁慧超、外山健、井上耕治、吉田健太、永井康介、“A study on Post-irradiation annealing of surveillance specimen of RPV steels,” 日本金属学会 2019 年春季講演大会、2019 年 3 月 20~22 日、東京電機大学。
- ② T. Suzudo, H. Takamizawa, Y. Nishiyama, A. Caro, T. Toyama, Y. Nagai, “Modeling of hardening in spinodally-decomposed Fe-Cr binary alloys”, NuMat 2018, Oct. 2018, Seattle WA.
- ③ 外山健、吉田健太、井上耕治、海老澤直樹、畠山賢彦、永井康介、「WB-STEM 法および 3D-AP 法で調べた中性子照射 Fe-Cu-X (X=Mn, Ni, P) モデル合金の照射硬化機構」、日本金属学会 2018 年春期講演大会、2018 年 3 月 19~21 日、千葉工業大学。
- ④ M. Shimodaira, K. Yoshida, T. Toyama, K. Inoue, M. Konstantinovic, R. Gerard and Y. Nagai, “Tomographic analysis on lattice defects and solute clusters in a RPV steel using combination of STEM/APT,” The 20th of the International Group on Radiation Damage Mechanisms, Santiago de Compostela, Spain, Oct. 15-20, 2017.
- ⑤ Yoosung Ha, Hisashi Takamizawa, Jinya Katsuyama, Satoshi Hanawa, Yutaka Nishiyama, “Effect of Ion Irradiation on Microstructural Change and Hardening in HAZ under Weld Overlay Cladding of RPVs,” IGRDM-20, 2017.10, Spain.
- ⑥ M. Shimodaira, T. Toyama, K. Yoshida, K. Inoue, Y. Nagai, T. Yoshiie, M. Konstantinovic, R. Gerard, “Hardening mechanism of a neutron irradiated reactor pressure vessel steel studied by APT, PAS and WB-STEM,” 2017 TMS Annual Meeting & Exhibition, Feb.26-Mar.2, 2017, San Diego, California, USA.
- ⑦ 下平昌樹、吉田健太、井上耕治、外山健、永井康介、M. Konstantinovic, R. Gerard, 「中性子照射された原子炉圧力容器鋼中の転位と溶質原子クラスターの位置相関」、日本金属学会 2016 年秋期講演大会、2016 年 9 月 21~23 日、大阪大学。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：井上 耕治

ローマ字氏名：(INOUE, koji)

所属研究機関名：東北大学
部局名：金属材料研究所
職名：准教授
研究者番号（8桁）：50344718

研究分担者氏名：外山 健
ローマ字氏名：(TOYAMA, takeshi)
所属研究機関名：東北大学
部局名：金属材料研究所
職名：准教授
研究者番号（8桁）：50510129

研究分担者氏名：吉田 健太
ローマ字氏名：(YOSHIDA, kenta)
所属研究機関名：東北大学
部局名：金属材料研究所
職名：准教授
研究者番号（8桁）：10581118

研究分担者氏名：清水 康雄
ローマ字氏名：(SHIMIZU, yasuo)
所属研究機関名：東北大学
部局名：金属材料研究所
職名：助教
研究者番号（8桁）：40581963

研究分担者氏名：西山 裕孝
ローマ字氏名：(NISHIYAMA, yutaka)
所属研究機関名：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
部局名：安全研究・防災支援部門 安全研究センター
職名：研究主幹
研究者番号（8桁）：60414596

研究分担者氏名：勝山 仁哉
ローマ字氏名：(KATSUYAMA, jinnya)
所属研究機関名：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
部局名：安全研究・防災支援部門 安全研究センター
職名：研究主幹
研究者番号（8桁）：00403155

(2)研究協力者

研究協力者氏名：鈴木 智明
ローマ字氏名：(SUZUDO, tomoaki)