

令和元年6月13日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06767

研究課題名(和文)原子炉圧力容器を脆化させる析出相の結晶構造と機械的性質の解明

研究課題名(英文)Crystal structure and mechanical properties of the precipitate phase inducing embrittlement of nuclear reactor pressure vessel steels

研究代表者

松川 義孝 (Matsukawa, Yoshitaka)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授

研究者番号：70566356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：軽水炉の圧力容器を構成する鋼を脆化させる析出物G相(結晶構造はcF116、化学量論組成はNi<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>Mn<sub>6</sub>)の、単相インゴットをアーク溶解で作成し、物性を測定した。G相が脆性化合物であり、剛性率が鉄とほぼ同じ(若干軟らかい)ことを明らかにした。一般に、化合物は金属よりも硬く、そのためそれが析出すると材料が硬くなり、その結果脆くなると理解されているが、G相はそのシナリオに該当しない特殊なケースであることが判明した。また、G相の融点が計算状態図に示される融点と大きく異なることを明らかにした。差は700もあり、これは状態図計算に現在使用されているG相の熱力学データが正確でないことを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた知見は、軽水炉圧力容器の脆化寿命予測に現在使用されているモデル(JEAC4201-2013)を、金属物理学の学術的観点から補強する。このモデルでは、脆化の要因となる照射誘起析出物と照射欠陥クラスターの形成量を照射時間の関数として計算し、オロワン機構やラッセルブラウン機構に基づいて材料の硬化量を導出し、それが臨界値に達したとき脆化に至ると仮定されている(Ludwig-Davidenkov-Orowan仮説)。硬化量は析出物(G相)がマトリックス(Fe)の剛性率の比に比例する。また、析出物の熱力学的データが正確でなければ、析出速度(駆動力)の見積もりに影響が生じるということになる。

研究成果の概要(英文)：The G-phase (Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>Mn<sub>6</sub>) is an intermetallic compound that precipitates in the form of nano particles in steels constituting the pressure vessel of nuclear reactors exposed to neutron irradiation for many years, causing their embrittlement, resulting in limiting the lifetime of entire power plants. Physical properties of the G-phase have been measured, for the first time, by using its single-phase ingot fabricated by means of arc melting. The G-phase was found to be brittle, and softer than iron in terms of the shear modulus. The melting point was found to be largely different from that shown in a calculation phase diagram, by as much as 700 degrees, indicating that existing thermodynamic database of the G-phase may not be correct. Based on this serendipitous discovery, the free energy of the G-phase has been attempted to determine by both experiments and ab initio calculations, with consideration of a magnetic phase transition where the G-phase becomes anti-ferromagnetic below 200 K.

研究分野：材料工学

キーワード：軽水炉 寿命 圧力容器 脆化 析出

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

軽水炉の圧力容器を構成する低合金鋼 A533B の照射脆化の主な要因は、照射と長時間時効の相乗効果で析出する溶質元素のクラスタである。運転開始直後の数年間は、主に Cu がクラスタリングするが、30~40 年後になると、Cu は既に全て析出してしまっているため、Ni と Si、Mn がクラスタリングする [1]。この Ni-Si-Mn クラスタは、late-blooming phase (LB 相) と呼ばれているが、組成や結晶構造の詳細は未だに明らかではない。その理由の一つは、照射で析出するクラスタのサイズが非常に小さいためであり、分析装置の分解能の制約が現在でもボトルネックになっている。組成に関しては、アトムプローブ分析によって、Ni-Si-Mn クラスタには Fe も含まれているという結果が得られているが、これは析出物周囲のマトリックスの情報が混入したアーティファクトの可能性があるため、その分析データの定量精度は不明である。結晶構造に関しては、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察において、LB 相の格子縞が三元系化合物“G 相” ( $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ ) のそれと一致したという報告例が一つある [2]。但し、析出している LB 相の Ni:Si:Mn の比率は様々であり、往々にして G 相の化学量論組成とは異なる [3]。この場合、LB 相の構造を推測することは困難である。G 相に許容される非化学量論組成の範囲が、明らかではないためである。このように、LB 相の研究が難航しているもう一つの理由は、G 相についての情報不足である。

G 相は、二相ステンレスを比較的低温 (500°C 以下) で長時間 (数か月から 1 年以上) 熱時効すると析出する金属間化合物であり、結晶粒界 (grain boundary) に優先的に析出する傾向があったためこのように命名された [4]。化学量論組成が  $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$  や  $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Ti}_6$  であることや、ユニットセルが原子 116 個で構成される fcc ベースの cF116 構造であること、結晶粒界だけでなく粒内にも析出し、フェライトに析出する場合は cube-on-cube の結晶方位関係で整合析出すること (図 2) などが明らかにされているが、その組成範囲 (第 4 の元素として Fe が固溶するか否か) や物性は、発見から既に 50 年以上が経過した今も尚、明らかではない。理由は、G 相は ~550°C まで加熱すると不安定化してマトリックスに再固溶してしまうことから、G 相単相のバルク材を作製することが困難であると考えられていたためである。

申請者は本研究に着手する少し前に、二相ステンレスの長時間熱時効材における G 相の析出過程をアトムプローブと透過型電子顕微鏡 (TEM) で系統的に調査し、化学量論組成の Si の半数が Fe に置換した  $\text{Ni}_{16}\text{Si}_{3.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Mn}_6$  という組成で G 相が析出する可能性があることを明らかにした [5]。G 相がその組成で cF116 構造を維持しうることは、第一原理計算でも虚数振動モードの有無で確認している [6]。さらに、アーク溶解で化学量論組成 ( $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ ) G 相のバルク材を作製することに成功し、G 相がアークを当てただけで粉々になるほど脆い化合物であることを明らかにした [6]。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は大きく分けて 2 つある。第一の目的は、LB 相 (Ni-Si-Mn-Fe クラスタ) が結晶学的に G 相 (cF116 構造) に該当するか否かを判定するガイドラインを作成することである。具体的には、様々な組成比のインゴットをアーク溶解で作製して、G 相が cF116 構造を保持しうる組成の範囲を明らかにし、化学量論組成の G 相 ( $\text{Ni}_{16}\text{Si}_7\text{Mn}_6$ ) を起点とした Ni-Si-Mn-Fe 疑四元系状態図を作成する。第二の目的は、組成の違いによる物性変化を定量的に明らかにすることである。物性は、強度・延性・弾性率・剛性率といった機械的性質の他に、融点・比熱容量・電気抵抗率・熱起電力・熱膨張率・熱伝導率など、計算機シミュレーション (状態図計算や原子間ポテンシャルのフィッティング) に有用な情報を可能な限り多量に収集する。

組成に関しては、構成元素 (Ni, Si, Mn) を Fe に置換した化学量論組成と、構成元素の比率を変えた非化学量論組成について検討する。先行して行った第一原理計算では、Si を全て Fe に置換した Si フリーの組成でも、cF116 構造が維持しうるという結果が得られている [6]。G 相の組成範囲に関する研究は、この当時、米国の研究グループが Ni-Mn-Si 三元系状態図について計算精度向上を (計算のみで) を試みていた。G 相に Fe が固溶する可能性に着目して四元系状態図について検討した例はない。

### 3. 研究の方法

本研究で検討する組成は以下の 4 種類である。(1) 化学量論組成 Ni:Si:Mn=16:7:6 で構成元素の一部もしくは全てを Fe に置換した組成。(2) Fe なしで、Ni:Si:Mn の比を変えた非化学量論組成。(3) Fe ありで、Ni:Si:Mn の比を変えた非化学量論組成。(4) LB 相と同じ組成で G 相になるか (Fe なしの場合と Fe ありの場合)。

(1) に関しては、まず、本来の構成元素 (Ni, Si, Mn) をそれぞれ半数だけ Fe に置換した組成と、全て Fe に置換した組成の計 6 種類のインゴットを作成する。インゴットが単相にならない場合は、そのインゴットに含まれる各組織の構造と組成を調査し、cF116 構造になる組成範囲を見極める。その情報に基づいて、各種組成の単相合金インゴット作製を試みる。(2) に関しては、Ni:Si:Mn=1:1:1 のインゴットをまず作成する。その後の手順は (1) と同じ。(3) に関しては、Ni:Si:Mn:Fe=1:1:1:1 のインゴットを作成する。その後の手順は (1) と同じ。(4) に関しては、LB 相をアトムプローブで分析したときに頻りに現れる組成は、Fe を含めない場合、Ni:Si:Mn=2:1:2 と 1:1:1 の計 2 種類である[3]。Fe を含めた場合、Fe 濃度は約 85% である。その組成のインゴットも作成する。

これらのインゴットに含まれる各組織の構造と組成を調査し、G 相の組成範囲を見極める。その知見に基づいて、各種組成の単相インゴットを作製し、機械的試験と物性測定を行う。機械的試験は、可能であれば硬さ試験の他に引張り試験も行う。物性は、弾性率・剛性率・融点・比熱容量・電気抵抗率・熱起電力・熱膨張率・熱伝導率などを測定する。第一原理計算も併せて行い、実験データと比較する。

#### 4. 研究成果

地金を様々な比率でアーク溶解した結果、作成したインゴットが単相で且つ構造が cF116 になるのは化学量論組成の G 相のみであることが明らかとなった。この実験結果は、鋼に析出した Si が半分 Fe に置換した組成 (Ni<sub>16</sub>Si<sub>3.5</sub>Fe<sub>3.5</sub>Mn<sub>6</sub>) の G 相が平衡状態図には出現しないことを意味する。この組成の G 相は熱力学的に非平衡な相である可能性が高い。

研究を開始した当初の目標は、A533B 鋼に照射誘起析出する Ni-Si-Mn(-Fe) クラスターが結晶学的に G 相であるか否かを判定するガイドラインとして、化学量論組成の G 相を起点とした Ni-Si-Mn-Fe 疑四元系状態図を作成することであったが、当初の予定通り平衡状態図を作成しても、(上述の理由から) それは析出したクラスターが G 相であるか否かのガイドラインとしては不十分であることが明らかになった。

状態図を作成する実験と並行して、化学量論組成の G 相 (Ni<sub>16</sub>Si<sub>7</sub>Mn<sub>6</sub>) の物性測定を行った。機械的性質に関しては、G 相の剛性率が鉄と同じかやや小さい (軟らかい) ことを明らかにした。鉄の剛性率は一般に 78-84 GPa であるのに対し、G 相は 76 GPa であった。また、G 相の融点が計算状態図に示される融点と大きく異なることを明らかにした。差は 700°C もあり、これは状態図計算に現在使用されている G 相の熱力学データが正確ではないことを示唆している。

現在使用されている脆化寿命予測モデル (JEAC4201-2013 [7]) では、脆化の要因となる照射誘起析出物と照射欠陥クラスターの形成量を照射時間の関数として計算し、それによる材料の硬化量をオロワン機構やラッセルブラウン機構 [8] に基づいて導出し、その硬化量が臨界値に達したとき脆化に至ると仮定されている (Ludwig-Davidenkov-Orowan 仮説 [9])。硬化量は、析出物とマトリックスの剛性率の差に比例し、差がゼロのときには理論上硬化量もゼロになる [8]。したがって、剛性率で判断すると、G 相が析出しても鋼はほとんど硬化しないということになる。一般に、化合物は (剛性率で) 金属よりも硬く、そのためそれが析出すると材料全体が硬くなり (降伏応力が上昇するという意味)、その結果脆くなると理解されているが、G 相の析出による材料硬化はそのシナリオに該当しない特殊なケースであることがわかった。照射で析出する G 相が硬化に大きく寄与するのであれば、それはその G 相が通常のものとは異なるためである可能性が高い (例えば照射欠陥を内包している等)。

析出物の熱力学的データに問題があれば、析出の駆動力の見積もりが正確ではないということになり、析出速度の予測精度に影響する。G 相の自由エネルギーを実験で直接導出した導出した前例はない。そこで、化学量論組成の G 相の自由エネルギーを実験と第一原理計算でそれぞれ導出することを試みた。比熱を 4 K から融点までの温度範囲で測定し、エントロピーを導出した。G 相が 200 K で磁気変態し、それより低温で反強磁性体になることを明らかにした。標準生成エンタルピーを導出する実験が難航したため自由エネルギーを導出するところまではまだ完了していないが、これは近日中に完了する見込みである。自由エネルギーのデータを平衡状態図計算コード (Thermo-calc™ など) に反映させれば、圧力容器鋼に G 相が析出するときの駆動力を正しく評価することが可能になる。

第一原理計算でも、VASP と phonopy を用いて自由エネルギーを導出した。G 相は温度によって磁性が変化するため、計算では反強磁性、強磁性、非磁性の 3 種類について検討した。実験データがそろい次第、自由エネルギーを比較する予定である。これによって、第一原理計算の限界がどの辺りにあるのかを見極めることができると期待される。

参考文献

- [1] S.J. Zinkle, G.S. Was, *Acta Mater.* 61 (2013) 735–758.
- [2] Y. Yu, T. Yamamoto et al., TMS2011Spring Meeting.
- [3] A. Kuramoto et al., *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 65–70.
- [4] K.H. Lo, et al., *Mater. Sci. Eng. R* 65 (2009) 39–104.
- [5] Y. Matsukawa et al., *Acta Mater.* 102 (2016) 323–332.
- [6] Y. Matsukawa et al., unpublished data.
- [7] N. Soneda, *J. ASTM Int'l.* 7 (2010) 63; JEAC4201-2007 (2013 年追補版).
- [8] K.C. Russell, L.M. Brown, *Acta Metall.* 20 (1972) 969–974.
- [9] E. Orowan, *Rep. Prog. Phys.* 12 (1949) 185–.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- 1) Y. Matsukawa, S. Kitayama, K. Murakami, Y. Shinohara, K. Yoshida, H. Maeno, H. L. Yang, T. Toyama, K. Yasuda, H. Watanabe, A. Kimura, H. Muta, S. Yamanaka, Y. F. Li, Y. Satoh, S. Kano, H. Abe  
Reassessment of oxidation-induced amorphization and dissolution of Nb precipitates in Zr–Nb nuclear fuel cladding tubes.  
*Acta Materialia* 127, 153-164 (2017).  
DOI: 10.1016/j.actamat.2017.01.032. 【査読有】
- 2) Y. Matsukawa, I. Okuma, H. Muta, Y. Shinohara, R. Suzue, H. L. Yang, T. Maruyama, T. Toyama, J. J. Shen, Y. F. Li, Y. Satoh, S. Yamanaka, H. Abe  
Crystallographic analysis on atomic-plane parallelisms between bcc precipitates and hcp matrix in recrystallized Zr–2.5Nb alloys.  
*Acta Materialia* 126, 86-101 (2017).  
DOI: 10.1016/j.actamat.2016.12.053. 【査読有】
- 3) Y. Matsukawa, T. Takeuchi, Y. Kakubo, T. Suzudo, H. Watanabe, H. Abe, T. Toyama, Y. Nagai  
The two-step nucleation of G-phase in ferrite.  
*Acta Materialia* 116, 104-113 (2016).  
DOI: 10.1016/j.actamat.2016.06.013. 【査読有】

〔学会発表〕 (計 7 件)

- 1) (招待講演、国際会議) 2018.6.4-14, Perugia (Italy), CIMTEC 2018 - 14th International Ceramics Congress & 8th Forum on New Materials.  
“The theory of precipitation hardening revisited: the effect of crystal structure on the obstacle strength.”  
Yoshitaka Matsukawa
- 2) (国内会議) 2018.3.19-21、千葉、日本鉄鋼協会 2018 年春の大会  
鋼に析出した G 相及び Cr23C6 の析出物/マトリックス界面を模擬したモデル試料の作成  
松川義孝
- 3) (招待講演、国際会議) 2017.10.22-26, Cancun (Mexico), SIPS2017 (Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition 2017)  
“Recent progress on the theory of precipitation hardening in nuclear materials research.”  
Yoshitaka Matsukawa
- 4) (国内会議) 2017.9.19-21、仙台、日本金属学会 2017 年秋期大会  
オロワン機構に及ぼす析出物の結晶構造の影響について  
松川義孝、大熊一平、佐藤裕樹、牟田弘明、阿部弘亨
- 5) (招待会議、国内会議) 2017.6.30、大阪、日本材料学会 金属ガラス部門委員会 研究会  
原子力材料の実機材における拡散誘起アモルファス化  
松川義孝
- 6) (招待講演、国際会議) 2017.2.26-3.2, San Diego (USA), TMS2017 (The Minerals, Metals & Materials Society 2017 Annual Meeting)  
“The two-step nucleation of G-phase in ferrite: the critical size and composition for the structural change of solute clusters.”

Yoshitaka Matsukawa, Yuta Kakubo, Takeshi Toyama, Yasuyoshi Nagai, Tomoaki Takeuchi, Tomoaki Suzudo, Hideo Watanabe, Hiroaki Abe

7) (国内会議) 2016.9.21-23、大阪、日本鉄鋼協会 2016 年秋の大会  
フェライトにおける G 相の二段階核形成  
松川義孝、永井康介、武内伴照

〔図書〕(計 2 件)

1) Y. Matsukawa

Crystallography of precipitates in metals and alloys: (1) Analysis of crystallography.  
in: T. Akitsu (Eds), Crystallography, IntechOpen, published online on 2019.2.21.  
DOI: 10.5772/intechopen.82693. 【27 頁】

2) Y. Matsukawa

Crystallography of precipitates in metals and alloys: (2) Impact of crystallography on precipitation hardening.  
in: T. Akitsu (Eds), Crystallography, IntechOpen, published online on 2019.2.21.  
DOI: 10.5772/intechopen.82693. 【19 頁】

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等：

(研究室) <http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~mice/members/matsukawa.php>

(個人) [https://www.researchgate.net/profile/Yoshitaka\\_Matsukawa](https://www.researchgate.net/profile/Yoshitaka_Matsukawa)

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名： 牟田弘明

ローマ字氏名： (MUTA, Hiroaki)

所属研究機関名： 大阪大学

部局名： 工学研究科

職名： 准教授

研究者番号 (8 桁)： 60362670

### (2)研究協力者

研究協力者氏名： 鈴木知明

ローマ字氏名： (SUZUDO, Tomoaki)

研究協力者氏名： 山口正剛  
ローマ字氏名： (YAMAGUCHI, Masatake)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。