

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360418

研究課題名(和文) コンビナトリアル手法を取り入れた照射環境下での経年劣化現象の解明・評価技術研究

研究課題名(英文) A combinatorial approach to the study on mechanism and evaluation techniques of materials degradation under irradiation

研究代表者

鎌田 康寛 (KAMADA, Yasuhiro)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：00294025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円、(間接経費) 4,320,000円

研究成果の概要(和文)：我々は照射損傷研究において新しい研究手法を提案する。組成勾配を有するFe-Cr単結晶薄膜を超高真空中で電子ビーム蒸着により作製し、475℃で2.4MeVのCu²⁺イオンを照射した。カー効果顕微鏡を用いて磁化過程に与える照射効果を調べた。照射領域と未照射領域の境界でスパイク磁区が観察され、スパイク磁区が消滅する臨界磁場は、9%Cr組成以上で増加した。本研究により、照射関連研究へのコンビナトリアル手法の有用性と、磁気計測に基づく非破壊脆化評価の可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：We propose a new approach for the study of irradiation degradation. An Fe-Cr single crystal film with Cr concentration gradient prepared by electron beam deposition in UHV and irradiated by 2.4MeV Cu²⁺ ions at 475°C. Irradiation effects on magnetization process were investigated using a Kerr microscope. Spike domains were observed at the boundary between irradiated and unirradiated regions, and the critical magnetic field where the spike domain disappears increased above the Cr concentration of 9%. This study shows the usefulness of combinatorial approach for the study of irradiation phenomena and demonstrates a feasibility of magnetic nondestructive evaluation of the embrittlement.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：照射損傷 非破壊評価 磁気特性

1. 研究開始当初の背景

近年、各種社会基盤構造物の高経年化に伴い、劣化機構の解明と構造材の健全性評価技術の開発が求められている。原発プラントでは压力容器(RPV)鋼の中性子照射脆化の進行が懸念され、的確に予測する上で脆化機構の解明が重要となる。また、RPVのクラッドや冷却配管ではFe-Cr合金が用いられているが、そこでは熱と照射の複合効果による脆化が問題となる。機器構造物を壊さず脆化評価できる非破壊評価法の開発が求められている。

我々は先行研究で、Fe-20%Cr合金について500熱時効実験を行い、硬度と磁気ヒステリシス曲線の保磁力とが比例関係にあることを見出し、磁気計測が熱脆化の非破壊評価に有力と考えている。一方で、これまで磁性に与える中性子照射効果の系統的研究はなかった。中性子照射には原子炉の活用が不可欠で、さらに放射化試料が扱えるホットラボ施設での特性評価が必要となり、実験が大規模で自由度が低いため系統的实验は難しい。これらを解決し、系統的研究を可能にさせる、コンビナトリアル型研究を新しく提案する。

2. 研究の目的

コンビナトリアル型研究とは、試料作製と特性評価を高効率・高精度に行う強力な研究法で、医薬品や機能性材料の開発で威力を発揮している。従来型の照射損傷研究では、試料組成や照射量などの実験条件の異なる試料を1つずつ作製して照射前後で個々の特性を1つずつ調べていた。これに対しコンビナトリアル法では、多条件の試料を一度に作製し、一度に特性評価を実施する。そのような実験を実現するために本研究では、(A)重イオン照射：中性子照射と似たカスケード損傷が生じる一方、試料が放射化しない、(B)単結晶薄膜：侵入深さの短い重イオン照射でも試料全体が損傷して特性評価が容易で、さらに単結晶を用いることでメカニズムの解釈が容易になる、(c)主に磁気特性の評価：非破壊評価への応用の可能性、の3つを組み合わせたコンビナトリアル型実験を実施する。この研究法の有用性を示すとともに、鉄系合金の照射脆化の非破壊評価法での磁気計測の適用可能性について考える。

3. 研究の方法

(1) 単結晶薄膜試料の作製

本研究では、コンビナトリアル型実験を可能とする単結晶薄膜作製装置を新しく開発した。装置は成膜室(到達真空度 2×10^{-7} Pa)と導入室の2つのチャンバーからなり、前者は3連式の電子ビーム蒸着装置(e-gun)、ランプ加熱機構、直線駆動シャッターを有する。これらを駆使することで組成勾配を有する

試料を作製することができる。例としてFe-Cr合金の実験手順の模式図を図1に示す。まず、MgO、Fe、Fe-13%Crの素材を3連式e-gunのハースに入れた。超高真空中でMgO(001)単結晶基板上にMgOを電子ビーム蒸着し、その後、直線駆動シャッターを動かして膜厚が10nmから0nmまで傾斜するようにFeを蒸着した(図1(a))。次に、作製したFeの傾斜膜とあわせた膜厚が10nmになるようにシャッターを逆向きに動かし、Fe-13%Crを蒸着した。これを3回繰り返して全体の膜厚を30nmとした。蒸着時の基板温度は室温とし、蒸着後にFeとCrの固溶温度領域の600で10分間熱処理した。6層を相互拡散させることで組成勾配を持つ(001)単結晶合金薄膜を作製した(図2(b))。

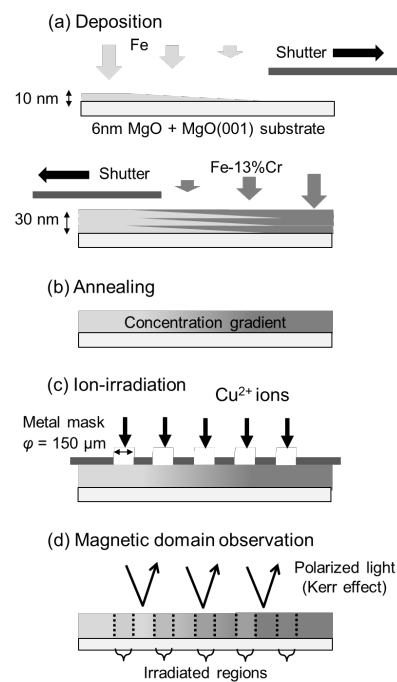


図1 コンビナトリアル型実験の一例

(2) 重イオン照射実験

重イオン照射は、九州大学応用力学研究所のタンデム型加速器を用いて実施した。高温でのコンビナトリアル型照射実験を実施するために、セラミックヒータを入れた試料ステージを新しく開発した(図2)。ステージ上に単結晶薄膜試料とメタルマスクを固定して、照射場実験用の小型引張試験機の片方のチャック部に装着し、もう片方には照射用シャッターを装着して、それらを照射チャンバー内に設置した。試料ステージの移動とシャッターによる遮蔽を組み合わせることで、照射量の制御が可能となった。

本実験では加速電圧2.4MeVのCu²⁺イオンを475で照射した。照射損傷量はSRIMコ

ードを用いて計算し、残留 Cu イオンの影響が無いことを確認した。直径 150 μm の穴を中心間距離 400 μm 間隔で並べたメタルマスクを使用して、マスク上から照射した実験の模式図を図 1(c)に示す。後で示すように、この手法で、薄膜試料の中に直径 150 μm の円内部の照射領域とそれ以外の未照射領域を同時に作製することができた。

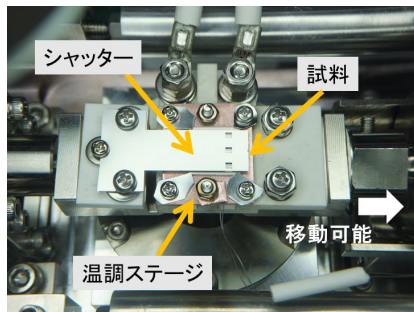


図 2 開発した重イオン照射用ステージ

(3) 構造・特性評価

電子線、偏光した可視光線、X 線、陽電子線などを用いて、様々な構造・特性評価を行った。図 1(c)の薄膜試料に対して、電子線マイクロビームアナライザを用いて調べた Cr 組成分布を図 3 に示す。横軸は薄膜上の基準位置からの距離を表しており、約 3.5mm の間で Cr 組成が 0~13% の範囲で直線的な勾配を持つ試料が作製できたことを確認した。

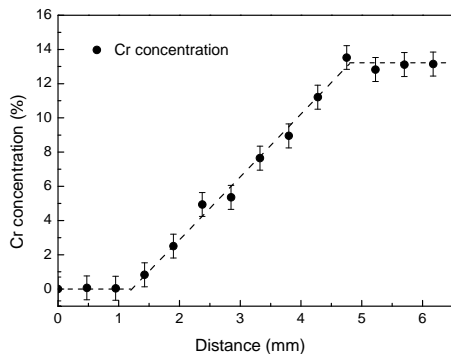


図 3 Cr 組成の分布

コンビナトリアル型の磁気特性評価として、カー効果顕微鏡（ネオアーク社製）を用いて磁区観察を行った。この顕微鏡は、偏光した可視光が強磁性体表面で反射する際に偏光方向が回転する現象を利用しており、磁化方向の違いにコントラストをつけ観察できる。この手法と組み合わせることで、様々な Cr 組成で照射領域と未照射領域の磁区を一度に調べることができる（図 1(d)）。本実験ではヘルムホルツコイルを用いて、磁化容易方向の[100]に、最小 0.50e 幅で $\pm 1000\text{e}$ 範囲で磁場を印加した。各磁場での磁区画像を保

存し、磁化過程での磁区構造の変化挙動を調べた。

また、マクロな磁気特性として VSM による磁化曲線の計測や、X 線回折による単結晶化の確認、一部の純鉄単結晶試料については、産総研の陽電子ビームラインを用いた寿命測定を実施した。

(4) 中性子照射実験

重イオン照射実験と並行して、中性子照射実験を実施した。東北大学金研の共同利用研究の枠組みでベルギー-BR2 炉により照射した、純鉄および Fe-Cu などの RPV モデル合金試料について磁気計測を実施した。

4. 研究成果

ここでは、コンビナトリアル型研究の代表的な成果として、Cr 組成が 0% から 13% の傾斜を有する Fe-Cr 合金の磁区観察の結果をまとめる（雑誌論文）。図 4 に Fe-13%Cr 合金の領域の磁区観察の結果を示す。点線内部が照射領域、外部が未照射領域で、幾つかの磁区の磁化方向を白い矢印で示した。負の飽和状態から磁場を正方向に印加した場合、磁場 90e では単磁区であるが（図 4(a)）、9.50e で下向きの新しい磁区が生じた（図 4(b)）。磁区成長の様子から、新しい磁区は照射領域の外部から発生したものと考えられる。磁場をさらに印加すると細かな磁区構造となり（図 4(c)）、20 Oe では照射・未照射の境界域でスパイク状磁区が残り（図 4(d)および(f)）、それ以上の磁場で単磁区となった（図 4(e)）。単磁区 \rightarrow 多磁区の臨界磁場 H_1 および多磁区 \rightarrow 単磁区の臨界磁場 H_2 は、それぞれ 9.5 Oe および 22 Oe と見積もられた。さらに、正の飽和状態から磁場を減少させた場合でも観察し、0% から 13%Cr の Fe-Cr 合金の正負の臨界磁場の平均値を求めた。

図 5 に Fe リッチ側の Fe-Cr 二元系状態図に、臨界磁場 H_1 , H_2 を重ねて整理した。Fe-Cr 合金は、スピノーダル分解を示す典型的な二元系合金として研究がなされてきたが、実験での検証が難しい低温度・低 Cr 組成域の状態図は今も論争が続いている。図 5 の点線は従来の状態図の二相分離線で、低温まで二相分離が生ずると言われていた。それに対して実線は最近の実験報告で、9%Cr 組成付近を境として高 Cr 組成側では二相分離するが、低 Cr 組成側では二相分離でなく規則化すると報告されている。図 5 で臨界磁場 H_1 に顕著な Cr 組成依存性は見られないが、 H_2 については 9%Cr 付近を境として大きく異なる挙動を示している。即ち、規則化領域の低 Cr 側では H_2 の値は小さく Cr 組成依存性も少ないが、二相分離領域の高 Cr 側では H_2 の値が大きく増加している。

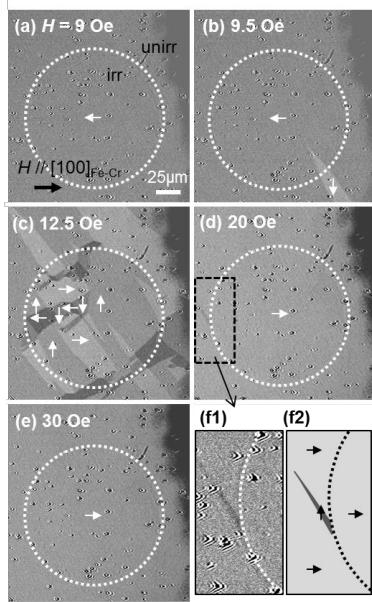


図 4 Fe-13%Cr の照射・未照射域の磁区

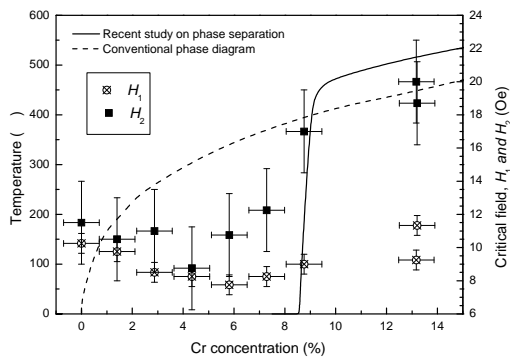


図 5 状態図と各 Cr 組成での臨界磁場の関係

Fe-Cr 合金の磁性に与える照射効果のメカニズムは、状態図と対応させることで次のように考察される。多磁区から単磁区構造になる際、照射・未照射の境界領域にスパイク状磁区が残留し、特に 9%Cr 以上でその安定性が増して臨界磁場 H_2 が増大した。スパイク状磁区は非磁性介在物周辺や結晶粒界でよく見られる。前者では介在物境界での磁気モーメントの有無により、後者では結晶粒界での容易磁化方向の違いにより磁極が発生するため、スパイク状磁区が安定化する。照射領域では空孔クラスターや転位ループ等の照射欠陥が形成するが、それらの挙動の急激な組成依存性の報告は知られていない。このことから、約 9%Cr を境として高 Cr 組成の合金では照射により二相分離が進み、主にそれが照射・未照射境界で磁化の大きさや向きの違いを引き起こし、スパイク状磁区の安定性が増した可能性が考えられる。

並行して行った実験において、我々は、高

Cr 組成の Fe-20%Cr 単結晶薄膜において重イオン照射による保磁力の増加を確認しており、二相分離の照射促進現象の可能性を見出している（雑誌論文）。今回のコンビナトリアル型研究の実施により、9%から 13%Cr の範囲の Cr 組成の合金でも同様の現象が初めて確認された。一方、9%Cr 以下でも照射・未照射境界でスパイク磁区が生じることから照射効果は存在すると言える。9%Cr 以上の場合と比べて臨界磁場は小さく、その境界は最近の状態図から予想される二相分離の有無と対応することがわかった。

以上のように照射による Fe-Cr 合金の磁性の変化が確認され、照射脆化の磁気的非破壊評価の可能性を示すことができたが、9%Cr 付近を境に磁化過程の振る舞いが異なることから、評価対象となる材料の Cr 組成に十分注意を払う必要がある。磁性変化の主因として考えられる二相分離の照射促進に関しては、組織の直接観察を行っておらず今後の課題と言える。また、本研究では照射効果の素過程を調べるため単結晶薄膜を利用したが、炉内構造物として使われる実用合金はすべて多結晶であるため、多結晶状態に起因する性質についても今後検討する必要がある。

以上の研究成果の他に、陽電子 μ ビームを用いたコンビナトリアル型研究の提案（学会発表）や、中性子照射したバルク材の磁気特性と初期転位組織との関係の解明（論文発表）などで成果をあげることができた。

本事業において、照射損傷研究におけるコンビナトリアル型研究を初めて提案・実施し、その有用性を示すことができた。この研究を展開させることで、脆化機構のさらなる解明と非破壊評価法の構築に役立てることができ

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 6 件)

鎌田康寛, 兜森達彦, 小林悟, 菊池弘昭, 渡辺英雄, Fe-Cr 合金の照射損傷と磁性のコンビナトリアル型研究, 日本 AEM 学会誌 Vol. 22, 2014, 印刷中, 査読有。

Y. Kamada, H. Watanabe, S. Mitani, J. N. Mohapatra, H. Kikuchi, S. Kobayashi, M. Mizuguchi and K. Takanashi, Ion-irradiation enhancement of materials degradation in Fe-Cr single crystals detected by magnetic technique, J. Nucl. Mater., Vol. 442, 2013, pp. S861-S864, 査読有。

10.1016/j.jnucmat.2012.11.042

H. Watanabe, A. Hiragane, S. Shin, N. Yoshida, Y. Kamada, Effects of Stress on Radiation-induced Hardening of A533B and Fe-Mn model alloys, J. Nucl. Mater., Vol.442,

2013, S776-S778, 査読有.

10.1016/j.jnucmat.2013.04.029

Y. Kamada, J. N. Mohapatra, H. Kikuchi, S. Kobayashi, T. Murakami and H. Watanabe, Neutron Irradiation Effects on Mechanical and Magnetic Properties of Pre-deformed Iron-based Model Alloys, Journal of the Magnetism Society of Japan, Vol. 37, 147-150, 2013, 査読有.

S. Kobayashi, H. Sato, T. Iwawaki, T. Yamamoto, D. Klingensmith, G.R. Odette, Y. Kamada, and H. Kikuchi, Effect of long-term thermal aging on magnetic property in reactor pressure vessel steels, J. Nucl. Mater., Vol. 439, 2013, 131-136. 査読有.

10.1016/j.jnucmat.2013.04.012

H. Kikuchi, Y. Kamada, S. Kobayashi, J. Echigoya and H. Watanabe, Characteristics of Barkhausen noise and permeability on neutron irradiated pure Fe and Fe-Cu alloy, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, Vol.39, 2012, 609-614, 査読有.

10.3233/JAE-2012-1518

[学会発表](計14件)

N. Oshima, Y. Kamada, H. Watanabe, A. Kinomura, R. Suzuki, Development of a combinatorial technique for defect analysis with a positron microprobe, 2nd Japan-China Joint Workshop on Positron Science (JWPS2013), Dec.21-23, AIST, Tsukuba

大島永康, 鎌田康寛, 渡辺英雄, 木野村淳, 鈴木良二, 陽電子マイクロプローブを用いたコンビナトリアル欠陥分析法の開発, KUR 研究会 陽電子科学とその理工学への応用, 熊取, 京大原子炉実験所, 2013.12.6-7

佐藤拓也, J. N. Mohapatra, 鎌田康寛, 小林悟, 熱時効した高Cr鋼の磁気特性, 2013 東北大学金属材料研究所ワークショップ, 東北大金研, 仙台, 2013.11.7.

Y. Kamada, J. N. Mohapatra, S. Kobayashi, H. Kikuchi and H. Watanabe, Neutron irradiation effects on the magnetic properties of Fe-Cr alloys, ICFRM16, A095, Beijing, China, Oct. 21-25, 2013.

Y. Kamada, H. Watanabe, S. Mitani, N. Oshima, S. Kobayashi, J. Echigoya, M. Mizuguchi and T. Takanashi, Magnetic and electrical properties of ion-irradiated single crystal iron films, ICFRM16, A100, Beijing, China, Oct. 21-25, 2013.

兜森達彦, 鎌田康寛, 小林悟, 菊池弘昭, 渡辺英雄, 濃度勾配を持つ Fe-Cr 単結晶合金薄膜の作製と磁化過程に与える重イオン照射効果, 日本金属学会 2013 年秋期 (第 153 回) 講演大会, 金沢大, 金沢, 2013.9.17.

下山勇暢, 鎌田康寛, 菊池弘昭, 小林悟, 渡辺英雄, 三谷誠司, 水口将輝, 高梨弘毅, 単結晶 Fe-20%Cr 合金薄膜の磁気ヒステリシス特性のイオン照射量依存性, 日本金属学会

2013 年春期 (第 152 回) 講演大会, 東京理科大学, 東京, 2013.3.27

鎌田康寛, J.N.Mohapatra, 菊池弘昭, 小林悟, Fe-Cr 合金の熱時効による硬度・磁気特性変化, 2012 東北大学金属材料研究所ワークショップ, 仙台, 東北大金研, 2012.11.8

Y. Kamada, T. Kawahara, T. Shimoyama, H. Kikuchi, S. Kobayashi and H. Watanabe, Magnetic domain observation of ion-irradiated Fe and Fe/Cr/Fe epitaxial films, ICAUMS2012, 4pPS-33, p.330, Nara, Japan Oct. 2-5, 2012.

鎌田康寛, J. N. Mohapatra, 菊池弘昭, 小林悟, 渡辺英雄, 照射過程での純鉄・低合金鋼の磁気特性変化 - 冷間圧延した純鉄の磁性-, 九州大学応用力学研究所研究会 炉内構造物の経年劣化に関する研究集会, 九大応力研, 春日, 2012.7.4.

下山勇暢, 細井三蔵, 鎌田康寛, 菊池弘昭, 小林悟, 渡辺英雄, 三谷誠司, 高梨弘毅, 高温及び照射環境下での Fe-20%Cr 合金単結晶薄膜の磁性の変化, 日本金属学会春期講演 (第 150 回)大会, 横浜国立大学, 2012.3.28-30

J. N. Mohapatra, Y. Kamada, H. Kikuchi, S. Kobayashi and H. Watanabe, Mechanical and magnetic properties of thermally aged and neutron irradiated Fe and Fe-Cu alloy, NDE2011, 2-21C-2, Chennai, India, Dec 6-10, 2011.

J. N. Mohapatra, Y. Kamada, H. Kikuchi, S. Kobayashi, J. Echigoya, D.G. Park, and Y.M. Cheong, Evaluation of thermal embrittlement in Fe-Cr alloys by magnetic and electromagnetic acoustic resonance techniques, NDE2011, 1-13D-2, Chennai, India, Dec 6-10, 2011.

Y. Kamada, J. Mohapatra, H. Kikuchi, S. Kobayashi, and H. Watanabe, Neutron Irradiation Effect on the Magnetic Properties of Cold-Rolled Iron and Iron-Copper Alloy, The 15th ICFRM, 15-404, B-88, Charleston, USA, Oct. 16-22, 2011.

[その他]

http://www.ndesrc.eng.iwate-u.ac.jp/kamada/?page_id=235

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鎌田 康寛 (KAMADA, Yasuhiro)
岩手大学・工学部・教授
研究者番号:00294025

(2) 研究分担者

菊池 弘昭 (KIKUCHI, Hiroaki)
岩手大学・工学部・准教授
研究者番号:30344617

小林 悟 (KOBAYASHI, Satoru)
岩手大学・工学部・准教授
研究者番号:30396410

村上 武 (MURAKAMI, Takeshi)

岩手大学・工学部・技術専門職員
研究者番号:60466513
渡辺 英雄 (WATANABE, Hideo)
九州大学・応用力学研究所・准教授
研究者番号:90212323
大島 永康 (OSHIMA, Nagayasu)
独立行政法人産業技術総合研究所
・計測フロンティア研究部門・主任研究員
研究者番号:00391889

(3) 連携研究者

荻 博次 (OGI, Hirotsugu)
大阪大学・基礎工学研究科・准教授
研究者番号:90252626
三谷 誠司 (MITANI, Seiji)
独立行政法人物質・材料研究機構・スピント
ロニクスグループ・グループリーダー
研究者番号:20250813
高梨 弘毅 (TAKANASHI, Koki)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号:00187981
鈴木 良一 (SUZUKI, Ryoichi)
独立行政法人産業技術総合研究所
・計測フロンティア研究部門・首席研究員
研究者番号:80357300
木野村 淳 (KINOMURA, Atsushi)
独立行政法人産業技術総合研究所
・計測フロンティア研究部門・主任研究員
研究者番号:90225011