

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289361

研究課題名(和文)多結晶効果の高効率・高精度解明を実現するコンビナトリアル型照射損傷研究の新提案

研究課題名(英文)Effective and precise investigation on irradiation degradation and its evaluation in polycrystalline materials using a combinatorial approach

研究代表者

鎌田 康寛 (KAMADA, Yasuhiro)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：00294025

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：鉄基合金は原子炉や核融合炉の重要な構造材料である。照射や高温環境下で脆化が生じるため、そのメカニズムの解明と非破壊評価法の開発が、発電所の安全な運転で必要である。本研究では、(1)鉄基合金薄膜のイオン照射材の磁気特性、(2)中性子照射および熱時効したFe-Cr 2元合金、(3)クラッド付き圧力容器鋼、熱時効した(4) F82鋼と(5)二相ステンレス鋼の、多結晶バルク材の電磁特性と微細組織を効果的に調べた。硬さと電磁特性の相関メカニズムを明らかにするとともに、非破壊評価法としての有用性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Iron based alloys are important structural materials in fission and fusion reactor components. Since thermal and radiation exposure cause materials embrittlement, it is necessary to clarify the degradation mechanism and to develop its nondestructive evaluation (NDE) techniques for the safe and reliable operation of power plants. In this study, (1) magnetic properties of ion-irradiated iron-based thin films, electromagnetic properties and microstructures of polycrystalline bulk specimens of (2) neutron-irradiated & thermally-aged Fe-Cr binary alloys, (3) cladded RPV steels, thermally-aged (4) F82H steels and (5) duplex stainless steels were investigated effectively. We clarified the correlation mechanisms between hardness and electromagnetic properties, and demonstrated feasibilities of their NDE techniques.

研究分野：工学

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

近年のインフラ構造物の高経年化に伴い、構造材料の劣化機構の解明と健全性の評価技術の開発が求められている。原発では压力容器 (RPV) 鋼の照射脆化問題があり、監視試験片の欠乏が世界的問題となっている。現状の試験と併用でき、原理的には RPV 自体の検査も可能な非破壊評価法が開発が期待されている。さらに、RPV クラッド・冷却管や次世代炉材では Fe-Cr 合金の脆化評価も必要である。脆化進行時のナノスケール組織と各種物理特性の変化に着目した、非破壊脆化評価法が開発が期待される。原子炉を用いる中性子照射実験は系統的な実験が困難であるため、申請者は単結晶薄膜+イオン照射+プローブ物性評価で効率的実験が可能なコンビナトリアル型研究を提案している。一方で、実用構造材料は多結晶で様々な元素を含んでいる。それらの影響を解明することが、電磁特性計測に基づく非破壊劣化評価技術を確立する上で不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、鉄系合金の薄膜試料、各種モデル合金および実用鋼のバルク材の照射実験および模擬劣化実験を実施する。それらの電磁特性と微小硬度を調べるとともに、EBSD・FIB・STEM・APT 等のマクロからナノスケールをカバーする金属微細組織の評価技術を駆使して、電磁特性に与える材料劣化の影響とナノ・微細組織との関係を調べる。その際、実用材料の非破壊劣化評価への適用を念頭におき、特に多結晶・多元素効果の解明について効率的・効果的に取り組む。

3. 研究の方法

(1) 薄膜の重イオン照射実験

本研究では、超高真空蒸着装置 (岩手大既存) にイオンポンプと RHEED (反射高速電子線回折) 装置を新たに設置し、真空環境と膜質評価機能を改善して成膜を実施した。3 連式電子ビーム蒸着装置を用いて、Fe, Fe-Cr, Ni, Fe-Ni 等のエピタキシャル薄膜を作製した。それらについてタンデム型加速器による重イオン照射 (主に 2.4MeV の Cu^{2+} 。九州大設置) を実施した。損傷度は SRIM 計算により見積もった。VSM および磁区観察顕微鏡により磁気特性を調べ、照射効果を検討した。

(2) 多結晶バルク材の照射・熱時効実験

① 試料作製

アーク炉で作製したモデル合金をベルギー BR2 炉で中性子照射し、照射後実験を HL で実施した (東北大金研共同利用)。並行して岩手大において、モデル合金と実用材料の熱時効実験を、真空電気炉を用いて実施した。

② 電磁特性計測

主に材料劣化前後の磁化曲線の変化を調べた。薄板型バルク試料を検出コイルに挿入し、試料に励磁コイルを巻いた磁気ヨークを接触させ、低周波数の三角波電流で励磁し、

誘起電圧を積分して $B-H$ 曲線を求めた。一部の試料については VSM により $M-H$ 曲線と $M-T$ 曲線を測定した。さらに材料劣化前後でのゼーベック係数および導電率の変化についても調べた。前者は温度差をつけた銅製ステージに試料を押し当て、ナノボルトメータで熱起電力を計測しゼーベック係数を算出した。後者は 4 端子法を用いた。以上の電磁特性計測はすべて岩手大で実施した。

③ 微細組織観察

広域の組織観察では、電界放出型 SEM に設置した EBSD 装置 (電子後方散乱回折、岩手大設置、雑誌論文①) を使い、結晶構造・方位・粒界分布などを調べた。さらに FIB 装置 (集束イオンビーム、岩手大設置) を使い、バルク材の局所領域から微小試料をピンポイントで切り出し、収差補正 STEM-EDS (九大設置) および APT (アトムプローブ、東北大設置) でナノスケール組織評価を実施した。

4. 研究成果

主な成果を 5 つに分類し以下にまとめた。

(1) 薄膜の重イオン照射

蒸着装置を大幅に改造したことから、最初に純鉄の薄膜成長の詳細を RHEED および AFM により調べた (図 1-1)。室温蒸着した $\text{Fe100nm}/\text{MgO}(001)$ では (221) と (001) ドメインが成長し、蒸着後にアニールすると 250°C 以上で (221) ドメインが消滅し、(001) ドメインのみとなった。300°C 蒸着では、高密度な (001) ドメインのみ観察され、アニール後に帯状の網目組織となった。以上より、良質な $\text{Fe}(001)$ 単結晶薄膜を作製するためには、室温蒸着し、その後高温アニールする方法が有用であることがわかった。Fe-20%Cr 合金でも同様のエピタキシャル成長挙動が観察された (学会発表⑩⑬)。

その後、多結晶薄膜の実験について検討を重ねたが、上質な試料の作製が困難であることがわかった。当初のアイデアでは、金属多結晶基板上に結晶粒径以下の径の小穴をあけたメタルマスクを重ねて蒸着し、それぞれの粒界上にエピタキシャル成長させた薄膜の磁気特性を調べ、各粒界性格と対応させて挙動を整理する構想であったが、粒界を含む平坦な多結晶基板の作製が困難なことが判明した。そのため今回の薄膜実験では、主にエピタキシャル薄膜の原子配列と磁気特性に与える照射効果の解明に力点を置いた。

その実験の一つに Ni および Fe-Ni 合金のエピタキシャル膜の作製とイオン照射効果の検討があげられる。これらは成膜が容易な鉄と異なり面心立方格子の構造を持つが、高温蒸着もしくは蒸着後の 1000°C アニールで MgO 上にエピタキシャル膜が作成できることがわかった。Fe-xNi 薄膜 ($x = 33, 40, 100\%$) を重イオン照射 (温度: 室温、照射量: 0.3-0.9 dpa) し、磁化温度曲線を調べたところ、Fe-33Ni 薄膜でキュリー温度の高い磁性相が発現することがわかった。磁気変態温度に与

える照射効果は、原子力・核融合分野のみならず、加速器分野でも興味を持たれており、今後研究を展開していきたい。

これらの他に、Fe-Cr 合金薄膜の磁気特性に与える照射効果の検討（学会発表⑮）や、同一試料内で照射損傷量に分布をもたせた Fe 薄膜の陽電子 μ ビームによる寿命計測（雑誌論文④）で成果をあげた。

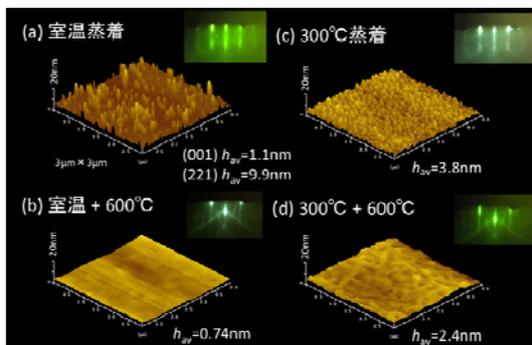


図 1-1 Fe 薄膜の成長の様子(AFM と RHEED)

(2) Fe-Cr 2 元合金バルク材

照射・高温環境下での Fe-Cr モデル合金の硬度と磁気特性、ナノスケール組織の変化を調べた（雑誌論文③、学会発表④⑤⑥ほか）。熱時効実験では実用鋼（高転位密度）における転位の影響を検討するため圧延率（CR）を系統的に変えた Fe-20%Cr 2 元合金を作製した。中性子照射（温度：290°C、照射量： 1.0×10^{24} n/m²）と等温熱時効（温度：500°C、時効時間：1h - 480h）を実施したところ、未圧延材については、硬度と保磁力がともに増加することを確認した。APT 観察の結果、すべての試料で照射および熱時効前に見られなかった Cr の濃化部が確認できた（図 2-1）。APT データの解析の結果、照射材、熱時効材（CR0 および CR80）で、それぞれ数密度は、 6.5×10^{24} 、 5.0×10^{23} 、 8.3×10^{23} （個/m³）、球換算半径は、0.7、2.2、2.0（nm）であった。濃化部の最大 Cr 濃度は、照射材で約 50%、熱時効材で約 80%であった。以上より、熱時効材と異なり、照射材では数密度の高い微細な Cr リッチクラスターが形成することがわかった。収差補正 STEM による広域観察をした結果、圧延した熱時効材では APT 観察領域からはみ出してしまいう大きなサイズの析出物が多数見られ、転位に沿って形成した析出物も確認できた（図 2-2）。このことから圧延により、二相分離が促進されたと考えられる。未圧延材と圧延材で、熱時効による保磁力の増加率を比較したところ後者で大きく、析出物サイズが大きいほど磁気特性に強い影響を与えることが明らかにされた。

以上の他に、中性子照射量を系統的に変えた Fe-xCr 多結晶バルク合金（x=5, 10, 15, 20%）の硬化挙動を明らかにした。

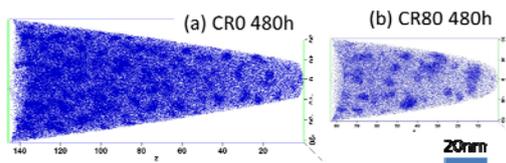


図 2-1 Fe-20%Cr 熱時効材の Cr マップ(APT)

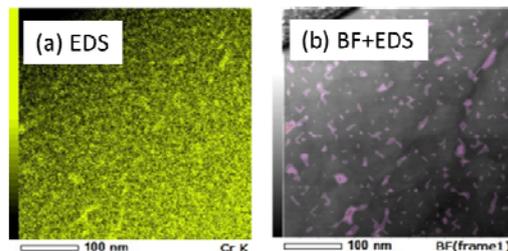


図 2-2 Fe-20%Cr(CR80, 480h)の Cr マップ(STEM)

(3) RPV クラッド材

軽水炉 RPV では、オーステナイト系ステンレス鋼が低合金鋼に内張りされている。RPV の非破壊評価法の基礎研究として、クラッド付き RPV 鋼の組織と硬さ、磁気特性の対応関係について調べた。試料は厚さ 4mm のクラッドを含むモックアップ材を使った。溶接境界近傍の低合金鋼側では①粗大ブロック状組織が、溶接境界から 8mm 離れた領域では②粒径の小さい微細組織が見られ、それ以上で③母材組織が観察された。①②は溶接時の熱影響組織（HAZ）と考えられる。VSM による磁化測定によりクラッド部で少量の強磁性相が確認され、その飽和磁化から見積もられる δ -フェライト量は、EBSD 観察から見積もられる値と一致した。クラッド表面を原点（溶接境界位置：約 4mm）としたときの、位置ごとの硬さと保磁力の対応関係をまとめた。硬さと保磁力はともに熱影響部で大きく、母材に近づくにつれて小さくなっており、両者に非常に良い相関があることがわかった（図 3-1）。以上の結果から、クラッド部の δ -フェライト量や、熱影響部及び母材の硬さの変化を、磁気計測により非破壊評価できる可能性が考えられる。HAZ 部の磁気特性の照射効果や、クラッド表面形状の影響をさらに調べる必要があるが、RPV の内側から HAZ 部の厚さを非破壊推定できること、さらに RPV 自体の照射脆化評価の可能性を示唆している。

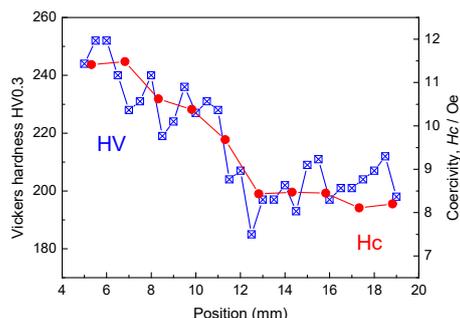


図 3-1 モックアップ材の硬さと保磁力の位置依存

(4) F82H 鋼

核融合炉材料として期待されている低放射化フェライト鋼のバルク材の、微細組織と硬度・電磁特性の関係を調べた(学会発表⑧)。未圧延材とクロス圧延材の2種類のF82H鋼を所定の温度で1時間、等時焼鈍し、微細組織(図4-1)と硬度および磁化曲線(図4-2)の関係を調べた。その結果、未圧延材と圧延材では硬度と保磁力の変化挙動に違いがあることがわかった。未圧延材は800°Cまでの焼鈍で微細組織、硬度および保磁力にほとんど変化はなかった。一方、圧延材では700°C以上の焼鈍で粗大な再結晶粒が形成し、硬度と保磁力が大幅に減少した。900°Cの焼鈍では未圧延材・圧延材に関わらず、冷却時のマルテンサイト変態に起因すると考えられる硬度と保磁力の急増が共に確認された。注目すべき点として、低時効温度での圧延材の硬度と保磁力の変化挙動の違いがあげられる。500°Cまで硬度は微増傾向、保磁力は減少傾向を示し、硬度と保磁力に負の相関が見られた。一般に、加工硬化や析出硬化により硬度が増加すると、導入された転位や析出物により磁壁の移動が妨げられ保磁力が増加し、硬度と保磁力に正の相関が生じると言われている。本研究の結果は、硬化メカニズムによって相関が変わることを示しており、材料劣化の非破壊評価法として磁気計測を適用する際に注意が必要であることを示している。

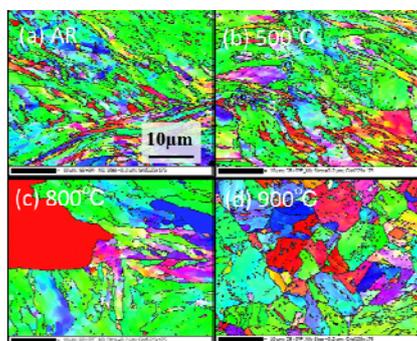


図 4-1 F82H 圧延材の組織変化 (EBSD 方位マップ)

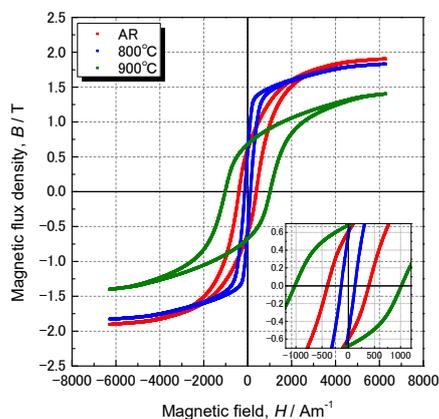


図 4-2 F82H 圧延材の磁化曲線

(5) 二相ステンレス鋼

軽水炉 RPV 配管の一部で二相ステンレス鋼が利用されており、また、少量の δ 相を含む RPV の内貼りクラッドも二相ステンレス鋼である。それらの材料劣化と電磁特性および、マイクロ及びナノ組織の対応関係について考えるため、S32750 二相鋼(α 相と γ 相)を用いた等温時効実験(500°C)を実施した。 α 相の硬さは時効初期に急増し、時効後期では緩やかに上昇した。保磁力は時効初期に微増したが、時効時間が長くなるにつれて大幅に増加した。ゼーベック係数も初期と後期での二段階の増加が確認された。FIB 加工により α 相から微小試料を切り出し、APT による組織観察を行った結果、未時効材の元素分布は同様であったが、10h 時効材では窒素を含有した微細な針状析出物が多数観察された。480h 時効材では Cr が濃化した縞状組織や、Mo が多く含まれるブロック状析出物、針状析出物が観察された。これらの解析結果は TEM 観察の結果とも一致した。この二相鋼では時効初期にシャルピー衝撃試験値が急激に低下して熱脆化が生じる。その原因は Fe と Cr の二相分離(スピノーダル分解)によるものと予想していたが、APT で時効初期に二相分離は確認できず、針状析出物の形成が関係していることがわかった。この組織変化に電磁特性が敏感に応答することが明らかにされた。

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 4 件)

① M. Kamaya, K. Kubushiro, Y. Sakakibara, S. Suzuki, H. Morita, R. Yoda, D. Kobayashi, K. Yamagiwa, T. Nishioka, Y. Yamazaki, Y. Kamada, T. Hanada and T. Ohtani, Round robin crystal orientation measurement using EBSD for damage assessment, Mechanical Engineering Journal, Vol.3, No.3, 16-00077, 1-15, 2016

② J.M. Mohapatra and Y. Kamada, Magnetic hysteresis Loop as a Tool for the Evaluation of Spheroidization of Cementites in Pearlitic Steels, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol.24, No.4, pp.1551-1557, 2015

③ 鎌田康寛, 古山由香, 小林悟 等温時効した高転位密度 Fe-Cu 合金の磁気ヒステリシス・熱起電力計測による硬度推定, 日本 AEM 学会誌, Vol.23, No.2, pp.320-325, 2015

④ N. Oshima, Y. Kamada, H. Watanabe, A. Kinomura and R. Suzuki, Development of Combinatorial Defect analysis with an Intense Positron Microprobe, JJAP Conf. Proc. 2, 011306/1-10, 2014

[学会発表] (計 21 件)

① 相原雄太, 鎌田康寛, 村上武, 小林悟, 渡辺英雄, クラッド付き原子炉圧力容器鋼の磁気特性, 日本金属学会 2017 年春期講演大会

(第 160 回), 2017.3.15, 首都大学東京(八王子)
② H. Watanabe, T. Tanaka, Y. Kamada, Radiation induced hardening of A533B under neutron irradiation, 4th Nuclear Materials Conference, NuMat2016, Nov. 9, 2016, Montpellier (France)
③ Y. Kamada, T. Sato, T. Murakami, S. Kobayashi, Thermoelectric power and magnetic hysteresis measurements on thermally aged high chromium martensitic steel, 4th Nuclear Materials Conference, NuMat2016, Nov. 8, 2016, Montpellier (France)
④ Y. Kamada, M. Je, J.N. Mohapatra, T. Murakami, S. Kobayashi, H. Watanabe, Effect of pre-deformation on microstructures, hardness, and magnetic properties of thermally aged Fe-Cr binary alloys, 4th Nuclear Materials Conference, NuMat2016, Nov. 8, 2016, Montpellier (France)
⑤ Y. Kamada, T. Kabutomori, J.N. Mohapatra, S. Kobayashi, H. Watanabe, Nanoscale-structures and magnetic properties of neutron and ion irradiated Fe-Cr binary alloys”, 4th Nuclear Materials Conference, NuMat2016, Nov. 7, 2016, Montpellier (France)
⑥ 鎌田康寛, 諸武煥, J.N.Mohapatra, 村上武, 小林悟, 渡辺英雄, 中性子照射および熱時効した FeCr 合金の微細組織と硬度および磁気ヒステリシス特性の関係, 第 25 回 MAGDA コンファレンス, 2016.11.2, 桐生市民文化会館(桐生)
⑦ 鎌田康寛, 村上武, 小林悟, 菊池弘昭, 渡辺英雄, 電子線照射した純鉄の照射欠陥と磁壁の直接観察, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会(第 159 回), 2016.9.22, 阪大(豊中)
⑧ 相原雄太, 鎌田康寛, 村上武, 小林悟, 酒瀬川英雄, 谷川博康, 等時焼鈍した F82H 鋼の微細組織と硬度および保磁力の関係, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会(第 159 回), 2016.9.21, 阪大(豊中)
⑨ 諸武煥, 鎌田康寛, 村上武, 小林悟, 渡辺英雄, Fe-20%Cr 合金の硬度と磁気特性に与える中性子照射と熱時効の影響, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会(第 159 回), 2016.9.21, 阪大(豊中)
⑩ 高橋智史, 辻村一樹, 鎌田康寛, 小林悟, 室温成長させた Fe 及び Fe-20%Cr/MgO(001) 薄膜の成長方位と表面モフォロジー, 日本金属学会 2016 年春期講演大会(第 158 回), 2016.3.23, 東京理科大(東京)
⑪ 鎌田康寛, 兜森達彦, 諸武煥, J.N. Mohapatra, 小林悟, 渡辺英雄, Fe-20%Cr 合金の硬度と磁気特性に与える熱時効と中性子照射の影響, 日本金属学会 2015 年秋期講演大会(第 157 回), 2015.9.17, 九大(福岡)
⑫ 諸武煥, 佐藤拓也, 鎌田康寛, マルテンサイト系ステンレス鋼の硬度、磁気・熱起電力特性の時効時間依存性, 日本鉄鋼協会第 170 回秋季大会, 2015.9.17, 九大(福岡)
⑬ 前田紘希, 高橋智史, 鎌田康寛, 小林悟,

MgO(001)上に成長させた Fe および Fe-20%Cr 薄膜の RHEED 観察, 日本金属学会 2015 年秋期講演大会(第 157 回), 2015.9.16, 九大(福岡)
⑭ 鎌田康寛, J.N. Mohapatra, 小林悟, 菊池弘昭, 渡辺英雄, 高転位密度鉄合金の中性子照射硬化挙動と磁気ヒステリシス特性, 第 23 回 MAGDA コンファレンス, 2014.12.5, サンポートホール高松(高松)
⑮ 兜森達彦, 鎌田康寛, 小林悟, 三谷誠司, 渡辺英雄, Fe-Cr2 元合金の磁気ヒステリシス特性に与える照射効果, 日本金属学会東北支部第 30 回研究発表大会, 2014.12.10, 岩手大(盛岡)

(他 6 件)

[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・理工学部・教授
研究者番号:00294025

(2) 研究分担者

小林 悟 (KOBAYASHI, Satoru)
岩手大学・理工学部・准教授
研究者番号:30396410
村上 武 (MURAKAMI, Takeshi)
岩手大学・理工学部・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)
国立研究開発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

辻 伸泰 (TSUJI, Nobuhiro)
京都大学・工学研究科・教授
研究者番号:30263213
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
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
谷川 博康 (TANIGAWA, Hiroyasu)
国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・六ヶ所核融合研究所・核融合炉材料研究・グループリーダー
研究者番号:50354668