

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24246155

研究課題名(和文) 先端ナノ組織分析による事故時加熱環境を考慮した原子炉構造材料の劣化機構解明と予測

研究課題名(英文) Atomic scale observation of grain boundary segregation in nuclear materials by atom probe tomography and study on mechanism of grain boundary degradation

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) 35,700,000円

研究成果の概要(和文)：福島第一原発事故以来、国民の原子力に対する安全への要請は極めて高くかつ緊急課題である。本研究では、従来は想定していない高温環境に圧力容器等の原子炉構造材料が曝されたときに、材料に生じる変化を最新のナノスケールの分析手法で解明し、それが材料の機械的特性等に与える影響を明らかにした。例えば、長期間中性子照射された圧力容器の監視試験片では、450℃程度の高温に曝されると、微細な銅富裕析出物の粗大化が起きることなど、未照射材と比べて変化の促進や異なる振る舞いを示すことがわかった。また、計算機シミュレーションによってナノスケールの組織変化と機械的特性との関係も明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have studied the microstructural changes of the structural materials of the nuclear reactors, which are very important for the integrity of the reactors, exposed by long-term neutron irradiation followed by the unexpected temperature rise above 450°C by using state-of-the-art nanoscale techniques, and have revealed the effects on the mechanical properties. The obtained results showed the different behavior in the irradiated materials from that in un-irradiated materials after the high temperature exposure. For example, the coarsening of irradiation induced Cu-rich precipitates in surveillance specimens of a reactor pressure vessel are observed. The complementary theoretical calculation revealed the relationship between the microstructural changes and mechanical property changes.

研究分野：工学

キーワード：粒界偏析 粒界脆化 3次元アトムプローブ 原子炉高経年化

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非常に高く、その期待に今応えることは、原子力研究者にとって最も優先して行うべき緊急課題の一つである。福島原発の事故自体は経年劣化が原因ではないと言われているが、従来想定されていない事象の発生に対して、長年の使用（中性子照射など）によって既に経年劣化した材料が耐えられるのか、材料科学の観点から予測することは非常に重要である。しかしながら、これまでの研究は想定された使用環境に対応する経年劣化の研究のみであり、上記のような過酷な環境に曝された照射材料の系統的な研究はほとんど行われていない。

例えば、原子炉が短時間でも空焚き状態になった場合、圧力容器（低合金鋼の本体と、本体を腐食環境から守る内張りの肉盛り溶接ステンレスからなる）で中性子照射の影響を受ける部位では通常稼働時に比べて数百℃加熱される可能性がある。このような高温環境下では、(1)低合金鋼中の不純物・溶質原子のナノ析出物や、P等の不純物の粒界偏析による脆化、(2)肉盛り溶接ステンレス鋼中のδフェライト相におけるCrの濃度揺らぎ（スピノーダル分解）の促進による耐食性の低下等が考えられる。さらに重要なのは、既に長年の中性子照射を受けた材料では、照射欠陥の回復過程で不純物拡散が促進され、未照射の材料に比べて、これらの変化がより顕著に起こりうることである。

我々は、これまで圧力容器鋼の経年劣化（照射脆化）機構を、3次元アトムプローブ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解明してきた。従来の手法では高精度の解析が困難だった不純物Cuのナノ析出物やPの粒界偏析に加えて、これらを引き起こす照射欠陥の振る舞いをこれらの手法で解明することによって、初めて照射脆化機構が明らかになり、得られた知見は最近の脆化予測式等にも反映されている。

以上の状況を踏まえ、従来取り組まれてこなかった想定外の過酷な環境における原子炉構造材料の劣化機構の研究を行うことは大変重要である。

2. 研究の目的

本研究では、従来は想定していない高温環境に原子炉構造材料が曝されたときに、材料に生じる変化を最新のナノスケールの分析手法で明らかにし、それが材料の機械的特性等に与える影響を解明し予測することを目指した。特に、安全上最重要機器である原子炉圧力容器本体の低合金鋼とその内表面の肉盛り溶接ステンレス鋼に的を絞り、想定外の高温に曝されたときに起こる劣化の原因を明らかにする。注目すべきは、すでに長期間中性子照射を受けた材料は、未照射材に比べて劣化が速い可能性が高いことである。

本研究ではこの点を最新の材料科学から明らかにすることを目標とした。

3. 研究の方法

本研究では、原子炉構造材料の中でも特に高い安全性が要求される圧力容器に絞り、(1)稼働温度よりも50-300℃程度まで高温に曝されたときに、本体の低合金鋼と肉盛り溶接ステンレス鋼（二相ステンレス鋼）のナノ組織変化を明らかにする。特に既に照射損傷を受けた材料でどのような組織変化があるのかを明らかにする。

(2) ナノ組織分析は、我々が世界的に誇れる、陽電子消滅法と3次元アトムプローブ法を中心に行う。陽電子消滅法では、照射欠陥の検出とその回復過程で不純物原子との相互作用を明らかにする。また一部の測定では高温その場での欠陥回復挙動を明らかにする。3次元アトムプローブでは、低合金鋼においては不純物Cuを主成分としたナノ析出物の形成・回復やP等の粒界偏析を、肉盛り溶接ステンレス鋼ではδフェライト相のCrのスピノーダル分解やG相と呼ばれる析出物形成の定量評価を行う。

(3) これらのナノスケールの変化が材料強度にどのように影響するかを明らかにするために、機械的特性試験を行い、両者の対応を明確化する。その際に、有限要素法による応力解析などの計算機シミュレーションもを行い、実機の健全性に関する知見を得る。

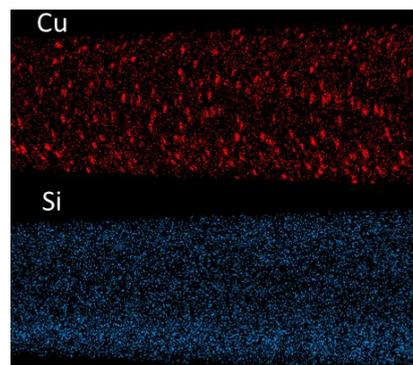
4. 研究成果

主な成果は以下の通りである。

(1) 圧力容器本体（低合金鋼）の照射後高温暴露時の振る舞い

未照射の圧力容器鋼本体は、450℃程度の高温に曝されても特に大きな組織変化を示すことはない。しかしながら長期間中性子照射された圧力容器の監視試験片では、Pの粒界偏析の促進や微細なCu富裕析出物の粗大化が起きることなど明らかになった。

図1に、3次元アトムプローブ法による、ある海外の実機監視試験片（照射量 $2.5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ 、我が国で主流の加圧水型では約20年稼働相当の照射量）の3次元元素マップの例を示す。第1世代型炉に多く含まれるCu不純物を多く含む微細な析出物（Cu富裕析出物）が多量に形成していることがわかる。



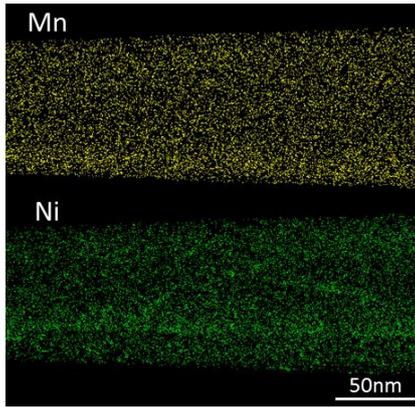


図 1. 中性子照射後の 3 次元元素マップ

これを 450°C で 150 時間曝されると、図 2 に示すように、多くの Cu 富裕析出物は消失するが一部に粗大化した析出物が残存することがわかった。

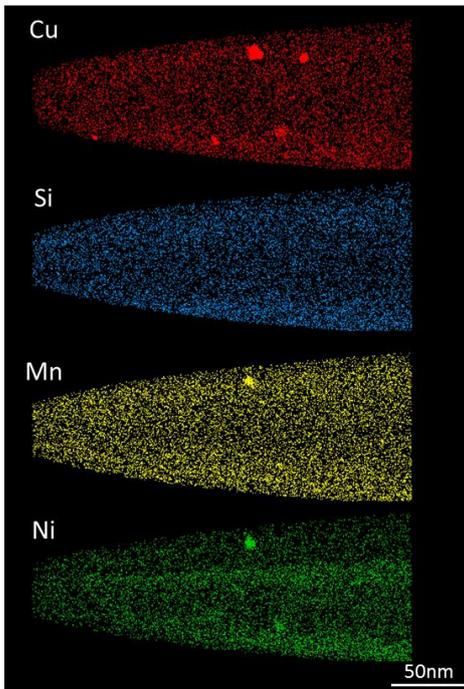


図 2. 高温暴露後の 3 次元元素マップ

この状態で再び中性子照射を行うと、図 3 に示すように、再び Cu 富裕析出物の形成が見られたが、初期の照射で形成された析出物に比べて大幅に少ないことがわかった。

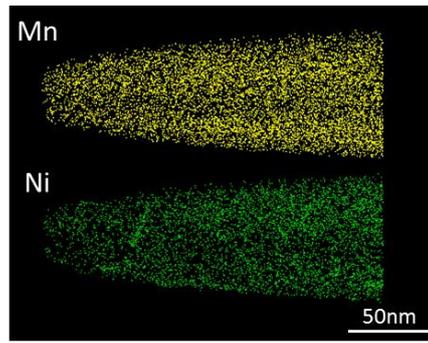
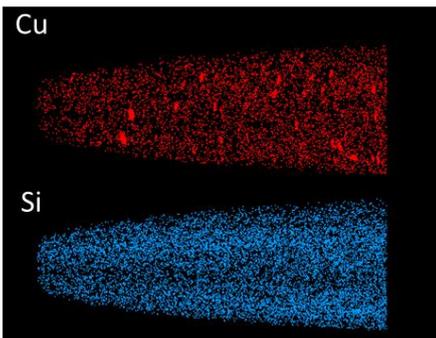


図 3. 再照射後の 3 次元元素マップ

図 4 に中性子照射、照射後高温暴露、再照射に対応する硬化（脆化）と析出物の体積率、および陽電子寿命の結果を示す。これらの比較によって、450°C 暴露後の硬度はほぼ未照射状態に戻っているが、微細組織は異なっており、それが影響して、再照射後は Cu 富裕析出物の形成が抑制され、一方で照射欠陥の形成は促進されることがわかった。このように劣化のメカニズムが異なることが明らかになった。

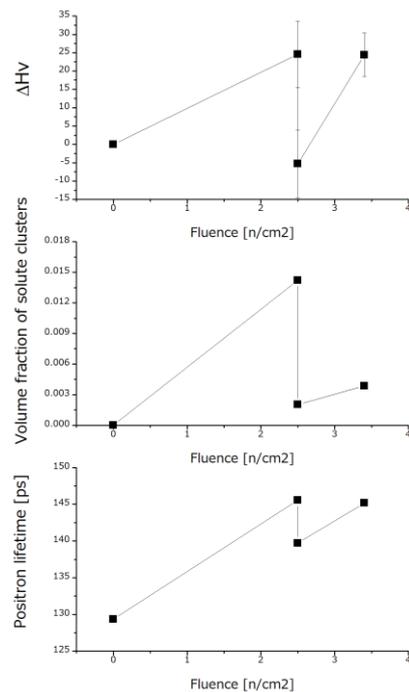


図 4. 硬化量、析出物体積率、陽電子平均寿命

また、図 5 に、照射直後と照射後高温暴露後の粒界近傍の 3 次元元素マップを示す。P の粒界偏析は照射後に明瞭に見られているが、照射後高温暴露によって濃化が進んでいることがわかる。ただし、粒界脆化を引き起こす程度の偏析濃度には至っていないことがわかった。

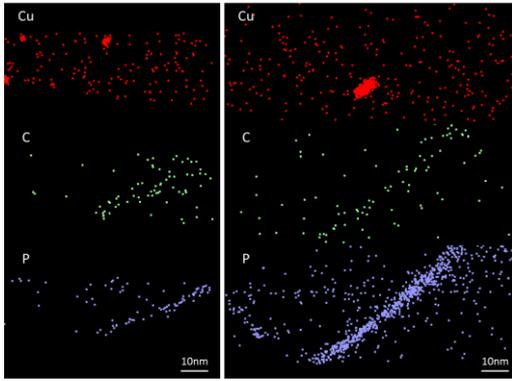


図 5. 粒界近傍の 3 次元元素マップ、照射直後(左図)及び照射後高温暴露後(右図)

図 6 には、別の実機監視試験片の陽電子寿命と硬度の等時焼鈍回復挙動を示す。450°C までの焼鈍で硬度は半分程度回復するが、これは照射欠陥の回復によることがわかる。一方、450°C では硬度は完全には回復せず、550°C 程度以上で回復することがわかる。

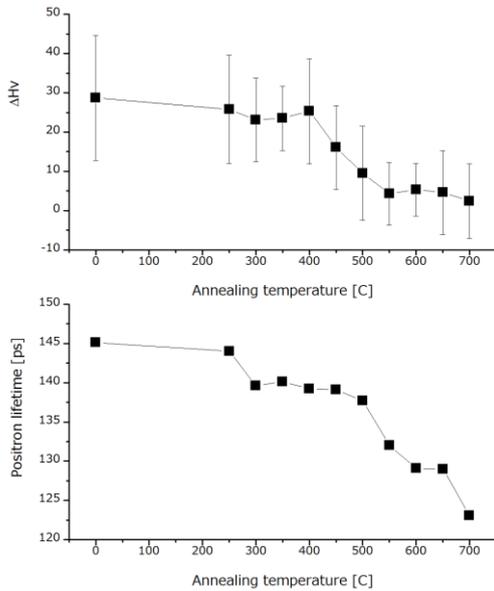


図 6. 陽電子寿命と硬度の等時焼鈍回復挙動

(2) 圧力容器肉盛り溶接ステンレス鋼の高温時の組織変化

肉盛り溶接ステンレス鋼は二相ステンレス様の組織、すなわち、オーステナイト相に網目状の δ フェライト相が混在した組織をもっている。照射による組織変化は圧力容器本体の低合金鋼ほど大きくはないが、450°C 程度の高温に曝された場合、δ フェライト相の顕著な微細組織変化が見られる。

図 7 に 450°C、2000h 熱時効前後の 3 次元元素マップを示す。Cr の濃度揺らぎ (スピノーダル分解) の増大と Ni-Mn-Si クラスターの形成が見られる。

Cr の濃度揺らぎと Ni-Mn-Si クラスターのどちらが機械的特性 (硬化) に寄与しているかを調べるために、Cr の濃度揺らぎの大きさ (V パラメータ) および硬度の時効時間依存性を調べた結果、図 8 に示すように両者は非

常に似た振る舞いを示した。一方、Ni-Mn-Si クラスターの形成は硬化とはことなる依存性を示した。このことから硬化の主因は Cr の濃度揺らぎであることがわかった。

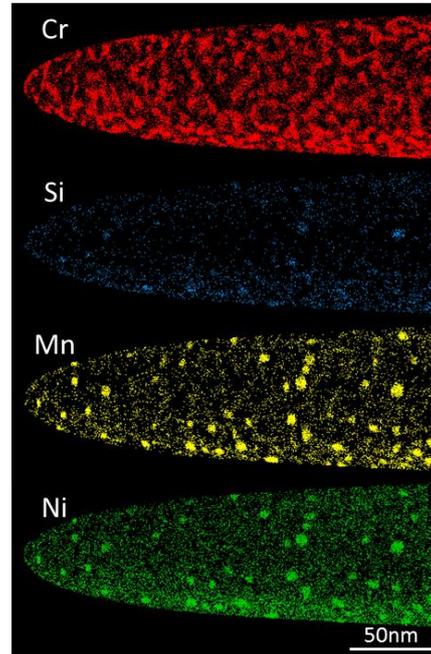


図 7. 粒界近傍の 3 次元元素マップ

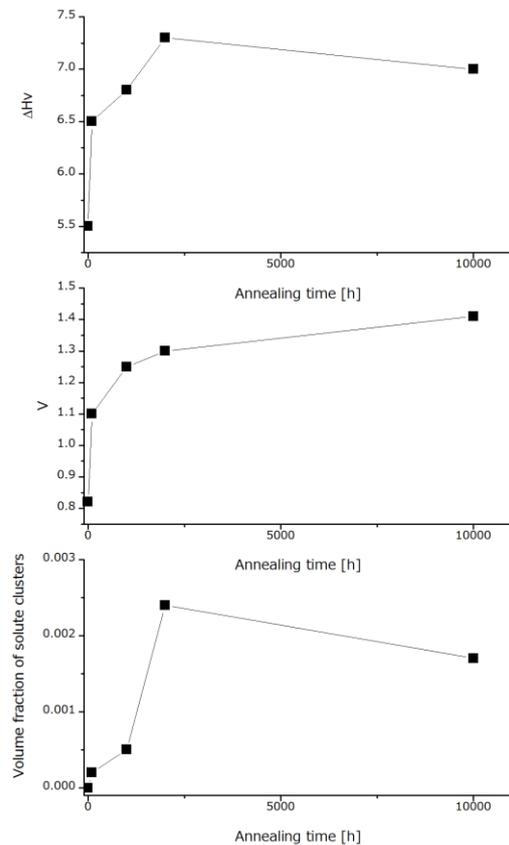


図 8. 硬化量、V パラメータ (Cr 濃度揺らぎに相当)、体積率

(3) 計算機シミュレーションによるナノスケールの組織変化と機械的特性との関係

スピノーダル分解に伴う硬化機構を分子動力学シミュレーション等を用いて定量的

に明らかにすることができた。また、3次元アトムプローブによるマイクロ組織変化やナノ硬さ測定の結果に基づいた有限要素法解析を行い、材料内の不均質な応力分布を評価し、中性子照射後の強度や腐食割れ感受性を対応づけることができた。

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 18 件)

- 1) T. Suzudo, Y. Nagai, D. Schwenc, A. Caro: Acta Mater. 89 (2015) 116-122, "Hardening in thermally-aged Fe-Cr binary alloys: Statistical parameters of atomistic configuration"
査読有、10.1016/j.actamat.2015.02.013
- 2) J. Jiang, Y.C. Wu, X.B. Liu, R.S. Wang, Y. Nagai, K. Inoue, Y. Shimizu, T. Toyama: J. Nucl. Mater. 458 (2015) 326-334, "Microstructural evolution of RPV steels under proton and ion irradiation studied by positron annihilation spectroscopy"
査読有、10.1016/j.jnucmat.2014.12.113
- 3) T. Toyama, A. Kuramoto, Y. Nagai, K. Inoue, Y. Nozawa, Y. Shimizu, Y. Matsukawa, M. Hasegawa, M. Valo: J. Nucl. Mater., 449 (2014) 207-212, "Effects of post-irradiation annealing and re-irradiation on microstructure in surveillance test specimens of the Loviisa-1 reactor studied by atom probe tomography and positron annihilation"
査読有、10.1016/j.jnucmat.2014.01.036
- 4) T. Toyama, F. Takahama, A. Kuramoto, H. Takamizawa, Y. Nozawa, N. Ebisawa, M. Shimodaira, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai: Scripta Materialia, 83 (2014) 5-8, "The diffusivity and solubility of copper in ferromagnetic iron at lower temperatures studied by atom probe tomography"
査読有、10.1016/j.scriptamat.2014.03.009
- 5) T. Takeuchi, Y. Kakubo, Y. Matsukawa, Y. Nozawa, Y. Nagai, Y. Nishiyama, J. Katsuyama, K. Onizawa, M. Suzuki: J. Nucl. Mater. 443 (2013) 266-273, "Effect of neutron irradiation on the microstructure of the stainless steel weld overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels"
査読有、10.1016/j.jnucmat.2013.07.035
- 6) A. Kuramoto, T. Toyama, Y. Nagai, K. Inoue, Y. Nozawa, M. Hasegawa, M. Valo: Acta Mater. 61(2013)5236-5246, "Microstructural changes in a Russian-type reactor weld material after neutron irradiation, post-irradiation annealing and re-irradiation studied by atom probe tomography and positron annihilation spectroscopy"
査読有、10.1016/j.actamat.2013.05.016
- 7) T. Toyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, M.

Hatakeyama, M. Hasegawa, T. Ohkubo, E. Van Walle, R. Gerard: Mater. Trans., 54 (2013) 2119-2124, "Intergranular Segregation in the Pressure Vessel Steel of a Commercial Nuclear Reactor Studied by Atom Probe Tomography"

査読有、10.2320/matertrans.M2013133

- 8) T. Toyama, Z. Tang, K. Inoue, T. Chiba, T. Ohkubo, K. Hono, Y. Nagai, M. Hasegawa: Phys. Rev. B 86 (2012) 104106-1~7, "Size estimation of embedded Cu nanoprecipitates in Fe by using affinitively trapped positrons"
査読有、10.1103/PhysRevB.86.104106
- 9) T. Takeuchi, J. Kameda, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Matsukawa, Y. Nishiyama, K. Onizawa: J. Nucl. Mater. 425 (2012) 60-64, "Microstructural changes of a thermally aged stainless steel submerged arc weld overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels"
査読有、10.1016/j.jnucmat.2011.12.004
- 10) A. Kuramoto, T. Toyama, T. Takeuchi, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Yoshiie, Y. Nishiyama: J. Nucl. Mater. 425 (2012) 65-70, "Post-irradiation annealing behavior of microstructure and hardening of a reactor pressure vessel steel studied by positron annihilation and atom probe tomography"
査読有、10.1016/j.jnucmat.2011.10.019

他8件

[学会発表] (計 68 件)

【国外】22 件

- 1) T. Toyama, T. Yamamoto, P. Wells, Y. Nagai, G. Odette, "Neutron Flux Effects on Irradiation-Induced Solute Clusters and Matrix Defects in RPV Steels Studied by Positron Annihilation," TMS2015, Mar. 15-19, 2015, Orlando, USA
- 2) Y. Nagai, M. Shimidaira, T. Toyama, N. Ebisawa, Y. Nozawa, Y. Shimizu, K. Inoue: "Estimation of diffusivity and solubility by atom probe tomography: Revisit to traditional study using a state-of-the-art technique," 2014 Materials Research Society Fall Meeting, Nov. 30-Dec.5, 2014, Boston, USA (invited)
- 3) Y. Nagai, K. Inoue, T. Toyama, K. Nagumo, Y. Shimizu, N. Ebisawa, M. Hasegawa: "Nuclear material studies by positron annihilation spectroscopy," 11th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, Nov. 9-14, 2014, Cidade de Goa, India (invited)
- 4) Y. Nagai: "Study of nuclear materials by using positron annihilation and atom probe tomography", SLOPOS2013, Sep. 15-20, 2013, Technical University of Munich, Germany (Invited)
- 5) Y. Nagai: "Material Degradation by Neutron Irradiation in Light Water Reactors Studied

by Atom Probe Tomography and Positron Annihilation”, PRICM-8, Aug. 4-9, 2013, Waikoloa, USA (Invited)

- 6) T. Toyama, A. Kuramoto, Y. Nozawa, Y. Matsukawa, M. Hasegawa, M. Valo, Y. Nagai: “Effects of post-irradiation annealing and re-irradiation on microstructure in surveillance test specimens of a VVER-type RPV steel,” IGRDM-17, May. 19-24, 2013, Embiez Island, France
- 7) Y. Nagai, Y. Kakubo, T. Takeuchi, Y. Matsukawa, T. Toyama, J. Kameda, Y. Nishiyama, J. Katsuyama, K. Onizawa: “Relationship between Microstructural Change and Hardening by Thermal Aging in Stainless Steel Weld Overlay Cladding of Nuclear Reactor Pressure Vessels”, TMS2013, Mar. 3-7, 2013, San Antonio, USA
- 8) T. Toyama, A. Kuramoto, Y. Nozawa, Y. Matsukawa, M. Hasegawa, M. Valo, Y. Nagai: “Effects of Post-Irradiation Annealing and Re-Irradiation on Microstructure in Surveillance Test Specimens of RPV Steel Studied by 3D-AP and Positron Annihilation”, TMS2013, Mar. 3-7, 2013, San Antonio, USA
- 9) Y. Nagai, A. Kuramoto, T. Toyama, T. Takeuchi, M. Hasegawa: “Impact of irradiation-induced defects on prediction of irradiation embrittlement of nuclear reactor pressure vessel steels: - Role of positron annihilation study -”, ICPA-16, Aug. 19-24, 2012, Bristol, UK (invited)

他13件

【国内】45件

- 1) 外山健、下平昌樹、永井康介、T. Yamamoto, P. Wells, G.R. Odette: 「陽電子消滅法で調べた中性子照射したA533B鋼のミクロ組織: 中性子フラックス効果」、日本金属学会2014年秋期講演大会、2014年9月24-26日、名古屋大学
- 2) 鈴木知明、永井康介: 「Fe-Cr系におけるスピノーダル分解による硬化のモデリング」、日本金属学会2014年春期講演大会、2014年3月21-23日、東京工業大学
- 3) 下平昌樹、高濱郁彦、外山健、海老澤直樹、野沢康子、清水康雄、井上耕治、永井康介: 「3次元アトムプローブを用いたA533B鋼中のCuの拡散係数の導出」、日本金属学会2014年春期講演大会、2014年3月21-23日、東京工業大学
- 4) 永井康介、高濱郁彦、藏本明、外山健、清水康雄、井上耕治: 「アトムプローブを用いたFe中のCuの拡散定数測定」、日本物理学会2013年秋季大会、2013年9月25-28日、徳島大学

- 5) J. Jiang, N. Ebisawa, Y. Nozawa, T. Toyama, K. Inoue, Y. Nagai, Y. C. Wu, X. B. Liu: “Differences in microstructural evolution of Chinese RPV steels under proton and heavy ions irradiation”, 日本金属学会2013年春期講演大会、2013年3月27-29日、東京理科大学
- 6) 永井康介、藏本明、外山健、井上耕治、野沢康子、長谷川雅幸、Matti Valo: 「旧ソ連型原子炉压力容器鋼の照射損傷と焼鈍回復」、日本物理学会第68回年次大会、2013年3月26-29日、広島大学
- 7) 永井康介: 「3次元アトムプローブによる材料劣化機構の研究」、2012早稲田大学各務記念材料技術研究所オープンセミナー「劣化を科学する先端計測・診断法」2012年10月30日、早稲田大学(招待講演)
- 8) 永井康介、鹿窪勇太、武内伴照、野沢康子、松川義孝、外山健、西山裕孝、勝山仁哉、鬼沢邦雄、亀田純: 「原子炉压力容器オーバーレイクラッドステンレス鋼の熱時効による組織変化」、日本物理学会2012年秋季大会、2012年9月18-21日、横浜国立大学

他37件

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

井上 耕治 (INOUE, Koji)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 50344718

外山 健 (TOYAMA, Takeshi)
東北大学・金属材料研究所・講師
研究者番号: 50510129

清水 康雄 (SHIMIZU, Yasuo)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 40581963

南雲 一章 (NAGUMO, Kazuaki)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 40719259

(3) 連携研究者

西山 裕孝 (NISHIYAMA, Yuataka)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・安全研究センター・グループリーダー
研究者番号: 60414596

勝山 仁哉 (KATSUYAMA, Jinya)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・安全研究センター・研究副主幹
研究者番号: 00403155