

平成 22 年 5 月 25 日現在

研究種目：特別推進研究
 研究期間：2005 ～ 2009
 課題番号：17002009
 研究課題名（和文） 先端ナノ材料学による原子炉鉄鋼材料の脆化・劣化機構の解明と制御・予測
 研究課題名（英文） Clarification of Embrittlement and Degradation Mechanisms of Nuclear Steel Materials by Advanced Nano-Materials Science for Control and Prediction of the Materials Integrity
 研究代表者 長谷川 雅幸 (HASEGAWA MASAYUKI)
 東北大学・サイクロトロン・ラジオ・アイソトープセンター・名誉教授
 研究者番号：80005975

研究成果の概要（和文）：

最先端の陽電子消滅法と3次元アトムプローブ法を組み合わせ、原子炉圧力容器の監視試験片や材料試験炉で加速照射したモデル合金試料で起こっているナノ組織変化、例えば、照射劣化の主因である溶質原子クラスター（Cu ナノ析出物や MnNiSi クラスターなど）、照射欠陥や不純物粒界偏析の発達を明らかにした。またこれらが機械的性質に与える効果を調べることにより、照射劣化の制御に関する提案を行い、制御のための重要な知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

Combined using advanced positron annihilation and atom probe methods, we have revealed detailed formation and evolution of nanostructures, such as impurity-solute clusters of Cu and MnNiSi, defects and impurity segregation at grain boundaries, in nuclear reactor pressure vessels (RPVs) during long-term irradiation to clarify mechanisms of irradiation-induced degradation (embrittlement) of RPVs. Based on them we have discussed changes in the mechanical properties and make a suggestion about control and prediction of the irradiation-induced degradation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	113,200,013	33,960,000	147,160,013
2006年度	132,500,000	39,750,000	172,250,000
2007年度	37,500,000	11,250,000	48,750,000
2008年度	29,300,000	8,790,000	38,090,000
2009年度	25,900,000	7,770,000	33,670,000
総計	338,400,013	101,520,000	439,920,013

研究分野：原子力材料

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子炉圧力容器、照射脆化、陽電子消滅、3次元アトムプローブ

1. 研究開始当初の背景

我が国の原子力発電では、30年以上稼働した原子炉（高経年化原子炉）が多くなってきているが、それらをさらに約30年延長（計60年）稼働させようとしている。そのためには、原子炉の安全性を一層確実にすることが国民的課題である。その内の主要課題の1つに原子炉圧力容器（RPV）の安全性が挙げられる。この点に関し、最先端の材料科学によ

って、RPVの照射劣化（脆化・硬化）の機構を解明するとともに、劣化の制御・予測を行うことが強く期待されている。

2. 研究の目的

以上の背景のもと、まず商用原子炉（ベルギー炉など）RPV監視試験片を入手し、最先端のナノ材料解析手法を開発・採用して、最近数10年間の稼働中のナノ組織（ナノ析出

物・クラスター、照射欠陥およびそれらと不純物との複合欠陥、粒界偏析など)の形成・発達を明らかにする。さらに国内原子炉監視試験片と同等の材料を材料試験炉でほぼ同じ照射条件で加速照射し、同様の解析を行う。以上を基にナノ組織変化と照射劣化との関連を解明するとともに、今後の劣化の制御・予測への提案を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

研究方法の主なものを以下に列記する。

(1) ナノ組織観察

RPV 鋼中のナノ析出物・クラスターの寸法、数密度を精度良く効率的に求めるために、先ず最新の局所電極高分解能アトムプローブ(LEAP)システムを導入した。その後、質量分解能、検出効率などをさらに向上させるためにパルス・レーザ蒸発、広角イオン検出器やリフレクトロンを付置した。また限られた大きさ、数量の試験片、表面酸化した試験片などからの観察試料の効率的な作製などのため、収束イオンビーム(FIB)の導入と加工技術の開発を行った。

陽電子消滅に関しては、陽電子寿命・運動量相関装置の開発や最先端の陽電子消滅2次元相関の採用を行った。

(2) 原子炉照射試料

①稼働中商用炉のRPV監視試験片

ベルギーで稼働中の原子炉(ヨーロッパ型加圧水炉(PWR)Doel-1,2,4号炉)のRPV監視試験片(残材)を用いた。Doel-1、-2のRPV試験片は、低合金鋼 Soudotanax (A508B相当)で、溶接部より切り出し、最大中性子照射量は約 $5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ (約30年間)である。Cu不純物濃度は、Doel-1で0.13wt%、Doel-2では0.30wt%である。これらは原子力発電初期に採用された第1世代(1970年前後以前)のRPV鋼材料である。Doel-4監視試験片は、低合金鋼 A508(日本製)で、最大中性子照射量は約 $6 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ (約25年間)である。この材料は、有害不純物 Cu, P, Sなどの濃度を減らすために高純度化した第2世代(1980年以降)(Cu濃度:0.05wt%)のものである。

なお、稼働中の商用炉のRPV監視試験片を我が国の公的学術機関としては始めて(欧米でも極めて稀れ)入手できたことは、特筆すべきことである。商用炉RPV監視試験片についての公的研究機関での解析は、原子力の一層の安全性を願う国民の期待に応えることでもある。

②マグノックス炉監視試験片

廃炉となったマグノックス炉(英国型天然ウラン・ガス冷却炉で、コルーダーホール炉とも呼ばれる)の監視試験片(残材)は、低合金鋼(Al-killed C-Mn鋼、Cu不純物濃度

約0.16wt%)であり、約 $3 \times 10^{17} \text{n/cm}^2$ (約12年間)の中性子照射を受けている。この炉のRPVの受ける中性子照射速度(中性子束)は通常の軽水炉より2桁程度低い。

③材料試験炉で加速照射したRPV鋼など

上に述べた第1世代および第2世代の2種類のRPV鋼模擬材(低合金鋼 A533B)について、材料試験炉(JMTR)でほぼ同一の原子炉照射条件(中性子束、照射温度や中性子エネルギースペクトルなど)下で $10^{18} \sim 10^{20} \text{n/cm}^2$ の照射を行った。所定の照射量に到達した試料から順次引き抜くことによって(多段多分割引上型照射)、系統的な照射量の試料を用意した。またこれとは別に、単純なモデル合金などを材料試験炉で照射した。

(3) 機械的性質

照射によるナノ組織変化と機械的性質の関係を明らかにするには、引っ張り試験やシャルピー衝撃試験を行うことが望ましいが、そのためには大きな寸法の試料が必要である。しかしながら、小さな寸法の試料しか入手出来ない本研究では、ビッカース微小硬度を測定し、機械的性質の目安とした。

4. 研究成果

(1) 原子炉压力容器(RPV)鋼監視試験片のナノ材料解析

Doel-1および-2炉の監視試験片について、約30年間でどのようなナノ組織変化が起こっているかを以下のように明らかにした。

図1に、陽電子が消滅相手としてサンプリングした電子の運動量分布の低運動量成分(空孔型欠陥の存在によって敏感に増加する)と高運動量成分(Cuナノ析出物(クラスター)、CNP)の存在によって増加する)の相関を示す。

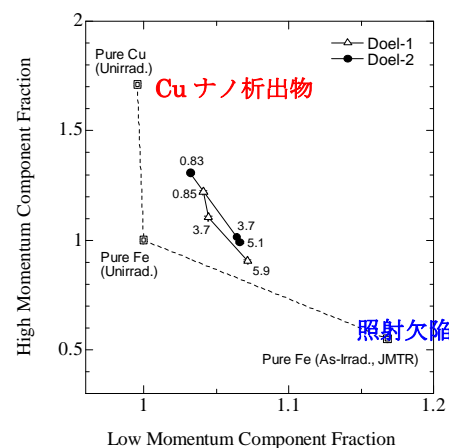


図1. Doel-1およびDoel-2炉監視試験片についての陽電子消滅ドップラー広がり運動量成分(高運動量・低運動量)の相関。

両試験片とも、最初の約3年間でCNPが形成し、その後照射欠陥が次第に蓄積していく。これは、LEAPによるCNPの観察結果とも良く一致した。また陽電子消滅寿命から、数個の空孔からなる空孔クラスターが形成し、蓄積していくことが分かった。

ところで、Doel-1、-2炉の監視試験片の機械的性質はこの間ほぼ一定であることから、脆化・硬化の原因となるCNP、照射欠陥の形成・成長に差異はあるものの、両者の寄与の和として与えられる機械的性質に大きな差異は無いことが判明した。

大傾角粒界近傍のLEAP観察の結果、照射前で既にCおよびP、3年間の照射でMo、Cu（Cuは粒界析出）、さらに30年間（図2）では加えてSi、MnおよびAsが粒界偏析することが明らかとなった。

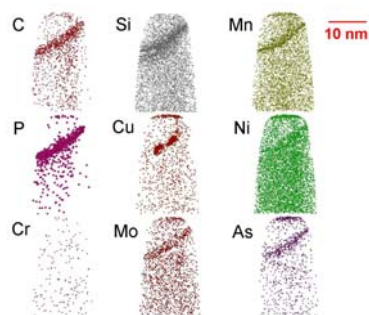


図2. 約30年間照射したDoel-2炉監視試験片の粒界近傍のアトムプローブ(LEAP)観察結果。

高純度化した第2世代RPV鋼監視試験片(Doel-4)の結果について述べる。CNPは観察されなかったが、Mn-Ni-Siを主成分とするMn-Ni-Siナノクラスターが観察された。照射量が増すと、これらの寸法(半径約1nm)、および数密度(約 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)はともに僅かに増加した。なお数密度は、中Cu材(Doel-1炉)や高Cu材(Doel-2炉)監視試験片で観察されたCNPと比較しておおよそ1桁程度低い。また空孔クラスターは観察されなかった。

ナノ炭化物(MnCrMoFe-C) (M_6C)が照射前から観察された。照射によって、炭化物中のMn濃度が約2倍に増加し、逆にFe濃度が減少すること、ナノ炭化物と母相界面のMn, Cr, Moが増加するとともに、Pの偏析が起こることを見いだした。

これらDoel-1, -2, -4監視試験片で観察された界面現象は、従来の照射脆化予測には考慮されていない“硬化を伴わない脆化機構の主因”であり、高経年化RPVの劣化・脆化で今後重要となると思われる。

マグノックス炉のRPV鋼(約12年間照射)では、マトリックス欠陥よりもCNPが優先的に形成するのに対し、それよりも中性子照射速度が4桁高い材料試験炉での照射(約7

日間)では、逆にCNPは形成せずマトリックス欠陥が形成すること、しかし両者はほぼ同じ照射硬化を与えることが判明した。この結果、中性子照射速度の大きさによって照射によるナノ組織発達(変化)も大きく異なることが判明した。

(2) 第一世代および第二世代圧力容器鋼の系統的加速照射

第1世代および第2世代RPV鋼を、ほぼ同じ照射条件(中性子照射速度、照射温度など)で材料試験炉(JMTR)加速照射し、観察を行った。照射によるナノ組織変化によって、両鋼とも照射初期($5.9 \times 10^{18} \text{n/cm}^2$)までに急激な硬化(脆化)し、その後は緩やかに硬化を示した。

陽電子寿命の結果から、照射初期の硬化は主として照射欠陥(マトリックス欠陥)に

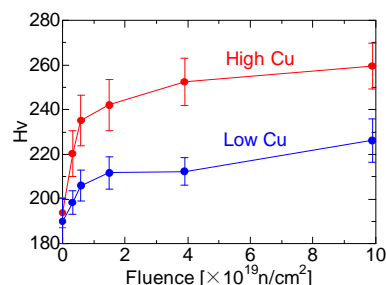


図3. 第1世代(High Cu)および第2世代(Low Cu)RPV監視試験片のビッカース微小硬度の中性子照射量依存性。

よると思われる。一方、その後の硬化は、主として不純物・溶質原子のクラスターによると思われる。第1世代鋼ではCuMnNiSiクラスター、第2世代鋼ではMnNiSiクラスターが形成していた。なお、両鋼とも空孔クラスターは生じていなかった。

図3から分かるように、照射初期の硬化は、高純度化によって、約1/2に減少している。一方その後の緩やかな硬化増分は、あまり高純度化によらない。上に述べたこの緩やかな照射硬化増分を与える溶質原子クラスター(溶質濃度は約15%)は、第1世代鋼ではある程度(約5%)のCuを含み、第2世代鋼ではほとんどCuを含まないので、硬化にはあまり差が生じなかったと思われる。

(3) 照射劣化(脆化)の予測・制御

さて現在我が国では、発電炉の原子炉圧力容器の照射脆化予測には、(社)日本電気協会原子力技術規定JEAC4201-2004の国内脆化予測式が用いられている。最近になり、国内監視試験片のデータも多数蓄積されるとともに、脆化の主原因となるナノ析出物・クラスターやマトリックス欠陥など照射欠陥に関する知見も進歩し

てきたことから、電力中央研究所が中心となって、脆化の機構となるマイクロ組織変化を考慮に入れたと称する新たな脆化の予測式 JEAC4201-2007 が公表されている。ここでは、一部の国内炉の圧力容器監視試験片についての LEAP、陽電子消滅、電子顕微鏡観察の結果が考慮されている。現在提案されている新たな脆化予測式では、脆化の主原因は溶質原子クラスター (CNP、場合によっては NiMnSi クラスターなど) であると考えられている。

しかしながら、本研究の結果は、ナノ析出物・クラスターのみでは照射硬化 (脆化) を十分説明できない点もあることを示している。未だよく解明されていないマトリックス欠陥もかなり重要であることが強く示唆される。

照射脆化の予測を検討するにあたっては、単純に中性子照射量のみならず照射速度も重要であることが分かってきた。その顕著な例が、上に述べたマグノックス炉監視試験片の結果である。また材料試験炉で加速照射した第 1 世代 RPV 鋼の結果を従来の研究結果と比較したところ、商用炉から材料試験炉へと照射速度が上がるに従い、溶質原子クラスターの体積率は増加、クラスター中の溶質 (Cu, Mn, Ni, Si) 濃度は逆に減少している。

照射脆化の予測をより確実なものにするためには、より一層精密で系統的な照射実験、最先端のナノ材料解析、機械的性質試験、それらを統合する計算機シミュレーションが不可欠である。これらに関し、本研究はその第一歩となったと自負している。

照射脆化の制御に関しては、上記の材料の高純度化が重要であることと、その理由も明らかとなった。また照射後焼鈍実験によれば、MnNiSi クラスターを回復させるには約 500°C の焼鈍、CNP に対しては約 600°C が必要であった。現在、劣化回復焼鈍が実機で検討されているがその温度 (約 450°C) よりも上記の回復温度は高いこと、またこのような焼鈍を行うと粒界偏析もおこることから注意が必要であることを指摘した

(4) ナノ組織観察技術の開発：モデル合金

モデル合金を利用した Cu ナノ析出物形成の基礎過程に関して以下の主な結果を得た。

① Fe-Cu-X モデル合金について、材料試験炉で照射を行い、Mn 添加による異常な硬化を見いだした。電子顕微鏡やアトムプローブでは検出できない微小な照射欠陥と Mn の複合体が存在し、異常な硬化をもたらすと示唆される。

② Cu ナノ析出物の極初期過程を調べる新たな陽電子消滅法の開発を行った。その 1 つは 2 次元角相関法であり、Cu ナノ析出物に捕獲された陽電子が与える運動量分布の Smearing を利用する方法である。これによって、直径約 0.5nm の Cu ナノ析出物が検出できる。また陽電子寿命・運動量相関法によ

ってこれらの数密度を求めることが出来る。これらによって、LEAP でも観察できないような直径 1nm 以下の Cu 析出物の寸法や数密度を求めることが可能となった。

陽電子消滅とアトムプローブという互いに相補的な実験方法を採用することにより、前者により陽電子を捕獲するような照射欠陥や Cu ナノ析出物 (クラスター)、後者により溶質原子クラスター (Cu クラスターや Si-Mn-Ni クラスター) の形成・成長を観察することができた。

(5) その他

高経年化 RPV では、上記のように結晶粒界や炭化物界面の劣化 (脆化) 重要となると思われるので、それらを計算機シミュレーションするための分子動力学法の開発を行った。

さらに、シュラウド・ステンレス鋼、RPV・被覆ステンレス鋼中の合金元素原子クラスター、スピノーダル変態組織形成などを明らかにした。

5. 主な発表論文等

【雑誌論文】 (計 46 件)

(主要な 15 編を以下に列記)

- 1) T. Takeuchi, A. Kuramoto, J. Kameda, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, T. Yoshiie, Y. Nishiyama and K. Onizawa: J. Nucl. Mater. (in press, 2010), "Effects of chemical composition and dose on microstructure evolution and hardening of neutron irradiated reactor pressure vessel steels", 査読有。
- 2) J. B. Yang, Y. Nagai, M. Hasegawa: Scripta Mater. **62** (2010) 458-461, "Use of the Frank-Bilby equation for calculating misfit dislocation arrays in interfaces", 査読有。
- 3) J. B. Yang, Z. G. Yang, Y. Nagai, M. Hasegawa: Acta Mater. **58** (2010) 1599-1606, "A crystallographic model of fcc/bcc martensitic nucleation and growth", 査読有。
- 4) Z. Tang, T. Rewcharoon, Y. Nagai, and M. Hasegawa: Acta Mater. **58** (2010) 1868-1875, "Positron annihilation studies of the interaction between oxygen impurities and nanovoids in neutron-irradiated vanadium", 査読

- 有.
- 5) J. B. Yang, Y. Nagai, M. Hasegawa and Yu. N. Osetsky: *Phil. Mag.* **90** (2010) 991-1000, "Atomic scale modeling of {110} twist grain boundaries in α -iron: Structure and energy Properties", 査読有.
 - 6) Y. Nagai, T. Toyama, Z. Tang, K. Inoue, T. Chiba, M. Hasegawa, S. Hirose and T. Sato: *Phys. Rev. B* **79** (2009) 201405-1 ~ 4(R), "Interactions between Fermi surfaces and Brillouin zone boundaries and phase stability of embedded metallic nanoparticles", 査読有.
 - 7) J. B. Yang, Z. G. Yang, Y. Nagai, M. Hasegawa: *Phil. Mag. Lett.* **89** (2009) 605-613, "Shape deformation by moving a glissile interface with one set of misfit dislocations", 査読有.
 - 8) J. B. Yang, Y. Nagai, Z. G. Yang, M. Hasegawa: *Acta Mater.* **57** (2009) 4874-4881, "Quantization of the Frank-Bilby equation for misfit dislocation arrays in interfaces", 査読有.
 - 9) 外山健, 永井康介, 唐政, 井上耕治, 千葉利信, 長谷川雅幸, 大久保忠勝, 宝野和博: *鉄と鋼* **95** (2009) 118-123, 「陽電子量子ドット閉じ込めを利用したFe中Cuナノ析出物の寸法評価法の開発」(日本鉄鋼協会 俵論文賞受賞論文), 査読有
 - 10) Z. Tang, T. Toyama, Y. Nagai, K. Inoue, Z. Q. Zhu, and M. Hasegawa: *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 445203-1~5, "Size-Dependent Momentum Smearing Effect of Positron Annihilation Radiation in Embedded Nano Cu Clusters", 査読有.
 - 11) T. Toyama, Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard: *Acta Mater.* **55** (2007) 6852-6860, "Nanostructural evolution in surveillance test specimens of commercial nuclear reactor pressure vessel studied by three dimensional atom probe and positron annihilation", 査読有.
 - 12) 永井康介, 外山健, 長谷川雅幸: *金属* **77** (2007) 1333 - 1338, 「最新のナノ組織解析技術による脆化機構の解明 -陽電子消滅法と3次元アトムプローブによる監視試験片の解析-」(解説), 査読無.
 - 13) M. Hasegawa, Z. Tang, Y. Nagai, T. Chiba, E. Kuramoto, and M. Takaneke: *Phil. Mag.* **85** (2005) 467-478, "Irradiation Induced Vacancy and Cu Aggregations in Fe-Cu Model Alloys of Reactor Pressure Vessel Steels: State-of-the-Art Positron Annihilation Spectroscopy", 査読有.
 - 14) Z. Tang, Y. Nagai, K. Inoue, T. Toyama, T. Chiba, M. Saito and M. Hasegawa: *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 106402-1 ~ 4, "Self-energy correction to momentum-density distribution of a positron-electron pair", 査読有.
 - 15) Y. Nagai, T. Toyama, Y. Nishiyama, M. Suzuki, Z. Tang and M. Hasegawa: *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 261920-1 ~ 3, "Kinetic of irradiation-induced Cu precipitation in nuclear reactor pressure vessel steels", 査読有.
- [学会発表] (計 126 件)**
 (主要なもの10件を以下に列記)
- 1) 永井康介: 「ナノ構造変化の解明に基づいた原子炉材料の劣化予測の重要性」、日本物理学会第65回年次大会2010年3月22日(岡山大学)(招待講演)。
 - 2) M. Hasegawa, Y. Nagai, T. Toyama, K. Inoue, Z. Tang, J. Yang, A. Almazouzi, E. Van Walle, R. Gerard, Y. Nishiyama, M. Suzuki, T. Ohkubo, "Positron and the Other Methods for Nanostructural Studies of Nuclear Reactor Materials", ICPA-15, Jan. 22, 2009, Kolkata, India. (招待講演)。
 - 3) Y. Nagai, T. Toyama, A. Almazouzi, M. Hasegawa, E. van Walle, R. Gerard, "3D-AP Analysis Coupled with PAS Measurements for Nano-clusters Observation in RPV Steels and Their Model Alloys", MRS 2008 Fall Meeting, Dec. 1, 2008, Boston, USA. (招待講演)。

- 4) Z. Tang, T. Toyama, Y. Nagai, K. Inoue, T. Ohkubo and M. Hasegawa, “Electron Momentum-Density Distributions of Cu Precipitates in Fe-Cu Alloys: A Quantum Size Effect in Momentum Spaces”, Int. Workshop on Positron Studies of Defects (PSD-8), Sep. 3, 2008, Praha, Czech Republic. (招待講演) .
- 5) Y. Nagai, T. Toyama, A. Almazouzi, Z. Tang, K. Inoue, K. Takadate, H. Ohkubo, M. Hasegawa, E. van Walle, R. Gerard, H. Sunaga, H. Takizawa, “Combination of Positron Annihilation and Three-dimensional Atom Probe for Detects and Materials Studies”, Int. Workshop on Positron Studies of Defects (PSD-8), Sep. 2, 2008, Praha, Czech Republic. (招待講演) .
- 6) Y. Nagai, K. Inoue, A. Tsuto, Z. Tang and M. Hasegawa: “Positron Diffusion and Trapping: Its Application to Study of Embedded Nano-Particles in Metals”, The 11th Int. Workshop on Slow Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces, (SLOPOS-11), Jul. 11, 2007, Orelan, France (招待講演) .
- 7) Y. Nagai: “Positron Annihilation Spectroscopy Experiments and Applications”, International School on Experimental Quantification of Irradiation Damage (ISQUID) Summer school Auberge de la Ferme, Sep. 27, 2006, Rochehaut, Belgium (招待講演) .
- 8) 永井康介、外山健、長谷川雅幸、A. Almazouzi, E. van Walle、大久保忠勝、宝野和博：「陽電子消滅法と3次元アトムプローブ法による実機監視試験片の解析」、日本金属学会 2006 年秋期大会 2006 年 9 月 16 日 (新潟大学) (基調講演) .
- 9) Y. Nagai, T. Toyama, Z. Tang, K. Inoue, T. Chiba, M. Hasegawa, S. Hirose, T. Sato: “Electronic structure of embedded metallic nano-clusters”, The 14th International Conference on

Positron Annihilation, Jul. 25, 2006, Hamilto, Canada. (招待講演) .

- 10) M. Hasegawa, Y. Ito, M. Hatakeyama, Y. Nagai, Z. Tang, Y. N. Osetskiy: “Temperature Dependence of Strengthening by Nano Cu Precipitates in a Thermally Aged Fe-Cu Alloy”, Plasticity 2006, Jul. 19, 2006, Halifax, Canada (招待講演) .

[その他]

ホームページ等

<http://wani.imr.tohoku.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 雅幸

東北大学・サイクロトロン・ラジオ・アイソトープセンター・
名誉教授

(HASEGAWA MASAYUKI)

研究者番号：80005975

(2) 研究分担者

永井 康介

東北大学・金属材料研究所・教授
(NAGAI YASUYOSHI)

研究者番号：10302209

畠山 賢彦

東北大学・金属材料研究所・助教
(HATAKEYAMA MASAHIKO)

研究者番号：30375109

外山 健

東北大学・金属材料研究所・助教
(TOYAMA TAKESHI)

研究者番号：50510129

松川 義孝

東北大学・金属材料研究所・助教
(MATSUKAWA YOSHITAKA)

研究者番号：70566356

(3) 連携研究者