

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K22152

研究課題名（和文）鉄鋼材料強化因子の照射劣化が原子力プラント健全性に与える影響評価手法の開発

研究課題名（英文）Radiation integrity of strengthening factor in steels

研究代表者

阿部 弘亨（ABE, Hiroaki）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：40343925

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本プロジェクトでは、金属/析出物（酸化物、炭化物、金属間化合物）2層界面における新しい照射誘起型の固相反応現象の解明を目標とした。より精緻で定量的な理解を深めるため実験手法を開発し、特に微細組織の観点で定量的な評価法として確立することを目的とした。そして、鉄鋼中の酸化物微粒子およびM23C6型炭化物を対象とし、イオン照射実験と電子顕微鏡観察実験を用いて照射誘起不安定化現象を調査するとともに、照射誘起界面固相反応に関する新しい実験手法を開発した。そして、この現象のメカニズムが、母相中の照射欠陥を媒介として粒子界面において物質授受がなされ、粒子の構成原子が母相中に拡散することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄鋼材料やZr合金中の析出物（炭化物、酸化物、金属間化合物）は、材料強化因子として機能するが、これらが原子炉環境に特有な照射下において不安定化することを明らかにした。この現象は原子炉の構成要素（構造材料、被覆管）の強度低下につながるものである。本研究成果はこの機構論を明らかにし、さらに定量調査を可能とする新しい実験方法を提案するものである。

研究成果の概要（英文）：This project aims to elucidate a new irradiation-induced solid-state reaction phenomenon at the metal/precipitate (oxide, carbide, intermetallic compound) bilayer interface. The objective was to develop an experimental method to deepen a more precise and quantitative understanding, especially to establish a quantitative evaluation method from the viewpoint of microstructure. Irradiation-induced destabilization of oxide particles and M23C6-type carbides in steel was investigated by ion irradiation and electron microscopy. Furthermore, we developed a new experimental method for irradiation-induced interfacial solid-state reactions. We also clarified that the mechanism of this phenomenon is that materials are exchanged at the grain interface mediated by irradiation defects in the matrix, and the constituent atoms of the grain diffuse into the matrix.

研究分野：原子力材料

キーワード：析出物 鉄鋼材料 ジルコニウム合金 二層界面 照射効果

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼材料は一般に母相中の炭化物や酸化物等による強化を図っている。最近の研究からこの強化因子が照射下で不安定化し消滅する現象が明らかになり、照射環境下における構造材料の性能劣化への影響が指摘されている。本研究では、この現象の影響度評価を目的として、鉄基合金/炭化物(あるいは酸化物)2層界面を用いた手法を新たに開発し、照射影響(界面移動やミキシングなど)を定量的に計測する。

当研究グループではこれまでに、超高压電子顕微鏡を用いた照射その場観察実験により、鉄鋼の強化因子であり通常使用では熱的に安定な炭化物やナノ粒子が、照射により不安定化し母相に固溶する過程を見出してきた[Abe et al, J. Nucl. Mater. (2014)], [Kano et al, Nucl. Mater. Energy (2016)]。これは、核融合炉第一壁構造材料である酸化物分散強化鋼や低放射化フェライト鋼の開発にとっては、材料強化機能の喪失につながる重要な現象であり、実環境でも達成し得る条件となっている。その重要性にもかかわらず、現状では現象論的な理解にとどまり、不安定化の速度やその影響度については理解が不十分で、材料設計や材料開発への反映には至っていない。また、逆に、照射下において強度向上が期待される照射誘起析出現象も見出している[Kano et al, Nucl. Mater. Energy (2016)]。これらの現象を照射条件で整理することができれば、いわば「過飽和原子の照射誘起型時効析出による材料強化」という全く新しい原理の創出につながり、今後の材料開発へのインパクトも大きい。

2. 研究の目的

このような、「新しい照射誘起型の固相反応」と言える現象に対して、本研究ではより精緻で定量的な理解を深めるために、新しい実験方法を開発し、特に微細組織の観点で定量的な評価法として確立することを目的とする。

これにより、核融合炉第一壁や原子炉構造材料などの照射劣化の解明だけでなく、非原子力分野である鉄鋼の水素遅れ割れ対策のための表面改質技術への貢献等が期待できる。

3. 研究の方法

本研究では、鉄基合金/炭化物(あるいは酸化物)界面の照射影響を計測する。そのために、イオン照射による2層界面の移動量の計測および組織観察、ならびに収束電子ビーム照射その場観察法による格子欠陥流束の形成と組織発達の変化の分析の2つを実施する。

これに基づき、以下の技術開発と実験的研究を行う。

- (a) 金属/炭化物(酸化物)界面の合成技術開発
- (b) イオン照射および断面観察分析

これらより、金属/炭化物(酸化物)界面近傍における原子はじき出しと原子(溶質原子を含む)の照射励起拡散に起因した微細構造変化や元素分布変化を観察、分析する。さらにここから得られた速度論に関する知見を、照射下におかれる鉄鋼中の炭化物の相不安定性のメカニズムとして記述する。

4. 研究成果

4. 1. 酸化物およびラーベス相の合成

(1) $Y_2Ti_2O_7$ と Y_2TiO_5 の合成

酸化物分散強化鋼(ODS鋼)はnmサイズの酸化物微粒子が鉄鋼母相に析出し、材料強度の向上を図った材料である。ODS鋼の照射影響の一つに酸化物の収縮と消滅現象があることを当研究グループで見出しているが、サイズ変化のみが測定可能であることから、より定量的な解析に向けバルク酸化物の合成が求められている。ODS鋼中の酸化物には $Y_2Ti_2O_7$ と Y_2TiO_5 の二種類が知られているがこの二つの相の合成は困難であり商業的にも購入はできない。そこでこれらの合成を目指した実験的研究を行った。

まず、出発材料として TiO_2 粉末(サイズ<100nm)および Y_2O_3 粉末(サイズ約120nm)を入手し、これを所定のモル比になるように分合調整した。混合物に対してボールミリング処理を行った。ボールミリングの条件は以下の通りとした。サイズの異なる3種類のジルコニアボールを用い、若干の蒸留水を混合したウェットな条件で48時間処理した。その後混合物を120°Cで24時間大気乾燥させた。乾燥させた混合物より0.4g秤量し、1mlの蒸留水を加えて、40MPa×30分間室温プレスし、ディスク状試料を得た。これを120°Cで24時間大気乾燥させた。その後試料を焼結させた。焼結条件は1400°C×48時間とした。

図1に示すXRDの結果から、 $Y_2Ti_2O_7$ の単体を合成することに初めて成功した。また Y_2TiO_5 については Y_2O_3 と $Y_2Ti_2O_7$ との三相の混合物が合成されたが回折強度比から評価し主

成分は Y_2TiO_5 であることを確認した。これらの各相について SEM/EDS 分析を行い、微細組織と結晶構造の対応付け可能であることを確認した。さらに集束イオンビーム加工装置 (FIB) を用いて、 $Y_2Ti_2O_7$ と Y_2TiO_5 の各相から試料サンプリングを行い、TEM 分析を行った。これにより格子欠陥の少ない質の良い結晶の合成ができたことを確認した。

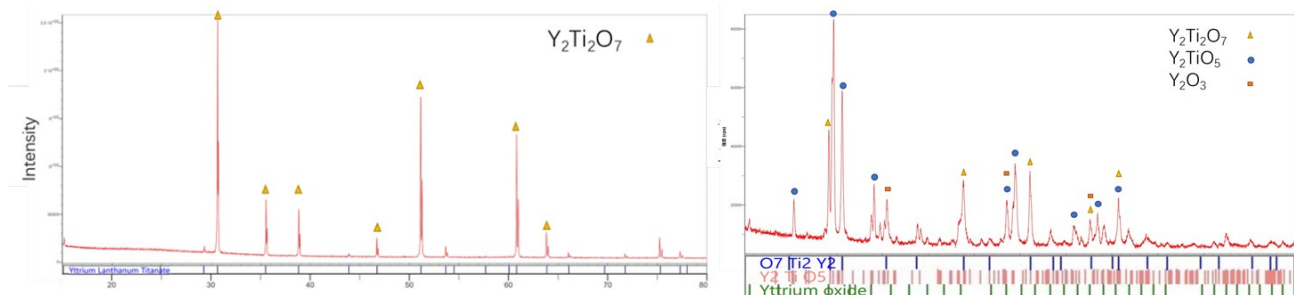


図 1. 酸化物の X 線回折実験結果

(2) ラーベス相の合成

鉄鋼材料の溶質原子として微量添加される W は、高温長時間の時効処理により、結晶粒界に析出している炭化物の近傍で Laves 相と呼ばれる金属間化合物相を形成し、これが脆化に寄与することが知られている。核融合炉用構造材料として有望視される F82H 鋼において核融合条件下 (照射条件下) にてこの Laves 相の形成が懸念されており、特性を理解する必要がある。しかしながらこの相の出現条件が限られることから、単相の合成および照射影響の確認が望まれている。

Fe-Cr-W 系の状態図を検討し、Laves 相 ($(Fe, Cr)_2W$) の形成が可能となる組成および熱処理条件を精査した。これに基づき出発材料の組成を定め、アーク溶解法によりインゴットを得た。インゴット表面層を除去した後、これに二段階の熱処理を施して Laves 相を得た。

図 2 に示す XRD 分析から、Laves 相と Fe-Cr 母相の二相混合組織が形成されることを確認した。光学顕微鏡観察および SEM/EDS 分析により微細組織と組成との対応が付くことを確認した。

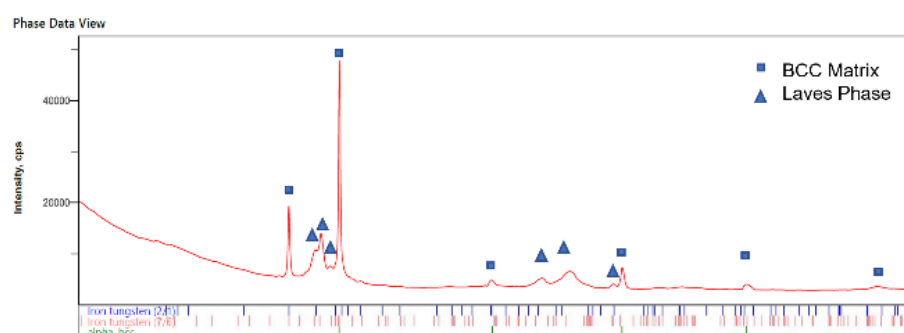


図 2. Fe-Cr-W の X 線回折実験結果

4. 2. 単体の照射効果

(1) Fe-Cr-W 系 Laves 相の照射効果

作製した $(Fe, Cr)_2W$ Laves 相から照射試料を切り出し、鏡面研磨の後イオン照射実験を行った。イオン照射条件は 160keV He を温度 100~300°C にて照射量 $\sim 1 \times 10^{13}$ ions/cm² とした。断面 TEM 観察から比較的低温側では 0.5dpa 程度の照射により非晶質化が生じることが分かった。この照射誘起非晶質化現象は一般的に高温では非晶質化照射量が上昇することが知られているが、この Laves 相の場合、He 照射による非晶質化臨界温度は 550K 程度となることを確認した。これは当研究室の先行研究とほぼ一致した結果となっている。

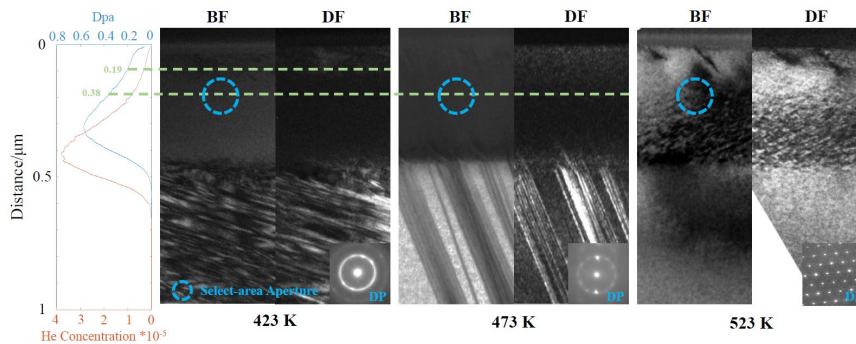


図3. (Fe,Cr)₂W Laves 相のイオン照射断面 TEM 観察結果

4. 3. 金属母相との界面の合成

ジルカロイ合金は原子燃料被覆管として利用されており、Fe と Cr が溶質原子として使用されている。当該合金に形成される Laves 相の照射下安定性は既往研究があるが、微細析出物ゆへの分析の困難さのため、析出物／母相界面での詳細な事象は不明である。そこで拡散接合界面に熱処理を加え Zr(Fe,Cr)₂ Laves 相を合成する手法を開発した。

ジルカロイ 4 合金と Cr の基板を鏡面研磨仕上げし、拡散接合法により接合界面を作製した。この時、熱処理温度と時間をパラメタとした。そして接合後に界面を SEM/EDS 法により顕微化学分光した。さらに FIB により断面 TEM 試料を作製し TEM 観察した。

図4に示すように、ジルカロイ 4 合金と Cr の界面に Laves 相の形成を確認した。組織写真（同図左）中央の低コントラストの帯状領域に対して制限視野電子回折法を用いた解析を行い、Laves 相であることを確認した。さらに熱処理条件の依存性として測定した結果を同図右に示す。焼鈍温度の上昇および焼鈍時間の伸長により層厚が上昇することを初めて確認した。

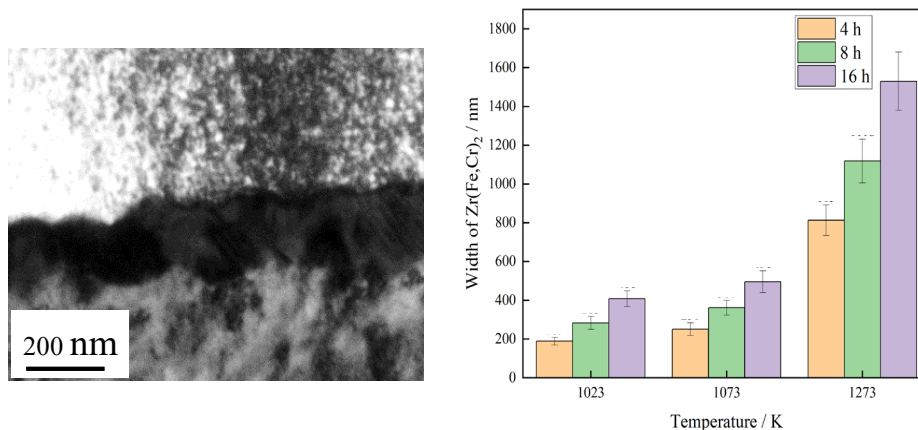


図4. ジルカロイ／クロム接合界面および Laves 層厚の温度時間依存性

4. 4. 金属母相／析出物界面における照射影響

鉄鋼材料（F82H 鋼）中の M₆C 炭化物をターゲットとして 10.5MeV Fe₃₊イオン照射実験を行い、界面における非晶質化現象を見出した。照射温度は 573K～673K とし、照射量は 20dpa（試料表面から 1 μm 位置）とした。その結果を図5に示す。M₆C 炭化物では、比較的照射耐性が高いことが判明し、実験条件範囲内で非晶質相形成に対応するハローリングが結晶相とともに観察されたが、完全な非晶質化には至らなかった。

また、同じ鉄鋼を熱時効することにより粒界 M₆C 炭化物の近傍に形成した Laves 相に対して同様のイオン照射実験を行った。Laves 相は M₆C 炭化物と比較して照射耐性が低く、粒界（界面）から非晶質化が進行しこれが次第に析出物全体を占めるような挙動をとることが分かった。

さらに高分解能電子顕微鏡による格子像観察から、照射に伴う結晶構造の乱れが進行しやがて非晶質に至る過程が確認された。

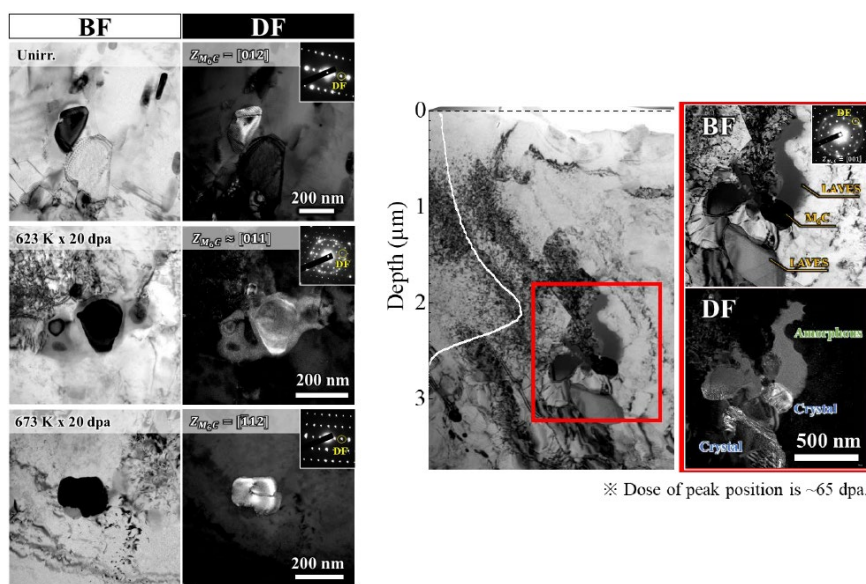


図5. 粒界 M_6C 炭化物及び Laves 相のイオン照射後断面 TEM 観察組織

4. 5. まとめ

本プロジェクトにより実機材では確認が困難な微小析出物（酸化物、炭化物、金属間化合物）のバルクの作製及びこれらとの金属母相界面の合成に成功した。さらにこれらの照射影響を明らかにした。本プロジェクトで設定した目標、新しい照射誘起型固相反応現象の解明に向け新しい実験方法を開発し、特に微細組織の観点で定量的な評価法として確立するという目標については、達成したと言える。

照射下における界面での物質授受（格子欠陥のカイネティクス）を明らかにするという機構論の解明については課題として残っており、今後はこの点について研究を展開する計画としている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 H.L. Yang, S. Kano, J. McGrady, J.J. Shen, Y.F. Li, D.Y. Chen, K. Murakami, H. Abe	4. 巻 543
2. 論文標題 Hardening behavior and deformation microstructure beneath indentation in heavy ion irradiated 12Cr-ODS steel at elevated temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 152606
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnucmat.2020.152606	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Kano, H.L. Yang, J. McGrady, Y. Watanabe, M. Ando, D. Hamaguchi, T. Nozawa, H. Tanigawa, K. Yoshida, T. Shibayama, H. Abe	4. 巻 558
2. 論文標題 Journal of Nuclear Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Radiation-induced amorphization of M23C6 in F82H steel: An atomic-scale observation	6. 最初と最後の頁 153345
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnucmat.2021.153345	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H.L. Yang, S. Kano, J. McGrady, J. J. Shen, Y. F. Li, D. Y. Chen, K. Murakami, H. Abe	4. 巻 543
2. 論文標題 Hardening behavior and deformation microstructure beneath indentation in heavy ion irradiated 12Cr-ODS steel at elevated temperature	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Materials	6. 最初と最後の頁 152606
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnucmat.2020.152606	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 JohnMcGrady, ShinichiYamashita, ShoKano, Hui longYang, HiroakiAbe	4. 巻 180
2. 論文標題 Charge transfer across the Cr2O3, Fe2O3, and ZrO2 oxide/water interface: A pulse radiolysis study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Radiation Physics and Chemistry	6. 最初と最後の頁 109240
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.radphyschem.2020.109240	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 John McGrady, Shinichi Yamashita, Sho Kano, Huilong Yang, Atsushi Kimura, Hiroaki Abe	4. 巻 58
2. 論文標題 H2 generation at metal oxide particle surfaces under γ -radiation in water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1847705
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00223131.2020.1847705	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 John McGrady, Shinichi Yamashita, Atsushi Kimura, Sho Kano, Huilong Yang, Zhengang Duan, Takumi Saito, Hiroaki Abe	4. 巻 57
2. 論文標題 γ -radiation effects on metal oxide particles and their wetted surfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1691075
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00223131.2019.1691075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sho Kano, Huilong Yang, John McGrady, Dai Hamaguchi, Masami Ando, Hiroyasu Tanigawa, Hiroaki Abe,	4. 巻 533
2. 論文標題 Study of radiation-induced amorphization of M23C6 in RAFM steels under iron irradiations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Nucl. Mater	6. 最初と最後の頁 152088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2020.152088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sun Ryung Oh, Sho Kano, Huilong Yang, John McGrady, Hidehiro Yasuda, Hiroaki Abe	4. 巻 524
2. 論文標題 In-situ HVEM observation under 2MeV electron irradiations on Y-Ti-O nanoparticles in 12Cr-ODS steel at 723K	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Nucl. Mater.	6. 最初と最後の頁 278-285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnucmat.2019.07.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Sho Kano, H. Yang, H. Abe, Y. Watanabe, M. Ando, D. Hamaguchi, T. Nozawa, H. Tanigawa, K. Yoshida, T. Shibayama
2. 発表標題 Radiation-Induced Amorphization of M23C6 in Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steels: An atomic-Scale Observation
3. 学会等名 GIMRT Joint International Symposium on Radiation Effects in Materials and Actinide Science: GIMRT-REMAS2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sho Kano, Huilong Yang, John McGrady, Dai Hamaguchi, Masami Ando, Hiroyasu Tanigawa and Hiroaki Abe
2. 発表標題 The amorphization of M23C6 in RAFM steel under ion accelerator irradiation
3. 学会等名 The Nineteenth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM19), Santa barbara USA, (2019). (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Abe, Sho Kano, Huilong Yang, John McGrady, Sun-ryun Oh, Feng Li, Hidehiro Yasuda
2. 発表標題 On the stability of oxide/carbide nm-scale particles in ODS and F82H steels under irradiation; a review of in-situ observation studies in HVEM
3. 学会等名 The Nineteenth International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM19), Santa barbara USA, (2019). (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 楊宗達、叶野翔、CUI Lijuan、阿部弘亨
2. 発表標題 Fe-Cr-W モデル合金における C14 Laves 相の析出と塑性変形
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 HAN YI、阿部弘亨
2. 発表標題 酸化物分散強化鋼の開発に向けたイットリウム-チタンニア同素体の合成法の確立
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 叶野 翔、阿部 弘亨
2. 発表標題 F82H鋼中の第二相粒子の照射誘起非晶質化
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Li Bo, Yang Huilong, Cui Lijuan, Holmes Reuben, Kano Sho, Abe Hiroaki
2. 発表標題 The microstructure and formation process of the Cr-Zry4 interface for accident tolerant fuel application
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 WANG ZIDENG、YANG HUILONG、LIJUAN CUI、SHEN JINGJIE、KANO SHO、ABE HIROAKI
2. 発表標題 The Stability of Nano-Oxides in ODS Steels under Ion Irradiation
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季講演大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------