

平成22年 5月13日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20860018
 研究課題名（和文） 原子炉压力容器鋼中ナノ炭化物とその界面の3次元アトムプローブ観察
 研究課題名（英文） Nano-carbides and carbide-matrix interfaces in nuclear reactor pressure vessel steel studied by 3D-AP

研究代表者
 外山 健（TOYAMA TAKESHI）
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号：50510129

研究成果の概要（和文）：軽水炉発電の安全性を確保する上で最重要の問題の一つに、压力容器の照射脆化が挙げられる。脆化による脆性破壊は、炭化物などが起点となって生じるが、その理解は未だ不十分である。本研究では、そのうちの微小炭化物およびその界面に焦点を絞り、3次元アトムプローブを用いて観察し、解析した。ベルギー炉の監視試験片中について、中性子照射により、炭化物-母相界面での Mn、Mo、P などの偏析が顕著になることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Irradiation-induced changes of the atomic distributions of solute and impurity elements around carbides in a reactor pressure vessel steel of a Belgium nuclear power reactor were investigated by three-dimensional atom probe, before and after in-service irradiation of 12 years. By neutron irradiation, the Mn concentration in the carbide increased substantially. In addition, the enhancement of Mn, Cr and Mo concentrations around the interface and the segregation of P were markedly intensified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

研究分野：総合科学

科研費の分科・細目：原子力材料

キーワード：3次元アトムプローブ、原子炉压力容器鋼、炭化物

1. 研究開始当初の背景

我が国電力の30%強を担う軽水炉型原子炉は、高経年化（当初の想定期間を超えて運転）時代を迎えつつある。その安全性を確保する上で最重要の問題の一つに、炉心を格納する压力容器の照射脆化が挙げられる。原子炉圧

力容器（RPV：Reactor Pressure Vessel）鋼は、長期間の中性子照射により脆化する。その原因として、不純物 Cu を中心としたナノ析出物・P 等の粒界偏析・マトリックス損傷（転位ループなどの総称）等が知られており、多くの研究が行われてきた。最近、各々の

原子を3次元マッピングできる3次元アトムプローブ(3D-AP: Three-Dimensional Atom Probe)など実験手法の進歩により、脆化機構の原子レベルでの理解が進みつつある。これまでに、この3D-APを主な手法として、監視試験片等のナノ組織を微視的な立場から明らかにしてきた。その過程で、3D-APでは観察例のない、RPV鋼中の微小炭化物を観察することができたこのような微小炭化物では応力集中が生じ、さらに不純物元素P、S等の界面偏析によりマトリックスとの結合が弱くなり、炭化物-マトリックスの界面は脆性破壊の起点となる。従って、炭化物およびその界面を微視的立場から理解することは、RPV鋼の脆化をナノ組織の変化に基づいて予測する上で不可欠である。しかし、これらの研究例は世界的にも乏しく、理解は未だ不十分であった。本研究では、RPV鋼中の微小炭化物に焦点を絞り、これを3D-APで観察して原子レベルで解析しようとした。

2. 研究の目的

RPV鋼中の微小炭化物に焦点を絞り、これを3D-APで観察して界面偏析等を原子レベルで解析することを目的とする。

これまで、3D-APによるRPV鋼中の微小炭化物の観察例は皆無に近いが、その主な原因は、試料の作製が困難だったためである。3D-APでは、試料を先端径100nm以下の針状に加工する必要があり、その先端付近に測定対象である炭化物が含まれていなければならない。本研究ではまず、

(1) 3D-AP試料の作製手法を工夫し、微小微小炭化物を3D-APで観察する手法を確立する。

その後、欧州加圧水型炉(ベルギー-DOEL炉)や、不純物Pを多く含むロシア型炉のRPV鋼監視試験片を対象として、炭化物の観察・解析を行い、

(2) 炭化物、炭化物-マトリックス界面の詳細な化学分析を行い、溶質・不純物原子の偏析を調べる。特に、界面結合を弱める元素であるPの偏析に注目する。

3. 研究の方法

試料作製には、集束イオンビーム加工装置(FIB: Focused Ion Beam)を用いたマイクロサンプリング方を用いる。その後、レーザーパルス型局所電極アトムプローブ(Laser-LEAP: Laser-assisted Local Electrode Atom Probe)によって、微小炭化物の3D-AP観察を行う。

本研究では、照射済みRPV鋼試料について実験を行うが、これらの試料は機械試験後の残材として入手しており、不整形である。これを、放電加工機を用いて加工歪みが導入されないように切断・整形する。さ

らに、試料を先端径100nm以下の細い針状に加工して3D-AP試料とするが、針先端部には、観察対象となる炭化物が含まれていなければならない。これは、FIBを用いて、マイクロサンプリングを行う。針状試料作成後、3D-AP観察の前に、電界イオン顕微鏡(FIM: Field Ion Microscope)観察を行う。FIMは、NeやHeなどの結像ガスが3D-AP試料表面の電界によってイオン化する現象を利用して試料表面の原子配列を観察する手法であり、金属中の炭化物などをコントラストの差異から区別することができる。試料先端部に炭化物が含まれていることを確認できれば、そのまま3D-AP観察を行う。これにより、炭化物の3D-AP観察を効率よく行うことができる。

4. 研究成果

ベルギー炉(DOEL炉)の監視試験片中の微小炭化物を3D-AP観察した。図1に、未照射試料中の微小炭化物の3D-AP観察結果を示す。

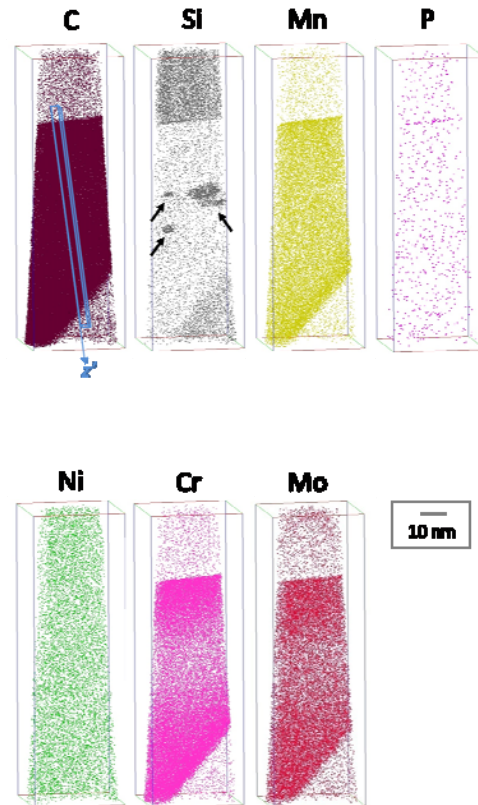


図1. 欧州加圧水型商業炉の原子炉圧力容器鋼監視試験片未照射試料中の微小炭化物の3次元アトムプローブ観察結果(C、Si、Mn、P、Ni、Cr、Mo)。矢印は、微小炭化物中での珪化物を示す。

微小炭化物には、Mn、Cr、Mo が濃化していた。また、P は微小炭化物の内部ではなく、マトリックスとの界面に偏析していた。一方、Ni は、観察体積全体にほぼ均一に分布しており、特に濃化・偏析は見られなかった。また、炭化物中には、珪化物が見られた。微小炭化物の化学組成は、およそ C : 14%、Mn : 5%、Cr : 1%、Mo : 2%、Fe : 75% (いずれも at.%) であり、これは M_6C 型に近いことが分かった。

図2に、同じくベルギー炉 (DOEL 炉) の監視試験片 (照射量 $3.3 \times 10^{19} \text{ n cm}^{-2}$: 約 12 年間の使用に相当) 中の微小炭化物の 3D-AP 観察結果を示す。

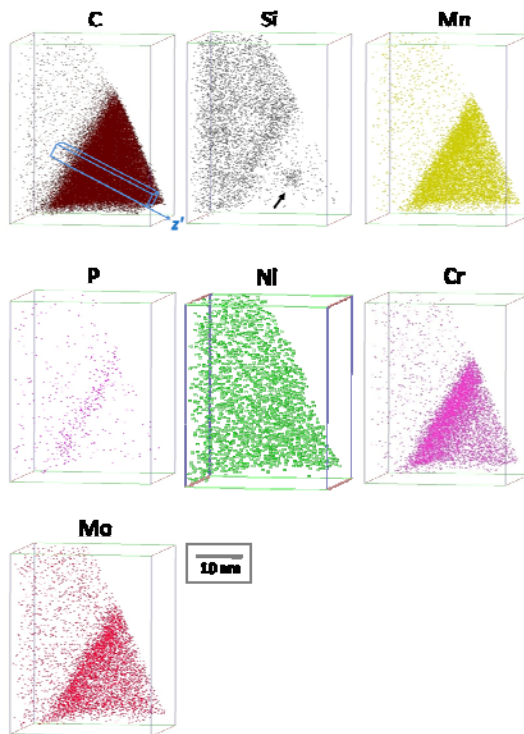


図2. 欧州加圧水型商業炉の原子炉圧力容器鋼監視試験片試料 (照射量 $3.3 \times 10^{19} \text{ n cm}^{-2}$) 中の微小炭化物の3次元アトムプローブ観察結果 (C、Si、Mn、P、Ni、Cr、Mo)。矢印は、微小炭化物中での珪化物を示す。

微小炭化物には、未照射状態の場合と同様に、Mn、Cr、Mo が濃化していた。また、P は微小炭化物の内部ではなく、マトリックスとの界面に偏析していた。また、炭化物中には、珪化物が見られた。微小炭化物の化学組成は、およそ C : 12%、Mn : 6%、Cr : 2%、Mo : 2%、Fe : 76% (いずれも at.%) であった。このことから、前述の未照射試料の場合と同様に、 M_6C 型に近いことが分かった。

図3に、微小炭化物とマトリックスとの界面近傍での各溶質原子 (C、Si、Mn、P、Ni、Cr、Mo) の濃度プロファイルを示す。プロファイルは、 $5 \times 5 \times 30 \text{ nm}$ の角柱領域を、微小炭化物とマトリックスとの界面に垂直にとり、0.5nm 刻みで各原子の濃度を求めることによって作成した。

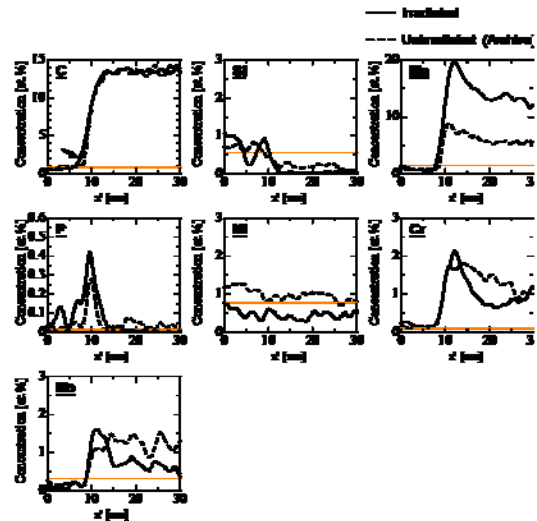


図3. 微小炭化物とマトリックスとの界面付近の濃度プロファイル。

中性子照射により、微小炭化物内部での Mn、Cr の濃度が、界面近傍で上昇したことが分かった。また、中性子照射により、界面での Si、P の偏析が顕著になることが分かった。さらに、C のプロファイルに注目すると、中性子照射によって、界面でのカットオフがややぼやけたことが分かった (図中に矢印で示した)。

以上、原子炉圧力容器鋼監視試験片について、 M_6C 型と思われる微小炭化物を 3D-AP で分析した。微小炭化物には、Mn、Ni などの濃化が観察された。中性子照射により、微小炭化物内部での Mn、Cr の濃化が、界面近傍では顕著になることが分かった。さらに、炭化物-マトリックス界面での P 偏析も顕著になることを明らかにした。

本研究で対象にした、圧力容器鋼中のこのような界面は、圧力容器鋼中の破壊の起点の有力な候補であるから、照射による変化をナノ組織の立場から調べた本研究は、圧力容器鋼の照射脆化を理解する上で重要と考えられる。

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]

(査読有り、計4件)

(1) J. Kwon, T. Toyama, Y. M. Kim, W. Kim, J. H. Hong, "Effects of radiation-induced defects on microstructural evolution of Fe-Cr model alloys", J. Nucl. Mater., **386-388** (2009) 165-168.

(2) M. J. Alingera, S. C. Glade, B. D. Wirth, G. R. Odette, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, "Positron annihilation characterization of nanostructured ferritic alloys", Mater. Sci. Eng. A, **518** (2009) 150-157

(3) Y. Nishiyama, K. Onizawa, M. Suzuki, J. W. Andergg, Y. Nagai, T. Toyama, M. Hasegawa, J. Kameda, "Effects of neutron-irradiation-induced intergranular phosphorus segregation and hardening on embrittlement in reactor pressure vessel steels", Acta Mater., **56** (2008) 4510-4521.

(4) 外山健、土屋直柔、畠山賢彦、永井康介、長谷川雅幸、A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard, 大久保忠勝、"原子炉压力容器鋼中微小炭化物の3次元アトムプローブ観察"、まてりあ、**47** (2008) 610-610.

[学会発表]

(計4件)

(1) T. Toyama, Y. Nagai, N. Tsuchiya, M. Hasegawa, T. Ohkubo, A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard, "Post irradiation annealing of a surveillance test specimen of Dole-4 reactor in Belgium studied by LEAP and positron annihilation", IGRDM-15, 2009年10月12-16日、ブダペスト

(2) 外山健、土屋直柔、畠山賢彦、永井康介、長谷川雅幸、A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard, 「原子炉压力容器鋼の中性子照射によるナノ組織変化と照射硬化」、日本物理学会、2009年9月25-28日、熊本大学

(3) 外山健、土屋直柔、畠山賢彦、永井康介、長谷川雅幸、A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard, 「第2世代の原子炉压力容器鋼監視試験片(ベルギーDoel-4炉)の照

射後焼鈍」、日本金属学会、2009年9月15-17日、京都大学

(4) 外山健、土屋直柔、畠山賢彦、永井康介、長谷川雅幸、「低Cu原子炉压力容器鋼監視試験片(ベルギーDoel-4炉)のナノ組織と照射硬化」、A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard、日本金属学会、東京工業大学、2009年3月28-30日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

(無し)

(3) 連携研究者

(無し)

(4) 研究協力者

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

畠山 賢彦 (HATAKEYAMA MASAHIKO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 30375109

A. Almazouzi
ベルギー王立原子力研究所

E. van Walle
ベルギー王立原子力研究所