

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月20日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246142

研究課題名（和文）アトムプローブによる原子炉材料の粒界偏析の原子レベル観察と粒界劣化機構の解明

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

研究成果の概要（和文）：高経年化原子炉構造材料（圧力容器鋼やシュラウド等）の健全性にとって未だよく理解されていない粒界脆化機構を理解することは重要である。本研究では、レーザー3次元アトムプローブを用いて、粒界割れした破面の不純物偏析を原子レベルの分解能での分析を可能にする新しい方法を開発した。得られた粒界偏析の結果と、オージェ電子分光などの他の手法や第一原理計算の結果を比較することにより、粒界脆化と粒界偏析の関係を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：It is important to understand the degradation mechanism of the grain boundary in the structural materials of aged nuclear reactors for nuclear safety. We have developed new method to observe grain boundary segregations on inter-granular fractured surfaces using laser-assisted three-dimensional atom probe method. The obtained results, combined with the other methods such as Auger electron spectroscopy and the first principles calculations, showed the relationship between inter-granular fracture and grain boundary segregations.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	16,600,000	4,980,000	21,580,000
2010年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2011年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
総計	35,300,000	10,590,000	45,890,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

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

人類が未だ経験したことのない原子炉の高経年化において、材料劣化機構の解明は最重要課題である。特に粒界偏析は、第1世代の原子炉でこれから顕著になると考えられ、粒界劣化機構の解明が強く求められている。例えば、原子炉圧力容器鋼では、不純物P等の照射誘起偏析が粒界脆化に寄与すると指摘されているが、粒界偏析が粒界脆化にどのように影響を与えるのか、その詳細は解明さ

れていない。またシュラウドや再循環系配管では、低炭素化によって熱鋭敏化（粒界Cr炭化物形成）を抑制したオーステナイト鋼SUS316Lに発生した応力腐食割れの原因、特に粒内型応力腐食割れにより発生したひび割れが、その後、粒界割れに進展する機構としてCr等の粒界偏析が指摘されているが、その詳細は未だ不明である。

従来、例えば圧力容器鋼の粒界脆化に関する研究は、破面観察による粒界破面率の変化

と、主としてオージェ電子分光によって得られる粒界付近の溶質（不純物）濃度プロファイルを対応させるものである。しかしながら、オージェ電子分光の場合、1) イオンエッチングの不均一性等の原因により、原子レベルの分解能が得られないこと、2) 原理的に「割れた」粒界しか観察できず、「割れていない」粒界との差異について議論できない、等の困難がある（電解放出型 STEM による観察も可能であるが、原子レベルの分解能での偏析解析には様々な制約があり、原子炉実用材料のような複雑な材料ではあまり多くの例はない）。このため、未だに定量的な理解はされていない。

一方で、最近、粒界偏析エネルギーの第一原理計算が可能になった。その結果は、粒界から僅か数原子層以内の偏析のみが粒界脆化に寄与することを示唆しているが、残念ながら、オージェ電子分光では分解能が十分でないため、計算結果と直接比較できる実験が存在しない。

我々は最近、最新型の局所電極型 3次元レーザーアトムプローブ (Laser-LEAP) を用いて従来よりも 1 桁以上の広領域を測定することによって、压力容器鋼の粒界偏析の観察に成功した。原理的に、Laser-LEAP は原子レベルの分解能の測定が可能である。この最新のナノ解析手法の進化を粒界劣化機構の解明に応用することは、原子炉の安全性のために大いに期待されている。

2. 研究の目的

粒界によって偏析には大きなばらつきがある。脆化や割れに寄与する粒界は、特に偏析濃度が高いことが予想される。このため、粒界脆化や粒界割れと粒界偏析の因果関係を明らかにするためには、「割れた」粒界と「割れていない」粒界両方を原子レベルの分解能で観察することが必要である。本研究では、破面の真空蒸着による新しい Laser-LEAP 試料作製方法を開発することによって、従来可能だった「割れていない」粒界だけでなく、「割れた」粒界を原子レベルの分解能で観察することを第一の目的とする。

Laser-LEAP による観察に加えて、オージェ電子分光などを相補的に組み合わせることによって、粒界偏析の実態を明らかにする。オージェ電子分光は、上述の問題点はあるが、Laser-LEAP に比べて、多くの破面を比較的容易に系統的に測定できる強みがある。

このようにして得られた粒界偏析の実験結果を第一原理計算結果と比較する。注目する不純物元素を粒界付近の様々なサイトに置いたときの偏析エネルギーと、その粒界が割れた場合に現れる 2 つの表面のエネルギーを計算し比較する。表面エネルギーに対して偏析エネルギーが低いほど粒界が弱いこ

とに対応するため、機械的特性との対応を議論することができる。従って、得られた実験結果を第一原理計算結果と比較することにより、粒界脆化や粒界割れと粒界偏析の因果関係を解明することが第二の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、まず「割れた」粒界の Laser-LEAP 観察を可能にするため、高真空中で作製した破面にニッケルや銅などを真空蒸着して保護膜をつくり、その後、収束イオンビームでナノ加工してアトムプローブ針状試料を作製する手法と装置を開発する（割れていない粒界に関しては従来の方法で試料作成が可能）。図 1 に破面を含むアトムプローブ観察用の針状試料の概念を示す。このため、図 2 に示すように、高真空中、低温（液体窒素で冷却）でノッチ付きの試験片をハンマーで叩くことによって破面を形成し、そのまま即座に保護膜を蒸着させる。

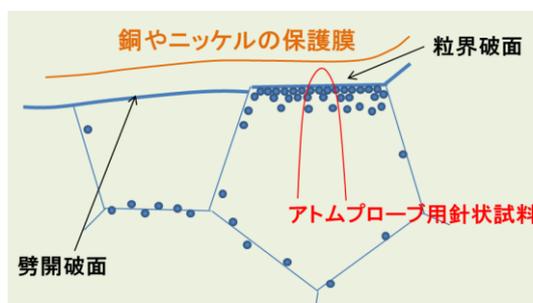


図 1：破面を含むアトムプローブ観察用の試料の概念図

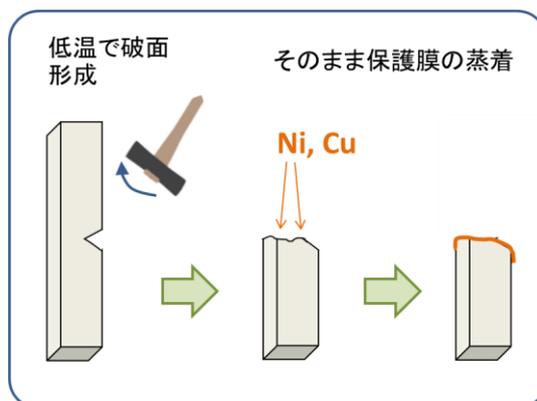


図 2：高真空中での破面・保護膜形成の方法の概念図

次に、それを用いて粒界偏析・脆化が重要な材料の測定を行う。得られた Laser-LEAP の結果と、オージェ電子分光等の分析、粒界偏析エネルギー等の第一原理計算結果を統合して、粒界偏析と粒界脆化・粒界割れの因果関係を解明する。

4. 研究成果

図1, 2で示したような試料作製方法を実現するために、図3に示す装置を開発した。装置の外観図を図4に示す。

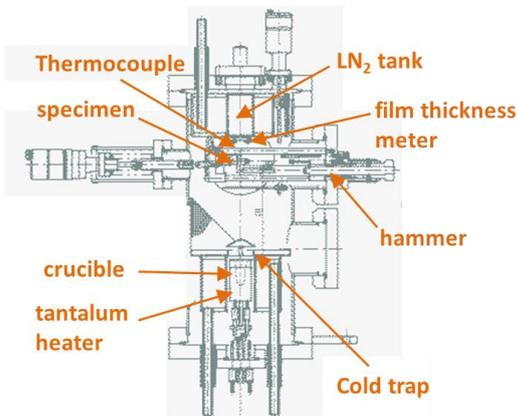
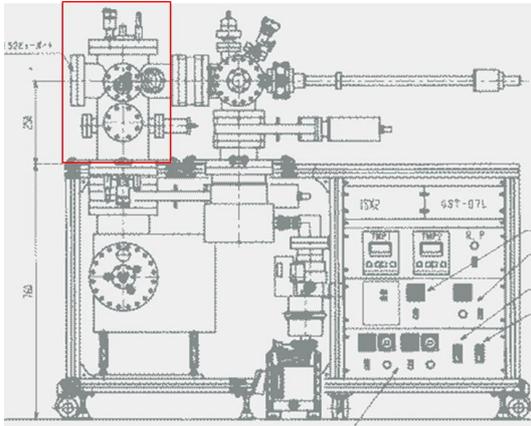


図3：本研究で開発した高真空中破面蒸着保護膜形成装置



図4：装置外観図

本装置を用いて破面蒸着した試料（熱処理材、および中性子照射材）を作製し、その後集束イオンビームを用いて、アトムプローブ測定用の針状試料を図1で示した要領で作製

した。蒸着元素は、Ni, Cu等数種類検討したが、表面密着性と界面での電界蒸発の滑らかさを両立するものとして、Cuを選択した。

本報告書では圧力容器実用鋼 A533B のPWHT材の結果を主に示す。試料の組成を表1に示す。不純物として粒界偏析が問題になると考えられているPを高濃度に含んでいる。

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
A533B	0.2	0.25	1.47	0.057	0.009	0.12	0.65	0.13	0.51

wt.%

表1：本研究で使用したA533B鋼の組成

図5にCuを500nm程度蒸着した破面のSEM像を示す。蒸着後も、劈開破面と粒界破面の区別が可能であることがわかる。図6は粒界破面から集束イオンビームで切り出した状態のSEM像である。この後、針先端が蒸着界面の100nm程度上方に位置するように針状試料を加工した。

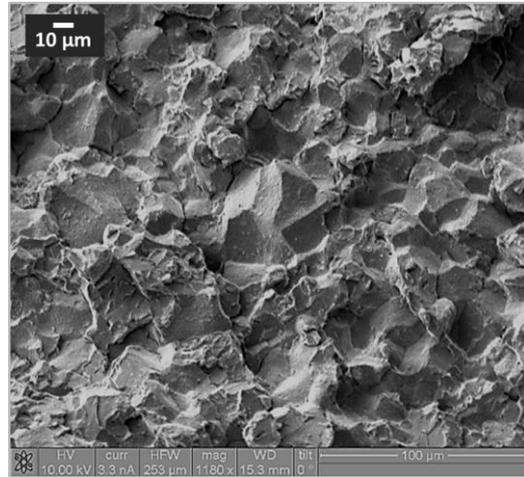


図5：Cu蒸着後のA533B鋼破面のSEM像

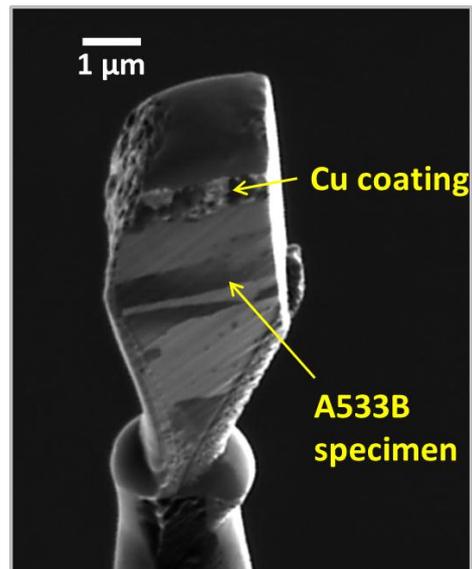


図6：粒界は面より切り出した試料片

図7にPの粒界偏析観察結果の例を3つ示す。

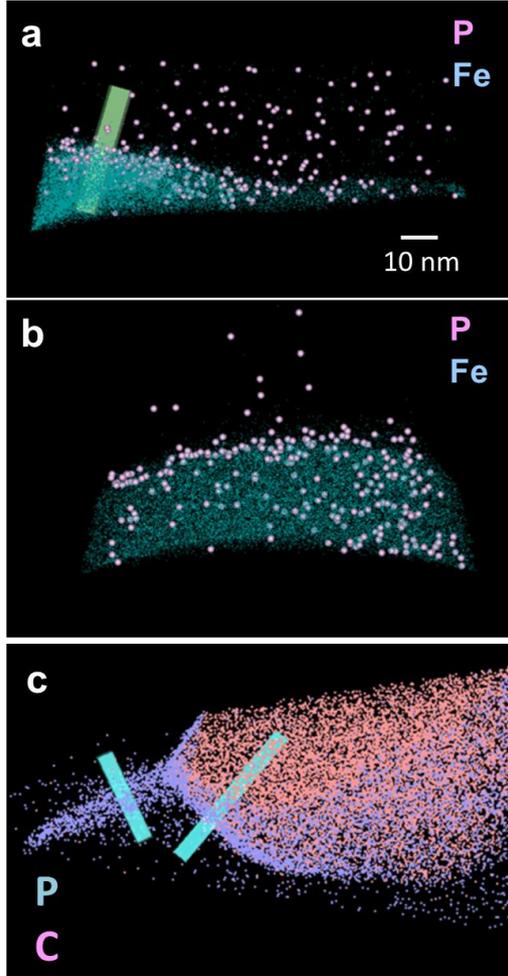


図7：Pの粒界偏析の観察結果の例。a: 単純な粒界破面、b: 粒界炭化物での破面、c: 内部の粒界。

これらの結果から、Pの詳細な濃度プロファイルを得ることができた。その例として、図7-a, bの界面を横切る1次元濃度プロファイルを図8に示す。原子レベルに近い分解能で濃度分布が得られていることがわかる。

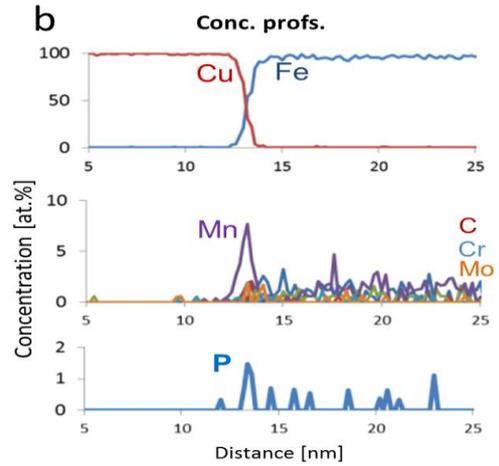
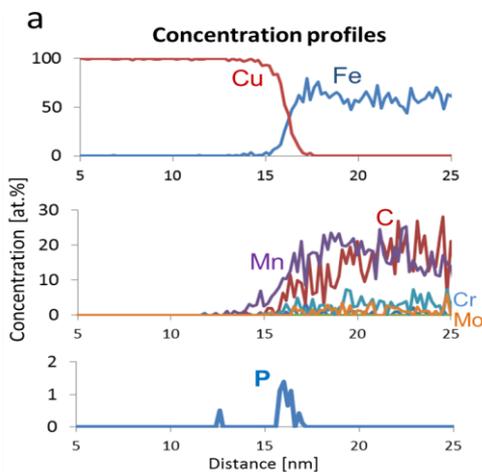


図8：界面付近の1次元濃度プロファイルの例。a: 単純な粒界破面、b: 粒界炭化物での破面。

これらのアトムプローブの結果とオージェ電子分光との比較を行った結果を図9に示す。3次元アトムプローブの方が分解能に関してはオージェ電子分光よりも優れていることがわかる。第一原理計算によると、粒界から僅か数原子層以内の偏析のみが粒界脆化に寄与することを示唆しているが、アトムプローブによる結果は、それを裏付けていることが示唆され、本研究の目的が達成されたことがわかる。

なお、Pの絶対濃度は1桁近く低く評価されている。これは、アトムプローブのイオン検出器のマルチヒット現象に因るものと解釈される。

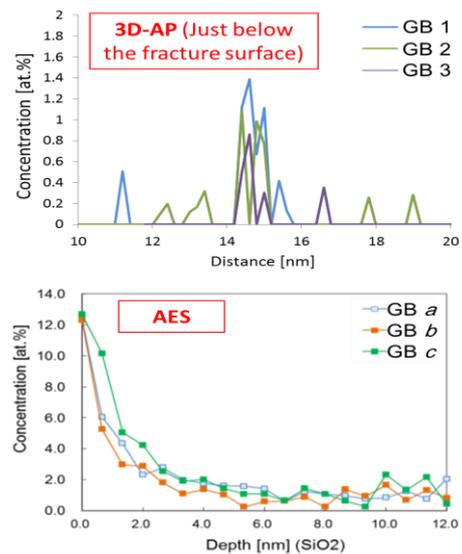


図9：アトムプローブとオージェ電子分光による破面におけるPの粒界偏析プロファイルの比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 30 件)

1. 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.
2. T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, S. Van Dyck: J. Nucl. Mater. 425 (2012) 71-75, "Grain boundary segregation in neutron-irradiated 304 stainless steel studied by atom probe tomography", 査読有.
3. T. Takeuchi, J. Kameda, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Matsukawa, Y. Nishiyama, K. Onizawa: J. Nucl. Mater. 425 (2012) 54-59, "Microstructural changes of a thermally aged stainless steel submerged arc weld overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels", 査読有.
4. T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, S. Van Dyck: J. Nucl. Mater. 418 (2011) 62-68, "Irradiation-induced precipitates in a neutron irradiated 304 stainless steel studied by three-dimensional atom probe", 査読有.
5. T. Takeuchi, J. Kameda, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Nishiyama, K. Onizawa: J. Nucl. Mater. 415 (2011) 198-204, "Study on microstructural changes in thermally-aged stainless steel weld-overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels by atom probe tomography", 査読有.
6. T. Takeuchi, A. Kuramoto, J. Kameda, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, T. Yoshiie, Y. Nishiyama and K. Onizawa: J. Nucl. Mater. 402 No. 2-3 (2010) 93-101, "Effects of chemical composition and dose on microstructure evolution and hardening of neutron irradiated reactor pressure vessel steels", 査読有.
7. T. Toyama, N. Tsuchiya, Y. Nagai, A. Almazouzi, M. Hatakeyama, M. Hasegawa, T. Ohkubo, E. van Walle, R. Gerard: J. Nucl. Mater. 405 (2010) 177-180, "Irradiation-induced changes of the atomic distributions around the interfaces of carbides in a nuclear reactor pressure vessel steel", 査読有.
8. K. Fujii, H. Nakata, K. Fukuya, T. Ohkubo, K. Hono, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Yoshiie: J. Nucl. Mater. 400 (2010) 46-55,

"Hardening and microstructural evolution in A533B steels under neutron irradiation and a direct comparison with electron irradiation", 査読有.

9. 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.
 10. Y. Nagai, T. Toyama, Z. Tang, K. Inoue, T. Chiba, M. Hasegawa, S. Hirose and T. Sato: Phys. Rev. B 79 (2009) 201405(R), "Interactions between Fermi surfaces and Brillouin zone boundaries and phase stability of embedded metallic nanoparticles", 査読有. ※Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, June 8, 2009 号に選抜された。
- 他 20 件

〔学会発表〕(計 98 件)

【国内会議】(計 71 件)

1. 鹿窪勇太、武内伴照、西山裕孝、勝山仁哉、鬼沢邦雄、野沢康子、松川義孝、外山健、永井康介、亀田純：「原子炉圧力容器オーバーレイクラッドの熱時効によるナノ組織変化」、日本金属学会2012年春期大会、2012年3月29日、横浜国立大学
2. 永井康介：「原子力材料の欠陥分布と機能—3次元APと陽電子消滅—」、日本物理学会第67回年次大会、2012年3月25日、関西学院大学(招待講演)
3. 蔵本明、外山健、武内伴照、永井康介、長谷川雅幸、義家敏正、西山裕孝：「中性子照射した原子炉圧力容器鋼中の溶質クラスターおよびマトリックス欠陥の硬化への寄与」、日本金属学会2011年秋期大会、2011年11月7日、沖縄コンベンションセンター
4. 外山健、野沢康子、松川義孝、島山賢彦、永井康介、西山裕孝：「A533B鋼粒界破面直下からの3次元アトムプローブ観察」、金研ワークショップ「鉄鋼材料照射影響機構研究の最近の進展～ナノ組織から機械的特性へいかにつなげるか?」、2011年9月29～30日、東北大学金属材料研究所
5. 松川義孝、斎藤健、外山健、永井康介、金思雄、佐藤裕樹、阿部弘亨、篠原靖周：「原子炉燃料被覆管材Zr-Nb合金の陽電子消滅法と3次元アトムプローブによる解析」、日本物理学会2011年秋季大会、2011年9月21日、富山大学
6. 外山健、野沢康子、松川義孝、島山賢彦、W. van Renterghem、S. van Dyck、A. Almazouzi：「3次元アトムプローブで調べた中性子照射304ステンレス鋼中の

Ni-Si 析出物の照射後焼鈍回復」、日本金属学会 2010 年秋期大会、2010 年 9 月 26 日、北海道大学

7. 松川義孝、村上有美、永井康介:「EBSD・FIB・アトムプローブを用いたΣ3 粒界における偏析不純物の定量分析」、日本金属学会 2010 年秋期大会、2010 年 9 月 25 日、北海道大学
8. 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)

他63件

【国際会議】(計 27 件)

1. T. Toyama, Y. Nozawa, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nishiyama, M. Hasegawa, Y. Nagai: “Microstructural analysis just below intergranular fractured surfaces in RPV steels and their model alloys using atom probe tomography,” IGRDM-16, Dec. 5, 2011, Santa Barbara, USA
2. A. Kuramoto, T. Takeuchi, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Yoshiie, Y. Nishiyama: “The correlation of microstructural evolution and hardening of RPV steels studied by atom probe tomography and Positron annihilation,” IGRDM-16, Dec. 5, 2011, Santa Barbara, USA
3. Y. Nagai, A. Kuramoto, T. Toyama, T. Takeuchi, M. Hasegawa: “Positron annihilation study of neutron-irradiated nuclear reactor pressure vessel steels and their model alloys,” The 10th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, Sep.5-11, 2011, Smolenice, Slovakia (招待講演)
4. A. Kuramoto, T. Takeuchi, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Yoshiie, Y. Nishiyama: “Effects of Irradiation Dose on Microstructural Evolution and Hardening of High- and Low-Cu Reactor Pressure Vessel Steels”, TMS 2011, Feb. 27, San Diego, USA
5. Y. Nagai, “Atom Probe Technology for Variability Study”, International Symposium on Characteristics Variability in Scaled Transistors, Feb. 10, 2011, Institute of Industrial Science, the University of Tokyo (招待講演)
6. Y. Nagai, “3D Atom Probe Field Ion Microscopy and Positron Annihilation Complementary Use for Materials Research”, 12th International Workshop on Slow Positron Beam Techniques, Aug. 3, 2010, Magnetic Island, Australia (招待講演)

演)

7. Y. Nagai, T. Toyama, M. Hasegawa, T. Ohkubo, A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard: “Evolution of Nano-structures in Pressure Vessel Steels in the Course of Irradiation,” 5th Forum on New Materials, CIMTEC 2010, Jun. 17, 2010, Montecatini Terme, Italy (招待講演)
8. 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, Oct.12, 2009, Budapest, Hungary

他 19 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

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

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

松川 義孝 (MATSUKAWA YOSHITAKA)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 70566356

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

(3) 連携研究者

西山 裕孝 (NISHIYAMA YUTAKA)
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・主任研究員
研究者番号: 60414596

山口 正剛 (YAMAGUCHI MASATAKE)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・システム計算科学センター・研究副主幹
研究者番号: 50360417