

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760822

研究課題名(和文) 溶質集合体 - 照射欠陥相互作用の実空間解析によるステンレス鋼の照射硬化機構の解明

研究課題名(英文) Irradiation

研究代表者

外山 健 (TOYAMA, Takeshi)

東北大学・金属材料研究所・講師

研究者番号：50510129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：原子力基盤構造材料であるステンレス鋼では、照射による延性低下や応力腐食割れ等が問題となる。これらのメカニズムを理解し、それに基づいて機構論的に劣化を予測・制御するためには、従来別々に議論されてきた各種照射欠陥と溶質・不純物集合体との相互作用を実空間で解明することが必要不可欠である。本研究では、溶質集合体と欠陥との相互位置関係を調べた。これにより、ステンレス鋼中の照射誘起Ni-Si析出物と欠陥集合体(転位ループ)に適用し、機構論に基づいた照射劣化(硬化)の予測を行った。その結果、透過型電子顕微鏡では観察されなかった微小のNi-Si析出物が、照射硬化に大きく寄与していることを定量的に解析できた。

研究成果の概要(英文)：Irradiation-induced precipitates/grain boundary segregation are one of the main origins for irradiation-induced degradation of a stainless steel. For instance, fine precipitates causes irradiation-induced hardening. This study investigated a stainless steel irradiated to a dose of over twenty displacements per atom at the temperature of a light water reactor operation in the fuel wrapper plates of a commercial pressurized water reactor by using three-dimensional atom probe. A high number density of Ni-Si precipitates was observed, which is one order of magnitude higher than that of Frank loops observed by transmission electron microscope. The morphology of the precipitate, such as size, number density and chemical composition, were analyzed in detail, then the hardening due to the precipitates was estimated by using Orowan-model. It is found that the Ni-Si precipitates have an important contribution to irradiation-hardening.

研究分野：原子力工学

科研費の分科・細目：核燃料・材料

キーワード：析出物 3次元アトムプローブ 中性子照射 ステンレス鋼

1. 研究開始当初の背景

優れた延性材料であるオーステナイト系ステンレス鋼は、現行軽水炉や次世代炉でのシュラウド等炉内構造物や冷却系配管、さらには高速増殖炉での燃料被覆管など、原子力材料として広く用いられているが、照射により、延性の低下や応力腐食割れが問題となる。それらの原因の一つに、溶質原子からなる照射誘起析出物がある。この析出物は、同じく照射によって形成される照射欠陥と密接に関連して形成・析出すると考えられている。最近の研究の進展から、このような溶質・不純物集合体と照射欠陥との相互作用を解明することが、材料劣化のメカニズムの理解とそれに基づく機構論的予測・制御の鍵であることが分かってきた。これら欠陥と溶質は、従来から別々には調べられていた。例えば、申請者は最近、実商業炉で照射されたステンレス鋼を、透過型電子顕微鏡 (TEM) と 3次元アトムプローブ (3D-AP) で調べ、欠陥の集合体である転位ループや照射誘起 Ni-Si 析出物を調べた。その結果、照射硬化を明らかにするためには、これらのナノ組織変化を別々に扱うのではなく、同時に観察して両者の相互作用を解明することが必要不可欠であることが分かってきた。そこで、TEM と 3D-AP を直接結びつけることにより、溶質集合体-欠陥の位置関係を実空間で解析することを着想した。

2. 研究の目的

現行軽水炉や次世代革新炉における基盤材料であるステンレス鋼では、照射による延性低下や応力腐食割れ等が問題となる。これらのメカニズムを理解し、それに基づいて機構論的に劣化を予測・制御するためには、従来別々に議論されてきた各種照射欠陥と溶質・不純物集合体との相互作用を実空間で解明することが必要不可欠である。本研究では、ナノスケールの溶質集合体を観察できる 3次元アトムプローブのための針状試料を、透過型電子顕微鏡内で 2軸で傾斜させることで、その試料中の欠陥を同定し、溶質集合体と欠陥との相互位置関係を、3次元実空間で解明する新しい手法を開発する。この手法をステンレス鋼中の照射誘起 Ni-Si 析出物と欠陥集合体 (転位ループ) に適用し、機構論に基づいた照射劣化 (硬化) の予測を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

まず、(I) 溶質集合体-照射欠陥の相互位置関係を実空間で解析する方法の開発を行う。3D-AP 針状試料を TEM 内で観察するための試料ホルダー・TEM ホルダーの設計製作を行い、実験手順を確立する。また、(II) 材料試験炉を用いてステンレス鋼を中性子照射する。多分割照射を用いて、照射温度と

中性子フラックスを高精度に揃えた照射を行う。次年度以降は、(III) 開発した手法を用いてステンレス鋼中の Ni-Si 析出物と欠陥の相互作用の解明を行う。(0.1-30) dpa の幅広い照射量の試料に対して溶質集合体-欠陥相互作用を調べ、Ni-Si 析出物や転位ループの形成機構を明らかにする。最後に、(IV) Ni-Si 析出物と照射欠陥によるステンレス鋼の照射硬化の予測を行う。

4. 研究成果

(I) TEM と 3D-AP とを直接結びつけるための観察手法の開発に関しては、下記の手順で手法を確立した。① 集束イオンビーム (FIB) で観察試料から微小試験片をサンプリングする。② 微小試験片を試料ホルダーに載せて接合する。これは専用設計品であり、3~5個の微小試験片を一度に載せられるような設計とした。導電性・熱伝導性・機械的強度を考慮しタングステン製である。③ FIB で、微小試験片を 3D-AP 観察のための針状試料に加工する。④これを、TEM ホルダー (特注品) にうつし、TEM 観察を行って針状試料中の照射欠陥を同定する。⑤ 観察済みの試料を 3D-AP に移し、局所電極型 3D-AP による観察を行う。局所電極型の利点を活かし、微小試験片を 1 個ずつ観察することができる。⑥再び TEM 用試料ホルダーに移して TEM 観察を行い、3D-AP 観察した領域 (観察後、針状試料は短くなっている) を確かめ、そこに含まれた照射欠陥を確認する。

(II) ステンレス鋼の中性子照射に関しては、ステンレス鋼およびそのモデル合金 (Fe-Si-Ni-Cr 等) を準備し、材料試験炉 (ベルギー BR2) で中性子照射を行った。また、同一の試料を、京都大学原子炉実験所ライナックを用いて電子線照射した。

(III) ステンレス鋼中の Ni-Si 析出物と欠陥の相互作用の解明では、材料試験炉照射試料では、低照射量段階での析出物形成初期を調べた。照射欠陥集合体 (転位ループ) の近傍では、将来の析出核となる Ni や Si の濃縮が生じていることが期待されるため、これに特に注目して、溶質集合体-照射欠陥の相互位置関係を解析した。また、空孔や空孔-溶質複合体を、陽電子消滅 (陽電子寿命測定、同時計数ドップラー広がり測定) で観察した。

実商業炉照射試料は、研究協力者であるベルギー王立原子力研究所の Van Renterghem 博士から提供を受けた。約 30dpa までの照射量で、Ni-Si 析出物や転位ループの相互位置関係を調べ、またそれらの寸法や数密度も解析する。(ナノ) ボイドも形成していると考えられるので、TEM や陽電子消滅で調べた。図 1 に、3D-AP 観察結果を示す。Ni-Si 析出物が高密度に形成していること、一部の析出物では、Mn や P の偏析が見られることなどが分かった。

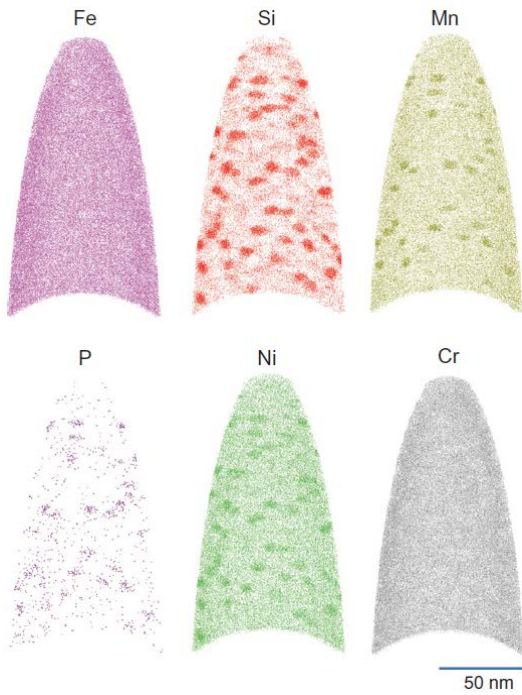


図1：実商業炉で照射された304ステンレス鋼の3D-AP観察結果（マトリックス）（文献7より転載）。

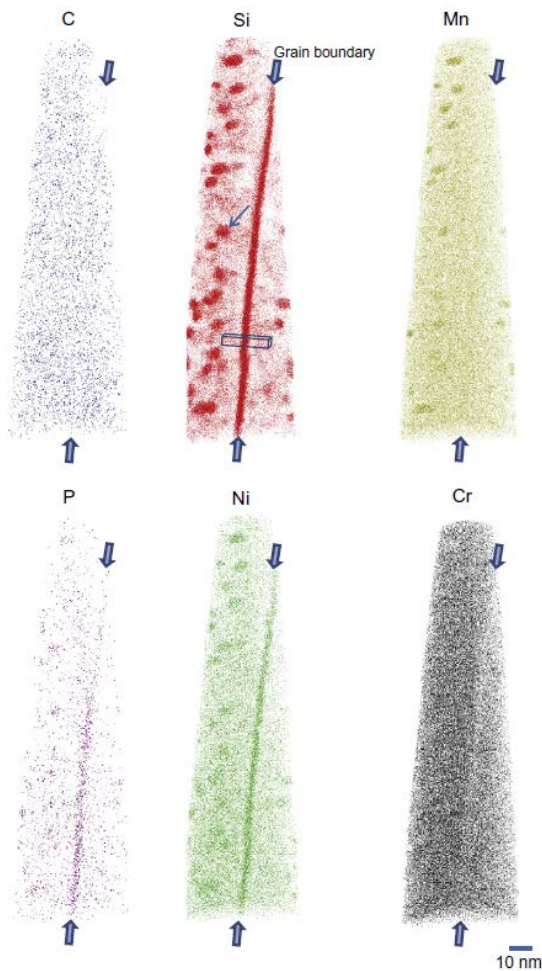


図2：実商業炉で照射された304ステンレス鋼中の結晶粒界の3D-AP観察結果（文献4より転載）。

図2には、結晶粒界近傍の3D-AP観察結果を示す。粒界面は紙面に対して垂直な方向に含まれている。粒界でのSi・P・Niの濃化と、Crの欠乏が明瞭に観察された。Cの欠乏もわずかに見られた。マトリックスでは、図1と同様に微小なNi-Si析出物が高密度に形成していたが、粒界から10-15nm以内の領域では、Ni-Si析出物がほとんど見られなかった。すなわち、粒界近傍での析出物欠乏帯（precipitate-denuded-zone）が観察された。

(IV) ステンレス鋼の照射硬化予測のため、これら照射試料の照射後焼鈍実験も行った。等時焼鈍と等温焼鈍（ネットワーク転位やボイドが形成しNi-Si析出物の消失が始まる500°C前後）を行う。ビッカース微小硬度測定も行い、照射ナノ組織と照射硬化の回復の対応を明らかにした。具体的には、ステンレス鋼の研究で広く用いられるOrowan硬化モデルを適用し、運動転位に対する障害物としての強度（=照射硬化への寄与の大きさ）を上記(III)で明らかにした析出物などに関して評価し、照射硬化を予測した。その結果、透過型電子顕微鏡では観察されなかった微小のNi-Si析出物が、照射硬化に大きく寄与していることを定量的に解析できた。

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8件）

[1] T. Toyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, M. Hatakeyama, M. Hasegawa, T. Ohkubo, E. Van Walle, R. Gerard, Intergranular Segregation in the Pressure Vessel Steel of a Commercial Nuclear Reactor Studied by Atom Probe Tomography, Mater. Trans., 54 (2013) 2119-2124.

[2] A. Kuramoto, T. Toyama, Y. Nagai, K. Inoue, Y. Nozawa, M. Hasegawa, M. Valo, Microstructural changes in Russian-type reactor weld material after neutron irradiation, post-irradiation annealing and re-irradiation studied by atom probe tomography and positron annihilation spectroscopy, Acta. Mater., 61 (2013) 5236-5246.

[3] A. Kuramoto, Y. Nagai, T. Toyama, T. Takeuchi, M. Hasegawa, Positron annihilation study of neutron-irradiated nuclear reactor pressure vessel steels and their model alloy: Effect of purity on the post-irradiation annealing behavior, Mater. Sci. Forum, 733 (2013) 257-263.

[4] T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A.

Al Mazouzi, S. Van Dyck, Grain boundary segregation in neutron-irradiated 304 stainless steel studied by atom probe tomography, J. Nucl. Mater., 425 (2012) 71-75.

[5] T. Takeuchi, J. Kameda, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Matsukawa, Y. Nishiyama, K. Onizawa, Microstructural changes of a thermally aged stainless steel submerged arc weld overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels, J. Nucl. Mater., 425 (2012) 60-64.

[6] A. Kuramoto, T. Toyama, T. Takeuchi, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Yoshiie, Y. Nishiyama, Post-irradiation annealing behavior of microstructure and hardening of a reactor pressure vessel steel studied by positron annihilation and atom probe tomography, J. Nucl. Mater., 425 (2012) 65-70.

[7] T. Toyama, Y. Nozawa, W. Van Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A. Al Mazouzi, S. Van Dyck, Irradiation-induced precipitates in a neutron irradiated 304 stainless steel studied by three-dimensional atom probe, J. Nucl. Mater., 418 (2011) 62-68.

[8] T. Takeuchi, J. Kameda, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Nishiyama, K. Onizawa, Study on microstructural changes in thermally-aged stainless steel weld-overlay cladding of nuclear reactor pressure vessels by atom probe tomography, J. Nucl. Mater., 415 (2011) 198-204.

〔学会発表〕 (計 13 件)

[1] T. Toyama, Y. Nozawa, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, W. Van Renterghem, A. Al Mazouzi, S. Van Dyck, "Irradiation-induced precipitates and grain boundary segregation in 304 stainless steel neutron-irradiated to 24 dpa studied by atom probe tomography", IGRDM-16, 2011年12月9日、アメリカ・Santa Barbara

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.imr-oarai.jp/index.html>

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・講師
研究者番号 : 50510129

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :