

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709073

研究課題名(和文)不純物拡散挙動の正しい理解に基づく原子炉圧力容器鋼の脆化予測の信頼性向上

研究課題名(英文) Radiation effects on impurity-diffusion in Fe towards an Improvement of prediction of RPV embrittlement

研究代表者

外山 健 (Toyama, Takeshi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：50510129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,400,000円

研究成果の概要(和文)：鉄中の銅の拡散係数は原子炉圧力容器の照射脆化研究において重要な基礎パラメータである。原子の拡散には空孔や格子間原子が関与するため、それらが熱平衡時に比べて大量に導入される照射下では拡散が大きく促進される場合がある。そこで、3次元アトムプローブを用いて電子線照射した銅-鉄拡散対中の銅拡散を調べた。その結果、拡散に対する照射効果を調べ、低温では照射促進拡散が生じることを実験的に明らかにした。さらに、銅の固溶限濃度には照射効果は見られないことも分かった。

研究成果の概要(英文)：The diffusion coefficient of copper in iron is an important basic parameter for irradiation embrittlement study of reactor pressure vessels. It should be noted that diffusivity may be greatly promoted under irradiation due to the large amount of vacancies and interstitial atoms induced by irradiation, which is greatly higher than those in thermal equilibrium. In this study, the copper concentration profiles in copper-iron diffusion pair irradiated with electron were obtained by 3D-AP. It is found that radiation-enhanced diffusion occurs at low temperature. Furthermore, it was also found that there was almost no irradiation effect on the solid solubility limit concentration of copper.

研究分野：原子力材料

キーワード：拡散 電子線照射 原子炉圧力容器鋼 3次元アトムプローブ

1. 研究開始当初の背景

原子炉圧力容器 (Reactor Pressure Vessel: RPV) は、核燃料や一次冷却水を保持する大型の容器である。RPV は、十分な安全裕度をもった健全性の確保が必要な構造部材であり高靱性の鋼材を用いて造られているが、長期間の原子炉運転中には炉心からの中性子照射によって脆くなってしまう (RPV 鋼の照射脆化)。脆化の主因として、不純物元素である銅や溶質元素であるニッケル、マンガン等の微細析出物が知られている。この微細析出物の形成を理解するうえで、溶質・不純物原子の拡散係数は重要なパラメータであり、例えば、我が国の現行の予測式にも銅の拡散係数が入っている。

RPV 鋼の照射脆化研究で最も重要な鉄中の銅の拡散係数は、従来は電子プローブ微小部分分析法や放射性同位元素を利用した順次切削法などを用いて測定されている。これら手法では、位置分解能の限界から数 μm - 数 $10\mu\text{m}$ といった大きな拡散長が必要だった。そのため、拡散係数の直接測定は 700°C 以上の高温領域に限られていた。これに対して、3次元アトムプローブ (Three-Dimensional Atom Probe: 3D-AP) を利用すればわずか数 10nm - 数 100nm の拡散長で十分であり、従来よりも大幅に低い温度領域で拡散係数を直接測定することが期待できる。これは、RPV 鋼の使用温度である 300°C 程度までの外挿をする際の精度と信頼性を向上させる上で重要である。そこで、我々はこれまでに、純鉄中および RPV 実用鋼中における銅の拡散係数を 3D-AP 測定から求めてきた。また、銅析出物形成の駆動力を考える上で重要な固溶限濃度も求めてきた (Toyama et al, 2014)。

ところで、原子は原子空孔や格子間原子を介して拡散するから、それらが大量に導入される照射下では、一般に拡散が大きく促進される (照射促進拡散)。照射促進効果は計算機シミュレーションや反応速度論などでモデル計算されてはいるが、実験的な研究例は未だほとんど報告されていない。そこで、本研究では、3D-AP を用いて、鉄中の銅の拡散および固溶限濃度に対する照射効果を調べようとする。

2. 研究の目的

基礎的な照射効果を評価可能なフレンケル対を導入して電子線照射した鉄試料における溶質・不純物原子 (特に銅原子) の拡散を 3D-AP で観察することで、拡散に対する照射効果を明らかにすることを目的とする。さらに、固溶限濃度に対する照射効果も明らかにする。

3. 研究の方法

我々の最新の測定によれば、鉄中の溶質・不純物原子の拡散係数は室温付近では極めて小さい (Toyama et al, 2014)。そのため、観察可能な拡散長を得るためには、試料をある

程度の高温に保持した状態で電子線照射する必要があるものと考えられる。そのため、まず、高温で電子線を照射する装置の開発を行う。その装置を用いて、試料を $300 - 600^\circ\text{C}$ 程度に保持しながら電子線照射を行う。試料は、高純度鉄あるいは原子炉圧力容器鋼 (A533B 鋼) を母材として銅を接合させた拡散対とする。電子線照射後、3D-AP 測定を行い、拡散対界面からの銅濃度プロファイルを求め、拡散係数および固溶限濃度を評価する。熱時効の結果と比較することで照射促進効果を分離して、照射促進拡散を定量的に評価しようとする。

4. 研究成果

(1) 高温電子線照射装置の開発

日本原子力研究開発機構高崎研究所 (現量子科学技術研究開発機構) 1号加速器からのご指導とご協力の下、高温電子線照射チェンバーを作製した。照射チェンバーを照射台に設置した様子を図1に示す。照射中、チェンバー内部には高純度ヘリウムガスが流される。試料は冷却水の通った試料台に置かれ、照射中の試料温度は試料近傍および試料台に設置された熱電対によってオンラインでモニターされる。試料近傍にはヒーターも備えられており、試料温度をオンラインで制御する。



図1 : 本研究で開発した高温電子線照射装置 (量研機構高崎研1号加速器用)。

(2) 試料

母材として、純鉄 (5N) および A533B 鋼を用いた。約 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ の板状に切断し、試料表面を研磨紙 #2000 まで機械研磨した。化学研磨で機械加工層を十分に除去した後、直ちに試料を 10^{-5}Pa 以下まで真空引きした。さらに、真空チェンバー内にてアルゴンガススパッタリングを施し試料表面を清浄にした後、銅を数 μm 蒸着した。銅の溶解は電子ビーム加熱で行なった。蒸着源である銅は純銅 (5N) を用い、予め硝酸 5% で化学研磨を行い、表面の酸化層を十分に除去しておいた。銅の蒸着厚は、本実験で期待される拡散距離 (数 100nm) に対して十分な大きさである。

(3) 電子線照射

高崎研1号加速器にて電子線照射 (2MeV) を行った。電子線フラックスは約 $3.7 \times 10^{13}\text{e}/\text{cm}^2/\text{s}$ であり、はじき出し照射率は約 1.3

$\times 10^{-9}$ dpa/s である。照射温度および照射時間は、 $500^{\circ}\text{C} \times 22000$ 秒、 $530^{\circ}\text{C} \times 22000$ 秒、 $570^{\circ}\text{C} \times 10000$ 秒、 $570^{\circ}\text{C} \times 32000$ 秒、 $620^{\circ}\text{C} \times 7000$ 秒である。照射中の試料の温度履歴の例を図2に示す。このときの照射温度は 570°C である。

図3に、本実験での照射条件での鉄中の照射欠陥（原子空孔および格子間原子）の濃度の時間依存性の計算結果を示す。この計算は、京都大学の義家教授のご厚意による。本実験の照射時間では、照射欠陥濃度は平衡に達しているものと考えられる。

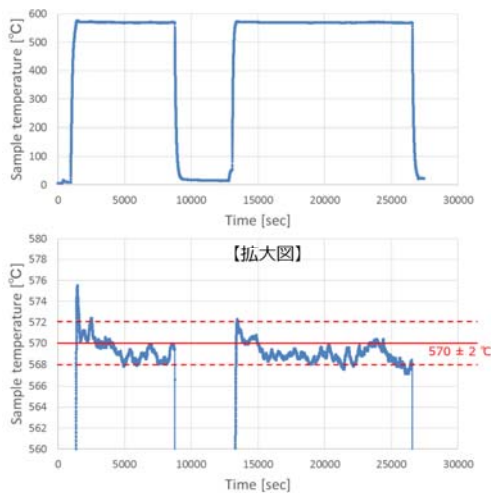


図2：照射中の試料温度履歴（ 570°C 照射）。照射温度は目標温度の $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内であった。

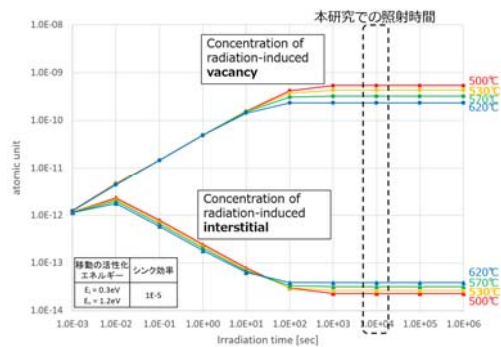


図3：照射中の照射欠陥（原子空孔および格子間原子）濃度の時間依存性の計算結果。京都大学の義家教授のご厚意による。本研究の照射時間では、照射欠陥濃度は平衡に達しているものと考えられる。

(4) 3D-AP 測定

電子線照射された試料を集束イオンビームで加工し、銅-鉄界面を含むような3D-AP測定用の針状試料を作製した。3D-AP測定では、銅-鉄界面での針状試料の破壊頻度を減少させるため、レーザーパルスモードを採用した。測定条件は、試料温度 55 K 、レーザー強度 100 pJ 、繰返し周波数 200 kHz とした。

図3に、銅、鉄および代表的な不純物である炭素、窒素、酸素の原子マップをそれぞれ示す。測定領域の先端領域ではほぼ銅のみが検出されており、銅蒸着膜領域からの3D-AP分析を行えていることが分かる。銅は、銅-鉄界面を通して鉄母材に拡散していること、界面から離れるにしたがって銅原子の濃度が低くなることが分かった。また、炭素、窒素、酸素は、鉄母材中でわずかに検出されたが、その量は小さく、鉄母材に不純物として予め含まれていた量と同程度であった。また、銅-鉄界面近傍におけるこれら不純物元素の偏析や濃化は認められなかった。

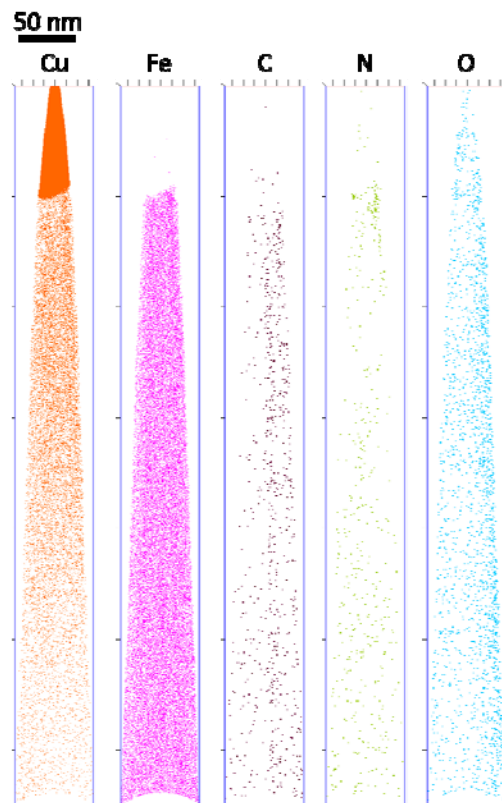


図3： 570°C で電子線照射した銅-鉄拡散対試料の3D-AP観察結果。銅、鉄、炭素、窒素、酸素について示す。

図3に示す結果から、銅原子の濃度プロファイルを求めた。結果を図4に赤線で示す。図4では、銅-鉄界面を $\text{Distance} = 0\text{ nm}$ と

した。銅濃度は、Distance = 100 nm から 500 nm にかけて一様に減少しており、銅の拡散をよく測定できていることが分かる。なお、銅-鉄界面近傍 (Distance = 100 nm 以下) の領域では、銅濃度に若干の落ち込みが見られるが、これは界面近傍での電界蒸発の不確かさなどに起因する可能性が考えられる。

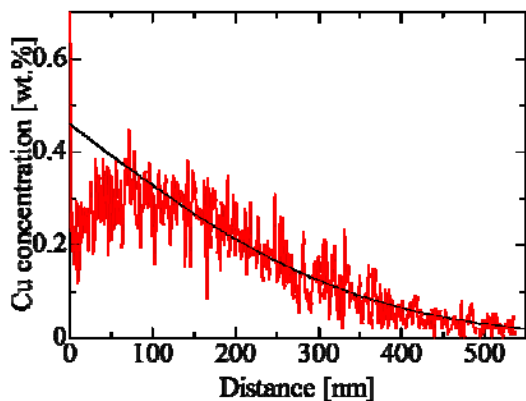


図 4 : 図 3 に示した測定結果における銅-鉄界面からの銅濃度プロファイル (赤実線)。黒実線は、(式 2) によるフィッティング結果を示す。

図 4 の銅濃度プロファイルより、銅の拡散係数および固溶限を求める。ここで、本研究で観察している非定常状態の拡散に対して、Fick の第 2 則より、以下の式が成り立つ。

$$(式 1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

ここで、 c は銅濃度、 t は拡散時間、 x は距離である。また、拡散係数 D は銅濃度に依存しないことを仮定している。

本研究で作製した銅-鉄拡散対は、銅の膜厚が拡散長に対して十分厚く無限に銅を供給できると考えられる。このような半無限の拡散対での(式 1)の境界条件は、 $t = 0$ で $c = 0$ ($0 \leq x < \infty$)、 $t > 0$ で $c = c_0$ (c_0 は $x = 0$ の銅濃度であり、固溶限濃度を与える)となる。このときの(式 1)の解は

(式 2)

$$c(x, t) = c_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\}$$

となる。ここで、 erf はガウスの誤差関数である。

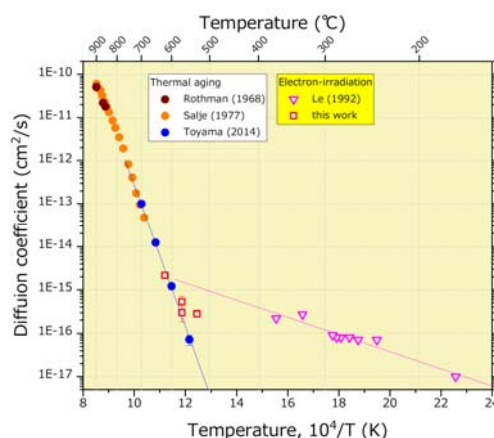


図 5 : 鉄中の銅の拡散係数。熱時効による拡散実験および電子線照射下での拡散による結果を示す。

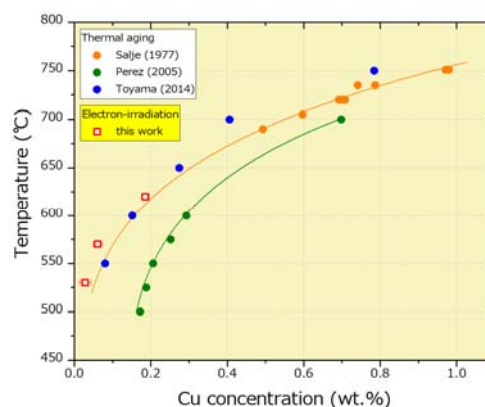


図 6 : 鉄中の銅の固溶限濃度。

(式 2) を、 D および c_0 をフィッティングパラメータとして図 4 の Distance > 100 nm の領域に適用した。その結果を図 4 に黒実線で示す。実験結果はよくフィッティングされていることが分かる。このようにして、種々の照射温度に対して拡散係数および固溶限濃度をそれぞれ求めた。

(5) 拡散に対する電子線照射効果

以上のようにして得られた鉄中の銅の拡散係数を図 5 に示す。参考のため、熱時効した場合の拡散係数 (Rothman, 1968, Salje, 1977, Toyama, 2014) および電子線照射した場合の拡散係数 (Le, 1992) も併記する。

本研究の結果は、620°C の比較的高温の条件では、拡散係数は熱時効の場合とほぼ同一だった。すなわち、照射効果はほとんど見られなかった。一方、570°C では熱時効と比較して若干の増加が認められ、530°C では熱時

効の場合の約 10 倍の値が得られた。これより、低温では照射によって拡散が促進されることが明らかになった。

本研究での電子線照射条件下で存在する原子空孔濃度を反応速度論的に計算したところ、530°Cでは、照射中に存在する原子空孔濃度 (=熱平衡空孔濃度+照射欠陥濃度) は、熱平衡空孔濃度の約 10 倍と評価された (図 3 を参照)。このことは、観察された照射効果は原子空孔濃度から説明できる可能性を示唆している。一方、電子線照射効果の報告例 (Le, 1992) の結果と比べると、本研究で得られた値は Le らの結果よりも約 1 桁も小さかった。この差異の原因は未だ不明だが、銅-鉄の界面の効果が寄与していることが考えられる。

(6) 固溶限に対する電子線照射効果

鉄中の銅の固溶限濃度を図 6 に示す。参考のため、熱時効した場合の固溶限濃度 (Salje, 1977, Perez, 2005, Toyama, 2014) も併記する。本研究で得られた値は、熱時効の場合とほぼ同一であった。したがって、鉄中の銅の固溶限に対する照射効果はほとんどなく、過剰な原子空孔の存在による強制固溶は生じていないことが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件) (全て査読有)

[1] M. J. Konstantinovic, W. Van Renterghem, M. Matijasevic, B. Minov, M. Lambrecht, T. Toyama, M. Chiapetto, L. Malerba, Mechanical and microstructural properties of neutron irradiated Fe-Cr-C alloys, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 213(11) (2016) 2988-2994.

DOI: 10.1002/pssa.201600316

[2] M. Shimodaira, T. Toyama, F. Takahama, N. Ebisawa, Y. Nozawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, Diffusivity and Solubility of Cu in a Reactor Pressure Vessel Steel Studied by Atom Probe Tomography, *Materials Transactions* 56(9) (2015) 1513-1516.

DOI:

<http://doi.org/10.2320/matertrans.M2015072>

[3] T. Toyama, Y. Matsukawa, K. Saito, Y. Satoh, H. Abe, Y. Shinohara, Y. Nagai, Microstructural analysis of impurity segregation around beta-Nb precipitates in Zr-Nb alloy using positron annihilation spectroscopy and atom probe tomography, *Scripta Materialia* 108 (2015) 156-159.

DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.005>

〔学会発表〕 (計 4 件)

[1] 外山健、下平昌樹、C. Zhao、戸村恵子、海老澤直樹、吉田健太、井上耕治、永井康介、義家敏正、3D-AP で調べた鉄中の銅拡散に対する電子線照射効果、日本金属学会春期講演大会、首都大学東京、2017 年 3 月 15-17 日

[2] T. Toyama, M. Shimodaira, K. Tomura, N. Ebisawa, K. Nagumo, Y. Shimizu, K. Inoe, Y. Nagai, Irradiation Effects on Diffusivity of Copper in Ferromagnetic Iron Studied by Atom Probe Tomography, TMS-2017, San Diego, USA, 2017 年 2 月 26-3 月 2 日

[3] 外山健、下平昌樹、C. Zhao、戸村恵子、海老澤直樹、吉田健太、井上耕治、永井康介、義家敏正、3D-AP で調べた鉄中の銅拡散に対する電子線照射効果、照射脆化検討会、京都大学、2016 年 10 月 11-13 日

[4] M. Shimodaira, Y. Nagai, T. Toyama, K. Yoshida, K. Inoue, M. J. Konstantinovic, R. Gerard, Microstructural analysis of irradiated RPV steels using state-of-the-art TEM, IGRDM-15, Asheville, USA, 2016 年 4 月 16-20 日.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等: <http://www.imr-oarai.jp/>

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・准教授

研究者番号: 50510129