

原子炉压力容器鋼における中性子照射脆化

田中, 健登
九州大学総合理工学府先端エネルギー理工学専攻

<https://hdl.handle.net/2324/4479137>

出版情報：九州大学, 2020, 修士, 修士
バージョン：
権利関係：



令和 2 年度

九州大学大学院 総合理工学府

先端エネルギー理工学専攻

修 士 論 文

論文名

原子炉圧力容器鋼における中性子照射脆化

氏 名

田中 健登

指導教員名

渡邊 英雄

目次

第1章 序論	1
1-1 原子力発電について	1
1-2 原子炉圧力容器について	2
1-3 中性子照射脆化の要因について	3
1-4 脆化に寄与するクラスター数密度と直径の照射量, 温度依存性	3
1-5 本研究の目的	4
第2章 実験方法	8
2-1 本研究で用いた試料について	8
2-2 硬さ試験用試料作製方法	8
2-3 BR2 での中性子照射	9
2-4 JRR3 での中性子照射	9
2-5 中性子照射された国内監視試験片	10
2-6 重イオン照射	10
2-7 超微小押し込み硬さ試験	11
2-8 焼鈍実験	12
2-9 内部組織観察	12
2-9-1 内部組織観察(TEM)用試料作製	12
2-9-2 FIB 加工	13
2-10 STEM による内部組織観察	14
2-11 Orowan の式	14
2-12 Russell Brown の式	15
2-13 脆化の予測式	16
第3章 実験結果	20
3-1 BR2 により中性子照射された Fe-1.4Mn-0.8Ni の内部組織観察	20
3-1-1 EDS 分析結果	20
3-1-2 ARM による内部組織観察結果	21
3-1-3 硬度上昇量比較	22
3-2 国内監視試験片①の内部組織観察	22
3-2-1 EDS 分析結果	22
3-3 重イオン照射実験結果	22
3-3-1 超微小押し込み硬さ試験機を用いた硬度測定結果	22

3-3-2 EDS 分析	23
3-3-3 焼鈍実験結果（硬度上昇量）	24
3-3-4 焼鈍実験結果（STEM, EDS 分析）	24
3-4 JRR3 により中性子照射された Fe-1.4Mn-0.8Ni の内部組織観察	24
3-4-1 EDS 分析結果	24
3-4-2 ARM による内部組織観察結果	25
3-4-3 硬度上昇量比較	25
3-5 国内監視試験片②の内部組織観察	26
3-5-1 EDS 分析結果	26
3-5-2 TEM による内部組織観察結果	27
3-5-3 硬度上昇量比較	27
第4章 考察	46
4-1 Fe-1.4Mn-0.8Ni への中性子照射実験結果の検討	46
4-2 重イオン照射実験結果の検討	47
4-3 JRR3 により中性子照射された Fe-1.4Mn-0.8Ni の内部組織観察結果の検討	48
4-4 国内監視試験片の内部組織観察結果の検討	49
第5章 総括	50
謝辞	51
参考文献	52

・第1章 序論

1-1 原子力発電について

原子力発電では、原子炉内の核燃料物質の核分裂反応により発生する熱エネルギーを用いて、水を沸かし蒸気の力で蒸気タービンを回転させて電気をつくる。日本で主として採用されている原子炉は「軽水炉」と呼ばれるものであり、軽水を減速材、冷却材に兼用し、燃料にはウラン 235 を 3～5%に濃縮した低濃縮ウランが用いられる。軽水炉には沸騰水型軽水炉（Boiling Water Reactor：BWR）と加圧水型軽水炉（Pressurized Water Reactor：PWR）の2種類があり、図 1-1、図 1-2 に示す。BWR は原子炉で水を沸騰させ蒸気をつくり、その蒸気によって直接タービンを回す方式である。東北、東京、中部、北陸、中国電力で採用されている。

PWR は原子炉内の水を高温・高圧の状態にし、蒸気発生器に送り、そこで別系統の水を沸騰させて蒸気をつくりタービンを回す方式であり、北海道、関西、四国、九州電力で採用されている。本研究では PWR の圧力容器を想定して研究を行う。理由として、PWR は BWR に比べて圧力容器鋼との距離が近く、中性子線の影響が 10 倍程度強い為である。

原子力発電の原理として、原子核はプラスの電荷をもつ陽子と電荷をもたない中性子が核力と呼ばれる力で結合したものである。そして陽子と中性子が持つエネルギーの大きさは、原子や分子の静電場の中で原子核や電子が持っていた潜在的エネルギーのおよそ 100 万倍もある。このため、核反応が起こると非常に大きな核エネルギーが放出される。このエネルギーによって大きな電気エネルギーを生成する。燃料として ^{235}U を用いて核分裂反応をおこす[1]。

1-2 原子炉圧力容器について

原子炉圧力容器（RPV：Reactor Pressure Vessel）は、炉心にある核燃料が核反応に伴い発生した熱を炉外に取り出すために冷却材である水を循環させる役割を担っている鋼鉄製の構造物であり、内部に燃料集合体から成る炉心、制御棒などの炉内構造物、一次冷却材があり、運転時には高温・高圧となっている。炉心に異常が生じた場合は放射性物質の漏洩を抑える役割を果たす。

原子炉圧力容器鋼は運転中の中性子照射を受けて硬く脆くなる。シャルピー衝撃試験によって韌性（シャルピー吸収エネルギー）、高温での吸収エネルギーの高い延性から低温での吸収エネルギーが低い脆性に遷移する延性・脆遷移温度（DBTT）が中性子照射されることによって高温側に移動する。また、高温での上部棚吸収エネルギーが低下する。これらの変化を中性子照射脆化という。中性子照射脆化を表したものを図 1-3 に示す。この中性子照射脆化は原子炉圧力容器の構造健全性を評価する上で重要である。さらに、原子炉圧力容器は中性子の照射を受け、放射化する為に運転開始後に交換することは不可能である。したがって、特に高経年化した圧力容器において、照射脆化を考慮に入れた圧力容器の安全性の確認が今後も原子力発電を行っていく上で極めて重要である。

韌性の変化のうち、特に延性・脆性遷移温度の上昇量は脆化量（ ΔT ）と呼ばれ、構造健全性等の評価で使用され、精度よく把握することが重要である[2]。この脆化量（ ΔT ）は硬度上昇量（ ΔHV ）と体積率の平方根の相関を表し、概ね比例の相関がみられる。

1-3 中性子照射脆化の要因について

中性子照射脆化は原子炉圧力容器鋼の主要な経年変化によって生じる事象の一つである。中性子照射脆化は、転位ループ、溶質原子クラスター、リンの結晶粒界への偏析によると考えられている。転位ループとは材料が中性子等のエネルギーの高い粒子によって、図 1-4 に示すようにカスケード損傷が起こり、原子がはじき出される際に生じる点欠陥（格子間原子や空孔）が、材料中で移動し平板上に集まることでできる閉じた転位のことである。溶質原子クラスターとは材料中にわずかに添加されている Cu, Ni, Mn 等の原子が照射によって集まりクラスター化したものである[3]。Cu クラスターである照射促進クラスターと異なり、Ni や Mn クラスターは照射されることによってはじめて形成される照射誘起クラスターである。転位ループや溶質原子クラスターは転位の移動を妨害することにより、材料の硬化や脆化を引き起こす。リンの結晶粒界への偏析においては、国内の圧力容器鋼のリンの含有量程度であれば脆化には寄与しないとこれまでの研究で分かっている。

1-4 脆化に寄与するクラスター数密度と直径の照射量、温度依存性

高温で照射された材料の溶質原子クラスターの数密度は低温で照射された材料に比べて低く、これはクラスターの核となる照射欠陥の分解・消失がこの温度域で熱活性であり、温度が高いほどクラスター形成に寄与する核が減少するためである。

クラスターの平均直径は照射温度が高いほど大きくなる。これは高温ではクラスター数密度が低く 1 個当たりにクラスタリングできる溶質原子が増えることと溶質原子の拡散が促進されるためである。

結果として、クラスター体積率は照射温度が高いほど小さくなる。

1-5 本研究の目的

原子炉圧力容器鋼は運転中の中性子照射を受けることにより、照射欠陥が形成され、脆化する。しかし、この中性子照射脆化は未だに解明されていない。福島原子力発電所事故から 10 年たつ現在でも多くの重大な問題を抱えている。高い安全性と信頼性を確保し、原子炉を長期にわたって運転していくためには脆化のメカニズムを解明する必要がある。この照射脆化の主要因として、照射によって導入された転位ループや鋼材に添加されている Cu, Mn, Ni からなる溶質原子クラスターの形成など上げられる。本研究室では原子炉圧力容器鋼に添加されている Cu や Ni が特に脆化に寄与していると考え、原子炉圧力容器鋼モデル合金を用いて研究を行ってきた。先行研究では、図 1-5 の各組成ごとの硬度上昇量を示したグラフから、Mn 添加により転位ループおよび溶質原子クラスターの形成が促進され、Mn を含む試料は硬度上昇量が大きくなることが分かっている。また、Fe-1.4Mn-xNi の試料では、Ni 添加量が増加するにつれて硬度上昇量が増加することから、Mn 添加時のみ脆化を促進していると考えられている。さらに、図 1-6 に示すように焼鈍実験において 450°C~500°C において硬度が大きく回復していることから、Mn, Ni クラスターおよび転位ループの分解温度が 450°C~500°C であると考えられているが、詳細は分かっていない[4]。

本研究では上記の添加元素が実用鋼に及ぼす影響について調べるため、Cu 及び Ni 含有量の異なる原子炉圧力容器鋼モデル合金に中性子およびイオン照射を行い、硬度変化測定や収差補正機能付き走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いた内部組織観察、照射後焼鈍実験、脆化予測式を用いた脆化量の計算を行うことにより、硬度上昇量の予測、照射欠陥の熱的な挙動、添加元素である Mn や Ni による脆化のメカニズム、効果について検討、考察を行う。近年の原子炉圧力容器鋼は Cu をほとんど含んでおらず、Ni や Mn による脆化が主要因であると考えられるため、本研究では Ni, Mn に着目して脆化のメカニズムについて検討を行うこととする。

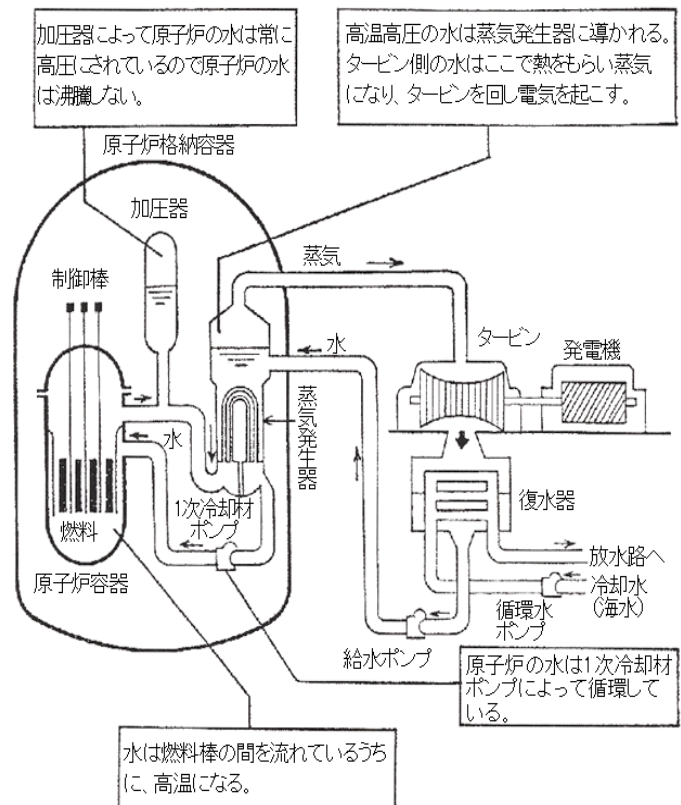


図 1-1 沸騰水型軽水炉（Boiling Water Reactor : BWR）

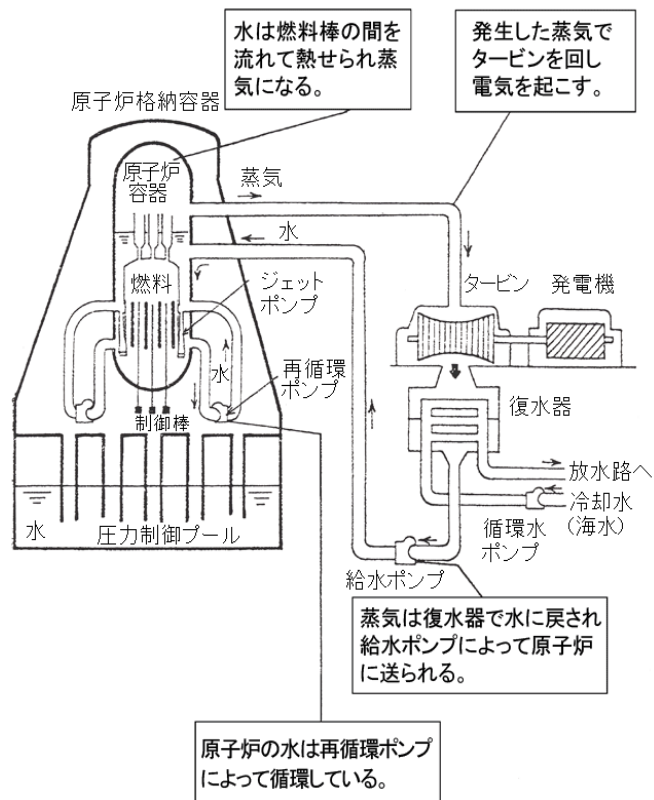


図 1-2 加圧水型軽水炉（Pressurized Water Reactor : PWR）

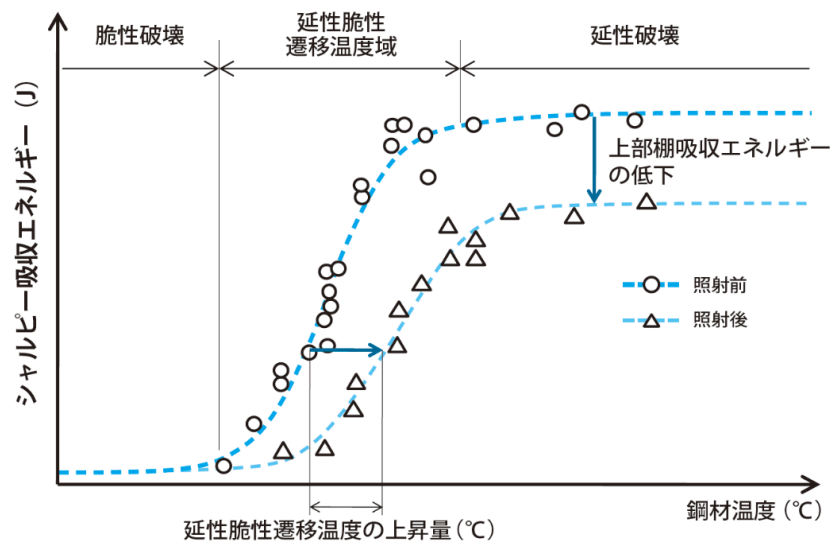


図 1-3 中性子照射脆化

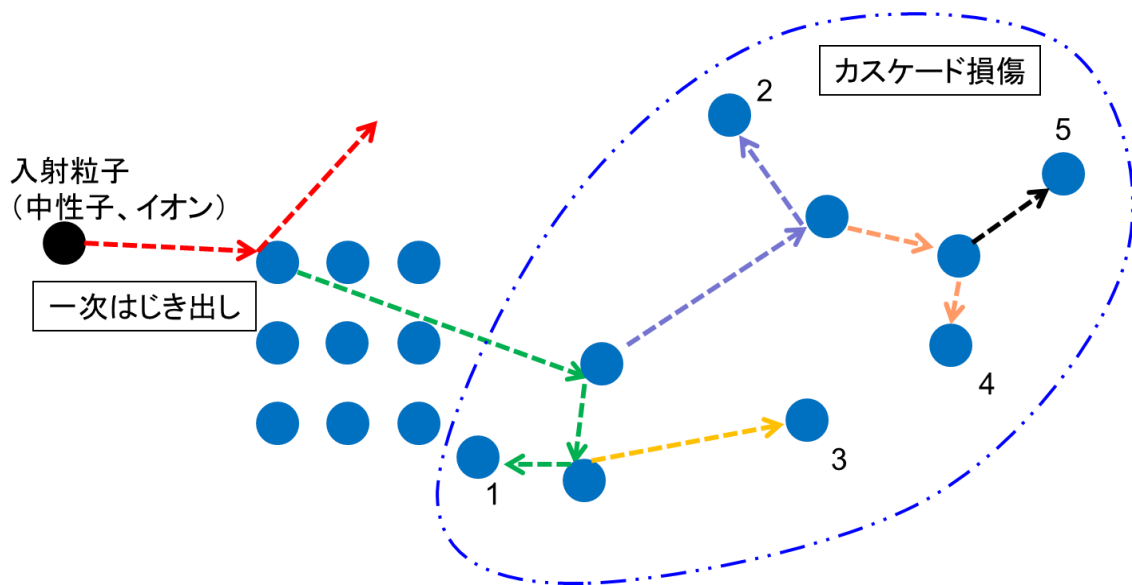


図 1-4 カスケード損傷

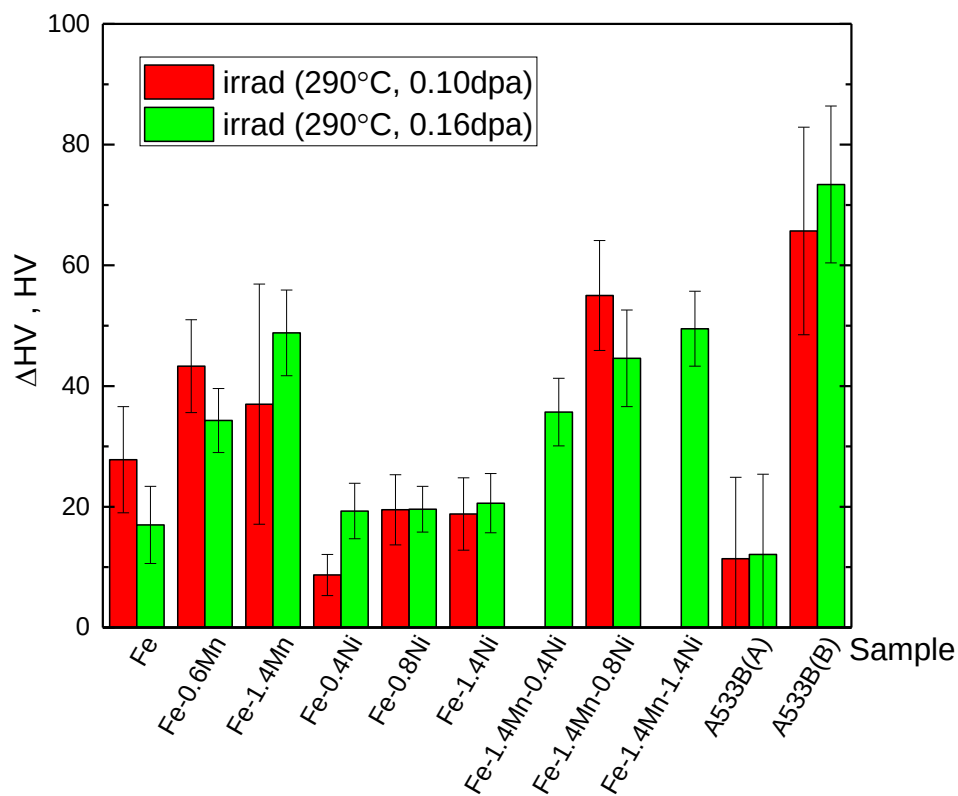


図 1-5 BR2 照射試料の硬度上昇量

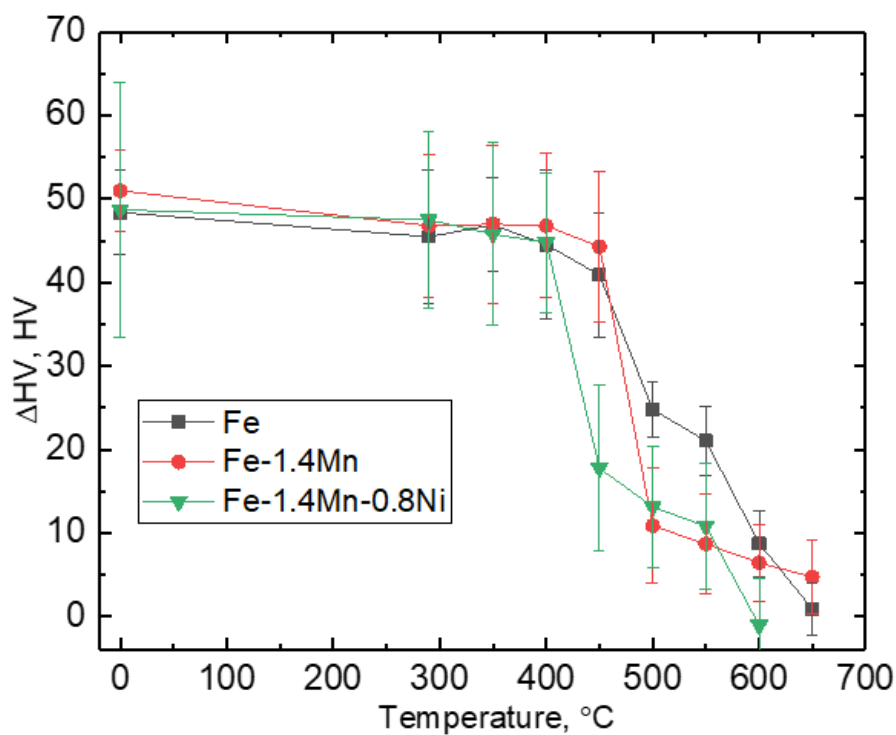


図 1-6 BR2 照射試料(Fe-1.4Mn-XNi)の焼鈍による回復挙動

第2章 実験方法

2-1 本研究で用いた試料について

本研究では原子炉压力容器鋼モデル合金であり，中性子照射された Y556 鋼 (Cu 含有量：0wt%，Ni 含有量：0.8wt%)，JRR3 によって中性子照射された Fe-1.4Mn-0.8Ni (Cu 含有量：0wt%，Ni 含有量：0.8wt%)，国内監視試験片① (Cu 含有量：0.05wt%，Ni 含有量：0.62wt%)，国内監視試験片② (Cu 含有量：0.12wt%，Ni 含有量：0.54wt%) を用いた．イオン照射においては Fe-1.4Mn-0.8Ni の低合金鋼を用いた．詳しい組成については表 2-1 に示す．

表 2-1 本研究で用いた試料の組成 (wt%)

	Cu	Ni	Mn	Si	P
Y556	0	0.8	1.4	-	-
JRR3	0	0.8	1.4	-	-
監視試験片①	0.05	0.62	1.38	0.23	0.007
監視試験片②	0.12	0.54	1.45	0.23	0.011
Fe ²⁺ 照射	0	0.8	1.4	-	-

2-2 硬さ試験用試料作製方法

本研究では Fe-1.4Mn-0.8Ni の試料を使用した．イオン照射前に以下の手順によって，試料を作成した．

1. 厚さ 0.1mm，直径 3mm の円盤状試料の打ち抜きを行う．
2. 表面の汚れを落とすためにアセトン洗浄を行う．
3. 1 μ m，0.3 μ m のバフ材，バフ粉を用いてバフ研磨を行う．バフ研磨後の試料写真を下図に示す．
4. バフ研磨後試料表面の転位を取り除き，鏡面にするために電解研磨を行う．20V で 0.2 秒の条件で行う．電解研磨液は SUS 用の電解研磨液（リン酸：無水クロム酸：精製水＝168cc：20g：32cc）を使用した．

2-3 BR2 での中性子照射

BR2 とはベルギーのモル原子力研究所に設置されている材料試験炉である。BR2 は熱中性子炉であり加圧水型軽水炉の条件（CALLISTO）で照射を行うことが可能である。本研究で用いた試料の照射条件は BR2-4 BR であり，表 2-2 に示す。照射番号 BR2-4BR で約 0.1dpa の照射を施した Y556 鋼の内部組織観察結果を解析した。上記の dpa（displacement per atom）は，ターゲット原子当たりのはじき出し数である。1dpa とはすべての原子が 1 回ずつはじき出されることを示している。約 60 年運転した PWR の圧力容器鋼の損傷量は 0.1dpa と言われている。重イオン照射では損傷領域が試料表面から約 600nm までの深さまでしか入らない。

表 2-2 BR2 による中性子照射条件

原子炉	照射名	照射番号	照射温度 [°C]	照射量 [n/m ³]	ΔHV [HV]
BR2	CALLISTO	BR2-4BR	290	5.7x10 ²³ (約 0.1dpa)	55.0

2-4 JRR3 での中性子照射

JRR3 とは国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が保有している材料試験炉である。低温，低照射量領域での照射脆化を検証するためのものであり，原子炉容器サポート供用期間中に受ける中性子・ガンマ線照射による脆化，プラント停止中（低温時），地震等による脆性破壊を考慮したものである。原子炉容器サポート供用期間とは原子炉施設は安全性を重視するために通常の休止期間中に非破壊検査を実施し，機器に要求される安全上の機能の確認を行う期間のことである。照射条件を図 2-3 に示す。JRR3 により照射された試料(Fe-1.4Mn-0.8Ni) の内部組織観察結果を解析した。

表 2-3 JRR3 による中性子照射条件と ΔHV

原子炉	照射名	照射温度[°C]	照射量[n/m ³]	ΔHV[HV]
JRR3	JRR3	100 以下	1.22x10 ²² (約 0.0024dpa)	74.5

2-5 中性子照射された国内監視試験片

本研究では，国内監視試験片を2種類（監視試験片①，監視試験片②）用いて，内部組織観察を行った．それぞれの中性子照射条件と硬度上昇量 ΔHV ，組成を表 2-4 に示す．

表 2-4 国内監視試験片の中性子照射条件と ΔHV

	照射温度[°C]	照射量[n/m ³]	$\Delta HV[HV]$
監視試験片①	288	7.5×10^{23}	-
監視試験片②	288	6.5×10^{23}	52.2

2-6 重イオン照射

本研究では，重イオン照射を行う際，2.4MeV の Fe^{2+} イオンと Ni^{+} イオンを用いた．ツイングジェット加工試料に対しては Ni^{2+} イオンを使用し，硬さ試験及び EDS 分析用試料に対しては Ni^{+} イオンを使用した．照射温度は 290°C で行った．損傷速度条件は Fe^{2+} イオンは $2.5 \times 10^{-4} dpa/s$ ， Ni^{+} イオンは $0.5 \times 10^{-4} dpa/s$ である．照射量は 0.25，0.5，0.75，1.0 dpa とした．

中性子照射と比較して重イオン照射を行うとともに，高エネルギー粒子照射による材料の損傷メカニズムを調べるために重イオン照射実験を行うが，ここで，重イオン照射の特性を中性子照射と比較して説明する．

1. 中性子照射と同様にカスケード損傷による照射欠陥を導入することが可能である．
2. イオン源や照射温度，照射量などの照射条件を容易に変更でき，様々な条件を想定した照射実験を行うことができる．
3. 中性子に比べて重イオン粒子が大きな質量をもち，生ずる照射損傷の影響が大きいため，照射に必要な時間を中性子照射に比べて大きく短縮することが可能である．
4. 中性子照射とは異なり，重イオン照射では照射によって材料が放射化することがないために，照射後の取り扱いや実験が容易である．

重イオン照射において最も大きなメリットは中性子によって導入された損傷と同様な損傷を短時間において放射化させることなく、導入することが可能な点である。原子炉実機での照射における損傷速度は $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{dpa/s}$ であるため、高照射量へ達するまでに要する時間が数十年と非常に長い。重イオン照射では照射速度が約 10^{-3}dpa/s と中性子に比べて非常に高いために、数時間程度で同様の照射量を得ることができる。しかしながら、重イオン照射は前で説明した通り、照射領域に深さ分布を持ち、中性子照射に比べて、損傷領域が表面近傍と浅いために表面効果が大きい。

本研究では九州大学筑紫地区応用力学研究所に設置してある、タンデム型加速器を用いた。タンデム型加速器の概略図を図 2-1 に示す。重イオン源を Fe^{2+} とした場合について説明する。重イオン源で加熱されたセシウムによりエスパッタリングされた Fe は Fe^+ イオンとなり 7kV の陽極で加速され、low magnet により、加速管へ進む。加速管には 800kV の電圧が印加されている。加速管の入り口と出口は接地されており、0V である。 Fe^+ イオンは加速管の中で、800MeV のエネルギーを得て、加速管内の N_2 ガスによって電子がとられて、 Fe^{2+} になる。加速感出口は接地されているため再度加速させられる。したがって、Fe イオンは合計で 2.4MeV のエネルギーを得て、試料に衝突する。

2-7 超微小押し込み硬さ試験

本研究では重イオン照射を行った試料に、図 2-2 に示すような超微小押し込み硬さ試験機（ナノインデント）を用いた。実施した試料は 0.25dpa, 0.5dpa, 0.75dpa, 1.0dpa 照射した試料（Fe-1.4Mn-0.8Ni）である。本実験ではイオン照射を行った試料の硬さ試験を行うため、イオン照射による影響は試料表面から浅い範囲までである。したがって浅い領域における硬度測定に適したナノインデントを採用した。ナノインデントは圧子を試料表面にゆっくり押し込み、付加荷重と変位量を連続的に計測することができる。ナノインデントによる硬度試験の条件を以下に示す。

押し込み試験モード・・・負荷－除荷試験

試験荷重・・・1000.0mgf

荷重ステップ・・・1.0mgf

ステップインターバル・・・0.1mgf/msec

試料台温度・・・28°C

2-8 焼鈍実験

1dpa の重イオン照射を 290°Cで行った試料に対して、焼鈍実験を行う。照射によって形成された欠陥は照射温度よりも高い温度で焼鈍を行うことによって、分解反応を起こす。焼鈍実験後に硬度測定、STEM による内部組織観察を行うことによって、照射後に導入された欠陥の熱的安定性を調べることができる。焼鈍には、本研究室（九州大学筑紫地区応用力学研究所）に設置してあるタンデム型加速器に付属している温度調節器付き加熱ホルダーを用いて、真空中にて 30 分の焼鈍を行う。イオン照射を 290°Cで行っているため、焼鈍温度の条件としては、300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°Cでそれぞれ 30 分行った。

2-9 内部組織観察

2-9-1 内部組織観察（TEM）用試料作製

TEM 観察を行うためには、試料を電子線が通過する厚みにまで薄くする必要がある。本研究では電解研磨法のツイングジェット研磨を採用した。上記の硬さ試験用試料作製の手順後、ツイングジェット研磨を試料に施す。テフロンで構成されているホルダーに厚さ 0.1mm, 直径 3mm 程度の円盤状の試料をサンドイッチ状に挟み、試料の両面にツイングジェット用電解研磨液をジェット状に吹きかけて薄膜化する。この方法を用いると、FIB 法のように試料作製時に転位の形成を考えずに試料作製を行うことができる。ツイングジェット研磨液の詳細はメタノール：過塩素酸＝950ml：50ml である。その他の条件は以下に示す。電圧：25V, 流量：5.5, 温度：-64 であり、研磨時間に関しては、試料中央部に穴が開くと、レーザーによる自動検知により確認し研磨が終了されるため、それぞれ研磨終了までにかかる時間は異なる。

2-9-2 FIB 加工

重イオン照射を行った試料（厚さ：0.1mm，直径：3mm）を STEM による内部組織観察を行うために集束イオンビーム（FIB）加工を行う．重イオン照射による損傷は試料表面から約 600nm までの間に入る．したがって，重イオン照射による損傷を観察するためには試料表面から深さ 600nm までを試料から取り出し，薄膜化する必要がある．この際使われる手法として FIB が挙げられる．本研究では九州大学筑紫地区応用力学研究所に設置されている FIB 装置を使用した．薄膜加工過程は以下の手順によって行い，図 2-3 に示す．

1. 保護膜形成

試料表面からピックアップする箇所を決め，W で保護膜（Width：13 μ m，Height：3 μ m）を形成する．

2. 周辺加工

Ga イオンで保護膜周辺を削る．さらに底面を切断する．①→②

3. 試料のピックアップ

プローブをピックアップする箇所に接着し，指示部を切断し，試料をピックアップする．③→④

4. 試料をメッシュにのせる．

メッシュと呼ばれる試料台に接着し，残っているのプローブをカットする．⑤，⑥

5. 薄膜化

メッシュにのった試料を幅が 0.1 μ m になるまで Ga イオンで削っていく．⑦→⑧

FIB は試料の狭い範囲からサンプルをピックアップすることが可能であるため，1 つの試料から多くのサンプルを取り出すことが可能である．しかし，FIB によって薄膜化した試料は Ga イオンによるダメージが多く入るため，Ga イオンよりも低い強度のビームで Ga イオンのダメージ領域を削る必要がある．

2-10 STEM による内部組織観察

本研究では BR2, JRR3 にて中性子照射された試料, イオン照射された試料は, 九州大学病院地区 RI センターに設置されている収差補正機能付き走査透過電子顕微鏡 ARM (図 2-5) により内部組織観察を行った. ARM は EDS による定量分析や元素マッピングが可能である. この機能により, 照射によって形成された, 溶質原子クラスターの位置情報, 濃度を調べることが可能である. 溶質原子クラスターを観察する方法として, 3 次元アトムプローブがあるが, ARM を用いることによって, 溶質原子クラスターと転位ループを同時に観察することが可能である.

2-11 Orowan の式

試料内部に形成された転位ループによる硬度上昇量・組織の評価方法として, TEM 増から転位ループ数密度, ループ径を測定し, Orowan の硬化モデル[5]に当てはめる方法がある. Orowan の式はループ数密度, ループ径から硬度上昇量を求めることができる. 特定の回析条件によって観察できない転位ループ分を少なく見積もることが無いように, 補正係数を $v=1.5$ としている. この補助係数を用いた算定方法を下式に表す.

$$N=v \cdot C/St$$

N : 転位ループ数密度 (m^{-3})

v : 1.5 (観察できない転位ループに関する補助係数)

C : TEM 写真により観察された転位ループ数

S : TEM 写真の観察面積 (nm^2)

t : 試料厚さ (nm)

転位ループによる硬度上昇量を $\Delta \text{HV}_{\text{loop}}$ と表すことができ, ビッカース硬度評価値として使用できる. 式は以下に示す.

$$\Delta \text{HV}_{\text{loop}} = \Delta \sigma_y / 3$$

ここで σ_y は

$$\sigma_y = \alpha \cdot M \cdot \mu \cdot b \cdot \sqrt{Nd}$$

である．

ここで，それぞれのパラメーターは以下の通りである．

α : 0.4 (欠陥の種類による係数)

M : 3.06 (テーラー係数)

μ : 80 Gpa (剛性率)

b : 0.25 nm (転位のバーガースベクトル)

N : 転位ループ数密度 (m^{-3})

d : 転位ループ直径 (m)

2-12 Russell Brown の式

試料内部に形成された溶質原子クラスターによる硬度上昇量・組織の評価方法として，EDS 分析からクラスター数密度，クラスター径を測定し，Russell Brown の硬化モデル[6]に当てはめる方法がある．Russell Brown の式はクラスター数密度，クラスター径から硬度上昇量を求めることができる．中性子照射，イオン照射を行った試料について EDS 分析による定量分析を行い，Cu, Ni, Mn についてクラスター解析を行った．クラスターとしてみなす閾値は先行研究[4]を参考にすることに加え，再度閾値について Ni クラスターに着目し，検討を行い，Ni クラスターの閾値は Ni 含有量の 2 倍程度として解析を行った．

溶質原子クラスターによる硬度上昇量を ΔHV_{ppt} と表すことができ，式は以下に示す．

$$\Delta HV_{\text{ppt}} = \Delta \sigma_{\text{ppt}} / 3$$

$$\Delta \sigma_{\text{ppt}} = \tau F_s$$

$$\tau = G_2 b / L \{1 - (E_1 / E_2)^2\}^{3/4}$$

$$E_1/E_2 = \{G_1 \log(r/r_0)\} / \{G_2 \log(r/r_0)\} + \log(R/r) / \log(R/r_0)$$

である．

ここで，それぞれのパラメーターは以下の通りである．

τ ：せん断応力（Mpa）

F_s ：2.5（シュミット係数）

E_1 ：析出物中の転位の単位長さ当たりのエネルギー

E_2 ：マトリクス中の転位の単位長さ当たりのエネルギー

G_1 ： 3.6×10^{10} N/m²（析出物中のせん断弾性係数）

G_2 ： 4.9×10^{10} N/m²（マトリクス中のせん断弾性係数）

b ：2.5 nm（バーガスベクトル）

L ：析出物間距離

r_0 ：転位の内側カットオフ半径（nm）

R ：転位の外側カットオフ半径（nm）

r ：析出物半径（nm）

2-13 脆化の予測

軽水炉の構造健全性を検討するうえで，原子炉圧力容器鋼の中性子照射脆化を精度よく把握することを目的に，国内では JEAC4201（原子力規格委員会の電気技術規程）[7]に定められる監視試験プログラムによりモニタリングされており，国内の脆化予測式の精度向上を目指している．この脆化予測式は反応速度式を用いて照射により生じる鋼材のミクロ組織変化を計算したのちに，そのミクロ組織に応じた遷移温度上昇量（ ΔT ）を計算する．ミクロ組織変化を記述する式を以下[8]に示す．

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{SC}}{\partial t} &= \frac{\partial C_{SC}^{ind}}{\partial t} + \frac{\partial C_{SC}^{enh}}{\partial t} \\ &= a_1(D_{Cu}(C_{Cu}^{mat} + \varepsilon_1) + \varepsilon_2) \cdot C_{MD} + a_2(C_{Cu}^{avail} \cdot D_{Cu}(1 + a_3 \cdot C_{Ni}^0))^2 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial C_{MD}}{\partial t} = a_4 \cdot F_t^2 \cdot (a_5 + a_6 \cdot C_{Ni}^0)^2 \cdot \varphi - \frac{\partial C_{SC}^{ind}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial C_{Cu}^{mat}}{\partial t} = -v_{SC} \cdot \frac{\partial C_{SC}^{enh}}{\partial t} - v'_{SC} \cdot C_{SC}$$

$$v_{SC} = a_7 \cdot (C_{Cu}^{avail} \cdot D_{Cu})^2 \cdot t_r$$

$$v'_{SC} = a_8 \cdot C_{Cu}^{avail} \cdot D_{Cu}$$

$$C_{Cu}^{avail} = 0 \quad \begin{matrix} (C_{Cu}^{mat} \leq C_{Cu}^{sol}) \\ (C_{Cu}^{mat} > C_{Cu}^{sol}) \end{matrix}$$

$$= C_{Cu}^{mat} - C_{Cu}^{sol}$$

C_{SC} : 溶質原子クラスターの数密度

C_{SC}^{ind} : 照射誘起により形成された溶質原子クラスターの数密度

C_{SC}^{enh} : 照射促進により形成された溶質原子クラスターの数密度

C_{MD} : マトリックス損傷の数密度

C_{Cu}^{mat} , C_{Cu}^{avail} : 結晶のマトリックス中に固溶している銅原子の濃度および C_{Cu}^{mat} から銅の固溶限を差し引いた銅の濃度

C_{Ni}^0 : 鋼材中に含まれるニッケル含有量

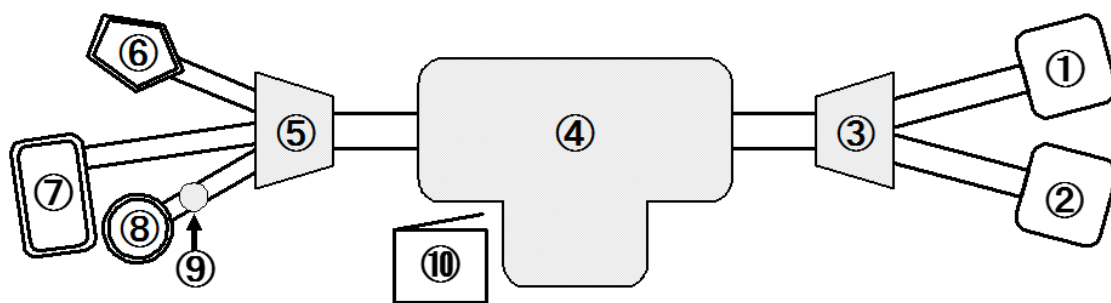
D_{Cu} : 銅原子の拡散係数

φ : 照射速度 (中性子束)

F_t : 温度依存項

t_r : 溶質原子クラスター形成に要する時間 (緩和時間)

$a_1 \sim a_8$, ε_1 , ε_2 : 係数



- | | |
|----------------------|--------------------------|
| ① 重イオン源 | ⑥ 分析用ターゲットチャンバー |
| ② 軽イオン源 | ⑦ 新照射用ターゲットチャンバー |
| ③ low energy magnet | ⑧ 旧照射用ターゲットチャンバー |
| ④ 加速器本体 | ⑨ 電子顕微鏡用試料ホルダー挿入口 |
| ⑤ high energy magnet | ⑩ ロータリーブレイカー(イオン源、加速器電源) |

図 2-1 タンデム型加速器の概略図

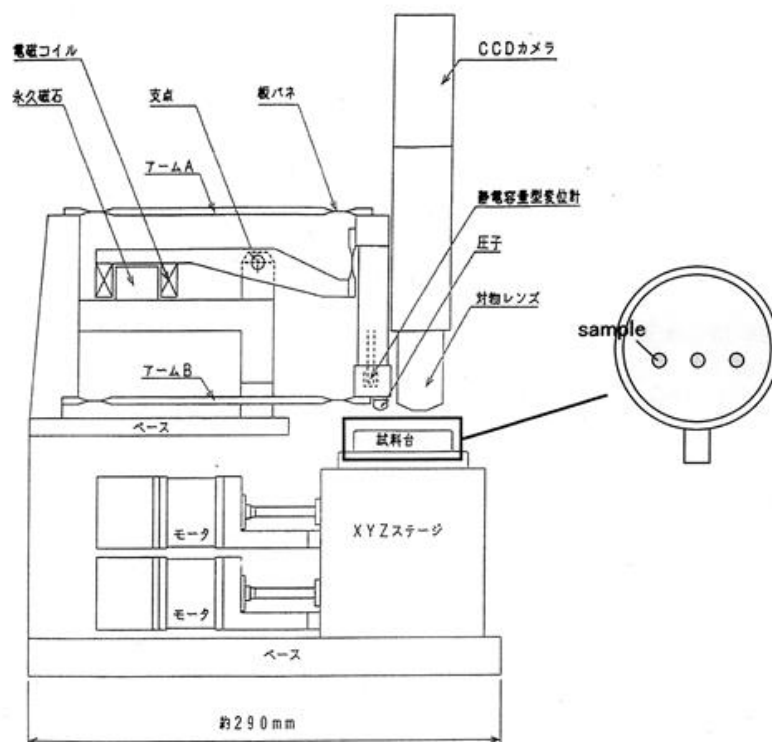


図 2-2 超微小押し込み硬さ試験機概略図

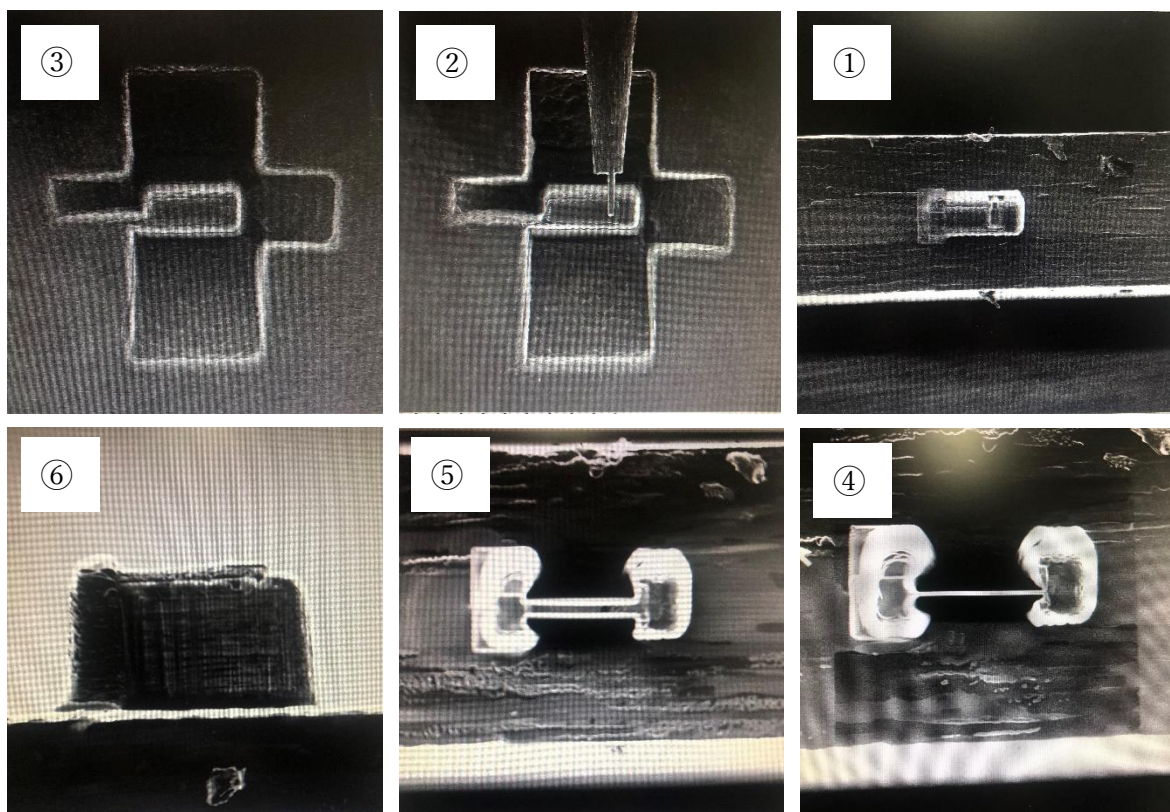


図 2-3 FIB による薄膜加工過程



図 2-4 使用した収差補正機能付き走査透過型電子顕微鏡（ARM）

・第3章 実験結果

3-1 BR2により中性子照射された Fe-1.4Mn-0.8Ni の内部組織観察

3-1-1 EDS 分析結果

第1章でも示した通り、原子炉圧力容器鋼は内部に添加されている Cu や Ni, Mn が照射により集まった溶質原子クラスターによって、照射脆化が起こる。Y556 鋼は Cu が添加されていない為、Ni と Mn によるクラスター (Mn-Ni クラスター) に着目し、EDS 分析を行った。Y556 鋼の ARM による視野3つの STEM 写真とその範囲における EDS 分析結果をそれぞれまとめたものを図 3-1, 図 3-2, 図 3-3 に示す。図の左側が明視野像であり、右側が Ni, Mn マッピングである。

しかし、上記の結果だけでは Ni, Mn クラスターの濃縮を定量的に評価することは困難であるため、定量分析した Excel データを抽出し、そのデータから詳細なマッピングを行う。初めに、STEM 写真 (256x256 で像として描写されている) を EDS マッピングの定量分析として 128x128 のピクセルに分割し、1 ピクセルに含まれる Ni や Mn の濃度を数値化して Excel データとして抽出する。その後、抽出したデータをグラフ化した。本来 STEM 写真が 256x256 であるため、256x256 のピクセルで分割したデータを抽出したいところだが、Excel のグラフ化可能なデータ数を越えることと PC の性能上の問題で画像化できなかった。したがって、本研究では 128x128 で定量分析を行った。Y556 鋼の EDS マッピングの定量分析を行う際、先行研究では Ni クラスターとして扱える閾値は Ni の添加濃度の 2 倍の値としているが、本研究においても、Ni の閾値について再度検討する。Y556 鋼は Ni 添加濃度が 0.8wt% であることから、Ni 閾値を 3 つの視野から 1.6wt%, 2.0wt%, 2.4wt% の 3 つをそれぞれ抽出し、Mn-Ni クラスターによる硬度上昇量を算出した。Excel による Ni クラスターの定量分析マッピングは図 3-4, 図 3-5, 図 3-6 に示す。また、Mn-Ni クラスターが脆化に寄与していると前で述べたが、Ni クラスターと Mn クラスターは同じ場所に Mn-Ni クラスターとして析出していると考えられるため、本研究では、Ni クラスターを Mn-Ni クラスターとみなして、解析を行う。

定量分析マッピングを行う際は、100nm x 100nm に存在するクラスターの

直径と数密度を測定し、クラスター直径と数密度の分布を図 3-7 に示す。試料の厚さは 100nm である。図 3-4, 図 3-5, 図 3-6 に示した EDS の結果から Russell Brown の式を用いて、Mn-Ni クラスターによる硬度上昇量 ΔHV_{ppt} を算出した。Y556 鋼のビッカース硬さ試験から得られた硬度上昇量 ΔHV は 55HV である。

ΔHV_{ppt} を算出した結果、閾値 1.6wt% の ΔHV_{ppt} は 41.7HV、閾値 2.0wt% の ΔHV_{ppt} は 26.9HV、閾値 2.4wt% の ΔHV_{ppt} は 16.5HV であり、閾値が 0.4wt% 上がるごとに、 ΔHV は 10HV 程度減少する。それぞれの硬度上昇量、体積率、クラスター数密度を表 3-1 に示す。閾値 1.6wt% の EDS 分析結果では直径が 2.0nm 程度の Ni クラスターが大半を占める結果となった。閾値が 2.0wt%, 2.4wt% では直径が 3.0nm 以上の Ni クラスターはほとんど見られず、直径が 2.0nm のクラスターは閾値 1.6wt% の半分程度の数密度であった。

表 3-1 閾値ごとの Ni クラスター観察結果

閾値[wt%]	数密度 [$\times 10^{23}/m^3$]	$\sqrt{V_f}$	ΔHV_{ppt} [HV]
1.6	3.20	0.0526	41.7
2.0	1.98	0.0377	26.9
2.4	1.31	0.0242	16.5

3-1-2 ARM による内部組織観察結果

収差補正機能付き走査透過型電子顕微鏡 (ARM) を用いて Y556 鋼について撮影した TEM 像の明視野像を図 3-8 に示す。図 3-8 に示した Y556 鋼内部には 6nm 程度の転位ループが試料に形成されていることが分かる。TEM による 7 か所の明視野像から転位ループ数密度、直径を求めた。転位ループ数密度は $1.33 \times 10^{21}/m^3$ 、平均転位ループ直径は 5.55nm であった。Orowan の式を用いて転位ループによる硬度上昇量 ΔHV_{loop} を算出し、その値は 27.2HV であった。

3-1-3 硬度上昇量比較（計算した硬度上昇量，実測した硬度上昇量）

EDS と TEM の結果から得られた ΔHV_{ppt} と ΔHV_{loop} を足し合わせることで、全体の硬度上昇量 ΔHV を求め、これを予測値とし、実測値と比較を行い、図 3-9 に示す。実測値との比較は Ni の閾値が 1.6wt%、2.0wt%、2.4wt% の 3 種類で行った。2.0wt% が実測値と非常に近い値となったことから、閾値の決定法として Ni 添加濃度の 2 倍の値を閾値とすることは妥当であるとし、以降の EDS 解析においてもこの条件で Ni 閾値を決定する。

3-2 国内監視試験片①の内部組織観察

3-2-1 EDS 分析結果

国内監視試験片①は Cu 添加濃度が 0.05wt% と非常に低いため、クラスターによる硬度上昇は Mn-Ni クラスターによるものであると考えられる。Ni 閾値を Ni 添加濃度の 2 倍の 1.2wt% で、EDS 分析を行った。ARM による STEM 画像と EDS 定量分析の結果を図 3-10、図 3-11 に示す。Mn クラスターを赤で表し、Ni クラスターを青で表す。転位線に沿って Mn-Ni クラスターが形成されているのが確認できる。Ni クラスターの定量分析マッピングの結果を図 3-12、図 3-13 に示す。

3-3 重イオン (Fe^{2+}) 照射実験結果

3-3-1 超微小押し込み硬さ試験機(ナノインデント)を用いた硬度測定結果

重イオン照射による硬度上昇量を測定するために重イオン照射前後で硬度を測定する。Y556 や国内監視試験片①と Mn, Ni 添加濃度がほぼ等しく、組成が非常に近い Fe-1.4Mn-0.8Ni に Fe^{2+} 照射を行い、ナノインデントで硬度測定を行った。照射条件は照射温度 290°C、照射量は 0.25dpa, 0.5dpa, 0.75dpa, 1dpa で行った。 Fe^{2+} 照射ではピーク損傷深さは 600nm 程度である。ナノインデントではこの深さの領域の硬度を測定することが出来る。本研究では負荷

除荷試験によって得られる除荷曲線から、押し込み深さが 200～250 の領域の傾きからビッカース硬度に変換した。

図 3-14 に照射量と硬度上昇量 (ΔHV) を表すグラフを示す。0.25dpa 照射の ΔHV は約 2HV、0.5dpa は約 36HV、0.75dpa は約 68HV、1dpa は約 76HV であり、照射量に応じて硬度上昇量が増加し、照射量依存性が確認された。

3-3-2 EDS 分析

試料表面から 600nm に照射損傷が入っているため、この範囲で EDS 分析を行った。STEM により撮影したもの図 3-15 に示す。1dpa で Fe^{2+} イオン照射を施した Fe-1.4Mn-0.8Ni の EDS 分析結果を図 3-16 に示す。Mn クラスタと Ni クラスタが同じ個所に形成していることから Mn-Ni クラスタが形成され、硬度上昇に寄与していると考えられる。Excel による定量分析マッピングの結果を図 3-17 に示す。定量分析マッピングを行う際の閾値は Y556 鋼と同様に 1.6wt%と 2.0wt%で行った。図 3-18 に Ni クラスタ直径の分布を示す。加えて、表 3-2 にそれぞれの閾値における硬度上昇量、体積率、クラスタ数密度を示す。閾値が 0.4wt%増えることによって Ni クラスタ数密度が 2 倍になっている事が分かる。それぞれの閾値において、Ni クラスタ数密度、体積率 ($\sqrt{V_f}$)、溶質原子クラスタによる硬度上昇量 (ΔHV_{ppt}) が Y556 鋼と比べて非常に近い値となった。ナノインデントによる硬度測定によって、本試料の硬度上昇量は約 76HV であることから、Ni 閾値が 1.6wt%の場合、溶質原子クラスタによる硬度上昇量は約 42HV であるため、全体の半分を占めることになる。

表 3-2 閾値ごとの Ni クラスタ観察結果

閾値[wt%]	数密度 [$\times 10^{23}/m^3$]	$\sqrt{V_f}$	ΔHV_{ppt} [HV]
1.6	3.46	0.0523	41.6
2.0	1.71	0.0368	29.0

3-3-3 焼鈍実験結果（硬度上昇量： ΔHV ）

1dpa の Fe^{2+} イオン照射を施した Fe-1.4Mn-0.8Ni の焼鈍実験を行った．焼鈍温度は 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C で，焼鈍時間は 30 分である．焼鈍による回復挙動を表したグラフを図 3-19 に示す．焼鈍による硬度回復量を図 3-20 に示す．図 3-15 は照射後焼鈍を行っていない試料と焼鈍後の試料の硬度変化量を表している．図 3-16 は 1dpa で照射した試料から焼鈍によって硬度がどれほど回復しているかを表したものである．図 3-15, 図 3-16 より，450°C の焼鈍によって，硬度が約 64HV と大きく回復していることがわかる．この硬度回復は溶質原子クラスターの分解により起きたものなのか，転位ループの分解によって起きたものなのかを調べるため，焼鈍前後で EDS 分析による溶質原子クラスターと TEM による転位ループの観察を行う．

3-3-4 焼鈍実験結果（STEM, EDS 分析）

本試料の Ni クラスター解析は Ni 閾値を 1.6wt% と 2.0wt% で行った．その結果を図 3-21, 図 3-22 に示す．450°C の焼鈍を行った試料を，Ni 閾値が 1.6wt% の条件で EDS 定量分析マッピングを行うと，硬度がほぼ照射前に戻っているにもかかわらず，多くの Ni クラスターが形成されているように見えた．未照射の領域においても，Ni クラスターが形成されているように見えた．Ni 閾値が 2.0wt% の条件で，EDS 定量分析マッピングを行うと，450°C の焼鈍を行った試料では焼鈍前に比べて Ni クラスターが減少している．未照射の領域においても，Ni クラスターはほとんど確認されなかった．

3-4 JRR3 により中性子照射された Fe-1.4Mn-0.8Ni の内部組織観察

3-4-1 EDS 分析結果

前に示した Y556 鋼や Fe^{2+} 照射を施した Fe-1.4Mn-0.8Ni の照射温度とは異なり，JRR3 にて 100°C 以下，照射量 0.0024dpa で中性子照射された Fe-1.4Mn-0.8Ni の EDS 分析を行った．EDS 分析結果と STEM 画像と重ね合わせたもの

を図 3-23 に示す．Y556 鋼や Fe^{2+} 行った試料と同じ組成であるため，Ni クラスターの EDS 分析を行う際，Ni 閾値を 1.6wt% と 2.0wt% で行った．Excel による Ni クラスターの EDS 定量分析マッピング結果を図 3-24 に示す．また，図 3-25 に Ni 閾値 1.6wt% と 2.0wt% の場合の Ni クラスター直径の分布を示す．加えて，表 3-3 に Ni 閾値 1.6wt% と 2.0wt% におけるクラスター数密度，体積率 ($\sqrt{V_f}$)，溶質原子クラスターによる硬度上昇量 ($\Delta \text{HV}_{\text{ppt}}$) を示す．閾値が 0.4wt% 増えることによって Ni クラスター数密度が約 3 倍になっている事が分かる．それぞれの閾値において，Ni クラスター数密度， $\sqrt{V_f}$ ， $\Delta \text{HV}_{\text{ppt}}$ が Y556 鋼や Fe^{2+} 照射試料と比べて非常に近い値となった．ナノインデントによる硬度測定によって，本試料の硬度上昇量は約 75HV であることから，Ni 閾値が 1.6wt% の場合，溶質原子クラスターによる硬度上昇量は約 43HV であるため，全体の約 2/3 を占めることになる．

表 3-3 閾値ごとの Ni クラスター観察結果

閾値[wt%]	数密度 [$\times 10^{23}/\text{m}^3$]	$\sqrt{V_f}$	$\Delta \text{HV}_{\text{ppt}}$ [HV]
1.6	2.94	0.0489	42.6
2.0	1.10	0.0296	23.3

3-4-2 ARM による内部組織観察結果

収差補正機能付き走査透過型電子顕微鏡 (ARM) を用いて JRR3 照射試料を撮影した TEM 像の明視野像を図 3-26 に示す．転位ループ数密度は $1.21 \times 10^{21}/\text{m}^3$ であった．転位ループの平均直径は 2.0nm であった．Orowan の式を用いて求めた転位ループによる硬度上昇量 $\Delta \text{HV}_{\text{loop}}$ は 15.7HV であった．

3-4-3 硬度上昇量比較 ($\Delta \text{HV}_{\text{予測値}}$ ， $\Delta \text{HV}_{\text{実測値}}$)

EDS 分析と TEM の結果から得られた $\Delta \text{HV}_{\text{ppt}}$ と $\Delta \text{HV}_{\text{loop}}$ を足し合わせることで，全体の硬度上昇量 ΔHV を求め，これを予測値とし，実測値と比較を行い，図 3-27 に示す．実測値との比較は Ni の閾値が 1.6wt%，2.0wt%，

で行った. Ni 閾値を Ni 添加量の 2 倍である 1.6wt%にした場合, 閾値が 2.0wt% の場合に比べて予測値が実測値に近い値となった. 閾値の決定法として Ni 添加濃度の 2 倍の値を閾値とすることは概ね適切であると考えられる.

3-5 国内監視試験片②の内部組織観察

3-5-1 EDS 分析結果 (溶質原子クラスター)

国内監視試験片②は Cu 添加濃度が 0.12wt%とやや高いため, Mn-Ni クラスターに加えて, Cu クラスターによる硬度上昇への寄与が考えられる. しかし, 国内監視試験片②の 3 次元アトムプローブ (3DAP) を図 3-28 に示す. 3DAP 結果から Cu, Ni, Mn クラスターすべてが同じ場所に形成されている事が分かった. したがって, Cu クラスターと Ni クラスターを別々で解析するのではなく, Cu, Ni, Mn クラスターを解析する際は, Ni クラスターを代表として解析を行った. Ni クラスターの EDS 分析を行う際は Ni 閾値を Ni 添加濃度の 2 倍の 1.1wt%で行った. ARM による STEM 画像と EDS 定量分析の結果を図 3-29 に示す. Ni クラスターを青, Cu クラスターを緑で表す. EDS 定量分析結果からも 3DAP と同様に Cu と Ni のクラスターが同じ場所に形成されていた. Ni クラスターの定量分析マッピングの結果を図 3-30 に示す. 図 3-31 に Ni クラスター直径の分布を示す. また, 表 3-4 に Ni 閾値 1.1wt%におけるクラスター数密度, 体積率 ($\sqrt{V_f}$), 溶質原子クラスターによる硬度上昇量 (ΔHV_{ppt})を示す. Ni クラスターの数密度, $\sqrt{V_f}$, ΔHV_{ppt} 全てにおいて, Y556 鋼や JRR3 に比べて大きい値となった. ΔHV_{ppt} が約 57HV, 対して実測値の ΔHV が 52.2 なので, Ni 閾値を 1.1wt%の条件で EDS 分析を行うと溶質原子クラスターによる硬度上昇量だけで全体の ΔHV を上回ることになる.

表 3-4 閾値ごとの Ni クラスター観察結果

Ni 閾値[wt%]	数密度[x10 ²³ /m ³]	$\sqrt{V_f}$	ΔHV_{ppt} [HV]
1.1	3.37	0.0602	56.7

3-5-2 TEM による内部組織観察結果（転位ループ）

国内監視試験片②の TEM 画像を入手することが出来なかったため、転位ループの硬度上昇量 ΔHV_{loop} は九州電力株式会社が発表している転位ループ直径、数密度の報告書を使用した。転位ループの平均直径は 3.2nm、数密度は 1.6×10^{21} である。Orowan の式を用いて求めた転位ループによる硬度上昇量 ΔHV_{loop} は 22.6HV であった。

3-5-3 硬度上昇量比較（ $\Delta HV_{\text{予測値}}$ ， $\Delta HV_{\text{実測値}}$ ）

EDS 分析による溶質原子クラスターと転位ループの結果から得られた ΔHV_{ppt} と ΔHV_{loop} を足し合わせるにより、全体の硬度上昇量 $\Delta HV_{\text{予測値}}$ を求め、 $\Delta HV_{\text{実測値}}$ と比較を行い、図 3-32 に示す。 $\Delta HV_{\text{予測値}}$ は 79.3HV、 $\Delta HV_{\text{実測値}}$ は 52.2 であった。Ni 閾値を Ni 添加量の 2 倍である 1.1wt%にした場合、予測値が実測値を約 27HV 上回る結果となった。

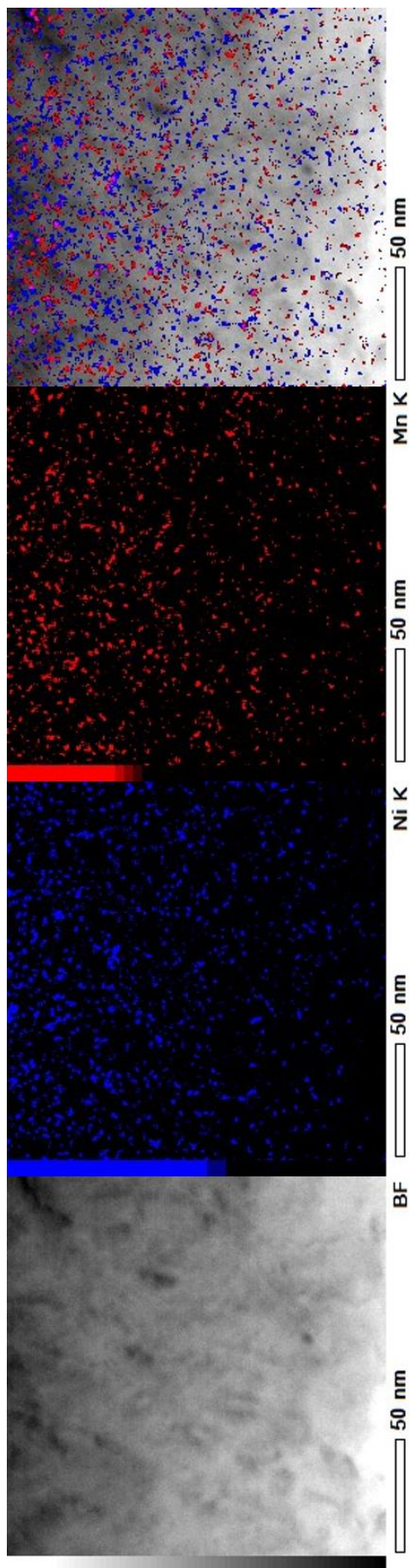


図 3-1 BR2 照射を施した Y556 鋼の STEM 写真, EDS 分析結果と重ね合わせ結果 (視野 1)

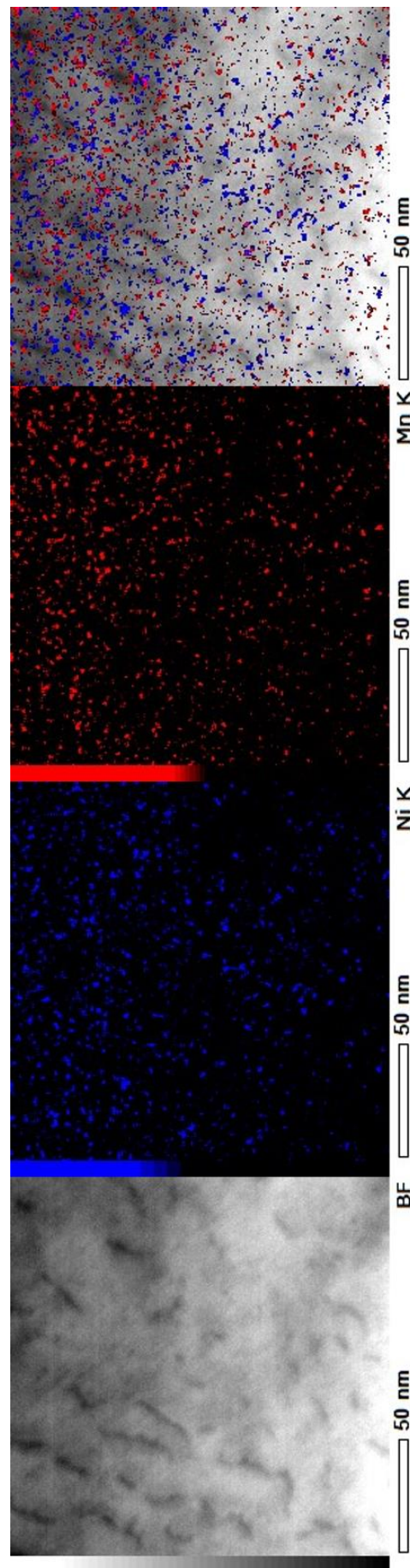


図 3-2 BR2 照射を施した Y556 鋼の STEM 写真, EDS 分析結果と重ね合わせ結果 (視野 2)

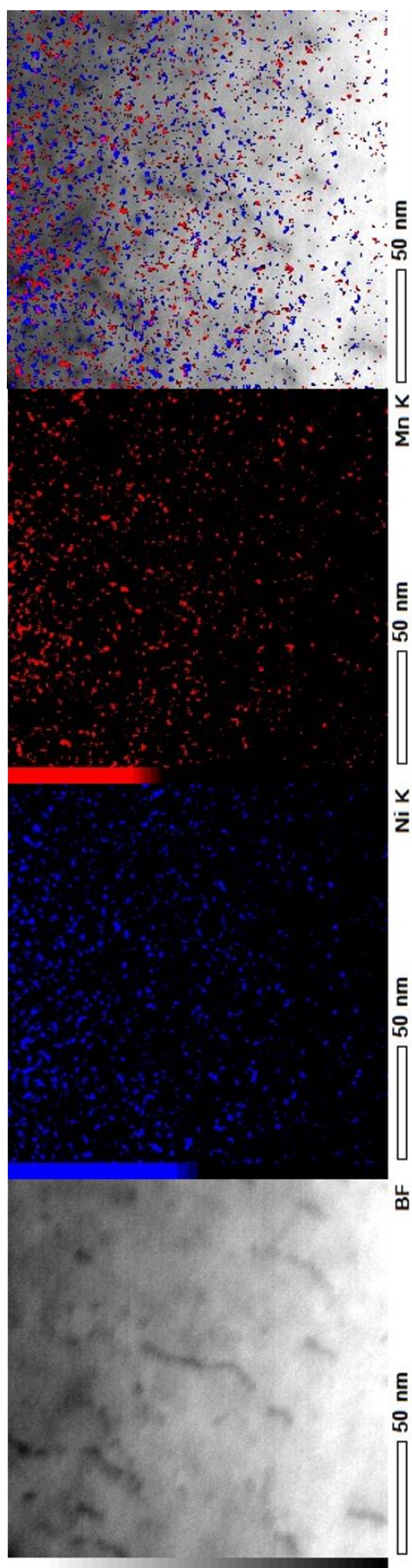


図 3-3 BR2 照射を施した Y556 鋼の STEM 写真, EDS 分析結果と重ね合わせ結果 (視野 3)

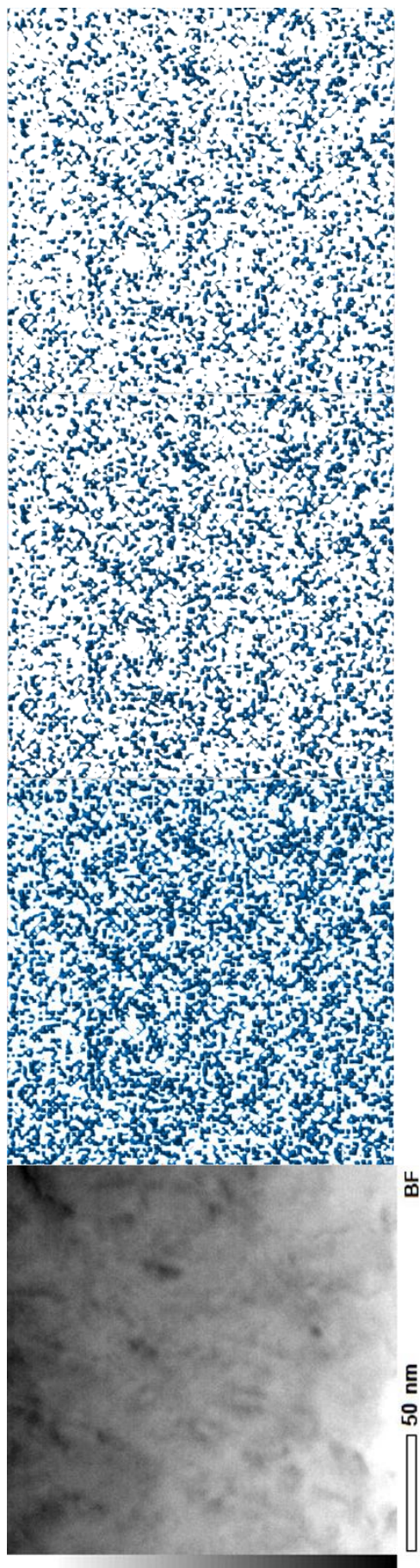


図 3-4 BR2 照射を施した Y556 鋼の Ni 閾値 1.6wt%, 2.0wt%, 2.4wt% の EDS 分析結果 (視野 1)

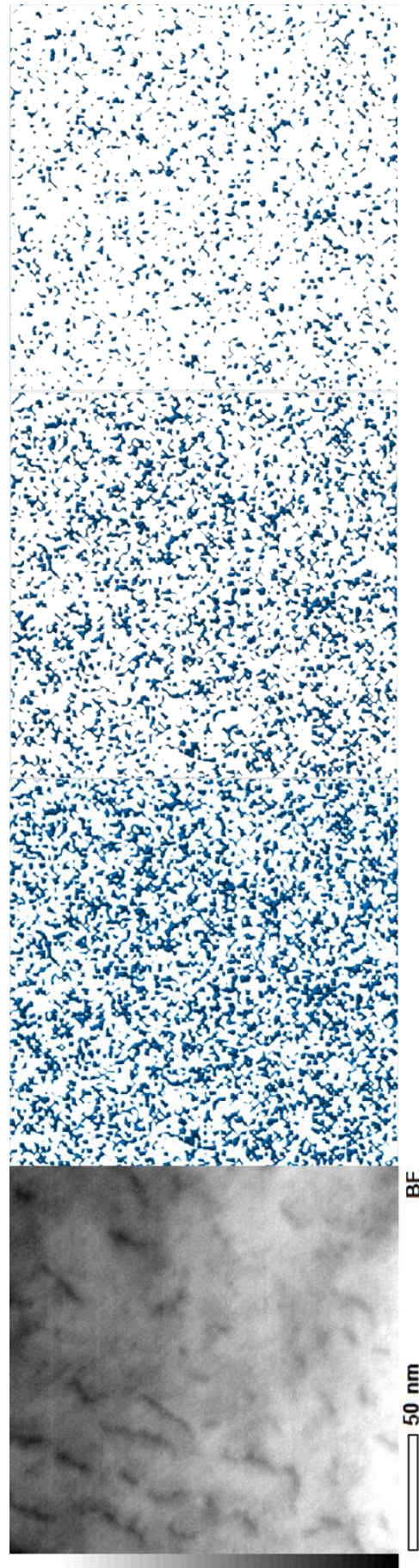


図 3-5 BR2 照射を施した Y556 鋼の Ni 閾値 1.6wt%, 2.0wt%, 2.4wt% の EDS 分析結果 (視野 2)

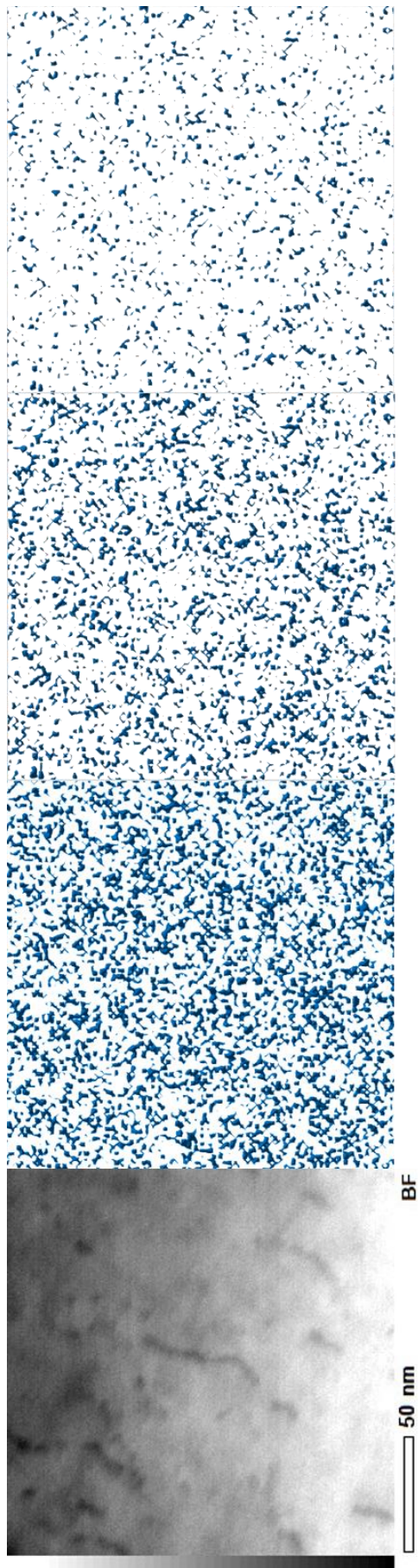


図 3-6 BR2 照射を施した Y556 鋼の Ni 閾値 1.6wt%, 2.0wt%, 2.4wt% の EDS 分析結果 (視野 3)

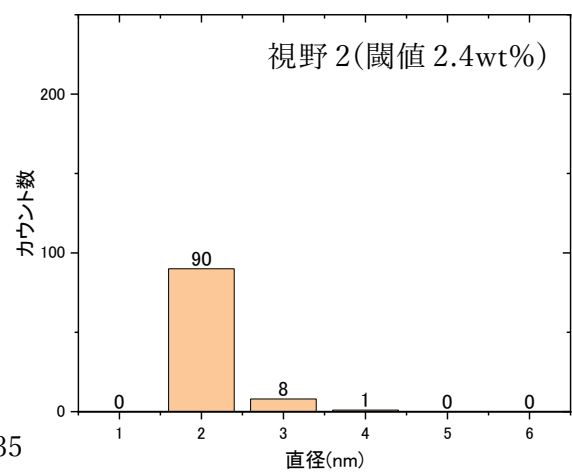
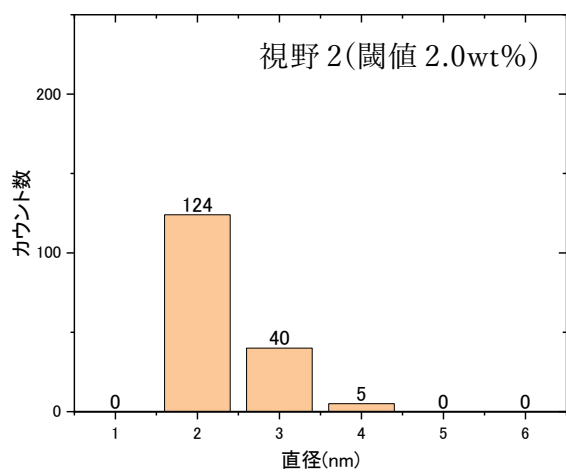
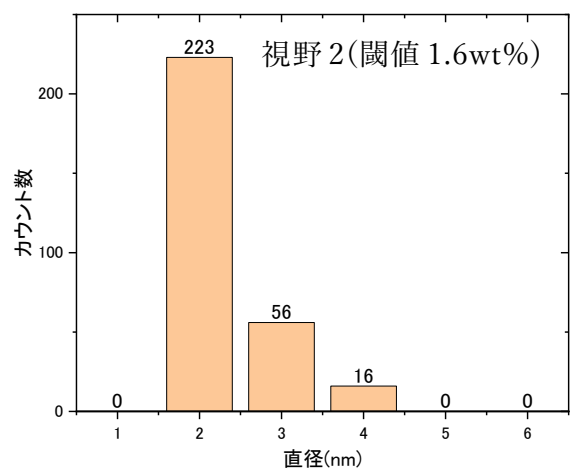
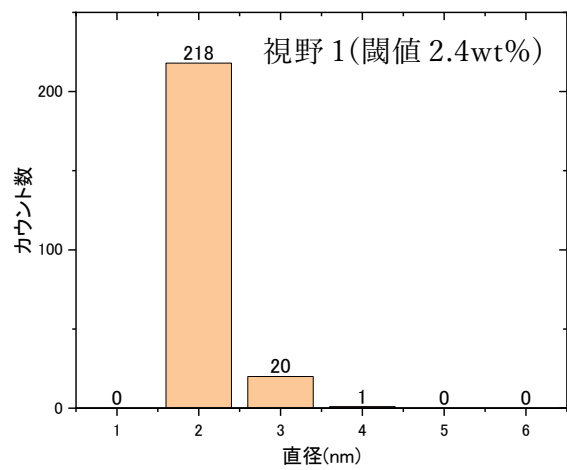
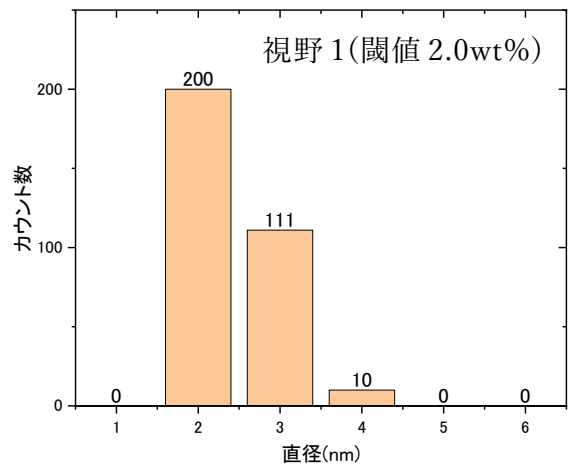
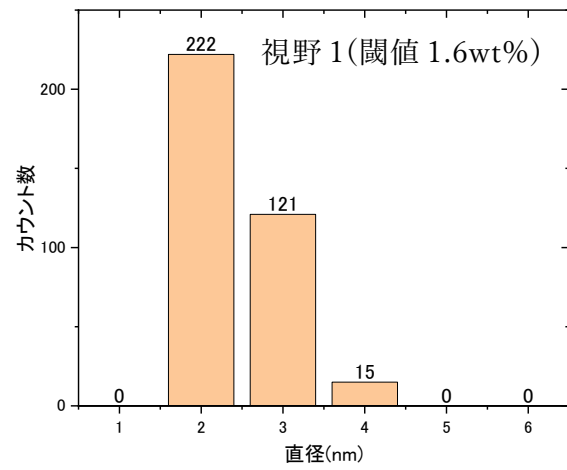


図 3-7 Y556 鋼の Ni クラスター直径と数密度の分布

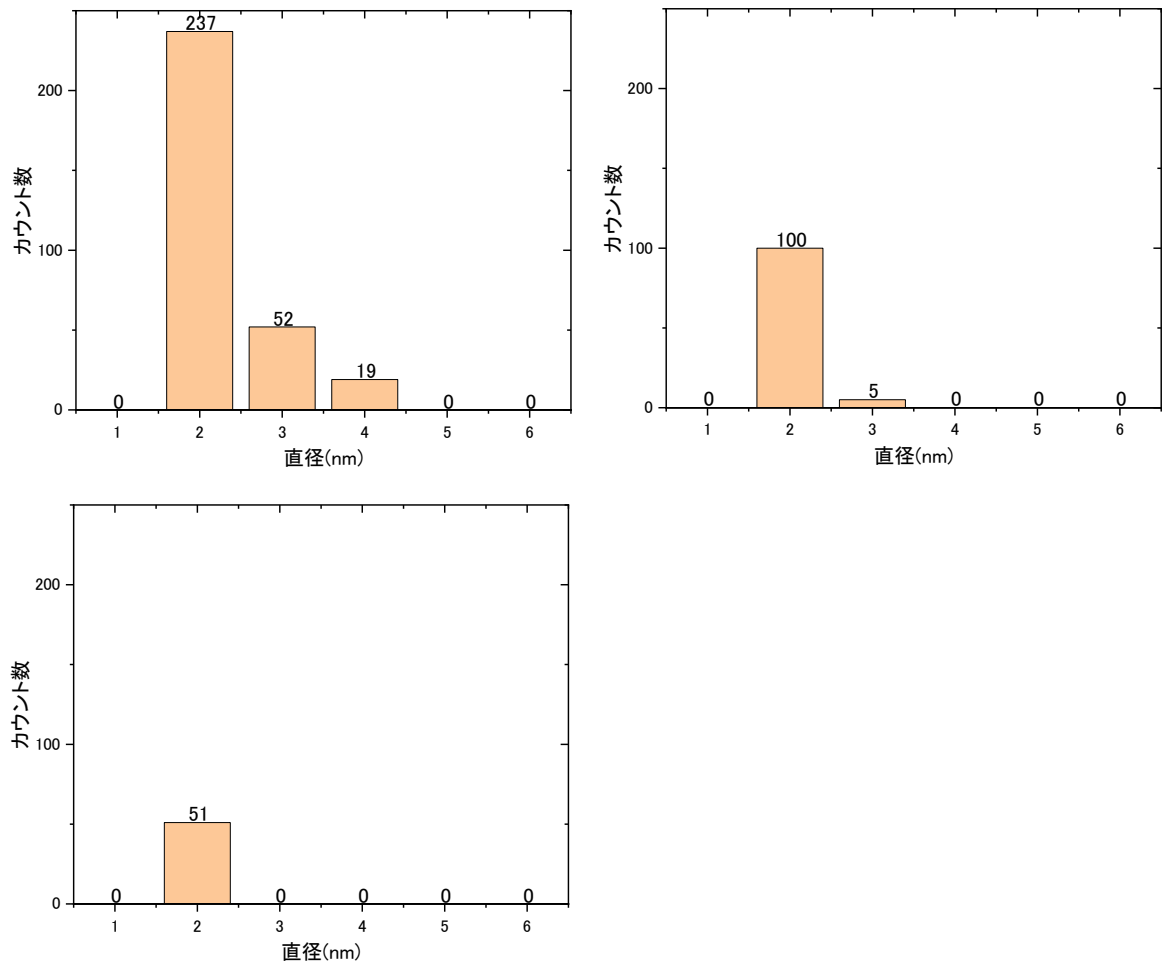


図 3-7 Y556 鋼の Ni クラスター直径と数密度の分布

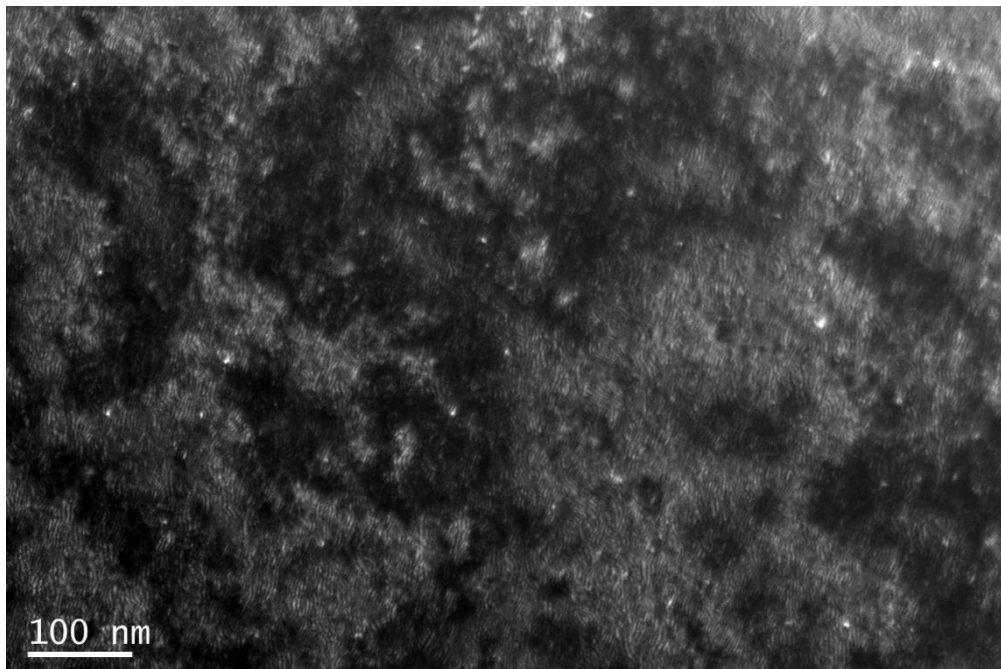


図 3-8 ARM による内部組織観察結果

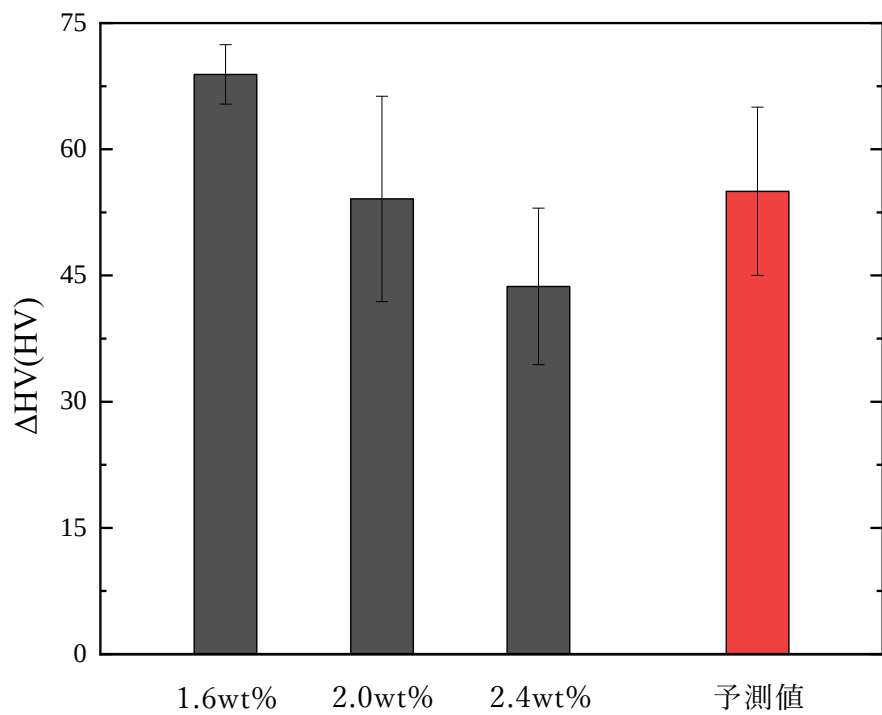


図 3-9 Y556 鋼の硬度上昇量の予測値と実測値の比較

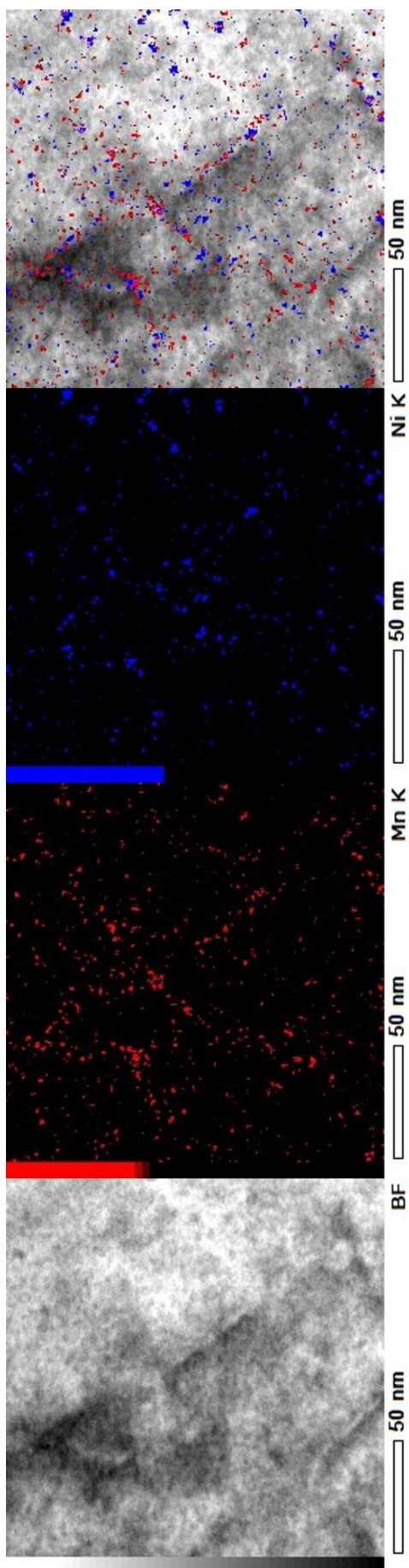


図 3-10 国内監視試験片の STEM 写真，EDS 分析結果と重ね合わせ結果（視野 1）

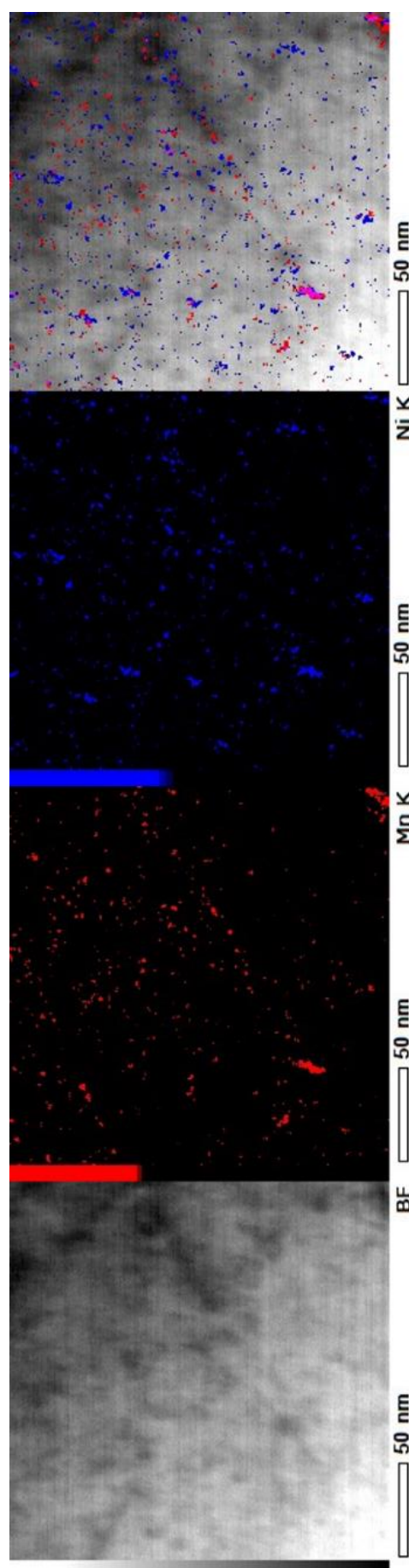


図 3-11 国内監視試験片の STEM 写真，EDS 分析結果と重ね合わせ結果（視野 2）

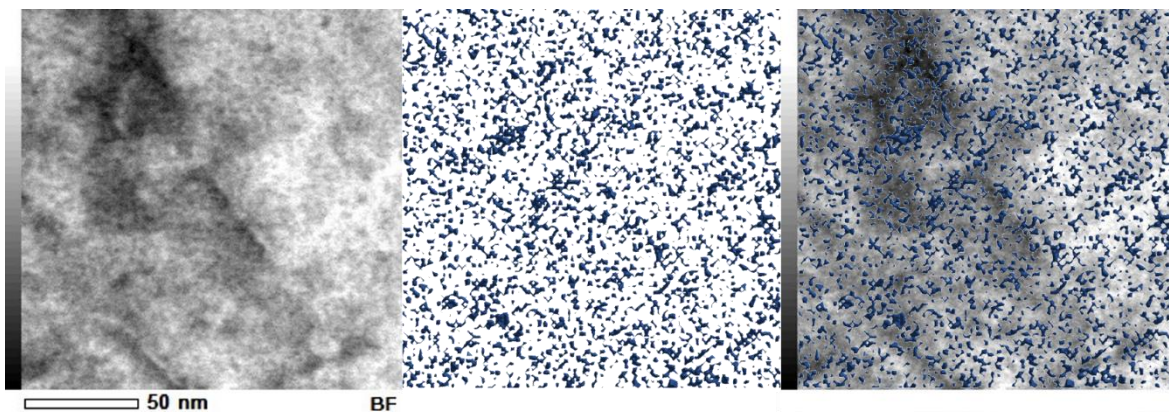


図 3-12 国内監視試験片①の EDS 分析結果（視野 1）

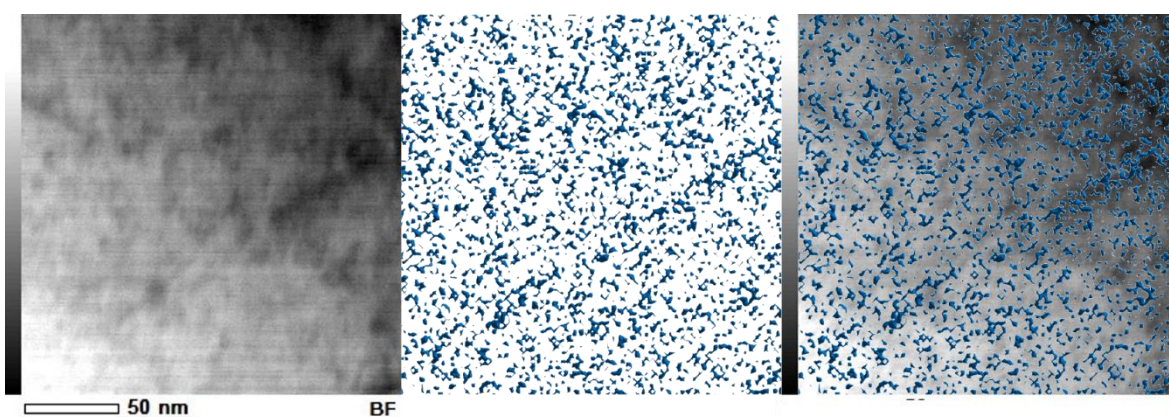


図 3-13 国内監視試験片①の EDS 分析結果（視野 2）

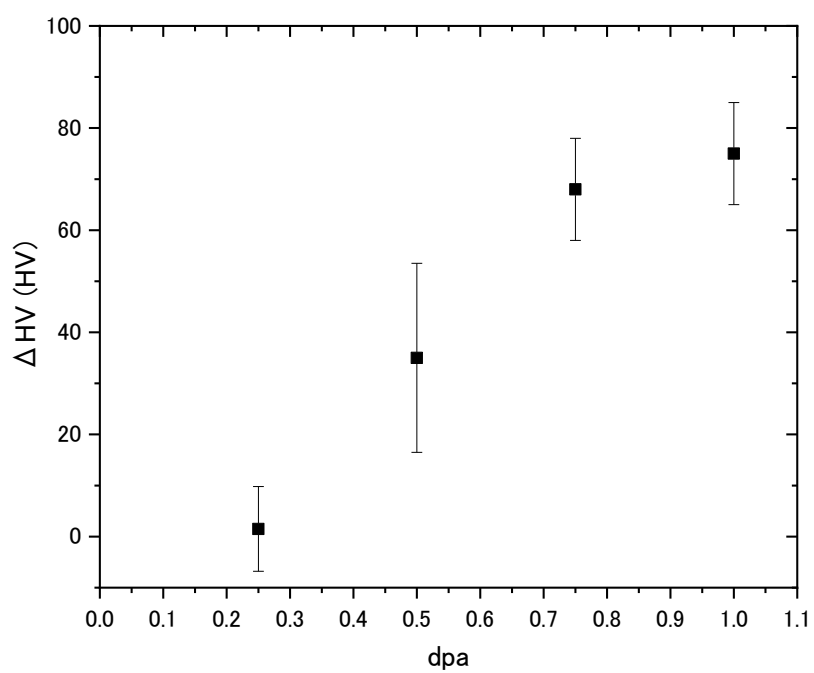


図 3-14 Fe-1.4Mn-0.8Ni の照射量と硬度上昇量

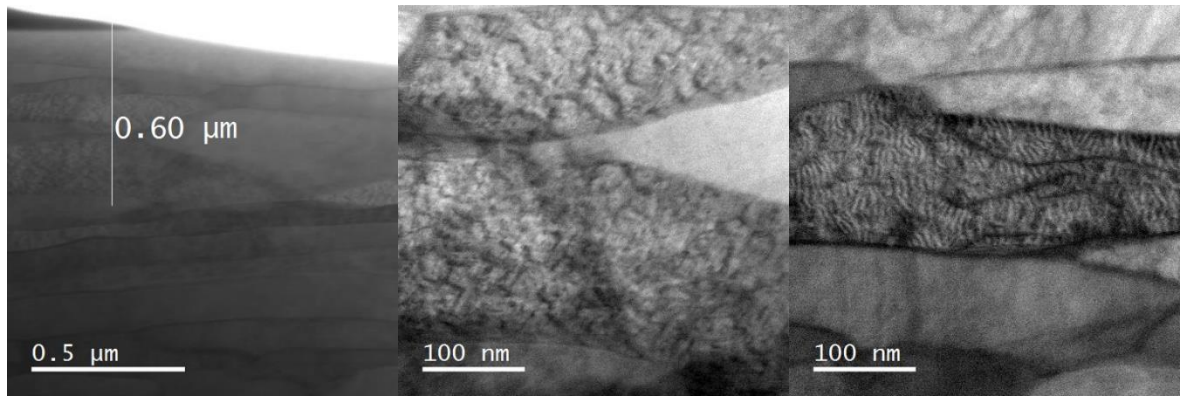


図 3-15 STEM 画像（中央： Fe^{2+} 1dpa 照射，右：未照射）

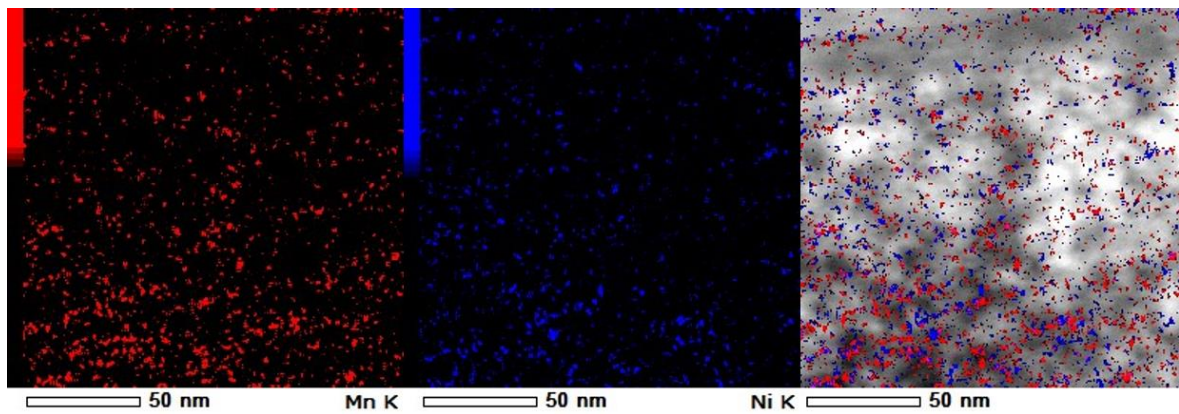


図 3-16 Fe^{2+} イオン照射試料の STEM 画像，EDS 分析と重ね合わせ結果

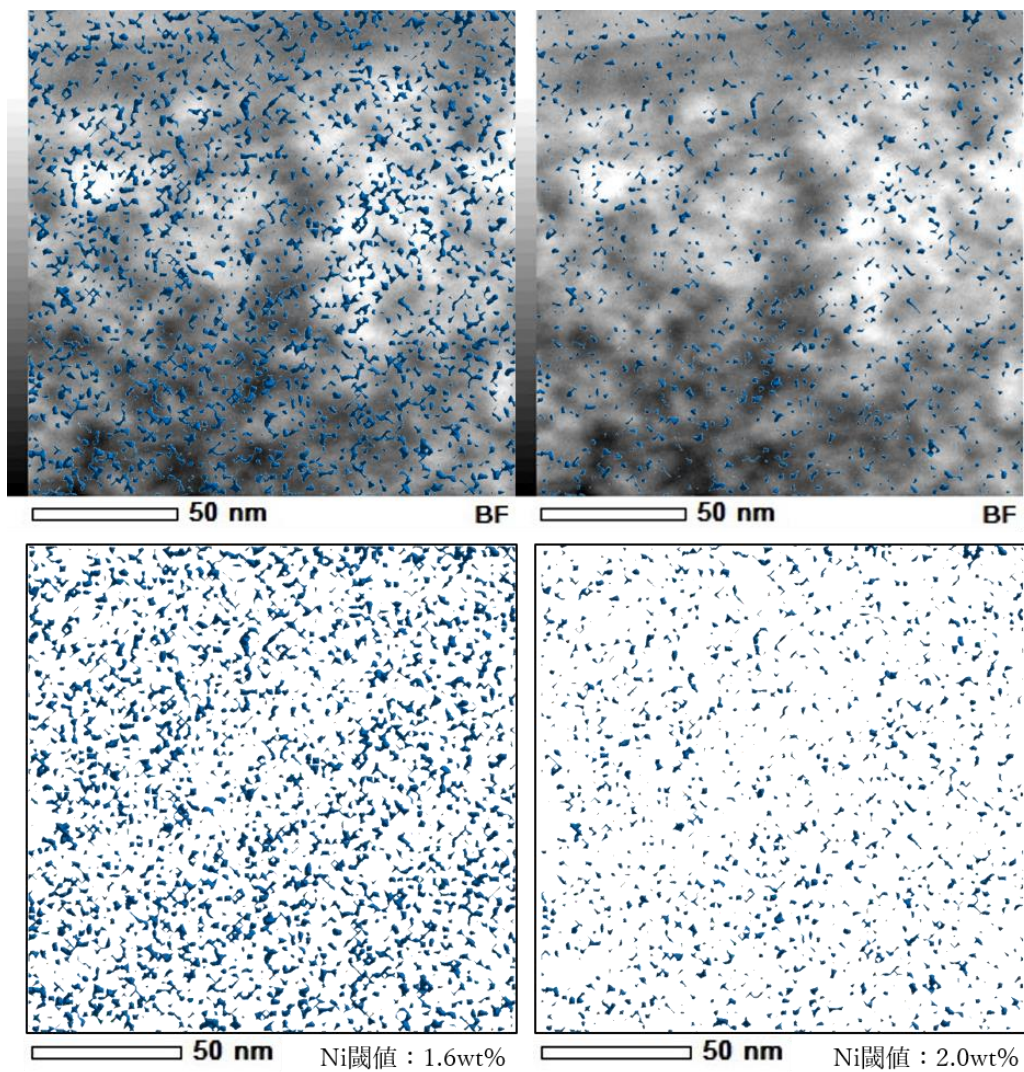


図 3-17 Fe^{2+} イオン照射試料の EDS 定量分析マッピング

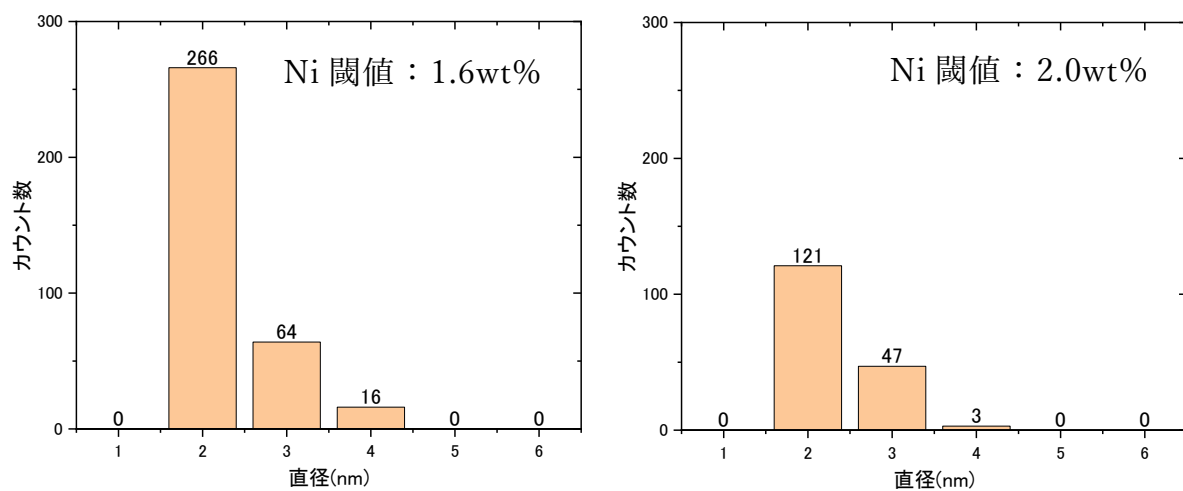


図 3-18 Fe^{2+} イオン照射試料の Ni クラスター径分布

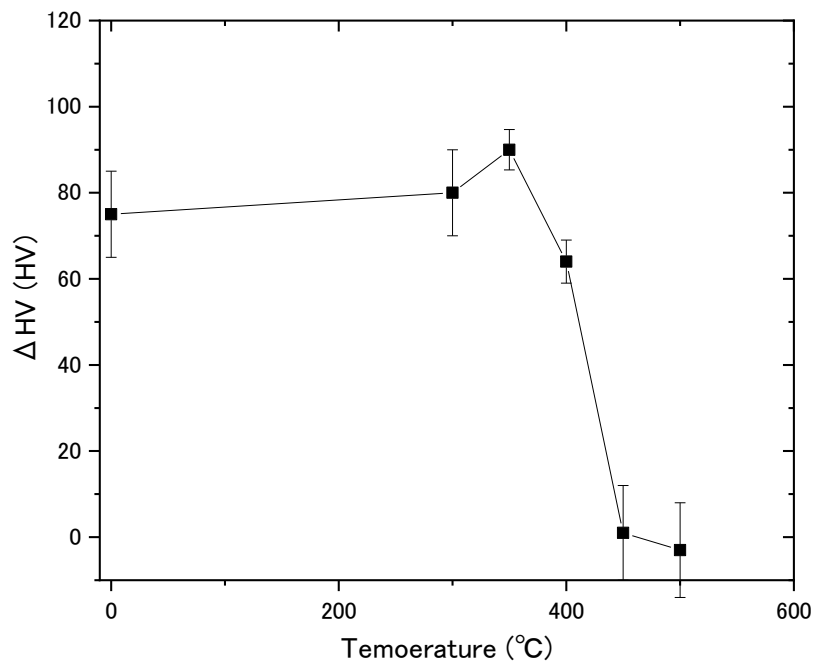


図 3-19 Fe^{2+} イオン照射した Fe-1.4Mn-0.8Ni の焼鈍による回復挙動

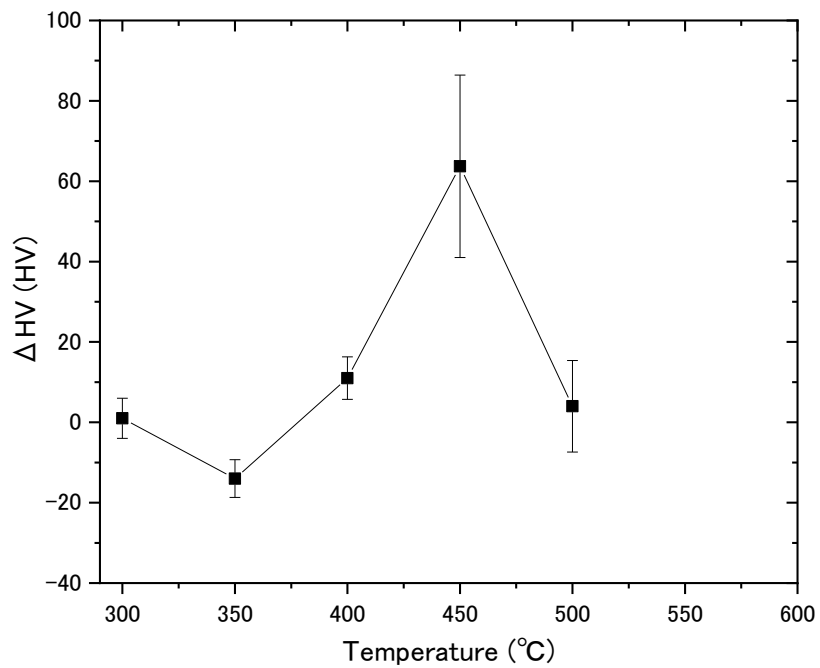


図 3-20 Fe^{2+} イオン照射した Fe-1.4Mn-0.8Ni の焼鈍による硬度回復量

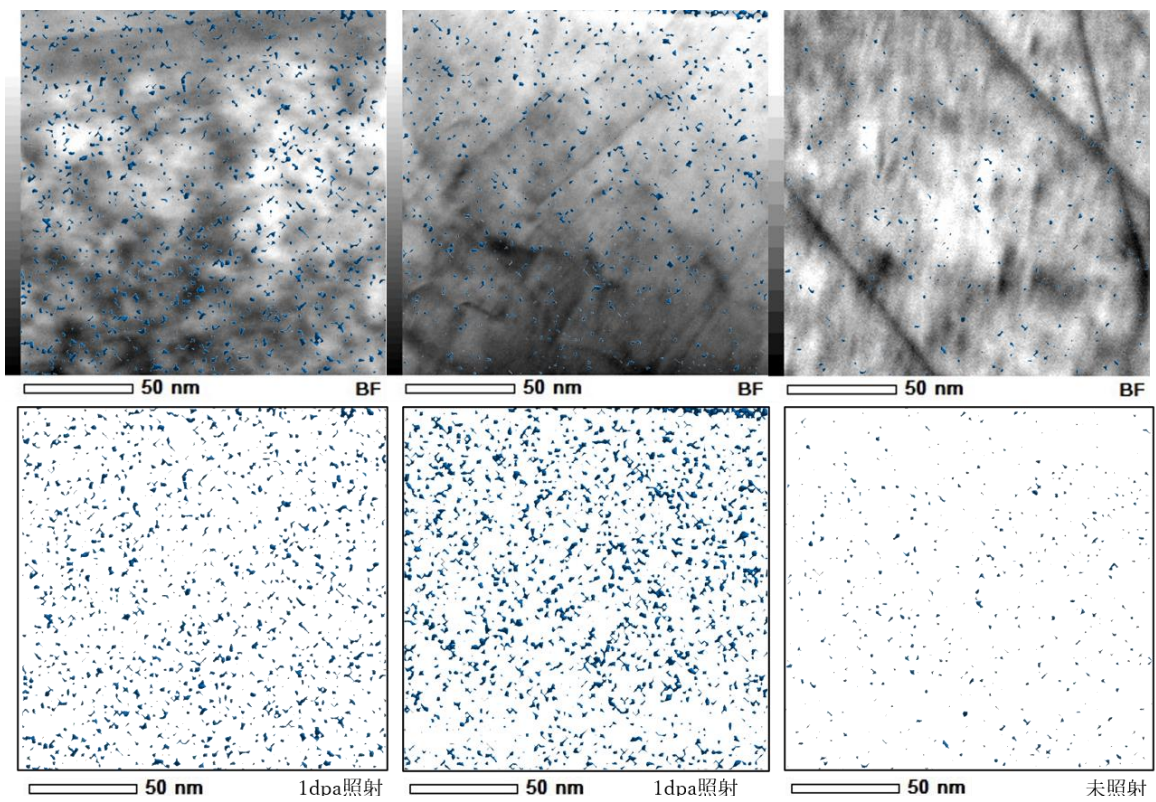


図 3-21 EDS 分析結果 (Ni 閾値：1.6wt%)

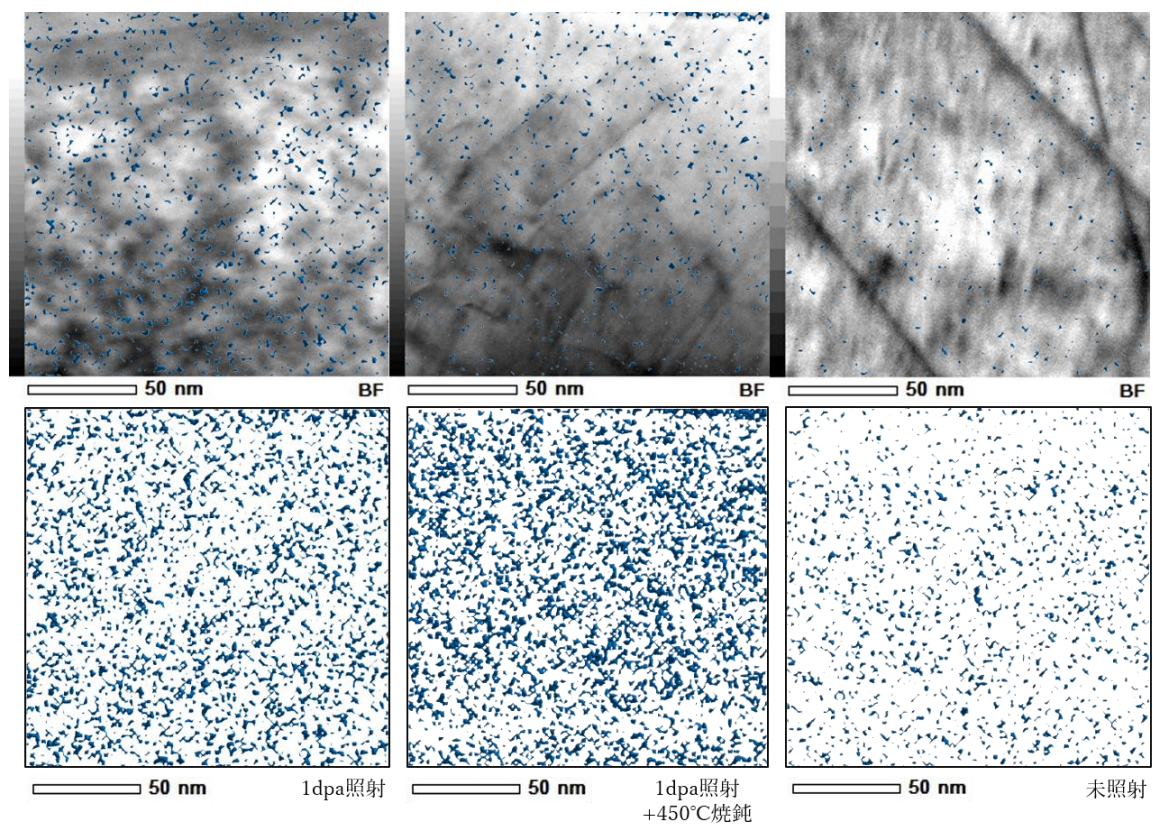


図 3-22 EDS 分析結果 (Ni 閾値：2.0wt%)

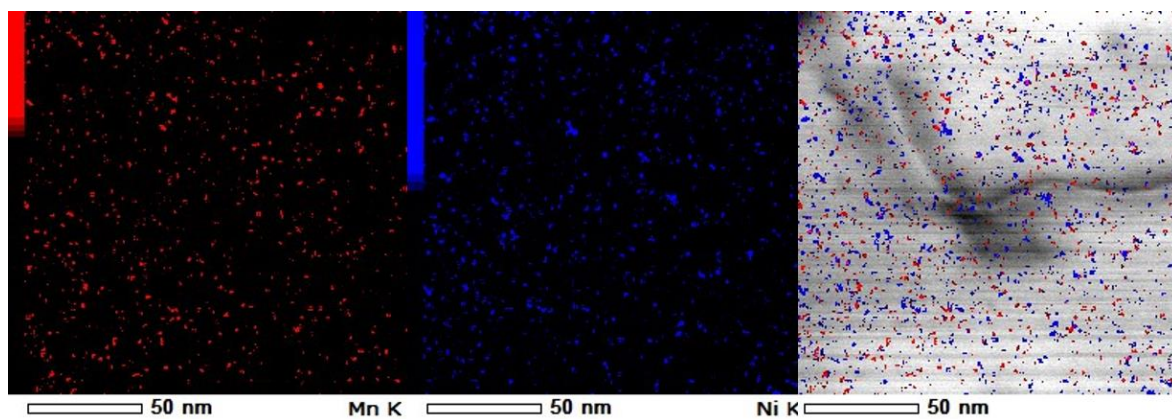


図 3-23 JRR3 照射試料の STEM 画像，EDS 分析と重ね合わせ結果

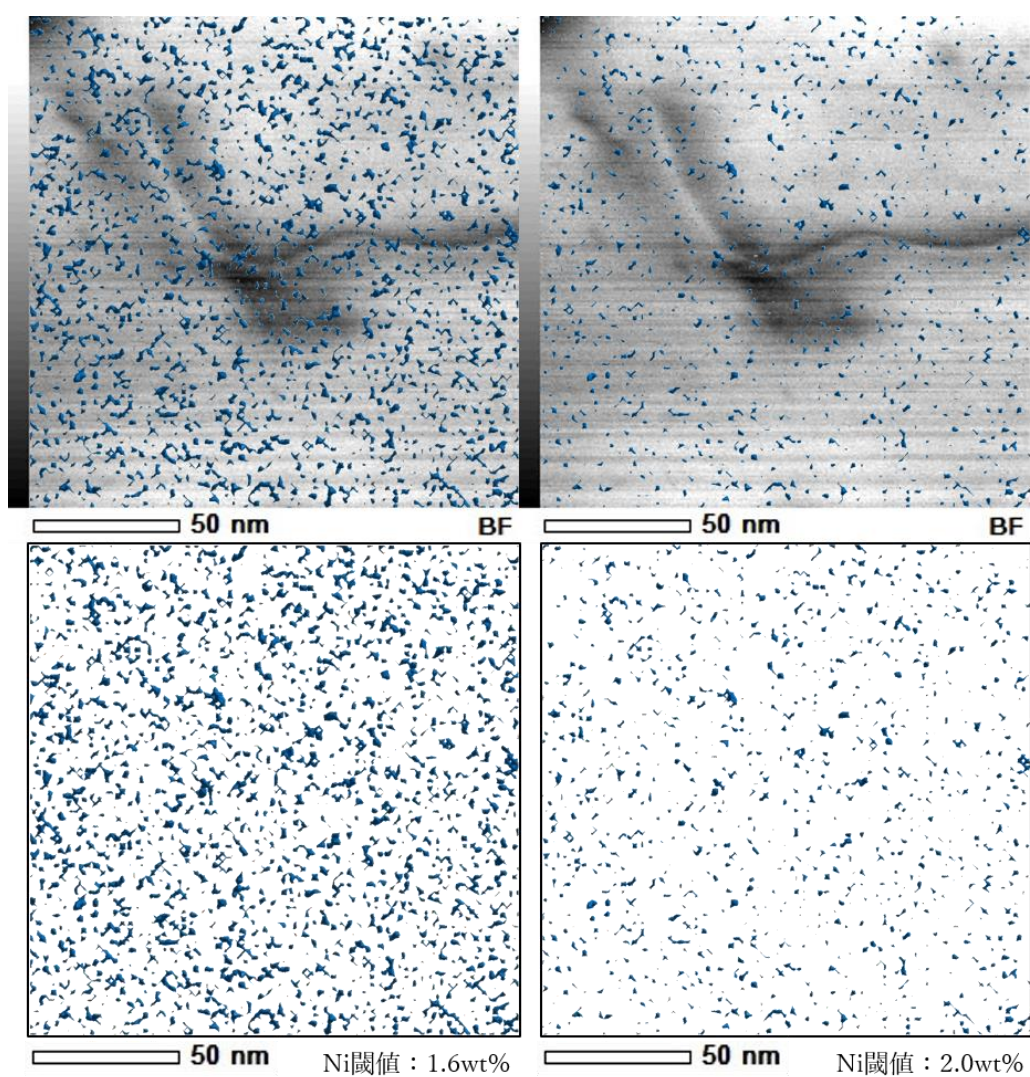


図 3-24 JRR3 照射試料の EDS 定量分析マッピング

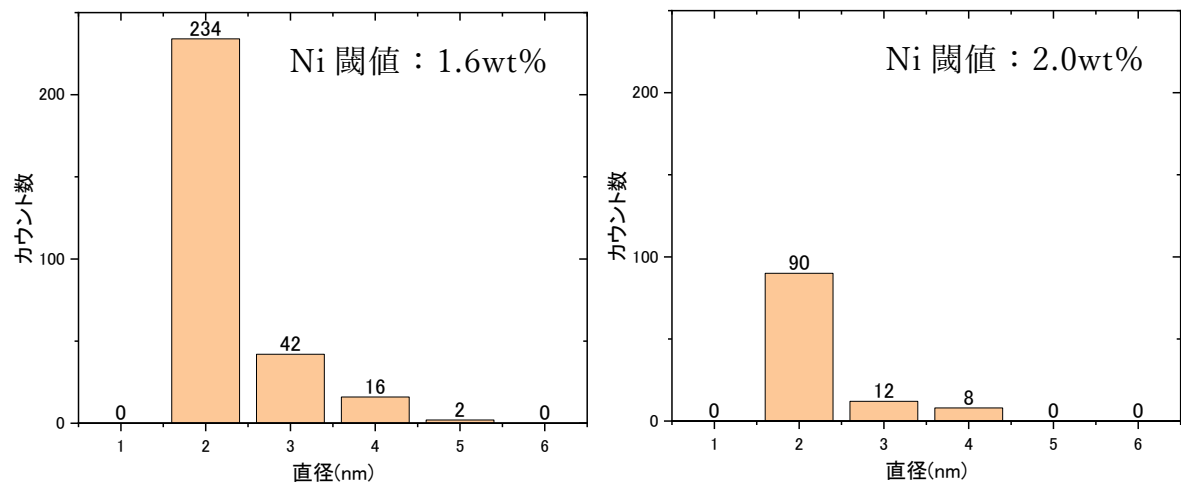


図 3-25 JRR3 照射試料の Ni クラスター径分布

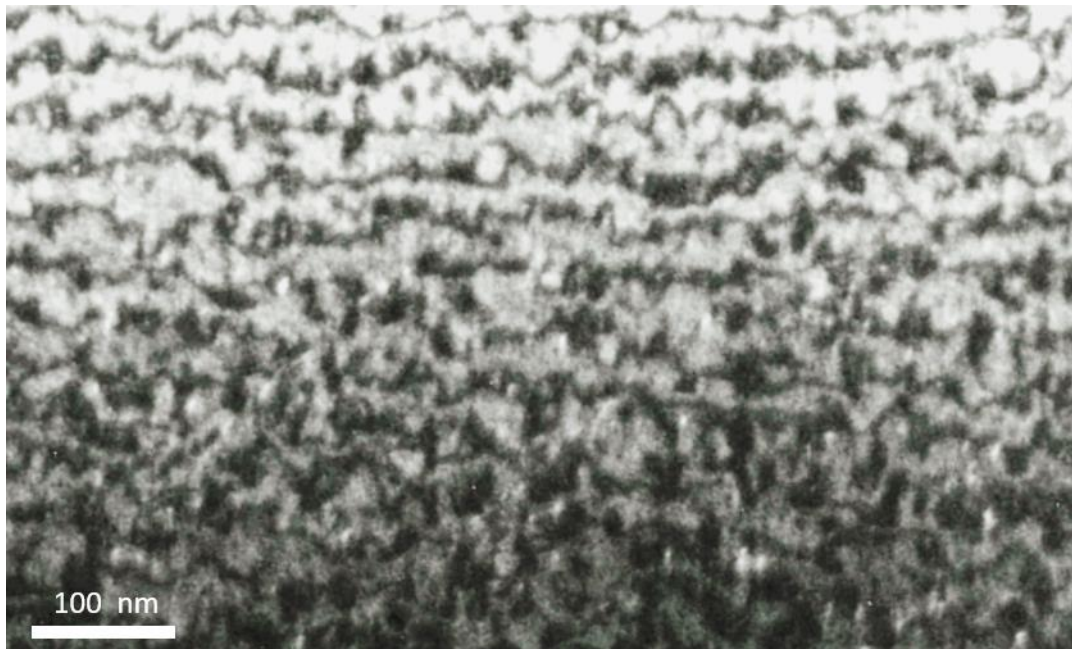


図 3-26 JRR3 照射試料の TEM 像

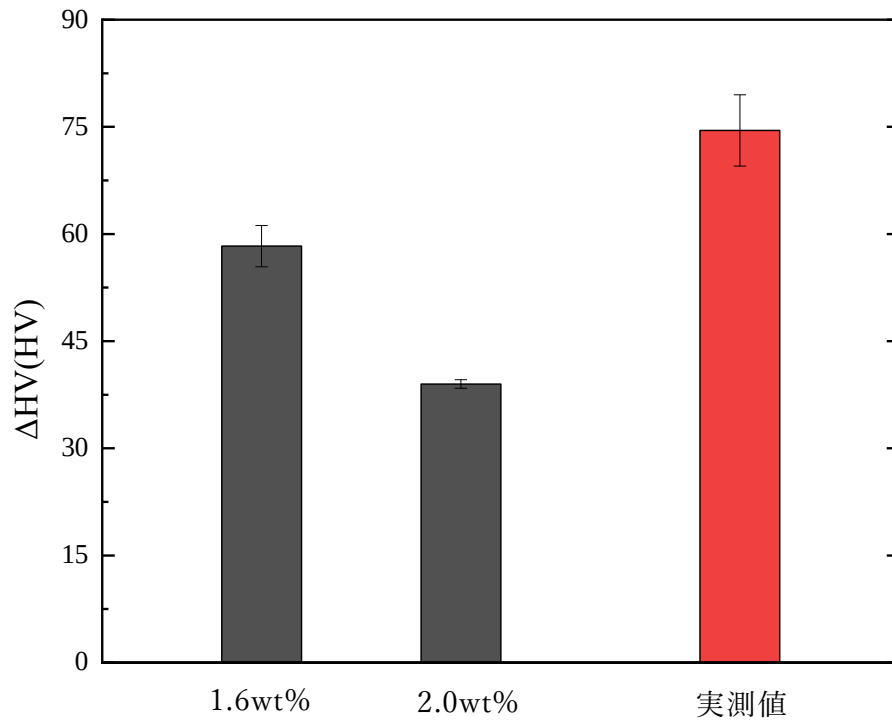


図 3-27 JRR3 照射試料の硬度上昇量の予測値と実測値の比較

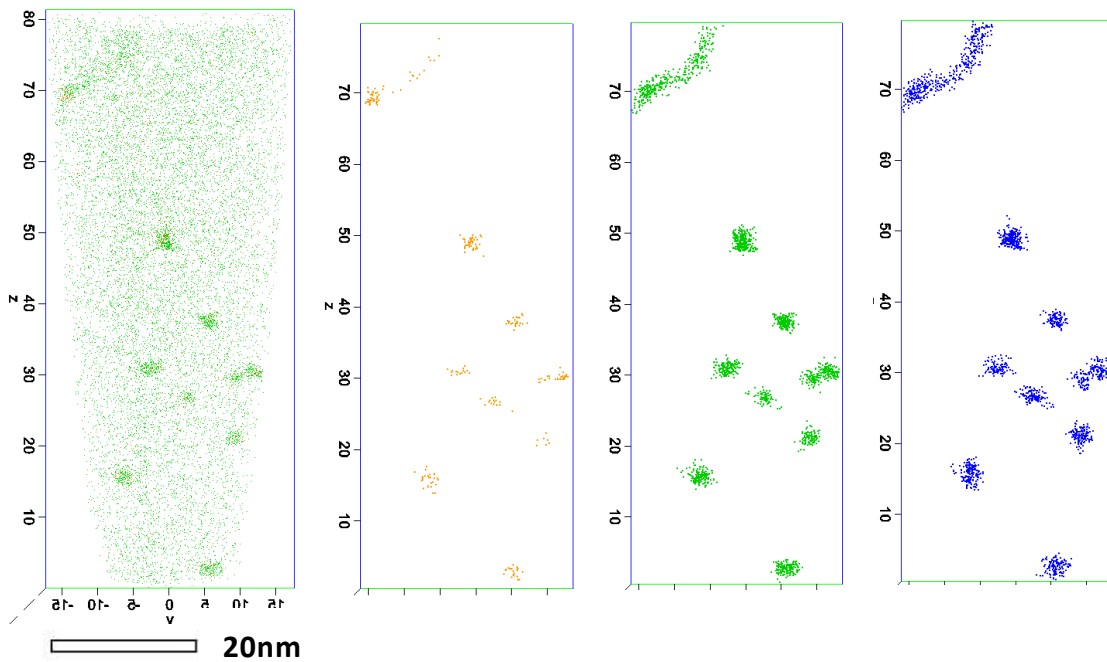


図 3-28 国内監視試験片②の 3DAP

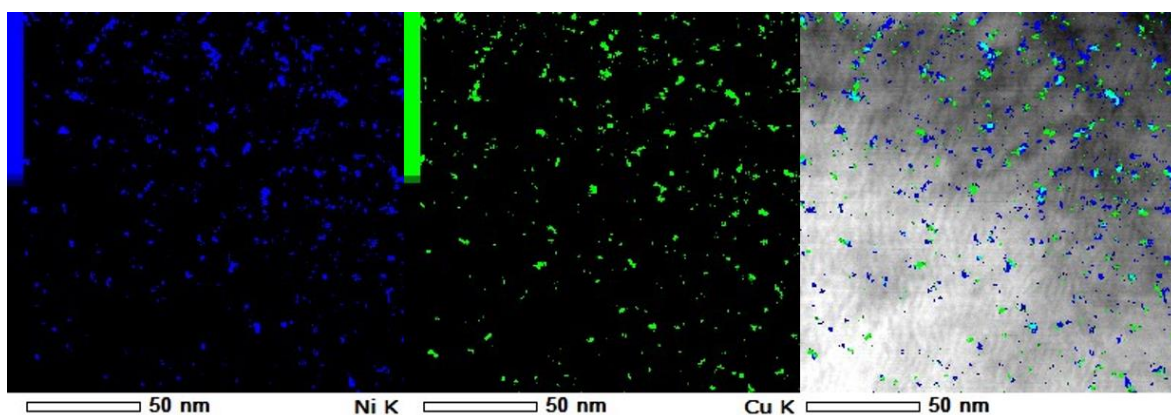


図 3-29 国内監視試験片②の STEM 画像，EDS 分析と重ね合わせ結果

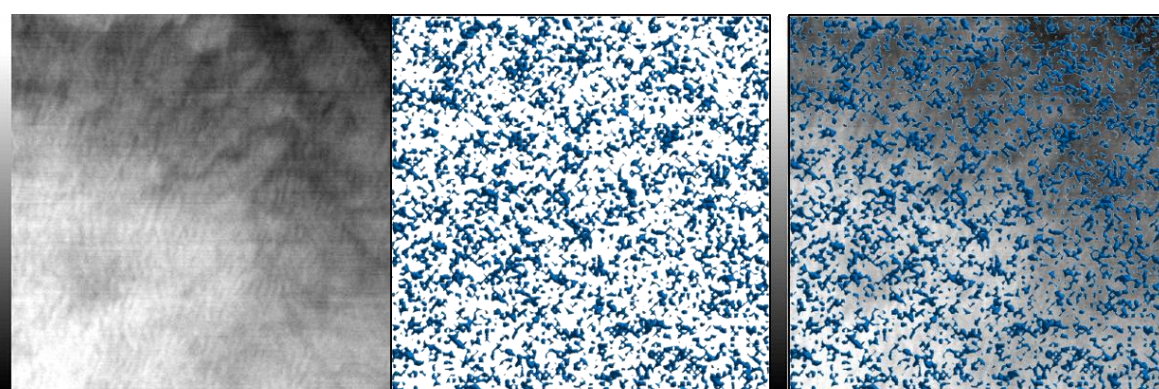


図 3-30 国内監視試験片②の EDS 定量分析マッピング

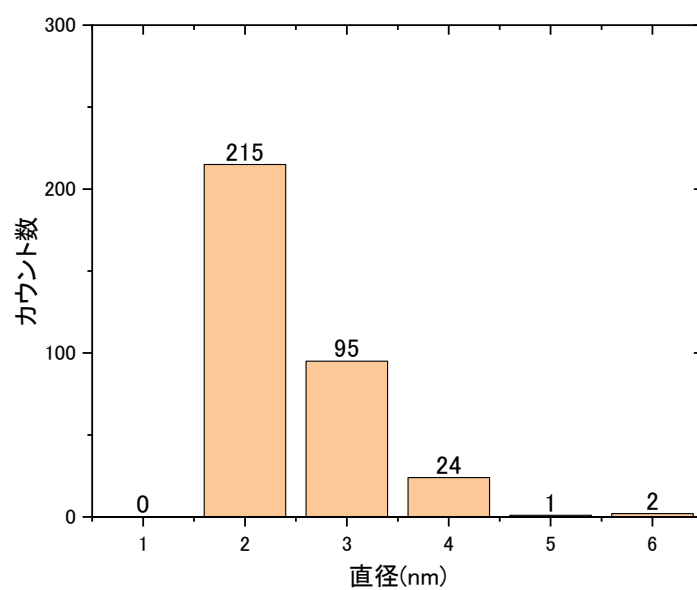


図 3-31 国内監視試験片②の Ni クラスタ径分布

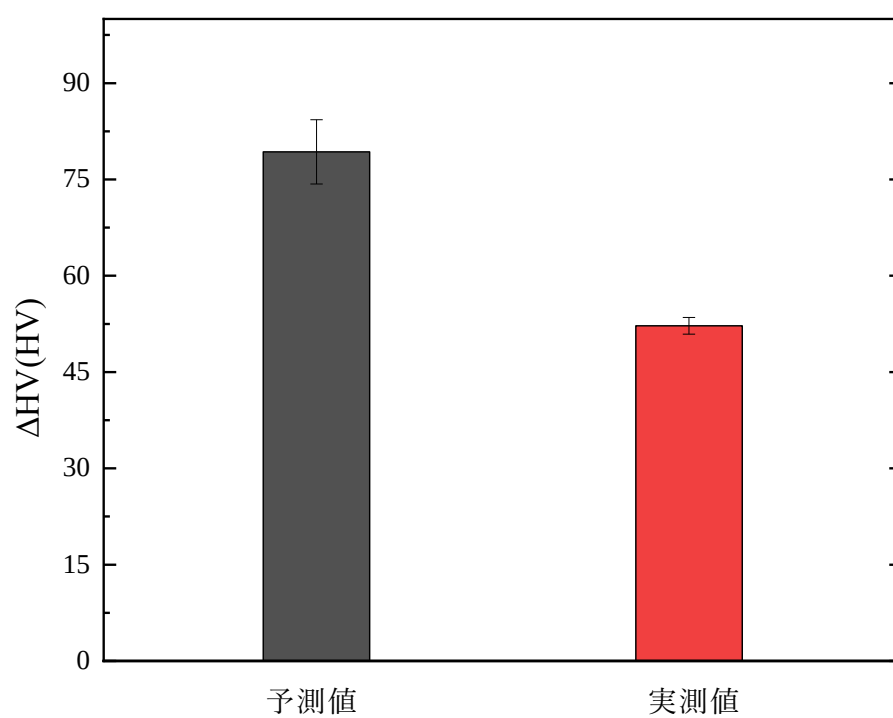


図 3-32 国内監視試験片の硬度上昇量の予測値と実測値の比較

・第4章 考察

4-1 Fe-1.4Mn-0.8Ni への中性子照射実験結果の検討

BR2 炉によって照射温度 290℃、照射速度 $1.69 \times 10^{17} [\text{n}/\text{m}^2\cdot\text{s}]$ で照射量 $5.7 \times 10^{23} [\text{n}/\text{m}^2]$ (約 0.1dpa) まで中性子照射実験を行った試料の EDS 分析による溶質原子クラスターと STEM による転位ループの観察を行い、硬度上昇量への寄与を調べた。

まず、ARM で観察した TEM 像から転位ループ数密度および転位ループ直径を測定した。その値から第2章で記した Orowan の式を用いて転位ループによる硬度上昇量 $\Delta \text{HV}_{\text{loop}}$ を算出した。表 4-1 にその結果をまとめる。

表 4-1 Orowan の式から算出した Y556 鋼の $\Delta \text{HV}_{\text{loop}}$

数密度 [$\times 10^{21}/\text{m}^3$]	転位ループ直径 [nm]	$\Delta \text{HV} [\text{HV}]$
1.33	5.55	27.2

次に、ARM による EDS 分析を行い、溶質原子クラスターの数密度、直径を測定した。その値から第2章で記した Russell Brown の式を適用し、溶質原子クラスターによる硬度上昇量 $\Delta \text{HV}_{\text{ppt}}$ を算出した。表 4-2 にその結果をまとめる。

表 4-2 Russell Brown の式から算出した Y556 鋼の $\Delta \text{HV}_{\text{ppt}}$

閾値 [wt%]	直径 [nm]	数密度 [$\times 10^{23}/\text{m}^3$]	$\sqrt{V_f}$	$\Delta \text{HV}_{\text{ppt}} [\text{HV}]$
1.6	2.34	3.20	0.0526	41.7
2.0	2.25	1.98	0.0377	26.9
2.4	2.06	1.31	0.0242	16.5

以上で求めた結果から、それぞれの Ni 閾値において $\Delta \text{HV}_{\text{loop}}$ と $\Delta \text{HV}_{\text{ppt}}$ の線形和と相乗平均を行うことにより、硬度上昇量の予測値 $\Delta \text{HV}_{\text{予測値}}$ を求め、 $\Delta \text{HV}_{\text{実測値}}$ との比較を行った。その結果を表 4-3 に示す。

表 4-3 ΔHV 予測値と ΔHV 実測値比較

Ni 閾値 [wt%]	ΔHV_{loop} [HV]	ΔHV_{ppt} [HV]	ΔHV 予測値 [HV]		ΔHV 実測値 [HV]
	①	②	①+②	$(\text{①}^2+\text{②}^2)^{1/2}$	
1.6	27.2	41.7	68.9	49.8	55.0
2.0	27.2	26.9	54.1	38.2	
2.4	27.2	16.5	43.7	31.8	

表 4-3 より，先行研究で使用された Ni 閾値 1.6wt%より 2.0wt%の条件で EDS 分析を行った場合の ΔHV 予測値の方がより ΔHV 実測値に近い値となった．しかし，上記の算出方法では転位ループと溶質原子クラスターを完全に分離して考えているが，実際には転位ループと溶質原子クラスターを重複して数えている可能性がある．Ni 閾値の妥当性を調べるために，Y556 鋼と組成が同じ試料 (Fe-1.4Mn-0.8Ni) に対して，重イオン (Fe^{2+} イオン) 照射を行うことにより，Ni 閾値の妥当性の検討を行う．

4-2 重イオン照射実験結果の検討

Y556 鋼と同じ組成である Fe-1.4Mn-0.8Ni に対して， Fe^{2+} 照射を行った．照射条件は，照射温度 290℃，照射量 0.25dpa, 0.5dpa, 0.75dpa, 1dpa である．照射後は硬度測定，EDS 分析，焼鈍実験を行った．硬度測定により ΔHV 実測値，EDS 分析により ΔHV_{ppt} が分かっているが，TEM による転位ループの観察が完了していないため， ΔHV_{loop} が分かっていない．したがって， ΔHV 予測値と ΔHV 実測値の比較ができていない．今後は TEM による転位ループの観察および転位ループによる硬度上昇量への寄与を調べる必要がある．次に，焼鈍実験においては Fe^{2+} 照射を行った Fe-1.4Mn-0.8Ni を照射温度 (290℃) 高い温度である 300℃，350℃，400℃，450℃，500℃で 30 分間の焼鈍を行った．図 3-19 に焼鈍による硬度上昇量の変化を示したが，450℃の焼鈍によって， Fe^{2+} 照射前の硬度まで急激に回復していることが分かる．450℃の焼鈍前後での溶質原子クラスターの EDS 分析結果に加えて，照射損傷が入っていない範囲の

EDS 分析結果を図 3-21, 図 3-22 に示した. EDS 分析を行う際, Ni 閾値を 1.6wt%, 2.0wt%で行った. Ni 閾値を 1.6wt%で行った場合, 硬度が照射前まで回復しているにもかかわらず, 多くの Ni クラスターが確認された. Ni 閾値が 2.0wt%の場合の焼鈍後の EDS 分析では Ni クラスターはほとんど確認されなかった. 以上のことから, Mn-Ni クラスターの EDS 分析を行う際は Ni 閾値を 2.0wt%で行うのが適切であると考えられる. 加えて, Fe-1.4Mn-0.8Ni へ Fe²⁺照射を 1dpa 施した場合, 450°Cの焼鈍を行うことによって, 硬度が照射前程度まで回復すると考えられる. しかし, もう一つの硬度上昇の要因である転位ループの焼鈍実験ができていないので, 今後は転位ループの硬度上昇への寄与と焼鈍実験による硬度回復挙動を調べる必要がある.

4-3 JRR3 により中性子照射された Fe-1.4Mn-0.8Ni の内部組織観察結果の検討

100°C以下, 低照射量 (0.0024dpa) で照射された Fe-1.4Mn-0.8Ni の内部組織観察を行い, $\Delta HV_{\text{予測値}}$ と $\Delta HV_{\text{実測値}}$ の比較を Ni 閾値 1.6wt%と 2.0wt%で行ったが, どちらも $\Delta HV_{\text{予測値}}$ が $\Delta HV_{\text{実測値}}$ を下回る結果となった.

4-4 国内監視試験片の内部組織観察結果の検討

国内監視試験片②は Cu が 0.12wt%添加されており, 照射誘起クラスターである Mn-Ni クラスターだけではなく, 照射促進クラスターである Cu クラスターも考慮する必要があるが図 3-28 に示すように Mn, Ni, Cu が同じ場所でクラスター化していることから, Cu-Mn-Ni クラスターとして考えることが可能だと考えられる. クラスターの EDS 分析を行う際は Ni 閾値を Ni 添加濃度の 2 倍である 1.1wt%で行い, 溶質原子クラスターの数密度, 直径, 体積率の平方根 ($\sqrt{V_f}$) を求めた. このクラスターの数密度, 平均直径の妥当性を確かめるために, 電力中央研究所の報告書に示した 3DAP を用いた同監視試験片のクラスター数密度, 直径の調査結果の比較を行い, 表 4-4 に示す.

表 4-4 EDS と 3DAP の分析結果比較

	クラスター数密度 [$\times 10^{23}/\text{m}^3$]	平均直径 [nm]	体積率 V_f
EDS	3.4	2.5	0.0036
3DAP	2.5	3.3	0.0053

表 4-4 に示すように EDS 分析によるクラスター数密度が 3DAP よりも高い。これは EDS 分析における Ni 閾値の決定がうまくいっていないためだと考えられる。EDS 分析を行う際は Ni 閾値を Ni 添加濃度の 2 倍ではなく、それ以上の値にする必要があると考えられる。こちらは今後検討したい。次に、クラスターの平均直径については EDS 分析の方が 3DAP に比べて小さい。これは EDS 分析では Ni クラスターのみの観察をしており、ほかの Cu や Mn も Ni とともにクラスター化することにより、径が大きくなるからだと考えられる。

・第5章 総括

本研究では原子炉圧力容器鋼モデル合金および国内監視試験片を用いて添加元素による脆化について考察を行った。

- ◆ BR2 によって中性子照射（照射温度：290℃，照射量： $5.7 \times 10^{23} \text{n/m}^2$ ，約 0.1dpa）された圧力容器鋼モデル合金 Y556 鋼の内部組織観察を行い，転位ループの数密度，直径から転位ループによる硬度上昇量 $\Delta \text{HV}_{\text{loop}}$ と溶質原子クラスターの数密度，半径から溶質原子クラスターによる硬度上昇量 $\Delta \text{HV}_{\text{ppt}}$ を算出し，これらを線形加算することにより，硬度上昇量の予測値 $\Delta \text{HV}_{\text{予測値}}$ を算出した．Ni クラスター解析の際，Ni 閾値を 2.0wt% 計算した場合， $\Delta \text{HV}_{\text{実測値}}$ と非常に近い値となった．
- ◆ 重イオン (Fe^{2+}) 照射（照射温度：290℃，照射量：約 1dpa）を施した Fe-1.4Mn-0.8Ni の焼鈍実験を行った結果，450℃の焼鈍によって，硬度が照射前程度まで回復した．しかし，450℃焼鈍後の EDS 分析を行った結果，Ni クラスターの数密度，径ともに増加していた．この硬度回復の理由として，Ni クラスター以外による欠陥によるものだと考えられるが今後，詳しい説明が必要であると考えられる．
- ◆ EDS 定量分析において Ni クラスター解析を行う際，先行研究により求められていた Ni 閾値を検討した．
- ◆ 国内監視試験片②の硬度上昇量 $\Delta \text{HV}_{\text{予測値}}$ と $\Delta \text{HV}_{\text{実測値}}$ を比較した結果，予測値が実測値を大きく上回る結果となった．本研究で測定したクラスター数密度とクラスター直径を電中研による 3DAP 実験によって報告されている結果と比較すると，クラスター数密度は本研究による測定数が多くなり，クラスター直径は 3DAP の方が大きい結果となった．クラスター数密度に関しては Ni 閾値が適切ではないと考えられ，クラスター直径に関しては，本研究では Ni クラスターのみに着目しており，実際は他の添加元素（Cu，Mn）もクラスター化することにより，クラスター径が大きくなっていると考えられる．

謝辞

短文ではありますが、ここに私を支えて下さいました皆様方へお礼を述べさせて頂きたいと思います。

指導教員である渡辺英雄准教授には、本研究の実験方法から考察まで全てにおいてご指導して頂きました。また学会発表準備などでは厳しさの中にも温かなご指導・ご鞭撻頂きました。先生から得た様々な教えを生かし、今後の社会生活に役立てていきたいと思ひます。心より深く感謝申し上げます。

牟田口嵩史技術職員には、各種実験装置や加速器に関する諸実験について詳しく丁寧にご指導くださり、円滑に実験を遂行することができました。心より感謝致します。

島袋瞬技術職員には、試料の作製から FIB による加工、TEM を用いた組織観察に至るまで大変お世話になりました。

秘書の山脇茜さんには、各種書類のサポートや生活面で大変お世話になりました。常に私達学生のことを気にかけてくださり、親しみを持てて接して下さったおかげで楽しく学生生活を送ることができました。心より感謝しております。

また、後輩である榎藤武揚くんと任義超くんには、実験・研究の手伝いの他、生活面ではいつも私に笑顔を提供してくれたこと心から感謝しております。何か一つでも先輩として役に立つことができていたなら幸いです。

最後に、精神的にそして経済的にも支えて下さった家族に感謝します。修士課程修了まで何不自由なく支援してくれた家族の支えなくして、この様に充実した2年間を過ごすことは出来なかったと思ひます。様々な面でいつも気にかけてくれ感謝しております。本当にありがとうございました。

参考文献

- [1]「原子炉のすべて」,「原子炉のすべて」編集委員会,(2003) 2-10.
- [2]「原子炉圧力容器の中性子照射脆化に関する関連温度移行量の予測について」,原子力規制委員会,(2016)
- [3]山村一貴,福元謙一,鬼塚貴志,「アトムプローブによる原子炉圧力容器監視試験片のミクロ分析」,日本原子力学会 2016 年秋の大会,久留米, 2016 年 9 月
- [4]九州大学総合理工学府 2019 年卒業 合屋佑介 修士論文,(2019)
- [5]E.Orowan,Mechanism of seismic faulting in rock deformation,Geol.Soc.Am. Mem.,79,p.323 (1960)
- [6]K.C Russell and L.M Brown,Acta Metallurgica,20,969, (1972)
- [7]「原子炉構造材の監視試験法－JEAC 4201-2007－」,原子力規格委員会,(2007)
- [8]財団法人 電力中央研究所「軽水炉圧力容器鋼材の照射脆化予測法の式化に関する研究－照射脆化予測法の開発－」,2007 年 4 月