

最近の研究から

陽電子消滅および3次元アトムプローブによる原子炉圧力容器鋼の
照射脆化機構に関する研究

—フィンランド・ロビーザ炉監視試験片を例として—

Study on mechanism of irradiation-induced embrittlement of nuclear reactor
pressure vessel steels by using positron annihilation and three-dimensional atom
probe —example on surveillance test specimens of Loviisa reactor in Finland—東北大学 金属材料研究所
フィンランド技術研究センター
東北大学 金属材料研究所外山 健*, 蔵本 明, 野沢 康子
Matti Valo
清水 康雄, 井上 耕治,
長谷川 雅幸, 永井 康介**Abstract:** Embrittlement of reactor pressure vessel steels by neutron irradiation is one of the most important issues for the safe operation of nuclear power plants. By using positron annihilation spectroscopy (PAS) and three-dimensional atom probe (3D-AP), we have investigated solute/impurity clusters and matrix defects, which are the main origins of the embrittlement. This paper shows our recent study on the surveillance test specimens from a reactor pressure vessel steel of a Finnish nuclear reactor, as a good example of revealing the mechanism of embrittlement using PAS and 3D-AP.**Keywords:** steel material, neutron irradiation, embrittlement, solute cluster, pore

1. 緒 言

原子炉圧力容器 (reactor pressure vessel: RPV) は、核燃料や炉内構造物を格納する大型 (直径約 5 m, 高さ 10 m–20 m, 厚さ約 20 cm) の容器である (図 1)。核燃料や一次冷却水を保持する RPV は安全上最重要の部材の一つであり、高靱性の鋼材を用いて造られている。しかし、炉心からの中性子照射によって原子のはじき出しが生じて照射損傷が形成するため、長期間の運転で RPV 鋼は劣化 (脆化) してしまう (RPV 鋼の照射脆化)。RPV は交換が実質上不可能な構造材であるため、その寿命は原子炉プラントの寿命に直結する。したがって、RPV の脆化の程度を評価し予測することは、プラントの健全性を確保する上で不可欠である。そのため、RPV 鋼と同等の鋼材で作られた監視試験片が原子炉内に装荷されており、定期的に取り出されて脆化量が調べられ、その結果に基づい

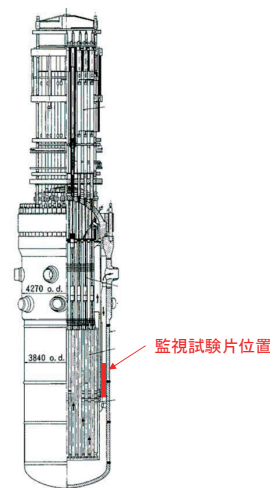


図1 原子炉圧力容器および監視試験片位置 (文献 9) より転載)。

Takeshi TOYAMA*, Akira KURAMOTO and Yasuko NOZAWA (*Institute for Materials Research, Tohoku University*), Matti VALO (*VTT Technical Research Centre of Finland*), Yasuo SHIMIZU, Koji INOUE, Masayuki HASEGAWA and Yasuyoshi NAGAI (*Institute for Materials Research, Tohoku University*), 〒311-1313 茨城県東茨城郡大洗町成田町 2145-2, TEL: 029-267-3181, FAX: 029-267-4947, E-mail: tttoyama@imr.tohoku.ac.jp

て将来の脆化が予測されている¹⁾。

脆化予測の精度を上げ、また機構論的な裏付けを与えるためには、照射脆化の機構の理解が不可欠である。これに関してはこれまでに多くの研究が行われており、RPV 鋼の照射脆化はナノスケールの微細組織変化によって生じることが分かっている (図 2)¹⁾。照射によって原子の

表1 ロビーザ1号炉監視試験片の化学組成 (wt.%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Fe
0.06	0.4	1.14	0.035–0.040	0.016	0.14	0.11	1.63	0.48	0.20	Bal.

(wt.%)

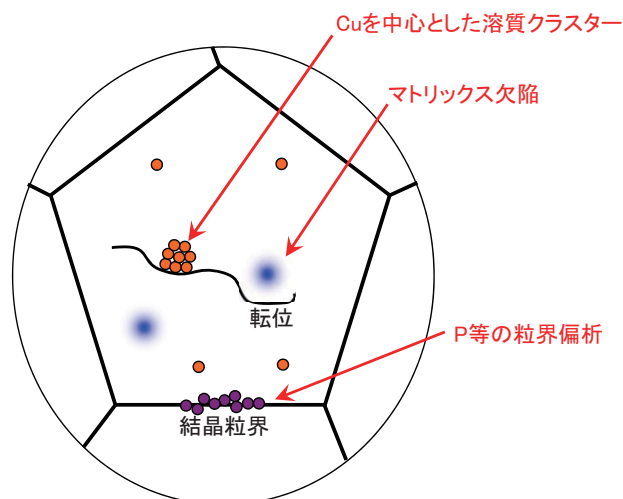


図2 RPV鋼の照射脆化の原因の模式図.

はじき出しが起きると、点欠陥（結晶格子点からはじき出された原子である格子間原子および原子が抜けた空孔）が大量に導入される。これによって原子の拡散が促進され、不純物として含まれる銅を中心として溶質・不純物原子が集合し、ナノサイズの溶質クラスター (solute cluster: SC) が形成する。また、点欠陥の集合体（転位ループや空孔クラスター）も形成する。これらは、マトリックス欠陥 (matrix defect: MD) と総称されている。SCやMDは転位の運動を妨げるため、材料は硬化して塑性変形が生じにくくなり、脆くなってしまふ。SCやMDは非常に微細なため、透過型電子顕微鏡など従来の実験手法では観察が難しかったが、最近の10年間における手法の進歩によりその理解が深まってきた。特にSCに関しては、近年大きく進歩した3次元アトムプローブ (three dimensional atom probe: 3D-AP) 法により、原子スケールでの観察、解析が可能となってきた。また、本稿では扱わないが、硬化を伴わない脆化因子も指摘されており、その例として結晶粒界への不純物リンの偏析が指摘されている¹⁾。

近年、我が国では、微細組織に関する最近の知見を反映した新しい脆化予測式も考えられている²⁾。この予測式では、照射脆化の支配的な因子はSCであり、MDによる寄与は小さいとされている。しかしながら、MDも脆化に寄与していると考えられる例を最近我々が示して

り^{3,4)}、また、新しい予測式の結果よりも大きな脆化がみられた九州電力玄海1号炉における監視試験片データのような例も報告されている⁵⁾。したがって、RPV鋼の微細組織観察では、SCのみならずMDについても調べる必要がある。

陽電子は、MDと考えられる原子空孔や空孔クラスターのユニークなプローブである。陽電子寿命測定によって材料中の空孔型欠陥を敏感に検出できることはよく知られている。また、同時計数ドップラー広がり (coincidence Doppler broadening: CDB) 測定により、陽電子消滅サイトの化学分析も可能になった。これにより、空孔-溶質複合体を同定することができる。さらに、マトリックスに埋め込まれたある種の析出物（溶質クラスター）に対しては、たとえ空孔型欠陥を含まなくても陽電子はそれを敏感に検出してくれる。鉄中の銅集合体は陽電子が好むクラスターの代表的な例であり、まさにRPV鋼で問題となる銅を多く含むSCを調べることができる^{6,7)}。

我々は、これらの二つの実験手法を組み合わせることでRPV鋼の照射脆化で重要なSCとMDの両方を調べ、微細組織と機械的性質との相関を明らかにすることを目指している。本稿では、最近の研究例として、供用中に焼鈍され、その後再照射されたRPV鋼の照射脆化機構を調べた結果を紹介する⁸⁾。

2. 実験

試料は、フィンランドのロビーサ1号炉のRPV鋼監視試験片（溶接材）である。この炉は1977年に運転が始まり、寿命を延長させることを目的に1996年にRPV鋼の照射脆化を回復させるための供用中その場焼鈍⁹⁾が

表2 ロビーザ1号炉監視試験片の照射条件.

	初期照射量	再照射量	総照射量
未照射	—	—	0
初期照射	2.5	—	2.5
焼鈍	↑	—	2.5
再照射	↑	0.9	3.4

($\times 10^{19}$ ncm⁻², E > 1 MeV)

行われ、現在も商用運転中である^{10,11)} (なお、供用中その場焼鈍は加圧水炉などの他のタイプの軽水炉でも検討されている.)、表1に監視試験片の化学組成を示す。旧ソ連型RPV鋼に典型的な材料であり、リンやバナジウム濃度が高いという特徴を持つ。表2に照射条件を示す。まず、炉の監視試験片位置で照射量 $2.5 \times 10^{19} \text{ n cm}^{-2}$ ($3.0 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $E > 1 \text{ MeV}$, $270 \text{ }^\circ\text{C}$) の照射を行った (初期照射材)。次に、 $475 \text{ }^\circ\text{C}$ で100時間の照射後焼鈍を行った (焼鈍材)。これは、ロビーザ1号炉で行われた供用中その場焼鈍の条件に相当する。さらに、焼鈍材を監視試験片位置に戻して照射量 $0.9 \times 10^{19} \text{ n cm}^{-2}$ の再照射を行った (再照射材)。再照射における中性子束、照射温度は初期照射と同一である。その後、試料を $5 \times 5 \times 0.8 \text{ mm}^3$ の板状に切断し、5% フッ化水素酸 + 85% 過酸化水素水溶液で化学研磨した。

3D-AP測定は、レーザーパルス型局所電極アトムプローブ (CAMECA LEAP3000XHR) を用いて行った。針状試料に印加したベース直流電圧は5 kV–10 kV、レーザーパワーは0.5 nJ、測定温度は約35 Kである。標準的な手法であるEnvelope法¹²⁾ およびErosion法¹³⁾ を用いてSCを解析し、寸法、数密度、化学組成を求めた。SCを構成する元素としては、銅、シリコン、マンガン、ニッケル、リンを選択した。

陽電子消滅測定では、約1 MBqの²²Na線源をカプトンフィルムで封じた線源を用いた。陽電子寿命は、BaF₂シンチレータを装着した光電子増倍管を用いて行い、一測定あたり約 4×10^6 イベントを蓄積した。CDBは、2台のGe半導体検出器を用いて行い、一測定あたり約 1×10^7 イベントを集積した。CDBスペクトルで、 $0\text{--}4 \times 10^{-3} m_0c$ (m_0 : (陽)電子質量, c : 光速) および $(18\text{--}30) \times 10^{-3} m_0c$ の領域におけるカウント数の全カウント数に対する比をそれぞれ低運動量成分、高運動量成分とした。

ビッカース微小硬度測定は島津製作所HMV-2Tを用いて行った。1 Nの荷重を15秒間保持し、一測定あたり15点の試験を行った。

3. 結果および考察

図3に、(a) 初期照射材、(b) 焼鈍材、(c) 再照射材について、典型的な3D-AP観察結果を示す。初期照射材では、銅を主としたSCが約 $3.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と高密度に形成していた。一部のSCでは、リンの濃化もみられた。焼鈍材ではSCの寸法が大きくなるが、一方で数密度は減少しており、SCの粗大化が観察された。再照射材では、照射後焼鈍で形成した寸法の大きいSCに加えて初期照射のみられた寸法の小さなSCも再び観察され、再照射によってSCが新たに形成したことが分かった。

SCの化学組成、数密度、寸法を定量化し、図4にまとめた。なお、次に述べるようにSCによる硬化量を評価するため、本研究では、転位運動の障害物として働くと思われるマトリックス中に存在するSCに関して定量化を行った。すなわち、炭化物–マトリックス界面、転位、粒界にあるSCは解析から除外した。3D-APで見積もったSCの化学組成は、初期照射材では銅が約5%であり、マンガン、ニッケルなど他の溶質元素を全て合わせても約20%とSC中の溶質元素の濃度はそれほど高くなかった。焼鈍材ではSC中の溶質元素濃度はやや増加したが、再照射材では再び減少して初期照射材の値に戻った。数密度は、焼鈍材では著しく低下した。これは、前述のSCの消失と粗大化を反映している。再照射材では、SCの新たな形成によって数密度は再び増加したが、初期照射材と比較するとSCの数密度は低かった。従って、再照射によって新たに形成するSCは、初期照射によって形成するSCよりも少ないことが分かった。これは、焼鈍材ではマトリックスに残存する銅濃度が未照射材と比較して低いことや、再照射による照射量 ($0.9 \times 10^{19} \text{ n cm}^{-2}$) は初期照射量 ($2.5 \times 10^{19} \text{ n cm}^{-2}$) よりも低いことによると考えられる。SCの平均寸法は焼鈍によりやや増加したが、再照射材では小さなSCが新たに形成したことを反映して減少し、初期照射材の値とほぼ同じになった。

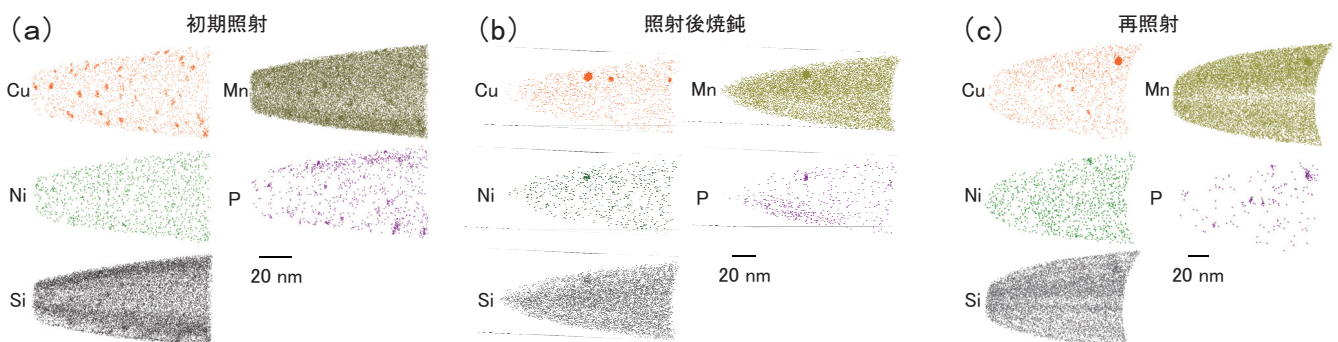


図3 3次元アトムプローブ測定結果。(a) 初期照射材、(b) 焼鈍材、(c) 再照射材。

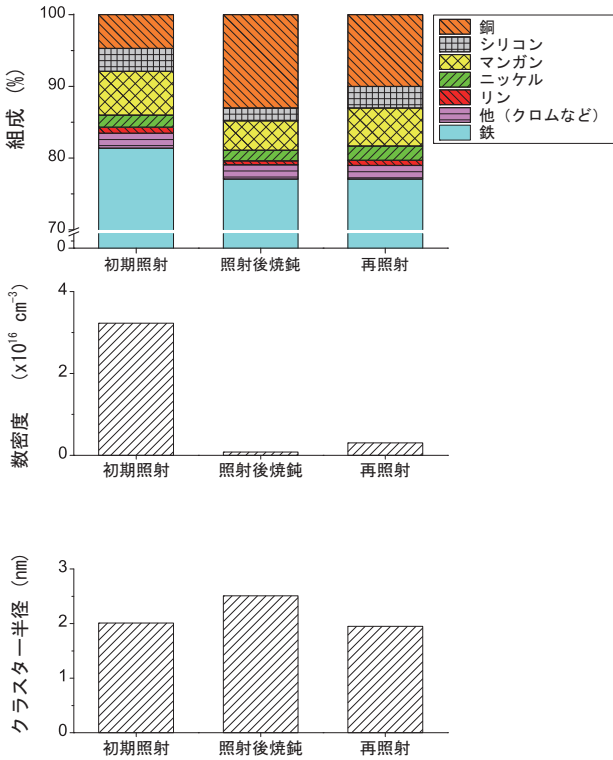


図4 溶質クラスターの化学組成, 数密度, 半径.

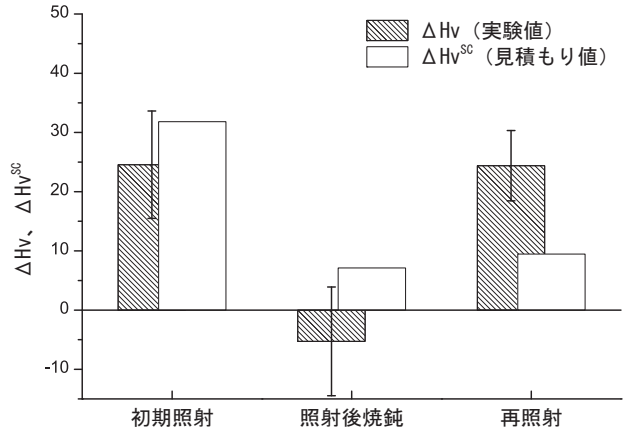


図5 硬化量の実験値 (ΔH_v) および溶質クラスターによる硬化量の見積もり値 (ΔH_v^{SC}).

表3 ロビーザ1号炉監視試験片の平均陽電子寿命.

	τ_{av} [ps]
未照射	129.3 ± 0.2
初期照射	145.6 ± 0.2
焼鈍	139.7 ± 0.2
再照射	145.2 ± 0.2

以上の3D-AP観察結果から, SCによる硬化量 (ΔH_v^{SC})を見積もった. 本研究では, マトリックスよりも柔らかい粒子による硬化を評価する場合に広く用いられる Russell-Brownモデル¹⁴⁾を用いた. このモデルは, 転位は粒子を切断して通過する際に粒子にピン留めされ, それを外すために余分の応力が必要となり, それが転位運動に対する抵抗として働くと考えて硬化量を求めるというものである. 必要なパラメータは, SCの半径, 体積率および剛性率(せん断変形に対する強さ)である. 半径は図4に示した結果を用い, 体積率はSCを球形と仮定して図4の半径および数密度から求めた. SCの剛性率は未知だが, 以前の研究から妥当と思われる値(46 GPa)を用いた^{3,7)}.

求めた ΔH_v^{SC} を, 硬化の実測値 ΔH_v とともに図5に示す. 初期照射で生じた硬化は照射後焼鈍でほぼ完全に回復した. しかし, 再照射によって再び硬化が生じ, 初期照射材とほぼ同程度の ΔH_v となった. これは, 再照射の照射量が初期照射のその約3分の1であることを考えると注目し得る. ΔH_v と ΔH_v^{SC} とを比べると, 初期照射材では, ΔH_v と ΔH_v^{SC} とは誤差の範囲で一致した. このことから, 初期照射でみられた硬化は, 主にSCによると考えられる. 一方, 再照射材では, ΔH_v^{SC} よりもかなり大きい. このことは, 再照射による硬化はSCのみでは説明できず, SC以外の硬化因子が存在することを強く示唆している.

そのような因子として, 緒言で述べたMDが考えられる. これを調べるため, 陽電子消滅測定を行った. 表3に, 各試料の平均陽電子寿命 τ_{av} を示す. 未照射材では, τ_{av} は鉄バルク中の寿命値(106 ps¹⁵⁾)よりも長かった. これは, 鋼材の製造段階で導入された転位や炭化物・介在物

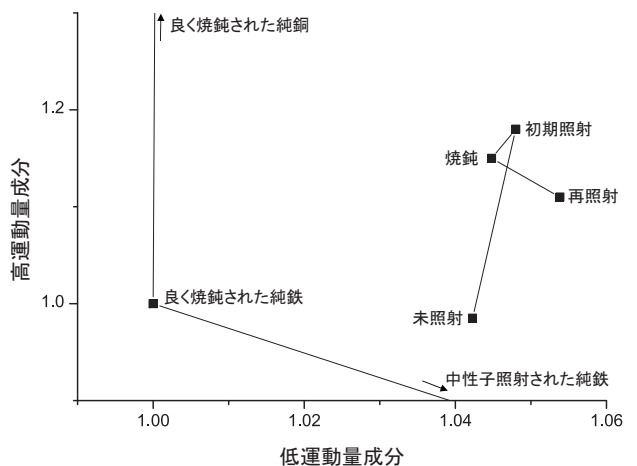


図6 CDBスペクトルの低運動量成分-高運動量成分の相関図.

に関連した欠陥に陽電子が捕獲されたためと考えられる。初期照射材では τ_{av} が増加した。これは、照射によって導入された MD への陽電子捕獲によると考えられる。照射後焼鈍で τ_{av} は減少したが、未照射材の値までには回復しなかった。初期照射で導入された MD が完全には回復していないものと考えられる。再照射材では、 τ_{av} は再び増加して初期照射材とほぼ同じ値になった。これは、再照射によって再び MD が導入されたことによる。

図 6 に、CDB スペクトルの低運動量成分—高運動量成分の相関を示す。参照のため、良く焼鈍された純鉄の相関点も示す。また、良く焼鈍された純銅および日本材料試験炉 (Japan materials testing reactor: JMTR) で中性子照射 ($8.3 \times 10^{18} \text{ n cm}^{-2}$ ($E > 1 \text{ MeV}$), $1 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 約 100°C) された純鉄の相関点の方向もそれぞれ破線で示す。MD のような空孔型欠陥に捕獲された場合、陽電子は主に伝導電子と消滅するため、低運動量成分が増加する。一方、銅を多く含む SC に捕獲された場合、銅の 3d 電子の運動量分布を反映して、高運動量成分が増加する¹⁶⁾。初期照射材では、低運動量成分がやや増加するとともに高運動量成分が著しく増加した。従って、未照射から初期照射の変化では、銅を多く含む SC、あるいは欠陥—銅複合体への陽電子捕獲が増加したと考えられる。照射後焼鈍材では、低運動量、高運動量成分がともにやや減少し、良く焼鈍された純鉄の相関点に近づいた。これは、焼鈍によって SC および MD が回復したことを示す。なお、低運動量成分は依然として良く焼鈍された純鉄よりも大きい。これは τ_{av} が完全に回復していないことと一致する。再照射材では、低運動量成分は増加したものの、初期照射とは異なり高運動量成分は減少し、相関点は JMTR で中性子照射された純鉄の方向に動いた。従って、再照射では、MD への陽電子捕獲が増加する一方で、SC への捕獲は増えていないことが分かった。これは、再照射の間に新たに形成された SC での数密度は比較的小さいこと (3D-AP 結果、図 4) と符合する。ここで、未照射から初期照射の変化と焼鈍後から再照射への変化とで、相関点が移動する方向を比べてみると、両者は完全に異なることに注目されたい。つまり、再照射では陽電子は MD に捕獲されて消滅していることが分かる。これは、再照射では MD が多く存在し、それが硬化にも寄与している可能性を示唆する。すなわち、初期照射と再照射とでは硬化の原因が異なり、初期照射では SC が主だが再照射では SC に加えて MD も硬化に寄与していることが、陽電子消滅の結果からも示唆された。この結果は、脆化機構が照射前の状態の違いによって大きく異なる可能性を示しており、脆化の予測にとって重要な情報である。

最後に、本研究で述べた MD の実体や、初期照射と再照射とで MD による硬化への寄与が異なる理由については、現時点では未だ明らかではない。現在、透過型電子顕

微鏡による転位ループの観察や、陽電子消滅時間—運動量相関測定 (age-momentum correlation: AMOC) による陽電子捕獲サイトの同定によって、MD に関するさらなる知見を得ようとしている。

4. 結 言

中性子照射の後に焼鈍され、さらに再照射されたロビーザ 1 号原子炉 (フィンランド) の監視試験片について、陽電子消滅と 3D-AP によって照射脆化の機構を検討した。3D-AP から SC を原子レベルの分解能で観察して定量的な解析を行い、SC による硬化量を評価して実測値と比べた。初期照射では SC が硬化の主因だが、再照射では SC に加えて MD も硬化に寄与すること、すなわち、初期照射と再照射とでは、照射硬化 (脆化) の原因が異なることが示唆された。これは、陽電子消滅測定からも支持された。このように、陽電子消滅と 3D-AP を相補的に用いることで、RPV 鋼の照射脆化で重要な SC と MD の両方を調べて脆化機構を議論することができた。

参 考 文 献

- 1) 永井康介ほか：金属 **77** (2007) 1333. 原子炉圧力容器鋼の照射脆化に関しては、例えば、金属 **71** (2001) 717, 金属 **73** (2003) 721. が詳しい。
- 2) 日本電気協会：JEAC 4201-2007.
- 3) T. Takeuchi *et al.*: J. Nucl. Mater. **402** (2010) 93.
- 4) A. Kuramoto *et al.*: J. Nucl. Mater. **425** (2012) 65.
- 5) 経済産業省原子力安全・保安院発表資料 (2012 年 8 月 29 日): 「原子力圧力容器の照射脆化について」 (<http://www.meti.go.jp/press/2012/08/20120829001/20120829001.html>)
- 6) Y. Nagai *et al.*: Phys. Rev. B **61** (2000) 6574.
- 7) 永井康介ほか：ぶんせき **7** (2003) 374.
- 8) A. Kuramoto *et al.*: Acta Materialia (in print).
- 9) I. A. Vatter *et al.*: Int. J. Press. Ves. Pip. **54** (1993) 31.
- 10) A. Ulbricht *et al.*: Phil. Mag. **87** (2007) 1855.
- 11) M. Valo: VTT Report **02941** (2008) 8.
- 12) M. K. Miller: Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level (Springer, New York, 2000).
- 13) J. M. Hyde, C. A. English: Mat. Res. Soc. Symp., 2001.
- 14) K. C. Russell, L. M. Brown: Acta Metallurgica **20** (1972) 969.
- 15) H. Ohkubo *et al.*: Mater. Sci. Eng. A **350** (2003) 95.
- 16) Y. Nagai *et al.*: Phys. Rev. B **63** (2001) 134110.

(2013 年 6 月 17 日受付)

著者紹介



外山 健: 2007年東北大学大学院博士課程修了(博士(工学))。日本学術振興会特別研究員(PD)、東北大学金属材料研究所助教を経て2013年7月より現職(東北大学金属材料研究所・大洗センター・講師)。現在、軽水炉鉄鋼材料の照射劣化の研究に従事。材料照射の高度化のための照射装置の開発にも取り組んでいる。



清水 康雄: 2009年3月慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程修了(博士(工学))。2008年-2009年度日本学術振興会特別研究員。ベルギー王国ルーヴェン・カトリック大学博士研究員を経て、2010年4月より現職(東北大学金属材料研究所・材料照射工学研究部門・助教)。固体中の拡散、3次元アトムプローブを用いた研究に従事。



井上 耕治: 2002年東大総合兵頭研で博士号取得後、東北大金研長谷川研、京大工白井研を経て、現在、東北大金研永井研所属。材料中での陽電子やポジトロニウムの挙動を理解し、その特徴を生かした材料評価を行おうと努力中。



長谷川 雅幸: 1970年6月東北大学工学研究科博士課程中退。同年7月東北大学金属材料研究所助手。その後、助教授、教授を経て2007年3月定年退職。同年4月東北大学名誉教授、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンター研究教授。陽電子を用いた材料物性、原子炉材料の照射損傷などに興味を持っている。



永井 康介: 1998年3月東京大学大学院理学系研究科博士課程修了(理学博士)。同年4月より東北大学金属材料研究所助教。その後、助教授、准教授(名称変更)を経て2009年4月より現職(東北大学金属材料研究所 材料照射工学研究部門 教授)。電子顕微鏡では見えない微小な欠陥や材料の変化に関する陽電子や3次元アトムプローブなどの手法を用いた研究に従事。日本陽電子科学会理事。