

中性子照射に伴う低合金鋼のミクロ組織変化の初期過程

Microstructural evolution in low alloy steels under low dose neutron irradiation

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)*¹

福谷 耕司 (Koji Fukuya)*¹

永井 康介 (Yasuyosi Nagai)*²

長谷川雅幸 (Masayuki Hasegawa)*²

大久保忠勝 (Tadakatsu Ohkubo)*³

宝野 和博 (Kazuhiro Hono)*³

義家 敏正 (Toshimasa Yoshiie)*⁴

要約 中程度 Cu を含む低合金鋼 (A533B鋼, Cu 量 : 0.12, 0.16 wt%) を, 研究炉において温度 290°C で照射量 10 mdpa まで照射し, そのミクロ組織を陽電子消滅分析 (陽電子寿命測定と同時計数ドップラー広がり (coincidence Doppler broadening, CDB) 測定) と 3 次元アトムプローブ (three dimensional atom probe, 3DAP) 分析を用いて調べた. 陽電子寿命測定の結果, 10 mdpa まで照射した試料においてナノボイド等の空孔型欠陥集合体の形成は認められなかった. 一方, CDB スペクトルの変化から 1 mdpa 照射で Cu 原子クラスターの形成が認められ, 照射量の増加に伴いこれが増加した. 3 DAP 分析においても 1 mdpa 照射から Cu リッチ析出物の生成が確認され, 中心部で Cu 濃度が高くその周りで Ni / Mn / Si 濃度が高い組成分布をもつ直径が 2 nm 以下の極めて微細な析出物が高密度に形成していることがわかった. 同一材料の高照射量の中性子照射材のミクロ組織と比較した結果, 低照射量から Cu リッチ析出物の生成が継続し脆化の主要因となっていることが確認された. また, 照射条件の等しい電子線照射材と同様な析出物が生成していたことから, 析出物の生成核として必ずしもカスケード損傷が必要ないことが示唆された. 照射に伴う硬さの増加を損傷量で整理すると, 中性子と電子線照射材のデータは同一線上にあることが確認され, 脆化に対する高エネルギー γ 線の寄与は中性子と同程度であることが確認された.

キーワード 低合金鋼, 中性子照射, 照射脆化, 照射硬化, Cu リッチ析出物, 陽電子消滅分析, アトムプローブ分析

Abstract Microstructural evolutions in medium Cu low alloy steels irradiated by Kyoto University Reactor (KUR) at 290° C to 10 mdpa were investigated by positron annihilation analysis (positron lifetime measurement and coincidence Doppler broadening (CDB) measurement) and three dimensional atom probe (3DAP) analysis. Vacancy type defect clusters such as nanovoids were not detected in the samples irradiated to 10 mdpa by positron lifetime measurement. The changes of the CDB spectra showed that Cu atom clustering occurred in the samples irradiated over 1 mdpa and the ratio of positron annihilation with Cu electrons increased with increasing the doses. Cu rich precipitates were detected in the samples irradiated over 1 mdpa by 3DAP analysis. The well-defined precipitates had a structure, high Cu content in the center and Mn/Ni/Si enriched around the center, and a size of less than 2 nm. From a comparison with microstructure in the same steels under higher dose neutron irradiations, it is clear that the well-defined precipitates continuously nucleate and mainly induce embrittlement under a low dose. The formation of the same Cu rich precipitates under electron irradiation suggested that the cascade damage is not necessarily as nucleation sites of the precipitates. Data of increases of hardness under neutron and electron irradiations were laid on the same dpa trend lines. The results clearly support the view that high energy γ ray irradiation has essentially the same effects for the embrittlement on a dpa basis.

Keywords low alloy steels, neutron irradiation, radiation embrittlement, irradiation hardening, Cu rich precipitate, positron annihilation analysis, atom probe analysis

* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

* 2 東北大学 金属材料研究所

* 3 物質・材料研究機構

* 4 京都大学 原子炉実験所

1. はじめに

軽水型発電炉の原子炉容器鋼の照射脆化は重要な高経年化事象の一つである。このため、非常に多くの研究が行われ、延性-脆性遷移温度の上昇や上部棚エネルギーの低下に関するデータの蓄積とこれを用いた現象論的な脆化予測式の改良が行われてきた⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。また、脆化因子の実体が次第に明らかになるにつれ、物理的な脆化機構に立脚したより精度の高い予測式の開発が求められるようになってきている。現在考えられている照射脆化は、原子炉容器に使用されている A533B 鋼等の低合金鋼の場合、ナノメートル(nm)スケールの極めて微細な材料変化、例えば銅 (Cu) リッチ析出物やマトリックス損傷の形成やリン等の不純物の粒界への偏析に起因すると考えられている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。このため、最新の分析手法である高分解能透過型電子顕微鏡 (high resolution transmission electron microscope, HR-TEM)、中性子小角散乱 (small angle neutron scattering, SANS)、陽電子消滅 (positron annihilation, PA)、3次元アトムプローブ (three dimensional atom probe, 3DAP)、オージェ電子分光分析 (Auger electron spectroscopy, AES) 等を用いて研究が行われている⁽⁸⁾⁻⁽¹⁷⁾。照射脆化因子のうち、Cuリッチ析出物については3DAP等で測定できるためある程度理解されてきている。しかし、Cu含有量の低い材料でも照射脆化を示すことからその寄与が考えられているマトリックス損傷については、イオン照射した A533B 鋼中で格子間型転位ループの形成が報告されているが⁽¹⁸⁾、その実体と寄与はまだよく分かっていない。さらに、高照射量で発現が懸念されている Late-blooming 相については Cu を含まない析出物などが予測されているが⁽¹⁹⁾、その実体は未解明である。

照射脆化は先に述べたように照射に伴うマイクロ組織変化に起因するため、高速中性子のみならず高エネルギー γ 線などを含めた材料に対する総損傷量 (displacement per atom, dpa) で評価すべきであるとの考えがある。たとえば、一般的な軽水炉の圧力容器では総 dpa への γ 線の寄与率は高速中性子の数%にすぎないが (加圧水型: $\sim 1\%$, 沸騰水型: $\sim 3\%$) (20), dpa あたりの自由拡散欠陥の生成効率で見ると γ 線の効率は高速中性子のその10倍程度との評価があり (20), γ 線による照射脆化への影響が無視できなくなる可能性がある。このため、照射損傷機構の違いから生じる dpa に対する γ 線の照射脆化効

率を確認する必要がある。

そこで軽水炉内で高照射された A533B 鋼中のマイクロ組織変化を明らかにするために、著者らは、これまで実際の監視試験片のマイクロ組織を前述の最新の分析手法を用いて調べ、照射量 50 mdpa 以上でのマイクロ組織変化の把握を進めその結果を報告してきた⁽¹⁷⁾⁻⁽²²⁾。さらに、A533B 鋼材に電子線照射やイオン照射により高エネルギー γ 線および高速中性子の模擬照射を行い、照射量が 50 mdpa 以下の低照射量での組織変化や 100 mdpa を超える高照射での組織変化を調べることで組織変化の基礎過程の解明を進めている⁽¹⁸⁾⁻⁽²³⁾。本報告では、中性子照射に伴う組織変化の初期過程を解明するために研究炉照射した実用低合金鋼の陽電子消滅分析 (陽電子寿命測定と同時計数ドップラー広がり (coincidence Doppler broadening, CDB) 測定) と 3DAP 分析の結果を報告するとともに、同一の照射条件の電子線照射材データとの比較により γ 線の照射脆化効率を検討した結果を報告する。

2. 試験方法

2.1 供試材

Cu 量の異なる 2 種類の A533B 鋼板材 (A材, B材) を用いた。Cu を中程度含む低合金鋼材であり、化学組成を表 1 に示す。

表1 供試材の化学組成

	C	Mn	Si	P	Ni	Cr	Mo	Cu
A材	0.25	1.20	0.25	0.014	0.58	0.08	0.54	0.12
B材	0.17	1.45	0.29	0.011	0.55	0.11	0.50	0.16

中性子照射は京都大学原子炉実験所の京大研究炉 (KUR) で行った。照射場としては高精度な照射温度制御が可能な精密制御照射管⁽²⁴⁾を使用した。定格出力 (5 MW) 運転時の照射カプセル装荷位置での全中性子束は 3.8×10^{13} n/cm²/s であり、はじき出しエネルギー (E_d) を $E_d = 40$ eV として評価される損傷速度は 8.8×10^{-9} dpa/s である。照射は 290 ± 2 °C で、積算の損傷量が 1 mdpa および 10 mdpa の 2 段階とした。

2.2 材料試験および分析

照射後の試料について、東北大学金属材料研究所

附属量子エネルギー材料科学国際研究センターのホットラボで、硬さ測定、陽電子消滅分析（陽電子寿命測定と CDB 測定）、3 DAP 分析を実施した。

（１）硬さ測定

硬さは、微小硬さ測定機（Akashi MVK-H）を用い、試験荷重500g、保持時間15sで測定した。測定は10点以上行い、平均値を得た。

（２）陽電子消滅分析

陽電子消滅分析は、材料中で陽電子が電子と対消滅する際に放出する γ 線を検出することによって、陽電子が消滅したサイトの情報を得る方法である。陽電子は正の電荷を持つため、原子核の欠けた空孔やナノボイド等の空孔集合体は敏感に陽電子を捕獲する。この性質を利用して、金属や半導体の空孔型欠陥の研究に盛んに用いられている⁽²⁵⁾。陽電子の寿命は空孔型欠陥に捕獲されると長くなることが知られており、Fe マトリックス中では約100 ps であるものが、空孔に捕獲されると約180 ps となり、50個程度の空孔が集合したナノボイドでは約400 ps となる⁽¹⁶⁾。陽電子寿命測定により、空孔型欠陥の集合体形成に関する情報を得ることができる。また、マトリックスより高い陽電子親和力を持つマトリックスとコヒーレントな微小析出物にも陽電子は捕獲される。たとえば陽電子親和力の計算から、Fe 中の Cu 析出物の場合には直径約0.6 nm 以上で陽電子が捕獲される⁽²⁶⁾。微小析出物に捕獲された陽電子から得られる情報としては、陽電子が消滅する相手の電子が属する元素、すなわち析出物を構成する元素があるが、そのためには陽電子と消滅する元素固有の状態をもつ内殻電子を調べる必要がある。しかし、内殻電子の運動量分布を反映するのは $15 \times 10^{-3} m_0 c$ (m_0 : 電子の静止質量, c : 光速) 以上の運動量領域（高運動量領域）であり、従来のドップラー広がり法と呼ばれる、陽電子消滅時に放出される2本の消滅 γ 線のうち一方の γ 線のみエネルギーのドップラー広がり測定することで電子の運動量分布を測定する方法では、スペクトルのバックグラウンドが高く、内殻電子の運動量分布の測定が不可能であった。近年、2本の消滅 γ 線のエネルギーを同時に測定することによって大幅にバックグラウンドを低下させるCDB法と呼ばれる測定法により、内殻電子の運動量分布を測定することが可能になった。CDB法では、高運動量領域のスペクトルの形状を調べることで、陽電子が消滅

する相手の電子が属する元素原子が同定でき、Fe-Cu合金等に形成した微小Cu析出物の分析に用いられている^(27, 28)。

陽電子寿命は、約1 MBqの²²Na陽電子源を用い、190 ps（半値全幅：FWHM）の時間分解能をもつ寿命測定装置を用いて測定した。得られた寿命スペクトルから線源成分とバックグラウンドを除いた後、スペクトルを短寿命成分（ τ_1 ）と長寿命成分（ τ_2 ）の2成分に分解し、陽電子寿命を求めた。

CDBスペクトルは、約1 MBqの²²Na陽電子源を用い、同時計数可能な2台のGe検出器を用いて測定した。CDBスペクトルの形状を調べるために、総カウント数で規格化したCDBスペクトル($N(P_L)$)を十分に焼鈍した純FeのCDBスペクトル($N_0(P_L)$)で割り、比率曲線： $R(P_L) = N(P_L) / N_0(P_L)$ を算出した。ここで、 P_L は γ 線方向の陽電子・電子対の運動量である。高運動量領域における比率が一定であれば、陽電子は基準とした元素（本研究ではFe）の内殻電子とのみ消滅していることを意味し、一定でなければ、基準とした元素以外の内殻電子と消滅していることを意味する。また、高運動量領域の比率曲線の形は元素固有である。

（３）3 DAP 分析

3 DAP 分析は、エネルギー補償位置敏感型アトムプローブを使用して実施した。原子の位置分解能は0.2 nm 以内であり、質量分解能は $m / \Delta m > 200$ である。分析は、試料温度60K、パルス比0.15、プローブ方向(110)で行った。試料は、過塩素酸+プトキシエタノール溶液を用いた電解研磨により先端径が ϕ 100 nm 程度の針状に加工した。

3. 結果

3.1 照射に伴う硬さの増加

表2には、硬さ測定値(H_V)および未照射状態からの硬さの変化量(ΔH_V)を示す。なお、各測定における標準偏差も同時に示した。損傷量に対する硬さの変化量を図1に示す。A材、B材ともに照射量の増加に伴い硬さは増加し、損傷量に対して同程度の硬さの増加を示すことがわかった。

表2 硬さの測定結果

照射量 (mdpa)	A 材硬さ (Hv)	A 材硬さの増加 (Δ Hv)	B 材硬さ (Hv)	B 材硬さの増加 (Δ Hv)
未照射	193 (3)	—	194 (2)	—
1	203 (5)	10 (6)	208 (4)	14 (4)
10	234 (5)	41 (6)	239 (6)	45 (6)

() 内は各測定における標準偏差を示す

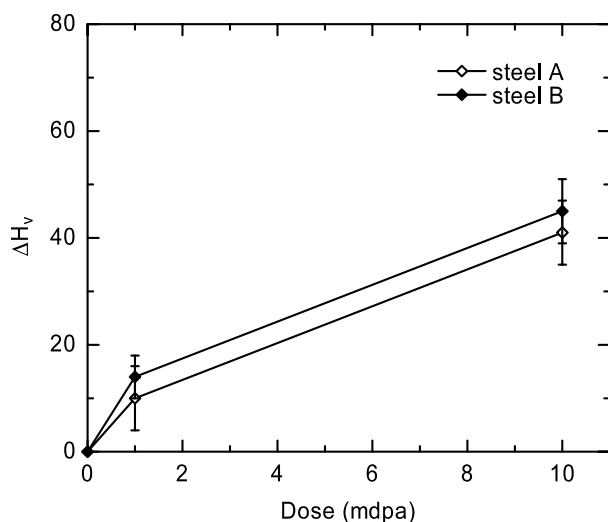


図1 照射に伴う硬さの変化

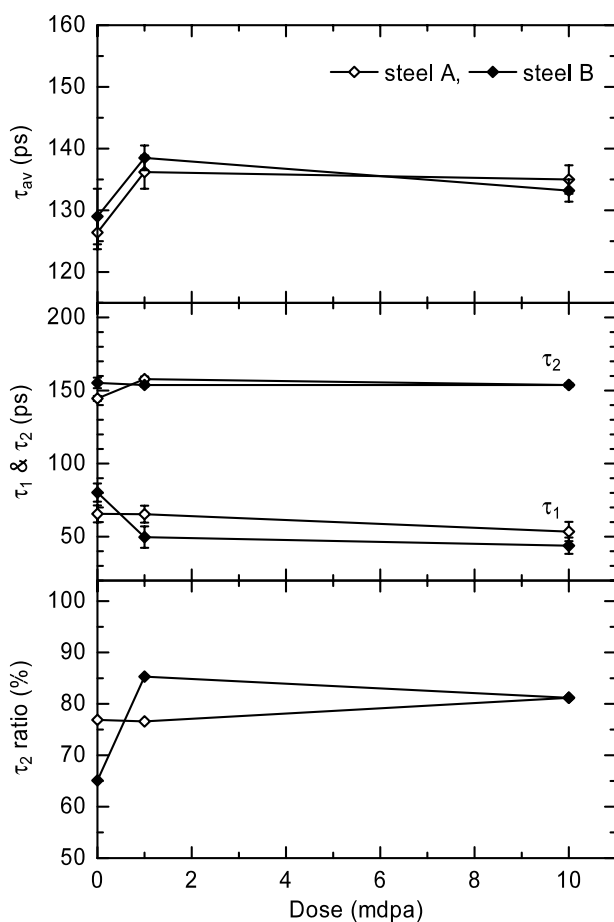


図2 陽電子寿命の照射に伴う変化

3.2 陽電子消滅分析

3.2.1 陽電子寿命

陽電子寿命の損傷量依存性を図2に示す。ここで、 τ_{av} は陽電子の平均寿命であり、 τ_2 ratioは τ_2 成分の強度である。未照射材においてもA材で145 ps, B材で155 psの長寿命成分が得られた。これはマトリックスのFeやCu等の陽電子寿命(110 ps程度)より長く、照射前から何らかのサイトにトラップされた空孔が存在していることを示す。

平均寿命はA材, B材ともに1 mdpaの照射により増加するが、照射に伴う変化は小さく、照射量の増加に伴いわずかに減少する傾向を示す。また、長寿命成分 τ_2 の照射による変化は小さく、150 ps程度でほぼ一定値であった。この値は、空孔で陽電子が消滅する際の寿命約180 ps以下であり、10 mdpaまでの照射ではナノポイド等の空孔型欠陥の集合体の形成はほとんどないことがわかった。ただし、長寿命成分の割合は照射に伴いわずかに増加しており、これは照射により空孔型欠陥が導入され蓄積されることに対応する。

3.2.2 同時係数ドップラー広がり

純FeのCDBスペクトルを基準とした測定CDBスペクトルの比率曲線を図3に示す。ここでは、純Cuの比率曲線も同時に示した。たとえば、Cuの内殻電子との陽電子の消滅がある場合には、運動量 $24 \times 10^{-3} m_0 c$ 付近に固有の幅の広いピークが生じる。未照射材の比率曲線は、A材, B材ともに低運動量領域($5 \times 10^{-3} m_0 c$ 以下)では1よりも大きくなっている。これは陽電子の空孔型欠陥への捕獲を示す。陽電子寿命において得られた150 ps程度の寿命の結果と一致する。一方、高運動量領域で1より低くなっているのは、陽電子が空孔型欠陥に捕獲されることで内殻電子との消滅(相対的な陽電子の消滅量)が欠陥を含まない純Feに比べて減少するためである。また、運動量 $24 \times 10^{-3} m_0 c$ 付近に僅かな盛り上がり認められる。これは、陽電子がFe以外の原子すなわちCu原子の内殻電子と消滅していることを意味しており、空孔のまわりにCu原子が低い割合で存在することを示唆する。照射材の比率曲線は、損傷量の増加に伴い低運動量領域がわずかに増加し、陽電子の空孔型欠陥への捕獲が増加することを示す。この結果は陽

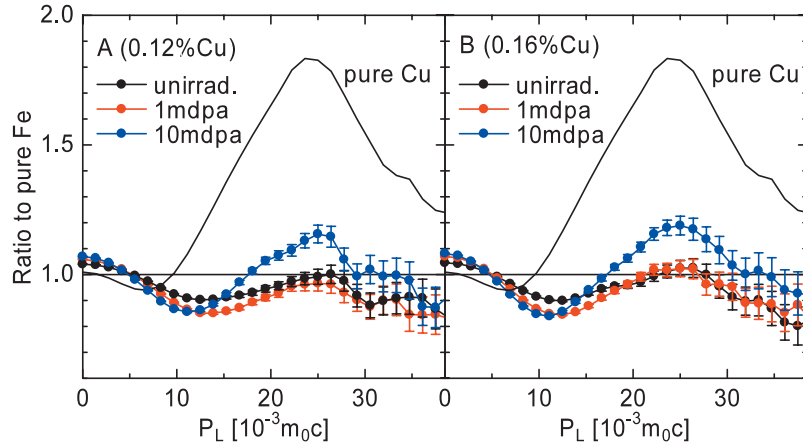


図3 純Feを基準にしたCDBスペクトルの比率曲線

電子寿命の増加と一致しており、照射によって欠陥が導入されることに対応する。一方、高運動量領域では、1 mdpa 照射された試料で運動量 $24 \times 10^3 m_0 c$ 付近に明確な幅の広いピークが認められた。ピークの高さは照射量の増加に伴い増加する。また、ピーク位置は純 Cu のそれと一致しており、Cu リッチ析出物の形成を意味する。Cu 含有量の多いB材の方が

より顕著なピークを示しており、これは同一の損傷量で Cu リッチ析出物の形成がより進行していることを示唆している。

全領域に対する低運動量領域 ($|P_L| < 4 \times 10^3 m_0 c$) および高運動量領域 ($18 \times 10^3 m_0 c < |P_L| < 30 \times 10^3 m_0 c$) の比を、それぞれ S および W パラメータと定義して、測定したCDBスペクトルから算出した。S, Wパラメータの照射量依存性を図4に示す。ここで、 I_{Cu} は空孔型欠陥との陽電子の消滅を考慮して内殻電子と消滅した陽電子のうちどの程度が Cu の内殻電子と消滅したかを評価したパラメータである。Sパラメータは、1 mdpa の照射により増加するが、照射に伴う変化は小さく、照射量の増加に伴いわずかに増加する傾向を示した。Wパラメータは、照射に伴い増加する傾向を示すが、A材では1 mdpa 照射で一旦減少した後に増加した。これは、照射初期では空孔型欠陥との陽電子の消滅が増えるために、内殻電子と消滅する陽電子の量が相対的に減少してWパラメータが減少したためであり、照射に伴うWパラメータの増加はCu リッチ析出物の形成によるものである。また、 I_{Cu} は照射に伴い増加し、10 mdpa 照射材では50~70%となる。これは、陽電子の消滅の多くが Cu 原子と生じていることを示しており、空孔の蓄積がわずかである結果を考慮すると、Cu が陽電子を捕獲できる大きさ以上にクラスター化してCu リッチ析出物を形成していることを示す。

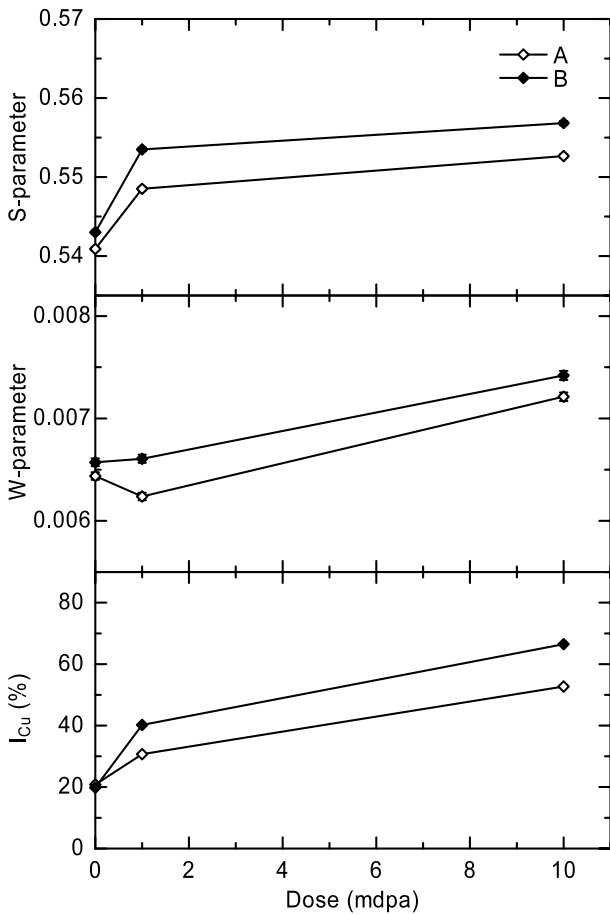


図4 照射に伴う S, Wパラメータ, I_{Cu} の変化

3.3 3次元アトムプローブ

Cu 原子のみで構成した元素マップを図5に示す。本研究では、Cu 原子が0.7 nm 以内の間隔で5個以上集まっているものをCuの析出と定義した。図中の丸

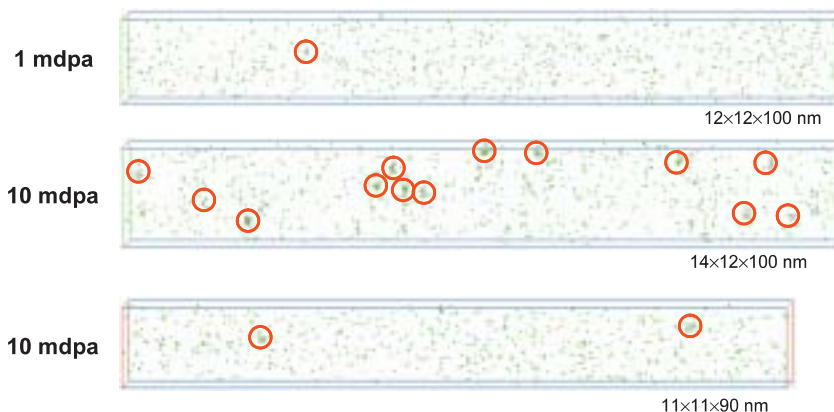


図5 3 DAPによるCu元素マップ(Cuの析出位置を赤丸で示す)(上の二つはB材(0.16%Cu), 下はA材(0.12%Cu))

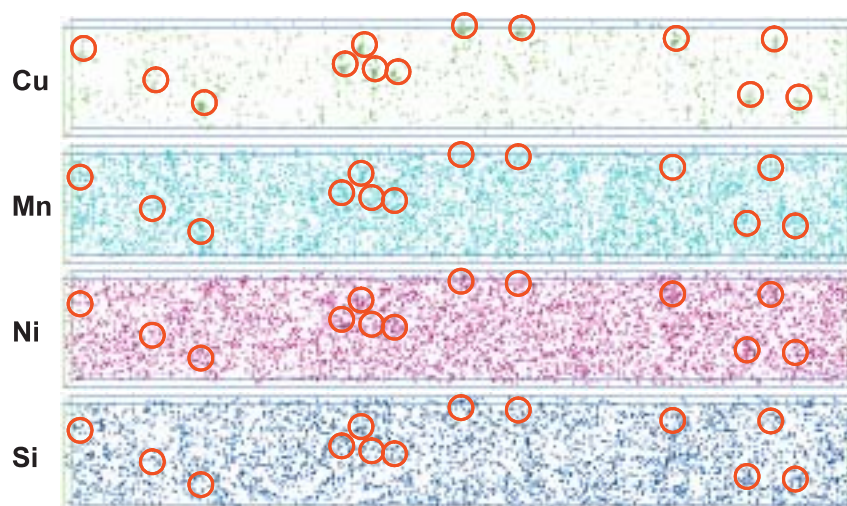


図6 B材10 mdpa 照射材の3 DAP 元素マップ (サイズ: 14×12×100 nm)

で囲んだCu原子の濃縮した領域がCu析出物であり、A材では10 mdpaから、B材では1 mdpaからCu析出物が確認された。図6には、B材10 mdpa照射材で得られたCu, Mn, Ni, Siの元素マップの一例を示す。図中の丸で囲んだ領域はCu析出物の位置を示している。Cu原子が集積した場所にMn, Ni, Si原子の明確な集積は認められない。B材10 mdpa照射材中のCu析出物の周りのMn, Ni, Si原子の集積を図7に示す。各元素マップは同一の析出物に対してその中心を含むように厚さ2 nmで異なる方向から切り出したものである。Cu析出物周りにMn, Ni, Si原子の集積が認められ、これまでに報告されているものと同様なCuリッチ析出物が形成していることが確認された。同様な評価を行った結果、B材の1 mdpa照射からCuクラスターの周りにMn, Ni, Si原子の集積した構造のCuリッチ析出物が形成していることがわかる。

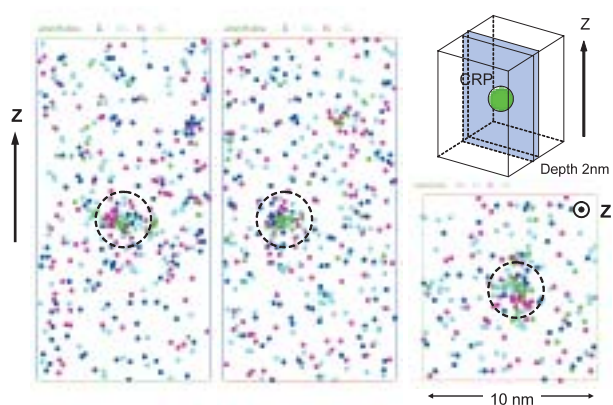


図7 B材10 mdpa 照射材のCu析出周りの他元素の分布

Cuリッチ析出物のサイズを評価するために、Cuリッチ析出物を構成するCu原子の分布から次式を用いてその分布半径(gyration半径 r_g)を定義し⁽²⁹⁾、観察された全ての析出物のサイズ分布を求めた。

$$r_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \{(x_i - x_c)^2 + (y_i - y_c)^2 + (z_i - z_c)^2\}} \quad (1)$$

ここで、Nは析出物を構成する Cu 原子の数、 (x_i, y_i, z_i) は Cu 原子 i の位置、 (x_c, y_c, z_c) は全 Cu 原子の重心位置である。図 8 に、有意な数の Cu リッチ析出物が検出された B 材 10 mdpa 照射材における gyration 半径 r_g のサイズ分布を示す。析出物の半径は 0.3 nm から 0.8 nm の範囲で分布しており、平均は 0.6 nm であった。

検出された全ての Cu リッチ析出物に対して、中心を含む 1.5 nm の立方体内に含まれる元素比から原子組成を求め、Cu リッチ析出物の周りの平均組成を求めた結果を、同一の材料の高照射量の中性子照射材および電子線照射材のデータとともに表 3 にまとめて示す。また、Mn / Ni / Si リッチなシェルの部分も含めた析出物の直径および析出物の数密度も同時に示した。

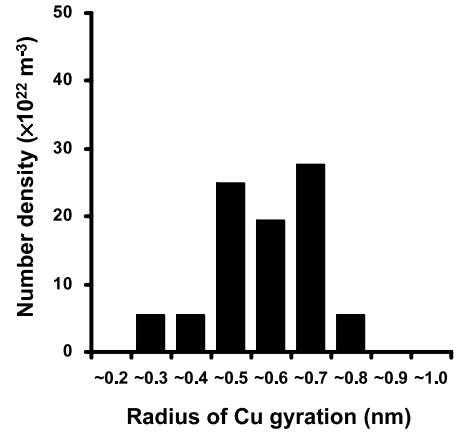


図8 B材10 mdpa 照射材の Cu リッチ析出物の gyration 半径分布

表3 Cu リッチ析出物のサイズ、密度と平均組成

材料	照射	損傷速度 (dpa/s)	照射量 (mdpa)	Cu リッチ析出物の直径 (nm)	Cu リッチ析出物の数密度 ($\times 10^{23} \text{ m}^{-3}$)	Cu リッチ析出物の平均組成 (at%)				
						Fe	Cu	Mn	Ni	Si
A 材 (0.12%Cu)	KUR	9×10^{-9}	10	1 ~ 2	2	86-93	3-8	0-4	1-5	1-2
	PWR	2×10^{-10}	58	2.6	4	67-72	14-16	7-8	3-4	3-4
	MTR	8×10^{-9}	99	2.1	10	84-85	9-13	3-4	0-1	0-1
	Electron	2×10^{-8}	22	1 ~ 2	5	87-95	2-6	1-3	0-2	0-6
B 材 (0.16%Cu)	KUR	9×10^{-9}	10	1 ~ 2	9	83-94	3-11	0-5	1-4	0-3
	MTR	4×10^{-9}	54	2.1	11	80-82	10-12	2-6	1-3	0-3
		8×10^{-9}	94	2.1	13	80-84	7-11	3-7	1-2	2-3
	Electron	2×10^{-8}	22	1 ~ 2	16	86-93	3-7	3-6	0-2	0-3

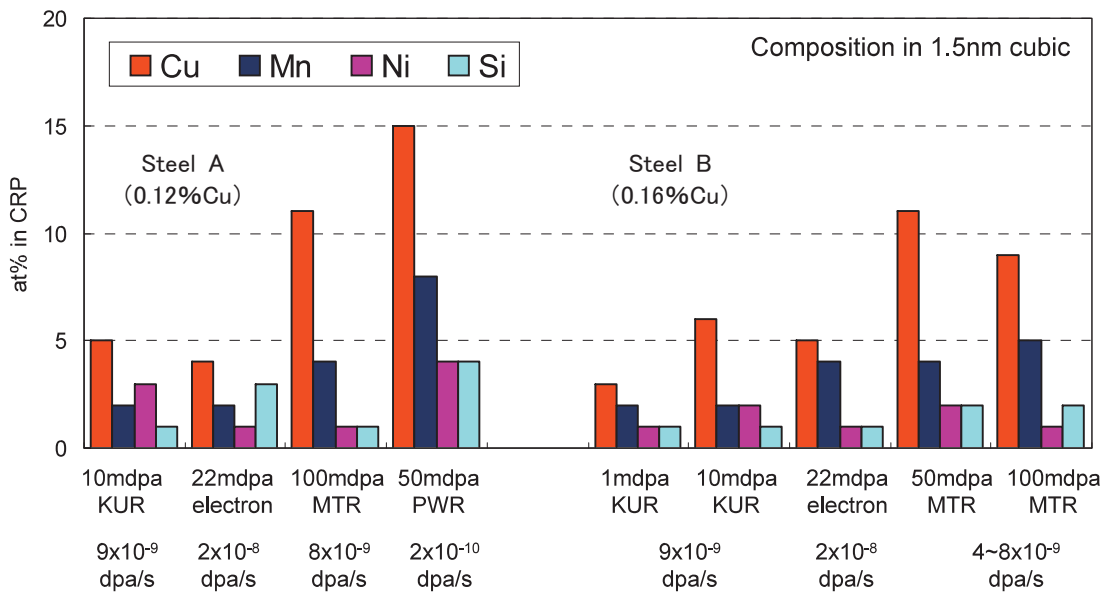


図9 Cu リッチ析出物の平均組成の比較 (A材とB材)

4. 考察

4.1 照射によるマイクロ組織変化

研究炉で照射した中程度 Cu を含む低合金鋼において、A材 (0.12% Cu) では10 mdpa 照射から、B材 (0.16% Cu) では1mdpa 照射から、Cu リッチ析出物の形成がアトムプローブ観察により確認された。Cu リッチ析出物の直径は1～2 nm であり、数密度は $2\sim 9\times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ であった。構造は中心に Cu が濃縮し、その周辺に Mn, Ni, Si が集まった形態をとっていることも明らかとなった。この析出物の構造は、同一材料の高照射量 (50 mdpa 以上) の中性子照射材で観察されている Cu リッチ析出物の構造⁽¹²⁾や報告されている中性子照射された実用鋼中の析出物の構造および組成^{(7) (9) (22)-(24)}と基本的に一致しており、中程度 Cu を含む低合金鋼では比較的照射量から同様

な Cu リッチ析出物が形成し、硬化を生じていることを確認した。さらに、ほぼ同一の照射条件の電子線照射材でも同様な構造の Cu リッチ析出物が確認されており⁽²³⁾、カスケード損傷もしくはフレンケル対形成といった損傷形態に依存せず同様な析出物が形成することも確認した。

Cu リッチ析出物について、中心を含む1.5 nm の立方体内の平均組成を比較した結果を図9に示す。中性子の照射量に対する傾向をみると、照射量の増加とともに Cu 濃度が増加するとともに Mn 濃度も増加することがわかった。これは照射に伴い析出物へ Cu および Mn が集積していくことを示しており、析出物の成長機構を示唆する結果である。Cu 含有量の違いについては、A材およびB材で組成に顕著な差は認められず、0.12～0.16%の範囲では同様な析出物が形成することがわかる。中性子照射と電子線照射を比較すると、10～22 mdpa の照射では析出物の組成に明確な差は認められず、組成的にも同様な析出物が形成することが確認された。図10に、Cu リッチ析出物の平均直径と数密度を比較した結果を示す。中性子の照射量に対する傾向をみると、析出物のサイズはほとんど変化しておらず、析出物は直径約2 nm 程度までしか成長しないことがわかる。また、A材およびB材で差は認められず、Cu 含有量による違いはほとんどないことがわかる。さらに、中性子照射と電子線照射を比較すると、10～22 mdpa の照射ではサイズに明確な差は認められず、同程度の大きさの析出物が形成していることを確認した。一方、析出物の密度は Cu 含有量の高いB材で高い傾向があり、B材では10 mdpa までにほぼ飽和し照射に伴わずかに増加することがわかった。また、A材ではB材に比べ照射量に対して緩やかに増加する傾向がみられた。さらに、中性子照射と電子線照射を比較すると、電子線照射が幾分高密度に析出物が形成していることが確認された。Cu リッチ析出物のサイズ、密度および組成は同じ照射条件の中性子照射と電子線照射下ではほぼ等しく、カスケード損傷 (中性子照射) とフレンケル対形成 (電子線照射) と非常に異なる損傷形態下においても同様な析出物が形成することを示しており、析出物の生成核として必ずしもカスケード損傷が必要ないことを示唆する結果が得られた。

マトリックス損傷については、陽電子寿命測定の結果、10 mdpa まで中性子照射した試料においてナノボイド等の空孔型欠陥集合体の形成は認められなかったが、この結果は報告されている300℃付近で中性子

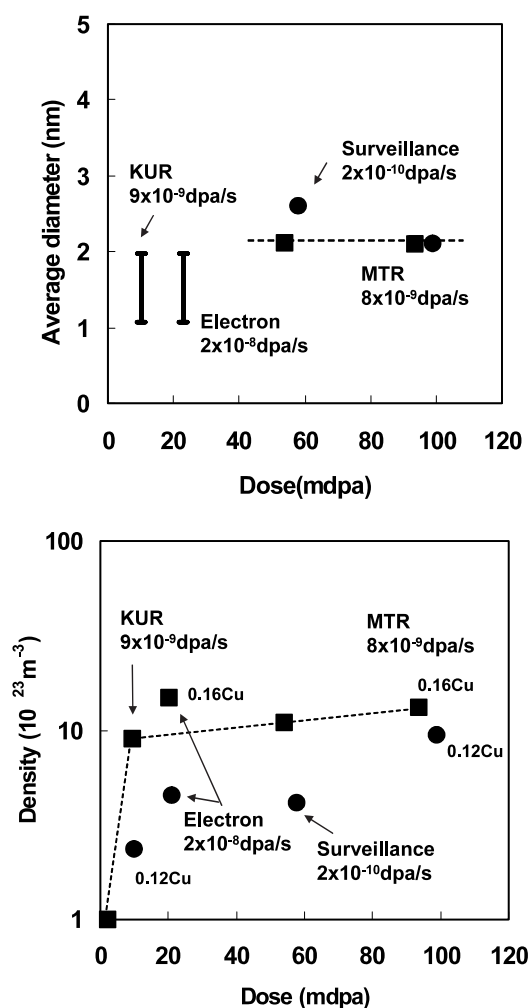


図10 Cu リッチ析出物の平均直径と数密度の比較

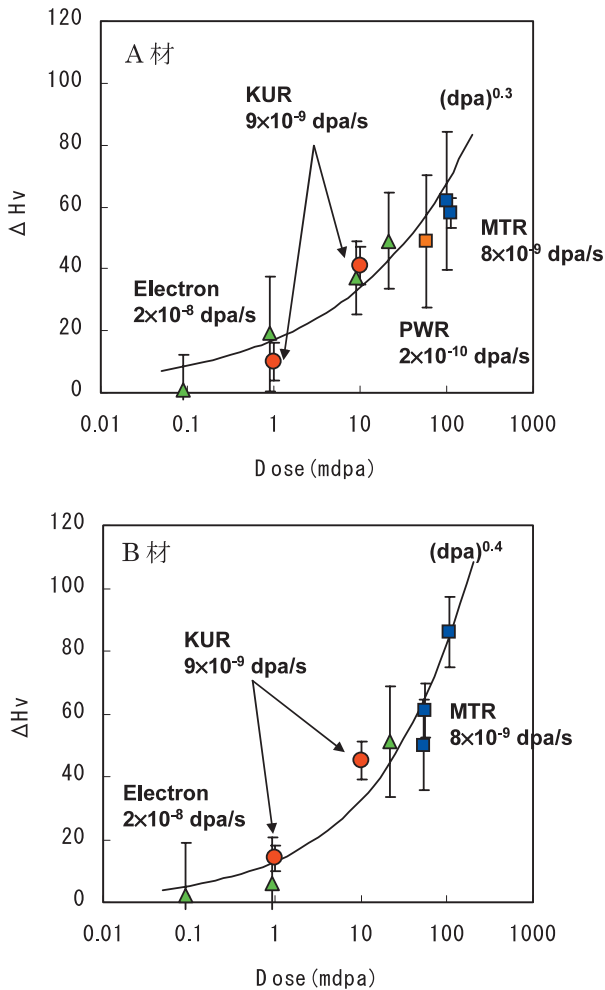


図11 照射に伴う硬さの増加の比較(A材とB材)

照射された実用鋼のデータ⁽³³⁾⁻⁽³⁵⁾と一致する。また、ほぼ同一の照射条件の電子線照射材でも空孔型欠陥集合体の形成は確認されていない⁽²³⁾。一方、Fe-Cu合金および実用鋼を150℃以下の比較的低温で中性子照射した場合には空孔型欠陥集合体の形成が報告されている⁽¹⁶⁾⁽³⁶⁾。これらの結果は、空孔型欠陥集合体の形成がカスケード損傷やフレンケル対形成といった損傷の導入形態よりも照射温度に敏感であることを示唆している。空孔型欠陥集合体以外のマトリックス損傷については、290℃でイオン照射した実用鋼および290℃で電子線照射したFe-0.15%Cu合金中で格子間原子型転位ループ（バーガスベクトル： $a\langle 100 \rangle$ ）の形成が報告されている⁽¹⁸⁾⁽³⁷⁾。300℃付近の照射温度では実用鋼のマトリックス損傷として格子間原子型の転位ループが想定できるが、中性子照射材をTEMにより直接観察した報告例はなく、マトリックス損傷の実体を解明するためには、中性子照射材のTEM観察が必要である。

4.2 照射硬化

照射に伴う硬さの増加量を、同一材料の高照射量の中性子照射材および電子線照射材のデータ⁽¹⁷⁾⁽²³⁾とともに図11に示す。A材とB材ともに、低照射量から高照射量の中性子照射材および電子線照射材の損傷量(dpa)に対する硬さの増加はほぼ同一線状にあることがわかる。A材、B材における損傷量依存性はそれぞれ $\Delta H_v \propto (dpa)^{0.3}$ 、 $\Delta H_v \propto (dpa)^{0.4}$ である。同一の損傷量(1mdpaおよび10mdpa)で比較した場合、硬さの測定誤差を考慮すると、中性子と電子線照射で明確な差は認められない。中性子と電子線の照射条件(照射温度、損傷速度)はほぼ等しく、中程度Cuを含む実用低合金鋼において損傷量で硬さの増加を整理すると明確な違いがないことが明らかになった。同様な傾向は、数mdpa程度の低照射量まで電子および中性子照射されたFe-Cu合金と低合金鋼についても報告されており⁽³⁸⁻⁴¹⁾、実用鋼の高照射についても損傷量で整理すると電子と中性子照射に伴う硬さの増加は同等であることが示された。

3 DAP分析の結果から中性子照射材と電子線照射材で同様なCuリッチ析出物が形成しており、硬化の主要因であることが明らかになっている。

材料特性の変化およびマイクロ組織変化の両観点から、 γ 線の損傷量を自由体欠陥生成効率が高速中性子の10倍程度として評価する必要はなく、総損傷量に対する γ 線の割合はPWRの压力容器位置では高速中性子の数%であると評価でき、脆化に対してはほぼ無視できると結論できる。

5. まとめ

中程度Cuを含む低合金鋼を、研究炉において温度290℃で照射量10mdpaまで照射し、そのマイクロ組織を陽電子消滅分析(陽電子寿命測定とCDB測定)と3 DAP分析を用いて調べた。また、同一の照射条件の電子線照射材データとの比較により高エネルギー γ 線の寄与を直接的に検討した。主な成果は以下のとおりである。

- (1) 陽電子寿命測定の結果、10mdpaまで照射した試料においてもナノボイド等の空孔型欠陥集合体の形成は認められなかった。
- (2) CDBスペクトルの変化から1mdpa照射でCu原子クラスターの形成が認められ、照射量の増加に伴い増加した。

- (3) 3 DAP 分析においても 1 mdpa 照射から Cu リッチ析出物の生成が確認され、中心部で Cu 濃度が高く、その周りで Ni / Mn / Si 濃度が高い組成分布をもつ直径が 2 nm 以下の極めて微細な析出物が高密度に形成していることがわかった。
- (4) 同一材料の高照射量の中性子照射材のミクロ組織と比較した結果、低照射量から Cu リッチ析出物の生成が継続し脆化の主要因となっていることが確認された。また、同じ照射条件の電子線照射材と同様な析出物が生成していたことから、析出物の生成核として必ずしもカスケード損傷が必要ないことが示唆された。
- (5) 照射に伴う硬さの増加を損傷量で整理すると、中子と電子線照射材のデータは同一線上にあることが確認され、脆化に対する高エネルギー γ 線の寄与は中性子と同程度であることが確認された。

文献

- (1) J.R. Hawthorne, ASTM STP 484, 96 (1970).
- (2) ASME Sec. XI Appendix A (1974).
- (3) USNRC. Regulatory Guide (R.G.) 1.99 Rev.1 (1977).
- (4) USNRC. Regulatory Guide (R.G.) 1.99 Rev.2 (1988).
- (5) E.D. Eason, J.E. Wright, G.R. Odette, NuREG/CR-6551 MCS 970501, November 1998.
- (6) S.B. Fisher, J.E. Harbottle, N. Aldridge, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A315, 301 (1985).
- (7) G.R. Odette, G.E. Lucas, *Rad. Eff. & Defects in Solids*, 144, 189 (1998).
- (8) M.G. Burke, S.P. Grant, M.K. Miller, *Proc. 4th International Symposium on Environmental Degradation on Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, NACE, p. 2 (1989).
- (9) C.A. English, W.J. Phythian, J.T. Buswell, J.R. Hawthorne, P.H.N. Ray, *Proc. 15th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1125, ASTM, p. 93 (1992).
- (10) J.-C. Van Duysen, J. Bourgoïn, C. Janot, J.M. Penisson, *Proc. 15th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1125, ASTM, p. 117 (1992).
- (11) P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, J.-C. Van Duysen, *J. Nucl. Mater.*, 211, 194 (1994).
- (12) P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, D. Blavette, *J. Nucl. Mater.*, 225, 225 (1995).
- (13) S. Miloudi, J.-C. Van Duysen, P. Auger, P. Pareige, *Proc. 7th International Symposium on Environmental Degradation on Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, NACE, p. 1179 (1995).
- (14) P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, J.-C. Van Duysen, *J. Nucl. Mater.*, 280, 331 (2000).
- (15) P. Pareige, P. Auger, S. Welzel, J.-C. Van Duysen, S. Miloudi, *Proc. 19th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1366, ASTM, p. 435 (2000).
- (16) A. Hempel, M. Saneyasu, Z. Tang, M. Hasegawa, G. Brauer, F. Plazaola, S. Yamaguchi, F. Kano, A. Kawai, *Proc. 19th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1366, ASTM, p. 560 (2000).
- (17) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, S. Dumbill, J.M. Hyde, *J. Nucl. Mater.*, 312, 163 (2003).
- (18) K. Fujii and K. Fukuya, *J. Nucl. Mater.*, 336, 323 (2005).
- (19) G.R. Odette, in *Irradiation Effects in Pressure Vessel Steels*, Technical Reference Series Publication, M. Davies, Ed., IAEA 1994.
- (20) D.E. Alexander, L.E. Rehn, *J. Nucl. Mater.*, 209, 212 (1994).
- (21) L.E. Rehn, R.C. Birtcher, *J. Nucl. Mater.*, 217, 258 (1993).
- (22) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, *INSS MONOGRAPHS No.1*, Institute of Nuclear Safety System, Incorporated, Japan (2001), [in Japanese].
- (23) K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakata, K. Hono, Y. Nagai and M. Hasegawa, *J. Nucl. Mater.*, 340, 247 (2005).

- (24) T. Yoshiie, Y. Hayashi, S. Yanagita, Q. Xu, Y. Satoh, H. Tsujimoto, T. Kozuka, K. Kamae, K. Mishima, S. Shiroya, K. Kobayashi, M. Utsuro and Y. Fujita, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 498, 522 (2003).
- (25) P. Hautajarvi, *Positron in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1989.
- (26) M.J. Puska, P. Lanki, R.M. Nieminen, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1, 6081 (1989).
- (27) Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai, F. Kano, *Phys. Rev. B*, 61, 6574 (2000).
- (28) Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai, M. Saneyasu, *Phys. Rev. B*, 63, 134110-1(2001).
- (29) J.M. Hyde, "Computer modeling and analysis of microscale phase transformations", *D. Phil Thesis*, University of Oxford, Oxford, UK (1993).
- (30) J.M. Hyde, D. Ellis, C.A. English, T.J. Williams, *Proc. 20th International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 1405, ASTM, p. 262 (2001).
- (31) R.G. Carter, N. Soneda, K. Dohi, I.M. Hyde, C.A. English, W.L. Server, *J. Nucl. Mater.*, 298, 211 (2001).
- (32) M.K. Miller, K.F. Russell, M.A. Sokolov, R.K. Nanstad, *J. Nucl. Mater.*, 320, 177 (2003).
- (33) G. Braer, L. Liskay, B. Molnar, R. Krause, *Nucl. Eng. Des.* 127, 47 (1991).
- (34) C. Gil Lopes, A.P. de Lima, N. Ayres de Campos, J.V. Fernandes, G. Kogel, P. Sperr, W. Trifshauser, D. Pachur, *J. Nucl. Mater.*, 161, 1 (1989).
- (35) K. Ghazi-Wakili, U. Zimmermann, J. Brunner, P. Tipping, W.B. Waeber, F. Heinrich, *Phys. Status Solidi (a)* 102, 153 (1987).
- (36) M. Hasegawa, Y. Nagai, Z. Tang, T. Kanai, T. Chiba, M. Takenaka, E. Kuramoto, *Proc. 10th International Symposium on Environmental Degradation on Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, NACE, (2001).
- (37) T. Kudo, R. Kasada, A. Kimura, K. Hono, K. Fukuya, H. Matsui, *Mater. Trans.* 45, 338 (2004).
- (38) K. Farrell, R.E. Stoller, P. Jung, H. Ullmaier, *J. Nucl. Mater.*, 279, 77 (2000).
- (39) T. Tobita, M. Suzuki, A. Iwase, K. Aizawa, *J. Nucl. Mater.*, 299, 267 (2001).
- (40) D.E. Alexander, L.E. Rehn, K. Farrell, R.E. Stoller, *J. Nucl. Mater.*, 228, 68 (1996).
- (41) D.E. Alexander, B.J. Kestel, L.E. Rehn, G.R. Odette, G.E. Lucas, D. Klingensmith, D. Gragg, S. Seifert, P.R. Jemian, *Proc. 10th International Symposium on Reactor Dosimeter*, ASTM STP 1398, ASTM, p. 617 (2001).