

イオン照射された低合金鋼のミクロ組織変化

Microstructural evolution in low alloy steels under high dose ion irradiation

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)*¹ 福谷 耕司 (Koji Fukuya)*¹
大久保忠勝 (Tadakatsu Ohkubo)*² 宝野 和博 (Kazuhiro Hono)*²

要約 銅含有量の極めて低い低合金鋼 (A533B鋼, Cu量: 0.03 wt%) に, 3 MeVのNi²⁺イオンを温度290 Kで損傷量1 dpaまで照射し, 照射硬化を調べるとともに, ミクロ組織をレーザー型3次元アトムプローブ分析により調べた. Cuをほとんど含まないMn/Ni/Siが濃化した直径が4 nm程度以下の極めて微細な析出物が観察され, 析出物の密度は照射量の増加に伴い増加した. 損傷速度が速く短時間の照射条件で析出物が形成することが確認され, Mn/Ni/Si系析出物は従来考えられていたようなCuのクラスタリングを核にした熱平衡的な過程ではなく, Mn/Ni/Si自身の照射誘起析出的な過程で形成する可能性が示唆された. Cuリッチ析出物と同程度の硬化係数を用いて観察されたNi/Mn/Si系析出物のサイズと密度から計算される耐力の増加量は, 超微小硬さの増加量から見積もられる値とほぼ一致した. この結果は, Cuを含まない析出物と含む析出物で脆化に対する影響が同程度であることを示唆する.

キーワード 低合金鋼, イオン照射, 照射脆化, 析出物, アトムプローブ分析

Abstract Radiation hardening and microstructural evolution in low Cu A533B steels (0.03 wt% Cu) irradiated by 3 MeV Ni²⁺ ions at 290 K to 1 dpa were investigated by ultra-micro hardness measurement and laser type three dimensional atom probe analysis. Mn-Ni-Si enriched precipitates were detected in the samples irradiated to 1 dpa by 3DAP analysis. The well-defined precipitates had a size of less than 4 nm, and the number density increased with dose. The formation of the precipitates under high dose rate irradiation suggested that Mn-Ni-Si enriched precipitates were formed by a process such as radiation induced precipitation rather than by thermal equilibrium process. The increase of yield stress calculated by size and number density of the precipitates in 1 dpa irradiated sample using the similar value of hardening efficiency to that of Cu rich precipitates was consistent with that estimated by data of increases of hardness measured by nano-indentation. The result indicates that effects of Mn-Ni-Si enriched precipitates on radiation embrittlement are similar to those of Cu rich precipitates.

Keywords low alloy steels, ion irradiation, radiation embrittlement, precipitates, atom probe analysis

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いく. 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

*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

*2 物質・材料研究機構

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。

そこで軽水炉内で高照射されたA533B鋼中のミクロ組織変化を明らかにするために、実際の監視試験片のミクロ組織を前述の最新の分析手法を用いて調べ、照射量50mdpa以上でのミクロ組織変化の把握を進めその結果を報告してきた⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾。さらに、研究炉照射や電子線照射、イオン照射による模擬照射を行い、照射量が50mdpa以下の低照射量での組織変化や100mdpa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⁾⁽²⁴⁾。本論文では、銅含有量の低い低合金鋼の高照射量での組織変化を把握することを目的に、Niイオン照射により材料に最大で1dpaの損傷を導入し、析出物の形成をレーザー型3次元アトムプローブ分析により調べた。また、超微小硬さを測定することで、観察された析出物の照射硬化への寄与度を検討した。

2. 試験方法

2.1 供試材および照射条件

Cu含有量が0.03wt%と極めて低いA533B鋼板材を用いた。化学組成を表1に示す。

表1 供試材の化学組成(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe
0.18	0.23	1.39	0.007	0.008	0.57	0.03	0.46	0.03	Balance

イオン照射には、米国Materials Diagnostics社のタンデム加速器によるイオン注入ラインを使用した。イオンには、3MeV Ni²⁺イオンを用いた。照射温度は290±3であり、照射中の試料温度は試料にスポット溶接した熱電対で測定した。注入イオンのイオンビームのフラックスは 1.6×10^{11} ions/cm²/sとし、フルエンスは最大 1.6×10^{15} ions/cm²とした。はじき出しエネルギーを $E_d = 40$ eVとしてSRIM2000から計算される損傷速度は、表面から300nmの深さで 1.0×10^{-4} dpa/sであり、損傷量は最大1dpaである。また、

300nm深さ位置での注入されたNiイオンの量は最大0.002wt%である。この量は母材のNi濃度である0.57wt%に比べて非常に小さく、導入されたNiに直接起因するミクロ組織の変化は無視できると考えられる。なお、本報告では特に断りの無い限り各試料の損傷量(dpa)は300nm深さでの値で定義する。

2.2 材料試験および分析

(1) 硬さ測定

硬さは、超微小硬さ測定機(ELIONIX ENT1100)を用い、ナノインデンテーションにより押し込み深さ150nmで測定した。3MeV Ni²⁺イオン照射では、ピーク損傷深さは約750nmであり、最大深さは約1000nmである。超微小硬さ測定では押し込み深さの3倍程度の深さ領域が塑性変形し、この領域の硬さの平均値が測定される。今回の条件では、押し込み深さを150nmとすることで、表面から約500nmまでの深さの平均硬さを測定した。測定は20点以上行い、平均値と標準偏差を得た。

(2) 3次元アトムプローブ分析

3DAP分析は、物質・材料研究機構のレーザーパルス誘起型の位置敏感型3次元アトムプローブを使用して実施した。分析は試料温度30Kで行った。試料は、集束イオンビーム加工装置(FIB)を用いて作製した。FIBのマイクロサンプリング機構を用いて微小サンプル(2×2×20μm)を切り出した後、Wニードルの先端に固定した。次に、FIBの任意形状加工機構を用いて表面から300nmの深さが芯先端の分析領域になるように加工した。分析した試料は、未照射材、0.1dpa照射材および1dpa照射材である。なお、各試料について 1×10^6 原子以上を測定し、原子マップを作成した。

3. 結果

(1) 硬さ測定

損傷量に対する超微小硬さの変化を図1に示す。押し込み深さ150nmで測定した結果であり、表面から約500nm深さまでの損傷領域の平均硬さを示す。また、誤差は20点以上の測定における標準偏差である。硬さは照射量の増加に伴い増加した。

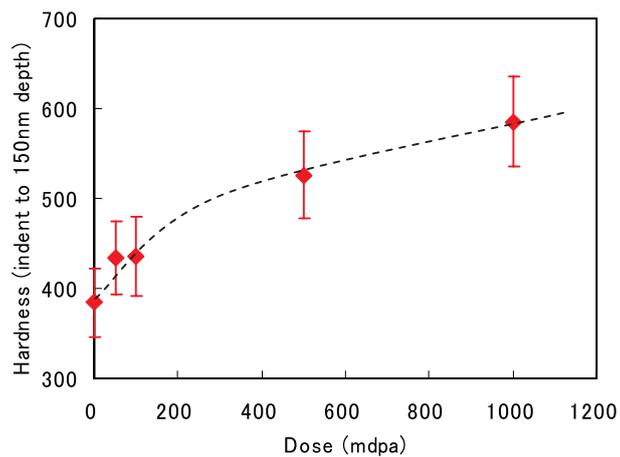


図1 照射に伴う硬さの変化 (誤差は測定標準偏差)

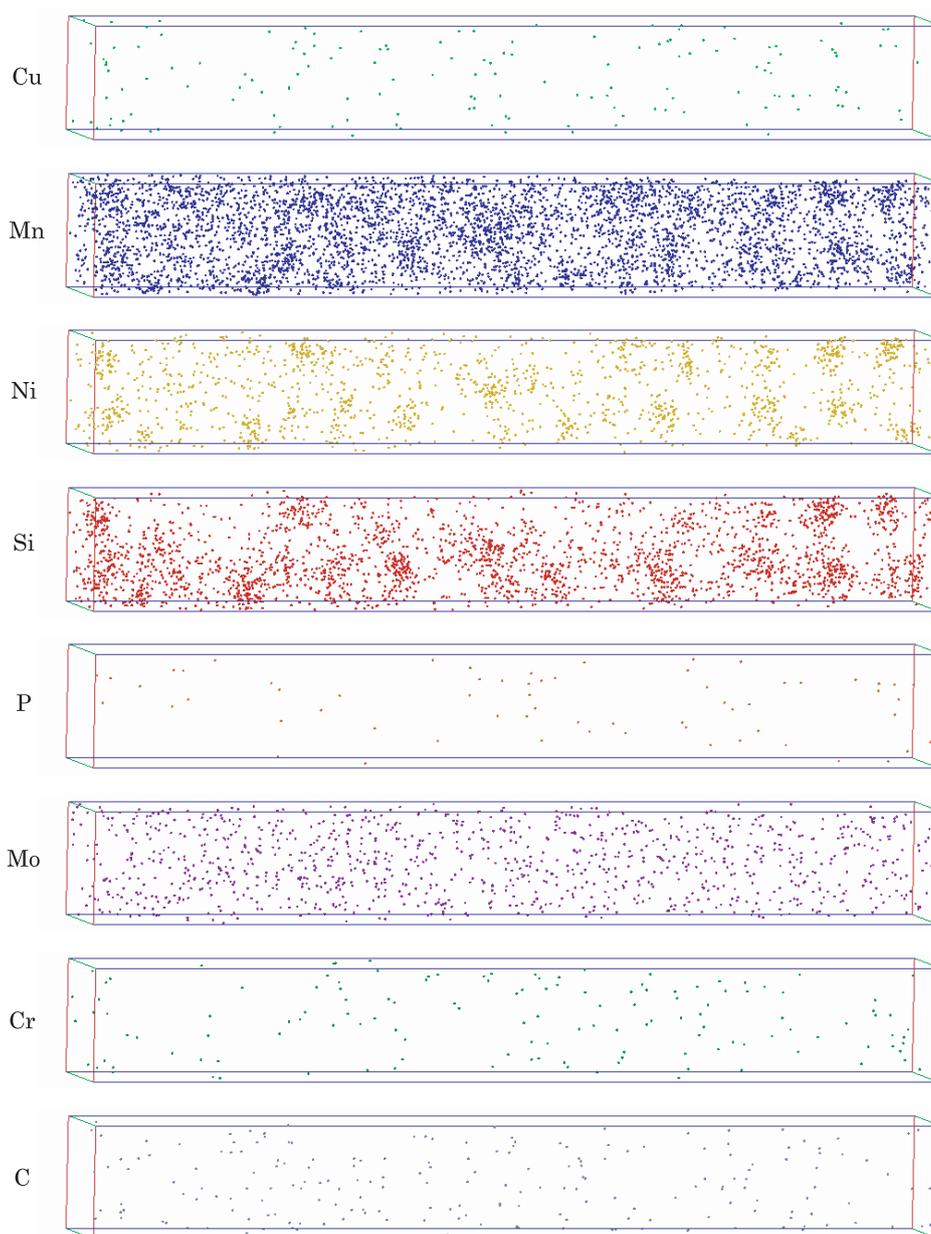


図2 Ni イオン 1 dpa 照射材の原子マップ (体積 13 × 13 × 100nm)

(2) 3次元アトムプローブ分析

1dpa照射した試料を3DAP観察して得られた原子マップの一例を図2に示す。図には、Cu, Mn, Ni, Si, P, Mo, Cr, Cの同一領域の原子マップを示した。同じ位置にMn, Ni, Siが集積している箇所が高密度に確認された。図3には、Mn, Ni, Siが集積した領域を拡大した一例を示す。Mn, Ni, SiとともにCuも同時に示した。Cu原子の集積は認められず、Mn/Ni/Si系の析出物を形成していることがわかる。図4には、析出物の中心を含むように厚さ2nmで切り出した原子マップを示した。中心部でSi濃度が高い傾向が認められる。

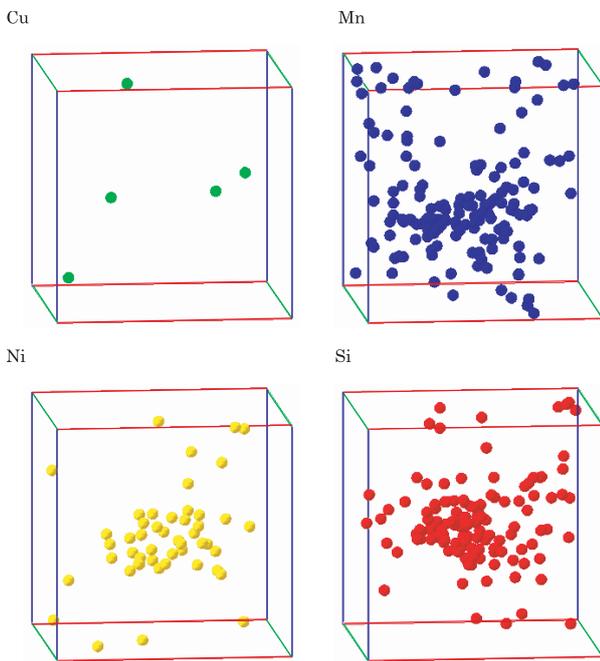


図3 Niイオン1dpa照射材中の析出物 (体積8×8×8nm)

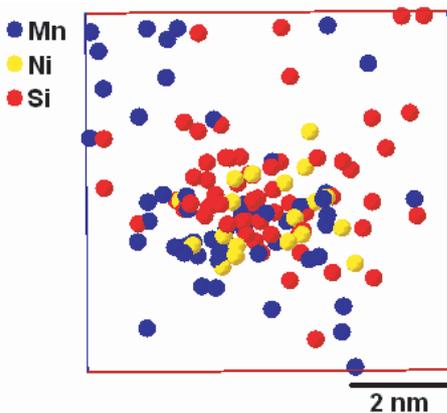


図4 Niイオン1dpa照射材中の析出物の中心部の元素分布 (深さ方向2 nm)

3DAP観察により得られた原子マップから析出物を抽出するためには、析出物を構成する原子を定義する何らかの仮定が必要である。本研究では、析出物の数密度と大きさを概算することを目的に、析出物の中心部により濃縮する傾向が認められたSi原子により析出物を解析した。先の研究⁽²⁰⁾でCuリッチ析出物の中心部を構成するCu原子に適用したのと同じ仮定をSi原子に適用して、Si原子が0.7nm以内の間隔で5個以上集まっているものを析出物と定義した。1dpa照射材の分析データを解析した結果、測定した体積56,700nm³(領域:約13×13×340nm)において、91個の析出物が検出された。数密度を算出すると1.6×10²⁴m⁻³である。また、含まれるSi原子の数は5~50であり、析出物を構成するSi原子数の分布を図5に示した。10個以下のSi原子からなる析出物が主であるが、20個以上のSi原子が集積した析出物も10%程度存在した。析出物の大きさは、析出物を構成するSi原子の回転半径(gyration半径r_g)を求め、回転半径をより直感的な半径に変換するGuinier半径r_Gをr_G=5/3・r_gの関係により計算して求めた。なお、回転半径は次式で計算される。

$$r_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2 + (z_i - \bar{z})^2)}{n}}$$

ここで、x_i, y_i, z_iは析出物を構成する原子の座標であり、 \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} は析出物の重心座標であり、nは析出物を構成する原子の数である。図6に、91個の析出物のGuinier半径r_Gの分布を示した。Guinier半径は

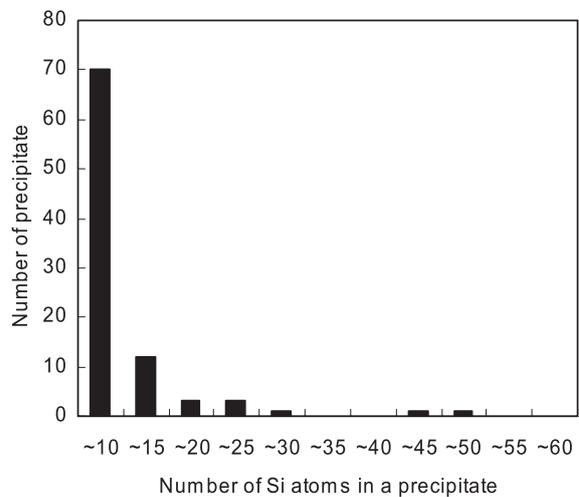


図5 Niイオン1dpa照射材中の析出物を構成するSi原子数の分布

0.4nm から 2.0nm で分布しており，平均値は 1.08nm であった．図7には，Si原子が最も多く集積した析出物（Si原子数 50個）の近傍の Si, Mn, Ni 原子マップを示すとともに，長軸方向に 0.5nm ピッチでの組成の変化をグラフで示した．原子マップの長軸方向は，アトムプローブ分析の z 方向（検出器に対して垂直方向）であり，アトムプローブ分析では最も位置分解能が高い方向である．析出物中心部における Si, Mn, Ni 濃度はそれぞれ 11at%, 8at%, 4at% であった．また，約 4nm の範囲で Si, Mn, Ni が集積していた．Si

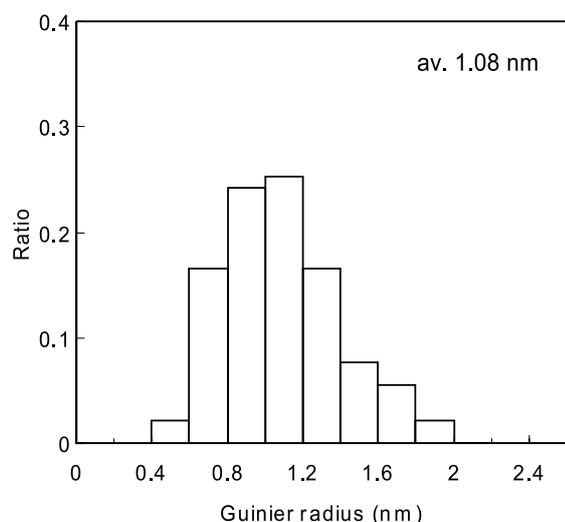


図6 Ni イオン 1 dpa 照射材中の析出物の Guinier 半径の分布

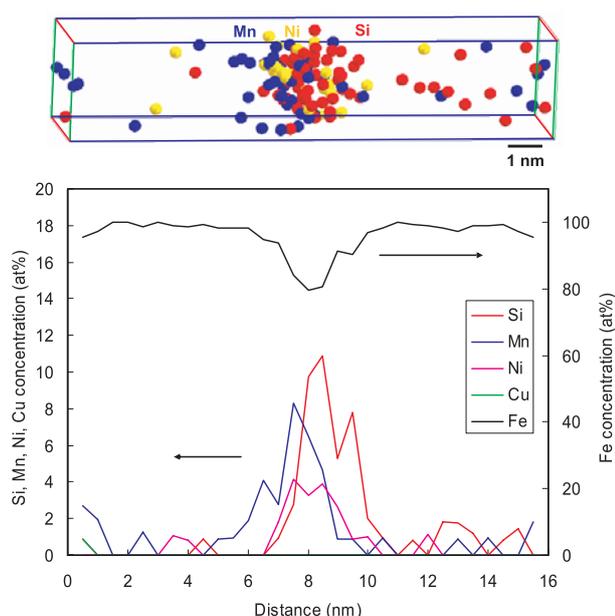


図7 Ni イオン 1 dpa 照射材中の最大 Si 原子集積部（Si 原子 50 個）の Si, Mn, Ni 原子マップと長軸方向の組成変化

原子のみで評価したこの析出物の Guinier 半径は 1.65nm であり，直径は 3.3nm である．Si 原子のみでの評価した析出物の大きさは，Mn, Ni を含めた原子分布から見積もられる大きさに比べて約 20% 程度小さいが，析出物の大きさをおおむね代表していることが確認された．析出物の組成については，Si 原子が 20 個以上集積している析出物を対象に，析出物それぞれについて Guinier 半径内に含まれる元素の比から原子組成を求めた．析出物の平均組成は Fe-(0-0.2)Cu-(1.6-4.3)Mn-(2.5-4.3)Ni-(2.8-6.6)Si であった．ただし，より正確に析出物の大きさや組成を求めるためには，析出物を構成するすべての原子を判定し，その分布から析出物の真の大きさを求めるとともに平均組成および組成分布を求める必要があり，このような解析は今後の課題である．

0.1dpa 照射した試料の観察結果の一例を図8に示す．1dpa 照射材のような明確な Si, Mn, Ni の集積は認められない．1dpa 照射材に適用したのと同じ Si 原子のクラスタリング解析を用いて，析出物の形成を評価した結果，測定した体積 26,000nm³（領域：約 16 × 16 × 100nm）において，1 個の析出物が検出された．含まれる Si 原子の数は 7 個であり，Guinier 半径は 0.84nm であった．ただし，次に未照射材の分析結果を示すが，未照射材においても初期の材料組成の揺らぎによるものと考えられる Si 原子のクラスタが検

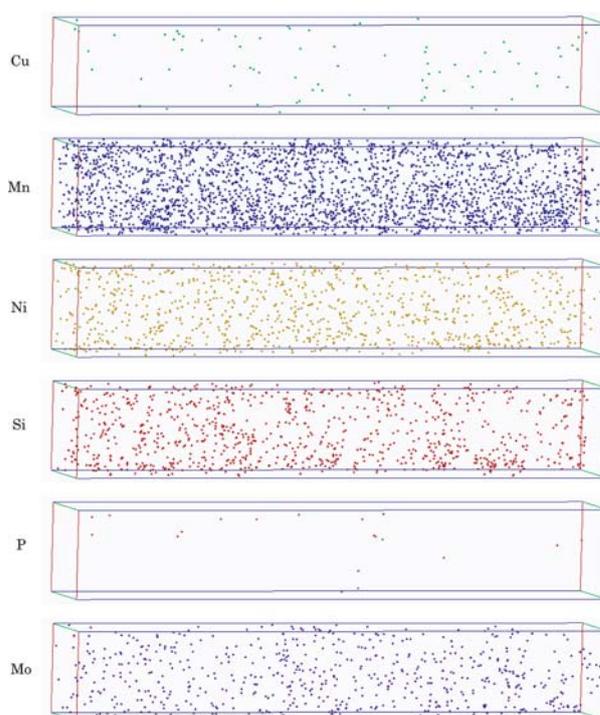


図8 Ni イオン 0.1 dpa 照射材の原子マップ（体積 13 × 13 × 80 nm）

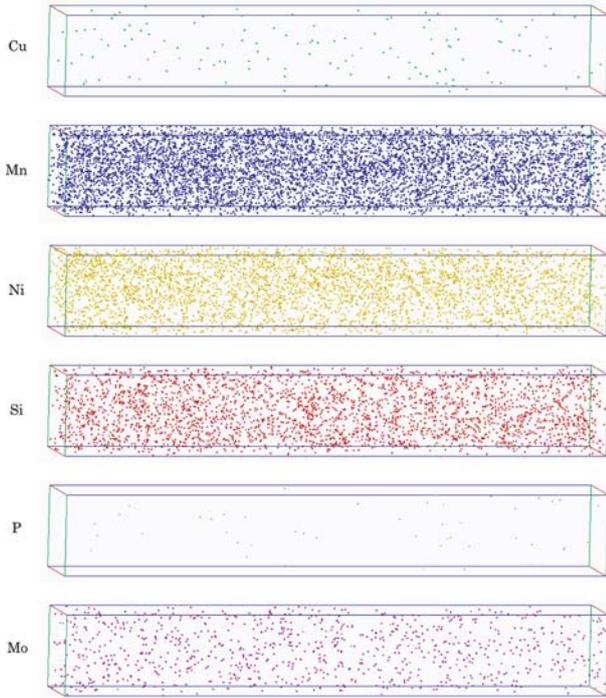


図9 未照射材の原子マップ (体積 15 × 15 × 100 nm)

出されることから、0.1dpa 照射では照射に伴う超微小析出物の形成はほとんど起こっていないと考えられる。

非照射試料の観察結果の一例を図9に示す。0.1dpa 照射材と同様に明確な Si, Mn, Ni の集積は認められない。1dpa 照射材に適用したのと同じ Si 原子のクラスタリング解析を用いて、析出物の形成を評価した

結果、測定した体積 23,000nm³ (領域：約 15 × 15 × 100nm) において、1個の析出物が検出された。含まれる Si 原子の数は5個であり、Guinier 半径は 1.05nm であった。ただし、未照射材で観察された Si 原子のクラスタは初期の材料組成の揺らぎによるものと考えられ、未照射状態で析出物の核となるような初期析出はほとんど存在していないと考えられる。

4. 考察

(1) 析出物

鋼の合金元素である Ni と Mn の鉄中の溶解度は添加量よりも大きいため、一般には析出は生じない。しかし、照射脆化の要因の一つである Cu リッチ析出物のように Cu とともに Ni や Mn も集積した析出物が形成することが明らかになっている。この Ni や Mn のクラスタリング機構については、検討の余地が残されているが、高照射領域において Cu のクラスタリングが誘起すると考えられ、照射促進拡散を考慮した熱時効的な析出過程 (Fe-Cu-Mn-Ni の熱力学モデルによる相平衡過程) が検討されている⁽²²⁾。このモデルによれば、材料中の Cu 濃度が低く、損傷速度が遅いほど Mn と Ni のクラスタリングが促進され、低損傷速度で高照射された低 Cu 材において Mn-Ni リッチな析出物の形成が予測されてきた。Mn-Ni リッチ析出物の形成を示唆する硬さや小角中性子散乱のデータがいくつか報告されている⁽⁷⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾。表2に、本研究

表2 実用低合金鋼 (銅含有量 0.1 wt%以下) の析出物データのまとめ

文献	材料と組成(wt%)					照射条件				析出物					
	鋼種	Cu	Mn	Ni	Si	照射	温度 (°C)	照射量 (10 ¹⁹ n/cm ²)	中性子束 (10 ¹¹ n/cm ² /s)	直径 (nm)	密度 (10 ²³ /m ³)	組成(at%)			
												Cu	Mn	Ni	Si
本研究	A533B	0.03	1.39	0.57	0.23	Ni ion	290	*100	1 10 ⁻⁴			No cluster			
								*1000	1 10 ⁻⁴	2.2	16	0~0.2	1.6~4.3	2.5~4.3	2.8~6.6
発電技研[25]	A533B	0.04	1.50	0.62	0.22	Halden	290	11.4	40~60	3	1.3	<1	4~15	15~21	12~22
Auger [11,12,14]	A508	0.09	1.26	0.57	0.32	PWR	275	2.4	0.9	2.4	-	-	-	-	-
								2.5	0.9	3	3	1	7	5	8
								3.2	1.3	2.6	-	-	-	-	-
								6.6	1.5	3	5	2	4	4	4
								10	2.4	2.6	-	-	-	-	-
								12	-	4	9	1	4	4	5
								14	3.4	2.8	-	-	-	-	-
								16	-	3	11	-	-	-	-
Miloudi[13]	A508	0.07	1.25	0.74	0.19	PWR	288	4.6	-	No cluster					
Carter[26]	A533B	0.06	1.42	0.59	0.2	MTR	288	2.74	5	No cluster					
	A508	0.04	1.4	0.75	0.24			0.113	5	No cluster					
Hydel[23]	溶金	0.023	1.41	1.72	0.53	MTR	295	*14	6×10 ⁹	No cluster, Mn/Ni 不均一分布					
		0.034	1.34	1.64	0.40			*32	6×10 ⁹	No cluster, Mn/Ni/Si 不均一分布					
Miller[27]	母材	0.07	0.46	0.07	0.17	VVER	270	66	42	3~4	-	<1	3	-	15
												<1	3	-	3~4
	溶金	0.06	1.1	-	0.59			35	22	3~4	-	<1	12~15	-	13~14
												<1	2~5	-	11~17

* : 照射量は mdpa、中性子束は dpa/s 単位

結果とともに中性子照射された Cu 含有量が 0.1wt% 以下の実用低合金鋼における析出物についてのデータをまとめたものを示す。1 dpa イオン照射材で観察された Mn/Ni/Si 析出物は、これまでに文献で報告されている Cu をほとんど含まない析出物とサイズや組成がほぼ同様であり、研究炉照射などの中性子照射と同様な析出がイオン照射によっても生じることが確認された。

高い照射領域で照射脆化因子として発現する Late-Blooming 相の一つと見込まれている Mn-Ni リッチ析出物を調べるためには、低い損傷速度でかつ高い照射領域という限定された条件で照射された材料の評価が必要と考えられてきた。本研究において、イオン照射という非常に損傷速度の速い照射条件下においても Cu をほとんど含まない Mn/Ni/Si が濃化した極めて微細な析出物が形成することが示されたことは、この考え方を覆す新たな知見であり、イオン照射が析出の基礎課程を研究する上で有効な模擬照射ツールであることを示すものである。また、損傷速度が速く短時間の照射条件で析出物が形成することは、Mn/Ni/Si 系析出物が従来考えられていたような Cu のクラスタリングを核にした熱平衡的な過程ではなく、点欠陥クラスタ等の析出サイトに Mn/Ni/Si 自身が照射誘起偏析することで析出する照射誘起析出的な過程で形成する可能性を示唆するものと考えられる。ただし、Mn/Ni/Si 系析出物の析出過程の解明については今後の課題である。

(2) 照射脆化への寄与の検討

本研究で 1dpa 照射材に観察された Cu をほとんど含まない Mn/Ni/Si 系析出物も Cu リッチ析出物と同様に硬化型脆化に寄与すると考えられる。硬化モデルには Cu リッチ析出物に広く適用されている Russell-Brown モデル⁽²⁸⁾を用いる。このモデルでは、耐力増加 $\Delta\sigma_{ppt}$ は次式で表される。

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

$$\tau = \frac{Gb}{L} \left(1 - \left(\frac{E_{ppt}}{E} \right)^2 \right)^{3/4}$$

$$\frac{E_{ppt}}{E} = \frac{1}{\ln(r_c/r_0)} \left[\frac{G_{ppt}}{G} \ln \left(\frac{r_{ppt}}{r_0} \right) + \ln \left(\frac{r_c}{r_{ppt}} \right) \right]$$

ここで、 F_s はシュミット係数、 τ はせん断応力(MPa)、 G_{ppt} は析出物のせん断弾性係数、 G はマトリックスのせん断弾性係数 (= 49 GPa)、 b はパーガースペクト

ル (= 0.25nm)、 r_0 は転位の内側のカットオフ半径 (= $2.5 \times b$)、 r_c は転位の外側のカットオフ半径 (= $1000 \times r_0$)、 r は析出物半径(nm)、 L は粒子間距離 (= $1.77r/V_f^{1/2}$)、 V_f は析出物の体積割合である。なお、この式では転位をらせん転位と仮定し、転位に関する定数 b 、 r_0 、 r_c はよく使用される値を用いた⁽²⁹⁾。上記モデルにより析出物による耐力増加量を求めるためには、析出物のせん断弾性係数 G_{ppt} が必要である。この値は析出物の組成や形状に依存し、球形の純 Cu 析出物では 30GPa であることが知られているが、今回 1dpa 照射材で観察されたような複雑な組成と構造の Mn/Ni/Si 系析出物についてはほとんどわかっていない。そこで、超微小硬さのデータから耐力増加を評価するとともに、ミクロ組織データからの計算値と比較して、Mn/Ni/Si 系析出物のせん断弾性係数 G_{ppt} を検討した。

本研究でシミュレーション照射に用いた 3MeV Ni イオンの場合、極めて表面近傍に損傷形成領域は限定される。このため、ナノインデンテーションを用いて超微小硬度として損傷領域のうち表面から約 500nm までの平均硬さを測定している。超微小硬度には押し込み荷重依存性があり、荷重が小さくなるほど測定される硬さは大きくなる傾向がある。このため、ピッカース硬さと耐力の関係 ($\sigma = k \cdot H$) のように耐力を簡易に推定することは難しい。しかし、超微小硬度とピッカース硬さの関係を検討し、超微小硬度と耐力を結びつける手法がいくつか提案されている⁽³⁰⁾。安田ら⁽³⁰⁾により 100keV He イオンを純銅に照射した場合の耐力が超微小硬度から評価され、照射量依存性が報告されている。ここでは、安田らにより用いられているピッカース硬さ (H) と超微小硬度 (H_c) の関係 $H = (P) \cdot H_c$ を用いる。 (P) は比例定数であり、材料に無関係で、超微小硬度測定荷重 (P) にも依存する。本研究での測定荷重範囲は 250mgf (未照射材) ~ 370mgf (1 dpa 照射材) であり、報告されている (P) と荷重の関係⁽³⁰⁾によれば (P) は 0.55 ~ 0.60 となる。本研究では測定荷重範囲が狭く、 (P) の値の変化も小さいことから、荷重依存性を無視して、 $(P) = 0.55$ と仮定した。

アトムプローブ分析では、0.1dpa 照射では析出物の形成は認められず、1dpa 照射で析出物が観察された。このため、析出物形成に伴う硬さの増加量は、1dpa 照射材と 0.1dpa 照射材の超微小硬度の差で定義し、 $H = 149$ とした。 $(P) = 0.55$ とすると、ピッカース硬さの増加量は $H_c = 81$ と計算される。ピッ

カーブ硬さと耐力の関係として経験的によく $\sigma_y = 3.27 \cdot H^{(31)}$ の関係が用いられるが、実用低合金鋼やそのモデル合金では3以下の比例定数となる報告もあり、ここでは中程度Cuを含有する実用低合金鋼の硬さと耐力データの関係⁽¹⁹⁾から $\sigma_y = 2 \cdot H$ として評価した。超微小硬度測定データから評価される1dpa照射材における析出物形成に伴う耐力の増加量は $\Delta\sigma_y = 161$ (MPa) と概算される。

1dpa照射材で観察されたMn/Ni/Si系析出物の平均半径、数密度および体積割合はそれぞれ1.08nm, $1.6 \times 10^{24} \text{m}^{-3}$, 0.84%である。この析出物のデータを用いて、析出物による耐力増加を G_{ppt}/G をパラメータとして計算した値を図10に示す。超微小硬度測定データから概算された1dpa照射材における析出物形成に伴う耐力の増加量は $\Delta\sigma_y = 161$ (MPa) であり、 $G_{ppt}/G = 0.6 \sim 0.7$ の場合にほぼ一致する。中程度Cuを含有する実用低合金鋼のCuリッチ析出物では $G_{ppt}/G = 0.65 \sim 0.7$ の値が報告され⁽¹⁹⁾、Cuを0.2~0.4%含む溶接金属では $G_{ppt}/G = 0.6$ の値が報告されている⁽²⁶⁾。Mn/Ni/Si系析出物に対するせん断係数の評価は超微小硬度測定データおよび限られたミクロ組織データに基づく概算であるが、Cuリッチ析出物と同程度のせん断係数であると考えられる。この結果は、Mn/Ni/Si系析出物が硬化に対してCuリッチ析出物と同様な寄与があることが示唆される。

また、本研究で3DAP分析を行った極低Cu材の

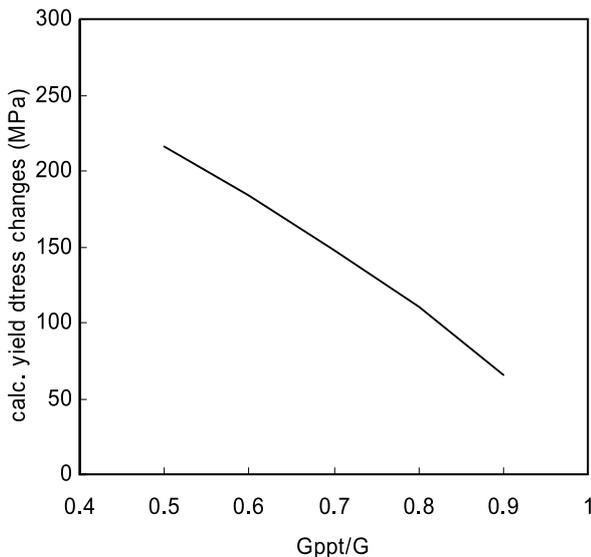


図10 析出物とマトリックスのせん断係数の比 (G_{ppt}/G) をパラメータとしてNiイオン1dpa照射材の析出物データをもとに計算した耐力増加の計算値

1dpa照射材については、詳細なTEM観察がすでに実施されており、マトリックス損傷としてバーガースベクトルが $b = a\langle 100 \rangle$ の格子間原子型の転位ループが形成していることを報告している⁽¹⁸⁾。なお、表面から300nm深さにおける転位ループの組織データは、平均直径および密度はそれぞれ2.5nmおよび $1 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ である。転位ループ形成に伴う耐力の増加の評価にはOrowanモデルが広く用いられる。このモデルでは、耐力増加 $\Delta\sigma_{md}$ は次式で表される。

$$\Delta\sigma_{md} = \alpha G b \sqrt{N \cdot d}$$

ここで、Nは欠陥の密度、dは欠陥の直径、Gはせん断係数、bはバーガースベクトルの大きさであり、 α は欠陥の種類により異なる定数である。 α は0.2~1の範囲であり⁽³²⁾、転位ループについてよく使用される0.4を用いた。観察された転位ループの平均直径および密度を用いて計算される耐力増加は25MPaである。これは、析出物の形成による耐力増加に比べてかなり小さい。この結果は、析出物の形成が高照射量では照射脆化の主要因となっており、いわゆるマトリックス損傷の形成による脆化は大きく寄与しない可能性を示唆すると考えられる。

5. まとめ

極めて銅含有量の低い低合金鋼の照射に伴う組織変化を把握するために、Niイオン照射により材料に最大で1dpaの損傷を導入し、照射硬化を調べるとともに、析出物の形成をレーザー型3次元アトムプローブ分析により調べた。得られた主な成果は以下のとおりである。

- (1) レーザーパルス型3次元アトムプローブを用いることで、試料が非常に弱く破壊しやすいため従来型の電界パルス型アトムプローブではデータ取得が非常に困難であった高照射量までイオン照射された低合金鋼の分析に成功し、Cu濃度の低い低合金鋼でCu以外の析出物、Mn-Ni-Si系析出物が高密度に形成することを確認した。
- (2) 析出物の直径は4nm程度以下であった。
- (3) 損傷速度が速く短時間の照射条件で析出物が形成することが確認され、Mn/Ni/Si系析出物は従来考えられていたような熱平衡的な過程ではなく、照射誘起析出的な過程で形成する可能性が示された。
- (4) Cuリッチ析出物と同程度の硬化係数を用いて観

察されたNi/Mn/Si系析出物のサイズと密度から計算される耐力の増加量は、超微小硬さの増加量から見積もられる値とほぼ一致した。この結果は、Cuを含まない析出物と含む析出物で脆化に対する影響が同程度であることを示唆する。

- (5) マトリックス損傷としてTEM観察されている転位ループによる硬化量との比較から、今回の照射条件下ではNi/Mn/Si系析出物の形成が主要因となっていることがわかった。
- (6) 照射脆化機構の解明に向けた基礎的研究のツールとしてイオン照射が活用できることを示すとともに、イオン照射+集束イオンビーム加工+レーザーパルス型アトムプローブの組み合わせが有効な照射脆化研究ツールであることが示された。

文献

- (1) J.R. Hawthorne, ASTM STP 484, 96 (1970).
- (2) ASME Sec. XI Appendix A (1974).
- (3) Regulatory Guide (R.G.) 1.99 Rev.1 (1977).
- (4) 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. Bourgoin, 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) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, INSS MONOGRAPHS No.1, Institute of Nuclear Safety System, Incorporated, Japan (2001), [in Japanese].
- (20) K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakata, K. Hono, Y. Nagai and M. Hasegawa, J. Nucl. Mater., 340, 247 (2005).
- (21) K. Fujii et al., INSS Journal, 12, 240 (2005).
- (22) G.R. Odette and G.E. Lucas, Radiation Effects & Defects in Solids, 144, 189 (1998).
- (23) 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).
- (24) T.J. Williams and W.J. Phythian, Proc. 17th International Symposium on Effects of Radiation on Materials, ASTM STP 1270, ASTM, p. 191 (1996).
- (25) 平成15年度 高経年化対策関連技術調査等 事業報告書 [プラント高経年化に関する安全対策技術等に関する調査研究] (財)発電設備技術検査協会, H15年9月.
- (26) R.G. Carter, N. Soneda, K. Dohi, J.M. Hyde, C.A. English and W.L. Server, J. Nucl. Mater., 298, 211 (2001).
- (27) M.K. Miller, K.F. Russel, J. Kocik and E. Keilova, J. Nucl. Mater., 282, 83 (2000).
- (28) K.C. Russell and L.M. Brown, Acta Metallurgica,

20, 969 (1972).

(29) R. Kampmann et al., Proc. 7th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors, NACE, p.679, (1995).

(30) 微小試験片材料評価技術の進歩, 日本原子力学会, (1992).

(31) J.T. Buswell, E.A. Little and R.N. Sinclair, ASTM STP, 1325, 30 (1999).

(32) G.E. Lucas, J. Nucl. Mater., 206, 287 (1993).