

原子炉容器鋼材の中性子照射脆化モデルの現状

A Review on a Neutron Irradiation Embrittlement Model of Reactor Vessel Steel

中田 早人 (Hayato Nakata)*

要約 原子炉容器の照射脆化について、その脆化モデルに関する研究の推移を追ってみた。1950年代からこの照射脆化に関する研究論文が見られ、軽水炉の原子炉容器用鋼材である低合金鋼とガス冷却のマグノックス炉用原子炉容器鋼材であるMild Steel（軟鋼）の脆化モデルについてそれぞれ米国と英国で研究が進められている。いずれのモデルもマトリックスの硬化と銅の析出物による硬化が要因とされている。最近では、これらの他にニッケルとマンガン化合物の析出や粒界におけるリンの析出が更なる要因とする研究報告がある。

キーワード 原子炉容器, 照射脆化, 脆化モデル

Abstract We attempted to follow the transitions that have taken place in research on embrittlement models with respect to irradiation embrittlement of reactor vessels. Research papers relating to irradiation embrittlement were first observed starting in the 1950's. Research was respectively conducted in the U.S. on low alloy steel, which is used for the reactor vessels of light water reactors, and in the U.K. on Mild steel, which is used for the reactor vessels of gas-cooled magnox reactors. The factors behind the embrittlement in both models consisted of hardening of the matrix and hardening caused by copper precipitates. Recently, precipitation of nickel and manganese compounds as well as precipitation of phosphorous at the grain boundary have also been indicated as embrittlement factors in addition to those previously described.

Keywords Reactor vessel, Irradiation embrittlement, Embrittlement model

まえがき

原子炉容器鋼材が運転中に中性子を受けてその材料特性が変化する照射脆化という事象は、原子力利用の初期から既に知られており、これに関する研究が長年にわたって行われてきている。特に米国ではNRL（海軍研究所）における研究あるいはNRC（原子力規制委員会）によるHSST（Heavy-Section Steel Technology）プログラムが知られている。一方、米国と同様に原子力発電を古くから行ってきた英国においてもハーウェル研究所をはじめとして、マグノックス炉容器鋼材の照射脆化の研究を行っている。

原子力発電所では、原子炉容器鋼材の照射脆化の進展を予測するため、原子炉容器内に監視試験片を挿入し、それを適宜取り出し試験することによって前倒しで材料の特性を評価している。現在国内で用いられている脆化予測式はこの監視試験片のデータ

や材料試験炉でのデータを用いて作られたものである。

近年、照射脆化の物理モデルに関する記述が国内外の文献で見られるため、いくらか過去に遡って脆化モデルの研究の推移をまとめてみた。

1. 照射硬化と脆化

照射によって、鋼材は図1に示すように降伏強さの増加、引張強さの増加、延性の低下を生ずることが知られている。

1957年に、Cottrell(英)は鋼材の試験炉での照射による硬化を降伏強さによって表し、次式のように中性子の照射量の関数として示した。

$$= A(\quad t)^{1/3} \quad (1)$$

ここで、Aは定数、 ϕ は中性子束、tは照射時間

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

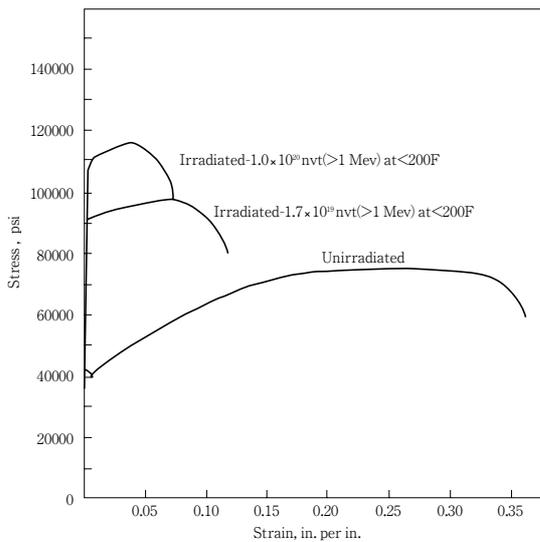


図1 A212鋼の応力歪み線図に対する中性子照射の影響⁽¹⁾

である。Cottrellはまた、En2 Mild Steel(軟鋼)及びASTM A212鋼の試験データから照射によるシャルピー遷移温度の上昇を、上式と同様照射量の関数として次式で表した⁽²⁾

$$T = 55(t)^{1/3} \tag{2}$$

ここで、Tの単位は、tは高速中性子(E > 1MeV)の照射量で単位は 10^{18} ncm^{-2} である。

1960年に、Porter(米)は図2に示す照射量と遷移温度の上昇量の79点の試験データから次式を導いた⁽¹⁾

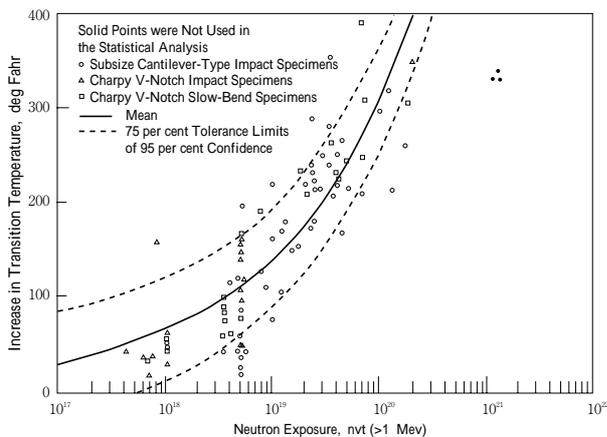


図2 炭素鋼と低合金鋼の衝撃特性に対する中性子照射量の影響 (照射量: < 500°F)

$$T = 31.084(t/10^{17})^{1/3} + 2.087 \tag{3}$$

ここで、Tの単位は°F、tの単位はnvt (E > 1MeV)である。PorterはCottrellの式を同じ単位で表したところ(3)式の照射量に掛かる係数は31.5となった。Porterはまた、照射硬化と脆化に対する照射温度の影響について着目している。この時点でのWilson(英)らによるASTM A212B鋼のデータから、脆化は図3に示すように400°F(205℃)までは温度に依存せず、それより高温になると温度の上昇につれて脆化の度合いが小さくなる。この挙動で重要なのは、降伏強さや引張強さで代表される硬化と遷移温度で示される脆化の温度依存性が異なっていることである。図では450°F(232℃)から600°F(316℃)にかけて遷移温度が急低下し、殆んどゼロに達しているのに対し、降伏強さや引張強さは750°F(400℃)までゆっくりと下がっている。これは降伏強さと遷移温度の移行量とは限られた温度範囲においてのみ一定の関係が成り立つことを示している。

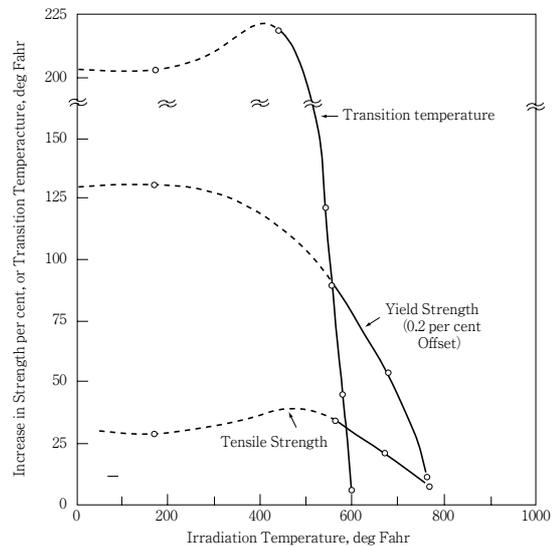


図3 A212鋼の機械的特性に対する照射温度の影響⁽¹⁾ (照射量: $2 \times 10^{19} \text{ nvt} (< 1 \text{ MeV})$)

1.1 英国マグノックス炉容器鋼材の脆化研究

1962年までにCottrellが示した先の照射量の1/3乗に比例するという照射量依存の式を検討するのに

十分なマグノックス炉鋼材の照射データが得られた。Nichols(英)は図4に示すシリコン脱酸の軟鋼

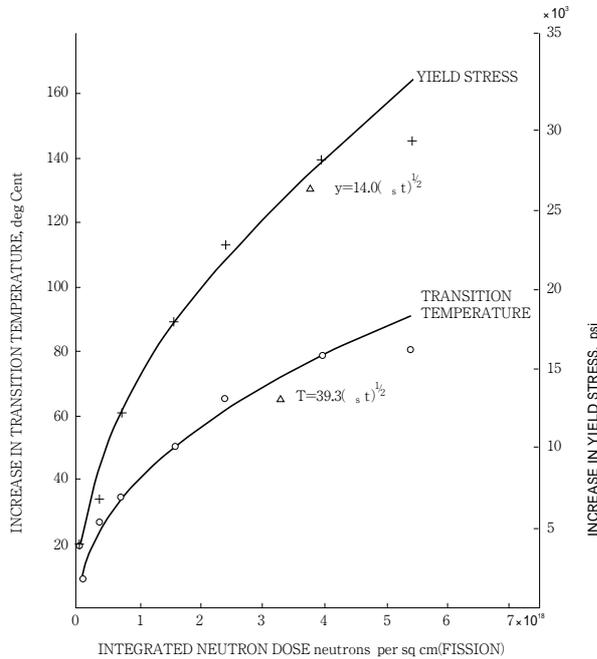


図4 シリコン脱酸軟鋼の降伏強さと遷移温度に対する中性子照射量の影響(照射温度: 85)

を85 で照射して得られたデータから、降伏強さおよび遷移温度の移行量とも以下の照射量の1/2乗に比例する式を示した(3)

$$y = 14.0(t)^{1/2} \quad (4)$$

$$T = 39.3(t)^{1/2} \quad (5)$$

ここで、 y の単位はksi、 T の単位は °C として t の単位は 10^{18} ncm^{-2} である。

1965年にBartonは3種類の軟鋼を100 - 350 の温度で照射した材料の引張試験による硬化の温度依存性を調べた。照射量は $2.5 \times 10^{17} \text{ ncm}^{-2}$ で照射量の1/2乗に依存する次の式を示した。

$$y = A(t)^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 A はBarton係数と呼ばれ、降伏強さの上昇分を表すもので、図5にその温度依存性を示す。

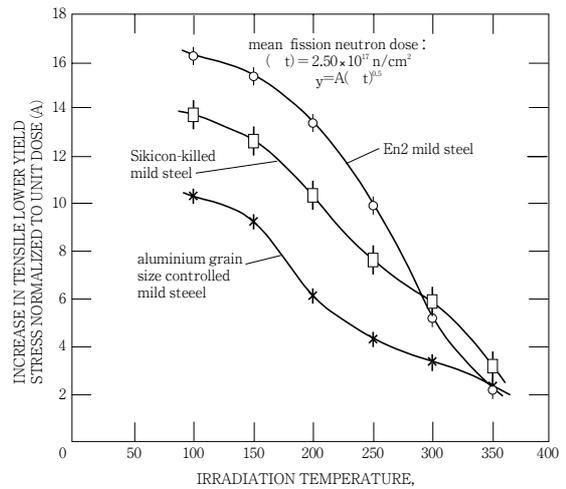


図5 軟鋼の照射硬化に対する照射温度の影響

図から、いずれの材料も同様な温度依存性を示し、100 - 350 の範囲で急激に減少している。硬度が最も高くなるのはEn2鋼で、最も低いのはアルミニウム脱酸材である。Bartonはこの差を鋼材に含まれる窒素(N)の量によると考えた。その後の研究でLittle(英)は格子間の窒素原子(遊離N)が照射により生じた欠陥を安定化及び強化することによると考えた(4)遊離Nの量は、En2材が200ppm、シリコン脱酸材が100ppmそしてアルミニウム脱酸材はほぼゼロであった。Littleは遊離Nと照射による硬化の関係を照射後の加熱による脆化の回復の研究から導き出した。50 で $2.4 \times 10^{18} \text{ ncm}^{-2}$ 照射後に200 - 400 の温度範囲で加熱したときの遊離Nの量と降伏強さのデータを図6に示す。照射後はほぼゼロになっていたNが加熱により徐々に増加して照射前の値に近づくにつれ、降伏応力は低下している。

1.2 軽水炉压力容器鋼材の脆化研究

軽水炉压力容器鋼材はマグノックス炉軟鋼とは異なり、A302B、A533B及びA508のような高強度の低合金鋼(Mn - Mo鋼 / Mn - Mo - Ni鋼)である。当初、この種の材料の脆化はCottrellの照射量の1/3乗則に従うことがPorterによって示されたが、その後のBerggren(米)の研究では照射量が $10^{17} - 10^{20} \text{ ncm}^{-2}$ の範囲でCottrell / Porterの1/3乗則に合うかを検討したところ、図7に示すように $4 \times 10^{18} \text{ ncm}^{-2}$ 付近から1/3乗則の曲線から外れることを

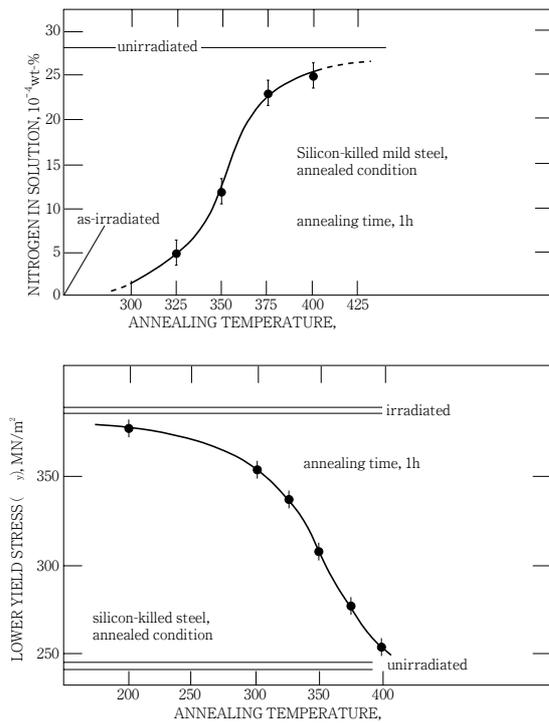


図6 シリコン脱酸軟鋼の照射後の加熱処理の影響
(照射量: $2.4 \times 10^{18} \text{n/cm}^2$ 照射温度 50°C)

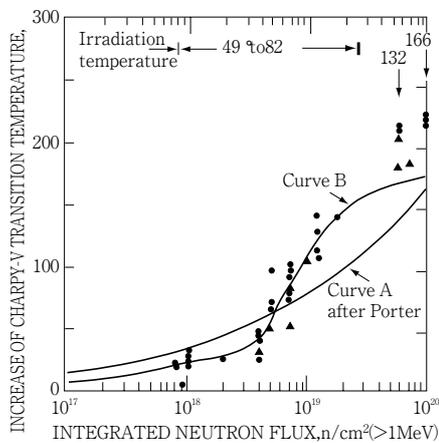


図7 低合金鋼のシャルピー遷移温度に対する照射量の影響

確認した⁽⁵⁾

また、照射温度の影響については、既に述べたように図5に示したマグノックス炉軟鋼の場合と異なり、図3に示すように 400°F (205°C) までは温度に依存せず、それ以上の温度では温度の上昇につれて

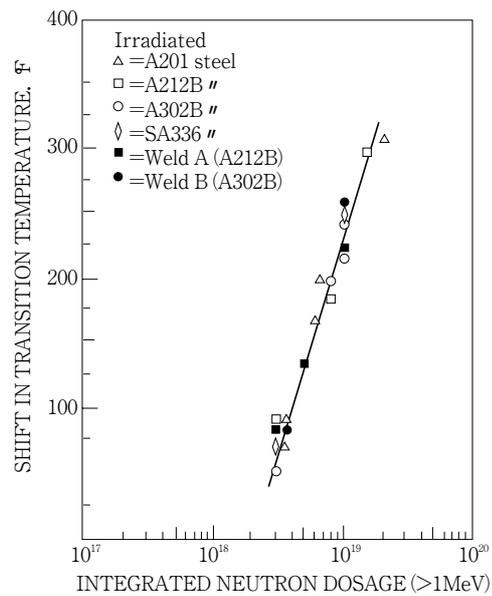


図8 照射量と遷移温度移行量との関係
(照射温度: $< 200^\circ\text{F}$)

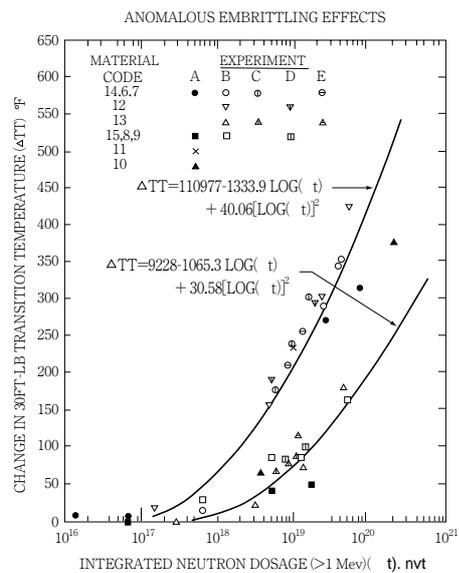


図9 A302B鋼の遷移温度移行量に対する照射量の影響
(照射温度: $450 - 520^\circ\text{F}$)

脆化の度合いは急激に低下する傾向を示している。Hawthorne(米)が1961年に示した⁽⁶⁾図8の材料試験炉(MTR)における各種鋼材の照射量に対する遷移温度移行量のデータでは、材料の種類による差は殆んど見られないが、1964年にCarpenter(米)が

示した⁽⁷⁾A302B鋼のデータでは図9に示すように同じ材料でもHeatによって脆化の感受性の高いものとそうでないものがあり、照射量の関数として図中に二つの式が示されている。これは熱処理による金属組織の差によると考えられる。

1950年代から1960年代にかけては、以上述べたように照射による材料特性の変化を降伏応力あるいは脆性遷移温度で評価し、それらに影響を及ぼすパラメータとして中性子照射量 ($E > 1\text{MeV}$) と照射温度に着目している。

2. 銅(Cu)の影響

1969年にPotopovs(米)らは銅の存在が原子炉容器鋼材の照射脆化に大きな影響を及ぼすことを公表した。その時点では銅の役割については物理的な説

明がなされなかった。1972年にRussell(英)らが銅の析出による鋼の硬化モデルについて発表した。

2.1 不純物の影響

1960年代中頃には、鋼材中の不純物元素は脆化の感受性がバラつく原因と考えられていた。米国海軍研究所(NRL)では銅(Cu)、リン(P)、イオウ(S)及びバナジウム(V)のような不純物がA302B鋼やA543鋼の板材や溶接部の脆化に及ぼす影響を調査するための研究が行われ、不純物を少なくすることによって、550°F(288)の照射温度での脆化が著しく改善されることが示された。1969年にPotopovsとHawthorneが公表したA302B鋼を用いた試験結果を図10に示す⁽⁸⁾

不純物の少ない材料 ($0.003\text{wt}\% \text{P}$,

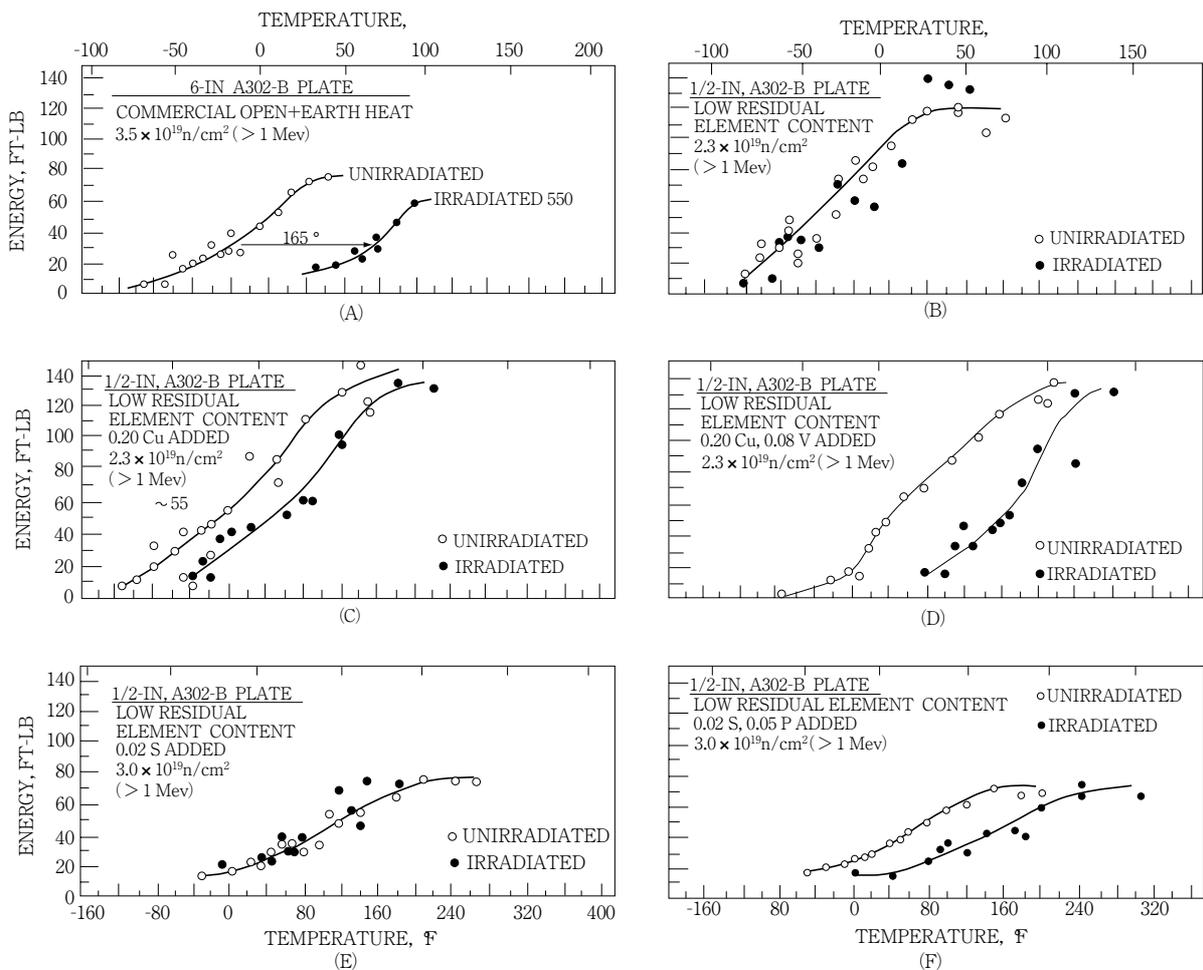


図10 A302B鋼の不純物による照射脆化への影響

0.004wt%S, < 0.005wt%Cu, < 0.005wt%V, < 0.005wt%N) では脆化が殆んどみられない。0.2wt%の銅を添加すると遷移温度は上昇するが、窒素やバナジウムを添加しても殆ど影響は見られない。イオウは遷移温度に対する影響は見られないが、未照射材を比較すると上部棚エネルギーは60%に減少している。これはMnSの介在物によるとされている。リンの添加も銅と同程度の影響が見られる。また、溶接金属については銅含有量の少ない手溶接のものと同含有量の多いサブマージドアーク溶接のものについて試験したところ、後者のものについて銅とニッケルの強い影響が観察されている。

この研究結果をきっかけに、照射脆化に影響を及ぼす元素は銅とリンであるとして、米国の原子力規制委員会が1970年代の中頃までに、米国の監視試験データを基にReg.Guide 1.99を発行するに至った。また、ニッケルの影響については1980年代中頃に発行されたReg.Guide 1.99 Rev.2の中で考慮されている。

2.2 銅の析出による硬化のモデル

1972年にRusselとBrown(英)は硬化や脆化における銅の役割について理論的な説明を行った⁽⁹⁾。そのモデルは原子力の分野ではなく一般の建設の分野から生まれたものであった。橋などの構造物の耐食性を良くするために鋼材に銅を添加することが行われた。このような鋼材では400 - 600 で過飽和の成分が析出する時効硬化が見られる。

鉄 - 銅系の材料における析出の特徴は、最初に小さいコヒーレントなBCC(体心立方格子)のクラスターが生じ、それが9 nmの大きさまで成長し、その後インコヒーレントなFCC(面心立方格子)の銅の析出物に変化していくことである。この系の硬化を説明するためにRusselとBrownは高密度のコヒーレント析出物により生ずる硬化のモデルを開発した。鉄 - 銅系材料が475 - 525 の温度でピーク硬さとなったときの降伏強さのデータから銅の含有量の関数として下式を導いた：

$$\sigma_{\max} = 3.57 \times 10^3 f^{1/2} - 71 \quad (7)$$

ここで、fは鋼中に固溶している銅の体積割合で

ある。の単位はMPaである。

3. 照射脆化モデル

最近の微細組織観察手法の進歩と相まって、脆化モデルの検討が進められており、現在照射脆化のモデルで知られているのは英国のFisherのモデルと米国のOdetteのものである。これらのモデルは二つの基本的な照射硬化過程に基づいている。即ち、点欠陥クラスターの生成によるマトリックスの硬化と銅リッチの析出物によるものである。

3.1 英国のモデル

1984年にFisherらがMagnox炉の照射脆化を予測するためのモデルを検討し、脆化による降伏強さの上昇分 $\sigma_{\text{tot}}(t)$ を下式で求めている⁽¹⁰⁾

$$\sigma_{\text{tot}}(t) = \sigma_{\text{dam}}(t) + \sigma_{\text{Cu}}(t) \quad (8)$$

ここで、 $\sigma_{\text{dam}}(t)$ と $\sigma_{\text{Cu}}(t)$ はそれぞれ照射により生成した点欠陥の集合体と銅の析出物による硬化である。

第1項はマトリックス損傷による項で高速中性子の照射量に依存し、下式で表される。

$$\sigma_{\text{dam}}(t) = A(\phi t)^{1/2} \quad (9)$$

ここで、AはBarton係数といわれ、成分(特に窒素)、熱処理、材質、照射温度及び中性子スペクトルに依存する値とされている。最近、温度補正パラメータ F_T を用いることによって、マトリックス損傷に対する温度依存性が取り入れられた⁽¹¹⁾

$$\sigma_{\text{dam}}(t) = A' F_T (\phi t)^{1/2} \quad (10)$$

ここでA'は材料に関する定数、 F_T は照射温度に関する関数で190 では1である。

第2項は、銅による硬化の成分で鋼材中の銅の量、温度及び時間の関数として熱時効による挙動を基にモデル化された。熱時効の場合はピーク硬さまでの対数的な上昇とその後析出物の過時効が起こるにつれ対数的な低下が起こる。析出物の核形成と成長の特性は照射も熱時効の場合も変わらないが、ピー

ク硬さまでの時間は照射量に依存する．ピーク硬さはRussellとBrown（1972）によって示された析出硬化モデルに従って下式で与えられた．

$$\sigma_{Cu}^{max}(t) = 3.6 \times 10^3 f^{1/2} - 60 \quad (11)$$

ここで f は鋼中に固溶している銅の体積割合である． σ_{Cu} の単位はMPaである．

この関係式は多数の照射されたマグノックス炉鋼材のデータから得られたものであり，PWR原子炉容器鋼材に適用するにあたって，1987年にFisherとBuswellによって以下の式に変更された⁽¹²⁾

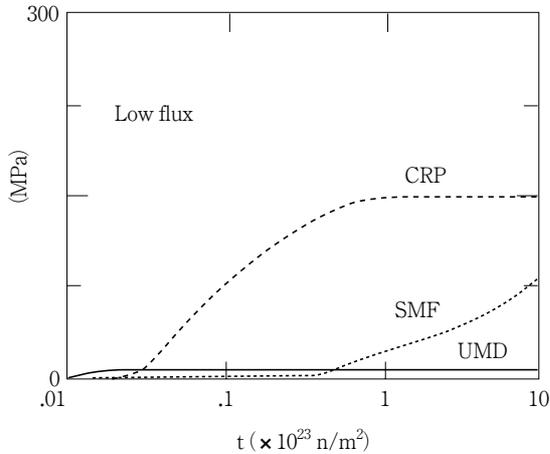
$$\sigma_{Cu}^{max}(t) = 4.5 \times 10^3 f^{1/2} - 90 \quad (12)$$

銅による析出硬化はピークに達した後は低下していくと考えられていたが，照射の場合も過時効の事象が起こるという確証がないため，ピーク到達後はそのままその硬さを維持すると仮定された．この二つの硬化要素を加算したFisherの改訂モデルを図11に示す⁽¹³⁾

3.2 米国のモデル

原子力規制委員会の委託研究でカリフォルニア大学サンタバーバラ校のOdetteらは中性子照射による鋼材の硬化と脆化の要因を

- 銅リッチの析出物（CRP）
- 安定なマトリックス欠陥（SMF）



不安定なマトリックス欠陥（UMD）の3つの要素によるものと考えた⁽¹⁴⁾

銅の析出については，Fisherのように熱時効による硬化の実験的モデルではなく，理論的な中性子フラックス依存の拡散モデルを使っている．

マトリックス欠陥については十分解明されていないが，不安定欠陥は小さい空格子の集合体や照射誘起偏析による溶質原子との複合体であり，中性子フラックスが大きいほど硬化への影響が大きくなる．安定なマトリックス欠陥はマイクロボイドと格子間原子ループでフラックスに依存することなく照射量が増えるにつれ硬さへの寄与が大きくなる．図12にフラックスの影響についての計算結果を示す．

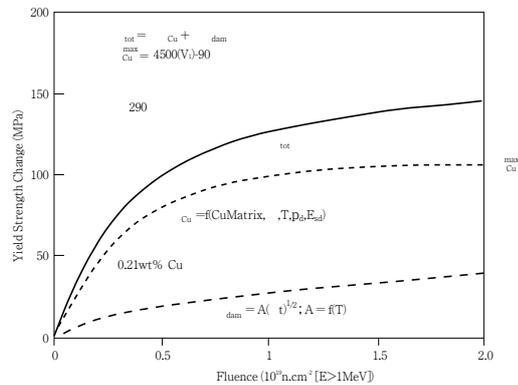


図11 マトリックス硬化と銅の析出による脆化予測モデル

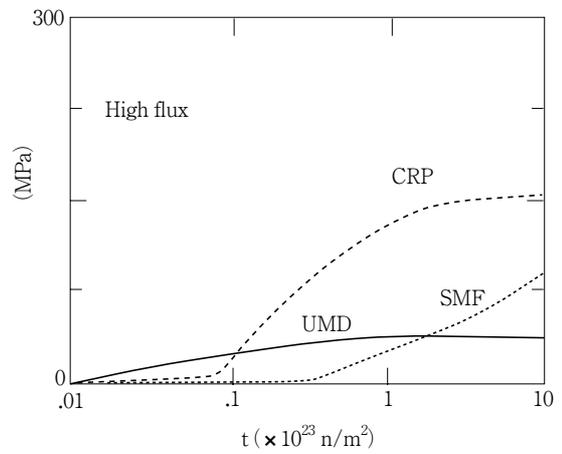


図12 照射硬化に対する中性子束の影響

3.3 最近の動向

最近、英国のマグノックス炉容器鋼材に対する脆化予測式が改訂された。それは溶接部において160 から310 の温度で高照射量を受けた箇所以降伏強さから算定されるよりも大きな遷移温度の変化が見られたため、これはリンが結晶粒界に偏析することによって粒界損傷が起きるものと考えられ、いわゆる非硬化脆化と称されているが、これに関するデータは少ない。

また、Odetteは銅リッチの析出物(CRP)の透過型電子顕微鏡やアトムプローブによる分析でそれらがニッケルやマンガンを含む化合物であることを確認した。更に高照射量においてはニッケルとマンガンの析出物により硬化をもたらすことを計算で求めている⁽¹⁵⁾

4. あとがき

最近の照射脆化の研究を見ると透過型電子顕微鏡、アトムプローブ法、小角中性子散乱法などの材料の分析技術の進歩と相まって、物理的な脆化モデルの検討が進められている。これまでに得られた実験監視試験データとこの技術を組み合わせることによって、照射脆化の予測モデルに新たな展開がみられるものと考えられる。

参考文献

- (1) Porter, L.F., "Radiation Effects in Steel", Materials in Nuclear Applications, ASTM STP 276, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1960, pp147-196
- (2) Cottrell, A.H., "Theoretical Aspects of Radiation Damage and Brittle Fracture in Steel Pressure Vessels", Steels for Reactor Pressure Circuits, Report of a Symposium held in London 30 November - 2 December, 1960, Iron and Steel Institute, London, 1961, pp281-296
- (3) Nichols, R.W. and Harries, D.R., "Brittle Fracture and Irradiation Effects in Ferritic Pressure Vessel Steels", Symposium on Radiation Effects on Metals and Neutron Dosimetry, Los Angeles, October 2-3, 1962, ASTM STP 341, pp162-198
- (4) Little, E.A., "Neutron-Irradiation Hardening in Irons and Ferritic Steels", International Metallurgical Reviews, Review 204, March 1976, pp25-60
- (5) Berggren, R.G., "Neutron Irradiation Effects in Steels", Steels for Reactor Pressure Circuits, Report of a Symposium held in London 30 November - 2 December, 1960, Iron and Steel Institute, London, 1961, pp370-381
- (6) Hawthorne, J.R., "Studies of Radiation Effects and Recovery of Notch Ductility of Pressure Vessel Steels", Steels for Reactor Pressure Circuits, Report of a Symposium held in London 30 November - 2 December, 1960, Iron and Steel Institute, London, 1961, pp343-369
- (7) Carpenter, G.F., Knopf, N.R. and Byron, E.S., "Anomalous Embrittling Effects Observed During Irradiation Studies on Pressure Vessel Steels", Nuclear Science and Engineering, vol.19, 1964, pp18
- (8) Potapovs, U and Hawthorne, J.R., "The Effect of Residual Elements on the Response of Selected Pressure Vessel Steels and Weldments to Irradiation at 550° F", Nuclear Applications, vol.6, 1969, pp27-46
- (9) Russell, K.C. and Brown, L.M., "A Dispersion Strengthening Model Based on Differing Elastic Moduli Applied to the Iron-Copper System", Acta Metallurgica., vol.20, 1972, pp969-974
- (10) Fisher, S.B., Harbottle, J.E. and Aldridge, N., "Radiation Hardening in Magnox Pressure Vessel Steels", Proc. Roy. Soc, vol.A315, 1985, pp301-332
- (11) Buswell, J.T. and Jones, R.B., "The Modelling of Radiation Hardening and Embrittlement in Magnox Mild Steel Submerged-Arc Welds", Effects of Radiation on Materials: 16th International Symposium, ASTM STP 1175, 1993
- (12) Fisher, S.B. and Buswell, J.T., "A Model for PWR Pressure Vessel Embrittlement", Int. J. Pressure Vessels and Piping, vol.127, 1987,

pp91-135

- (13) McElroy, R.J., "Irradiation Embrittlement Modeling of Linde 80 Weld Metals", Effects of Radiation on Materials:17th International Symposium, ASTM STP 1270, 1995
- (14) Odette, G.R., "The Effect of Flux on the Irradiation Hardening of Pressure Vessel Steels", Effects of Radiation on Materials:16th International Symposium, ASTM STP 1175, 1993
- (15) Odette, G.R., "Radiation Induced Microstructural Evolution in Pressure Vessel Steels", Mat. Res. Soc. Symp, vol.373, 1995