

電子照射による低合金鋼のミクロ組織変化

Microstructural Evolution in A533B Steels under Electron Irradiation

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)* 福谷 耕司 (Koji Fukuya)* 永井 康介 (Yasuyoshi Nagai)**
 長谷川 雅幸 (Masayuki Hasegawa)** 宝野 和博 (Kazuhiro Hono)***

要約 Cuを中程度含む実用低合金鋼材 (A533B鋼材, Cu量: 0.12, 0.16 wt%) に5 MeVの電子を温度290°Cで照射量22 mdpaまで照射し, そのミクロ組織変化を, 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 (tree dimensional atom probe, 3DAP) 分析を用いて調べた. 陽電子寿命測定の結果, 22 mdpaまで照射された試料においても, 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. 一方, CDBスペクトルの変化から照射量1 mdpa以上でCu原子のクラスター化が認められ, 照射量の増加に伴いCuの電子と陽電子の消滅割合が増加した. 3DAPによりクラスターの組成と構造を調べた結果, 中性子照射材と同様に, 中心部でCu濃度が高くその周りでMn/Ni/Si濃度が高い組成分布を有する直径が2 nm以下の極めて微細なCuリッチ析出物の形成が確認された. 照射に伴う硬さの増加を損傷量で整理すると, 電子照射データの延長線上に中性子照射データがあることが示された. 照射硬化はCuリッチ析出物の体積率によりほぼ定量的に説明できる.

キーワード A533B鋼, 電子照射, Cuリッチ析出物, ナノボイド, 照射硬化

Abstract Microstructural evolution in medium Cu A533B steels under 5 MeV electron irradiation at 290°C to 22 mdpa was 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 22 mdpa under positron lifetime measurements. 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 10 mdpa by 3DAP observation. The precipitates had a shell structure, Cu/Fe core and Mn/Ni/Si rich shell, and were the same to those under neutron irradiation. Data of increases of hardness under neutron irradiation were laid on the dpa trend lines of hardness increasing under electron irradiation. The increases of hardness under this electron irradiation can be explained by the volume fraction of the Cu rich precipitates.

Keywords A533B steels, electron irradiation, Cu rich precipitate, nanovoid, irradiation hardening

1. 緒言

高速中性子の照射に伴う軽水型発電炉 (軽水炉) の原子炉容器鋼材 (A533B鋼材) の脆化は, 軽水炉を長期間例えば60年間安全に運転して行く上で, 重要な経年劣化事象であることは広く認識されている. 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脆化の予測式の改良が精力的に行われてきた. また, 物理的脆化機構に立脚したより精度の高い予測式の開発を目指し,

A533B鋼材のみならずモデル合金 (Fe-Cu合金等) を用いた研究も精力的に進められている. 現在考えられている照射脆化の機構は, (1)Cuリッチ析出物等の析出物の形成, (2)マトリックス欠陥の形成, (3)P等の結晶粒界への偏析, である⁽¹⁾. これらはいずれもナノメートルオーダーの変化であり, 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 (tree dimensional atom probe, 3DAP),

* (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所
 ** 東北大学 金属材料研究所
 *** 独立行政法人 物質・材料研究機構

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⁽²⁻¹¹⁾。しかし、照射によりA533B鋼材中に形成するCuリッチ析出物は、直径で2 nm程度と微細であり、その組成や構造が十分にわかっているとはいいがたい。また、マトリックス欠陥については、空孔型欠陥集合体や格子間型転位ループが考えられているが、実用鋼では組織が複雑であること、磁性を有すること、酸化されやすいことなどの難点からHR-TEM観察によってもまだ直接実験的に示されていない。

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、我々は、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^(11,12)。さらに、A533B鋼材に電子線照射やイオン照射により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。本報告では、低照射量での組織変化の基礎過程を解明するために行った電子線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CDB測定) と3 DAP分析の結果を報告する。

2. 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。化学組成を表1に示す。これらはCuを中程度含む実用低合金鋼材である。

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

[wt%]

2.2 電子線照射

電子線照射は、原子燃料工業株式会社NFI照射サービスの電子加速器 (IBA社製, RHODOTRON) を用いて行った。用いた電子線のエネルギーは5 MeVで

ある。試料形状を図1に示す。試料表面をSiC研磨紙で#1000まで研磨した後、厚さ2 μmのCrの電解メッキを施した。これは、試料は大気中で照射されるため電子線照射時に発生するオゾンによる試料の酸化を防止するためである。試料裏面の溝に温度測定用の熱電対をAgペーストにより取り付けした後、図2に示した本照射試験用に設計したビームストップパにねじを用いて固定した。なお、試料の表面と底面の温度差による熱変形解析の結果、0.01 mm程度のそりが生じると予測されたため、導体のAgペーストを試料とビームストップパとの間に塗布し熱伝導の保持を確保した。大部分の電子は試料 (厚さ1 mm) を透過し、ビームストップパでそのエネルギーのほとんどを放出する。照射下の温度のコントロールは、冷却水の流量と電子の照射速度を調整することで行った。照射速度は $4 \sim 7 \times 10^{14}$ e/cm²/sの範囲である。照射下の試料温度は各試料に取り付けた熱電対により測定した。試料の温度は230~290℃であり、照射下での各試料の温度変動は最大で±20°であった。照射領域は、電子ビームのスキャン方向に300 mm、幅で約50 mmとした。電子ビームのプロファイルを図3に示す。ビームの中心から5 mmの位置では強度はピーク強度の約95%である。電子ビームのスキャンは100 Hzで行った。照射量は、ピーク強度で $2 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20}$ e/cm²に設定した。損傷速度と損傷量は、はじき出しエネルギーを40 eVとして電子線の照射速度と照射量からを評価した。損傷速度は $2 \sim 3 \times 10^8$ dpa/sであり、損傷量は0.1~22 mdpaである。なお、試料の厚さ方向での減衰は、厚さ1 mmの場合、表面と裏面で約10%と見積もられる。

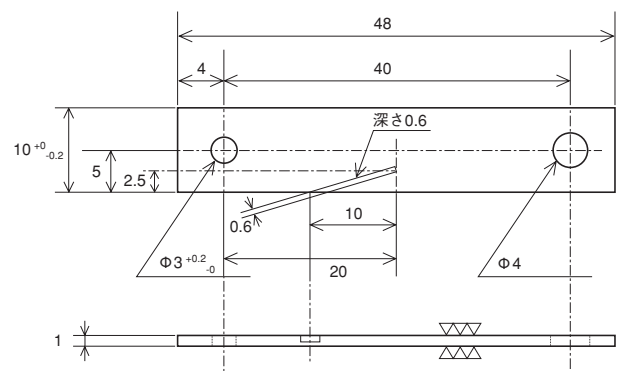


図1 試料の形状

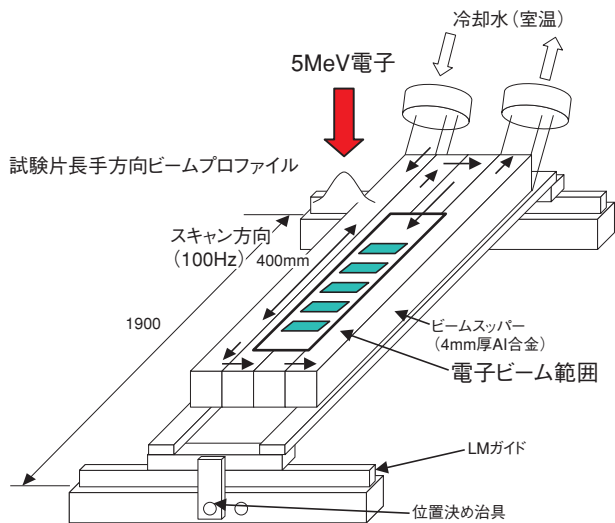


図2 ビームストッパーと試料の配置

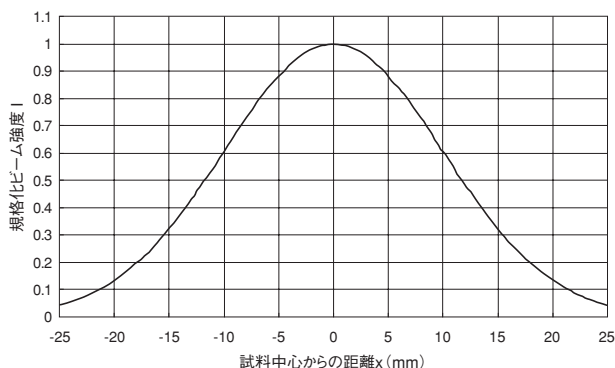


図3 照射に用いたビームプロファイル

2.3 硬さ測定

電子線照射後、試料の中心幅10 mmを切り出し、試験片とした。測定に先立ち、電子ビーム分布の影響を調べるため、試料内の硬さ分布を確認した。図4に、22 mdpa照射されたA材の断面で測定したビッカース硬さの分布を示す。硬さは、微小硬さ測定機(Akashi MVK-H)を用いて測定した。試験荷重100 gで測定した電子ビーム中心での試料厚さ方向の硬さの分布には、深さに伴い硬さが減少するといった明確な深さ方向依存性は認められない。試験荷重500 gで測定した深さ0.5 mmでの電子ビーム中心からの硬さの変化も、中心から離れるほど減少する傾向が認められるが、その変化は測定誤差を考慮すれば非常に小さい。

各照射試料のビッカース硬さは、微小硬さ測定機(Akashi MVK-H)を用い、試験荷重500 g、保持時間15 sで測定した。測定は照射面に対して10点以上行い、平均値で評価した。

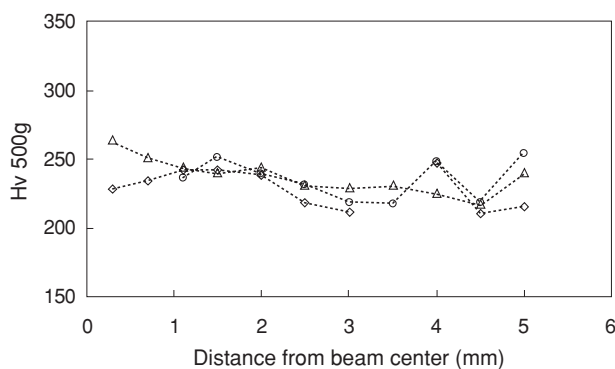
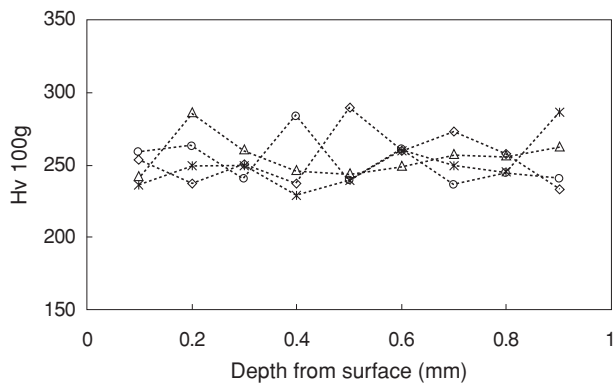


図4 硬さ分布の測定結果

2.4 陽電子消滅分析

2.4.1 陽電子寿命測定

物質中に入射された陽電子は、その中の電子と対消滅して2本の消滅 γ 線(エネルギー511 eV)をほぼ正反対方向に放出する。例えば、金属材料中に入射された陽電子は、伝導電子と消滅するか、もしくは原子空孔やナノボイド等の空孔型欠陥や表面に捕獲され消滅する。また、これら消滅相手により陽電子の寿命は変化する。例えば、マトリックスで消滅する場合の陽電子寿命は110 ps、マトリックス中の空孔に捕獲され消滅する場合は約175 psである。また、空孔型欠陥に捕獲され消滅する場合、空孔型欠陥のサイズが大きくなるのに伴い長くなり、純Feなどでは約500 psで飽和する。このときの空孔型欠陥(ナノボイド)の大きさは直径約1 nmである。このように、陽電子寿命を測定することで、試料中にどのような空孔型欠陥が形成しているかを調べることができる。

空孔型欠陥形成の損傷量依存性を調べるため、照射温度 $290^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ で0.1, 1, 10, 22 mdpa照射されたA材の陽電子寿命測定を行った。さらに、初期Cu含有量の違いを調べるため、 $290^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ で22 mdpa

照射されたB材についても測定を行った。また、未照射のA材とB材についても測定を行い、照射前の状態を確認した。

陽電子寿命測定は、東北大学金属材料研究所材料試験炉利用施設の測定装置を用いて行った。測定用の試験片は、照射後の各試料の中央部から $7 \times 5 \times 1$ mmの試験片を放電加工により切り出した後、2枚にスライスして $7 \times 5 \times 0.4$ mmの試験片を切り出し、5%フッ酸+過酸化水素水を用いて表面加工層を除去して作成した。なお、同時計数ドップラー広がり測定にも同一の試験片を用いた。陽電子源には約1 MBqの ^{22}Na を用いた。線源を試験片で挟んだものを2台の検出器の間に設置して、1台の検出器で ^{22}Na が β^+ 崩壊するときに発生する1275 keVの γ 線を検出し、もう1台の検出器で511 keVの陽電子の消滅 γ 線を検出して、その時間差を測定し陽電子寿命スペクトルを得た。用いた測定装置の時間分解能は190 ps (半値全幅:FWHM)である。各測定は12時間行った。総カウント数は約 3×10^6 である。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。

2.4.2 同時計数ドップラー広がり測定

CDB法は、陽電子が消滅する時に発する2本の消滅 γ 線を同時計測するドップラー広がり法であり、通常のドップラー広がり法に比べてバックグラウンドを数桁減らすことができる。これにより、陽電子との消滅率が伝導電子と比べて小さい内殻電子の広い運動量分布を精度よく測定することができる。さらに、得られる内殻電子の運動量分布は元素固有であるから、陽電子が消滅する相手の元素を同定することができる。

同時計数ドップラー広がり測定は、東北大学金属材料研究所材料試験炉利用施設の測定装置を用いて行った。この装置は、向かい合った2台のGe検出器の間に陽電子源を挟んだ試料を置き、陽電子が消滅する際に発生する2本の消滅 γ 線の両方のエネルギーを2台のGe検出器で同時計測するもので、バックグラウンドを通常のドップラー広がり法に比べ約3桁減らすことができる^(13,14)。陽電子寿命測定した後の試料に対して、約1 MBqの ^{22}Na 陽電子源を用いてCDB測定を行った。各測定は12時間行い、全カウント数は約 3×10^6 であった。得られるCDBスペクトル

は、2本の消滅 γ 線のエネルギー差 cp_L の分布で表される。ここで、 p_L は陽電子が消滅した電子の検出器の方向への運動量であり、 c は光速である。

測定したCDBスペクトルの形状を調べるために、十分に焼鈍した純Feおよび純CuのCDBスペクトルを用いて比率曲線を算出した。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の内殻電子とのみ消滅していることを示し、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がわかる。また、全領域に対する低運動量領域($|p_L| < 4 \times 10^3 m_0c$)および高運動量領域($18 \times 10^3 m_0c < |p_L| < 30 \times 10^3 m_0c$)の比から、それぞれSおよびWパラメータを算出した。ここで、陽電子が空孔型欠陥に捕獲される場合にはSパラメータは増加し、Wパラメータは減少する。また、陽電子がCuの内殻電子と消滅する場合には、Wパラメータは増加する。

2.5 3次元アトムプローブ観察

試料は、陽電子消滅分析に用いたものと同じ290°C ± 5 °Cで照射されたA材とB材であり、照射量はA材0.1, 1, 10, 22 mdpa, B材22 mdpaである。試料の中央部から $0.3 \times 0.3 \times 10$ mmの試験片を切り出した後、5%過塩素酸+グリセリン・エタノール溶液を用いた電解研磨により針状試料に加工した。次に、2%過塩素酸+ブトキシエタノール溶液を用いた電解研磨により3 DAP観察用の先端径が $\phi 100$ nm程度の針状試料に加工した。

3 DAP観察には、独立行政法人物質・材料研究機構のエネルギー補償位置敏感型アトムプローブを用いた。装置は、リフレクトロン型エネルギー補償器と位置敏感型検出器、高分解能飛行時間検出器から成る。原子の位置分解能は0.2 nm以内である。質量分解能は $m/\Delta m > 500$ である。観察は、試料温度40 K、パルス比0.15、プローブ方向(110)で行った。また、各試料について 5×10^5 原子以上を測定し、元素マップを作成した。

3. 結果

3.1 照射に伴う硬さの増加

損傷量に対する硬さの増加を図5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た。また、

230℃から290℃で照射された試料の測定された硬さは、ほぼ同一の値を示すとともに、その照射量依存性も一致しており、明確な硬化の温度依存性は認められなかった。このことから、本実験の温度範囲では照射硬化に対して温度の影響は小さいと考えられる。

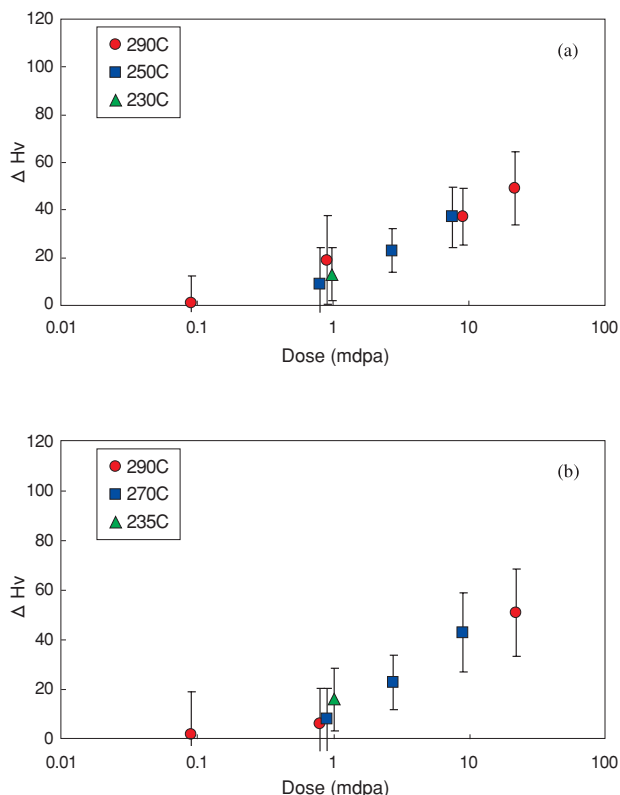


図5 損傷量と硬さの増加の関係 (a)A材, (b)B材

3.2 陽電子消滅分析

3.2.1 陽電子寿命

図6に、陽電子寿命の損傷量依存性を示す。ただし、A材の1 mdpaと10 mdpa照射材については、2成分に解析できず1成分のみが得られたため、 τ_2 のみで表した。 I_2 は τ_2 成分の強度であり、 τ_{av} は平均寿命である。未照射材においてもA材で145 ps、B材で155 psの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唆する。長寿命成分の τ_2 は損傷量の増加に伴い増加した。これは照射による欠陥が導入されることに対応する。しかし、その最大値は175 psであり、単一空孔で陽電子が消滅する際の寿命180 ps以下であった。このことから、22 mdpaの電子

線照射においても、ナノボ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。A材の22 mdpa照射材に見られる陽電子寿命に低下は、Cuリッチ析出物の形成に伴いこれに陽電子が捕獲され、内殻電子との消滅が増え、価電子との相対的な消滅量が減少したためと考えられる。

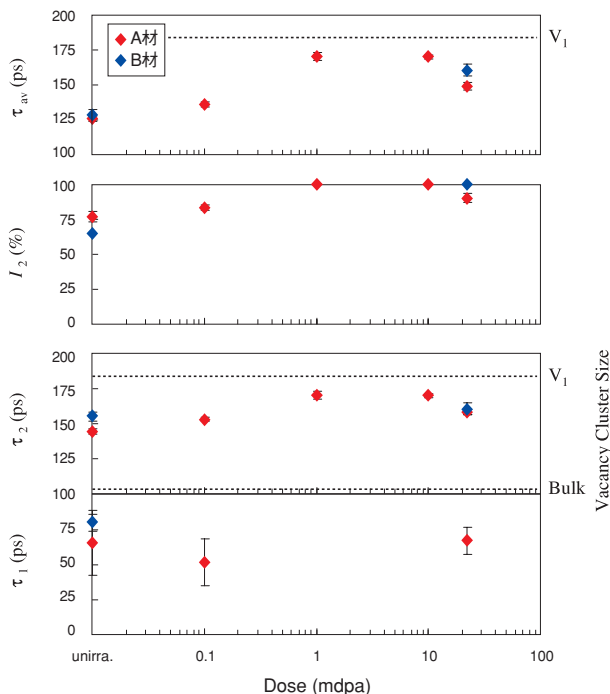


図6 陽電子寿命の照射に伴う変化

3.2.2 同時計数ドップラー広がり

図7に、純FeのCDBスペクトルを基準とした測定CBDスペクトルの比率曲線を示す。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 $24 \times 10^{-3} m_0c$ 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($5 \times 10^{-3} m_0c$ 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 $24 \times 10^{-3} m_0c$ 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Fe以外の原子たとえばCu原子が低い割合で存在することを示唆する。

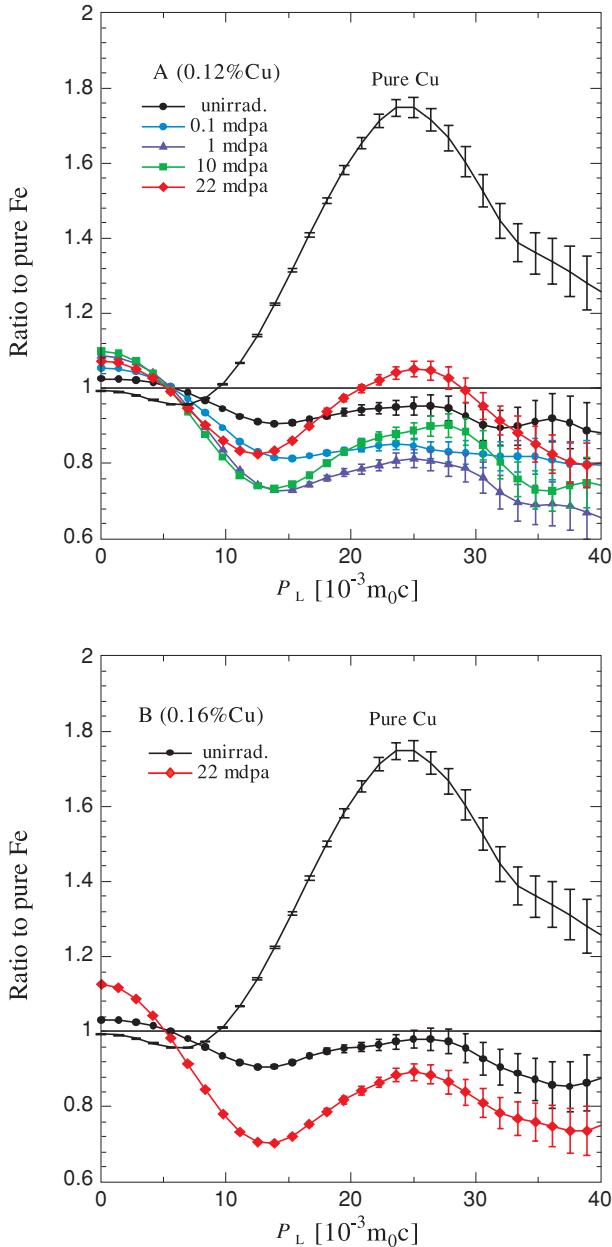


図7 純Feを基準にしたCDBスペクトルの比率曲線

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増加する。これは陽電子の空孔型欠陥への捕獲の増加を示す。これは陽電子寿命の増加と一致し、照射による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、0.1 mdpa照射A材は未照射材と同程度の僅かな盛り上がりであるが、1 mdpa以上照射された試料では運動量 $24 \times 10^{-3} \text{ m}_0\text{c}$ 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、このピークはCuの内殻電子との陽電子の消滅を意味する。B材においても同様な比率曲線の変化が認められた。

図8には、CDBスペクトルから求めたS, Wパラメータの照射量依存性を示す。 I_{Cu} は空孔型欠陥との陽電子の消滅がないと仮定してSパラメータを0とした際のWパラメータの純Cuに対する比であり、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表す。Sパラメータは照射に伴い増加する。一方、Wパラメータは照射量1 mdpaまでは照射に伴い減少するが、より高い照射量では逆に増加する。また、 I_{Cu} は照射に伴い増加し、22 mdpa照射材では約60%となる。SとWパラメータの大小関係は相関する。例えば、空孔型欠陥との陽電子の消滅が増えSパラメータが増加すると、内殻電子と消滅する陽電子の量が相対的に減少してWパラメータは見かけ上減少する。図9には、SとWパラメータの相関を示す。照射量1 mdpaまではSパラメータの増加に伴いWパラメータは減少するが、1 mdpaから10 mdpaではSパラメータはほとんど変化せずこれまでとは逆にWパラメータが増加する。さらに、10 mdpaから22 mdpaではSパラメータは僅かに減少し、Wパラメータは増加する。このようなWパラメータの増加は、Cuが陽電子を捕獲できる大きさ以上にクラスター化し、クラスターでの陽電子の捕獲が空孔での捕獲に比べて支配的に起こっていることを示すと考えられる。

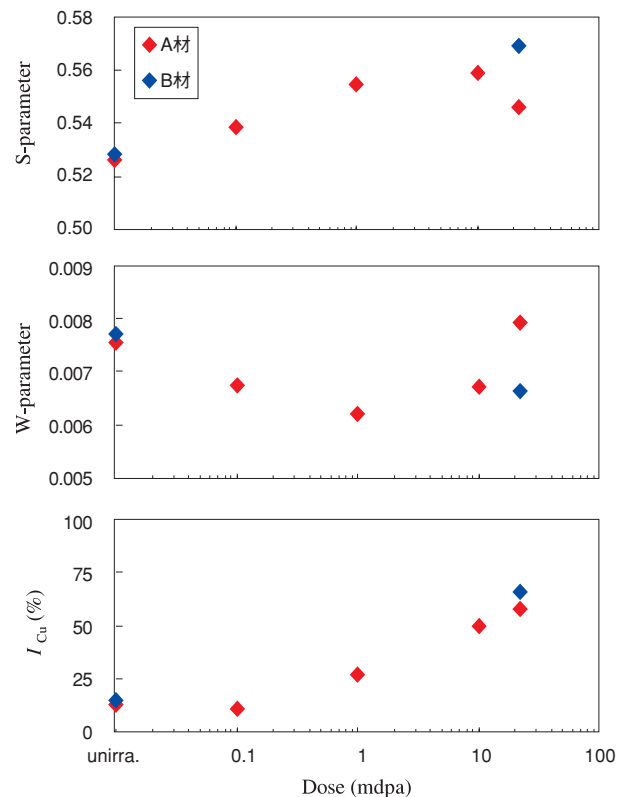


図8 S, Wパラメータ, I_{Cu} の照射に伴う変化

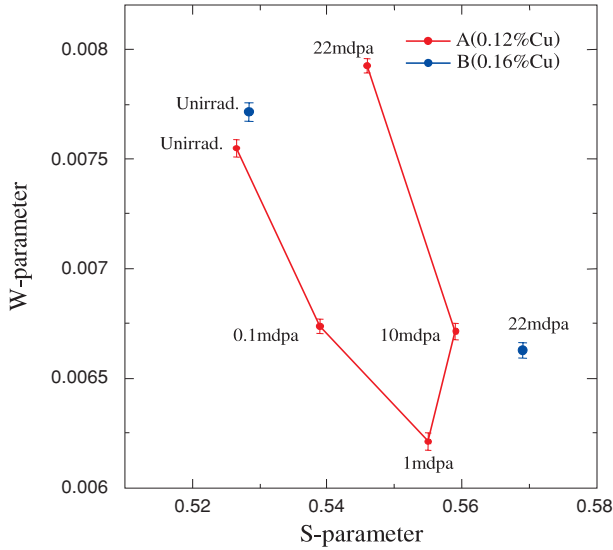


図9 S, Wパラメータの変化

図10には、A材における純CuのCDBスペクトルを基準とした測定CBDスペクトルの比率曲線を示す。純Feの比率曲線も同時に示した。たとえば、Feの内殻電子との陽電子の消滅がある場合には、運動量 $24 \times 10^{-3} \text{ m}_0c$ 付近に固有の幅の広い下に凸のピークが生じる。未照射材の比率曲線には、運動量 $24 \times 10^{-3} \text{ m}_0c$ 付近に明確なピークが認められる。これは、陽電子がFeの内殻電子と消滅していることを意味している。0.1, 1, 10 mdpa照射材の比率曲線にも運動量 $24 \times 10^{-3} \text{ m}_0c$ 付近にピークが認められる。さらに、22 mdpa照射材の比率曲線にも僅かなピークが認められ、Feの内殻電子との陽電子の消滅が起こっていることが示唆される。

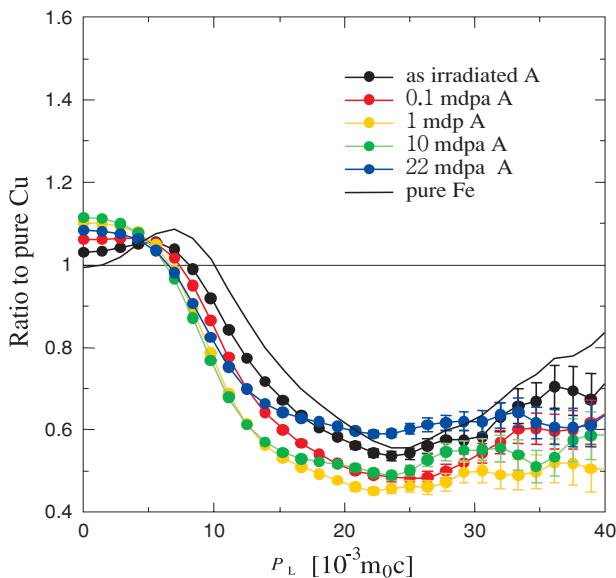


図10 A材で測定されたCDBスペクトルの純Cuを基準にした比率曲線

3.3 3次元アトムプローブ

図11および図12に、A材22 mdpa照射材およびB材22 mdpa照射材で得られたCu, Mn, Ni, Si, P, Moの元素マップの一例をそれぞれ示す。Cuが濃縮した複数の領域が認められる。図13には、A材10 mdpa照射材で得られたCuのマップを示す。分析した領域においてCuの濃縮が明確に認められるのは、図中に示した1カ所のみであった。また、A材1 mdpa照射材では分析した領域にはCuが明確に濃縮した場所は認められなかった。このため、A材1 mdpaおよび10 mdpa照射材で得られたCu, Mn, Ni, Siの元素分布に対して相関関係を調べた。表2に、ブロックサイズを原子90個として χ^2 検定を用いて評価した相関係数を示す。相関係数が1に近いほど有意な相関を持って分布シクラスター等を形成している確率が高いことを示す。これに対して、相関係数が0に近ければランダムに分布していることを示す。1 mdpa照射材については、Cuは相関係数0.1でありランダムに分布しているといえる。これに対して、10 mdpa照射材については、0.95であり有意に相関をもって分布しているといえる。Mnについても同様な分布状態が認められた。このことから、照射量1 mdpa以下ではCuリッチ析出物の形成は生じていないと考えられる。Niについては照射量1, 10 mdpaともその分布に単独で相関は認められなかった。また、Siについてははもにその分布に相関が認められた。

表2 Cu, Mn, Ni, Siの元素分布の相関

照射量	相関係数			
	Cu	Mn	Ni	Si
A材 1 mdpa	0.10	0.05	0.20	0.70
B材 10 mdpa	0.95	0.99	0.20	0.95

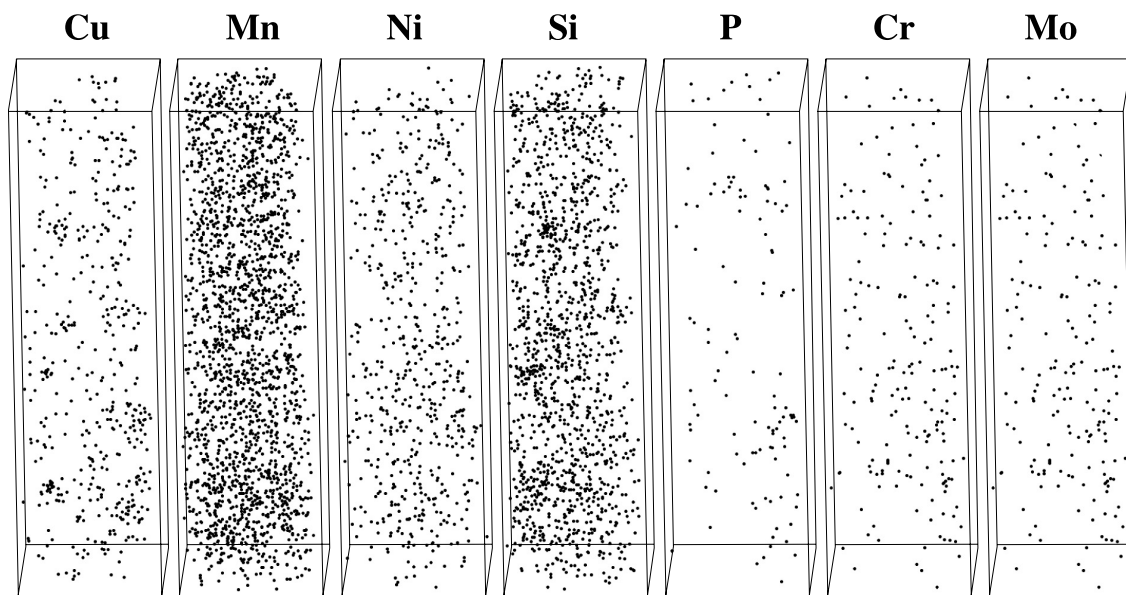
Volume: $12.5 \times 11 \times 46$ nm

図11 A材22 mdpa照射材の3 DAP元素マップ

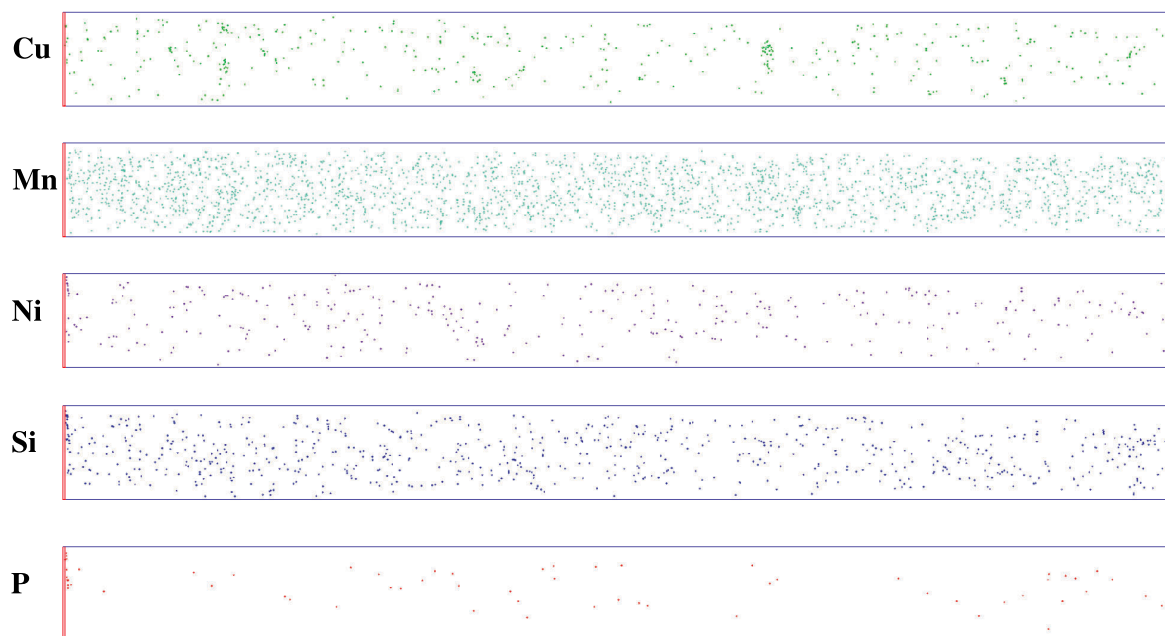
Volume: $8 \times 7 \times 93$ nm

図12 B材22 mdpa照射材の3 DAP元素マップ

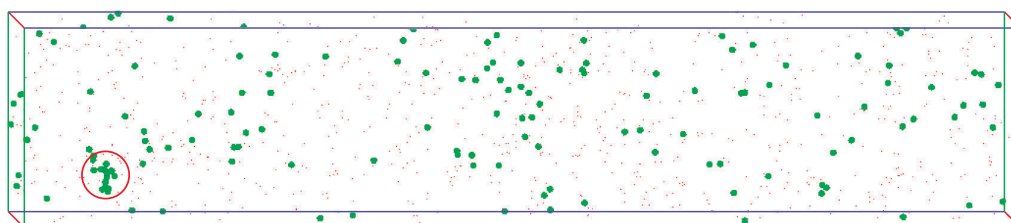
Volume: $6 \times 6 \times 30$ nm

図13 A材10 mdpa照射材の3 DAPによるCuマップ (Cuの析出位置を丸で示す)

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14に、A材22 mdpa照射材中で21個のCu原子からなるCuの析出領域（最も多くのCu原子の集積が認められた領域）を拡大した図を一例として示す。領域の大きさは3×3×3 nmである。Cuは中心の狭い領域に球形に濃縮しており、Mn, Ni, SiはCuよりも広い範囲に濃縮している傾向が認められた。全てのCuの析出領域を調べた結果、このような元素の集積が共通して認められた。さらに詳細に析出物の構造を調べるために、析出物を構成する各Cu原子の位置からそれらの重心位置を決定し、重心から径方向への原子組成の変化から各元素の分布を調べた。一例として、図14に示した析出物におけるCu原子の重心位置から径方向への原子組成の変化を図15に示す。中心から半径約0.5 nm以内の領域では、Cu原子とFe原子のみしか検出されない。3 DAPの位置分解能は0.2 nm以内であるため、誤差を考慮しても中心部はCu原子とFe原子のみからなると考えられる。また、その周辺部にMn, Ni, Siが濃縮している領域が形成していることがわかる。他の照射材においても最も多くの数のCu原子が集積した析出物に対して組成の変化を調べた結果、同様な構造が認められた。この構造はいわゆるシェル構造であり、中性子照射材と同様なCuリッチ析出物が形成していることがわかった。また、中心部の組成は約75% Cuであり、3 DAP観察では100% Cuではない。A材22 mdpa照射材中の他のCuリッチ析出物およびA材10 mdpa照射材とB材22 mdpa照射材中のCuリッチ析出物についてもCu/Feコア+Mn/Ni/Siリッチなシェルからなる同様なシェル構造が確認された。

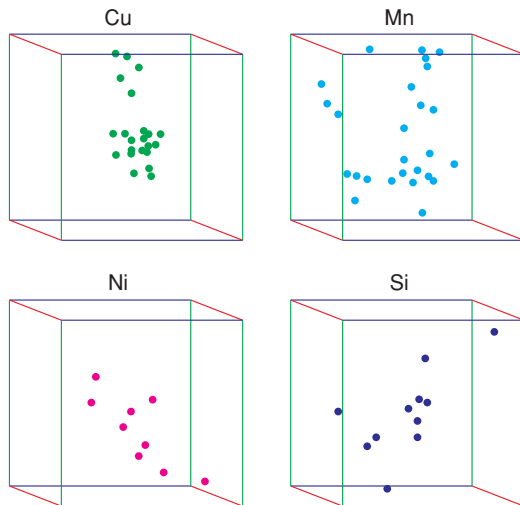


図14 A材22 mdpa照射材のCu析出領域の拡大図

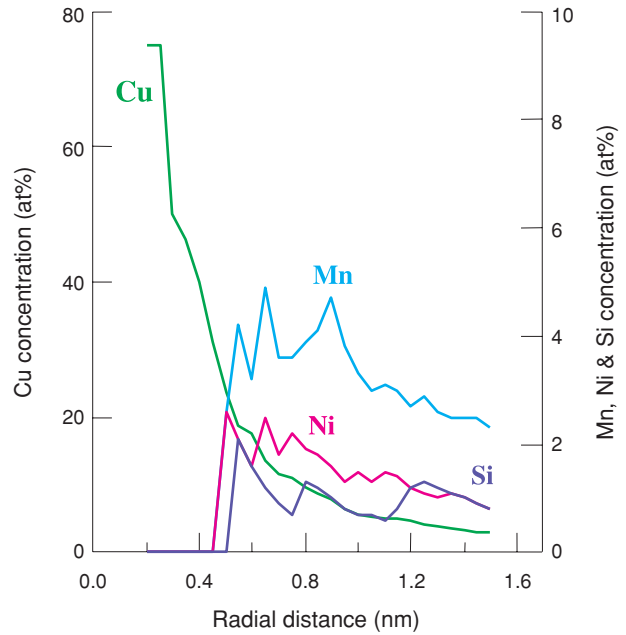


図15 22mdpa照射A材中の最大Cu原子集積部（Cu原子21個）でのCu原子の重心位置からの径方向への組成の変化

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⁽¹⁵⁾、観察された全ての析出物のサイズ分布を求めた。

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

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16に、Gyration半径 r_g のサイズ分布を示す。A材、B材ともに同様なサイズ分布をしており、ピークサイズはともに0.6 nmであった。

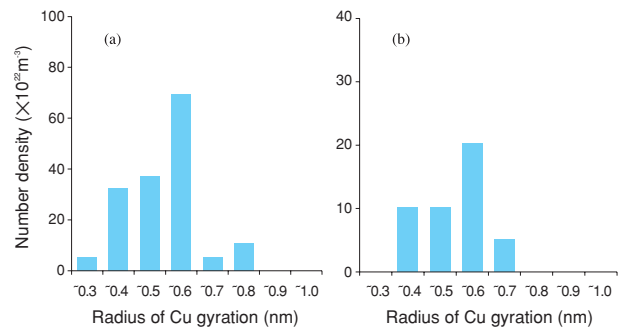


図16 Gyration半径のサイズ分布 (a)A材, (b)B材

検出された全てのCuリッチ析出物について、中心を含む1.5 nmの立方体について原子組成をもとめ、Cuリッチ析出物周りの平均組成を求めた結果を、中性子照射材で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サイズおよび析出物の数密度も同時に示した。電子線照射により形成した析出物の方が、中性子照射に比べて、Cu濃度が低くサイズが小さい傾向が認められる。

表3 Cuリッチ析出物の平均組成とサイズ

照射	損傷速度 dpa/s	損傷量 mdpa	組成 (at%)					直径 nm	密度 $\times 10^{23}$	
			Fe	Cu	Mn	Ni	Si			
A材	電子	1	-	-	-	-	-	N.D.	N.D.	
		22	87-95	2-6	1-3	0-2	0-6	1~2	5	
	中性子	2 $\times 10^{10}$	58	67-72	14-16	7-8	3-4	3-4	2.6	4
		8 $\times 10^9$	99	84-85	9-13	3-4	0-1	0-1	2.1	10
B材	電子	2 $\times 10^8$	22	86-93	3-7	3-6	0-2	0-3	1~2	16
	中性子	4 $\times 10^9$	54	80-82	10-12	2-6	1-3	0-3	2.1	11
		8 $\times 10^9$	94	80-84	7-11	3-7	1-2	2-3	2.1	13

4. 考察

4.1 Cuリッチ析出物

3 DAP観察の結果、22 mdpa電子線照射された中Cu量の低合金鋼中には数密度で 10^{24} m^{-3} 程度のCuリッチ析出物が形成していることが示された。この密度は、Cuリッチ析出物が陽電子親和性捕獲サイトとして働く場合には、陽電子を全て捕獲するのに十分な量である。しかし、CDBスペクトルは、全ての陽電子がCuの電子と消滅せず一部はFeとも消滅していること示した。CDB測定において検出されるCu析出物は、3 DAPで観察されたCuリッチ析出物の中心部である。3 DAPの分析結果では、中心部はCu/Feからなり、析出物のサイズに依存するが25%以上のFeを含む。このFe濃度はCDB測定で得られたFeの原子と消滅する陽電子の割合とほぼ一致する。さらに、陽電子寿命測定の結果から、析出物は空孔を含むと考えられる。以上の結果から、電子線照射により形成するCuリッチ析出物は、中心部については空孔を含み (1) Cu原子のみではなくFe原子を含む、もしくは (2) Cu原子のみからなるが陽電子をその内部に完全に閉じ込められるほど大きくないのどちらかであり、周辺部についてはMn/Ni/Siリッチなシェル組織であると解釈される。

照射初期のCu析出物の形成機構に関しては、Mn/Niのクラスターを核に析出が生じる機構が低合

金鋼の熱時効材の3 DAP分析およびモデル計算により提案されている⁽¹⁶⁾。本研究で電子線照射した試料については、3 DAP分析でCuの析出が認められなかった1 mdpa照射材においてCuとともにMn, Niの分布に相関は認められずランダム分布であった。本研究で用いた低合金試料においては、照射前および照射初期にCuの析出に先行したMn/Niのクラスター化は生じていないと考えられる。

照射初期のCu析出物の分析に関しては、CDB測定では照射量1 mdpaにおいてCuの析出を検出したが、3 DAP観察ではCu原子はほぼランダムに分布しているとの相関解析結果が得られ、10 mdpaでCuの分布に相関とCuリッチ析出物を検出した。可能な照射初期のCu析出の解釈は、1 mdpa程度の照射量までは、空孔を核にCu原子が数個集積した極めて微細なクラスターの析出である。CDB測定の場合には、空孔に捕獲された陽電子が周囲に集積したCuの電子と消滅することでCuの析出を検出していると考えられる。一方、3 DAP測定の場合には、原子の検出効率が約50%であり、この効率が元素分布の相関解析の感度を下げることで、数個程度のCu原子の集積は検出できていない可能性が考えられる。

しかし、微細なCu析出物のCDB測定と3 DAP観察の結果が必ずしも一致しないことについては、単純なFe-Cu合金の熱時効材および照射材の研究によっても調べられつつあり⁽¹⁰⁾、それぞれのデータの解釈についてはこれらの研究により得られる知見も今後反映してゆく必要がある。

4.2 照射硬化

脆化は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で評価すべきであるとの考えがある。たとえば、加圧水型原子炉 (PWR) の圧力容器位置での γ 線の光子束は高速中性子束の数%であるが、自由点欠陥生成効率で見ると γ 線の効率は高速中性子のその10倍程度と評価されており、 γ 線の総照射量に対する寄与も無視できない可能性が指摘されている⁽¹⁷⁾。

本研究で使用した中Cu量の実用低合金鋼 (Cu量: 0.12, 0.17 wt%) の中性子照射に伴う硬さの増加データが、Fukuyaらにより報告されている⁽¹¹⁾。図17に、照射温度290℃における電子線照射に伴う硬さの増加と中性子照射に伴う増加を損傷量dpaに対してプロッ

トした。照射に伴う硬さの増加を損傷量で整理すると、電子照射データの延長線上に中性子照射データがあることがわかる。同様な傾向は、数mdpa電子線照射および中性子照射されたFe-Cu合金および低合金鋼においても報告されている⁽¹⁸⁻²¹⁾。実用低合金鋼の高照射についても、損傷量で整理すると、電子照射と中性子照射に伴う硬さの増加には明確な違いがないことが示された。

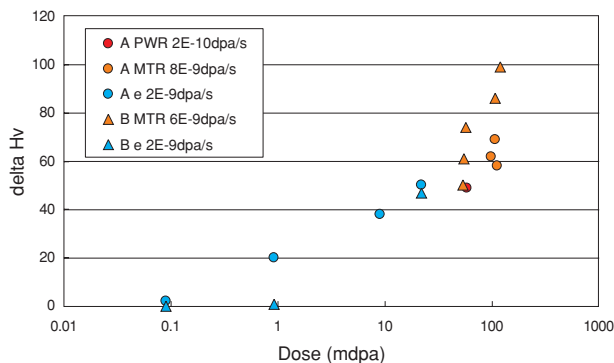


図17 電子線照射と中性子照射による硬さの増加の比較
PWR：PWR監視試験片のデータ
MTR：材料試験炉照射材のデータ

また、3 DAP観察で電子線照射材中に検出されたCuリッチ析出物は、中性子照射で形成するCuリッチ析出物と同様であった。Cuリッチ析出物の体積率と硬さの増加の関係を図18に示す。電子線照射のデータは中性子照射データの傾向線上に乗る。このことは、今回の電子線照射と比較に用いた中性子照射による照射硬化がCuリッチ析出物の形成によることを示唆する。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 線の損傷量を自由点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 線の割合は加圧水型原子炉(PWR)の圧力容器位置で高速中性子の数%であると評価でき、脆化に対してはほぼ無視できるといえる。

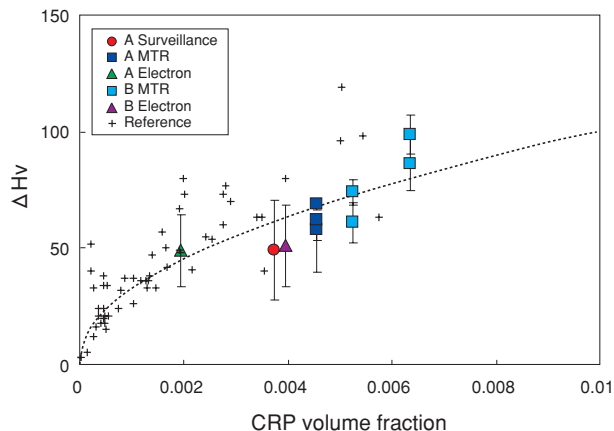


図18 Cuリッチ析出物の体積率と硬さの増加との関係

5. まとめ

低照射量での実用A533B鋼材の組織変化の基礎過程を解明するために、5 MeVの電子を温度290℃で照射量22 mdpaまで照射した中Cu量の実用A533B鋼材(Cu量：0.12, 0.16 wt%)のマイクロ組織変化を、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(CDB)測定)と3次元アトムプローブ(3 DAP)分析を用いて調べた。また、照射に伴う硬さの増加と組織変化の関係を調べ、中性子照射データと比較した。

- (1) 陽電子寿命測定の結果、22 mdpaまで照射された試料においても、ナノボイド等の空孔型欠陥集合体の形成は認められない。
- (2) CDBスペクトルの変化から照射量1 mdpa以上でCu原子のクラスター化が認められ、照射量の増加に伴いCuの電子と陽電子の消滅割合が増加する。
- (3) 3 DAPによりクラスターの組成と構造を調べた結果、中性子照射材と同様な、シェル構造を有する直径が2 nm以下の極めて微細なCuリッチ析出物の形成が確認された。
- (4) Cuリッチ析出物の体積率により照射硬化をほぼ説明できる。
- (5) 照射に伴う硬さの増加をdpaで整理すると、高照射された実用低合金鋼においても、電子照射データの延長線上に中性子照射データがある。
- (6) 材料特性変化およびマイクロ組織変化の両観点から、 γ 線の損傷量を自由点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 線の割合は加圧水型原子炉の圧力容器位置で高速中性子の数%であると評

価でき、脆化に対してはほぼ無視できる。

謝辞

本研究の実験にご協力いただきました東北大学金属材料研究所の大窪秀明博士、前(財)物質材料研究機構の柳田誠也博士に深く感謝いたします。

文献

- (1) G.R. Odette, G.E. Lucas, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **144**, 189 (1998).
- (2) 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).
- (3) 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).
- (4) 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).
- (5) P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, J.-C. Van Duysen, *J. Nucl. Mater.*, **211**, 194 (1994).
- (6) P. Auger, P. Pareige, M. Akamatsu, D. Blavette, *J. Nucl. Mater.*, **225**, 225 (1995).
- (7) 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).
- (8) P. Auger, P. Pareige, S. Welzel, J.-C. Van Duysen, *J. Nucl. Mater.*, **230**, 331 (2000).
- (9) 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).
- (10) 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).
- (11) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, S. Dumbill, J.M. Hyde, *J. Nucl. Mater.*, **312**, 163 (2003).
- (12) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, *INSS MONOGRAPHS No.1*, Institute of Nuclear Safety System, Incorporated, Japan (2001), [in Japanese].
- (13) Y. Nagai, M. Hasegawa, Z. Tang, A. Hempel, K. Yubuta, T. Shimamura, Y. Kawazoe, A. Kawai, F. Kano, *Phy. Rev. B*, **61**, 6574 (2000).
- (14) Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, T. Kanai, M. Saneyasu, *Phy. Rev. B*, **63**, 134110-1 (2001).
- (15) J.M. Hyde, "Computer modeling and analysis of microscale phase transformations", *D. Phil Thesis*, University of Oxford, Oxford, UK (1993).
- (16) S. Hirose, *Acta Mater.*, **48**, 1797 (2000).
- (17) D.E. Alexander, L.E. Rehn, *J. Nucl. Mater.*, **209**, 212 (1994).
- (18) K. Farrell, R.E. Stoller, P. Jung, H. Ullmaier, *J. Nucl. Mater.*, **279**, 77 (2000).
- (19) T. Tobita, M. Suzuki, A. Iwase, K. Aizawa, *J. Nucl. Mater.*, **299**, 267 (2001).
- (20) D.E. Alexander, L.E. Rehn, K. Farrell and R.E. Stoller, *J. Nucl. Mater.*, **228**, 68 (1996).
- (21) D.E. Alexander, B.J. Kestel, L.E. Rehn, G.R. Odette, G.E. Lucas, D. Klingensmith, D. Gragg, S. Seifert and P.R. Jemian, *Proc. 10th International Symposium on Reactor Dosimeter*, ASTM STP 1398, ASTM, p. 617 (2001).