

# 低合金鋼の照射硬化とミクロ組織変化への個別元素の影響

## Effects of Solute Elements on Irradiation Hardening and Microstructural Evolution in Low Alloy Steels

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)\*<sup>1</sup> 福谷 耕司 (Koji Fukuya)\*<sup>1</sup> 大久保 忠勝 (Tadakatsu Ohkubo)\*<sup>2</sup>

**要約** 低合金鋼の照射脆化因子である溶質原子クラスタを構成する Cu, Mn, Ni, Si の個別元素の影響を調べるために, Fe 基モデル合金 (Fe-1.5Mn-0.5Ni-0.25Si) をベースに, Mn, Ni, Si を 1 元素ずつ除いたものと Cu を 0.05wt% 加えたものの合計 5 種類のモデル合金 (Fe-Mn-Ni-Si, Fe-Ni-Si, Fe-Mn-Si, Fe-Mn-Ni, Fe-Mn-Ni-Si-Cu) を作製し, 290°C で最大 0.5dpa まで Fe イオン照射して硬さの変化を調べるとともに, TEM 観察とアトムプローブ分析でミクロ組織変化を調べた。硬さは照射により増加し, 0.2dpa 以上で飽和する傾向を示したが, 増加量は合金により異なり, Mn が未添加の合金で小さく, Ni と Si が未添加の合金で大きくなった。これらの結果は硬化に対する Mn の促進効果と Ni-Si の複合添加による抑制効果を示唆している。また, 0.05wt% の Cu の添加は 0.5dpa までの照射では硬化にほとんど影響しなかった。硬化の大きい Fe-Mn-Ni-Si 合金と硬化が小さい Mn 未添加の Fe-Ni-Si 合金をアトムプローブ分析した結果, とともに溶質原子クラスタの形成は認められなかったが, TEM 観察の結果, 2~5nm の微細な転位ループの形成が確認された。転位ループの大きさと密度を比較した結果, Mn が転位ループの形成を促進することが分かった。Mn 添加と未添加の合金で見られた硬化量の差は, 転位ループの大きさと密度から硬化量を算出する Orowan's 硬化モデルで定性的に説明できた。しかし, 観察された転位ループのみでは硬化量を定量的に説明できず, アトムプローブ分析と TEM 観察で検出されていない微細なミクロ組織変化を想定する必要があることが推察された。

**キーワード** 低合金鋼, モデル合金, 照射脆化, 照射硬化, イオン照射, アトムプローブ分析, 溶質原子クラスタ, TEM 観察, 転位ループ

**Abstract** To investigate the effects of the elements Mn, Ni, Si, and Cu, which are the main constituents of a solute cluster, on the irradiation hardening and microstructural evolution in low alloy steels, heavy ion irradiation experiments were carried out. Five types of alloys (Fe-Mn-Ni-Si, Fe-Ni-Si, Fe-Mn-Si, Fe-Mn-Ni, Fe-Mn-Ni-Si-Cu) were made by removing Mn, Ni and Si from, and adding 0.05wt% Cu to, base alloy (Fe-1.5Mn-0.5Ni-0.25Si). Specimens were irradiated by 3MeV Fe<sup>2+</sup> ions at 290°C. The dose rate was  $1 \times 10^{-5}$  dpa/s at 300nm depth and the maximum dose was 0.5dpa. Hardness was measured using the nano-indentation controlled indentation depth of 150nm. Microstructure was examined by transmission electron microscopy (TEM) and three-dimensional atom probe. Hardness increased with increasing doses, and the extent of its increase depended on alloys. The alloys without Ni or Si showed a larger increase and the alloy without Mn showed a smaller increase. These facts indicated that Mn enhanced hardening and that Ni and Si had some synergetic effects. The base alloy and alloy to which Cu was added showed a similar hardening, indicating that the addition of 0.05wt% Cu had hardly any influence on hardening in the present irradiation condition. The formation of solute clusters was not confirmed by atom probe analysis, whereas dislocation loops with a diameter of 2-5nm were identified by TEM observation. It was confirmed that Mn enhanced the formation of dislocation loops. The difference in hardness increase between the alloy with Mn and without Mn was qualitatively consistent with that estimated by Orowan's hardening model with size and density of dislocation loops. However the size and density of the observed dislocation loops were small to explain the hardening level quantitatively. These results suggested that microstructural components that were not detected by the atom probe analysis and the TEM observation were assumed to be formed in the present alloys.

**Keywords** low alloy steel, model alloy, radiation embrittlement, irradiation hardening, ion irradiation, three-dimensional atom probe, solute cluster, TEM, dislocation loop.

\* 1 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

\* 2 (独) 物質・材料研究機構

## 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)~(4)。また、脆化因子の実体が次第に明らかになるにつれて、物理的な脆化機構に立脚した予測式の開発が進められ(5)~(8)、国内では2007年に(社)日本電気協会の電気技術規格JEAC4201「原子炉構造材の監視試験方法」が現状の脆化メカニズムを取り入れた脆化予測式に基づいて改訂された(9)。原子炉容器に使用されているA533B鋼等の低合金鋼では、ナノメートル(nm)・スケールの極めて微細な溶質原子クラスタの形成やマトリックス損傷と呼ばれる照射欠陥集合体の形成が照射脆化因子であり、照射脆化機構の解明には材料組成や照射条件が異なる場合の照射マイクロ組織変化を把握して、それらの硬化への寄与度を明らかにすることが重要である。最近の研究から、溶質原子クラスタとしてCu, Mn, Ni, Siが集積したクラスタが形成されること、マトリックス損傷として格子間原子型の転位ループが形成されることが明らかになっている(10)~(13)。また、溶質原子クラスタの組成が材料の組成に依存すること、形成したクラスタの体積率によって硬化量を比較的良好に整理でき、脆化の主要因は溶質原子クラスタの形成であると考えられることが報告されている(12)(13)。しかし、溶質原子クラスタ、特にCuを含まないMn-Ni-Siクラスタ等の形成機構や、転位ループのクラスタ形成核としての役割、クラスタを構成する個別元素のこれらへの影響についてはよく分かっていない。

そこで本研究では、溶質原子クラスタを構成するCu, Mn, Ni, Siの個別元素のマイクロ組織変化と硬化に対する影響を調べるために、Fe基モデル合金を

Feイオン照射して透過型電子顕微鏡(transmission electron microscope, TEM)と3次元アトムプローブ(three dimensional atom probe, 3DAP)を用いたマイクロ組織観察を行うとともに、硬さの変化を測定した。

## 2. 試験方法

### 2.1 供試材および照射条件

低Cu濃度の实用低合金鋼の化学組成を模したFe基モデル合金(Fe-1.5Mn-0.5Ni-0.25Si)をベースに、Mn, Ni, Siを1元素ずつ除いたものとCuを0.05wt%加えたものの合計5種類のモデル合金(Fe-Mn-Ni-Si, Fe-Ni-Si, Fe-Mn-Si, Fe-Mn-Ni, Fe-Mn-Ni-Si-Cu)を作製した。化学組成を表1に示す。供試材から直径3mm, 厚さ0.2mmのディスク状の試験片を作製し、照射面を機械研磨後、コロイダルシリカで鏡面研磨した後、フッ酸で化学研磨した。

イオン照射には、東京大学重照射研究設備のビームラインから供給される3 MeV Fe<sup>2+</sup>イオンを用いた。照射温度は290 ± 5℃であり、照射中の試料温度はダミー試料にスポット溶接した熱電対と試料ホルダーにセットされた2本の熱電対で測定した。注入イオンのイオンビームのフラックスは1.6 × 10<sup>12</sup> ions/cm<sup>2</sup>/sとし、フルエンスは最大8.0 × 10<sup>14</sup> ions/cm<sup>2</sup>とした。はじき出しエネルギーをE<sub>d</sub> = 40eVとしてSRIM2006(14)から計算される損傷速度は、表面から300nmの深さで1.0 × 10<sup>-5</sup>dpa/sであり、損傷量は最大0.5dpaである。なお、本論文では特に断りの無い限り各試料の損傷量(単位:dpa)は300nm深さでの値で定義する。

表1 供試材の化学組成

Alloy	Chemical composition (wt%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	O	N	Fe
Fe-Mn-Ni-Si	0.003	0.25	1.52	< 0.001	0.001	0.54	< 0.01	0.0027	0.0006	Balance
Fe-Ni-Si	0.003	0.24	< 0.01	0.002	< 0.001	0.53	< 0.01	0.0031	0.0006	Balance
Fe-Mn-Si	0.003	0.25	1.54	0.001	0.001	< 0.01	< 0.01	0.0027	0.0006	Balance
Fe-Mn-Ni	0.003	< 0.01	1.51	0.001	0.001	0.53	< 0.01	0.0040	0.0006	Balance
Fe-Mn-Ni-Si-Cu	0.003	0.24	1.52	0.001	0.001	0.54	0.05	0.0026	0.0008	Balance

## 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。3 MeV  $\text{Fe}^{2+}$  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。照射材では超微小硬さ測定の押し込み深さの 4 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<sup>(15)</sup>。今回の測定では押し込み深さを 150nm とすることで損傷領域のみの硬さを得た。なお、測定は各試料に対して 20 点以上行った。

### (2) 3次元アトムプローブ分析

アトムプローブ分析は、Fe-Mn-Ni-Si 合金の 0.1dpa 照射材と 0.2dpa 照射材、Fe-Ni-Si 合金の 0.5dpa 照射材を対象として、物質・材料研究機構のレーザーパルス補助の広角位置敏感型 3次元アトムプローブを使用して実施した。イオン照射材の試料については、表面近傍に限定される損傷領域を分析する必要があるため、集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) 加工装置 (HITACHI FB-2000A および FB-2100) を用いて試験片を作製した。FIB のマイクロサンプリング機構を用いて微小サンプル ( $2 \times 2 \times 20 \mu\text{m}$ ) を切り出した後、W ニードルの先端に固定し、FIB の任意形状加工機構を用いて表面から 300nm の深さが針先端の分析領域になるように加工した。なお、アトムプローブ分析では、Fe-58 と分析装置の原理上区別できない Ni-58 については、今回の Ni の評価に使用しなかった。

### (3) TEM 観察

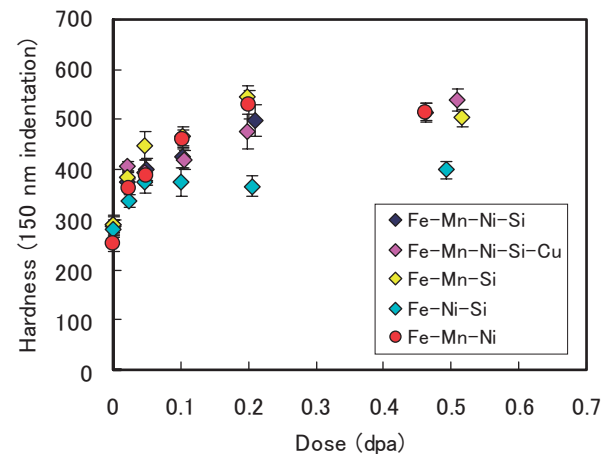
TEM 観察は、Fe-Mn-Ni-Si 合金の 0.05dpa 照射材、0.1dpa 照射材、0.2dpa 照射材、0.5dpa 照射材、Fe-Mn-Ni 合金の 0.2dpa 照射材、Fe-Ni-Si 合金の 0.5dpa 照射材を対象として、加速電圧 300kV の FE-TEM (HITACHI HF-3000) を用いて行った。試料は、FIB 加工装置 (HITACHI FB-2000A) を用いて作製した。FIB のマイクロサンプリング機構を用いて微小サンプル ( $20 \times 20 \times 10 \mu\text{m}$ ) を切り出した後、Mo 製の TEM 観察用メッシュに固定した。次に、表面から 300nm の深さが表面に平行に薄膜になるように加工した。なお、FIB 加工に伴い薄膜表面に導入される加工層は極低エネルギー Ar

イオンスパッタリング装置 (日本フィジテック GENTLE MILL Model IV5) により 1kV と 200V の電圧条件でスパッタリングを行い除去した。転位ループ等のマイクロ組織観察には、通常の明視野観察と Weak-beam 法<sup>(16)</sup> による暗視野観察を用いた。

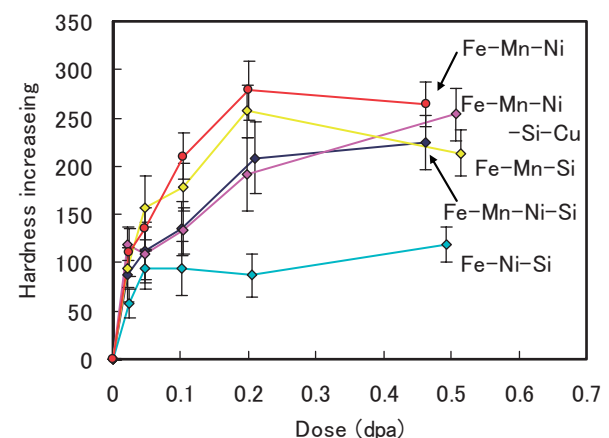
## 3. 結果

### 3.1 硬さ測定

各モデル合金に対して測定された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、損傷領域を平均した硬さに対応する。また、誤差は測定値の標準偏差で示した。各合金の未照射材の硬さは 250~290 の範囲にあり、Fe-Mn-Ni 合金で幾分軟らかい傾向が見られたが合金間の差は小さい。硬さは照射量の増加に伴い増加



(a) 硬さの測定値



(b) 未照射からの硬さの増加分

図 1 照射に伴う硬さの変化

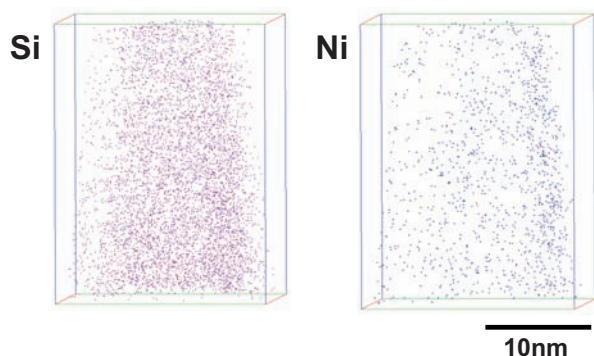


図2 Fe-Ni-Si合金0.5dpa照射材の原子マップ

し、0.2dpa以上で飽和する傾向を示した。硬さの増加量は合金により異なり、Mnが未添加のFe-Ni-Si合金で小さく0.05dpa以上ではほとんど増加が見られない。これに対して、NiもしくはSiが未添加のFe-Mn-Si合金とFe-Mn-Ni合金では0.2dpaまではNiとSiの複合添加合金のFe-Mn-Ni-Si合金に比べて硬化量が大きく複合添加の影響が認められるが、0.5dpaではほぼ同様な硬化を示した。また、Fe-Mn-Ni-Si合金とFe-Mn-Ni-Si-Cu合金はほぼ同じ照射量依存性であり、0.05wt%のCuの添加は0.5dpaまで硬化にほとんど影響していないことが分かる。

### 3.2 3次元アトムプローブ分析

Fe-Ni-Si合金を0.5dpa照射した試料をアトムプローブ分析して得られた原子マップの一例を図2に示す。図には、Ni、Siの同一領域の原子マップを示した。各元素について明確な集積は認められなかった。

Fe-Mn-Ni-Si合金を0.1dpaおよび0.2dpaまで照射した試料をアトムプローブ分析して得られた原子マップの一例を図3に示す。図には、Mn、Ni、Siの同一領域の原子マップを示した。0.2dpaまでの照射において各元素について明確な集積は認められなかった。

アトムプローブ分析により得られた原子マップから溶質原子クラスタを抽出するためには、クラスタを構成する原子を定義する基準が必要である。本研究では、低Cu濃度の实用低合金鋼をイオン照射してクラスタ形成を調べた先の研究<sup>(17)</sup>で、クラスタを構成する主要元素であることが分かったSi原子によりクラスタ核の形成を解析した。なお、我々が使用してきたこれまでのクラスタ解析の定義に準じて、

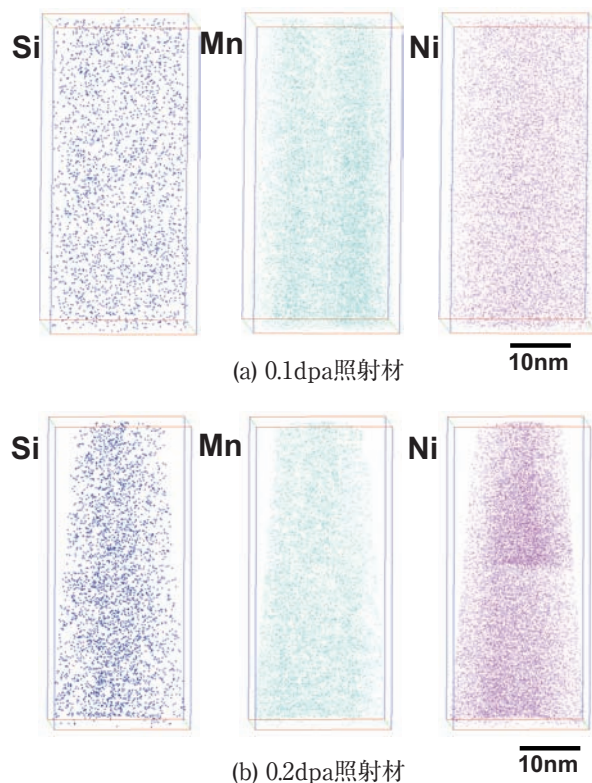


図3 Fe-Mn-Ni-Si合金照射材の原子マップ

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クラスタ核と定義してクラスタの形成を評価した。その結果、Fe-Mn-Ni-Si合金、Fe-Ni-Si合金ともにSiクラスタは検出されず、クラスタ形成は認められなかった。

### 3.3 TEM 観察

図4に、Fe-Mn-Ni-Si合金の0.05dpa照射材と0.1dpa照射材の代表的なTEM像を示す。明視野で観察した結果であり、線状の初期ネットワーク転位に加えて、微細な黒い点状の照射欠陥の形成を示唆

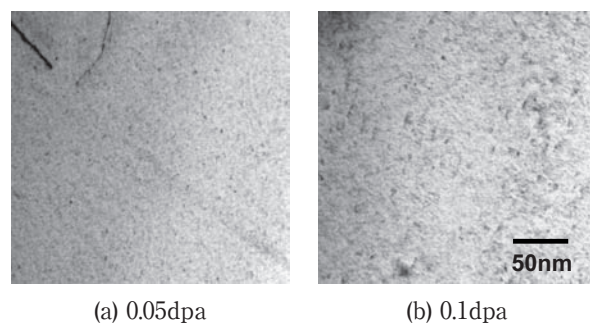


図4 Fe-Mn-Ni-Si合金0.05dpa照射材と0.1dpa照射材のTEM像

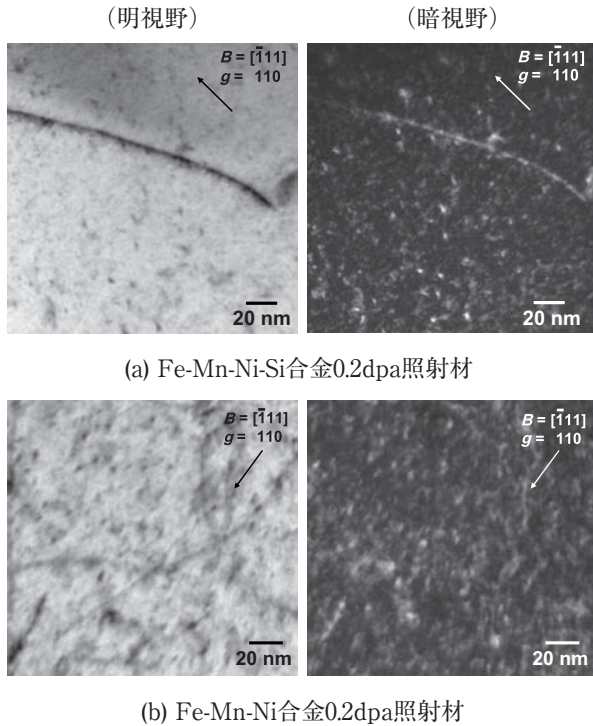
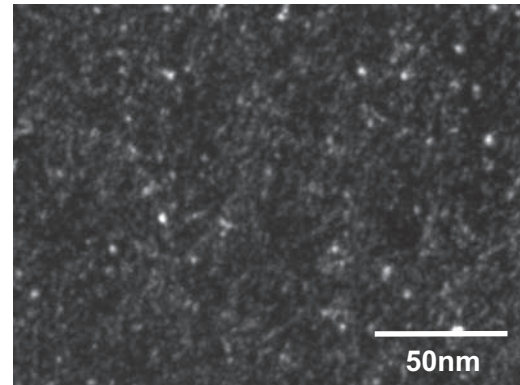


図5 Fe-Mn-Ni-Si合金とFe-Mn-Ni合金の0.2dpa照射材のTEM像

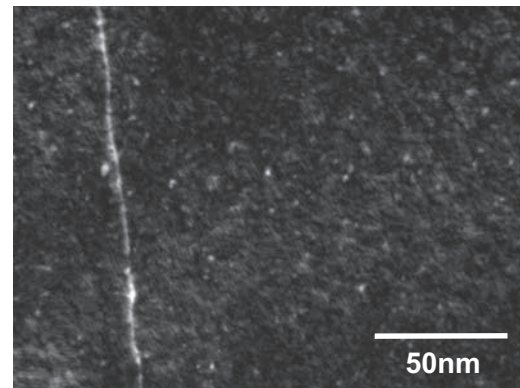
するコントラストが観察された。暗視野像を解析した結果、マトリクス損傷として微細な転位ループが形成されていることが確認された。転位ループは全体にわたりほぼ均一に形成され、直径は2~5nmであり、数密度は $\sim 10^{22} \text{m}^{-3}$ であった。また、照射量の増加に伴い密度が高くなる傾向が見られた。

図5に、Fe-Mn-Ni-Si合金とFe-Mn-Ni合金の0.2dpa照射材のマイクロ組織を比較した結果を示す。代表的なTEM像であり、同一の場所を明視野と暗視野で観察した結果の組み合わせで示した。観察条件を示す電子線の入射方向 $B$ と散乱ベクトル $g$ を図中に示した。明視野像では線状の初期ネットワーク転位に加えて、微細な黒い点状の照射欠陥の形成を示唆するコントラストが観察された。一方、暗視野像では転位ループを示す微細な白い輝点が観察され、全体にわたりほぼ均一に形成している様子が観察された。

図6に、Fe-Mn-Ni-Si合金とFe-Ni-Si合金の0.5dpa照射材のマイクロ組織を比較した結果を示す。代表的な暗視野TEM像であり、ともに $B = [011]$ ,  $g = 0\bar{1}1$ , ( $g, 3g$ )の観察条件で撮影したWeak-beam像である。転位ループを示す微細な白い輝点が観察され、全体にわたりほぼ均一に形成している様子が観察された。転位ループの大きさと数



(a) Fe-Mn-Ni-Si合金0.5dpa照射材



(b) Fe-Ni-Si合金0.5dpa照射材

図6 Fe-Mn-Ni-Si合金とFe-Ni-Si合金の0.5dpa照射材のTEM像

密度を評価した結果、Fe-Mn-Ni-Si合金では平均直径および数密度はそれぞれ $d = 3.4 \text{nm}$ ,  $1.2 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ であり、Fe-Ni-Si合金ではそれぞれ $d = 2.7 \text{nm}$ ,  $0.3 \times 10^{23} \text{m}^{-3}$ であった。硬化量の大きいFe-Mn-Ni-Si合金において、より成長した高密度の転位ループが観察された。

#### 4. 考察

当研究グループにおいてFe基モデル合金の化学組成を決定するのに参照にした低Cu濃度の実用低合金鋼（以下、実用鋼という）を用いたイオン照射実験を行っており、照射に伴う硬さとマイクロ組織の変化について既に報告している<sup>(17)</sup>。図7に本研究のFe基モデル合金で測定された硬さと既報の実用鋼のデータを併せて示す。硬さの測定法は同じ押し込み深さ150nmのナノインデンテーションであるが、照射イオンが若干異なる。実用鋼の照射に用いられたイオンは、損傷速度 $1 \times 10^{-4} \text{dpa/s}$ 、最大1dpa照射では3MeV Niイオンであり、損傷速度 $1 \times 10^{-6}$

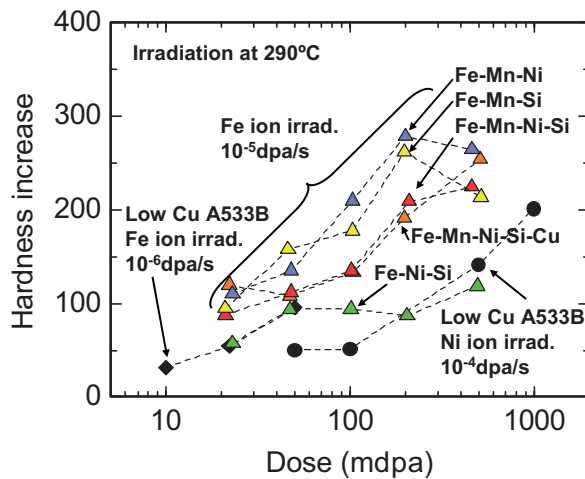


図7 モデル合金と実用鋼の照射硬化の比較

dpa/s, 最大0.05dpa 照射では3MeV Fe イオンである。本研究では3MeV Fe イオンを損傷速度  $1 \times 10^{-5}$  dpa/s, 最大0.5dpa 照射に用いており, 直接照射量依存性が比較可能なデータは3MeV Fe イオンと3MeV Ni イオンによる照射データである。照射量が非常に高い場合には, 照射したイオンが格子間原子として作用してマイクロ組織変化に影響するとともに, 注入されるイオンによる局所的な組成の変化が影響し, Fe イオン照射と Ni イオン照射とで違いが現れる可能性が考えられる。しかし, 今回照射量依存性を比較する範囲では照射量は最大で1dpa であり, 照射されたイオンの総量から濃度に与える影響を評価すると0.002wt%である。この量は母材の Ni 濃度である0.5~0.6wt%に比べても少なく, 注入されたイオンに直接起因するマイクロ組織の変化は無視できると考えられる。

Fe 基モデル合金と実用鋼の硬化を比較すると, モデル合金の方が低照射量から硬化する傾向があるが, 照射量の増加に伴う硬さの増加傾向, 照射量依存性は類似していることが分かる。モデル合金で低照射量から硬化が生じる傾向はこれまででもよく知られたものであり, 不純物等による点欠陥のトラップ効果により照射に伴う物質移動が実用鋼では抑制されるため, より高い照射量で硬化等の材料変化が現れると理解される。一方で, 照射量依存性については, Mn 未添加の Fe-Ni-Si 合金は照射量の増加に伴う硬さの増加が小さく, Mn を含む合金と実用鋼の照射量依存性とは異なる傾向が認められる。これは, 固溶元素としての Mn の効果を示しており, Mn の照射硬化の促進効果を示唆すると考えられる。また,

Mn を含まない合金での挙動が実用鋼と異なることは, Mn 以外の固溶元素の影響を研究する場合, 少なくとも Fe-Mn-X (X=Ni, Si, Cu 等) の3元系以上でその効果を検討する必要があることを示唆する。

Mn の照射硬化に対する影響は, 鉄2元系モデル合金によって調べられており, 木村ら<sup>(18)</sup>は純 Fe や Fe-Mn, Fe-Cu 合金等を材料試験炉 (JMTR) で照射して硬化の照射量依存性を調べ, Fe-Mn 合金では高照射量 ( $4.6 \times 10^{23}$  n/m<sup>2</sup>以上) で照射硬化が顕著になり, Fe-Cu 合金と同等な照射硬化を生じることを報告している。また, この原因として, Fe-Cu 合金での Cu クラスターの形成とは異なり, Fe-Mn 合金では Mn クラスターが形成するのではなく, Mn は格子間原子型の転位ループの形成を促進して転位ループ密度を増加させることによって硬化を生じさせると TEM 観察に基づき結論している。さらに最近, Cu を含まない材料では Cu リッチクラスターとは別の硬化メカニズムが生じることが, モデル合金をベルギーの試験炉 BR2 で照射した試料の陽電子消滅分析結果に基づき, Lambrecht と Almazouzi により指摘され, 周囲に Mn 原子を配した SIA (self-interstitial atom: 自己格子間原子) ループの形成が提案されている<sup>(19)</sup>。本研究においても, Fe-Mn-Ni-Si 合金と Fe-Ni-Si 合金照射材の TEM 観察で Fe-Mn-Ni-Si 合金ではより高密度の転位ループの形成が確認されていることから, Mn による転位ループ形成の促進効果が示唆される。

最大照射量の0.5dpa 照射材で観察された転位ループの大きさや数密度は, Fe-Mn-Ni-Si 合金では平均直径および数密度はそれぞれ  $d = 3.4$  nm,  $1.2 \times 10^{23}$  m<sup>-3</sup>であり, Fe-Ni-Si 合金ではそれぞれ  $d = 2.7$  nm,  $0.3 \times 10^{23}$  m<sup>-3</sup>であった。硬化量の大きい Mn が添加された Fe-Mn-Ni-Si 合金で, より成長した高密度の転位ループが観察された。そこで, 転位ループの硬化への寄与を定量的に評価することを目的に, 転位ループ形成に伴う耐力の増加を Orowan's 硬化モデルにより検討した。このモデルでは, 転位ループ形成に伴う耐力増加  $\Delta\sigma_{loop}$  は次式で表される。

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

ここで,  $N$  は転位ループの数密度,  $d$  は転位ループの平均直径,  $G$  はせん断係数 (bcc 鉄: 49GPa),  $b$  はバーガースベクトルの大きさである。 $\alpha$  は欠陥の種類により異なる硬化係数であり, 微細な転位ループに対しては0.4がよく使用され<sup>(20)</sup>, 今回の計

算でも  $\alpha = 0.4$  を適用した。また、転位ループのバーガスベクトルは  $b = a\langle 100 \rangle$  の格子間原子型の転位ループがこれまでの研究<sup>(21)</sup> で観察されていることから、本評価でも  $b = a\langle 100 \rangle$  の転位ループを仮定した。Fe-Mn-Ni-Si 合金と Fe-Ni-Si 合金の 0.5dpa 照射材のそれぞれのデータを用いて、転位ループ形成による耐力増加を計算すると、それぞれ 99MPa と 44MPa と計算される。Fe-Mn-Ni-Si 合金でより大きな照射硬化を示す傾向と一致しており、転位ループの形成により合金による硬化挙動の違いの傾向を説明できることが示唆される。しかし、転位ループの形成に伴う耐力の増加分は、硬さの増加量から見積もられる耐力の増加量（約 400MPa と 200MPa）に比べて約 1/4 であり、TEM で観察された転位ループのみでは硬化量を定量的には説明できない。試みに、硬化量を転位ループのみで説明するのに必要となる数密度を概算すると、Fe-Mn-Ni-Si 合金 0.5dpa 照射材で  $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  となる。これは観察された転位ループの数密度の 16 倍であり、より微細な転位ループを仮定するとさらに多くの転位ループが必要となる。今回のマイクロ組織観察では溶質原子クラスタの形成は確認されなかったが、同様なイオン照射を実用鋼に行った場合には中性子照射と同様な溶質原子クラスタの形成が確認されている<sup>(17)</sup> (22)~(25)。図 7 で比較した 0.03wt% Cu 材では、モデル合金の 0.2~0.5dpa 照射材の硬さと同程度の硬さの 1dpa 照射材では、アトムプローブ分析と TEM 観察の結果として Si-Mn-Ni クラスタ ( $d = 3.3\text{nm}$ ,  $1.2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ) と格子間原子型転位ループ ( $d = 2.5\text{nm}$ ,  $1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ ) が観察され、高密度のクラスタ形成を主とした硬化が確認されている<sup>(17)</sup>。また、最近、土肥ら<sup>(26)</sup> により Fe-1.4% Mn を 1dpa イオン照射した照射材のアトムプローブ分析が報告され、約 2nm の極めて微細な Mn クラスタが  $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  以上の非常に高密度に形成されていたことが報告されている。これらの結果は、Cu 濃度が非常に低いもしくは Cu を含まない実用鋼やモデル合金においても、照射条件によっては溶質原子クラスタが形成されることを示している。本研究で溶質原子クラスタがアトムプローブ分析で観察されなかった原因としては、イオン照射のように非常に損傷速度の速い照射では最大照射量 0.5dpa が十分でなく、アトムプローブ分析で検出できるレベルまでクラスタ形成が進んでいなかったためではないかと考えられる。ただし、観察された転位ループのみでは硬化量を説

明できないことから、アトムプローブ分析や TEM 観察では検出できない硬化因子、例えば転位ループを核にして形成しつつある非常にルーズな溶質原子クラスタや、超微細な転位ループや Mn 等が周囲に偏析することでコントラストを生じにくくなった転位ループなどのマイクロ組織変化を想定する必要があると考えられる。これらの解明に向け、より高照射量のイオン照射実験を行うとともに、溶質原子クラスタが形成する際の転位ループの核としての作用について今後検討を進める予定である。

## 5. まとめ

低合金鋼の照射脆化因子である溶質原子クラスタを構成する Cu, Mn, Ni, Si の個別元素の影響を調べるために、Fe 基モデル合金 (Fe-1.5Mn-0.5Ni-0.25Si) をベースに、Mn, Ni, Si を 1 元素ずつ除いたものと Cu を 0.05wt% 加えたものの合計 5 種類のモデル合金 (Fe-Mn-Ni-Si, Fe-Ni-Si, Fe-Mn-Si, Fe-Mn-Ni, Fe-Mn-Ni-Si-Cu) を作製し、290℃ で最大 0.5dpa まで Fe イオン照射して硬さの変化を調べるとともに、TEM 観察とアトムプローブ分析でマイクロ組織変化を調べた。得られた主な成果は以下のとおりである。

- (1) 押込み深さを制御したナノインデンテーション硬さ測定の結果、照射損傷領域の硬さは照射量の増加に伴い増加し、0.2dpa 以上で飽和する傾向を示した。ただし、硬さの増加量は合金により異なり、Mn が未添加の合金で小さく、Ni と Si が未添加の合金で大きくなった。これらの結果は硬化に対する Mn の促進効果と Ni-Si の複合添加による抑制効果を示唆した。また、0.05wt% の Cu の添加は今回の照射条件では硬化にほとんど影響しないことが分かった。
- (2) 硬化の大きい Fe-Mn-Ni-Si 合金と硬化が小さい Mn 未添加の Fe-Ni-Si 合金をアトムプローブ分析した結果、ともに各溶質原子の集積は認められず、溶質原子クラスタの形成は認められなかった。
- (3) TEM 観察の結果、2-5nm の微細な転位ループが高密度に形成していることが確認された。転位ループの大きさと数密度を比較した結果、Mn が転位ループの形成を促進することが分かった。Mn 添加と未添加の合金で見られた硬化量の差は、転位ループの大きさと密度から硬化量を算出する Orowan's 硬化モデルで定性的に説明できた。しかし、観察さ

れた転位ループのみでは硬化量を定量的に説明できず、アトムプローブ分析とTEM観察で検出されていない微細なマイクロ組織変化を想定する必要があることが推察された。

## 文献

- (1) J.R. Hawthorne, *Proc. International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 484, p.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, "Improved Embrittlement Correlations for Reactor Pressure Vessel Steels," NUREG/CR-6551 MCS 970501, November 1998.
- (6) ASTM E900-2, "Standard Guide for Predicting Radiation-Induced Transition Temperature Shift for Reactor Vessel Materials, E706 (IIF)," Annual Book of ASTM Standards, Vol.12.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- (7) M. EricksonKirk, "Schedule and Status: PTS Rulemaking, RG.1.99 Revision, Appendix G Research Activities," ASTM E10.02 Committee Meeting, Anaheim, CA, USA, January 2007.
- (8) 曾根田直樹, 土肥謙次, 野本明義, 西田憲二, 石野葉, 電力中央研究所報告 Q06019 (2007).
- (9) (社) 日本電気協会, 「原子炉構造材の監視試験方法 JEAC4201-2007」, 電気技術規程, 原子力編, 2007.
- (10) C. English, J. Hyde, *Proc. Int. Symp. on Research for Aging Management of Light Water Reactors*, INSS, p.307 (2008).
- (11) M. Hasegawa, Y. Nagai, T. Toyama, Y. Nishiyama, M. Suzuki, A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard, *Proc. Int. Symp. on Research for Aging Management of Light Water Reactors*, INSS, p.327 (2008).
- (12) N. Soneda, K. Dohi, A. Nomoto, K. Nishida, S. Ishino, *Proc. Int. Symp. on Research for Aging Management of Light Water Reactors*, INSS, p.355 (2008).
- (13) K. Fukuya, K. Fujii, "A study of radiation embrittlement using simulation irradiation," *Proc. Int. Symp. on Research for Aging Management of Light Water Reactors*, INSS, p.371 (2008).
- (14) J.F. Ziegler, J.P. Biersak, SRIM2006 (Stopping and Range of Ion in Materials). Available from: <http://www.srim.org>.
- (15) 加藤雄大, 室賀健夫, 岩井岳夫, 本島修, *日本金属学会誌*, 61, p.191 (1997).
- (16) D.B Williams, C.B. Carter, "Transmission Electron Microscopy," Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York.
- (17) K. Fujii, K. Fukuya, T. Ohkubo, K. Hono, *INSS Journal*, 13, p.137 (2006).
- (18) A. Kimura, K. Yabuuchi, T. Kudou, R. Kasada, M. Saitoh, H. Yano, *Proc. The 16th Pacific Basin Nuclear Conference — Pacific Partnership toward a Sustainable Nuclear Future*, Atomic Energy Society of Japan, P16P1402 (2008).
- (19) M. Lambrecht, A. Almazouzi, *J. Nucl. Mater.*, 385, p.334 (2009).
- (20) G.E. Lucas, *J. Nucl. Mater.*, 206, p.287 (1993).
- (21) K. Fujii and K. Fukuya, *J. Nucl. Mater.*, 336, p.323 (2005).
- (22) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, S. Dumbill, J.M. Hyde, *J. Nucl. Mater.*, 312, p.163 (2003).
- (23) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, *INSS MONOGRAPHS No. 1*, Institute of Nuclear Safety System, Incorporated, Japan (2001), [in Japanese].
- (24) K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakata, K. Hono, Y. Nagai and M. Hasegawa, *J. Nucl. Mater.*, 340, p.247 (2005).
- (25) K. Fujii, K. Fukuya, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Hono, T. Yoshiie, *INSS Journal*, 12, p.240 (2005).
- (26) 土肥謙次, 西田憲二, 野本明義, 曾根田直樹, 渡辺英雄, *日本金属学会 2009 年春期大会講演*



概要集, p.360 (2009).