

# 炭素鋼の低温照射下でのミクロ組織の解析

## Microstructure Analysis for Carbon Steel Irradiated at Low Temperature

三浦 照光 (Terumitsu Miura) \*<sup>1</sup>      藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) \*<sup>1</sup>  
 福谷 耕司 (Koji Fukuya) \*<sup>1</sup>      川久保 政洋 (Masahiro Kawakubo) \*<sup>2</sup>

**要約** 高レベル放射性廃棄物の地層処分に用いられるオーバーパックは、中性子と $\gamma$ 線により極めて低い損傷速度 ( $10^{-16}$  dpa $\cdot$ s<sup>-1</sup>以下) で長期間に渡り照射される。オーバーパックで想定される照射条件 (90℃以下, 最大  $4.3 \times 10^{-6}$  dpa) における脆化量を予測するには、脆化因子となるミクロ組織変化を実験と解析により推定し、ミクロ組織変化から硬さや破壊靱性値の変化量を推定する方法が考えられる。本研究では、候補材料の一つである炭素鋼とそのモデル合金に90℃でFeイオン照射を行い、ミクロ組織と硬さの変化に対する材料組成の影響を調べた。TEM観察とアトムプローブ分析でミクロ組織を調べた結果、直径数nmの転位ループとMn, Si, Cu原子が集まった溶質クラスタを確認した。照射量が増しても転位ループの大きさと数密度の変化は小さく、材料組成による明確な影響は認められなかった。溶質クラスタについては、照射量が増すと数密度が増加し、また、Mn, Si, Cu濃度が高い材料や溶接金属では数密度が高くなった。溶質クラスタの形成が促進される条件では硬化量も大きい傾向が認められた。硬さの増加量 ( $\Delta H$ ) とオロワンモデルに基づく転位ループと溶質クラスタ形成によるせん断強度の増加値 ( $\Delta\tau$ ) の関係式として、 $\Delta H=0.0096 \times \Delta\tau$ を得た。

**キーワード** 炭素鋼, 照射脆化, イオン照射, 地層処分, オーバーパック

**Abstract** Overpacks used for geological disposal of high level radioactive waste would be irradiated by neutrons and  $\gamma$  rays with very low dose rate (less than  $10^{-16}$  dpa $\cdot$ s<sup>-1</sup>) for a long time. For prediction of the degree of radiation embrittlement on the overpacks under the expected irradiation conditions (temperature, less than 90℃; dose,  $4.3 \times 10^{-6}$  dpa), there is a possible way to estimate the changes in hardness and fracture toughness from the microstructure changes leading to the radiation embrittlement that were estimated by experiments and analysis. In the present study, carbon steels which are one of the candidate materials for overpacks and their model alloys were irradiated with Fe ions at 90℃, and then the effects of material composition on radiation-induced changes in microstructure and hardness were investigated. Formation of a few nanometer-sized dislocation loops and solute clusters containing Mn, Si and Cu atoms was confirmed by microstructure analysis using transmission electron microscopy and atom probe tomography. For dislocation loops, the size and number density were not changed much as the dose increased, and the effects of material composition on the size and number density were unclear. For solute clusters, the number density increased as the dose increased, and the number density became large for the materials with high density of Mn, Si, Cu or weld metal. It was found that the hardness increase became large for the condition that promoted the formation of solute clusters. An empirical formula between hardness increase ( $\Delta H$ ) and shear strength increase ( $\Delta\tau$ ) calculated from size and number density of dislocation loops and solute clusters based on the Orowan model was obtained as:  $\Delta H=0.0096 \times \Delta\tau$ .

**Keywords** Carbon steel, Radiation embrittlement, Ion irradiation, Geological disposal, Overpack

### 1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分において、長期間に渡って放射性廃棄物を人間環境から隔離するた

め、ガラス固化体、オーバーパック (金属製容器)、緩衝材からなる人工バリアによる放射性廃棄物の閉じ込めが検討されている<sup>(1)</sup>。これらのうち、オーバーパックには埋設後の発熱が比較的大きい1,000年間、

\*1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

\*2 (公財)原子力環境整備促進・資金管理センター

ガラス固化体と地下水の接触を防止する機能が要求される<sup>(1)</sup>。オーバーパックには、耐食性と強度の観点から、炭素鋼の使用が考えられている。しかし、ガラス固化体から放出される放射線により炭素鋼が脆化する場合、オーバーパックの健全性に影響を及ぼす可能性がある。

オーバーパックの埋設後の環境は温度が90℃以下であり<sup>(2)</sup>、中性子束は $3.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ )、1,000年間での中性子フルエンスは $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ )<sup>(3)</sup>と推定されている。また、 $\gamma$ 線束も $3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ あり、中性子と $\gamma$ 線を合わせた照射速度は $10^{-16} \text{ dpa} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下、照射量は最大で $4.3 \times 10^{-6} \text{ dpa}$ <sup>(4)</sup>と推定されている。この条件に相当する照射試験データはなく、照射によるオーバーパックの機械的性質の変化をデータに基づいて予測することは難しい。原子力発電所では中性子照射により原子炉圧力容器が脆化することが知られており、照射脆化の評価法として原子炉圧力容器鋼の脆化予測式<sup>(5)</sup>が確立されている。しかし、原子炉圧力容器の照射環境は中性子束が $1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ )以上で、温度が270~290℃であり、オーバーパックの照射環境と大きく異なるため、予測式をそのまま拡張して適用することは困難である。このため、オーバーパックの破壊靱性や遷移温度の変化量を予測するためには、原子炉圧力容器鋼の知見を活用しつつ、脆化因子となるマイクロ組織変化を実験と解析モデルにより推定し、そのマイクロ組織変化から硬化量および破壊靱性等の変化量を推定する方法が考えられる。オーバーパックの脆化量を推定する考え方を図1に示す。

脆化因子となるマイクロ組織変化に関しては、原子炉圧力容器鋼の知見によると<sup>(6),(7)</sup>、ナノ析出物あるいは溶質原子の集合体(溶質クラスター)や点欠陥の集合体(転位ループやマイクロボイド)および粒界P偏析が考えられる。脆化に対するこれらの寄与は、材料組成や照射量によって異なり、照射速度や温度にも依存することが報告されている<sup>(6)</sup>。しかし、炭素鋼についてはイギリスのマグノックス炉の炭素鋼容器について照射脆化が調べられているが、低温でのマイクロ組織変化に関する詳しい報告はなく、脆化因子の知見は乏しい<sup>(8)</sup>。

オーバーパックの脆化量を推定するためには、まずは炭素鋼の脆化因子を明らかにする必要がある。そして、照射によるマイクロ組織変化を正しく推定するため、脆化因子に対する材料組成(Cu濃度や

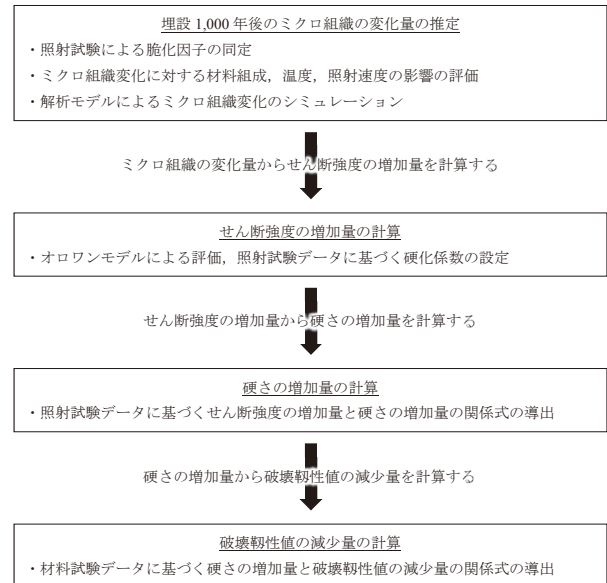


図1 埋設1,000年後のオーバーパックの脆化量を推定する考え方

溶接)や温度、照射速度の影響を把握し、解析モデルに組み込む必要がある。そこで、本研究では炭素鋼の脆化因子の把握とマイクロ組織変化に対する材料組成の影響に着目し、これらを明らかにすることを目的として、イオン照射による検討を行った。イオン照射は、中性子照射と比較して照射速度が高い照射方法であるが、中性子照射と同様にカスケード損傷を生じさせることができ、また、温度等の照射条件を精緻に調整できる特徴があり、照射損傷の基礎研究では広く用いられている。照射イオンが蓄積することで局所的な組成変化が生じるが、炭素鋼の主成分であるFeのイオンを用いることで組成変化の影響はほぼ無視できる。炭素鋼の実用鋼とそのモデル合金および溶接部に90℃でFeイオン照射を行い、透過型電子顕微鏡(transmission electron microscopy, TEM)と3次元アトムプローブ(atom probe tomography, APT)および超微小硬さ試験機でマイクロ組織と硬さの変化を調べた。

## 2. 試験方法

### 2.1 供試材とイオン照射

供試材として、炭素鋼の実用鋼とそのモデル合金(FeMnSiCuとFeCu)および溶接部を用いた。原子炉圧力容器鋼の知見によると、照射脆化に最も強く影響する成分はFeへの固溶度の小さい不純物のCuであることから、本研究においてもCu濃度の影

表1 供試材の化学組成 (wt %)

材料	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	Cr	Mo	Al	Fe
低Cu炭素鋼 (0.01wt%Cu)	0.14	0.21	1.12	0.016	0.004	0.01	0.01	0.02	<0.01	0.032	bal.
高Cu炭素鋼 (0.5wt%Cu)	0.14	0.21	1.09	0.017	0.005	<0.01	0.49	<0.01	<0.01	<0.001	bal.
FeMnSiCu合金 (0.5wt%Cu)	0.005	0.20	1.07	<0.001	<0.001	<0.01	0.49	<0.01	<0.01	<0.001	bal.
FeCu合金 (0.5wt%Cu)	0.001	<0.01	<0.01	<0.001	0.001	<0.01	0.48	<0.01	<0.01	-	bal.
MAG 母材, HAZ (0.05wt%Cu)	0.11	0.25	0.65	0.007	0.002	-	0.05	0.04	0.01	-	bal.
溶接部 溶接金属 (0.2wt%Cu)	0.082	0.58	1.07	0.010	0.014	-	0.20	0.03	<0.01	-	bal.

響を検討した。なお、炭素鋼についてはCu濃度の規定はないが、溶接材料では0.5wt%を上限とする規定があることから、想定される最大のCu濃度を0.5wt%とした。実用鋼には、Cu濃度の異なる炭素鋼として、低Cu炭素鋼 (0.01wt%Cu) と高Cu炭素鋼 (0.5wt%Cu) を用いた。表1に供試材の化学組成を示す。

低Cu炭素鋼はJIS規格SM400Bの炭素鋼であり、高Cu炭素鋼とFeMnSiCu合金はボタン溶解により

作製し、1150℃で1時間の予熱の後、900～1150℃の温度範囲で熱間圧延を施した。FeCu合金は真空溶解炉により铸造し、1100℃で鍛造した後、850℃で2時間保持から水冷する固溶化熱処理を施した。溶接部には母材がJIS規格SF340Aの炭素鋼であり、溶接材料にYGW16を用いたMAG溶接部 (metal active gas welding) を用いた。供試材の金相組織を図2に示す。

材料より、10×3×1 mmの短冊形状の試験片を

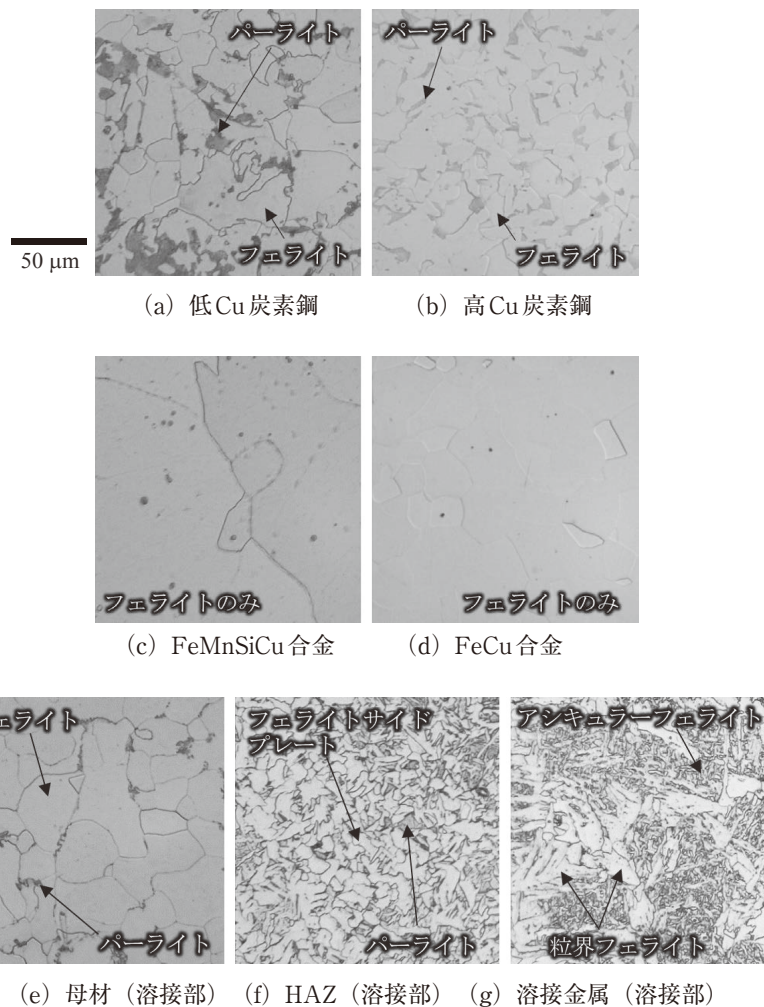


図2 供試材の金相組織

放電加工により作製し、試験片表面をコロイダルシリカ（ストルアス社製OP-U懸濁液）による研磨で仕上げた。最表面の加工層は、ナイタール（3%硝酸+97%エタノール）による化学研磨で除去した。

東京大学重照射研究設備のタンデロン加速器を用いて、試験片に90°Cで2.8 MeVのFe<sup>2+</sup>イオンを照射した。組成を純Feとし、原子の弾き出しが生じるしきいエネルギーを40 eVとして損傷計算コードSRIM2013<sup>(9)</sup>を用いて計算した照射量の深さ分布を図3に示す。本研究では、純Feに対する深さ300 nmにおける照射量と照射速度で照射条件を定義した。表2に照射試験のマトリクスを示す。照射速度は $1 \times 10^{-4}$  dpa $\cdot$ s<sup>-1</sup>、照射量は0.01, 0.1, 1 dpaの3条件である。

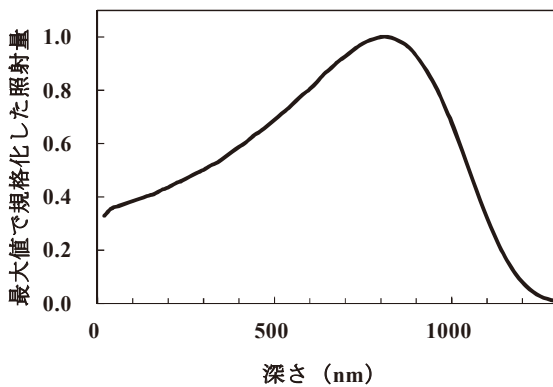


図3 照射量の深さ方向分布

表2 イオン照射条件

材料	照射速度 (dpa $\cdot$ s <sup>-1</sup> )	照射量 (dpa)
低Cu炭素鋼 (0.01wt%Cu)	$1 \times 10^{-4}$	0.1, 1
高Cu炭素鋼 (0.5wt%Cu)	$1 \times 10^{-4}$	0.01, 0.1, 1
FeMnSiCu合金 (0.5wt%Cu)	$1 \times 10^{-4}$	0.01, 0.1, 1
FeCu合金 (0.5wt%Cu)	$1 \times 10^{-4}$	0.1, 1
MAG 母材, HAZ (0.05wt%Cu)	$1 \times 10^{-4}$	1
溶接部 溶接金属 (0.2wt%Cu)	$1 \times 10^{-4}$	1

炭素鋼はフェライト相とパーライト相からなる組織である。パーライト相は非常に硬い組織であるが、試験片表面に占める面積率は、本研究で用いた炭素鋼では10%未満であり、照射脆化挙動を把握するためには、フェライト相でのマイクロ組織変化と硬化を調べることが肝要になる。本研究では、以降のマイクロ組織分析と硬さ測定の対象をフェライト相とした。なお、溶接部については、母材はフェライト相、熱影響部(heat affected zone, HAZ)は粗粒域のフェ

ライトサイドプレート、溶接金属は粒界フェライトを対象とした。

## 2.2 ミクロ組織分析

### (1) TEM観察

試験片表面より、 $\langle 011 \rangle$ 方向を観察方位とした厚さ100 nm以下の薄膜試料を集束イオンビーム(focused ion beam, FIB)加工装置(日立製作所製FB2000A)を用いて作製し、試験片表面から深さ300 nmにおけるマイクロ組織をTEM(日立製作所製HF-3000)により観察した。なお、薄膜試料に残ったFIB加工によるダメージ層は、精密イオン研磨装置(Gatan社製PIPS 691)を用いて、低エネルギーArイオンビームで除去した。

電子線入射方向 $B = [011]$ 、電子線回折方向 $g = [01\bar{1}]$ の条件で転位ループを観察し、直径と数密度を求めた。本観察方法は、低合金鋼で微細な転位ループの観察に用いられる方法<sup>(10)</sup>である。また、薄膜試料の厚さは、試料を傾斜させた際に試料中に配した粒界のコントラストの変化から算出した。

### (2) APT分析

試験片表面より $25 \times 10 \times 10 \mu\text{m}$ のマイクロ試料をFIB加工で切り出した後、タングステン製の針状試料台の先端にマイクロ試料の一部を切断して固定した。固定には、FIB装置のタングステン蒸着機構を用いた。その後、試料の先端を曲率50 nm程度の針状にFIB加工し、APT分析試験片とした。作製した試験片の例を図4に示す。なお、APT分析試験片は試験片表面に平行に作製しており、針の先端が試験片表面から深さ300 nmに位置するように作

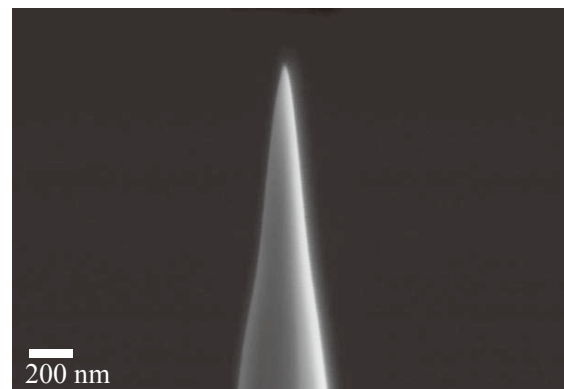


図4 APT分析試験片のSEM像  
(高Cu炭素鋼の1 dpa照射材)

製した。

APT分析には、日本原子力研究開発機構（JAEA）敦賀廃止措置実証部門 新型転換炉原型炉ふげんの高経年化分析室（ホットラボ）に設置された局所電極型3次元アトムプローブ（CAMECA製LEAP 3000X HR）を用いた。測定は電圧パルスモードで実施し、試料温度は50K、パルス比0.15として、各照射条件について2本以上測定した。

収集したデータは、質量/電荷比ごとに元素の種類を決定し、3次元像形成処理（測定したデータからアトムマップを再構築するコンピュータ処理）を行った。

### 2.3 超微小硬さ試験

超微小硬さ試験機（エリオニクス社製ENT-2100）を用いて、イオン照射に伴う硬さの変化を測定した。照射量が深さ方向に分布を持つため、硬さも深さ方向に異なると考えられる。超微小硬さ試験では一般に広く用いられているビッカース硬さ試験と同様に、圧子の押し込み深さの4倍程度の深さまでの領域について平均的な硬さが測定される<sup>(11)</sup>。試験片表面より押し込み深さを150 nmに制御して圧子を押し込み、荷重と押し込み深さの最大値からマルテンズ硬さを測定した。なお、硬さは圧痕形成面の結

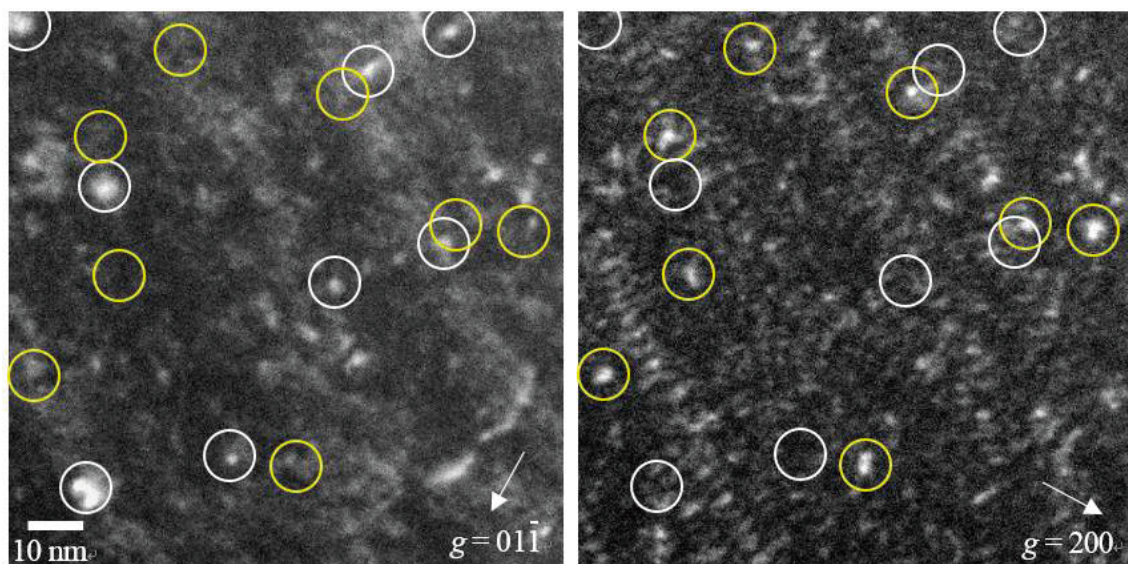
晶方位の影響を受けるため、100以上の結晶粒について測定し、平均値を求めた。

## 3. 試験結果

### 3.1 ミクロ組織

#### (1) TEM観察

溶接金属の1 dpa照射材について、 $g = [01\bar{1}]$  と  $g = [200]$  の2条件により同位置で撮影した転位ループの暗視野像を図5に示す。図中に丸印で示した位置で白いドット状に観察されるコントラストが転位ループの像である。 $g = [01\bar{1}]$  と  $g = [200]$  では、観察される転位ループの位置が一致していない。転位ループの像のコントラストは、バーガスベクトル $b$ （転位ループが存在することにより生じる原子位置のずれの方向と量）と電子線回折方向 $g$ との方位関係により変化する。BCC金属において転位ループのコントラストに上記の違いが生じる場合、転位ループのバーガスベクトルは $b = a\langle 100 \rangle$ である<sup>(10)</sup>。そこで、本研究では観察される転位ループは全てバーガスベクトル $b = a\langle 100 \rangle$ の転位ループであると仮定し、数密度については、 $g = [01\bar{1}]$  の条件で観察される $b = a[010]$  と  $b = a[001]$  の転位ループに、観察されない $b = a[100]$  の転位ループの数を含め



(a)  $g = [01\bar{1}]$

(b)  $g = [200]$

白丸印は $g = [01\bar{1}]$  の条件で観察される転位ループの位置を、黄丸印は $g = [200]$  で観察される転位ループの位置を示す。なお、電子線の入射方向は $B = [011]$  である。

図5 転位ループの暗視野像（溶接金属の1 dpa照射材）

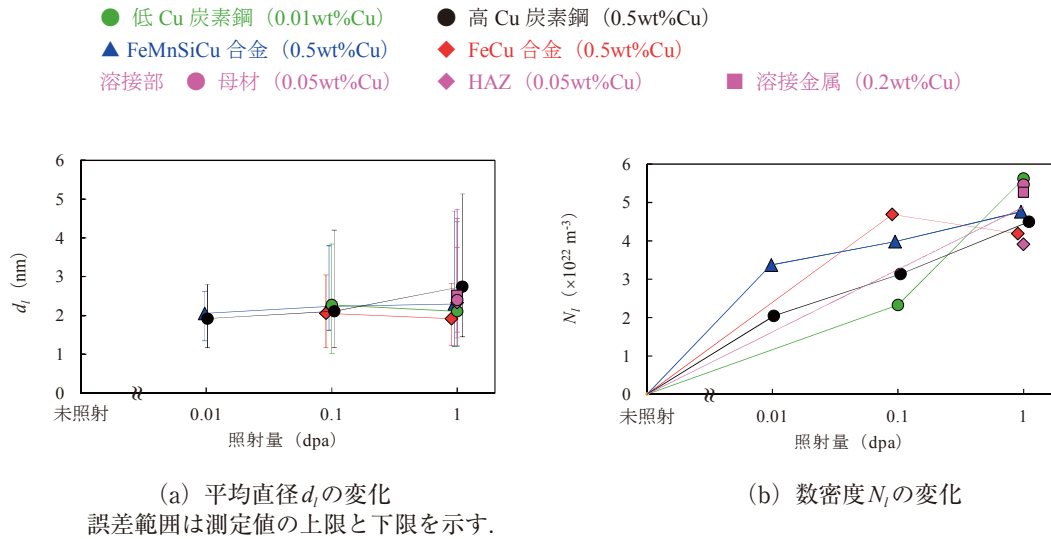


図6 照射に伴う転位ループの平均直径と数密度の変化

るため、数を1.5倍にして行った。

転位ループの平均直径と数密度の照射量に対する変化を図6に示す。直径1～5 nmの転位ループが観察され、平均直径は2～3 nmであった。高照射量ほど大きな転位ループが観察される傾向があったが、照射量に対する平均直径の変化は明確には認められなかった。数密度は $10^{22} \text{ m}^{-3}$ のオーダーであり、照射量が増すと増加した。しかし、その変化は緩やかであり、高Cu炭素鋼では照射量が0.01 dpaから1 dpaに100倍に増加しても数密度は2倍にしか変化しなかった。本照射条件では、転位ループの形成は0.01 dpa程度の低照射量から飽和傾向にあると考えられる。

平均直径に対する材料組成の影響は明確には認められず、数密度に対しても、薄膜試料の厚さに関する測定誤差を考慮すると、材料組成の影響は明確には認められなかった。

## (2) APT分析

高Cu炭素鋼の1 dpa照射材について得られたアトムマップを図7に示す。Fe, Mn, Si, Cuについてマップを示した。なお、アトムマップのz方向長さを最適化するために、3次元像形成処理においてはEvaporation Field = 30.0 V/nmとImage Compression Factor = 1.0を用いた。MnとSiおよびCu原子に濃度の高い箇所があり、原子が近接している様子が認められたが、明瞭な溶質クラスタは認められなかった。

Mn, Si, Cu原子が近接している傾向が認められ

たため、再帰的探索アルゴリズムに基づくクラスタ解析を実施し、溶質原子のクラスタリングを定量的に検討した。この方法は、原子炉圧力容器に中性子照射で形成するCuリッチ析出物等の溶質クラスタの解析に使用される方法である。本解析の手順は、(1) 溶質クラスタを構成するコア原子を定義し、設定した距離（以下、コア原子連鎖距離と呼ぶ）以内にあるコア原子の連鎖からクラスタのコアを抽出する、(2) 溶質クラスタを構成するコア原子から設定した距離（以下、周辺原子抽出距離と呼ぶ）以内にあるその他の原子（以下、周辺原子と呼ぶ）を抽出する、(3) 周辺原子のうち、一定の距離内にある

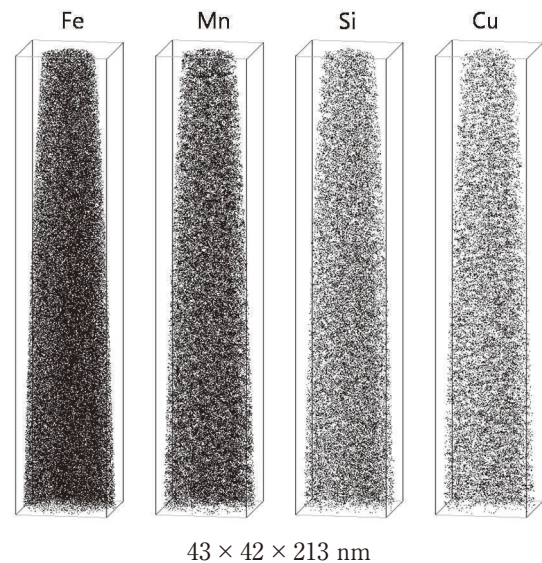


図7 アトムマップ（高Cu炭素鋼の1 dpa照射材）

コア原子の数が設定した値に満たないものを取り除く。設定が必要なコア原子、コア原子連鎖距離、周辺原子抽出距離、周辺原子の一部の除去条件の各パラメータについては、先行研究<sup>(12),(13)</sup>で使用されたパラメータを参考にして、クラスタが適切に抽出できる値を設定した。コア原子はMn, Si, Cuとし、コア原子連鎖距離と周辺原子抽出距離は0.6 nmとし、周辺原子の一部の除去条件については0.5 nm以内に2個以下しかコア原子を含まない場合とした。また、溶質クラスタとして扱うコア原子の最小数は20個とした。なお、FeCu合金については、コア原子はCu、コア原子連鎖距離と周辺原子抽出距離は0.7 nm、溶質クラスタとして扱うコア原子の最小数は10個、周辺原子の一部の除去条件については0.5 nm以内に2個以下しかコア原子を含まない場合とした。

溶質クラスタの大きさは、クラスタの回転半径(Radius of Gyration)に $2\sqrt{5/3}$ を乗じたギニエ直径(Guinier diameter)で定義した<sup>(14)</sup>。解析により抽出された溶質クラスタのうち、クラスタの重心から原子マップの外周までの距離がギニエ半径以下のものは、クラスタの一部しか原子マップに含まれない可能性があるため、溶質クラスタの直径と平均組成の計算には使用しなかった。未照射材でも溶質原子の濃度が高くなると、濃度の揺らぎによって局所的に溶質原子濃度の高い箇所が溶質クラスタとして抽出されることがある。本研究では、数個程度の抽出数については未照射材で抽出される濃度揺らぎによる溶質クラスタと区別できないとし、5個以上の溶質クラスタが抽出されたデータについて、平均組成と直径および数密度を求めた。

溶質クラスタは、実用鋼では1 dpa照射後に形成が認められたが、モデル合金では0.1 dpa照射で形成が認められた。1 dpa照射材における溶質クラスタの平均組成を図8に示す。Mn, Si, Cu原子を含む溶質クラスタが、FeCu合金以外の材料で認められ、組成比はMnが10~15%、Siが10%程度、Cuが10%以下であり、FeCu合金ではCuの割合は30~40%であった。材料中のCu濃度が増えるにつれて、溶質クラスタに含まれるCu濃度も高くなる傾向が認められた。また、Siが比較的多い溶接金属では、溶質クラスタに含まれるSi濃度も高くなった。主要元素の化学組成が同じである高Cu炭素鋼とFeMnSiCu合金では溶質クラスタの平均組成も類似しており、溶質クラスタの組成比は材料に含まれる

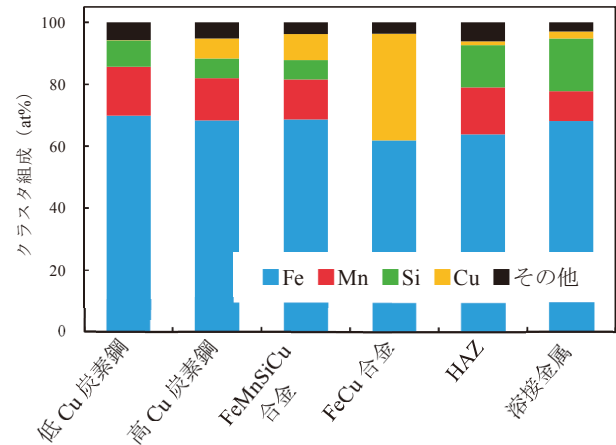


図8 1 dpa照射材における溶質クラスタの平均組成

溶質原子の量に関係することが分かった。

溶質クラスタの平均直径と数密度および平均直径と数密度から算出した体積率の照射量に対する変化を図9に示す。溶質クラスタの直径は、FeCu合金では1~2 nmであり、それ以外の材料では2~4 nmであった。平均直径については、照射量が増しても明確な変化は認められなかった。溶質クラスタの直径は、Cu濃度が0.01~0.5wt%の範囲で変化しても大きく変化しないが、MnとSiが含まれない場合は小さくなることが分かった。

数密度については、 $10^{22} \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$ のオーダーで、照射量が増すにつれて増加する傾向が認められた。低Cu炭素鋼と比較して高Cu炭素鋼の方が高く、Cu濃度が高い炭素鋼では溶質クラスタの形成が促進されることが分かった。また、高Cu炭素鋼とFeMnSiCu合金を比較すると、モデル合金の方が低照射量から溶質クラスタが形成し易いが、照射量が高くなると実用鋼でも同程度の溶質クラスタが形成されることが分かった。FeMnSiCu合金とFeCu合金では、FeCu合金の方が1桁高い数密度を示しており、材料の組成が単純になるほど、溶質クラスタの形成は促進されることが分かった。溶接部については、HAZと溶接金属で溶質クラスタが抽出された。HAZと比較して溶接金属では1桁多く溶質クラスタが抽出されており、母材やHAZに比べてMnとSiおよびCuの濃度が高いことが関係していると考えられる。モデル合金を除くと、溶接金属で最も多く溶質クラスタが形成されることが分かった。

体積率については、平均直径が照射量や材料組成に対して明確な変化を示していないため、数密度と同様の傾向を示した。

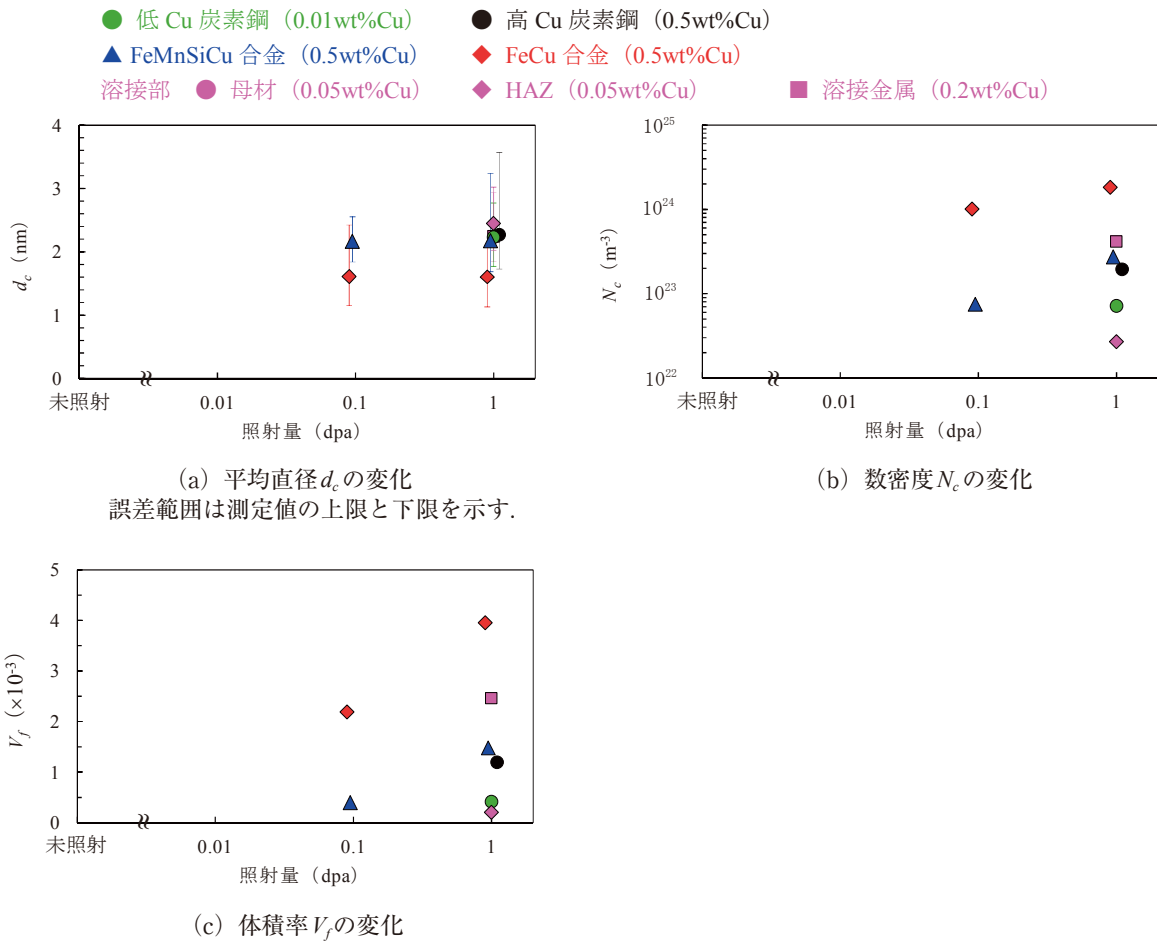


図9 照射に伴う溶質クラスターの平均直径と数密度および体積率の変化

### 3.2 超微小硬さ

照射量に対する硬さと硬さの増加量の変化を図

10に示す。硬さの増加量については、未照射材からの硬さの増加分を示した。硬さは未照射材では2~3 GPaであったが、照射により3~4 GPaまで増加した。

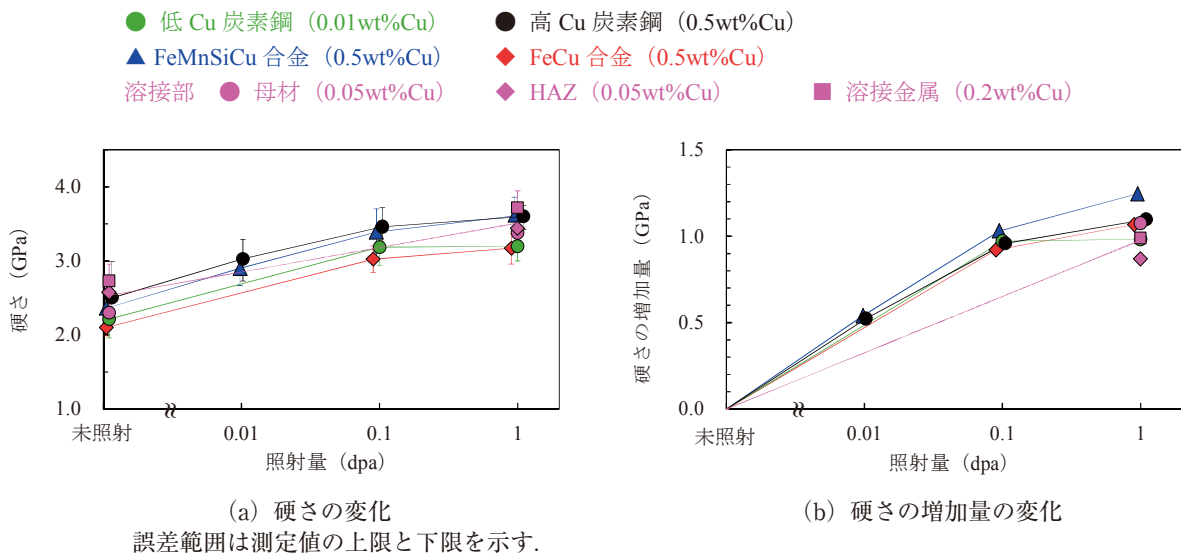


図10 照射に伴う硬さおよび硬さの増加量の変化



照射量0.1 dpaまでの硬さの増加量には、材料組成による明確な違いは認められなかった。1 dpaまで照射すると、低Cu炭素鋼で増加量が低下し、高Cu炭素鋼とFeMnSiCu合金では幾分の増加が認められた。Cu濃度が高い材料では、高照射量でも硬化が継続する傾向にあることが分かった。高Cu炭素鋼とFeMnSiCu合金では主要な化学組成は同じであるが、CやP、S等の不純物濃度が異なっており、実用鋼に比べてモデル合金の方が硬さの増加量が大きくなることが分かった。モデル合金を用いた照射脆化の評価は、安全側の評価となる可能性が考えられる。ただし、FeMnSiCu合金とFeCu合金では、照射による硬さの増加量はFeMnSiCu合金の方が大きく、MnとSiが含まれなければ照射による硬さの増加量は小さくなることが分かった。溶接部については、未照射材では溶接金属が最も硬く、1 dpa照射後の硬さも溶接金属が最も大きかった。オーバーパックでは、溶接材料からのCu混入を含め、溶接金属の部分で照射脆化が最も大きくなる可能性が高いことが示唆される。

#### 4. 考察

炭素鋼を90℃の低温で照射すると、直径が数nmの転位ループとMn、Si、Cu原子を含む溶質クラスタが形成され、硬さが増加した。硬さの増加量は、照射量0.1 dpaまでは飽和傾向を示すことはなかったが、照射量1 dpaでは飽和する傾向が見られ、Cu濃度が高い材料では高照射量でも硬さがわずかに増加する傾向にあった。また、実用鋼に比べてモデル合金では硬さの増加量が大きくなったが、MnやSiが含まれない場合は、照射による硬さの増加量が小さくなった。これらの硬さの増加量に認められた材料組成による変化は、溶質クラスタの形成挙動に認められた材料組成による傾向と一致する。溶質クラスタの数密度も、Cu濃度が高いと高照射量で高くなる傾向にあり、実用鋼に比べてモデル合金の方が高い傾向にあった。また、平均直径はMnやSiが含まれないFeCu合金では小さくなった。溶接部では溶接金属が1 dpa照射後に最も硬くなったが、溶質クラスタの数密度は母材やHAZと比較して溶接金属で高くなっており、硬化挙動と溶質クラスタの形成挙動が対応する。転位ループについては、平均直径と数密度に材料組成による明確な影響は認められておらず、硬さの増加量における材料組成の影響

は溶質クラスタの形成挙動と関係するものと考えられる。

照射欠陥の形成による硬化を表すモデルとして、オロワンモデルがある<sup>(15)</sup>。炭素鋼の照射硬化には転位ループと溶質クラスタの形成が寄与しており、2個の硬化因子が存在する場合、硬化に対するそれらの寄与の合算は次式で示す二乗和の平方根で仮定する考え方がある<sup>(16)</sup>。

$$\Delta\tau = \sqrt{(\Delta\tau_l)^2 + (\Delta\tau_c)^2},$$

$$\Delta\tau_l = \alpha_l \mu b \sqrt{N_l d_l},$$

$$\Delta\tau_c = \alpha_c \mu b \sqrt{N_c d_c}$$
(1)

ここで、 $\Delta\tau$ は硬化因子によるせん断強度の増加値を示し、降伏応力の増加量に相当する。なお、添え字の $l$ は転位ループを、 $c$ は溶質クラスタを示し、 $\Delta\tau_l$ と $\Delta\tau_c$ はそれぞれの寄与分である。 $\alpha$ は欠陥の種類やサイズにより異なる硬化係数であり、転位ループについてはサイズに応じて0.2~0.5程度<sup>(16)</sup>、溶質クラスタについては0.1程度<sup>(17),(18)</sup>の値であることが知られている。 $N$ と $d$ はそれぞれの欠陥の数密度と平均直径である。 $\mu$ は剛性率、 $b$ はバーガスベクトルの大きさであり、純Feでの値<sup>(19)</sup>としてそれぞれ80 GPaと0.25 nmを用いた。なお、炭素鋼とモデル合金では剛性率とバーガスベクトルの大きさは同じではないが、組成の大部分はFeであり、結晶構造もBCCであることから大きな違いはないと考えられる。

式(1)を用いて、転位ループと溶質原子クラスタの形成によるせん断強度の増加値 ( $\Delta\tau$ ) を求め、硬

- 低 Cu 炭素鋼 (0.01wt%Cu)
- 高 Cu 炭素鋼 (0.5wt%Cu)
- ▲ FeMnSiCu 合金 (0.5wt%Cu)
- ◆ FeCu 合金 (0.5wt%Cu)
- 溶接部 ● 母材 (0.05wt%Cu) ◆ HAZ (0.05wt%Cu)
- 溶接金属 (0.2wt%Cu)

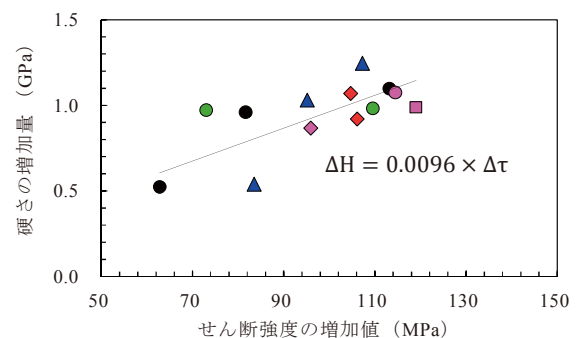


図 11 硬さの増加量 ( $\Delta H$ ) と転位ループと溶質クラスタによるせん断強度の増加値 ( $\Delta\tau$ ) との関係

さの増加量 ( $\Delta H$ ) との関係を図11に示した。なお、 $\alpha$ 値については、各点の直線関係が最も良くなるように決定した。決定した $\alpha$ 値は、転位ループが0.5、溶質クラスタが0.05であり、転位ループについてはこれまでの値の範囲内である。一方、溶質クラスタについては小さい。これは、本研究で抽出された溶質クラスタは、アトムマップ上で明瞭に認められるほど溶質原子が近接しておらず、個々のクラスタが硬化に及ぼす寄与は小さいことを示唆する。図11中に示した直線は、最小二乗法より求めた回帰直線であり、関係式を以下に示す。

$$\Delta H = 0.0096 \times \Delta\tau \quad (2)$$

決定係数 $R^2$ は0.438で、標準偏差は0.15 GPaであった。炭素鋼の低温照射における脆化因子が転位ループと溶質クラスタであることを明らかにし、マイクロ組織と硬さの変化に対する材料組成の影響を明らかにした。

## 5. まとめ

炭素鋼の実用鋼とそのモデル合金および溶接部に90℃でFeイオン照射を行い、マイクロ組織と硬さの変化を調べ、炭素鋼の低温照射における脆化因子を同定するとともに、脆化因子に対する材料組成の影響を明らかにした。

- ・炭素鋼の低温照射における脆化因子は、転位ループと溶質クラスタであることを明らかにした。
- ・Mn, Si, Cu濃度が高い材料や溶接金属では、照射に伴う溶質クラスタの形成が促進され、硬さの増加量が大きくなることが分かった。転位ループの形成については、材料組成による明確な違いは認められなかった。
- ・硬さの増加量 ( $\Delta H$ ) と転位ループおよび溶質クラスタの形成によるせん断強度の増加値 ( $\Delta\tau$ ) の関係式として、 $\Delta H=0.0096 \times \Delta\tau$ を得た。

## 謝 辞

本研究は、経済産業省資源エネルギー庁からの委託による「平成29年度高レベル放射性廃棄物等の地層処分に係る技術開発事業（処分システム工学確証技術開発）」の成果の一部である。

## 文 献

- (1) 包括的技術報告：わが国における安全な地層処分の実現－適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築－レビュー版，原子力発電環境整備機構（2018）。
- (2) わが国における高レベル放射性廃棄物地層処分の技術的信頼性 - 地層処分研究開発第2次取りまとめ－分冊2 地層処分の工学技術，核燃料サイクル開発機構（1999）。
- (3) H. Asano, M. Aritomi, "Long-term integrity of waste package final closure for HLW geological disposal, (VI) consistency of the structural integrity evaluation model for the weld joint," J. Nucl. Sci. Technol., Vol.47, P.70 (2010).
- (4) 本間信之, 千葉恭彦, 櫻井憲治, "銅－炭素鋼複合オーバーパックの試作," JNC TN8400 99-049 (1999).
- (5) 原子炉構造材の監視試験方法 JEAC4201-2007, 日本電気協会（2008）。
- (6) K. Fukuya, "Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structural materials," J. Nucl. Sci. Technol., Vol.50, P.213 (2013).
- (7) Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in Nuclear Power Plants, Eds., N. Soneda, Woodhead Publishing (2015).
- (8) R.B. Jones, T.J. Williams, "The dependence of radiation hardening and embrittlement on irradiation temperature," Effects of Radiation on Materials: 17th International Symposium, ASTM STP 1270, ASTM, P.569 (1996).
- (9) J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Solids," Pergamon, New York (1985).
- (10) K. Fujii, K. Fukuya, "Characterization of defect clusters in ion-irradiated A533B steel," J. Nucl. Mat., Vol.336, P.323 (2005).
- (11) 微小試験片材料評価技術の進歩，日本原子力学会「微小試験片材料評価技術」研究専門委員会（1992）。
- (12) K. Fujii, K. Fukuya, T. Hojo, "Effects of dose

- rate change under irradiation on hardening and microstructural evolution in A533B steel," J. Nucl. Sci. Technol., Vol.50, P.160 (2013).
- (13) K. Fujii, K. Fukuya, R. Kasada, A. Kimura, T. Ohkubo, "Effects of tensile stress on Cu clustering in irradiated Fe-Cu alloy," J. Nucl. Mat., Vol.458, P.281 (2015).
- (14) M.K. Miller, "Atom Probe Tomography: Analysis at the Atomic Level," Kluwer Academic, New York (2000).
- (15) G.S. Was, "Fundamentals of radiation materials science: Metals and Alloys," Springer, New York (2017).
- (16) G.E. Lucas, "The evolution of mechanical property change in irradiated austenitic stainless steels", J. Nucl. Mat., Vol.206, P.287 (1993).
- (17) T. Toyama, Y. Nozawa, W.V. Renterghem, Y. Matsukawa, M. Hatakeyama, Y. Nagai, A.A. Mazouzi, S.V. Dyck, "Irradiation-induced precipitates in a neutron irradiated 304 stainless steel studied by three-dimensional atom probe," J. Nucl. Mat., Vol.418, P.62 (2011).
- (18) 宮原勇一, 西田憲二, 陳思維, 藤井克彦, "平成29年度原子炉圧力容器及び炉内構造物の照射影響評価手法の高度化 (3) 中性子照射を受けたオーステナイト系ステンレス鋼のミクロ組織と降伏強度の相関," 日本原子力学会 2018年秋の大会, 1C16 (2018).
- (19) 改訂4版 金属データブック, 日本金属学会 (2004).