

原子炉容器鋼中の溶質原子クラスタ形成に対する Si の影響

Effect of Si on Solute Atom Clustering in Reactor Vessel Steels

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii)^{*1} 福谷 耕司 (Koji Fukuya)^{*1}

要約 原子炉容器鋼に中性子照射で形成する溶質原子クラスタの形成機構を明らかにすることを目的に、原子炉容器鋼のモデル合金である Fe-Mn-Si 合金および Fe-Mn 合金に対して、Fe イオン照射試験とアトムプローブ (APT) 分析を実施し、低照射量での溶質原子クラスタ形成に対する Si の影響を調べた。その結果、硬化に対して Si 濃度の影響は小さいことが分かった。APT 分析による溶質原子クラスタ形成と硬化量との相関を検討した結果、Si を含む合金ではクラスタの形成量に対して硬化量が大きいことが分かった。これは Si 添加が Mn クラスタの形成を阻害する寄与があることを示唆する。自己格子間原子 (SIA) と SIA クラスタを含めた転位ループとの反応が先行することで、Si が共存すると Mn の集積が抑制される機構が考えられる。

キーワード 照射脆化, 原子炉容器, アトムプローブ, 溶質原子クラスタ, Si 添加効果

Abstract To investigate the influence of Ni on the solute atom clustering in the reactor vessel steels irradiated by neutrons, ion-irradiation experiment was carried out using Fe-1.5Mn-xSi alloys with Si concentration, x between 0 and 1 wt%. Specimens irradiated by iron ions at 290°C to 0.16 dpa were examined by nano-indentation hardness measurement and atom probe tomography (APT). It was revealed that the effect of Si concentration on radiation hardening was small. As a result of examining the correlation between the formation of solute atom clusters by APT analysis and the amount of hardening, it was found that the amount of hardening is larger than that estimated by the amount of cluster formation in alloys containing Si. This suggests that Si addition contributes to suppress the formation of Mn clusters. It is thought that the reaction between self-interstitial atoms (SIAs) and dislocation loops including SIA clusters precedes the reaction, and the coexistence of Si suppresses the Mn clustering.

Keywords radiation embrittlement, reactor vessel, atom probe tomography, solute atom cluster, Si effect.

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吸収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銅 (Cu)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、シリコン (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十分に解明されていない。

脆化予測の高度化の動向については、九州電力株式

※1 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

会社玄海発電所 1 号機等, 加圧水型原子炉 (pressurized water reactor, PWR) で得られた長時間の監視試験データにおいて, 規格 JEAC4201-2007 に基づく予測を上回る傾向にある場合があった. このため, 最新の監視試験片の測定結果と加速照射による高照射量データを加えるとともに, 高照射量のデータに重み付けし, 高照射量領域の予測精度を上げた係数の設定による予測式の見直しが進められ, 「2013 年追補版」として改訂されている⁽¹⁴⁾. さらに, 2013 年以降にも高照射量の監視試験データが蓄積されており, これを反映した JEAC4201 の改訂も検討され始めている⁽¹⁵⁾. 次回改訂でもマイクロ組織変化も踏まえた精緻な予測が取り入れられると考えられ⁽¹⁶⁾, 高照射量までの脆化機構を確認していくことが重要であり, 溶質原子クラスタを構成する Cu, Mn, Ni, Si の個別元素の脆化に対する影響を理解することも必要である.

そこで, 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, 低 Cu 濃度の実用低合金鋼の化学組成を模した Fe-1.5Mn-0.5Ni-0.25Si 合金をベースにした原子炉容器鋼モデル合金 10 種を 290°C でイオン照射した後, 硬さを測定して照射硬化挙動を調べるとともに, アトムプローブ (atom probe tomography, APT) 分析で硬化因子を調べた⁽¹⁷⁾. その結果, すべての試料に溶質原子クラスタの形成が確認され, 球状のクラスタに加えて, 棒状の Mn や Mn/Ni のクラスタの形成が認められた. Fe-1.5Mn-xNi 合金系では, Ni 濃度が高くなるほど棒状の Mn/Ni の集積が顕著になり, Mn 単独の集積は減少する傾向があった. これは Ni の添加が転位ループの形成を促進し, その転位ループに Mn が集積することで, Mn の単独の集積・クラスタ化が抑制されたと考えられた. また, Fe-1.5Mn-xSi 合金系では, Si 濃度の増加に伴い Mn クラスタが認められなくなるとともに, ループ状の Si の集積が顕著になる傾向が認められた. Fe-1.5Mn-xNi 合金では Ni と Mn が共に転位ループに集積することが見られたが, Fe-1.5Mn-xSi 合金では Si のみが転位ループに集積した. Si が共存すると, Si と転位ループ等の点欠陥シンクとの反応が先行することで Mn の集積は抑制され硬化が小さくなる機構が考えられた. 一方で, Mn を含まない合金ではクラスタの数密度が低く, Mn が溶質原子クラスタの形成に強く影響することが示唆された. ただし, 照射実験は, 深さ 600 nm での照射量が 1 dpa から 5 dpa の範囲であり, PWR の原子炉容器の

60 年運転を想定した場合の照射量 0.1 dpa に比べて高い照射量条件である. このため, 溶質原子クラスタの形成の初期過程への個別元素の影響というよりはむしろ, ループ状の Mn や Ni, Si の集積が観察されていることから, 照射マイクロ組織変化のかなり進んだ状態での影響を明らかにした結果と考えられる.

そこで, 溶質原子クラスタ形成の初期過程に対する Ni の影響を調べることを目的にして, Ni 濃度を 0 から 2 wt% の範囲で変化させた Fe-1.5Mn-xNi 合金 4 種に, 可能な限り低い損傷速度 (1×10^{-5} dpa/s) で, 最大照射量 0.16 dpa のイオン照射実験を行った. その結果, Mn および Mn と Ni が集積した溶質原子クラスタの形成が低照射量から硬化を生じる主要な因子であることが確認された. さらに, Fe-Mn 合金試料でも Fe-Mn-Ni 合金試料でも溶質原子クラスタの体積率の平方根と硬さの増加量の関係はよく一致しており, Mn クラスタも Mn-Ni クラスタも同等の硬化係数であることが明らかになった. ただし, Fe-Mn-Ni 合金試料では照射量の増加により硬化量が大きくなる傾向が認められ, 照射が進むと Ni 添加は転位ループの形成を促進する可能性が考えられた.

本研究では, 溶質原子クラスタ形成の初期過程に対する Si の影響を調べることを目的にして, 原子炉容器鋼のモデル合金である Fe-Mn-Si 合金および Fe-Mn 合金に対して, Fe イオン照射試験と APT 分析を実施した.

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究で用いた材料は, 原子炉容器鋼モデル合金の Fe-Mn-Si 合金および Fe-Mn 合金である. 表 1 に化学組成を示す.

試験片形状は, 長さ 4 mm, 幅 2 mm, 厚さ 0.4 mm の板状である. イオンを照射する面は, エメリー紙 #1200 まで湿式研磨した後, 粒径 3 μm のダイヤモンドでバフ研磨した. さらに, コロイダルシリカ 0.02 μm でダイヤモンド研磨による変質層を取り除いた.

2.2 イオン照射

イオン照射は京都大学イオン照射設備 DuET で実施した. 照射には, 6.4 MeV の Fe³⁺イオンを用いた. 照

表 1 試料の化学組成(wt%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cu	O	N	Fe
FeMn	0.004	<0.01	1.54	0.001	0.002	<0.01	<0.01	0.0040	0.0004	Bal.
FeMn0.25Si	0.003	0.25	1.54	0.001	0.001	<0.01	<0.01	0.0027	0.0006	Bal.
FeMn0.5Si	0.004	0.51	1.60	<0.001	0.002	<0.01	<0.01	0.0011	0.0004	Bal.
FeMn1Si	0.003	1.03	1.61	<0.001	0.001	<0.01	<0.01	0.0010	0.0006	Bal.

射温度は 290°C であり、深さ 600 nm での損傷速度は 1.4×10^{-5} dpa/s である。損傷量は深さ 600 nm で定義し、0.028 dpa, 0.073 dpa, 0.155 dpa の 3 条件とした。なお、照射量はイオン注入解析用ソフトウェア SRIM2006 を用い⁽¹⁸⁾、純 Fe を仮定してはじき出しエネルギーを $E_d = 40$ eV として計算した。

2.3 硬さ測定

硬さは、超微小押し込み硬さ試験機 (ELIONIX ENT-2100) を用い、ナノインデンテーションにより押し込み深さ 300 nm で測定した。6.4 MeV Fe³⁺イオン照射では、ピーク損傷深さは約 1500 nm であり、最大深さは約 2000 nm 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。今回の測定では押し込み深さを 300 nm とすることで損傷領域のみの硬さを得た。また、20 個以上の結晶粒に対して測定を行い、結晶方位と圧子との幾何学関係による硬さの測定値への影響を平均化した。

2.4 アトムプローブ測定

APT測定には、CAMECA社製のLEAP4000XHRを用いた。測定はレーザーパルスモードで行い、試料温度は -238°C、レーザー出力は38 pJとした。

測定用の針状の試料は、集束イオンビーム (focused ion beam, FIB)加工装置 (HITACHI製NB5000およびSII製SMI3050) 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 × 10 μm) を切り出した後、タングステン (W) ニードルの先端に W蒸着で固定し、リング状にビームを走査して試験片を削り円錐状に加工した。なお、加工の進行に伴いリングの大きさとイオンビームの強度と加速電圧を小さくすることで、加工ビームの影響を極力排除し先端径0.1 μmの針状に加工した。

APT測定で収集したデータは、質量/電荷比ごとに元素の種類を決定し、各元素の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成するコンピュータ処理)を行った。多くの元素において、質量/電荷比は元素固有の値となり、Fe-Mn合金およびFe-Mn-Si合金ともにすべての同位体を分離して評価が可能である。なお、3次元像形成処理においては、アトムマップのz方向長さを最適化するために、電界蒸発場 (Evaporation Field) には33.0 V/nmを、アトムマップの伸長係数 (Image Compression Factor) には1.2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硬さを図 1 に示す。未照射材 (図中 0 dpa) の硬さは Si の添加量の増加に伴い大きくなる傾向がある。すべての合金で照射硬化が認められた。図 2 に照射による硬さの増加量を Si 濃度に対して示した。すべての照射量で Si 濃度の増加に伴い硬さの増加量はわずかに減少する傾向が認められた。この結果は、損傷速度を低く設定した条件での照射量が 0.155 dpa までの照射では、Si の添加は硬化因子の形成を抑制する影響があるが、その寄与は大きくないことを示唆する。

3.2 アトムプローブ測定

APT測定は、照射量が0.155 dpaのすべての合金試料と、照射量が0.028 dpaのFeMn合金試料とFeMn1Si合金試料に対して行った。

図3に、0.155 dpa照射されたFeMn0.25Si合金試料を例にアトムマップを示した。球形のMnとSiが集積した溶質原子クラスターの形成が認められる。

図4に、照射量0.028 dpaと0.155 dpaにおける溶質

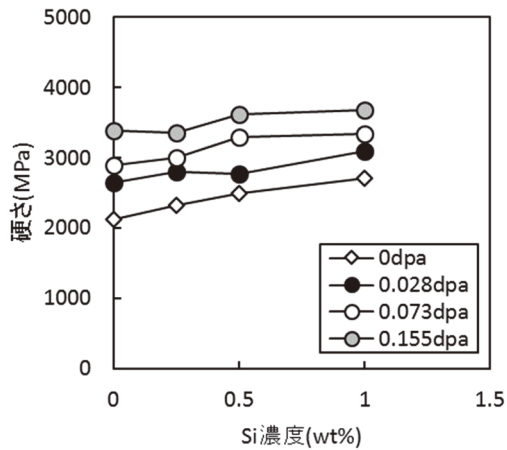


図1 硬さの変化

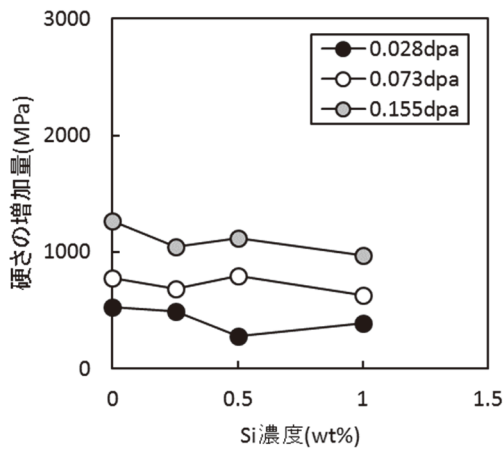


図2 硬さの増加量の変化

原子クラスタの形成に対するSi濃度の影響をMnとSiの原子マップで比較した図を示す。原子マップは微細なクラスタが識別しやすいように厚さ5 nmで切り出したものである。

照射量0.028 dpaでは、FeMn合金試料にはMnクラスタが形成しているのに対して、Siを添加した合金試料では明確なMnのクラスタリングは認められない。溶質原子クラスタ形成の初期過程において、Siの添加はMnクラスタの形成を抑制する効果があることが分かった。

照射量が増加するとともに溶質原子クラスタの形成が促進される傾向が認められた。また、照射量0.155 dpaでも0.25 wt%のSiの添加によりMnの集積が抑制される傾向が認められるが、明確なSi濃度の影響は認められない。

溶質原子クラスタの形成を定量的に検討するため、再帰的探索アルゴリズムに基づくクラスタ解析を行った。なお、Siのみが集積した溶質原子クラスタは今

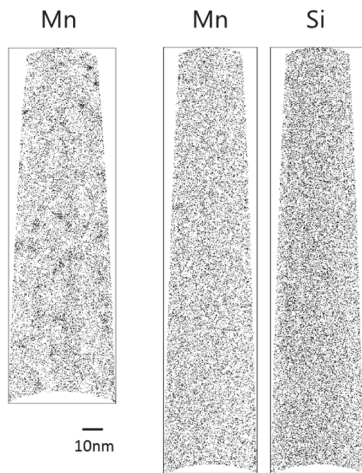


図3 アトムマップの例 (0.155 dpa 照射されたFeMn0.25Si合金試料)

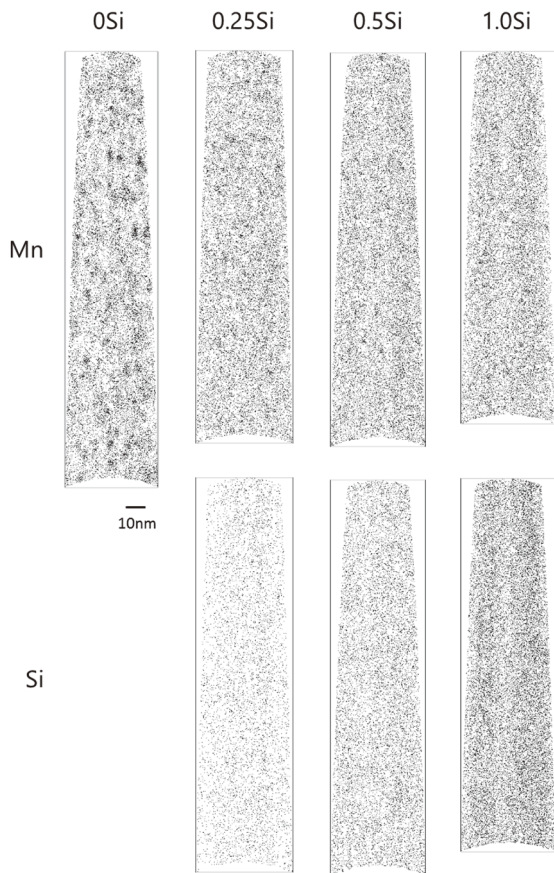
回観察されなかったため、Mnをクラスタのコア原子と仮定してクラスタの抽出を行った。ここでは、互いの距離が0.8 nm以下で20個以上のMnが集積した状態にあるものをクラスタのコアと判断した。さらに、0.5 nm以内の距離にコア原子が3個以上あるMn以外の原子をクラスタに帰属する原子として評価した。

図5には、照射量0.028 dpaと0.155 dpaにおける溶質原子クラスタのサイズ分布に対するSi濃度の影響を示した。Siを含まない合金では直径が5~7 nmのMnクラスタも存在したが、Siを含む合金ではそのような大きなクラスタは検出されなかった。なお、FeMn1Si合金の0.028 dpa照射試料は抽出されたクラスが1個のみであった。

表2に溶質原子クラスタの平均直径、数密度、体積率、平均組成をまとめて示す。また、図6に各合金試料についてクラスタの組成と大きさの関係を示した。FeMn合金試料ではMn濃度が20から60 at%の範囲に分布しているのに対して、Siを含む合金では20か40 at%の範囲に分布した。FeMn合金試料のクラスタ直径とMn濃度の関係の照射量による変化をみると、照射量の増加に伴いMn濃度が30%程度の大きなクラスタが形成していく様子が認められる。ただし、小さなクラスタの塊には大きな変化は認められない。これに対して、Siを含む合金では、成長したクラスタが形成しなくなり、Si濃度が高いほどその抑制効果は大きくなる傾向があった。また、Si濃度が高いほどクラスタ



(1) 照射量 0.028 dpa

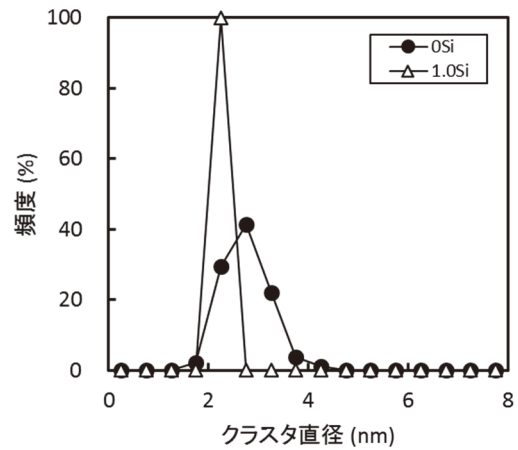


(2) 照射量 0.155 dpa

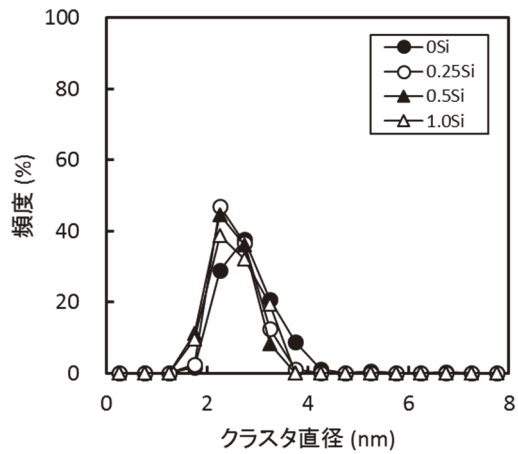
図4 アトムマップの比較

の Si 濃度も高くなる傾向が認められた. 低照射量で Mn/Si クラスタが形成しなかった結果は, Si が Mn のクラスタ形成を抑制したことを示唆する.

図7に溶質原子クラスタの平均直径と数密度の比較を示した. 平均直径は照射量とともに増加する傾向



(1) 照射量 0.028 dpa



(2) 照射量 0.155 dpa

図5 溶質原子jクラスタのサイズ分布

があり, Si 濃度が高くなるほど小さくなった. 数密度は, Si 濃度が高くなるほど小さくなる傾向を示した.

4. 考察

FeMn合金およびFeMnSi合金を290°Cで照射量0.16 dpaまで加速器で可能な最も低い電流密度でイオン照射した結果, 図2に示したように照射に伴う硬さの増加が認められた. また, Si添加によりわずかに硬化量が減少する傾向があるが, その影響は小さいことが分かった. ミクロ組織変化については, APT分析の結果, MnおよびMnとSiが集積した溶質原子クラスタの形成が認められた.

図8にクラスタの体積率の平方根と硬さの増加量の関係をまとめて示した. なお, これまでに6.4 MeVのFe³⁺イオンを照射した結果として報告しているMn濃度を0.2から1.9 wt%変化させたFe-Mn合金試料のデータ

表2 溶質原子クラスタの平均直径, 数密度, 体積率, 平均組成

合金	照射量 (dpa)	平均直径 (nm)	数密度 (m^{-3})	体積率	平均組成(at%)		
					Fe	Mn	Si
FeMn	0.028	2.8	3.3×10^{23}	0.0036	64.56	35.44	-
	0.155	2.8	8.9×10^{23}	0.0105	65.51	34.49	-
FeMn0.25Si	0.155	2.6	2.0×10^{23}	0.0018	67.94	28.79	3.27
FeMn0.5Si	0.155	2.4	1.1×10^{23}	0.0008	70.42	23.48	6.10
FeMn1Si	0.028	2.1	1.1×10^{22}	0.0000	69.15	23.40	7.45
	0.155	2.6	9.1×10^{22}	0.0008	69.83	22.10	8.07

*FeMn1Si 合金の 0.028 dpa 照射試料は抽出されたクラスタが 1 個のみ

⁽¹⁹⁾とFe-1.5Mn-xNi合金(x=0.5, 1.0, 2.0)試料のデータ⁽²⁰⁾も合わせて示した. Fe-Mn合金試料の照射温度は290°Cで, 損傷速度は 1.1×10^{-4} dpa/s, 照射量は0.12 dpaと1.01 dpaであり, 今回の照射と比較して損傷速度と照射量はともに約10倍の照射条件である. また, Fe-1.5Mn-xNi合金試料の照射温度は290°Cで, 損傷速度は 1.4×10^{-5} dpa/s, 照射量は0.026 dpa, 0.074 dpa, 0.158 dpaであり, 今回の照射と非常に類似した照射条件である. 図中の破線はFe-Mn合金試料のデータに対して最小二乗法で決定した原点を通る直線である. Mn濃度によらずクラスタの形成量と硬さの増加量には比較的良好な相関が認められる. 本研究と先行研究⁽²⁰⁾のデータのうちMnクラスタが形成するFeMn合金試料のデータは既存のFe-Mn合金試料データの範囲とよく一致しており, 損傷速度の違いによらず類似のMnクラスタが形成して硬化を生じていることが分かった.

これに対して, Siを添加した合金試料のデータはSi濃度によらず溶質原子クラスタの形成量に対して大きな硬化量を示した. この原因には, Mn/SiクラスタはMnクラスタに比べて大きな硬化係数を有する可能性が考えられるとともに, APT測定データから抽出したMn/Siクラスタ以外の硬化因子が強く影響している可能性が考えられるが, 転位ループの形成を促進していると考えるのが妥当である. より高い損傷速度で高い照射量までイオン照射したFe-Mn-Si合金において, Si濃度が高くなるほどループ状のSiの単独の集積が顕著になり, Mn単独の球状の集積が減少することが報告されている⁽¹⁷⁾. 計算機シミュレーションでは, Fe中に形成した<111>転位ループ内の周辺部にMnやSi, Pが偏析することが密度汎関数理論計算で示されている⁽²¹⁾. Fe-Mn-Si合金ではSiのみが転位ループに集積する

反応に関係し, 自己格子間原子(SIA)と転位ループとの反応が先行することで, Siが共存するとMnの集積が抑制される機構が考えられる.

溶質原子クラスタの形成に関する計算機シミュレーションでは, α -Fe中の溶質原子がクラスタ化することによるエントロピーの変化がTsuruら⁽²²⁾により第一原理計算で調べられており, MnとNiはクラスタ化するほどエントロピーが低下し, クラスタを形成した方が安定であることが示されている. これに対して, Siはクラスタを形成しない方が安定であることが示されている. また, α -Fe中の溶質原子の拡散機構と照射欠陥クラスタへの照射誘起偏析機構がMessinaら⁽²³⁾により第一原理計算で調べられており, MnはSIAとの混合ダンベル機構による拡散と偏析, NiとSiはSIAとの混合ダンベル機構と空孔の引きずり機構による拡散と空孔の引きずり機構による偏析が生じることが示されている. Fe-Mn-Si合金試料で観察されたMn/Siクラスタは, 点欠陥のシンクとして作用するカスケードデブリ⁽²⁴⁾として形成したSIAクラスタに, SIAとの混合ダンベル機構で偏析して自発的にクラスタ化するMnと空孔の引きずり機構で偏析するSiにより形成したと考えられる. 自発的にクラスタ化しないSiは母相のFeに対してアンダーサイズの元素であるため, オーバーサイズのMnがクラスタ化することで生じる歪を緩和させることでクラスタにとどまっていると考えられる.

Si添加による溶質原子クラスタの形成の抑制機構としては,

- (1) SIAクラスタがMnクラスタ形成の核として作用しなくなった. または, 作用が弱まった.
- (2) SIA-Mnの混合ダンベルが安定でなくなった.

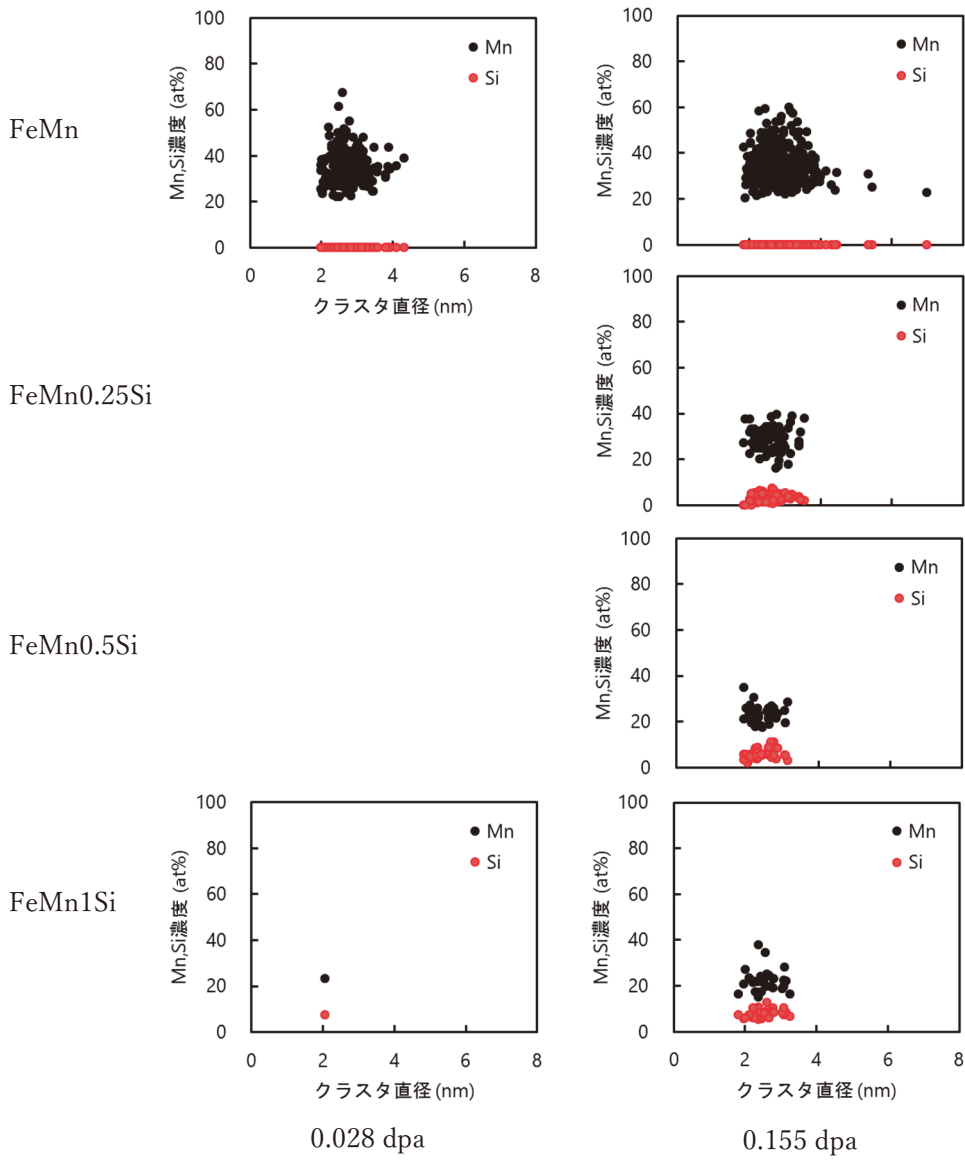


図6 溶質原子クラスタの組成と大きさの関係

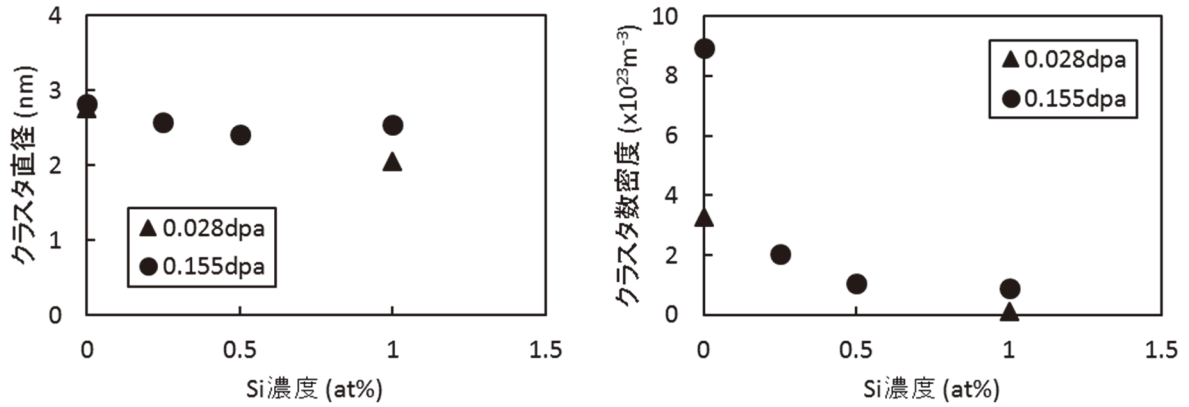


図7 溶質原子クラスタの平均直径, 数密度の比較

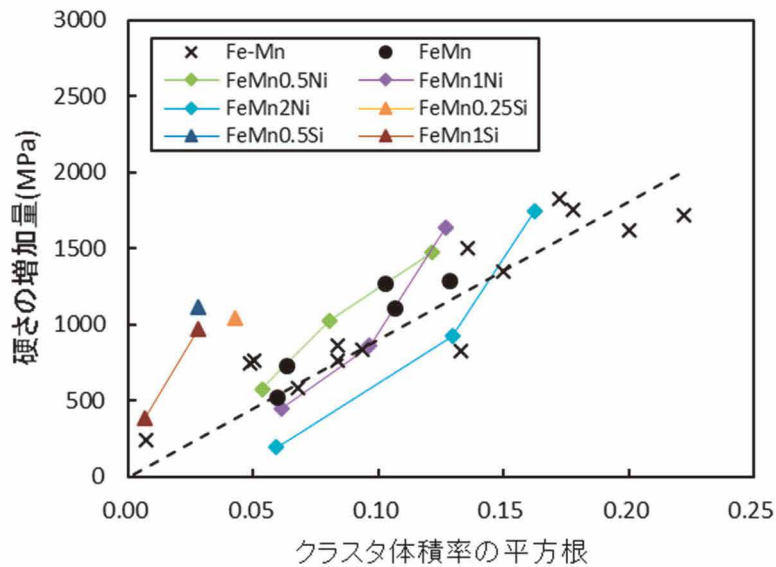


図8 溶質原子クラスタの体積率の平方根と硬さの増加量の関係

(3) 空孔-Si複合体の形成による空孔の寿命が長くなり、空孔-SIAの再結合によるSIAの消滅を促進することで、実効的なSIA濃度が低下した。

が考えられるが、今後の検討課題である。

一方、図8に示したクラスタの体積率の平方根と硬さの増加量の関係において、FeMn0.5Ni合金試料とFeMn1Ni合金試料のデータは、Fe-Mn合金試料のデータ上にあり、APTで観察された溶質原子クラスタと硬さの増加が同じ関係であることが分かる。FeMn2Ni合金試料のデータは、特に低照射量でFe-Mn合金試料のデータよりも右にシフトした傾向があり、溶質原子クラスタの形成量に対して硬化量が小さい。低照射量のMn/NiクラスタはMnクラスタに比べて小さな硬化係数を有する可能性が考えられる。SIAクラスタを核にして偏析でMnやNiが集積して溶質原子クラスタを形成する機構を想定すると、MnはSIAとの混合ダンベル機構で、Niは空孔の引きずり機構でクラスタに集積する⁽²³⁾。Mnの集積は核のSIAクラスタを成長させるが、Niの集積は逆に縮小させる。FeMn2Ni合金試料に形成するMn/NiクラスタのMnとNiの濃度はそれぞれ28at%と9at%であり、FeMn0.5Ni合金試料とFeMn1Ni合金試料中のMn/NiクラスタのNiの濃度5at%と2at%と比べて高い⁽²⁰⁾。MnとNiの濃度の差が単純にクラスタ中のSIA核の大きさに比例すると考えると、Ni濃度が高いほどSIA核は小さくなる。照射誘起で形成する濃度分布が大きい微小な溶質原子クラスタはSIA核の大きさが硬化係数と関係しているとも考えられる。極めて微小な溶質

原子クラスタの硬化機構を考える上では、クラスタの構造も考慮した計算機シミュレーションによる検討が必要であることを示唆する。

原子炉圧力容器の照射脆化を精緻に予測するためには、低照射量から高照射量までの脆化機構を確認していくことが重要であり、溶質原子クラスタを構成するCu, Mn, Ni, Siの個別元素の脆化に対する影響を理解することが重要である。本研究から、溶質原子クラスタ形成の初期過程に対してSiはMnの集積を抑制する影響があること、ただしSi濃度が増加してもその抑制効果はほとんど大きくなること分かった。先行して実施した溶質原子クラスタ形成の初期過程に対するNiの影響を調べた結果では、Niを添加した合金試料とFe-Mn合金試料の硬さの増加量と溶質原子クラスタの形成量の関係はよく一致しており、MnクラスタとMn/Niクラスタで硬化係数に大きな違いがないことが示唆されている⁽²⁰⁾。また、Ni濃度の高い高照射の試料でクラスタの体積率が大きくなると硬化量が大きくなる傾向が認められている。この原因として、より高い照射量までイオン照射したFe-Mn-Ni合金において、Ni濃度が高くなるほどループ状のMn/Niの集積が顕著になり、Mn単独の集積が減少することが報告されており、Niの添加が転位ループの形成を促進することが提案されている⁽²⁰⁾。これらの結果から、Fe-Mn-Ni-Si合金における溶質原子クラスタ形成の初期過程を考えると、Si添加によるMnクラスタ形成の抑制効果とNi添加によるMnクラスタ形成の促進効果のバランス

を理解することが重要と考えられる。今後、低Cu含有量の低合金鋼とともにFe-Mn-Ni-Si合金に対しても溶質原子クラスタ形成の初期段階に対応するイオン照射実験を実施して、溶質原子クラスタ形成の初期過程における個別元素の影響の検討を進める必要がある。

5. まとめ

溶質原子のうち Si について、原子炉容器の照射脆化への影響を検討した。原子炉容器鋼のモデル合金である Fe-Mn-Si 合金および Fe-Mn 合金に対して、Fe イオン照射試験を実施し、低照射量での照射マイクロ組織変化への Si 影響を APT 分析により検討した。

その結果、Mn/Si が集積した溶質原子クラスタは形成するが、Si 添加により形成が抑制されることが確認された。さらに、溶質原子クラスタの体積率の平方根と硬さの増加量の関係から、溶質原子クラスタ以外の硬化因子が形成していることが示唆された。

低 Cu 含有量の原子炉容器鋼で脆化因子として想定される Mn/Ni/Si クラスタの形成の初期過程を検討するためには、Si 添加による Mn クラスタ形成の抑制効果と Ni 添加による Mn クラスタ形成の促進効果のバランスを理解することが重要と考えられる。

文献

- (1) J.R. Hawthorne, "Demonstration of improved radiation embrittlement resistance of A533-B steel through control of selected residual elements," *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.E. Kirk, "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, "軽水炉圧力容器鋼材の照射脆化予測法の式化に関する研究 -照射脆化予測法の開発-", 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, "Recent progress in the understanding of RPV embrittlement," *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, "Evolution of Irradiation-Induced Cu Precipitation and Defects in Surveillance Test Specimens of Pressure Vessel Steels of Nuclear Power Reactors: Positron Annihilation and 3 Dimensional Atom Probe Study," *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, "Microstructural analysis of RPV materials and development of mechanism-guided embrittlement correlation method," *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) (社)日本電気協会, 「原子炉構造材の監視試験方法 JEAC4201-2007 [2013年追補版]」, 電気技

- 術規程，原子力編，2013.
- (15) 橋本資教，野本明義，西田憲二，“国内監視試験データを用いた照射脆化予測式の改良，” 日本原子力学会 2019 年秋の大会 3H06.
- (16) Y. Hashimoto, A. Nomoto, T. Kobayashi, K. Nishida, N. Soneda, “Revision of the microstructure model of the embrittlement trend curve for Japanese RPV surveillance data,” FONTEVRAUD 9, September 2018, Avignon, France, paper 00098.
- (17) 藤井克彦，福谷耕司，“原子炉容器の照射脆化に対する個別元素の影響”，INSS JOURNAL, 24, p.109 (2017).
- (18) J.F. Ziegler, J.P. Biersak, SRIM2006 (Stopping and Range of Ion in Materials). Available from: <http://www.srim.org>.
- (19) 藤井克彦，福谷耕司，“原子炉容器鋼中の溶質原子クラスタ形成に対する Mn の影響”，INSS JOURNAL, 27, p.126 (2020).
- (20) 藤井克彦，福谷耕司，“原子炉容器鋼中の溶質原子クラスタ形成に対する Ni の影響”，INSS JOURNAL, 29, p.120 (2022).
- (21) C. Domain, C.S. Becquart, “Solute- $\langle 111 \rangle$ interstitial loop interaction in α -Fe: A DFT study,” J. Nucl. Mater., 499, p.582 (2018).
- (22) T. Tsuru, C. Suzuki, Y. Kaji, T. Tsukada, “Nonempirical prediction of impurity segregation in α -Fe from first principles,” J. App. Phys., 107, 061805 (2010).
- (23) L. Messina, T. Schuler, M. Nastar, M.C. Marinica, P. Olsson, “Solute diffusion by self-interstitial defects and radiation-induced segregation in ferritic Fe-X (X=Cr, Cu, Mn, Ni, P, Si) dilute alloys,” Acta Mat., 191, p.166 (2020).
- (24) R.E. Stoller, A.F. Calder, Statistical analysis of a library of molecular dynamics cascade simulations in iron at 100 K, J. Nucl. Mater., 283, p.746 (2000).