

# RPV モデル合金中の溶質原子クラスタと転位ループの形成 に対する Ni と Si の相乗効果

Synergistic Effects of Ni and Si on the Formation of Solute Atom Clusters and Dislocation Loops in  
RPV Model Alloys

藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) <sup>\*1</sup> 福谷 耕司 (Koji Fukuya) <sup>\*1</sup>  
石田 優太 (Yuta Ishida) <sup>\*2</sup> 福元 謙一 (Kenichi Fukumoto) <sup>\*2</sup>

**要約** 低 Cu 含有量の原子炉容器鋼の照射脆化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-(Ni, Si, Ni-Si) 合金に対して、Fe イオン照射試験とアトムプローブ分析、透過型電子顕微鏡観察を実施し、溶質原子クラスタと転位ループの形成に対する Ni と Si の相乗効果を調べた。クラスタの大きさは Ni と Si の添加によらず約 3 nm であり、Ni と Si の相乗効果は認められなかった。これに対して、クラスタの数密度は Ni と Si の単独添加でも減少したが、複合添加によりさらに減少した。これとは逆に転位ループの数密度は複合添加で増加し、転位ループの形成が促進されることが分かった。Ni と Si を添加した場合でもクラスタの主要な構成元素は Mn であり、Mn は自己格子間原子(SIA)とのダンベルを形成して拡散することから、Ni と Si の複合添加が SIA クラスタすなわち転位ループの形成を促進し、クラスタの形成が抑制される機構が考えられた。

**キーワード** 照射脆化, 原子炉容器, 溶質原子クラスタ, 転位ループ, Ni と Si の相乗効果

**Abstract** To investigate the synergistic effects of Ni and Si on the formation of solute atom clusters and dislocation loops, which are radiation embrittlement factors in reactor pressure vessels (RPVs), ion-irradiation experiment, atom probe tomography analysis, and transmission electron microscopy observations were performed on Fe-Mn-(Ni, Si, Ni-Si) alloys, a model alloy for RPV steel. The cluster size was about 3 nm regardless of the addition of Ni and Si, indicating no synergistic effect of Ni and Si. In contrast, the number density of clusters was reduced by the single addition of Ni and Si, but was further reduced by the combined addition. On the contrary, the number density of dislocation loops increased with combined additions, indicating that the formation of dislocation loops is promoted. Even when Ni and Si are added, the major constituent element of the clusters is Mn, and Mn diffuses by forming the dumbbell with a self-interstitial atom (SIA), suggesting that the combination addition of Ni and Si promotes the formation of SIA clusters, such as dislocation loops, and suppresses cluster formation as a mechanism.

**Keywords** radiation embrittlement, reactor pressure vessel, solute atom cluster, dislocation loop, synergistic effects of Ni and Si.

## 1. はじめに

銅 (Cu) 含有量が固溶限 (0.05 wt%程度) 以下の最近の原子炉圧力容器鋼では、Cu をほとんど含まない溶質原子クラスタの形成とマトリックス損傷と呼ばれる照射欠陥集合体 (観察例があるのは転位ループ) の形成が現在想定されている照射脆化因子である<sup>(1)</sup>。これらは、軽水炉の照射条件では、ナノメートル (nm) ・スケールの極めて微細なものである。このうち、溶質原子クラスタはマンガン (Mn) とニッケル (Ni)、シリコン (Si) が主に集積したものである (以下、Mn-Ni-

Si クラスタと呼ぶ)。国内のプラントで使用されている原子炉圧力容器鋼の Mn 濃度は 1.5 wt%程度で違いは小さく、Mn-Ni-Si クラスタは材料組成、特に Ni と Si の含有量の影響を強く受けると考えられる。

そこで、Mn-Ni-Si クラスタ形成の初期過程に対する Ni と Si のそれぞれ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 種と Si 濃度を 0 から 1 wt%の範囲で変化させた Fe-1.5Mn-xSi 合金 4 種に、可能な限り低い損傷速度 ( $1 \times 10^{-5}$  dpa/s) で、最大照射量 0.16 dpa のイオン照射実験を行った<sup>(2,3)</sup>。Ni の影響を調べた結果<sup>(2)</sup>

※1 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

※2 福井大学

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.
FeMnNi	0.003	<0.01	1.51	0.001	0.001	0.53	<0.01	0.0040	0.0006	Bal.
FeMnSi	0.003	0.25	1.54	0.001	0.001	<0.01	<0.01	0.0027	0.0006	Bal.
FeMnNiSi	0.003	0.25	1.52	<0.001	0.001	0.54	<0.01	0.0027	0.0006	Bal.

では、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る。

一方、Si の影響を調べた結果<sup>(3)</sup>では、硬化に対して Si 濃度の影響は小さいことが分かった。また、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。

本研究では、溶質原子クラスタ形成の初期過程に対する Ni と Si の相乗効果を調べた。また、照射欠陥との反応の基礎課程を理解するため、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) による転位ループの観察も行い、系全体でのマイクロ組織変化に対する Ni と Si の相乗効果を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

用いた試料は、Fe-1.5Mn 合金に Ni を 0.5 wt% 添加した FeMnNi 合金と、Si を 0.25 wt% 添加した FeMnSi 合金、Ni と Si を複合添加した FeMnNiSi 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  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドでバフ研磨した。さらに、粒径 0.02  $\mu\text{m}$  コロイダルシリカ研磨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

イオン照射は東京大学イオン照射設備 HIT で実施した。照射には、2.8 MeV の Fe<sup>3+</sup> イオンを用いた。照射温度は 290°C であり、損傷ピーク深さの 750 nm での損傷速度は  $1.6 \times 10^{-5}$  dpa/s、損傷量は 0.06 dpa である。なお、照射量はイオン注入解析用ソフトウェア SRIM2006 を用い<sup>(4)</sup>、純 Fe を仮定してはじき出しエネルギーを  $E_d = 40$  eV とし計算した。

### 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 150 nm で測定した。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

アトムプローブ (atom probe tomography, APT) 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。損傷ピーク位置が測定できるように、深さ 750 nm 位置で表面に対して平行になるように針状に作製した。

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  $-238^\circ\text{C}$ 、レーザー出力は 38 pJ とした。

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。

## 2.5 透過型電子顕微鏡観察

TEM観察試料は、FIBを用いて試料厚さ約150 nmの薄膜試料を切り出した後、0.5 kVのArイオンビームスパッタリングによりGaイオンダメージ層を除去した。なお、損傷ピーク位置が観察できるように、深さ750 nm位置で表面に対して平行に薄膜試料は作製した。薄膜試料に対しウィークビーム法を用いたTEM観察で転位ループを評価した。

## 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の増加量を図1に示す。FeMn合金と比較してFeMnNi合金, FeMnSi合金は照射硬化量が増加したが, FeMnNiSi合金では照射硬化量は減少した。NiとSiが共存した場合、今回の照射条件では照射硬化が抑制されることが分かった。

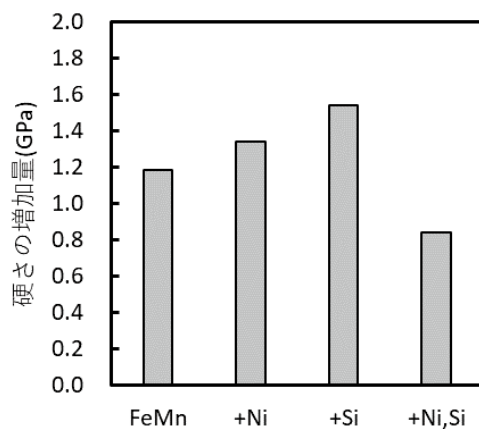


図1 硬さの増加量の比較

### 3.2 アトムプローブ測定

FeMnNiSi合金を例にアトムマップを図2に示す。明確な溶質原子クラスタは観察されない。照射量が0.06 dpaと少ないため、Mn, Ni, Siの顕著な集積が生じていないためと考えられる。また、Mnは1.5 wt%程含まれていることから、多少の集積ではクラスタを識別することが難しい。図3に、FeMn合金のアトムマップを厚さ5 nmにスライスしてMnの分布を観察した例を示す。Mnのクラスタが認められる。そこで、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Mnをクラスタのコア原子と仮定してクラスタ解析を行った。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。

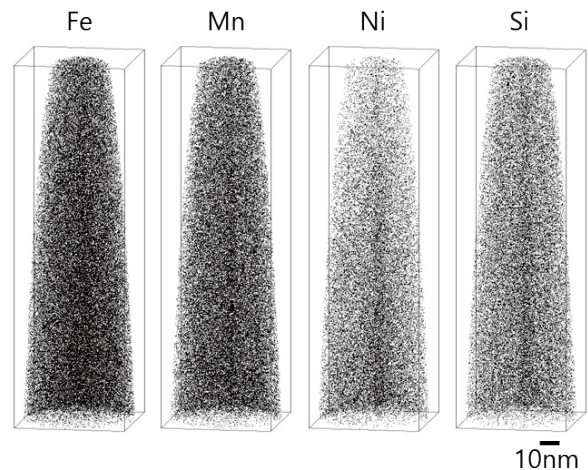


図2 FeMnNiSi合金のアトムマップの例



図3 FeMn合金のMnマップの例

図 4 にクラスタの平均直径と数密度の比較を示す。全ての合金で溶質原子クラスタの形成が確認された。溶質原子クラスタの形成の初期段階に当たる今回の照射条件では、Ni と Si の添加によりクラスタの数密度は減少した。また、Ni と Si の複合添加によりクラスタの数密度は単独添加に比べてより減少した。一方、クラスタの大きさには添加元素による影響は認められず、すべての合金で平均直径は約 3 nm であった。溶質原子クラスタの形成の初期段階においては、Ni と Si の添加は溶質原子クラスタの形成を抑制する寄与があり、複合添加はその寄与を促進する可能性があることが分かった。

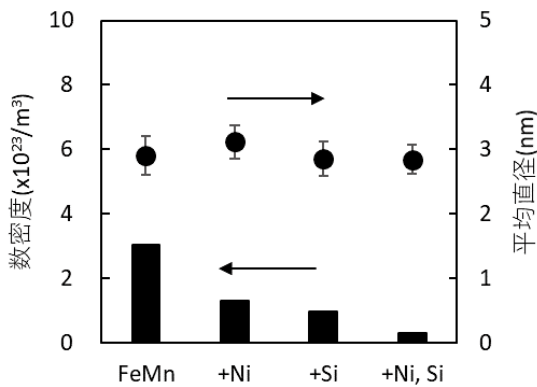


図 4 溶質原子クラスタの平均直径と数密度の比較

表 2 に溶質原子クラスタの平均組成をまとめて示す。Ni と Si を添加した合金においてもクラスタを構成する主要な溶質原子は Mn であり、濃度は 42~47 at%であった。クラスタへの Mn の濃縮率は約 30 倍である。FeMnNi 合金ではクラスタ中の Ni 濃度は 2.5 at%であり、濃縮率は約 5 倍である。一方、FeMnSi 合金ではクラスタ中の Si 濃度は 0.5 at%であり、濃縮率はほぼ 1 倍である。これは Si が溶質原子クラスタに集積していないことを示す結果である。これに対して、FeMnNiSi 合金ではクラスタ中の Ni 濃度は 0.9 at%であり、Si 濃度は 0.2 at%であった。クラスタへの Ni

表 2 溶質原子クラスタの平均組成 (at%)

Alloy	Mn	Ni	Si	Fe
FeMn	41.7	-	-	58.3
FeMnNi	43.3	2.5	-	54.9
FeMnSi	47.3	-	0.5	52.3
FeMnNiSi	45.9	0.9	0.2	52.9

と Si の濃縮率はそれぞれ 2 倍と 1/2 倍であり、Ni と Si の複合添加によって溶質原子クラスタへの Mn 以外の元素の集積が抑制されることが分かった。

### 3.3 透過型電子顕微鏡観察

図 5 にウィークビーム暗視野法による転位ループの観察例を示す。電子線の入射方向は[111]であり、逆格子ベクトル  $g$  は(011)である。白い輝点が転位ループに対応し、すべての合金で転位ループが形成していることが確認された。

図 6 に転位ループの平均直径と数密度の比較を示す。溶質原子クラスタの形成の初期段階に当たる今回の照射条件では、FeMn 合金で他の合金と比べ成長した転位ループが観察されるとともに、FeMnNiSi 合金で

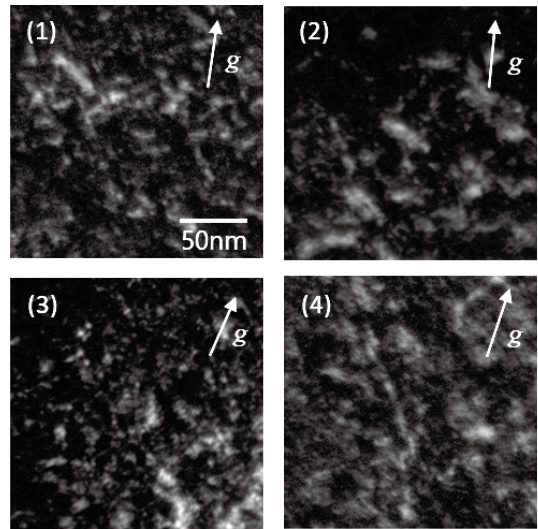


図 5 ウィークビーム暗視野法による転位ループの観察例 (1) FeMn 合金, (2) FeMnNi 合金, (3) FeMnSi 合金, (4) FeMnNiSi 合金

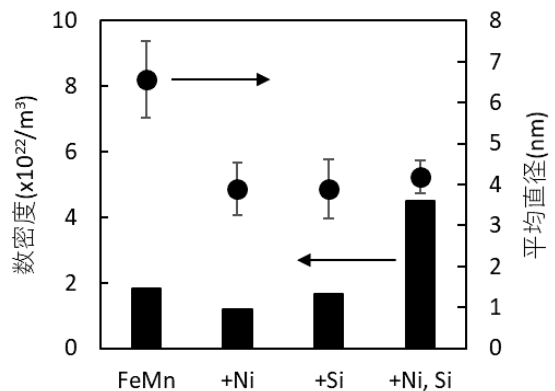


図 6 転位ループの平均直径と数密度の比較

数密度の増加が認められた。また、Ni と Si の単独添加では FeMn 合金と類似の数密度であった。Ni と Si の単独添加は転位ループの成長を抑制するが、形成に対する影響は小さいことが分かった。また、Ni と Si の複合添加は転位ループの形成を促進する可能性があることが分かった。

#### 4. 考察

Mn, Ni, Si は鋼材の特性を発現させる添加元素であり、固溶限は添加量よりも十分に高い。このため、固溶限を上回って Fe のマトリックス中に固溶している Cu で想定されるような照射促進クラスタリング、照射により導入された空孔の拡散により Cu 原子の移動が促進されクラスタを形成する機構は、Mn-Ni-Si クラスタの形成機構として考えられない。ただし、Mn, Ni, Si の照射により導入された空孔や SIA によるドラッグングにより拡散する<sup>(5,6)</sup>。空孔や SIA は、シンクと呼ばれる粒界や転位、格子欠陥クラスタなどで消滅するために、シンクに向かってマクロな流れを生じる。Mn, Ni, Si はドラッグングされシンク等に集積しクラスタを形成すると考えられる。この機構は照射誘起クラスタリングと呼ばれる。

FeMn 合金に Ni と Si を複合添加した場合には、溶質原子クラスタの数密度が大きく低下する一方で、転位ループの数密度は増加することが確認された。また、溶質原子クラスタと転位ループの平均直径に対する明確な Ni と Si の複合添加効果は確認されなかった。

溶質原子クラスタに対する Ni と Si の単独添加の影響については、溶質原子クラスタの形成の初期段階においては、クラスタの大きさには影響がほとんどないが、形成を Ni と Si とともに抑制する効果があり、複合添加はその抑制を助長する影響があることが分かった。また、形成する溶質原子クラスタは Ni と Si の添加によらず Mn を主要な溶質原子とするものであり、Mn が溶質原子クラスタの形成の初期段階において重要な役割を持つことが分かった。

Ni が単独添加された場合には、Ni は Mn とともにクラスタを形成した。ただし、クラスタ中の Mn 濃度は減少しないことから、Mn のクラスタリングに対して Ni は直接影響していないことが示唆される。また、クラスタの数密度が Ni の添加で減少することは、クラスタの核形成サイトの生成を抑制する作用を示唆する。

Si が単独添加された場合には、Si は Mn とともにクラスタを形成しないため、Mn のクラスタリングに対して Si は直接影響していないことが示唆される。ただし、クラスタの数密度が Si の添加で減少することは、クラスタの核形成サイトの生成を抑制する作用があることを示唆する。また、 $\alpha$ -Fe 中の Si の拡散は空孔のドラッグングにより生じることが示されている<sup>(5)</sup>。FeMnSi 合金中の溶質原子クラスタが Si をほとんど含まないといった結果は、クラスタへの空孔-Si 対の流入がほとんど生じていないことを示唆する。Ni と Si が複合添加された場合には、クラスタに含まれる Ni 量が減少することから、Si 添加の影響で形成もしくは形成が促進された照射損傷組織、例えば転位ループに Ni が優先的に集積するような反応が生じていることが示唆される。

直接照射欠陥の集合により形成される照射損傷組織の一つに今回観察した転位ループがある。結晶構造が bcc の金属ではバーガースベクトルが  $a/2\langle 111 \rangle$  と  $a\langle 100 \rangle$  の 2 種類の転位ループが形成することが知られている<sup>(7)</sup>。それらの違いの一つに、 $a/2\langle 111 \rangle$  ループが移動度を有するという点がある。FeMn 合金と FeMnNi 合金で観察された転位ループに対してバーガースベクトルの解析を行った結果、FeMn 合金では  $a/2\langle 111 \rangle$  ループが 48 %であったのに対して、FeMnNi 合金では 56 %であり、Ni の添加により  $a/2\langle 111 \rangle$  ループの割合が増加する傾向が認められた。これは Ni が  $a/2\langle 111 \rangle$  ループを捕獲し移動度を低下させることで消滅が抑制されたためと考えられる。

Mn-Ni-Si クラスタの形成機構を照射誘起クラスタリングと考えた場合、Mn 原子、Ni 原子、Si 原子が空孔もしくは SIA によるドラッグングで拡散するのが重要である。Messina ら<sup>(5,6)</sup>によれば、Mn 原子、Ni 原子、Si 原子は空孔によりドラッグングされるが、Mn 原子のみが SIA によりドラッグングされる。今回の実験で観察された溶質原子クラスタが Mn を主要な溶質原子とするものであったことは、Mn 特有の拡散機構がクラスタの形成をコントロールしていたと考えられる。300°C程度の温度では、SIA は空孔に比べて高い移動度を有する。SIA クラスタを核にドラッグングにより Mn が集積し、一定濃度（今回の照射条件では平均で 40~50 at%）を超えるとクラスタとして安定に存在するようになるのではないかと考えられる。また、この段階で溶質原子クラスタ内の SIA クラスタはシンクとしての働きが弱まり、クラスタの成長が遅くな

るとも考えられる。また、Ni や Si の添加は、詳細なメカニズムは解明できていないが、クラスタの核として作用する SIA クラスタと転位ループの核として作用する SIA クラスタの割合を変える働きをしていると考えられる。

本研究では、重イオン照射としては可能な限り損傷速度を低くした照射実験を行ったが、実機や監視試験片の中性子照射損傷条件と比較すると非常に損傷速度が速いため短時間での反応過程を見ることになり、溶質原子クラスタと転位ループの形成に対する SIA の効果がより顕著に確認できた可能性がある。

## 5. まとめ

溶質原子のうち Ni と Si について、原子炉容器の照射脆化への相乗影響を検討するため、FeMnNiSi 合金と FeMnNi 合金、FeMnSi 合金、FeMn 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に対する Ni と Si の相乗効果を調べた。

溶質原子クラスタの大きさへの Ni と Si の相乗効果は認められなかったが、クラスタの数密度は Ni と Si の単独添加でも減少したが、複合添加によりさらに減少した。これとは逆に転位ループの数密度は複合添加で増加し、転位ループの形成が促進されることが分かった。Ni と Si を添加した場合でもクラスタの主要な構成元素は Mn であり、Mn は SIA とのダンベルを形成して拡散することから、Ni と Si の複合添加が SIA クラスタすなわち転位ループの形成を促進し、クラスタの形成が抑制される機構が考えられた。

## 文献

- (1) Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in Nuclear Power Plants, Edited by N. Soneda, Woodhead Publishing, 2015.
- (2) 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).
- (3) 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 Si の影響”, INSS JOURNAL, 30, p.99 (2023).
- (4) J.F. Ziegler, J.P. Biersak, SRIM2006 (Stopping and Range of Ion in Materials). Available from: <http://www.srim.org>.
- (5) L. Messina, M. Nastar, N. Sandberg, P. Olsson, “Systematic electronic-structure investigation of substitutional impurity diffusion and flux coupling in bcc iron,” Phys. Rev. B 93 (2016) 184302.
- (6) 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 Mater. 191 (2020) 166.
- (7) B.L. Eyre, R. Bullough, “On the formation of interstitial loops in b.c.c. metals,” Philos. Mag. A 12(1965) 31.