

# ポップイン現象による原子炉容器鋼モデル合金の 照射硬化機構の検討

## Study of the Irradiation Hardening Mechanism of Model Alloy of Reactor Pressure Vessel Steel Using Pop-in Phenomena

前田 悠希 (Yuuki Maeda) \*1 藤井 克彦 (Katsuhiko Fujii) \*1 福谷 耕司 (Koji Fukuya) \*1

**要約** 中性子照射によって原子炉容器鋼に形成される照射欠陥と転位の相互作用を明らかにすることを目的に、Fe イオンを照射した低 Cu 含有量の原子炉容器鋼のモデル合金 (Fe-Mn-Ni-Si-Cu 合金) についてナノインデンテーション試験を実施した。特に、ナノインデンテーションの負荷過程で発生する不連続変形過程であるポップインに着目し、照射が局所的な塑性変形の開始に与える影響を調べた。Fe イオン照射によって押し込み硬さは増大した一方で、ポップインが発生する荷重は低下する傾向がみられた。また、ポップインが発生する荷重に対する変位のバースト量の比は照射量の増大によって低下した。これらの結果は、イオン照射によって導入された照射欠陥がせん断転位ループの不均一核生成のサイトであるとともに転位の障害物としても作用することを示唆する。

**キーワード** 照射硬化, イオン照射, ナノインデンテーション, ポップイン, 原子炉容器鋼

**Abstract** In order to elucidate the interaction between irradiation defects that are formed by neutron irradiation and dislocations, Fe ion irradiation was conducted on model alloys of low Cu reactor pressure vessel steel (Fe-Mn-Ni-Si-Cu alloy), and nanoindentation was performed. To study the influence of irradiation on the initiation of local plastic deformation, pop-in behavior, i.e. discontinuous deformation during nanoindentation loading, was investigated. Although nanoindentation hardness increased with irradiation dose, there was a tendency for the load at which pop-in occurred to decrease. Furthermore, the ratio of the pop-in load to the displacement burst width was decreased with irradiation dose. These results suggest irradiation defects act as not only the sites for dislocation nucleation but also as obstacles to dislocation movement.

**Keywords** Irradiation hardening, Ion-irradiation, Nanoindentation, Pop-in, Reactor pressure vessel steel

## 1. はじめに

原子炉容器鋼の中性子照射による照射脆化は重要な高経年化事象のひとつであり、非常に多くの研究が実施されてきた<sup>(1)</sup>。現在では、アトムプローブ分析や透過電子顕微鏡観察などに代表されるマイクロ組織の評価手法の発達に伴い、照射脆化が溶質原子クラスターの形成や転位ループなどのマトリクス損傷による硬化が主要因である<sup>(1)(2)</sup>ことが明らかになっている。さらに、マイクロ組織変化と降伏応力や硬さなどの力学特性の関係についても検討がなされ、Cu リッチの溶質原子クラスターに対するRussel-Brownモデル<sup>(3)</sup>や転位ループに対するOrowanモデル<sup>(4)</sup>などの硬化モデルが適用されている。しかし、転位ループと溶質原子クラスターの硬化係数の違いなどの未解明の課題もあり、硬化モデルの高度化のためにもさらなる知見を拡充する必要

がある。

材料の力学特性を調べる手法の一つとして計装化押し込み装置を用いたナノインデンテーション試験が知られている。ナノインデンテーション試験は、押し込み深さがnmスケールと非常に小さく<sup>(5)</sup>、薄膜材料の評価だけでなく、損傷領域が最大でも数 $\mu\text{m}$ 程度であるイオン照射による硬化を評価する場合にも用いられる手法である<sup>(6)</sup>。ナノインデンテーション試験の特長として、荷重と圧子の圧入深さを測定しながら押し込むことによって荷重-変位曲線が取得できる点が挙げられ、取得した荷重-変位曲線から押し込み硬さや押し込み弾性率を評価する。一定の条件下で試験を行った場合、荷重-変位曲線の負荷過程で図1に示すような不連続変形が発生する場合がある<sup>(6)(7)</sup>。この現象はポップイン (Pop-in) と呼ばれ、金属材料で発生するポップインは、局所的な塑性変形の開始に対応するという説が有力

\*1 (株) 原子力安全システム研究所 技術システム研究所

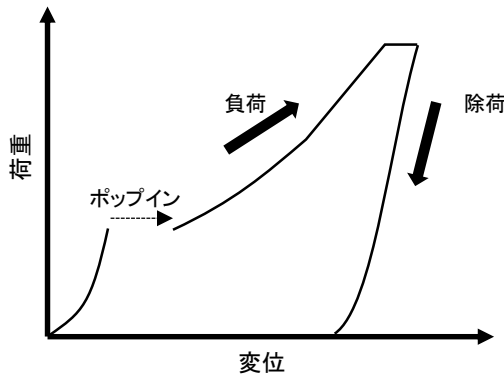


図1 ナノインデンテーションでのポップインの例

視されている<sup>7)</sup>。ポップインの発生する原因に関する研究のほかに、ポップインが局所的な塑性変形の開始に対応すると考えられることを利用し、結晶粒界<sup>8)</sup>や転位<sup>9)</sup><sup>10)</sup>などの格子欠陥や、固溶元素<sup>11)</sup><sup>12)</sup>が塑性変形の素過程に与える影響が調べられた。近年では、照射材料のポップイン挙動を評価することで照射欠陥が局所的な力学特性に与える影響に関する知見を拡充することが期待されており、Mo単結晶<sup>13)</sup>や鉄鋼材料<sup>14)</sup><sup>17)</sup>などのイオン照射によるポップイン挙動の変化が検討されている。しかし、軽水炉の原子炉容器鋼やそのモデル合金の照射によるポップイン挙動の変化が調べられた例は極めて少ない。そこで、本研究では、軽水炉材料の照射硬化機構の解明のために、イオン照射を実施した低Cu含有量の原子炉容器鋼のモデル合金にナノインデンテーションを実施し、イオン照射が局所力学特性に与える影響を調べた。

## 2. 実験

### 2.1. 試験片

本研究では、低Cu含有量の原子炉容器鋼のモデル合金であるFe-Mn-Ni-Si-Cu合金を用いた。表1に化学組成を示す。

試験片の形状は、長さ8 mm、幅2 mm、厚さ0.5 mmの板状である。イオン照射を実施する面には、#1200のエメリー紙による湿式研磨の後に3  $\mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子による研磨を行った。最終仕上げとして粒径0.03  $\mu\text{m}$ のコロイ

表1 合金の化学組成 (wt.%)

Element	Si	Mn	Ni	Cu	Fe
Compose (wt.%)	0.25	1.5	0.5	0.05	Bal.

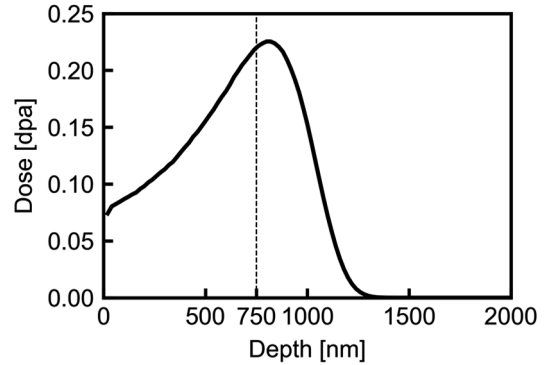


図2 照射量の深さ方向の分布

ダルシリカによる研磨を行い、表面の変質層を取り除いた。

### 2.2. イオン照射実験

イオン照射は、東京大学重照射研究設備HITで実施した。タンデム加速器を用いて、2.8 MeVの2価のFeイオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ) を照射温度290°Cで照射した。750 nm深さで定義した損傷速度はそれぞれ $1.6 \times 10^{-5}$  dpa/sと $2.0 \times 10^{-5}$  dpa/s、損傷量は0.02 dpaと0.21 dpaの2条件である。損傷量の計算には、イオン注入解析用ソフトウェアSRIM2006<sup>18)</sup>を用いた。計算は、純鉄を仮定し、はじき出しエネルギー $E_d$ は40 eVとした。図2にSRIM計算から得られた損傷量の深さ方向の分布の例を示す。

### 2.3. ナノインデンテーション試験

照射による硬さの変化を調べるために押し込み硬さ試験を行った。その後、ポップインを調べるためにポップイン試験を実施した。これら2つの試験は、試験片を $8.7 \times 10 \times 2$  mmのインバーに瞬間接着剤で接着した状態で実施した。

#### 2.3.1. 押し込み硬さ試験

押し込み硬さ試験は、ELIONIX社製のENT-2100を用いて行った。圧子はBerkovich圧子を使用した。2.8 MeVの $\text{Fe}^{2+}$ イオンの照射のピーク深さは約750 nmであり、最大深さは約1000 nmである。照射材の押し込み硬さ試験では、押し込み深さの4~5倍の塑性域が発生することが報告されている<sup>19)</sup>。そのため、押し込み深さを150 nmとすることで損傷領域のみの硬さを取得した。硬さの結晶方位依存性による影響を平均化するために未照射材では50点、照射材では120点の測定を実施した。

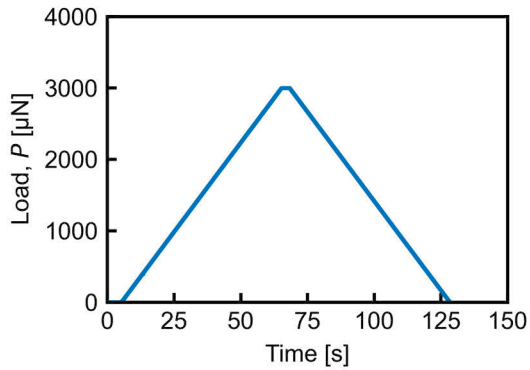


図3 荷重の時間履歴

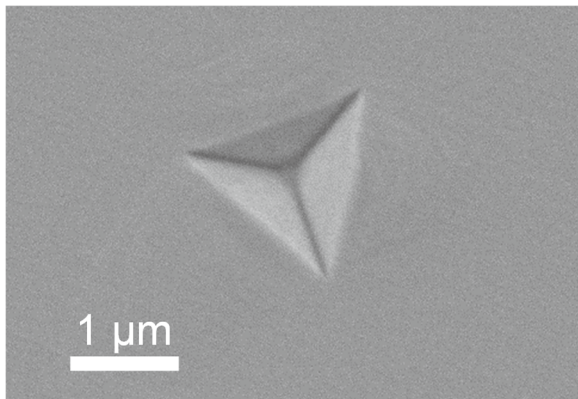


図4 Berkovich 圧子による圧痕の観察像

### 2.3.2. ポップイン試験

ポップイン試験は、Hysitron社製のTriboindenter (TI950)を用いた。試験は、Berkovich圧子を使用し、室温環境下で最大荷重を3000  $\mu\text{N}$ の荷重制御試験として実施した。負荷速度および除荷速度は50  $\mu\text{N/s}$ とした。与えた荷重の時間履歴の一例を図3に示す。測定は、ひとつの試験片につき10点行い、測定の際には圧痕の中心間の距離が50  $\mu\text{m}$ 以上離れるようにした。図4に圧痕の走査電子顕微鏡像の一例を示す。

## 3. 結果

### 3.1. 押し込み硬さ試験

図5に照射量と押し込み硬さの関係を、図6に押し込み硬さの頻度分布を示す。押し込み硬さの平均値は照射によって増大し、イオン照射によって硬化するという従来の知見と整合した結果が得られた<sup>6)</sup>。また、観測された押し込み硬さの分散は照射によって有意に増大した。これは、照射欠陥の硬化への寄与が結晶方位によって異なることに起因す

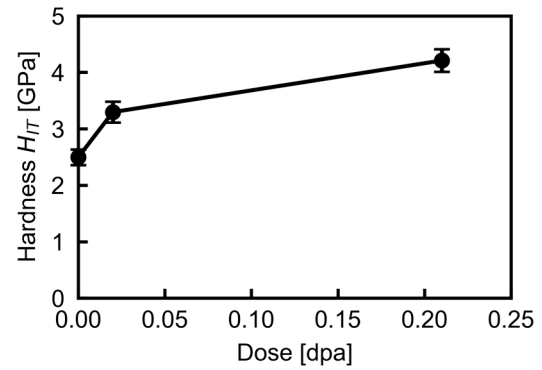


図5 照射量と押し込み硬さの関係

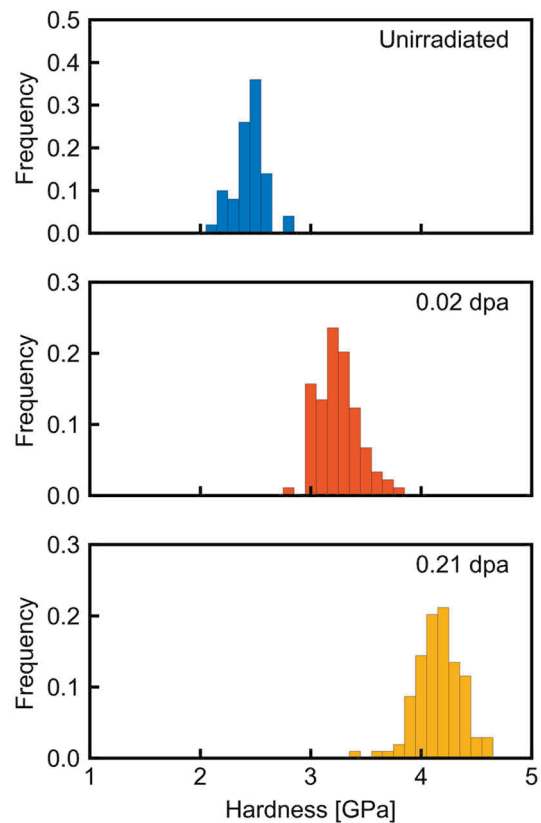


図6 押し込み硬さの頻度分布

ると考えられる。

### 3.2. ポップイン試験

#### 3.2.1. 荷重-変位曲線

図7に未照射材の測定で得られた荷重-変位曲線の一例を示す。すべての測定で図7に示すような不連続変形過程(ポップイン)が発生した。Hertzの接触理論によると球形圧子によって弾性変形が生じる場合、荷重 $P$ と変位 $h$ の関係は以下のように表される<sup>(20)</sup>。

$$P = \frac{4}{3} E_r \sqrt{R} h^{\frac{3}{2}} \quad (1)$$

式(1)中の $R$ は圧子の先端曲率半径,  $E_r$ は圧子と材料の複合弾性率である. 図8にポップインが発生する前の荷重 $P$ と変位 $h^{3/2}$ の関係の一例を示した. 荷重 $P$ と変位 $h^{3/2}$ が比例していることからポップインが発生する前は弾性変形であると考えられる. 3つの照射量の荷重-変位曲線の代表例を図9に示す. 負荷初期の挙動は3つの試験片でほぼ同一であった. これは, 3つの試験片の測定で圧子と材料の複合弾性率がほぼ同一であることを示す結果である.

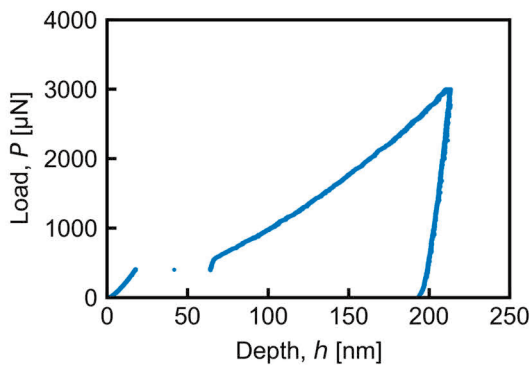


図7 未照射材の典型的な荷重変位曲線

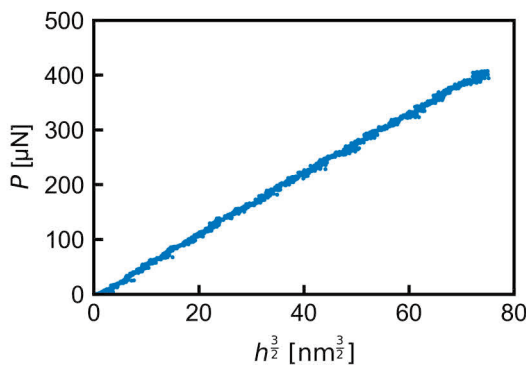


図8 負荷初期の荷重と3/2乗した変位の関係

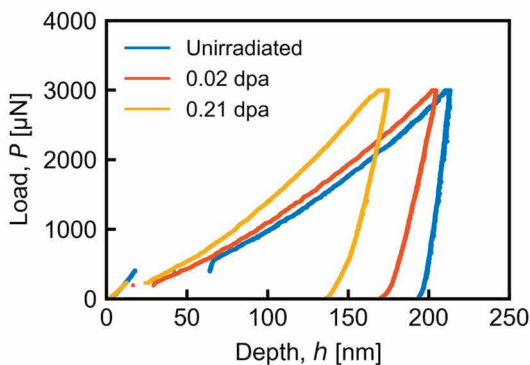


図9 3つの試験片の典型的な荷重変位曲線

### 3.2.2. ポップインの評価

ポップインを定量的に評価するためにポップイン荷重 $P_c$ と変位のバースト量 $\Delta h$ を定義した. ポップイン荷重 $P_c$ は荷重-変位曲線からHertzの接触式が逸脱した点の荷重とし, 変位のバースト量 $\Delta h$ はポップインによる変位の増分とした. 図10にポップイン荷重 $P_c$ と変位のバースト量 $\Delta h$ の関係を示す. 照射量によらずポップイン荷重 $P_c$ と変位のバースト量 $\Delta h$ には相関がみられた. 既往の検討においても同様の挙動を示すことが報告されており<sup>(11)(15)(21)</sup>, 変位のバースト量がポップインの発生するときに材料に蓄えられている弾性ひずみエネルギーに依存するためであると考えられている<sup>(11)</sup>. また, 測定されたポップイン荷重の最大値と最小値の差は300  $\mu\text{N}$ 程度であった. これは, 既往の検討<sup>(22)</sup>において指摘されている通り, ポップインが熱活性化過程に伴って発生する確率的な現象であることが影響していると考えられる. 照射によるポップイン挙動の変化に着目すると, ポップイン荷重 $P_c$ は照射量の増大に伴って減少傾向がみられた. また, 同一のポップイン荷重 $P_c$ に対する変位のバースト量 $\Delta h$ は照射によって減少する傾向がみられた. 図11にそれぞれの試験片の変位のバースト量 $\Delta h$ とポップイン荷重 $P_c$ の積 $\Delta h * P_c$ を示す. 積 $\Delta h * P_c$ は, ポップイン時に圧子が試験片に与えたみかけの仕事量に相当する. 照射量の増大に伴って積 $\Delta h * P_c$ の平均値と最大値は減少する傾向がみられた.

## 4. 考察

### 4.1. イオン照射がポップイン荷重に与える影響

既往の検討より, 金属材料で発生するポップイン現象の素過程は転位の増殖や射出であると考えられている<sup>(7)</sup>. 実験的検討<sup>(9)</sup>や分子動力学 (molecular dynamics, MD) 計算<sup>(23)</sup>から, 転位密度が高い材料は低い材料と比較してポップイン荷重が低下する傾向があり, 転位密度が高い材料ではポップインが転位の増殖, 転位密度が低い材料ではポップインが転位の射出に対応することが示唆されている. 本研究で用いたモデル合金は加工前に焼鈍されていることから転位密度は十分低く, 観測されたポップインは転位の射出によるものと考えられる. ポップインで転位が射出する過程にはせん断転位ループの均一核生成と不均一核生成の2つの機構が考えられており<sup>(7)</sup>, 機構の違いによってポップイン荷重の累積確率分布に差異が生じることがMD計算

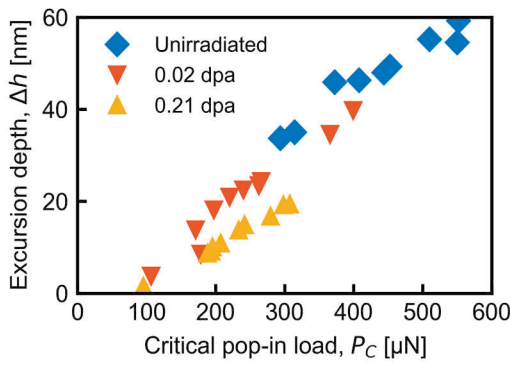


図10 ポップイン荷重とバースト量の関係

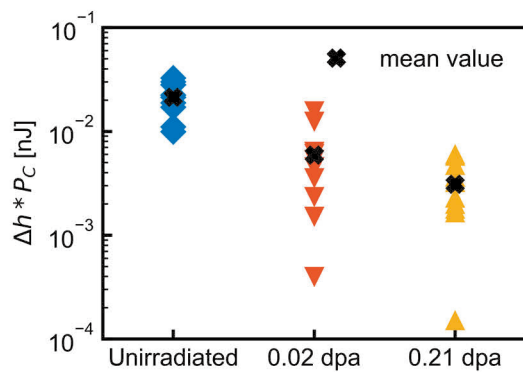


図11 ポップイン荷重とバースト量の積

から報告されている<sup>(24)</sup>。Beiらは、予ひずみを与えたMo単結晶のポップイン挙動を調べ、ある荷重以下でポップインが発生する確率 $f$ を以下の式で表すことを提案した<sup>(25)</sup>。

$$f = 1 - q_{\text{homogeneous}} \times q_{\text{heterogeneous}} \quad (2)$$

$$q_{\text{heterogeneous}} = \exp(-\rho_{\text{defect}} V_d) \quad (3)$$

式(2)中の $q_{\text{homogeneous}}$ はせん断転位ループの均一核生成の発生確率であり、荷重速度と温度の関数である。

$q_{\text{heterogeneous}}$ はせん断転位ループの不均一核生成の発生確率を表し、式(3)中の $\rho_{\text{defect}}$ は欠陥密度、 $V_d$ は圧子によって荷重が与えられる体積である。このモデルは、せん断転位ループの不均一核生成の発生する確率が、圧子から荷重を受ける体積内に存在する欠陥の数に依存することを意味する。既往のMD計算によると、原子空孔や自己格子間原子といった点欠陥によってポップイン荷重が低下することが報告されている<sup>(26)(27)</sup>。以上より、イオン照射の照射量の増大に伴うポップイン荷重の低下は、照射欠陥がせん断転位ループの不均一核生成のサイトとして作用したことが原因であると考えられる。Mo単結晶に対するイオン照射においても、ポップイン荷重の低下が報告されており<sup>(13)</sup>、本研究と共通した機構でポップイン荷重が低下したことが示唆される。今後は、溶質原子クラスターやマトリクス

損傷などの照射による個々のマイクロ組織がポップイン荷重に与える影響を調べることが重要である。

## 4.2. 照射量と変位のバースト量の関係

Shibutaniら<sup>(29)</sup>の提案したモデルによると、ポップイン現象のバースト量はポップインで射出される転位の本数に依存する。また、Fe-Si合金の実験結果から、ポップインのバースト量がポップイン直後の転位組織と相関することが示唆されている<sup>(30)</sup>。これらから、照射によるポップイン荷重 $P_c$ に対するバースト量 $\Delta h$ の低下はポップイン直後の転位組織の差異に起因すると考えられる。

一般に、照射欠陥は転位の障害物として作用し、硬化の原因となることが知られている。そのため、照射材では射出された転位が短い距離で運動エネルギーを失い、未照射材と比較して圧子に近い領域で転位が堆積すると推定される。堆積した転位は圧子に逆応力を与え、後続の転位の核生成に必要な応力が増大した結果、核生成される転位の本数が減少したと考えられる。これらから、照射による変位のバースト量 $\Delta h$ の減少は、照射欠陥による転位のピン止めに反映していると考えられる。照射材のポップイン時の圧子の仕事量 $P_c * \Delta h$ の低下についてもバースト量の低下と同様に材料の塑性変形抵抗の増大に起因しており、硬さ試験で得られるマクロな硬さと圧子の仕事量 $P_c * \Delta h$ が相関関係をもつ可能性を示唆する結果である。以上のポップイン荷重と変位のバースト量から転位の核生成と転位の運動の両方について検討できることが示唆された。今後は、アトムプローブ測定や透過電子顕微鏡観察によって照射によるマイクロ組織変化を評価するとともにポップイン直後の圧子直下の転位組織の評価し、ポップインとマイクロ組織の関係を調べるのが重要である。

## 5. まとめ

照射硬化の機構を解明するために、イオン照射した低Cu原子炉容器鋼のモデル合金(Fe-Mn-Ni-Si-Cu合金)についてナノインデンテーションを実施し、負荷過程で発生するポップインを評価した。その結果、以下のことがわかった。

- ・ 押し込み硬さが照射によって増大した一方で、ポップインが発生する荷重は照射量の増大に伴って低下した。これは、照射欠陥においてせん断転位ループの核生成が容易であることに関係すると考えら

れる。

- ・ ポップイン荷重に対する変位のバースト量は照射によって減少する傾向がみられた。これは、照射欠陥が転位の障害物として作用した結果、ポップイン時に射出される転位の本数が減少したことを反映した結果であると考えられる。

以上から、ポップインの評価から、転位の生成と運動の両方の挙動を調べることができる可能性が示唆された。今後は、照射によるモデル合金のマイクロ組織変化について透過電子顕微鏡観察やアトムプローブ測定を通じて評価するとともに個々のマイクロ組織変化のポップイン挙動への影響について検討する。

## 引用文献

- (1) K. Fukuya, "Current understanding of radiation-induced degradation in light water reactor structure materials", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol.50, No.3 (2013), pp.213-254.
- (2) 福谷耕司, 大野勝巳, 中田早人, "原子炉容器鋼の照射組織変化", *INSS Monographs No.1* (2001).
- (3) K. Russell, L.M. Brown, "A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system", *Acta Metallurgica*, Vol.20, Issue 9 (1972), pp. 969-974.
- (4) G.S. Was, "Fundamentals of Radiation Material Science", Second Edition, Springer (2015), pp.689-690.
- (5) 李燕, 中村篤智, 金属材料実験の手引き 2. 特性の計測評価 2-1 力学特性 2-1-6 ナノインデンテーション試験, あたりあ, Vol. 63, No.2 (2024), pp.115-124.
- (6) X. Xiao, L. Yu, "Nano-indentation of ion irradiated nuclear structural materials: A review", *Nuclear Materials and Energy*, Vol.22 (2020), 100721.
- (7) T. Ohmura, M. Wakeda, "Pop-In Phenomenon as a Fundamental Plasticity Probed by Nanoindentation Technique". *Materials*, Vol.14 (2021), 1879.
- (8) T. Ohmura, K. Tsuzaki, F. Yin, "Nanoindentation-Induced Deformation Behavior in the Vicinity of Single Grain Boundary of Interstitial-Free Steel", *Materials Transactions*, Vol.46, No.9 (2005), pp.2026-2029.
- (9) K. Sekido, T. Ohmura, T. Hara, K. Tsuzaki, "Effect of Dislocation Density on the Initiation of Plastic Deformation on FeC Steels", *Materials Transactions*, Vol.53, No.5 (2012), pp.907-912.
- (10) M.A. Lodes, A. Hartmaier, M. Göken, K. Durst, "Influence of dislocation density on the pop-in behavior and indentation size effect in CaF<sub>2</sub> single crystals: Experiments and molecular dynamics simulations", *Acta Materialia*, Vol.59 (2011), pp.4264-4273.
- (11) 中野克哉, 大村孝仁, "BCC 鉄における局所的な塑性変形開始に及ぼす固溶炭素の影響", *鉄と鋼*, Vol.106, No.6 (2020), pp.327-381.
- (12) 寺崎 保裕, 望月 喬史, 小島 淳平ら, "ナノインデンテーション法を用いた高純度アルミニウム合金の局所力学特性に及ぼす添加元素の影響解明", *日本金属学会誌*, Vol.87, No.7 (2023), pp.219-225.

- (13) K. Jin, Y. Xia, M. Crespillo, et.al, “Quantifying early stage irradiation damage from nanoindentation pop-in test”, *Scripta Materialia*, Vol.157 (2018), pp.49-53.
- (14) K. Song, H. Yu, P. Karamched et.al, “Deformation behavior of ion-irradiated FeCr: A nanoindentation study”, *Journal of Material Research*, Vol.37, Issue 12 (2022), pp. 2045-2060.
- (15) K. Mulewska, F. Rovaris, F.J. Dominguez-Gutierrez et.al, “Self-ion irradiation effects on nanoindentation-induced plasticity of crystalline iron: A joint experimental and computational study”, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, Vol. 539 (2023), pp.55-61.
- (16) K. Mulewska, F.J. Dominguez-Gutierrez, D. Kalita et.al, “Self-ion irradiation of high purity iron: Unveiling plasticity mechanisms through nanoindentation experiments and large-scale atomistic simulations”, *Journal of Nuclear Materials* Vol.586 (2023) 154690.
- (17) X. Huang, Y. Shen, Q. Li et.al, “Effect of irradiation temperature on the nanoindentation behavior of P92 steel with thermomechanical treatment”, *Nuclear Engineering and Technology*, Vol.54 (2022), pp.2408-2417.
- (18) SRIM 2006, <http://www.srim.org/>.
- (19) C.K. Dolph, D.J. da Silva, M.J. Swanson, J.P. Wharry, “Plastic zone size for nanoindentation of irradiated Fe-9%Cr ODS”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.481 (2016), pp.33-45.
- (20) C. Fischer-Cripps, “Introduction to Contact Mechanics”, Second Edition, Springer (2007) pp.101-114.
- (21) F. Pöhl, “Pop-in behavior and elastic-to-plastic transition of polycrystalline pure iron during sharp nano-indentation”, *Scientific Reports*, Vol.9 (2019) 15350.
- (22) D. Wu, T.G. Nieh, “Incipient plasticity and dislocation nucleation in body-centered cubic chromium”, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 609 (2014), pp.110-115.
- (23) R. Xu, H. Song, Y. Leng, S. Papanikolaou, “A Molecular Dynamics Simulations Study of the Influence of Prestrain on the Pop-In Behavior and Indentation Size Effect in Cu Single Crystals”, *Materials*, Vol.14 (18), 5220.
- (24) Y. Sato, S. Shinzato, T. Ohmura, S. Ogata, “Atomistic prediction of the temperature- and loading-rate dependent first pop-in load in nanoindentation”, *International Journal of Plasticity*, Vol.121 (2019), pp.280-292.
- (25) H. Bei, Y.Z. Xia, R.I. Barbash, Y.F. Gao et.al, “A tale of two mechanisms: Strain-softening versus strain-hardening in single crystals under small stressed volumes”, *Scripta Materialia*, Vol.110 (2016), pp.48-52.
- (26) I. Salehinia, D.F. Bahr, “The impact of a variety of point defects on the inception of plastic deformation in dislocation-free metals”, *Scripta Materialia*, Vol.66 (2012), pp.339-342.
- (27) E.K. Njeim, D.F. Bahr, “Atomistic simulations of nanoindentation in the presence of vacancies”, *Scripta Materialia*, Vol.62 (2010), pp.598-601.
- (28) K. Zhao, A.E. Mayer, J. He, Z. Zhang, “Dislocation based plasticity in the case of nanoindentation”, *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol.148 (2018), pp.158-173.
- (29) Y. Shibutani, A. Koyama, “Surface roughness effects on the displacement bursts observed in nanoindentation”, *Journal of Materials Research*, Vol.19 (2004), pp.183-188.
- (30) N. Adachi, T. Suzuki, T. Ohmura, Y. Todaka, “Analytical approach for pop-in and post-pop-in deformation behavior during nanoindentation: effect of solute Si in interstitial free steel”, Vol.36 (2021), pp.2571-2581.