

アトムプローブによる PWR 原子炉容器監視試験片 のミクロ組織分析

Atom Probe Tomography Characterizations of Medium-Cu Reactor Pressure Vessel Steels from a PWR Surveillance Test Program

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

要約 原子炉容器照射脆化の進展の把握, 予測, 検証にとって監視試験片のミクロ組織の把握は非常に有用であり, そのメカニズムの解明においても重要である. 本研究では, 日本原子力研究開発機構の原子炉廃止措置研究センター管理区域内に設置されたアトムプローブを用いて PWR 監視試験片のミクロ組織分析を実施した. 対象は中性子照射量 $3.0 \times 10^{19} \text{n/cm}^2 (E > 1 \text{ MeV})$ の母材 (銅含有量 0.16wt%) と溶接金属 (銅含有量 0.19wt%) である. 母材と溶接金属とともに Cu, Mn, Ni, Si, P が集積したクラスタ, いわゆる Cu リッチクラスタが観察され, 大きさは約 3nm でほぼ同じであったが, 数密度と体積率は母材に比べて溶接金属の方が大きかった. これは母材に比べて溶接金属の Ni 含有量が多いことによると考えられた. 観察された Cu リッチクラスタの大きさと数密度はこれまでに報告されている文献値の範囲内であることが確認された.

キーワード 照射脆化, 原子炉容器, 監視試験片, アトムプローブ, 溶質原子クラスタ

Abstract Characterization of the microstructure of surveillance test specimens is not only essential for grasping, predicting and verifying the evolution of radiation embrittlement but it is also important to understand the embrittlement mechanisms. In this study, microstructural observations of PWR surveillance test specimens were carried out using the atom probe (AP) established at the hot laboratory in the Fugen Decommissioning Engineering Center of Japan Atomic Energy Agency. The specimens were 0.16wt% Cu base metal (BM) and 0.19wt% Cu weld metal (WM), which had been irradiated to $3.0 \times 10^{19} \text{n/cm}^2 (E > 1 \text{ MeV})$. Cu-enriched solute atom clusters were observed in the BM and WM specimens. The diameter of the clusters was about 3 nm, and was almost the same in both materials. The number density and volume fraction of the clusters in the WM specimens were larger than those in the BM specimens, which was attributable to the higher Ni concentration of WM. The diameter and number density of the clusters were within the range of those reported in previous studies.

Keywords radiation embrittlement, reactor vessel, surveillance material, atom probe tomography, solute atom cluster

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)~(5)}. また, 脆化因子の実体が次第に明らかになるにつれ, 物理的な脆化機構に立脚したより精度の高い予測式の開発が求められ, 脆化予測モデルと予測式が提案されて

いる^{(6) (7)}. さらに, 原子炉容器鋼の中性子照射脆化予測に関する国内規格 (JEAC4201) へも反映されている⁽⁸⁾.

現在考えられている照射脆化は, 原子炉容器に使用されている A533B 鋼等の低合金鋼の場合, ナノメートル (nm) ・スケールの極めて微細な材料変化, 例えば銅 (Cu) リッチクラスタの形成や, マンガン (Mn) とニッケル (Ni), シリコン (Si) が集積したクラスタの形成, マトリックス損傷の形成, リン (P) 等の不純物の粒界への偏析に起因すると考えら

* 1 (株)原子力安全システム研究所 技術システム研究所

れている^{(9)~(11)}。このため、最新の分析手法である高分解能透過型電子顕微鏡(high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM)、小角中性子散乱(small angle neutron scattering, SANS)、陽電子消滅(positron annihilation, PA)、アトムプローブ(atom probe tomography, APT)、オージェ電子分光分析(Auger electron spectroscopy, AES)等を用いて研究が行われている^{(12)~(35)}。実機の監視試験片のマイクロ組織分析は照射脆化の進展の把握にとって非常に有用であり、予測が想定する脆化機構の連続性を確認するためにも高照射量領域までの実機材データの蓄積が重要である。

本研究では、最新機器を活用したマイクロ分析により、照射脆化メカニズムの解明と脆化予測手法の見直しのための技術的知見の収集を行うことを目的に、APTを用いてPWR実機で照射された原子炉容器監視試験片のマイクロ組織分析を実施した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は関西電力美浜発電所1号機(以下、美浜1号機)の第4回監視試験の試験片であり、母材と溶接金属を対象にした。表1に材料組成を示した⁽³⁶⁾。原子炉容器は米国製で、国内PWRの中では比較的Cu含有量が多いプラントであるが、世界の軽水炉で使用されている材料では中程度のCu含有量に分類される。また、中性子照射量は $3.0 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ ($E > 1 \text{ MeV}$)である。

2.2 アトムプローブ分析

APT測定には、日本原子力研究開発機構の原子炉廃止措置研究センターの管理区域内に開設された高経年分析室に導入されたCAMECA社製のLEAP3000XHRを用いた。測定は電圧パルスモード(パルス比0.2)で行い、試料温度は60K(-213°C)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 nanoDUE'T NB5000)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($2 \times 2 \times 10 \mu\text{m}$)を切り出した後、タングステンニードルの先端に固定し、FIBの任意形状加工機構を使用しリング状のビームで針状に加工した。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を小さくすることで、加工ビームの影響を極力排除しつつ先端径 $0.1 \mu\text{m}$ 程度の針状に加工した。図1に試料の一例を示す。

母材及び溶接金属について 3×10^7 個以上の原子を測定して、測定領域 $6 \times 10^{-22} \text{m}^3$ 以上の原子マップを取得した。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た。なお、APTでは元素を決定する際に、イオンの質量/電荷比を用いる。多くの元素において、質量/電荷比は元素固有の値となるが、いくつかの元素では、異なる元素が同じ質量/電荷比を持つ。鉄鋼に含まれる元素の場合、質量数58のFeとNiが同じ質量/電荷比を持つことになり、データからは個々の原子がどちらの元素であるかを決定することは不可能である。バルク組成を調べる場合には、同じ質量/電荷比を持つ元素の濃度を同位体の存在比を基に配分することで値を求めることができるが、個々の元素を分離して評価する場合にはこの方法は妥当でない。そこで本研究では質量数58の元素として取り扱った。

3. 結果

3.1 アトムプローブ測定

図2と3に母材と溶接金属で測定された原子マップの例を示した。大きさが直接比較できるようにスケールを統一している。全ての試料で、Cu, Ni, Si,

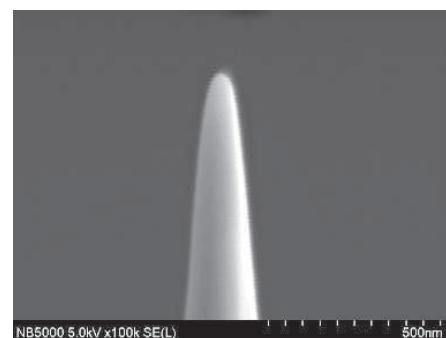


図1 FIB加工で作製したAPT測定用試料

表1 材料組成 (wt%)

	C	Mn	Si	P	Ni	Cu
母材	0.21	1.43	0.20	0.011	0.59	0.16
溶接金属	0.11	1.16	0.19	0.012	1.08	0.19

Mn, Pが集積したクラスタ, いわゆるCuリッチクラスタの形成が認められた. 多くの場合にはFIB加工時に用いるGaはほとんど検出されず, 母相の組織が適切に測定されていると考えられる. ただし, アト

ムマップの全体にわたりGaが多く検出された試料については, 組織がFIB加工の影響を受けている可能性があるためクラスタ解析からは除外した.

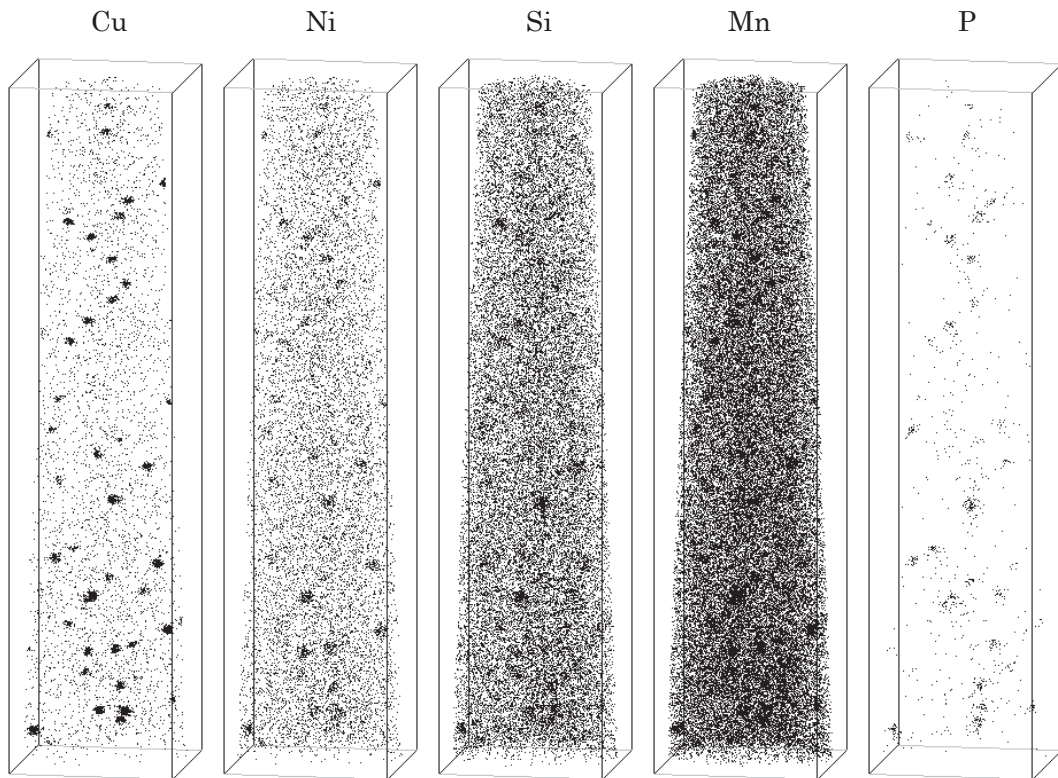


図2 母材の原子マップの例 (45×44×185nm)

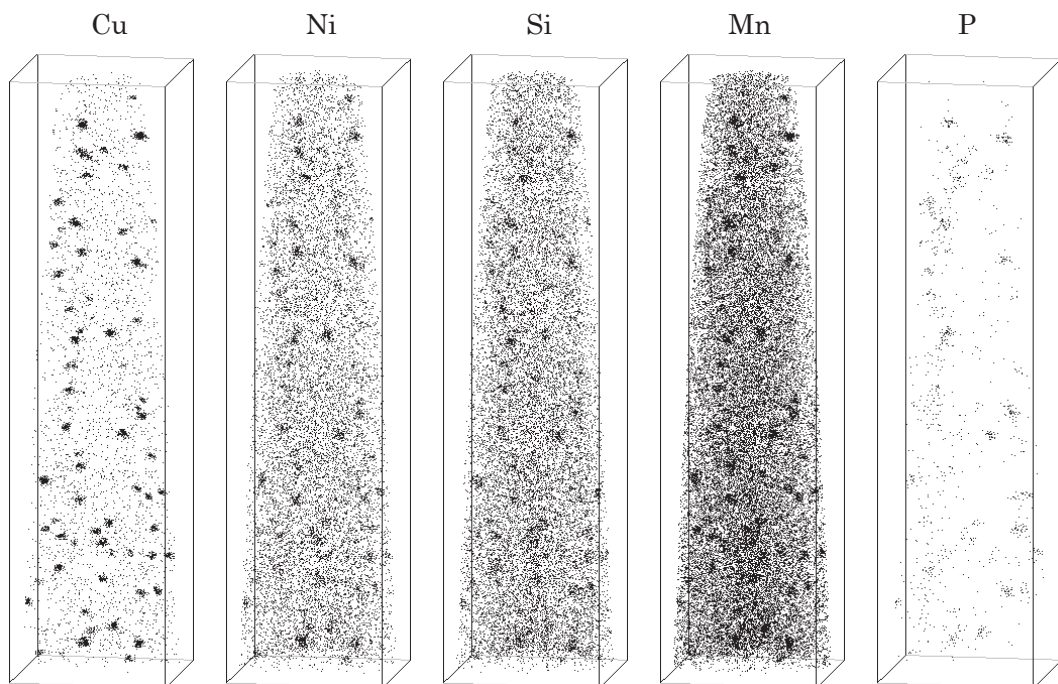


図3 溶接金属の原子マップの例 (43×42×163nm)

3.2 クラスタ解析

測定結果に対して、電力中央研究所が溶質原子クラスタの解析に採用している再帰的検索手法⁽³⁷⁾を用いてクラスタ解析を行った。この解析法では、クラスタの中心を構成する元素（コア元素）をはじめに仮定する。次に、コア元素について一定の距離内で隣接する集合体をクラスタとして抽出する。さらに、クラスタを構成する各原子（コア原子）から一定の距離内に存在するすべての原子（周辺原子）を抽出する。最後に、各周辺原子について、その原子から一定の距離以内に存在するコア原子の数を調べ、これが与えられた個数に満たない場合にはこれをクラスタから取り除く。今回の解析では、Cu, Ni, 58-Ni/Fe, Mn, Si をクラスタのコア元素と仮定し、コア原子の抽出に用いるしきい距離には0.5nmを用い、コア原子が20個以上のものだけをクラスタとして取り扱った。また、周辺原子の抽出に用いるしきい距離には0.5nmを用い、周辺原子の一部を取り除くしきい距離には0.5nmを最低のコア原子数には3個を用いた。

クラスタの一部として抽出された原子を解析することで、クラスタの大きさ、クラスタ内の元素の分布、クラスタの数密度を求めた。なお、クラスタの大きさとしてはギニエ（Guinier）半径 r_g をクラスタ半径とした。ギニエ半径はクラスタの回転半径（Radius of Gyration） l_g を用いて次式で定義される。

$$r_g = \sqrt{\frac{5}{3}} l_g = \sqrt{\frac{5}{3}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \{(x_i - \bar{x})^2 + (y_i - \bar{y})^2 + (z_i - \bar{z})^2\}}{n}}$$

なお、クラスタの数密度の算出には抽出された全てのクラスタを用いたが、直径の算出には測定領域の周辺部に位置するものを除外した。これは、測定領域の周辺部に位置するクラスタはその全体が含まれていない可能性があるためである。今回の解析では、クラスタの重心から測定領域の縁までの距離がそのクラスタの半径の1.5倍以上のものについてクラスタの平均直径を求めた。また、個々のクラスタの形状を回転楕円体

で近似して調べ、近接した2個以上のクラスタを1個のクラスタとして抽出していないかを検討した。すなわち、短軸と長軸の比が1.5以上のクラスタについては長軸に沿ったコア原子の分布を求めて評価し、クラスタ数を見直した。ただし、このようなクラスタの連鎖が観察されるケースは多くなく、数密度の評価に与える影響は小さい。また、今回のAPT観察では転位はほとんど観察されなかったため、転位近傍の領域を除く処理等のその他の特別な処理は実施していない。

表2にクラスタの解析結果をまとめて示す。表には、クラスタの個数として数密度を求めるのに用いたクラスタの総数と直径を評価するのに用いたクラスタの数をそれぞれ示した。また、母材と溶接金属のそれぞれについてクラスタのサイズ分布を図4に示した。母材と溶接金属で非常に類似した分布であり、クラスタの大きさについての違いはほとんどないことが確認された。一方、数密度と体積率は母材に比べて溶接金属の方が高い傾向があった。これは母材に比べて溶接金属のNi含有量が高いことによると考えられる。

4. 考察

4.1 従来データとの比較

低合金鋼の中性子照射材に形成される溶質原子クラ

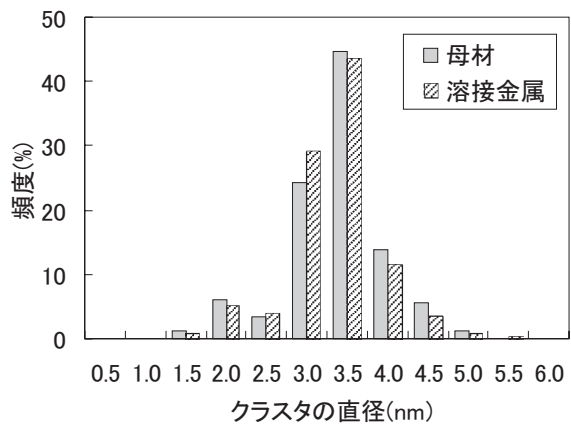


図4 クラスタのサイズ分布

表2 クラスタの解析結果

試料	測定体積 ($\times 10^{-22} \text{m}^3$)	クラスタ			体積率
		個数 (総数/直径評価)	平均直径 (nm)	数密度 ($\times 10^{23}/\text{m}^3$)	
母材	13.7	311/193	3.4	2.3	0.0046
溶接金属	6.8	321/195	3.3	4.7	0.0089

スタとして、中・高 Cu 含有材 (Cu が 0.1% 程度以上) に照射初期から Cu 原子を核として形成される Cu リッチクラスタと、低 Cu 含有材 (Cu が 0.07% 程度以下) で知られるようになった Cu 原子をほとんど含まない Mn, Ni, Si を主成分とする Mn-Ni-Si クラスタがある。Cu リッチクラスタは、固溶限の小さい Cu の原子が照射促進拡散によって速かに集合してクラスタ核を形成し、Mn, Ni, Si を集めて成長すると考えられている。Mn, Ni が集まる駆動力はクラスタ界面の相安定性 (自由エネルギーが最小となるような原子配置) であると考えられている⁽¹¹⁾。本研究で美浜 1 号機第 4 回監視試験片の母材残材 (Cu 含有量公称値 0.16%) に観察された Cu を含むクラスタは Cu 含有量から考えて Cu リッチクラスタと理解してよいと判断される。

Cu 含有量の高い多様な鋼材で Cu リッチクラスタは観察されており、APT 測定で得られた析出物のデータが報告されている^{(12)~(18) (20)~(26) (28) (31)~(34)}。Cu リッチクラスタのサイズと密度についてみると、A533B 鋼などの実用鋼に形成される Cu リッチクラスタの直径は 2~4nm で極めて微細であり、数密度は $10^{23} \sim 10^{24}/\text{m}^3$ の範囲である。図 5 はクラスタの直径と数密度の文献データとの比較である。観察されたクラスタの直径と数密度ともに文献データの範囲にあることが確認できる。全体として、直径は照射量に対してゆっくり増加する傾向であり、密度は低照射量で早く増大した後、ほとんど飽和するか、ゆっくり増加する傾向を示す。

中・高 Cu 含有材で高照射量になると Mn-Ni-Si クラスタが新たに形成されることは、研究炉照射材を用いた研究⁽³⁸⁾やイオン照射による研究⁽³⁹⁾でも報告されており、Cu リッチクラスタが形成されてマトリックスの Cu 濃度が減少して Cu リッチクラスタの形成が起こらなくなった後に、低 Cu 含有材と同じように Mn-Ni-Si クラスタが形成されると考えられる。Mn-Ni-Si クラスタの形成機構は転位ループへの偏析が提案されている⁽⁴⁰⁾が現時点では未解明である。ただし、その形成機構は Cu リッチクラスタとは異なると判断されている。本研究で観察した監視試験片の中性子照射量の公称値は $3.0 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ であり、照射量としてはそれほど高くはない。Cu 含有量が 0.1% 程度以上の低合金鋼で、Cu リッチクラスタによる脆化が飽和する照射量は、材料組成や中性子束に依存するが、米国 PWR の監視試験片データでは $1 \sim 2 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ である⁽⁴¹⁾。また、ベルギー・モル研

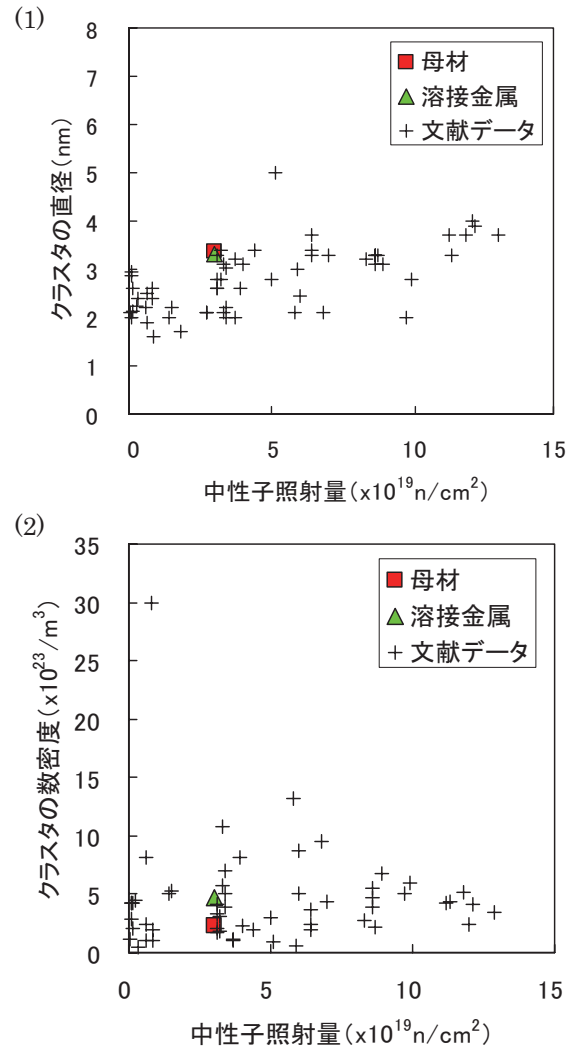


図5 Cu 含有量 0.1wt% 以上の低合金鋼におけるクラスタの(1)直径と(2)数密度の比較

究所の研究炉 BR2 において 300°C で $2.41 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ 照射された RPV モデル合金 (Fe-0.092 Cu-1.11Mn-0.68Ni) のアトムプローブ分析の結果として Cu を含むクラスタとほとんど含まない 2 種類のクラスタが形成したことがフランスのグループから報告されている⁽²⁹⁾。本研究で観察した監視試験片では、Cu 含有量が比較的高いことと照射量がまだ低いため、明確に Mn-Ni-Si クラスタが観察できるまでマイクロ組織変化が進行していないことが考えられる。

4.2 遷移温度シフトとクラスタの体積率の関係

クラスタのアトムプローブデータと遷移温度シフトデータがともに報告されている例は極めて少ない。平

成 23 年の原子力安全・保安院の「原子炉圧力容器の中性子照射脆化に係る意見聴取会」における資料⁽⁴²⁾から国内監視試験片についてこれらのデータを抽出し、クラスタの体積率の 1/2 乗に対して遷移温度シフトをプロットしたものを図 6 に示した。これらのデータは PWR と BWR を合わせたもので、中性子束と照射量には比較的大きな違いがある。また、Cu 含有量も古いプラントの比較的高いものから最近のプラントの 0.03% Cu 程度の非常に低いものが含まれる。このため、材料組成や照射条件が異なり Cu リッチクラスタと Cu をほとんど含まない Mn-Ni-Si クラスタの両方が形成していると考えられるが、クラスタの体積率の 1/2 乗と遷移温度シフト量にはあるばらつきの範囲で線形の相関が認められる。

図 6 には、美浜 1 号機第 4 回監視試験結果として公開されている遷移温度シフトデータ⁽³⁶⁾とクラスタの分析結果との関係も合わせて示した。母材、溶接金属ともに文献データのトレンド線上によくのっていることが確認された。

5. まとめ

美浜 1 号機第 4 回監視試験のうち母材と溶接金属をアトムプローブでマイクロ観察した。母材と溶接金属に Cu, Mn, Ni, Si, P が集積したクラスタ、いわゆる Cu リッチクラスタが形成していることを把握した。観察された Cu リッチクラスタは母材と溶接金属でほぼ同じ大きさであり、数密度と体積率は母材に比べて溶接金属の方が大きかった。これは母材に比べて溶接金属

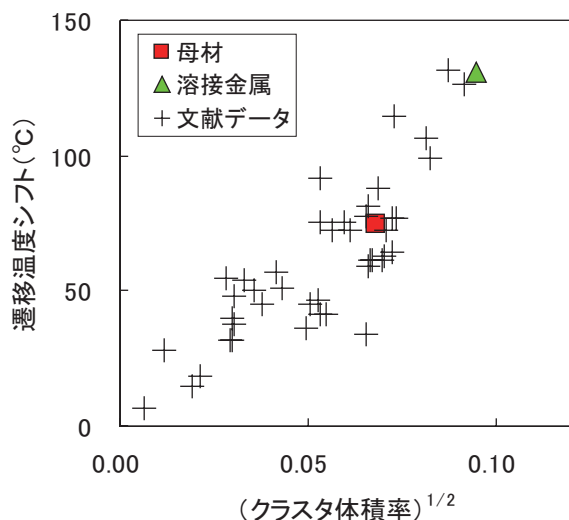


図 6 遷移温度シフトとクラスタ体積率との関係

の Ni 含有量が高いことによると考えられる。観察された Cu リッチクラスタの大きさと数密度はこれまでに報告されている文献データの範囲にあることが確認された。また、公開されている遷移温度シフトデータとクラスタの体積率の関係と比較した結果、母材と溶接金属ともに文献データのトレンド線上によくのっていることが確認された。

文献

- (1) J.R. Hawthorne, *Proc. International Symposium on Effects of Radiation on Materials*, ASTM STP 484, 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, NUREG/CR-6551 MCS 970501, November 1998.
- (6) E. D. Eason, G. R. Odette, R. K. Nanstad, T. Yamamoto, ORNL/TM-2006/530, Oak Ridge National Laboratory, February 2007.
- (7) N. Soneda, K. Dohi, A. Nomoto, K. Nishida, S. Ishino, *J. ASTM Int.* 7, Paper ID JAI102127 (2010).
- (8) 社団法人日本電気協会「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 年.
- (9) S.B. Fisher, J.E. Harbottle, N. Aldridge, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A315**, 301 (1985).
- (10) C.A. English, W.J. Phthian, R.J. McElroy, *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* 439, p.471 (1997).
- (11) G.R. Odette, G.E. Lucas, *Rad. Eff. & Defects in Solids*, **144**, 189 (1998).
- (12) J.M. Hyde, D. Ellis, C.A. English, T.J. Williams, *Effects of Radiation on Materials: 20th Int. Symp.*, ASTM STP 1405, ASTM, p.262 (2001).
- (13) R.G. Carter, N. Soneda, K. Dohi, J.M. Hyde, C.A. English and W.L. Server, *J. Nucl. Mater.* **298**, 211 (2001).
- (14) M.K. Miller, K.E. Russel, P. Pareige, *Material Research Society Symp. Proc.*, 650 (2001).
- (15) M.G. Burke, R. J. Stofanek, J. M. Hyde, C. A. English, W.L. Server, *Proc. 10th Int. Conf. on*

- Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, NACE, (2002).
- (16) K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, S. Dumbill, J.M. Hyde, *J. Nucl. Mater.* **312**, 163 (2003).
- (17) M.K. Miller, K.F. Russell, M.A. Sokolov, R.K. Nanstad, *J. Nucl. Mater.* **320**, 177 (2003).
- (18) 土肥謙次, 野本明義, 曾根田直樹, 石野葉, 日本金属学会秋期大会講演概要 833, p.517 (2004).
- (19) K. Fujii, K. Fukuya, *J. Nucl. Mater.* **336**, 323 (2005).
- (20) P. Pareige, B. Radiguet, R. Krummeich-Brangier, A. Barbu, O. Zabusov, M. Kozodaev, *Philo. Mag.* **85**, 429 (2005).
- (21) M.K. Miller, M.A. Sokoloy, R.K. Nanstad, K.F. Russel, *J. Nucl. Mater.* **351**, 187 (2006).
- (22) M.K. Miller, R.K. Nanstad, M.A. Sokolov, K.F. Russell, *J. Nucl. Mater.* **351**, 216 (2006).
- (23) T. Toyama, Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard, *Acta Mater.* **55**, 6852 (2007).
- (24) M.K. Miller, K.F. Russell, M.A. Sokolov, R.K. Nanstad, *J. Nucl. Mater.* **361**, 248 (2007).
- (25) N. Soneda, K. Dohi, A. Nomoto, K. Nishida, S. Ishino, *Proc. Int. Symp. on Research for Aging Management of Light Water Reactors*, INSS (2007).
- (26) N. Soneda, K. Dohi, K. Nishida, A. Nomoto, M. Tomimatsu, H. Matsuzawa, *J. ASTM Int.* **6**, JAI102128 (2009).
- (27) M. Tomimatsu, H. Sakamoto, K. Dohi, T. Watanabe, H. Matsuzawa, *Proc. ASME Pressure Vessels and Piping Division Conf. PVP2009*, ASME, PVP-2009-78103 (2009).
- (28) S. Rogozkin, A. Aleev, A. Nikitin, A. Zaluzhnyi, A. Chernobaeva, Ya Shtrombakh, O. Zabusov, L. Debarberis, A. Zeman, *Proc. ASME Pressure Vessels and Piping Division Conf. PVP2009*, ASME, PVP2009-78128 (2009).
- (29) E. Meslin, B. Radiguet, P. Pareige, A. Barbu, *J. Nucl. Mater.* **399**, 137 (2010).
- (30) M. Hernandez-Mayoral, D. Gomez-Briceno, *J. Nucl. Mater.* **399**, 146 (2010).
- (31) K. Fujii, H. Nakata, K. Fukuya, T. Ohkubo, K. Hono, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Yoshiie, *J. Nucl. Mater.* **400**, 46 (2010).
- (32) T. Takeuchi, A. Kuramoto, J. Kameda, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, T. Yoshiie, Y. Nishiyama, K. Onizawa, *J. Nucl. Mater.* **402**, 93 (2010).
- (33) K. Asano, T. Nishiyama, N. Soneda, K. Dohi, K. Nishida, A. Nomoto, T. Ohta, Y. Ishimura, H. Yoneda, J. Iida, H. Yuya, *Proc. Int. Symp. FONTEVRAUD 7, Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs*, SFEN, A123 (2010).
- (34) N. Soneda, K. Dohi, K. Nishida, A. Nomoto, M. Iwasaki, S. Tsuno, T. Akiyama, S. Watanabe, T. Ohta, *Proc. Int. Symp. FONTEVRAUD 7, Contribution of Materials Investigations to Improve the Safety and Performance of LWRs*, SFEN, A080 (2010).
- (35) M. K. Miller, K. A. Powers, R. K. Nanstad, P. Efsing, *J. Nucl. Mater.* **438**, 58 (2013).
- (36) 独立行政法人原子力安全基盤機構「関西電力株式会社美浜発電所1号炉高経年化技術評価書及び長期保守管理方針の技術的妥当性の確認結果」2010年6月23日。
- (37) 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 研究報告: Q06019, 電力中央研究所, 2007年4月。
- (38) 独立行政法人原子力安全基盤機構「高照射量領域の照射脆化予測に関する報告書」2010年11月。
- (39) K. Fujii, K. Fukuya, T. Hojo, *J. Nucl. Mater.* Forthcoming.
- (40) H. F. Huang, B. Radigute, P. Todeschini, G. Chas, P. Pareige, *Proc. Int. Symp. FONTEVRAUD 7, Contribution of Materials Investigations to Improve the safety and Performance of LWRs*, SFEN, A073 (2010).
- (41) *Conference proceedings of Workshop on Dose Rate Effects in Reactor Pressure Vessel Materials*, Olympic Valley, EPRI/CRIEPI (2001).
- (42) 原子力安全・保安院「原子炉圧力容器の中性子照射脆化に係る意見聴取会」最終報告書「原子炉圧力容器の中性子照射脆化について」2012年8月。