



アトムプローブを用いた照射脆化研究

電力中央研究所 材料科学研究所

土肥謙次

日本原子力学会「水化学部会」第22回定例研究会

2014年6月17日、電中研狛江地区にて

 電力中央研究所

本日の内容

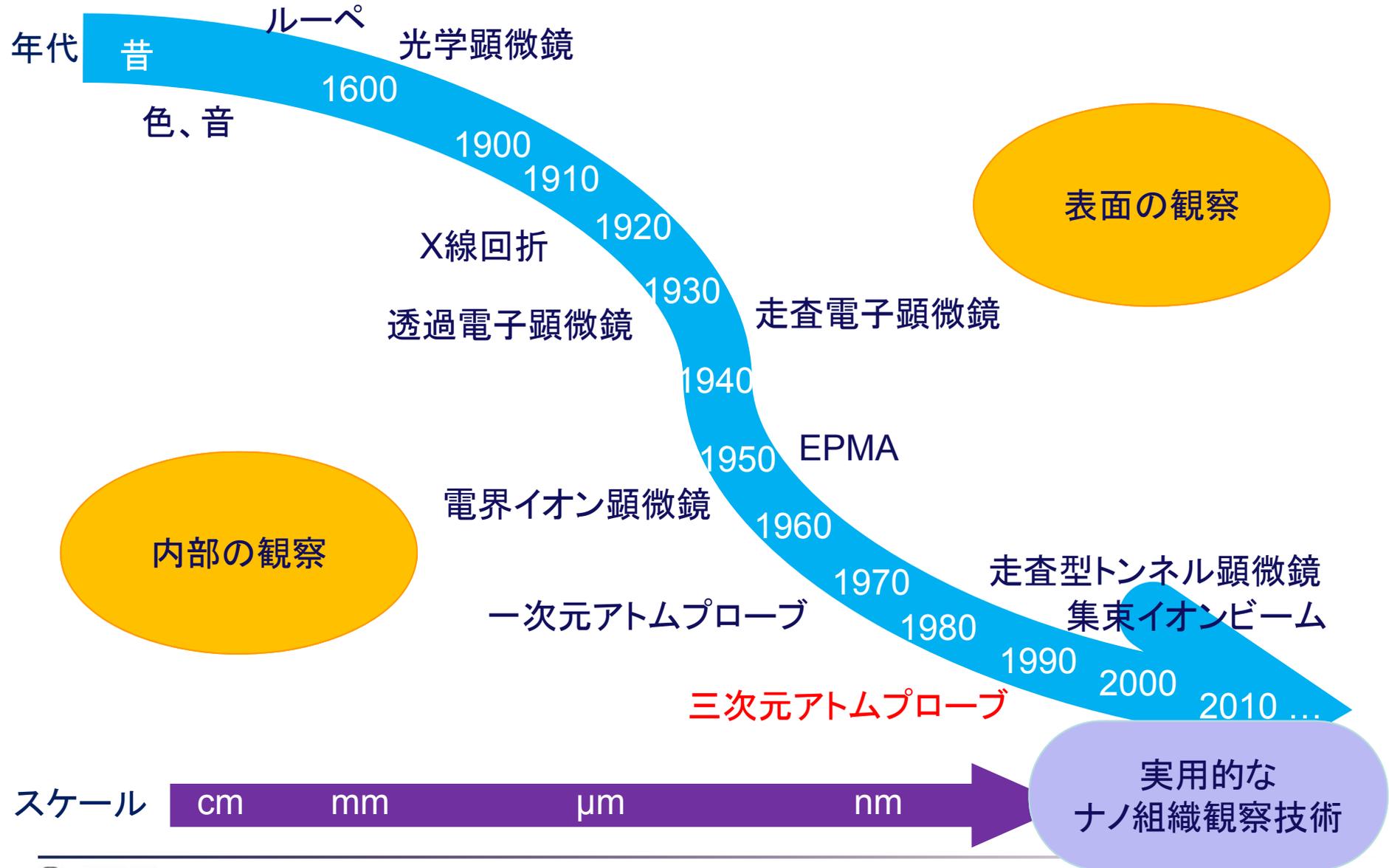
◆三次元アトムプローブ

- 観察技術の変遷とナノ観察技術の必要性
- 電中研の三次元アトムプローブ
- 三次元アトムプローブの測定原理

◆原子力材料の脆化メカニズム研究への適用

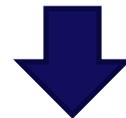
- 原子炉圧力容器鋼の中性子照射脆化
- 照射ステンレス鋼のナノ組織観察
- ステンレス鋳鋼の熱脆化

観察技術の変遷



ナノ観察技術の必要性

- ◆原子力発電プラント等の機器類の継続的な監視や検査とともに、材料の経年変化を精度良く予測することが必要
- ◆経年変化事象の本質的なメカニズムの理解が必要



経年変化の実体を可能な限り「見る」ことが重要



最新の観察・分析機器に基づく

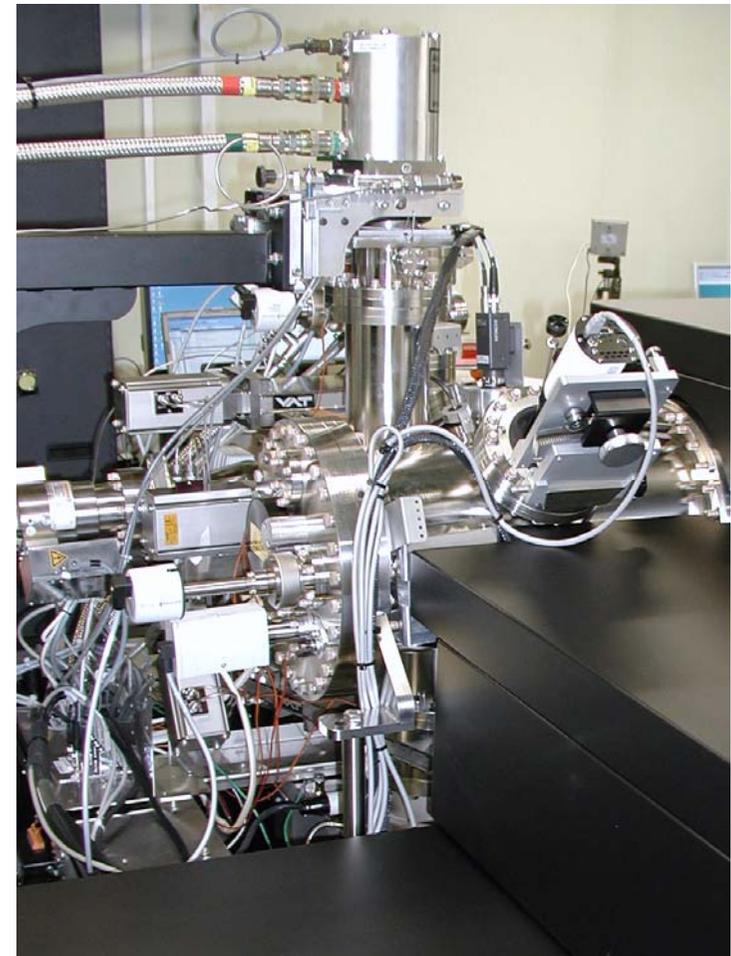
ナノメートルスケールでの変化の「見える化」



「ナノ組織観察技術」の適用

三次元アトムプローブとは？

- ◆ 原子1つ1つをナノメートル(10^{-9}m)オーダーの空間分解能で三次元観察できる装置です
- ◆ 水素からウランまで全ての元素を分析できます
- ◆ 元素の微細な析出や偏析を高精度に測定できます



CAMECA社製LEAP3000XSi

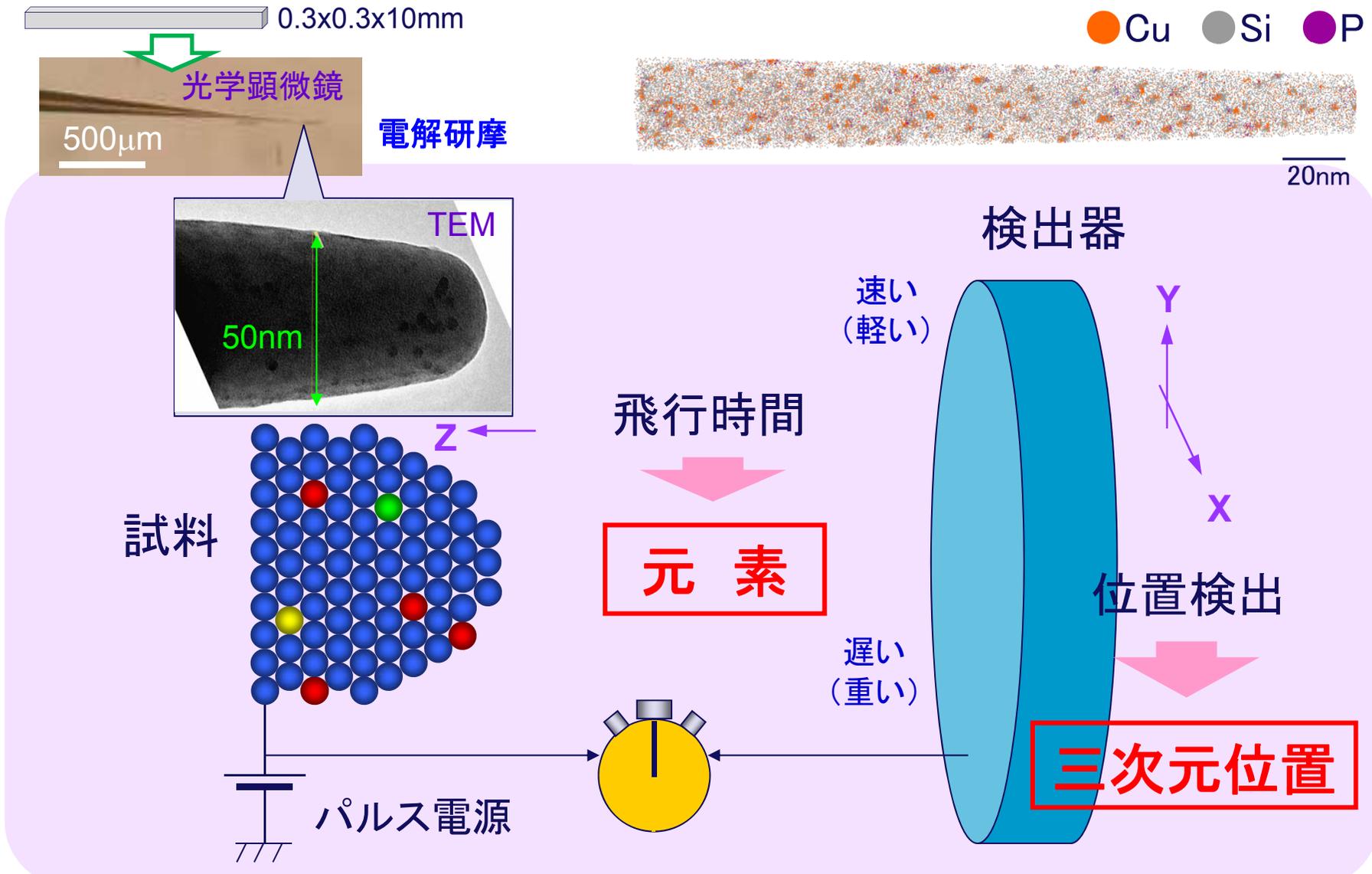
狛江地区(放射線管理区域)のLEAP

電中研(狛江地区)放射線管理区域内設置

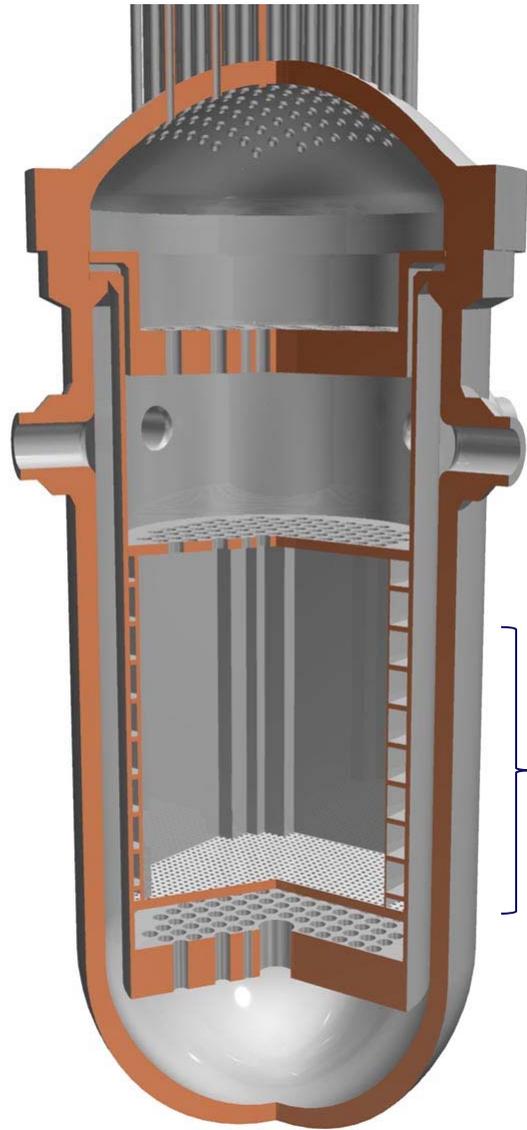


(左)LEAP3000XSi (右)LEAP3000HR(現在は4000XHR化)

三次元アトムプローブの測定原理

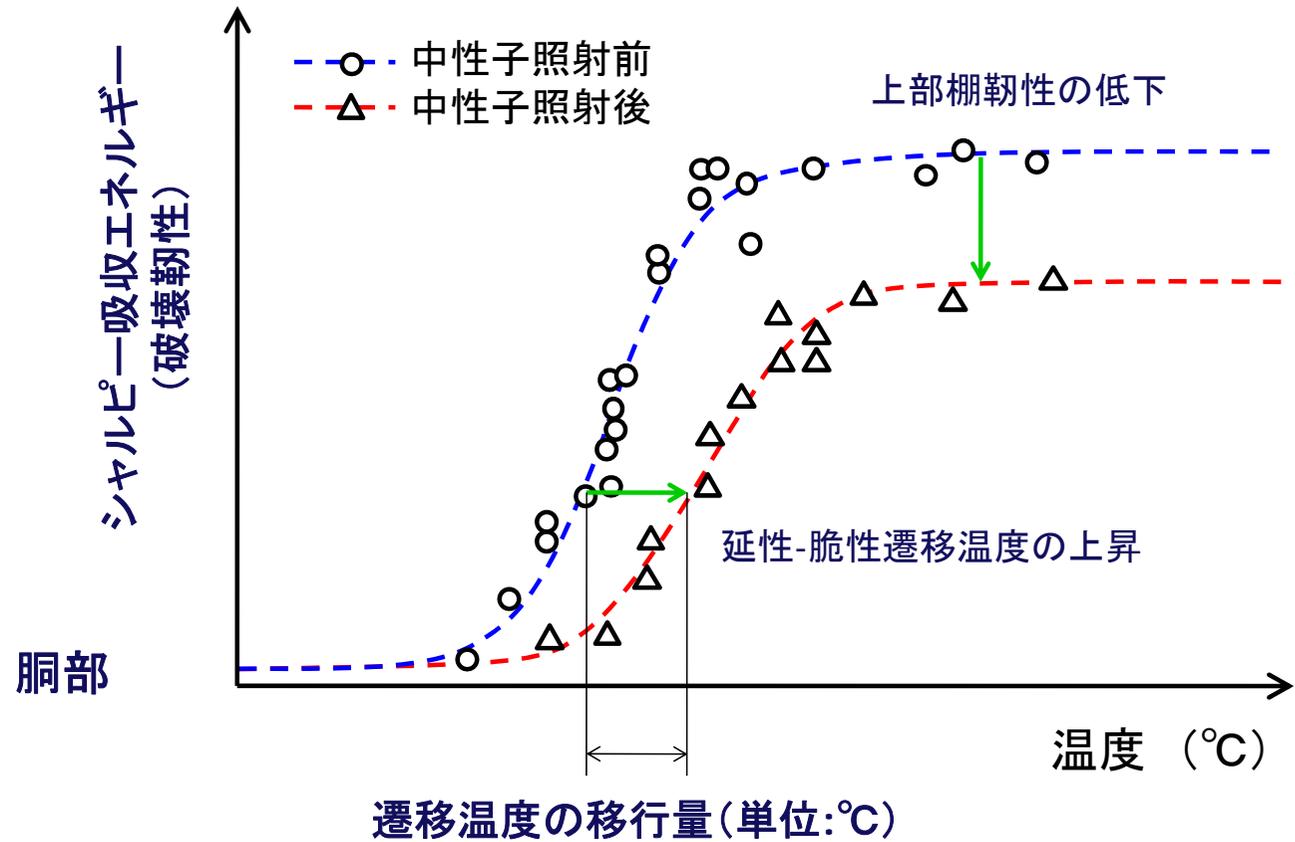


原子炉压力容器 (RPV) 鋼の中性子照射脆化



PWR 压力容器

監視試験 (シャルピー衝撃試験)



運転中の中性子照射を受けて、材料の強さが変化する (照射脆化)

照射脆化評価の必要性

◆ 軽水炉高経年化評価における主要劣化事象の1つ

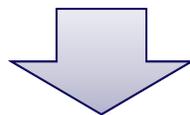
◆ 例えば、

- 起動停止時の圧力／温度制限の設定
- 耐圧試験温度の設定
- 異常過渡事象(加圧熱衝撃など)に対する健全性評価

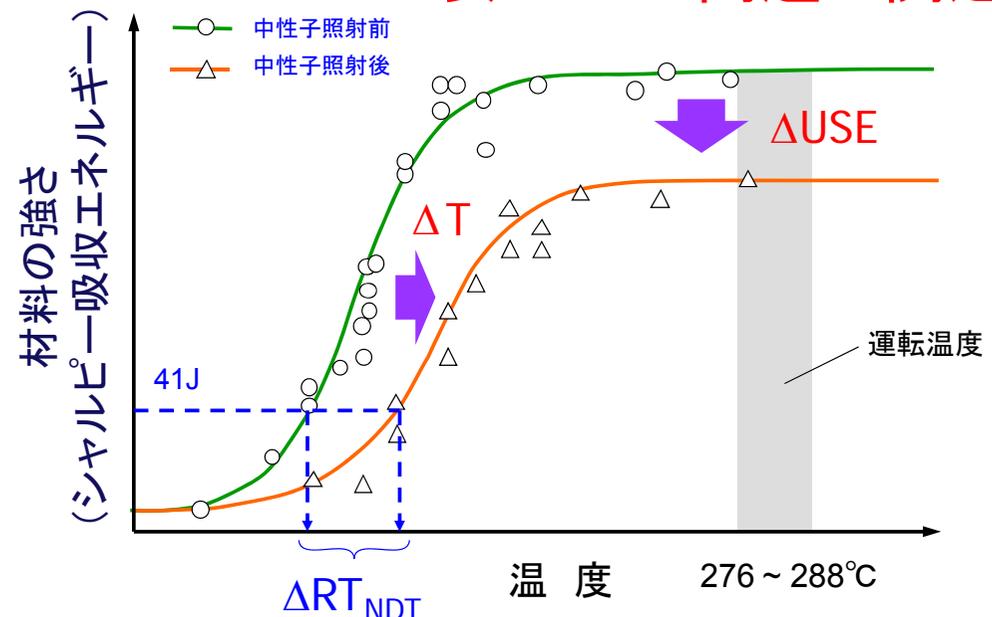
プラント稼働率に影響

安全上の問題に関連

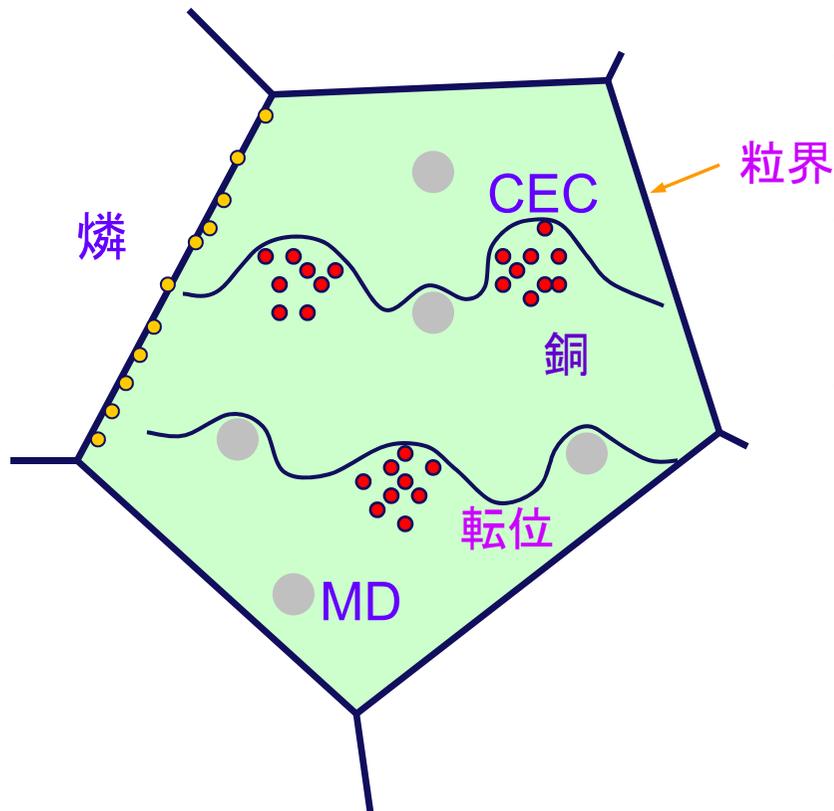
照射脆化による遷移温度上昇量 (ΔRT_{NDT}) の
正確な評価が必要



脆化メカニズムの解明

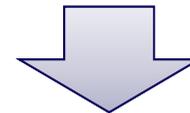


RPV鋼の中性子照射脆化メカニズム

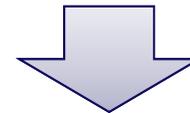


CEC : Copper Enriched Cluster
 MD : Matrix Damage
 (2~3 ナノメートルスケール)

- ◆ 銅濃縮クラスターの形成
- ◆ マトリックス損傷の形成
- ◆ 磷の粒界偏析



ナノ組織の変化が機械的
 特性を左右する

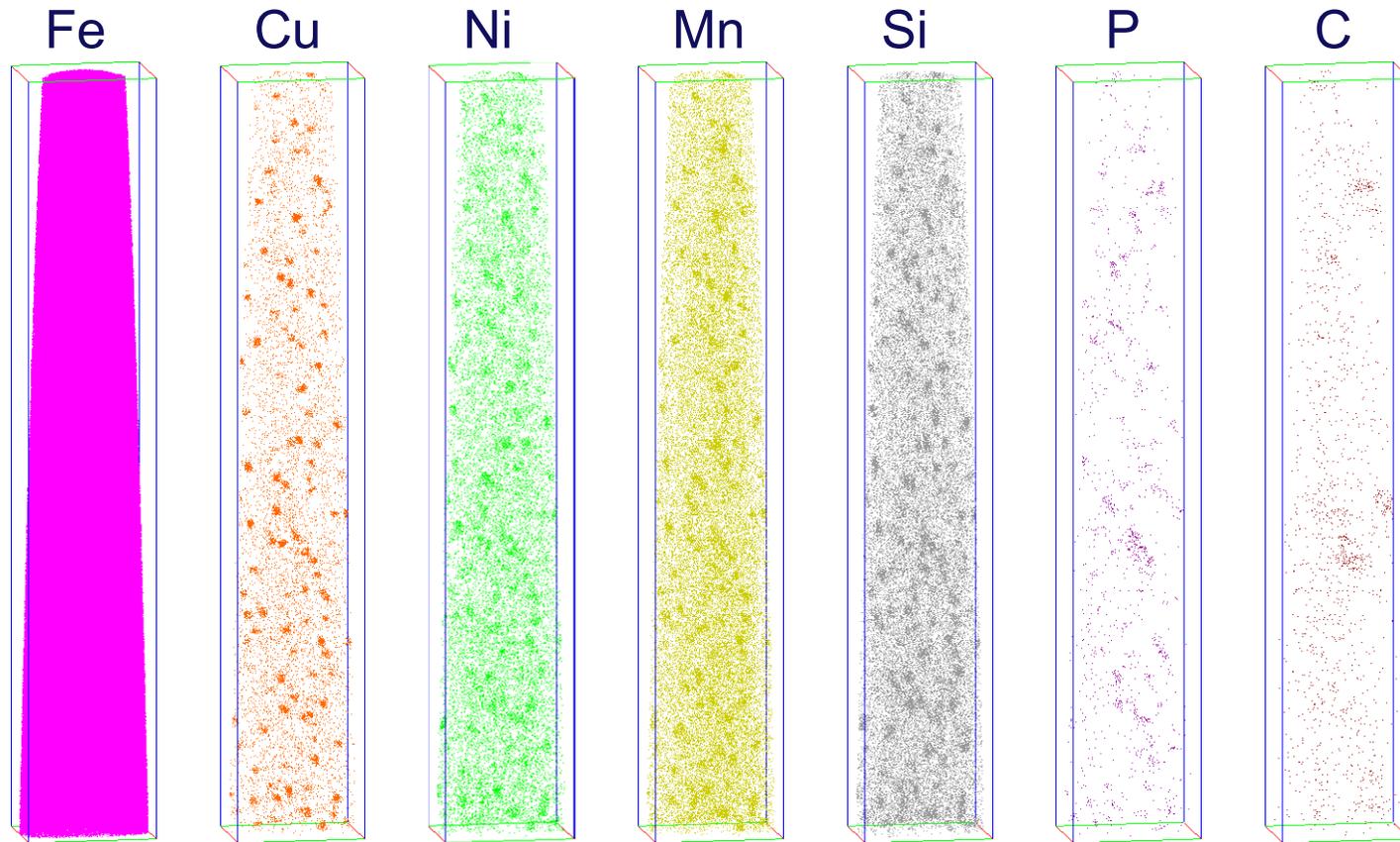


アトムプローブ、TEMによる
 ナノ組織観察

中性子照射された圧力容器鋼のナノ組織

不純物(銅)の含有量が多い鋼材

中性子照射量: $13 \times 10^{19} \text{n} \cdot \text{cm}^{-2}$

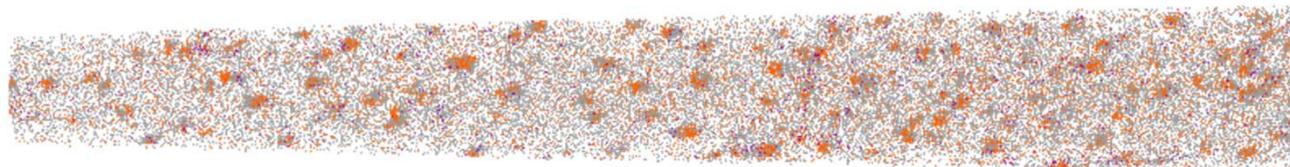


$30 \times 29 \times 232 \text{ nm}^3$, 6.4M atoms

銅、ニッケル、マンガン、シリコン、リンなどを含む2~3ナノメートルのクラスターが高密度 ($10^{23} \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$) で観察される。

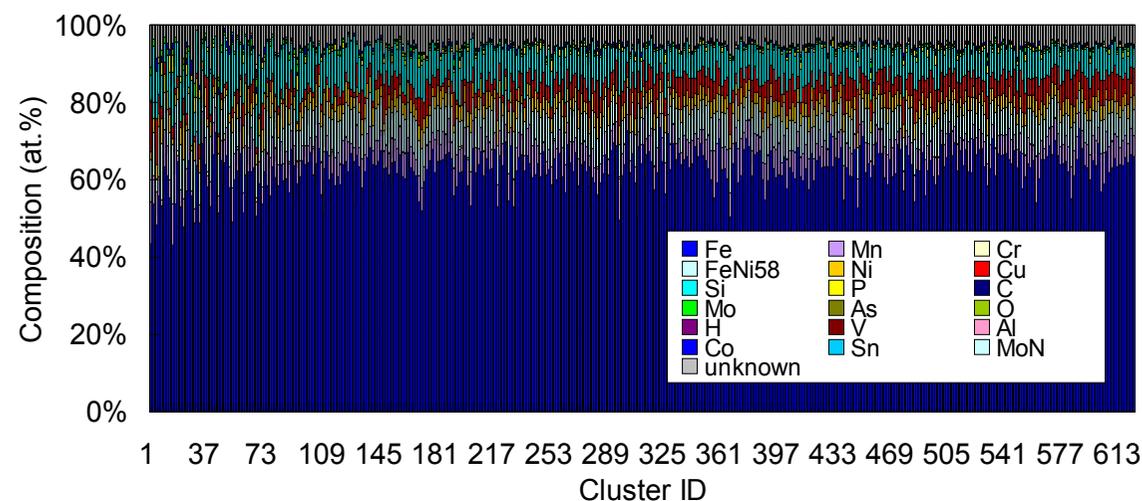
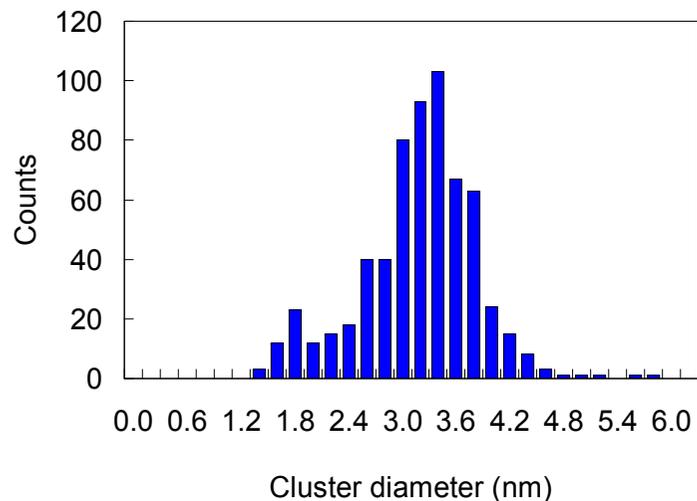
RPV鋼中溶質原子クラスターの原子プローブ観察

● Cu ● Si ● P



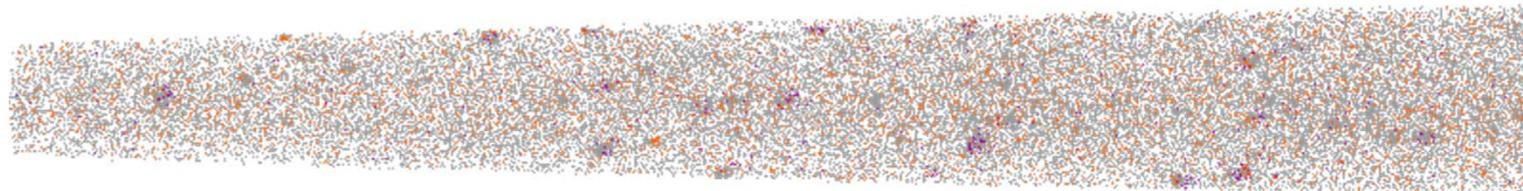
20nm

高Cu-RPV鋼の原子プローブ観察結果



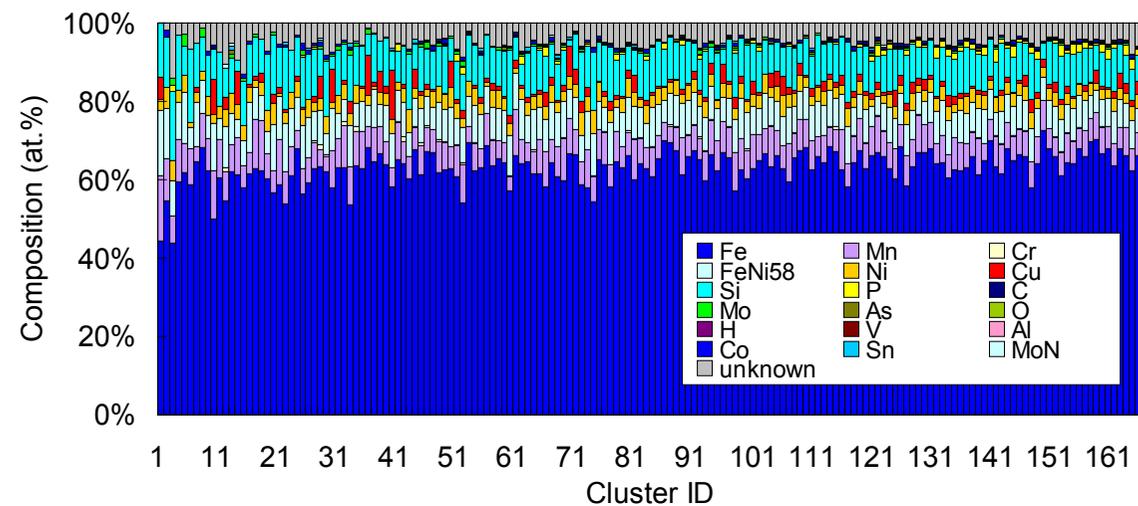
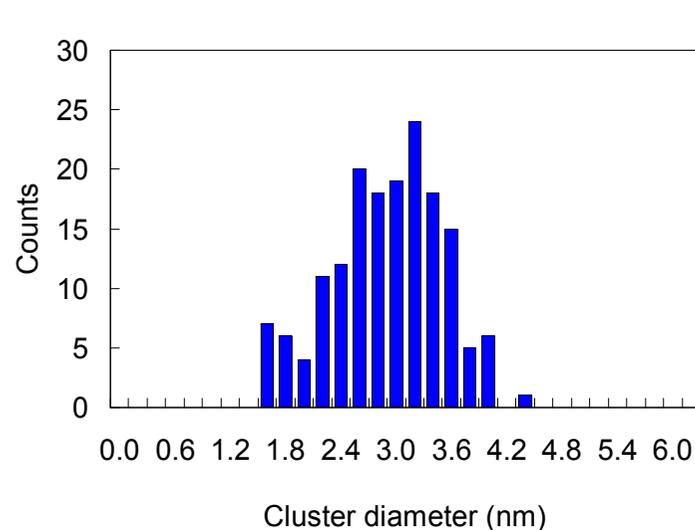
RPV鋼中溶質原子クラスターのアトムプローブ観察

● Cu ● Si ● P

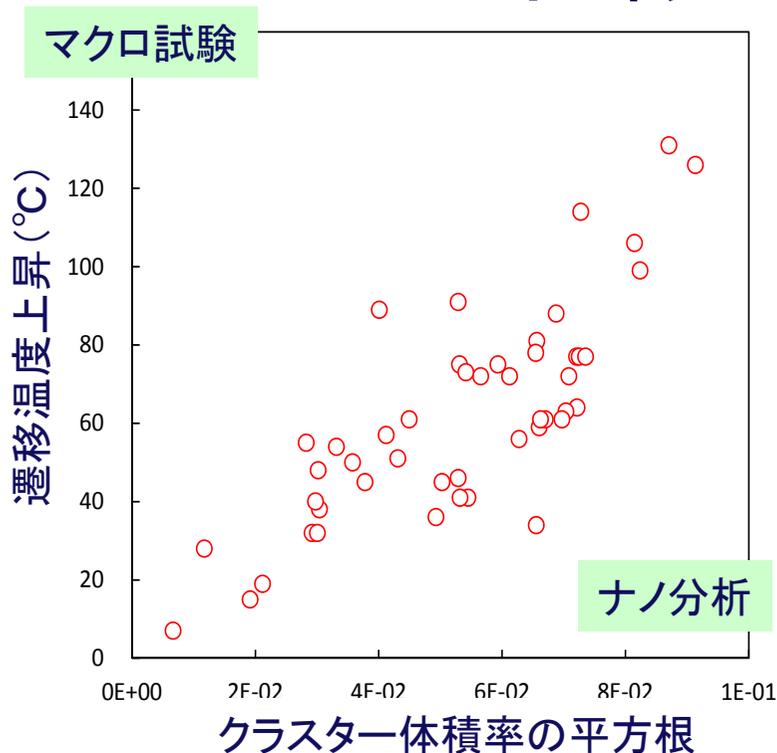


20nm

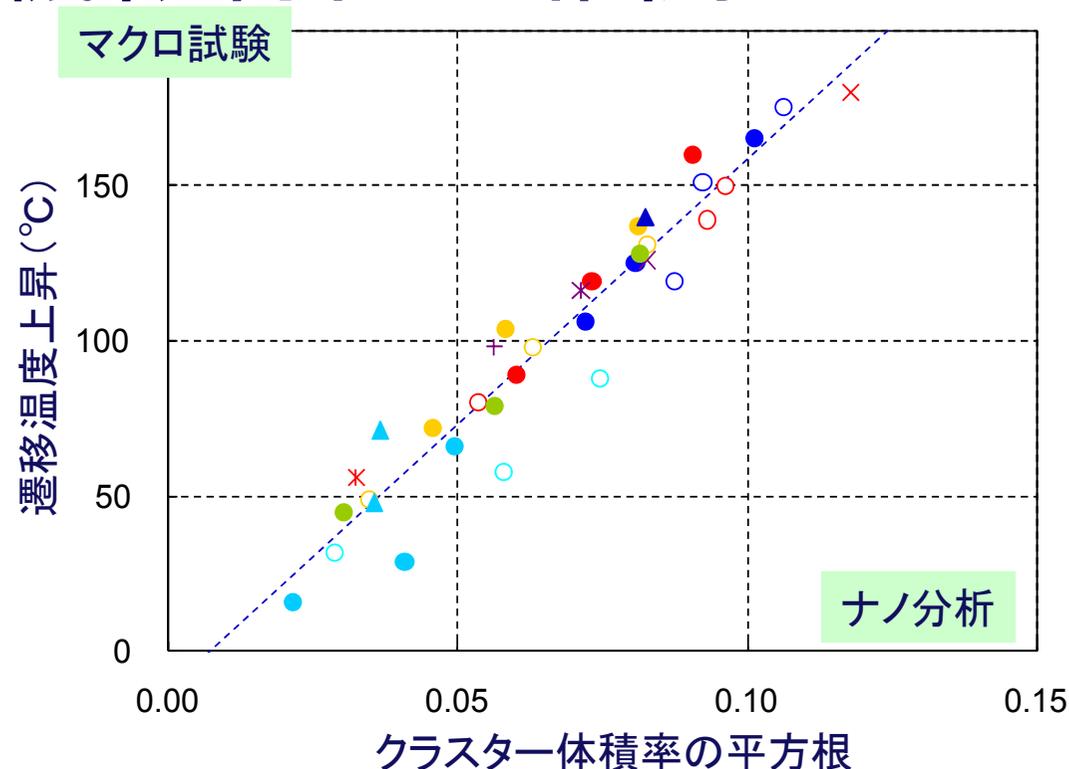
低Cu-RPV鋼のアトムプローブ観察結果



ナノ組織と機械特性の相関



監視試験データ



国プロデータ

- ◆ 脆化量は溶質原子クラスタの量の平方根に比例
- ◆ ミクロとマクロの直接的な相関 → 脆化の主要因の特定

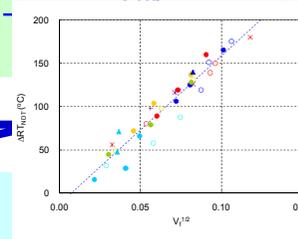
新しい電中研脆化予測法

マイクロ組織変化のモデル化

$$\frac{\partial C_{SC}}{\partial t} = \xi_4 \cdot \left((C_{Cu}^{mat} + \xi_1) \cdot D_{Cu} + \xi_2 \right) \cdot C_{MD} + \xi_9 \cdot \left(C_{Cu}^{avail} \cdot D_{Cu} \cdot (1 + \xi_8 \cdot C_{Ni}^0) \right)^2$$

$$\frac{\partial C_{MD}}{\partial t} = \xi_5 \cdot F_T^2 \cdot (\xi_6 + \xi_7 \cdot C_{Ni})^2 \cdot \phi - \frac{\partial C_{SC}}{\partial t}$$

$$D_{Cu} = D_{Cu}^{thermal} + D_{Cu}^{irrad} = D_{Cu}^{thermal} \cdot \left(1 + \xi_{10} \cdot \frac{\partial C_{Cu}^{mat}}{\partial t} \right) \quad \frac{\partial C_{Cu}^{mat}}{\partial t} = -v_{SC} \cdot \frac{\partial C_{SC}^{enh}}{\partial t} - v'_{SC} \cdot C_{SC}$$



マイクロからマクロの予測

$$\Delta T_{SC} = \xi_{17} \cdot \sqrt{V_f} \quad V_f = \left(\xi_{16} \cdot f(C_{Cu}^{mat}, C_{SC}) \cdot (1 + \xi_{14} \cdot (C_{Ni}^0)^{\xi_{15}})^2 + \xi_{10} \cdot (1 + \xi_{11} \cdot D_{Cu}) \cdot \phi \right) \cdot C_{SC}$$

$$\Delta T_{MD} = \xi_{18} \cdot \sqrt{C_{MD}}$$

$$\Delta T = \sqrt{(\Delta T_{SC})^2 + (\Delta T_{MD})^2}$$

- 最新の科学的知見を反映した脆化予測法
- 係数は最新の国内監視試験データを参照した

◆ 日本電気協会規程 (JEAC4201-2007) の予測法として採用された

照射ステンレス鋼のナノ組織変化

- ◆ BWR炉心シュラウドやPWRバッフル/フォーマーボルト材などの炉内構造物の割れは、照射誘起応力腐食割れ(IASCC)と関連があると考えられている。
- ◆ 照射ステンレス鋼のミクロ組織変化は、これまでTEMやSEMが活用されてきたが、IASCC感受性に関する知見は十分とは言えない。
- ◆ 最近では、アトムプローブ観察法が照射ステンレス鋼にナノ組織観察に活用されるようになってきた。
- ◆ 13dpaまで照射された304系ステンレス鋼のアトムプローブ観察を行い、粒内及び粒界のナノ組織変化を調べた。

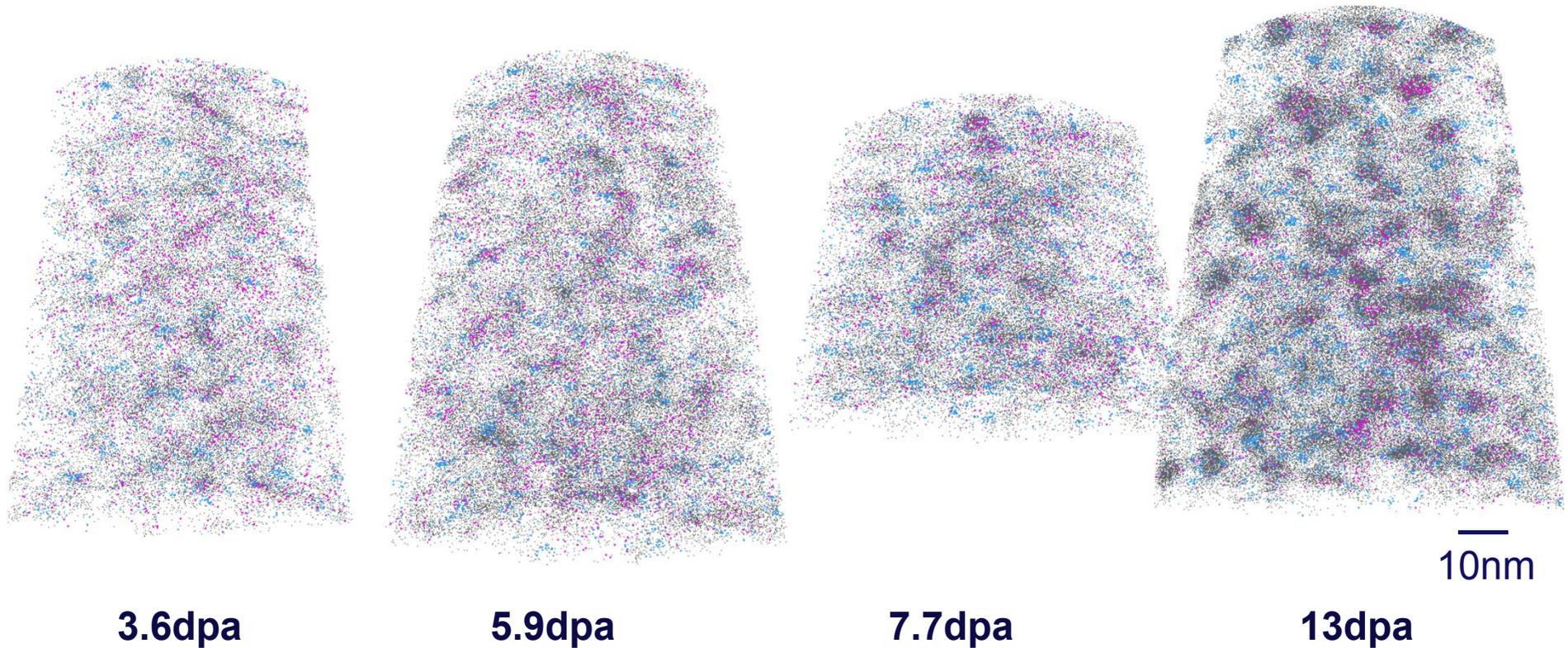
材料と照射条件

◆ 304、304L、316L材

ID	Material	Source	Neutron Fluence (n/cm ² , E > 1 MeV)	dpa
A	304L	CR	2.5X10 ²¹	3.6
B	304	TG	3.3X10 ²¹	4.7
C	304	TG	3.8X10 ²¹	5.5
D	304L	CR	4.2X10 ²¹	5.9
E	304L	CR	5.4X10 ²¹	7.7
F	304L	CR	9.1X10 ²¹	13
G	316L	CR	4.7X10 ²¹	6.7

304Lステンレス鋼のナノ組織の比較

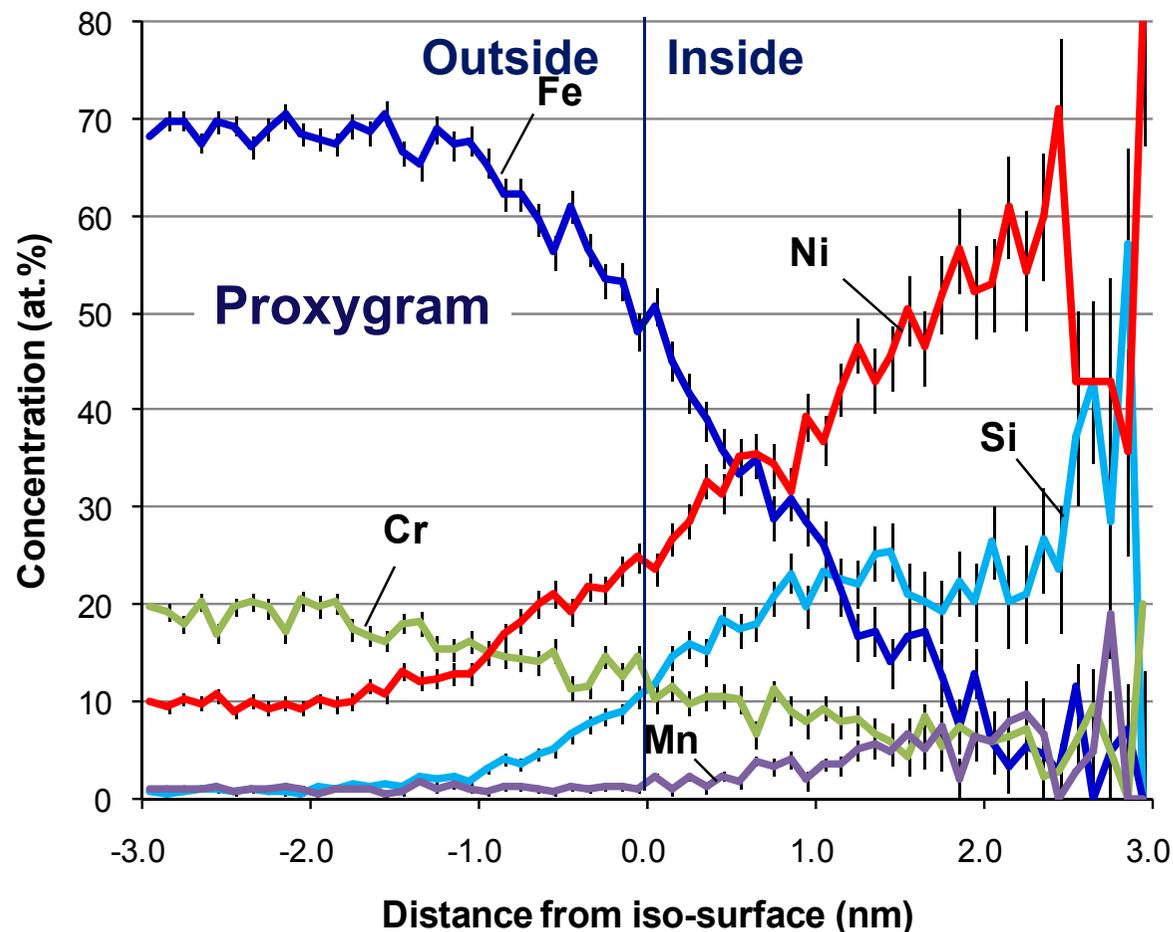
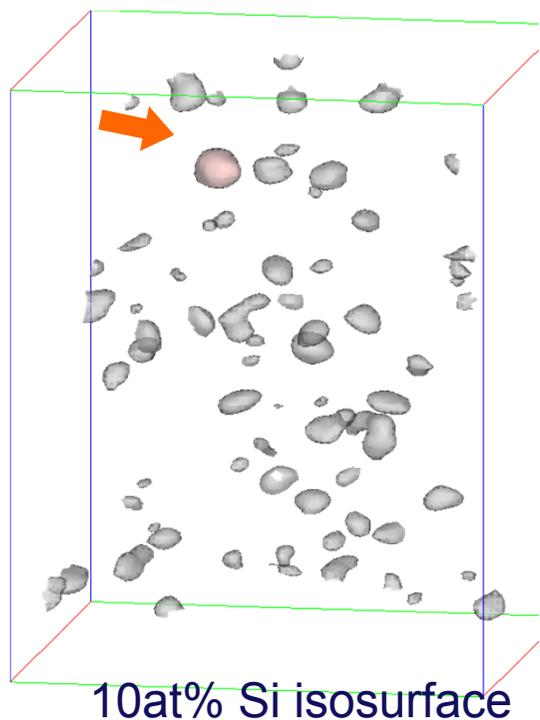
● Si ● P ● Al



- ◆ Ni/Si及びAlクラスターは損傷量の増加に伴い成長する。
- ◆ SiとAlのバルク濃度は、13dpaまで照射された304Lヒートでは高めであった。

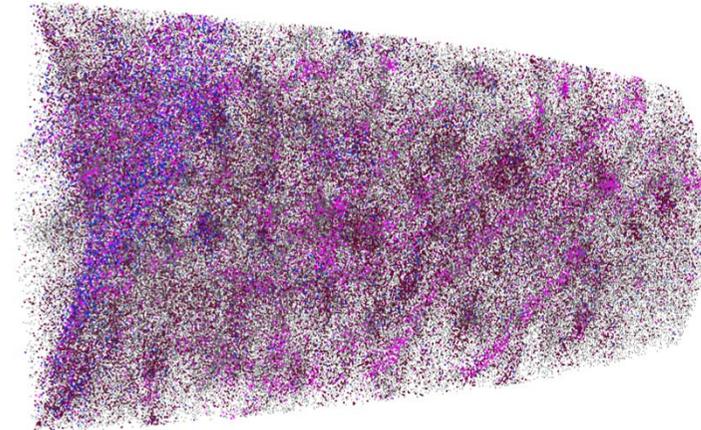
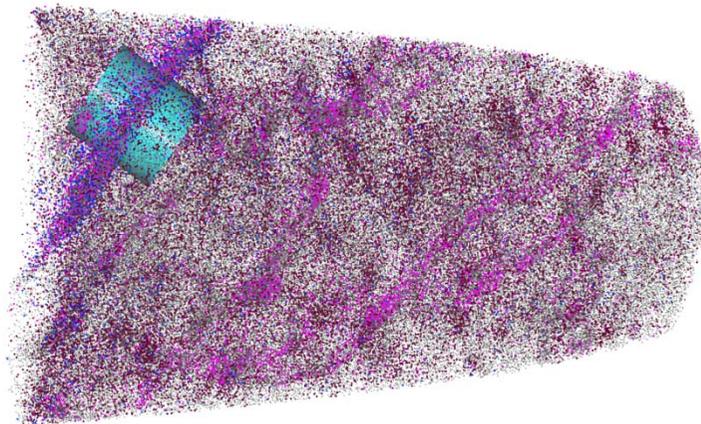
304L中のNi/Siクラスターの化学組成

13dpa

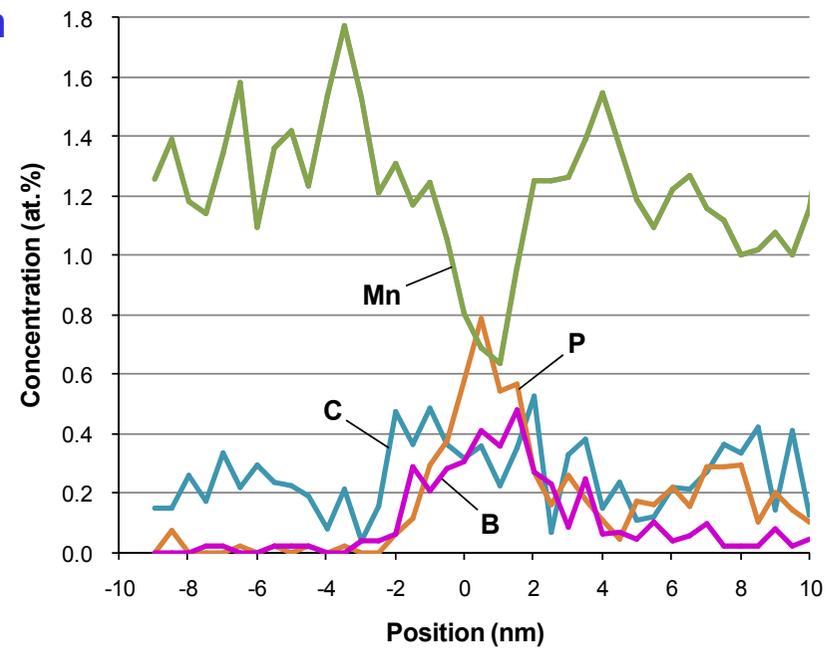
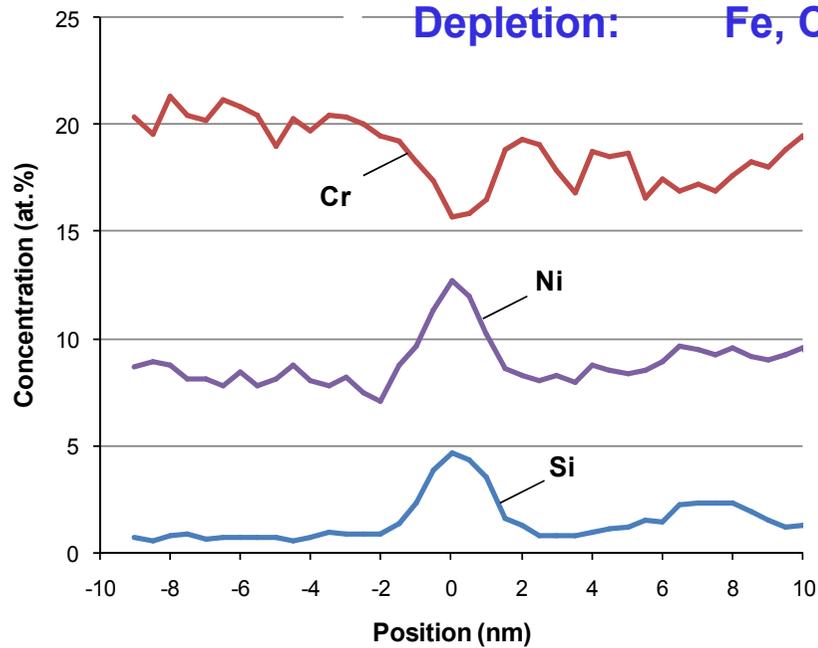


- 20~25 at.% Si, 50~60 at.% Ni, <10 at.% Fe&Cr(中心付近)
- 40 at.% Si, 40 at.% Ni, 10 at.% Mn <10 at.% Fe&Cr(中心にて)

粒界分析



Enrichment: Ni, Si, P, C, B
 Depletion: Fe, Cr, Mn



ステンレス鋳鋼の熱脆化

- ◆ 一次冷却材配管・継手、ポンプ、弁、炉内構造物等に使用されている。
- ◆ ステンレス鋳鋼の熱脆化は、フェライト相のナノ組織変化に伴う機械的特性の変化により生じる。熱脆化予測のためには、両者の関係を明らかにすることが重要である。
- ◆ ナノ組織変化と機械的特性変化の関係を明らかにするためには
 - ナノメートルオーダーの組織変化の把握 → アトムプローブ
 - フェライト相(数10 μm スケール)の機械的特性の把握
- ◆ ステンレス鋳鋼を対象に、ナノインデントによる硬さ測定を実施し、アトムプローブ(LEAP)測定により得られたナノ組織と機械的特性変化の関係について調べた。

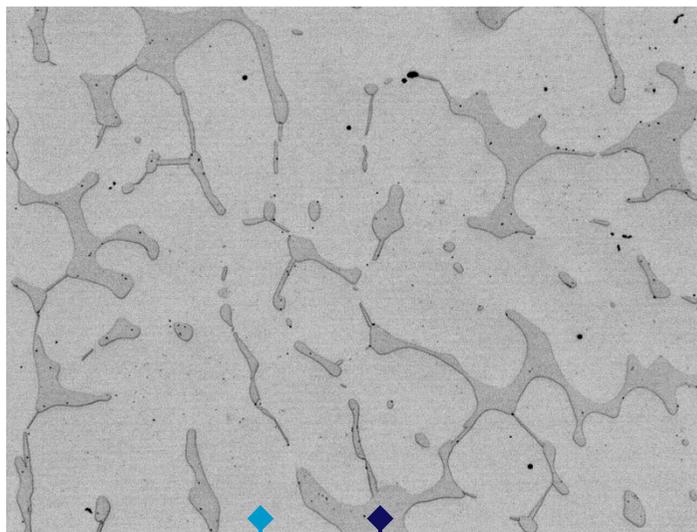
材料とナノインデンテーション硬さ測定

ステンレス鋳鋼 (JIS規格 SCS16A相当材)

wt. %

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
JIS	≤0.03	≤1.50	≤1.50	≤0.040	≤0.040	9.00~ 13.00	17.00~ 21.00	2.00~ 3.00
分析値	0.03	1.03	0.80	0.016	0.005	10.41	19.73	2.65

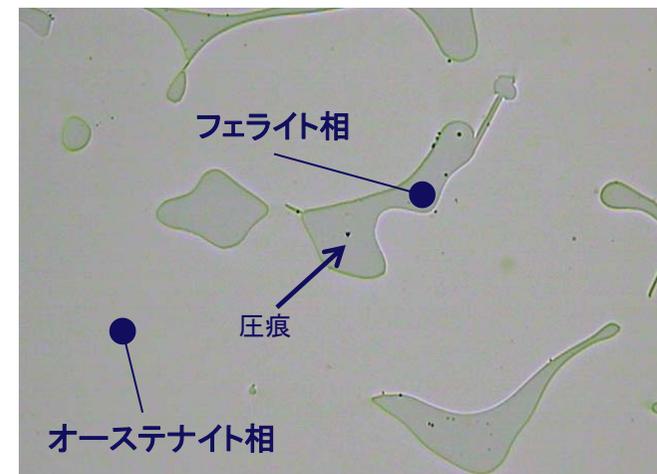
光学顕微鏡像(未時効材)



100μm

フェライト相(15~20%)

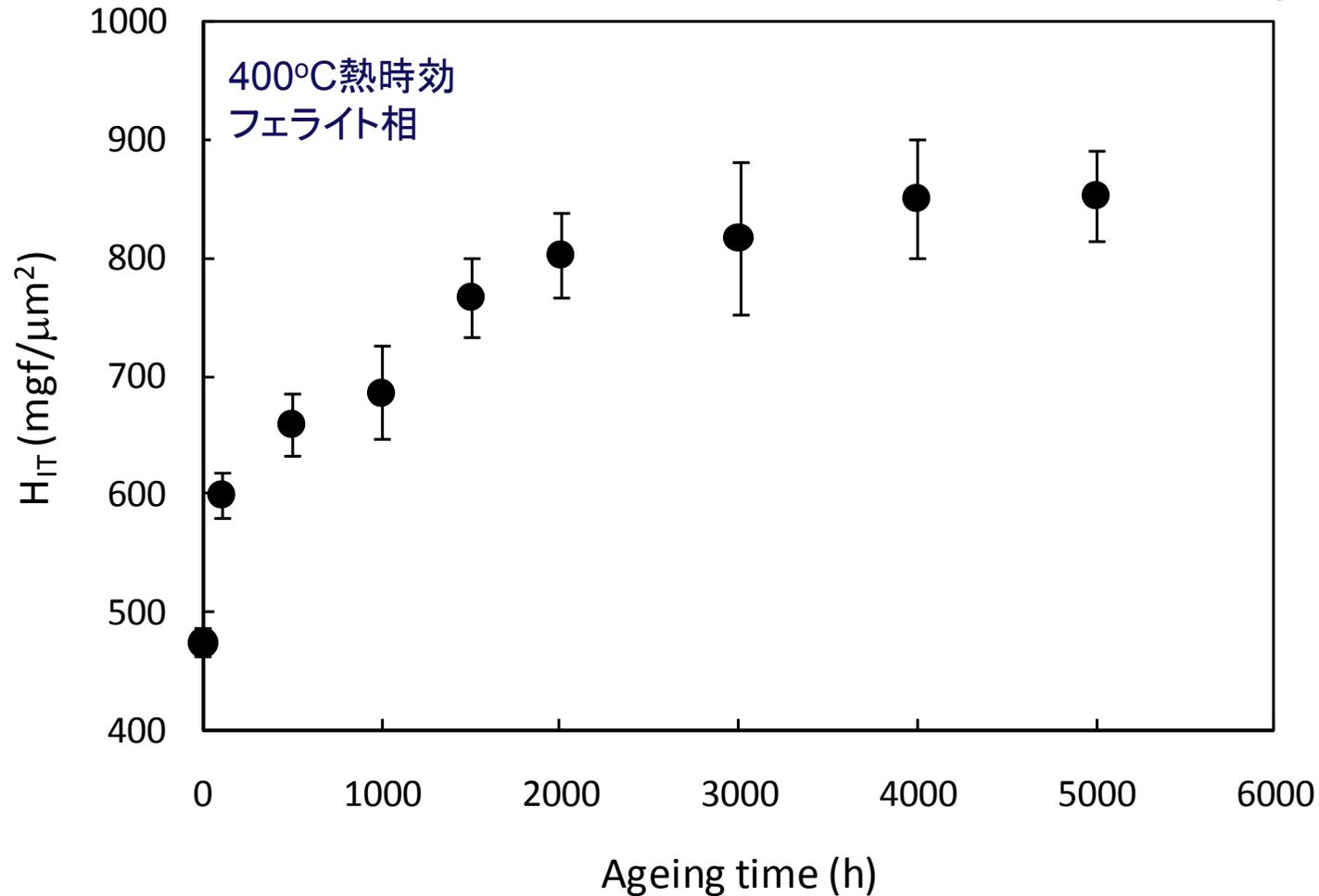
オーステナイト相



硬さ評価

インデンテーション硬さ(ISO14577-1)

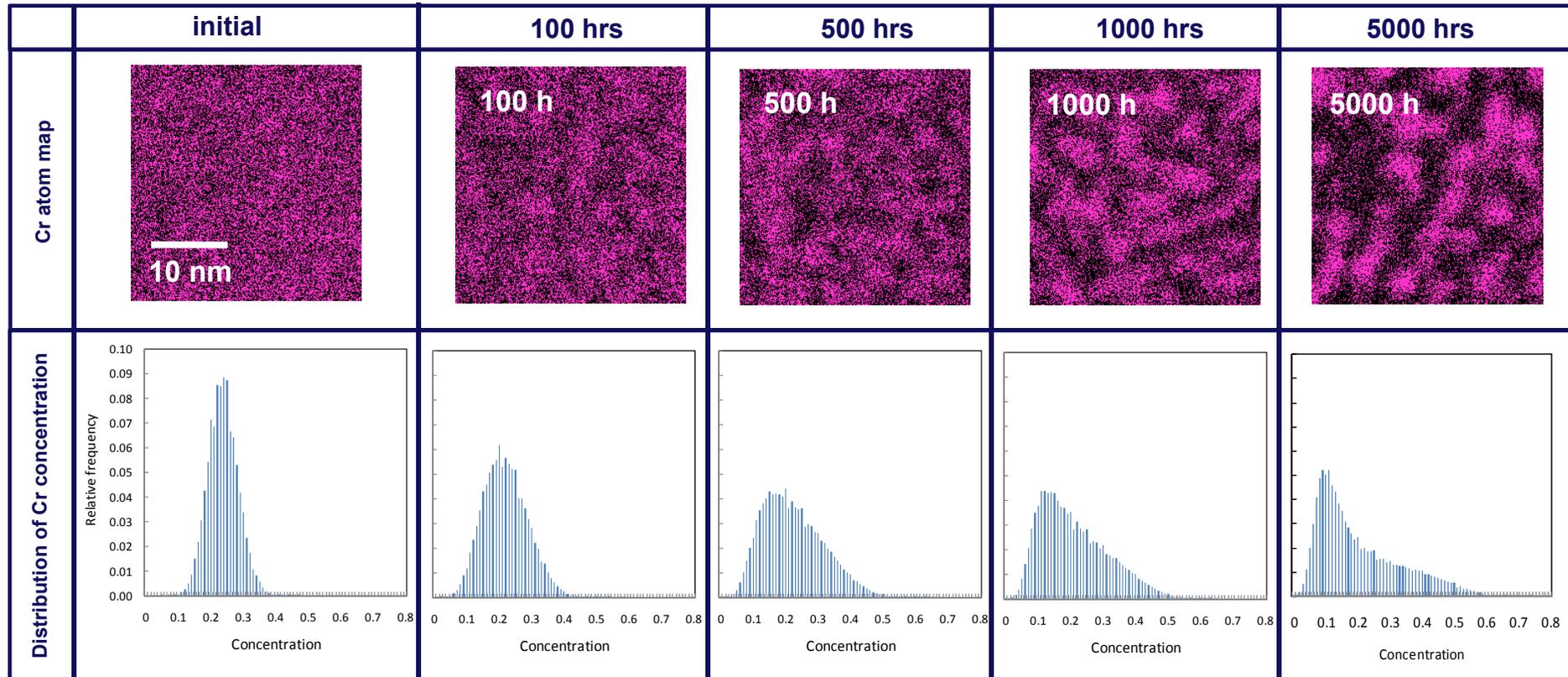
熱時効によるフェライト相の硬さ変化



フェライト相はおよそ500hまでに速やかに硬化し、その後は徐々に硬化する。

フェライト相のナノ組織変化

◆ 相分離 (400°C)



$$Variation \equiv \sum_i |O(i) - B(i)|$$

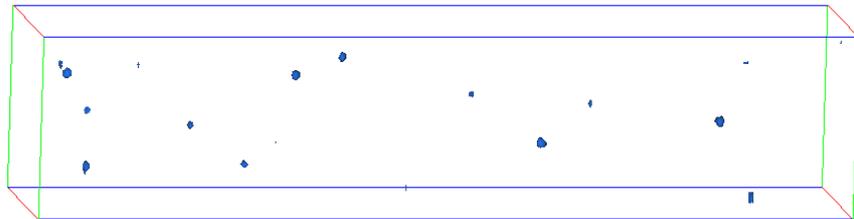
$O(i)$: Cr concentration frequency distribution of aged material
 $B(i)$: pure statistical fluctuation of Cr concentration

➤ Crの濃度変動の振幅

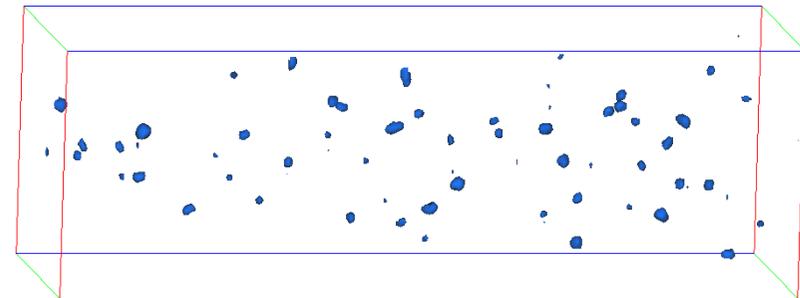
フェライト相のナノ組織変化

◆析出物(G相)

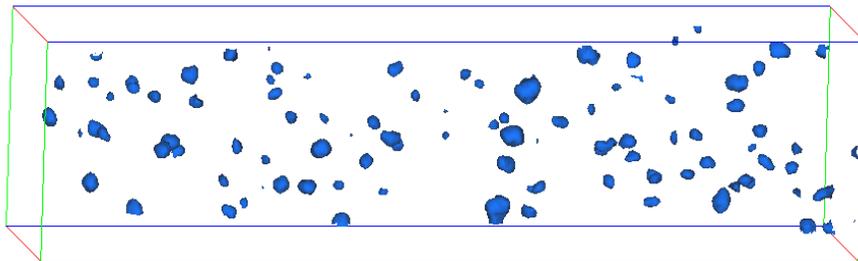
400°C, 1000 hrs 50nm × 51nm × 231nm



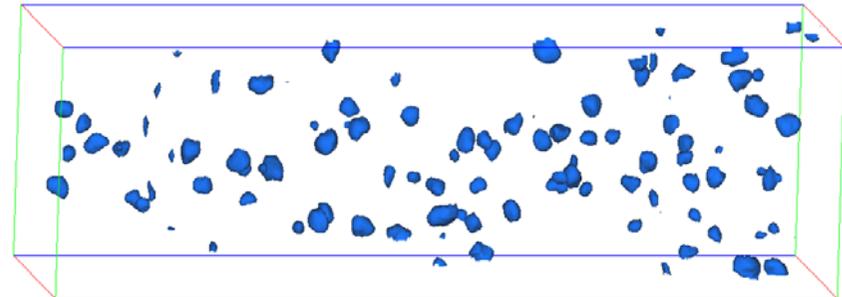
400°C, 1500 hrs 70nm × 71nm × 210nm



400°C, 2000 hrs 58nm × 63nm × 237nm



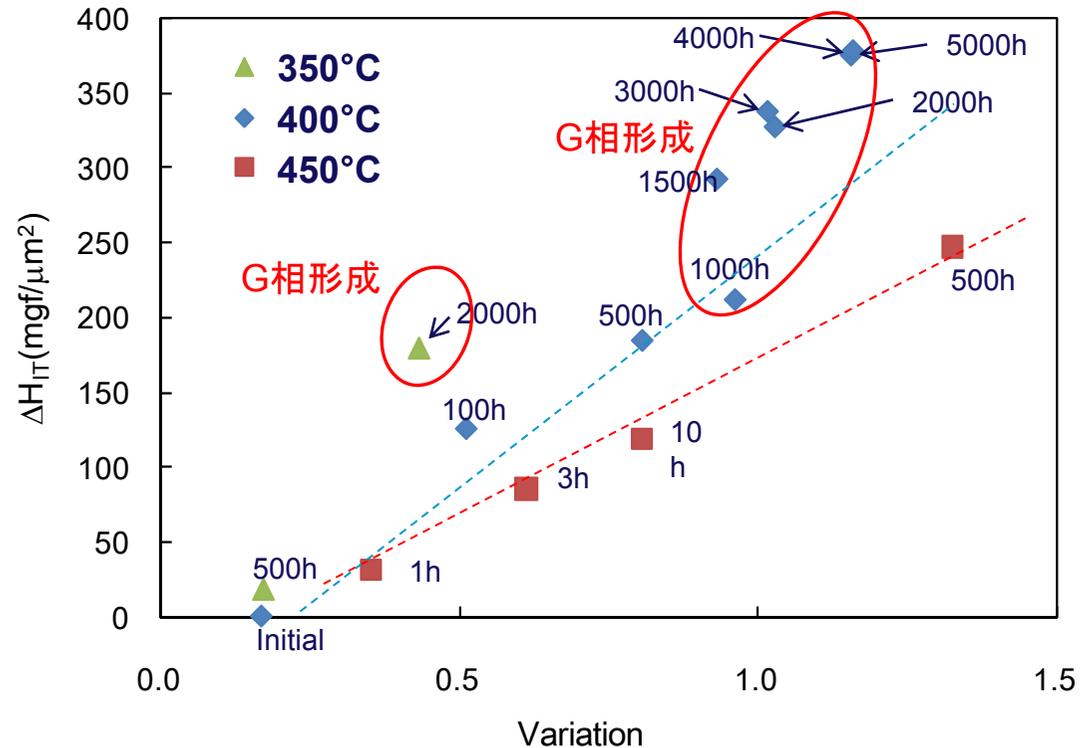
400°C, 5000 hrs 70nm × 72nm × 226nm



Blue surface : Ni+Si+Mn+Mo = 45 at.%

- 1000時間後から析出物が観察された。
- 時効時間とともに析出物の数が増えている。

相分離と硬さ変化の関係



- 1000時間熱時効までは相分離と硬さ上昇量が直線関係にある。
- 1500時間以降は傾きが急になる。
- 1500時間以降は析出物形成が硬さ上昇の主要因と考えられる。

まとめ

◆ アトムプローブ観察法の特長

- ナノメートルスケール(原子レベル)で狙った場所の組成分布を局所的に観察・分析できる。
- 電中研では放射線管理区域に設置し、TEM、SEM、FIB技術などとの相補的な活用により原子力材料の高度な観察・分析活用中である。

◆ 原子炉圧力容器鋼の中性子照射脆化

- 2~3nmの溶質原子クラスターが材料の脆化の要因である。
- 溶質原子クラスターの形成メカニズムを明らかに脆化予測モデルの構築に貢献。

◆ 照射ステンレス鋼のナノ組織観察

- Ni/Si及びAlのクラスターが粒内に形成される。
- 粒界にはNi、Si、P、Bなどが偏析し、Cr、Mnが逆偏析する。

◆ ステンレス鋳鋼の熱脆化

- 脆化はフェライト相の相分離およびG相の形成で説明できる。
- いずれもアトムプローブによる観察により精度良く評価できる。



ご清聴ありがとうございました
