

平成 27 年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

原子炉容器構造材料の微視的損傷機構の解明
を通じた脆化予測モデルに関する研究開発

成果報告書

平成 28 年 3 月

国立大学法人 東北大学

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立大学法人 東北大学が実施した平成 24-27 年度「原子炉容器構造材料の微視的損傷機構の解明を通じた脆化予測モデルに関する研究開発」の成果を取りまとめたものです。

目次

概略	IX
1. はじめに	1-1
1.1 本研究の目的	1-1
1.2 本研究の背景	1-1
1.3 本研究の特徴・重要性・効果など	1-2
1.3.1 研究開発効果	1-2
1.3.2 人材育成への貢献	1-2
1.3.3 本研究の概念	1-3
2. 業務計画	2-1
3. 業務の実施内容及び成果	3-1
3.1 微視的損傷機構の解明	3-1
a. 陽電子 AMOC 測定法の確立	3-1
b. 高強度陽電子ビームの開発とそれを用いた陽電子消滅分析(再委託先：京都大学)	3-12
c. 3次元アトムプローブ(3D-AP)分析[5][6][7]	3-35
d. 電子顕微鏡(TEM)分析	3-68
3.2 脆化予測モデルの構築(再委託先：京都大学)	3-86
a. 照射損傷発達過程のモデリング	3-86
b. 微視的構造変化と機械的特性をつなぐモデリング	3-99
3.3 研究推進	3-106
4. 結言	4-1
4.1 硬化型脆化	4-1
4.1.1 高 Cu 材の場合(0.05wt.%程度以上を想定)	4-1
4.1.2 低 Cu 材の場合(0.05wt.%程度以下を想定)	4-1
4.2 非硬化型脆化	4-2
4.3 今後の展開	4-2
5. 参考文献	5-1

表一覧

表 3.1-1	得られた陽電子ビームの強度の測定結果.....	3-18
表 3.1-2	海外の原子炉ベース陽電子ビームラインとの比較.....	3-18
表 3.1-3	HeliosNanoLab600i 仕様.....	3-36
表 3.1-4	ベルギーDoel-2 炉監視試験片の化学組成(wt.%).....	3-38
表 3.1-5	ある欧州加圧水炉監視試験片の化学組成(wt.%).....	3-41
表 3.1-6	ある欧州加圧水炉監視試験片の照射データ.....	3-41
表 3.1-7	5つの粒界におけるPの Monolayer coverage.....	3-49
表 3.1-8	フィンランド Lovissa-1 炉監視試験片の化学組成(wt.%).....	3-50
表 3.1-9	フィンランド Lovissa-1 炉監視試験片の照射及び焼鈍条件.....	3-50
表 3.1-10	Cu 富裕析出物の平均組成(at.%).....	3-53
表 3.1-11	アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片の化学組成(wt.%).....	3-57
表 3.1-12	A533B 鋼の化学組成(wt.%).....	3-60
表 3.1-13	各時効温度での A533B 鋼中及び純 Fe 中の Cu の拡散係数.....	3-66
表 3.1-14	各時効温度での A533B 鋼中及び純 Fe 中の Cu 固溶限濃度.....	3-66
表 3.1-15	JEM-ARM200F 仕様.....	3-68
表 3.2-1	シミュレーションに用いた値.....	3-88
表 3.2-2	図 3.2-1(a)の照射量、 $1' \sim 9'$ と a ~ d はそれぞれ 573K、 1.5×10^{-8} dpa/s と 563 K、 3.3×10^{-7} dpa/s で照射された.....	3-89
表 3.2-3	玄海 1 号機の監視試験片の損傷組織のデータ [1][34].....	3-90

図一覧

図 1.2-1	予測を超える照射脆化	1-2
図 1.3-1	研究概念図	1-3
図 2.1-1	全体計画および業務体制	2-1
図 3.1-1	十分に焼鈍した純 Fe の陽電子寿命スペクトル	3-2
図 3.1-2	電子と陽電子の対消滅概念図	3-3
図 3.1-3	純 Fe、純 Cu、中性子照射した純 Fe の(a)エネルギースペクトル、(b)比率曲線	3-4
図 3.1-4	AMOC 測定法の原理	3-5
図 3.1-5	デジタルオシロスコープを用いた AMOC 測定装置の概略図	3-5
図 3.1-6	あるイベントのデジタルオシロスコープ記録された波形。(a)10 μ s、(b)波形の最初の 100ns 部分、陽電子生成時間、消滅時間に対応する波形のみ観察できる。	3-6
図 3.1-7	AMOC 測定 of 2 次元スペクトル。(a) 純 Fe, (b)純 Cu	3-7
図 3.1-8	時間に関して積分した AMOC スペクトル。	3-8
図 3.1-9	純 Fe と純 Cu に対する W パラメータの消滅時間依存性	3-9
図 3.1-10	High-Cu 材の原子炉圧力容器鋼監視試験片試料の AMOC2 次元スペクトル	3-9
図 3.1-11	High-Cu 材の原子炉圧力容器鋼監視試験片試料および純 Fe、純 Cu の W パラメータの消滅時間依存性	3-9
図 3.1-12	Low-Cu 材の原子炉圧力容器鋼監視試験片試料および純 Fe、中性子照射した純 Fe の W パラメータの消滅時間依存性	3-11
図 3.1-13	Low-Cu 材の監視試験片試料および中性子照射した純 Fe の AMOC スペクトルにおける時間選択(タイムゼロ近傍(-0.1ns \sim 0.1ns)および 0.3 \sim 0.5ns)した(純 Fe に対する)比率曲線	3-11
図 3.1-14	Low-Cu 材の監視試験片試料および純 Ni の純 Fe に対する CDB 比率曲線	3-11
図 3.1-15	KUR の照射孔の平面図と B1 孔の位置	3-13
図 3.1-16	KUR-B1 孔(改造前)の写真	3-13
図 3.1-17	線源部の構造	3-13
図 3.1-18	線源部の組立状況を示す写真	3-14
図 3.1-19	線源部を格納するスリーブの構造	3-15
図 3.1-20	真空ダクトの外観写真	3-15
図 3.1-21	陽電子ビームラインの平面図	3-15
図 3.1-22	組み立て中の陽電子ビームラインの写真	3-16
図 3.1-23	陽電子ビームラインの概念図	3-16
図 3.1-24	陽電子ビームラインの真空排気系	3-17
図 3.1-25	発生した陽電子ビームによる MCP スクリーンの発光	3-17
図 3.1-26	試料付近の電極構成	3-19
図 3.1-27	利用可能な検出器配置	3-19
図 3.1-28	試験的に測定した CDB スペクトル	3-20
図 3.1-29	安全システムの写真	3-20
図 3.1-30	パルス化装置の構成	3-21

図 3.1-31	パルス化装置の駆動回路のブロック図	3-22
図 3.1-32	パルス化装置の入力波形	3-22
図 3.1-33	バンチャー電極の周波数特性	3-23
図 3.1-34	パルス化装置の試験に用いた電子源の特性	3-23
図 3.1-35	パルス化装置の試験回路のブロック図	3-24
図 3.1-36	測定回路の時間分解能測定結果	3-25
図 3.1-37	電子ビームのパルス化の結果	3-25
図 3.1-38	電子ビームパルス幅のコイル電流依存性	3-25
図 3.1-39	陽電子のパルス化の結果	3-26
図 3.1-40	高輝度化装置の概念図	3-27
図 3.1-41	再減速位置での磁場強度の計算	3-28
図 3.1-42	高輝度化装置内のビーム軌道の計算	3-29
図 3.1-43	高輝度化装置の構成	3-30
図 3.1-44	製作した高輝度化装置の外観と磁界レンズの写真	3-30
図 3.1-45	高輝度化時の線源部から試料までの電位分布	3-31
図 3.1-46	高輝度化に対応したパルス化装置用の電源ラック	3-31
図 3.1-47	電子ビームを用いた高輝度化装置の集束実験の概念図	3-32
図 3.1-48	集束ビーム径のレンズ電流依存性	3-32
図 3.1-49	電子ビーム集束実験に対応した粒子軌道計算の結果	3-33
図 3.1-50	粒子軌道解析計算で得たビーム径のレンズ電流依存性	3-33
図 3.1-51	(a) 本研究で開発した陽電子ビームラインの外観写真, (b)KUR ビームラインに設置された AMOC 装置	3-34
図 3.1-52	エネルギー補償型レーザー補助局所電極アトムプローブの構成図	3-35
図 3.1-53	Helios NanoLab600i 外観図	3-36
図 3.1-54	試料表面の SEM 像 : (a)原子炉容器鋼、(b)Cu-Fe 拡散対	3-37
図 3.1-55	マイクロサンプリングの様子。	3-37
図 3.1-56	針状試料作製の様子	3-38
図 3.1-57	ベルギー-Doel-2 炉監視試験片の 3D-AP 観察結果	3-38
図 3.1-58	陽電子寿命、ビッカース微小硬度、Cu 富裕析出物による硬化量の照射後焼鈍挙動	3-39
図 3.1-59	ある欧州加圧水炉監視試験片第 1 回試料(照射量 : $1.18 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$)の 3D-AP 観察結果	3-41
図 3.1-60	ある欧州加圧水炉監視試験片第 2 回試料(照射量 : $2.97 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$)の 3D-AP 観察結果	3-42
図 3.1-61	ある欧州加圧水炉監視試験片第 3 回試料(照射量 : $7.19 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$)の 3D-AP 観察結果	3-42
図 3.1-62	ある欧州加圧水炉監視試験片第 4 回試料(照射量 : $1.09 \times 10^{20} \text{n/cm}^2$)の 3D-AP 観察結果	3-43
図 3.1-63	Ni-Mn-Si クラスタ数密度の照射量依存性	3-43

図 3.1-64 Ni-Mn-Si クラスタ半径の照射量依存性	3-44
図 3.1-65 Ni-Mn-Si クラスタ体積率の照射量依存性	3-44
図 3.1-66 陽電子寿命の照射量依存性	3-45
図 3.1-67 転位ループへの捕獲率	3-45
図 3.1-68 転位ループの線密度 C_d	3-45
図 3.1-69 転位ループ数密度の照射量依存性	3-46
図 3.1-70 転位ループ平均直径の照射量依存性	3-46
図 3.1-71 ビッカース微小硬度測定から得られた硬化量(ΔH_v)の照射量依存性。 ΔH_{vsc} (3D-AP で観察された SC による硬化量)、 ΔH_{vLoop} (透過電子顕微鏡で観察された転位ループによ る硬化量)、 $\Delta H_{vLoop(positron)}$ (陽電子寿命測定で観察された転位ループによる硬化量)も合わ せて示す。	3-47
図 3.1-72 ある欧州加圧水炉監視試験片第 4 回試料粒界の 3D-AP 観察結果	3-48
図 3.1-73 ある欧州加圧水炉監視試験片第 4 回粒界近傍での P の濃度プロファイル	3-49
図 3.1-74 X 線回折パターン (a) $2\theta = 35-75^\circ$ 、(b) $2\theta = 42-48^\circ$	3-50
図 3.1-75 フィンランド Lovissa-1 炉監視試験片の 3D-AP 観察結果[20]	3-51
図 3.1-76 Cu 富裕析出物の体積率、数密度、平均寸法[20]	3-53
図 3.1-77 硬化量(実測値および Cu 富裕析出物による硬化量の見積もり値)[20]	3-54
図 3.1-78 フィンランド Lovissa-1 炉監視試験片の平均陽電子寿命[20]	3-54
図 3.1-79 フィンランド Lovissa-1 炉監視試験片の CDB 測定結果[20]	3-55
図 3.1-80 アルゼンチン Atucha-1 炉圧力容器の概略図および原子炉容器鋼監視試験片の設置 位置。監視試験片は赤矢印で示す位置で照射された。	3-56
図 3.1-81 アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片(CV SET-1 LS および CV SET-2 LS)の照射脆 化のはじき出し損傷量依存性。はじき出し損傷量 dpa は、 $dpa = dpa_{fast} + k dpa_{thermal}$ であ り、定数 k は(a)通常の場合($k=1$)および(b)特別の場合($k=2.8$)として計算された。 $k=2.8$ は、 脆化トレンドが他の監視試験片データと一致するように決められた。	3-56
図 3.1-82 アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片位置、通常の監視試験片位置、BR2 での照射条 件のそれぞれにおいて、dpa を中性子エネルギーで分けた時の内訳	3-57
図 3.1-83 アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片および BR-2 照射試料の 3D-AP 観察結果	3-58
図 3.1-84 Cu 富裕析出物中の Cu 原子数のヒストグラムおよび Cu 富裕析出物の数密度	3-59
図 3.1-85 A533B 鋼の EBSD 観察結果	3-60
図 3.1-86 $750^\circ\text{C} \times 600\text{s}$ の熱時効をした Cu-Fe 拡散対の 3D-AP 観察結果	3-61
図 3.1-87 Cu-Fe 拡散対の Fe 母相における Cu 濃度(白抜き丸)および式(3-21)によるフィッティ ング結果(実線)	3-62
図 3.1-88 純 Fe 中の Cu 拡散係数のアレニウスプロット	3-63
図 3.1-89 純 Fe 中の Cu 固溶限濃度の温度依存性	3-64
図 3.1-90 700°C で $3,000\text{ s}$ 熱時効した Cu/A533B 拡散対の主要元素の 3D-AP 観察結果	3-64
図 3.1-91 各熱時効温度の A533B 鋼および純 Fe 中の Cu 濃度プロファイル	3-65
図 3.1-92 A533B 鋼及び純 Fe 中の Cu 拡散係数のアレニウスプロット (T_c : Curie 温度)	3-66
図 3.1-93 A533B 鋼及び純 Fe 中の Cu の固溶限濃度の温度依存性	3-67

図 3.1-94 JEM-ARM200F 外観図	3-68
図 3.1-95 Helios NanoLab600i チャンバー内	3-69
図 3.1-96 EBSD マッピングによるサンプリング領域の特定	3-69
図 3.1-97 FIB、保護膜形成(Pt デポ)の様子	3-70
図 3.1-98 FIB、サンプリング領域掘削の様子	3-70
図 3.1-99 FIB、試料と W プローブ接合の様子	3-70
図 3.1-100 FIB、TEM メッシュへ接合の様子	3-71
図 3.1-101 FIB、試料薄片化の様子	3-71
図 3.1-102 FIB 試料中の転位ループが必要とする焦点深度とピクセルサイズ	3-72
図 3.1-103 WB-STEM の模式図	3-72
図 3.1-104 ある欧州加圧水炉第 4 回監視試験片、(a) 低倍率明視野 STEM 像(1 nm/pixel), Ddomain = 3.3±0.6μm, (b) 明視野 STEM 像(0.25 nm/pixel) (c) ディスクパターン {111}zone(Camera length = 5 cm)	3-73
図 3.1-105 ある欧州加圧水炉第 4 回監視試験片の高次反射励起法 B=[111],	3-74
図 3.1-106 bcc-Fe 入射方位[111]における回折条件	3-74
図 3.1-107 ある欧州加圧水炉第 4 回監視試験片中の大傾角粒界近傍の転位解析。	3-75
図 3.1-108 転位線と転位ループのコントラストのつき方	3-76
図 3.1-109 ある欧州加圧水炉第 4 回監視試験片中の微小転位ループの WB-STEM 解析	3-77
図 3.1-110 ある欧州加圧水炉第 4 回監視試験片中の微小転位ループのサイズ分布	3-77
図 3.1-111 WB-STEM によって可視化したある欧州加圧水炉監視試験片中の微小転位ループ の数密度。(a): 未照射, (b): 第 1 回, (c): 第 3 回, (d): 第 4 回	3-78
図 3.1-112 (a):ARM 200F の対物レンズ収差係数と情報欠落領域, (b):実現された単原子分解能 (標準試料、アモルファスカーボン膜状の白金ナノ粒子)	3-79
図 3.1-113 ある欧州加圧水炉監視試験片<111>入射からの HRTEM 像(a):結晶粒(ii)に晶帯軸を 合わせた場合, (b): 結晶粒(i)および結晶粒(iii)に晶帯軸を合わせた場合	3-79
図 3.1-114 ある欧州加圧水炉監視試験片<100>入射からの AC-TEM 観察(a):低倍率像と回折図 形, (b): 球面収差補正 HRTEM 像(40 万倍)	3-80
図 3.1-115 ある欧州加圧水炉監視試験片<100>入射からの AC-TEM 観察(a):超高分解能 TEM 像, (b): 転位解析のための[110]干渉像	3-80
図 3.1-116 複数の転位から構成される非対称傾角粒界	3-81
図 3.1-117 ある欧州加圧水炉監視試験片、広領域における組織観察結果	3-82
図 3.1-118 ある欧州加圧水炉監視試験片、EDX 分析による元素分析結果	3-83
図 3.1-119 ある欧州加圧水炉監視試験片、粒内の転位組織像	3-84
図 3.1-120 ある欧州加圧水炉監視試験片、高倍の TEM 像	3-85
図 3.2-1 KUR で照射した Fe-0.6wt.%Cu の S-W 相関図(a)とシミュレーション結果(b)、(c)は (b)を変形させたもの	3-89
図 3.2-2 KUR で照射された Fe-0.6wt.%Cu のパラメータ(Fe-0.6%Cu)を用いた玄海 1 号機の 監視試験片の損傷構造のシミュレーション結果	3-90
図 3.2-3 表 3.2-1 の下段(低合金鋼)の値を用いた原子炉圧力容器鋼の監視試験片の析出物と	

1 個の析出物に含まれる原子数のシミュレーション結果。大きな記号 2 点は、玄海原子力発電所 1 号機の第 3 回と 4 回の監視試験片の測定結果	3-91
図 3.2-4 表 3.2-1 の下段(低合金鋼)の値を用いた原子炉圧力容器鋼の監視試験片の析出物と 1 個の析出物に含まれる原子数のシミュレーション結果。大きな記号 2 点は、玄海原子力発電所 1 号機の第 3 回と 4 回の監視試験片の測定結果	3-91
図 3.2-5 JMTR で 563K で照射した低合金鋼のボイドの密度とサイズのシミュレーション結果、図中の大きな記号は JMTR のデータ	3-92
図 3.2-6 JMTR、563K で $3.9 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ まで照射した低合金鋼の損傷組織	3-93
図 3.2-7 9 個の物理量の照射損傷量依存	3-96
図 3.2-8 偏析物の体積分率とその平均溶質原子数、大きなシンボルは監視試験片の測定結果	3-97
図 3.2-9 転位ループ中の格子間原子数。大きなシンボルは監視試験片の測定結果	3-97
図 3.2-10 転位ループに起因する転位密度。図中実線「Simulation」は計算結果、「PAL」は陽電子寿命測定より、「TEM」は電子顕微鏡観察結果より求めた値	3-98
図 3.2-11 未照射の監視試験片の透過電子顕微鏡写真	3-100
図 3.2-12 計算により求めた析出物による ΔRT_{NDT} 変化	3-101
図 3.2-13 照射中の点欠陥の消滅までの全ジャンプ数(積算した拡散効率、縦軸)の照射量依存	3-102
図 3.2-14 Mn、Ni、Si 及び Mo の亜粒界への偏析とそれらの亜粒界における占有率。Mo がマトリックスに固溶しているとした場合	3-103
図 3.2-15 Mn、Ni、Si 及び Mo の亜粒界への偏析とそれらの亜粒界における占有率。Mo は偏析しており、照射損傷によりマトリックスに固溶するとした場合	3-104
図 3.2-16 C の偏析と亜粒界での占有率の照射損傷量依存	3-105
図 4.1-1 高 Cu 材料脆化モデル	4-1
図 4.1-2 低 Cu 材料脆化モデル	4-1

略語一覧

略号	英文	和文
3D-AP	3 Dimensional Atom Probe	3次元アトムプローブ
AC-TEM	Aberration Corrected Transmission Electron Microscope	球面収差補正透過電子顕微鏡法
AMOC	Age-MOmentum Correlation	時間-運動量相関測定
CDB	Coincidence Doppler broadening	陽電子消滅同時計測ドップラー 広がり
CFD	Constant Fraction Discriminator	コンスタント・フラクション弁 別器
CFDD	Constant Fraction Differential Discriminator	微分型コンスタント・フラク ション弁別器
DBTT	Ductile-Brittle Transition Temperature	延性脆性遷移温度
EB	Electron Beam	電子ビーム
EBS	Electron Backscatter Diffraction	電子線後方散乱回折
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	エネルギー分散型 X 線分光法
EPMA	Electron Probe MicroAnalyzer	電子プローブ微小部分分析法
FE	Field Emission	電界放射銃
FIB	Focused Ion Beam	集束イオンビーム
GPT	General Particle Tracer	ジェネラル・パーティクル・ トレーサー
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscope	高分解能透過電子顕微鏡法
JMTR	Japan Materials Testing Reactor	材料試験炉
KUR	Kyoto University research Reactor	京都大学研究用原子炉
MCA	Multi Channel Analyzer	マルチチャンネルアナライザ
MCP	Multi Channel Plate	マルチチャンネルプレート
MD	Matrix Damage	マトリックス損傷
NEPOMUC	NEutron-induced POsitrone source MUniCh	ミュンヘン中性子誘発陽電子源
PC	Personal Computer	パーソナルコンピュータ
TAC	Time Amplitude Converter	時間波高変換器
SC	Solute Cluster	溶質原子クラスター
SEM	Scanning Electron Microscope	走査電子顕微鏡
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope	走査透過電子顕微鏡法
TEM	Transmission Electron Microscope	透過電子顕微鏡
WB-STEM	Weak Beam Scanning Transmission Electron Microscope	ウィークビーム 走査透過電子顕微鏡法

概略

原子炉の安全性を向上し、原子力に対する国民の信頼を再び獲得するためには、原子炉容器等の交換不可能な構造材料の劣化を正しく理解し予測することが不可欠である。本研究では、原子炉容器の中性子照射による微視的な照射損傷機構を、最新のナノ解析手法(陽電子消滅法、3次元アトムプローブ(3 Dimensional Atom Probe : 3D-AP)法、電子顕微鏡法等)を駆使して解明し、照射損傷機構に基づいた照射脆化予測モデルを構築することを目的とし、以下の研究を平成24~27年度に行った。

① 微視的損傷機構の解明

a. 陽電子 AMOC 測定法の確立

陽電子消滅時間 - 運動量相関(Age-Momentum Correlation:AMOC)測定法とは、従来、別々に行われている陽電子寿命法とドップラー広がり法の相関を測定する方法である。陽電子寿命法は、陽電子が捕獲されるサイトの電子密度、すなわち空孔型欠陥やそのサイズに関する情報が得られるのに対して、ドップラー広がり法はそのサイトの電子の運動量分布を測定することにより、化学情報を得ることができる。これらの相関をとることによって、欠陥と不純物・溶質原子集合体の関係、これらの複合体形成、つまり、原子炉容器の照射脆化機構の鍵になると考えられるマトリックス損傷(Matrix Damage:MD)と溶質原子クラスター(Solute Cluster:SC)形成の相関関係が明らかになると期待される。

本手法の測定は、通常の放射性同位元素を用いた陽電子源では長期間要するため、最終的には京都大学研究用原子炉(Kyoto University research Reactor:KUR)を用いた高強度陽電子ビームを用いて測定を行うことを計画し(① b)、KURにおける陽電子ビームライン整備と平行してAMOC測定システムを東北大にて構築した。一方、KURの新規制基準適合審査の状況によりKURの再稼働の遅れが懸念されたため(実際、平成28年3月末までに再稼働しなかった)、測定システムをKURに設置しKURが稼働すればAMOC測定ができることを確認するとともに、平成25年度以降は、東北大の測定装置を用いて、監視試験片試料等の照射材料の長時間にわたるAMOC測定を行い、MDとSCの関連性に関する情報を得ることができた。例えば、比較的古い第1世代型の原子炉容器に特徴的な銅濃度の高い鋼材(High-Cu材)では、早い陽電子消滅時間領域で銅(Cu)析出物との消滅成分が増加するのに対して、照射欠陥が支配的である遅い陽電子消滅時間領域では、Cu析出物との消滅成分が少なくなることがわかった。すなわち、照射欠陥に代表されるMDは、主にCuが主成分となるSCとは別サイトに形成されることが示唆された。一方、第2世代型以降の銅濃度の低い鋼材(Low-Cu材)では、陽電子消滅時間領域によって、陽電子消滅サイトが変化するような傾向は見られず、MDとSC(ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、シリコン(Si)が主成分)が同一サイトに形成、すなわちMDとSCの複合体を形成していることが示唆された。

b. 高強度陽電子ビームの開発とそれを用いた陽電子消滅分析(再委託先：京都大学)

AMOC測定システムを用いて、効率的に多くの試料を測定する目的で、原子炉を利用した高強度陽電子ビームラインをKURにて開発した。まず、KURのB1照射孔に陽電子源と磁場輸送式のビームラインを設置し、放射線遮蔽体の外までビームを引き出して測定用の試料室まで陽電子ビームを導く装置を設置した。ビームライン内部は真空ポンプにより高真空状態に維持した。KURの運

転時に、スクリーン付のマルチチャンネルプレート (Micro Channel Plate:MCP) によるビームスポット像や、試料チャンバーにおける消滅ガンマ線から陽電子ビームの発生が確認された。得られた陽電子ビーム強度は、出力 1MW と 5MW 運転時に、それぞれ 1.4×10^6 及び 6.2×10^6 e^+/s であった。

次に、AMOC 測定における陽電子寿命測定に必須となるパルス化装置を試料チャンバー近傍に設置した。パルス化装置を駆動する高周波回路の動作、パルス化電極の共振特性は適切であることを確認した。そして電子ビームを用いた性能試験において、パルス化装置で得られたパルス幅を測定したところ、半値幅で 135ps の値が得られ、低速陽電子ビームによる陽電子寿命測定に必要なとされる 250ps 以下の時間分解能を得るための目安となる 150ps を満足する値が達成された。

さらに、KUR で発生する陽電子ビームは直径 30mm あり、実際に測定する試料サイズより大きいいため、ビーム径を効率よく集束するための高輝度化装置をビームライン途中に設置した。電子ビームを用いた性能試験において、直径 15mm のビームが 2.9mm まで集束でき、必要な集束性能が実現できることが分かった。この集束結果は粒子軌道計算の結果とも良く一致した。

これらの結果から、KUR に設置した高強度陽電子ビームラインは AMOC 測定を行うために十分な陽電子強度と性能を持っていることが示された。

c. 3次元アトムプローブ (3D-AP) 分析

まず、電界放射銃 (Field Emission:FE)-SEM 付き集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam:FIB) を導入し、粒界などの特定微細組織を選択的に含むような 3D-AP 用の試料を効率よく作製できるようにした。これを用いて、実機監視試験片などの照射試料の 3D-AP 測定を進めた。

これまでの材料試験炉を用いた加速照射試料の照射後焼鈍回復実験より、SC 以外の硬化への寄与、すなわち MD の寄与が指摘されたが、それを実機監視試験片で実際に示すために、ベルギー Doel-2 炉監視試験片 (High-Cu 材) の焼鈍回復実験を行い、3D-AP による SC の分析に加えて、陽電子消滅、微小硬度試験を併せて考察した。その結果、 $5 \times 10^{19}n/cm^2$ 程度の照射材を $450^\circ C$ まで焼鈍すると SC に変化はほぼ見られないのに対して、硬度はすでに半分程度回復していた。つまり、照射硬化の半分程度は SC 以外 (MD) であることがわかった。

さらに、高い照射量における微細組織を調べるため、約 $1 \times 10^{20}n/cm^2$ の高照射量まで照射されたある欧州加圧水炉監視試験片 (Low-Cu 材) も分析した。照射初期では SC はほとんど見られなかったが、約 $7 \times 10^{19}n/cm^2$ の照射量になると SC (Ni-Mn-Si クラスタ) が顕著に観察された。しかし、さらに照射が進んだ約 $1 \times 10^{20}n/cm^2$ では Ni-Mn-Si クラスタには大きな変化はなかった。この SC 形成の照射量依存性は、照射硬化のそれとは異なった。特に、照射初期状態の硬度上昇と $1 \times 10^{20}n/cm^2$ 程度の高照射量領域での硬度上昇は、陽電子消滅や透過電子顕微鏡観察 (① d で記述) によって MD の寄与を強く示唆した。また、 $1 \times 10^{20}n/cm^2$ では硬化を伴わない脆化が疑われたため、その主因と考えられる粒界偏析を調べたが、粒界脆化を引き起こすほどの高濃度の磷 (P) 偏析は生じていないことがわかった。

他にも、使用 (照射) により脆化した炉を焼鈍回復させた後、再び使用 (再照射) した監視試験片や、高速中性子束に比べて熱中性子束が非常に高い炉の監視試験片も調べ、それらの微細組織変化と脆化の関係を明らかにした。

また、脆化予測において直接重要なパラメータとなる Cu の拡散定数や固溶限を 3D-AP を用い

て評価した。従来の Fe 中の Cu の拡散データは、原子炉稼働温度(300°C程度)より遙かに高温の 700°C程度以上だけであったが、本測定によって従来よりも 150°C程度も原子炉稼働温度に近い温度での拡散定数の測定に成功した。また、固溶限は、最近の間接的な方法による値よりもかなり小さい値であることを明らかにした。これは Cu 析出の駆動力が強いことを示す重要な結果である。

d. 電子顕微鏡 (TEM) 分析

最新の球面収差補正透過電子顕微鏡法 (Aberration Corrected Transmission Electron Microscope:AC-TEM)により、従来の研究では実現されていない超高精度・超高分解能で中性子照射によって誘起される MD を解析することが目的である。本研究では、走査透過電子顕微鏡法 (STEM)を改良して、ナノスケールの欠陥構造を定量解析するための新しいウィークビーム走査透過電子顕微鏡法 (WB-STEM)を開発した。この WB-STEM 法を照射量の異なる複数のある欧州加圧水炉監視試験片に形成される微小転位ループの数密度およびサイズ分布を系統的に比較した。その結果、高照射量領域で微小転位ループの数密度が著しく増加し、今後の脆化予測では無視できない硬化要因であることが明らかになった。

次に、AC-TEM の高分解能透過電子顕微鏡法 (High Resolution Transmission Electron Microscope:HR-TEM)を用いて、前述の微小転位ループ以外の硬化の要因となりうる欠陥構造の探査と原子構造解析を行った。HR-TEM によって、微小転位ループの内外に 0.1° 以下の結晶学的な格子不整合界面があること、高照射量監視試験片では転位ループが集合した非対称傾角粒界が多く存在することが発見された。これは、未照射の段階から材料中に存在していた混合転位に、中性子照射によって形成した格子間原子や微小転位ループが集合してできる副次的なネットワーク構造であり、一部の監視試験片における高照射領域での予測式と脆化実測値との乖離の要因の一つである可能性がある。

前述の結晶粒内および亜粒界の近傍の格子欠陥構造を対称とした WB-STEM および HR-TEM に加え、大傾角ランダム粒界の析出物分析を行った。エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:EDX)による組成分析は、ランダム粒界にモリブデン (Mo)炭化物と Mn 炭化物が析出していること、そして、それらの炭化物は未照射の段階から粒界に存在し、照射後でもその析出位置が大きく変化することは無かった。EDX 測定の結果は、これまで報告した 3D-AP の結果とも良く対応した。

② 脆化予測モデルの構築(再委託先：京都大学)

a. 照射損傷発達過程のモデリング

まず、監視試験片のモデル合金である Fe-0.6wt.%Cu の照射誘起析出と、ボイド成長・消滅を解析するために反応速度論に基づく計算コードを作成した。KUR の損傷速度を実測値である 1.5×10^{-8} dpa/s としてシミュレーションすると、Cu の析出を示す陽電子消滅同時計測ドップラー広がり (Coincidence Doppler broadening:CDB)測定の結果を良く再現できた。

次に、九州電力玄海原子力発電所 1 号機の圧力容器鋼の監視試験片の照射損傷構造をシミュレーションするのに、Fe 中の Cu の析出に用いたコードで、単に照射温度と損傷速度を実機条件に変えただけでは、ボイドが形成せず、転位ループ量が少なく、析出物が多いという結果を得る

ことは困難であった。そのため反応速度式のパラメータを変えて、玄海のデータを再現できるように調整した。同じコードで、日本原子力研究開発機構・材料試験炉(JMTR) 290°Cにおける照射の条件にすると、ボイドが成長するという結果が得られた。これは JMTR で照射した低合金鋼の電子顕微鏡観察結果を再現している。

次に実機の原子炉容器鋼の照射損傷構造に基づいて、損傷構造発達過程のモデリングを行った。反応速度論に基づくシミュレーションコードを発展させ、析出物が格子間原子型転位ループを核として成長することを取り入れて、パラメータを改良することにより、ある欧州加圧水炉監視試験片試料(Low-Cu 材)の欠陥構造を模擬できた。

b. 微視的構造変化と機械的特性をつなぐモデリング

脆化予測モデルを構築するために、微視的構造変化と機械的性質変化を対応させるモデリングの計算コードの開発を行った。特に微細構造変化としては、従来考慮されている照射欠陥だけでなく、他の複合欠陥も検討した。

次に、照射欠陥構造から機械的性質変化や延性脆性遷移温度(Ductile-Brittle Transition Temperature:DBTT)変化を導く方法について検討し、微視的構造変化と機械的性質変化を対応させるモデリングの計算コードの開発を行った。

ある欧州加圧水炉監視試験片で測定されているように、 $1 \times 10^{20} \text{n/cm}^2$ 以上の照射量で DBTT を大きく変化させる要因として、Orvan モデルが成立するような点欠陥集合体の形成、炭化物の構造変化、ベイナイト相の変化等を検討した。また原子空孔により移動せず格子間原子により移動すると最近の第一原理計算で提案されている Mn の溶質原子の拡散の影響は、原子空孔機構よりも効率が悪いので、 $5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ 以上の照射で顕在化する可能性があることを見出した。

損傷構造発達過程のモデリングにより得られた照射損傷構造から、機械的特性変化を計算した。ある欧州加圧水炉監視試験片の DBTT の変化を、合金元素の粒界への偏析による強度変化として考察した。

以上の実験・計算結果を総合して、微視的機構に基づく脆化予測モデルを構築した。特に、脆化には SC だけでなく MD の寄与を入れることがより正しいモデルとして提案された。詳細は本文に記述する。

1. はじめに

1.1 本研究の目的

原子炉圧力容器は原子炉の寿命を決める交換不可能な構造部材であり、中性子照射による脆化は原子炉の安全性にとって最重要課題である。脆化の度合いは炉内に装荷した監視試験片によって確認されているが、2010 年前後から運転開始後 40 年前後経過した高経年化原子炉の監視試験データが現行の予測式を大幅に上回る脆化を示す例が報告され始めた[1]。今後も高経年化原子炉の使用を目指すならばその原因を機構論から解明し、より正確な脆化予測モデルを構築することが不可欠である。

現在までの多くの研究により、照射脆化の主因は、SC(70 年代前半までに製造された第 1 世代型の原子炉では不純物 Cu が中心の直径数 nm 以下の超微小クラスター)と、MD(主として転位ループと考えられているが詳細は不明)の2つとされている。特に、最近の3次元アトムプローブ(3D-AP)法の普及により、SCに関する多くの情報が得られるようになったが、MDに関しては依然として脆化への寄与に関して不明である。我が国の予測式を含む幾つかの脆化機構では SC に比べて MD の寄与が無視できる程小さいとしているが、最近の我々の研究により MD の寄与も無視できないことが明らかになってきた[2]。また、現在わかっている SC や MD 以外の脆化要因の可能性も指摘されている[3]。

そこで本研究は、現実の圧力容器鋼で起きる微視的損傷機構をより正確に理解し、それを基に脆化を説明するモデルを構築することを目的として、以下の研究を行う。

1. 実機監視試験片を最新の分析手法を駆使して解析し、現行の予測式で問題の MD の寄与を正しく理解するとともに、SC, MD 以外の脆化要因を明らかにする(国内学術機関で監視試験片(海外発電炉)を所持しているのは東北大学のみ)。

2. 最新の手法とは、3D-AP 法に加えて、そこでは十分に使われていない最新の陽電子消滅法、球面収差補正つき透過電子顕微鏡等である。

3. 実機監視試験片に加えて、必要に応じて材料試験炉照射材なども活用し、照射欠陥生成過程と析出・偏析過程を解明する。これらを基に、微視的照射損傷機構のモデリング、さらに、計算機シミュレーションや統計解析手法を駆使して、微視的構造変化を機械的特性につなぐモデリングを行い、新しい脆化予測モデルを構築する。

1.2 本研究の背景

原子炉容器は最終的に原子炉の寿命を決める交換不可能な構造部材であり、長年の中性子照射による脆化は原子炉の安全性にとって最重要課題である。照射脆化の度合いは炉内に装荷した監視試験(シャルピー衝撃試験など)片を取り出して試験を行うことによって確認している。ところが、2010 年前後から日本を含めた世界中で運転開始後 40 年前後経過した、いわゆる高経年化原子炉の一部の監視試験データの結果が、現行の予測式を大幅に上回る脆化を示すことが明らかになってきた[1]。図 1.2-1 は、国内の加圧水炉の監視試験データの一部を示す(原子力安全・保安院公表データ。縦軸は脆化の指標である DBTT。横軸は照射量)。玄海 1 号に見られるように、70 年代前半までに製造された第 1 世代型原子炉で比較的の不純物 Cu 濃度が高い原子炉圧力容器において、破線で示した予測を大きく上回っていることがわかる。しかしながら、現在公表されてい

る監視試験片の観察結果からはその原因が不明である。今後も高経年化原子炉の使用を目指すならば、その理由を機構論から解明し、より正しい脆化予測モデルを構築することが不可欠である。

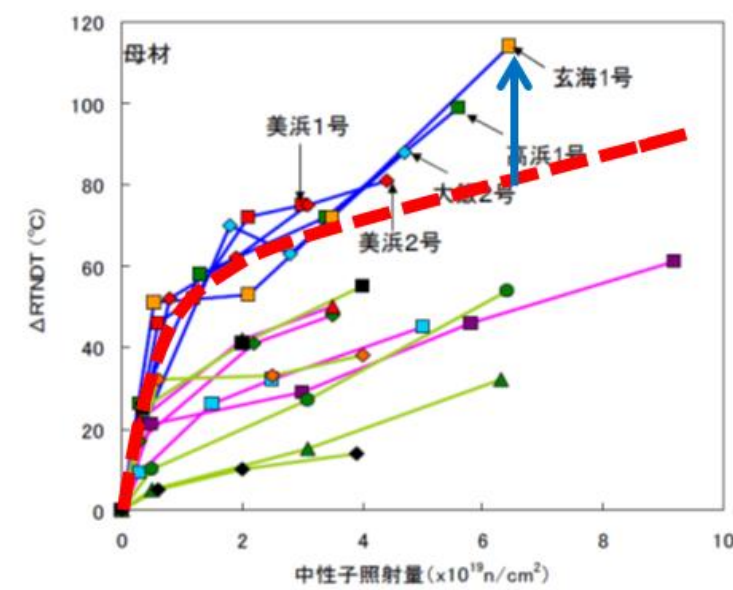


図 1.2-1 予測を超える照射脆化

1.3 本研究の特徴・重要性・効果など

1.3.1 研究開発効果

本研究は、機構論に基づいた、より正確な予測を与えることによって、国民の原子力の安全に対する信頼を獲得することができる。また、本研究で得られる知見は、広く照射損傷の基礎・基盤も包含するため、過去に建設された軽水炉とともに将来の革新炉にも共通の安全基盤技術としても寄与できる。また、革新炉の実現のためには、既存軽水炉の安全性に対する国民の理解が必要不可欠である。その点でも本研究は原子力全体の発展に寄与するものである。

本研究のナノ組織解析手法は、原子力材料分野にとどまらず、現在、半導体デバイスや燃料電池、先進太陽電池等の開発にも大いに期待されている。例えば、東北大学は3D-APを用いて、半導体デバイス中のドーパント分布の不均一性の原因解明に大きく寄与し、製品歩留まりの向上のための指針を与え、大きな成果を挙げている。

陽電子消滅法は、欠陥の分析法として広く知られているが、本研究で行うAMOCのような最新の高度の手法のためには、高強度陽電子源が必要である。通常の研究室レベルでは放射性同位元素(^{22}Na)を用いるが、強度が2桁以上足りない。KURの陽電子源を広く活用することによって、陽電子の高度な分析を広く多くの研究者が使える場として提供し、基礎物理学から材料、化学まで幅広い分野に貢献できる。

1.3.2 人材育成への貢献

本研究では、参画する研究者の多くが40代前半以下の若手が責任ある立場で参画する。特に、東北大学では、これまで原子力材料の研究には関わっていなかった優秀な若手研究者が、自らの実験技術や材料科学の知見を総動員して、我が国で最も重要な原子力の安全の研究課題に取り組

む計画である。いま、原子力の人材育成にとって、分野を超えた人材を結集することこそ、最大の貢献と考えている。

1.3.3 本研究の概念

本研究は、軽水炉の安全性にとって最も重要な原子炉压力容器に関して、中性子照射による微視的な照射損傷機構を最新のナノ解析手法を駆使して解明し、それに基づいた照射脆化予測モデルを構築することを目的とする。最近、一部の高経年化原子炉の監視試験データが、現行の脆化予測式では説明できない大きな脆化を示した。本研究は、その原因を定量的に解明し、より正確な脆化予測を与えることによって、国民の原子力の安全に対する信頼の獲得を目指す。

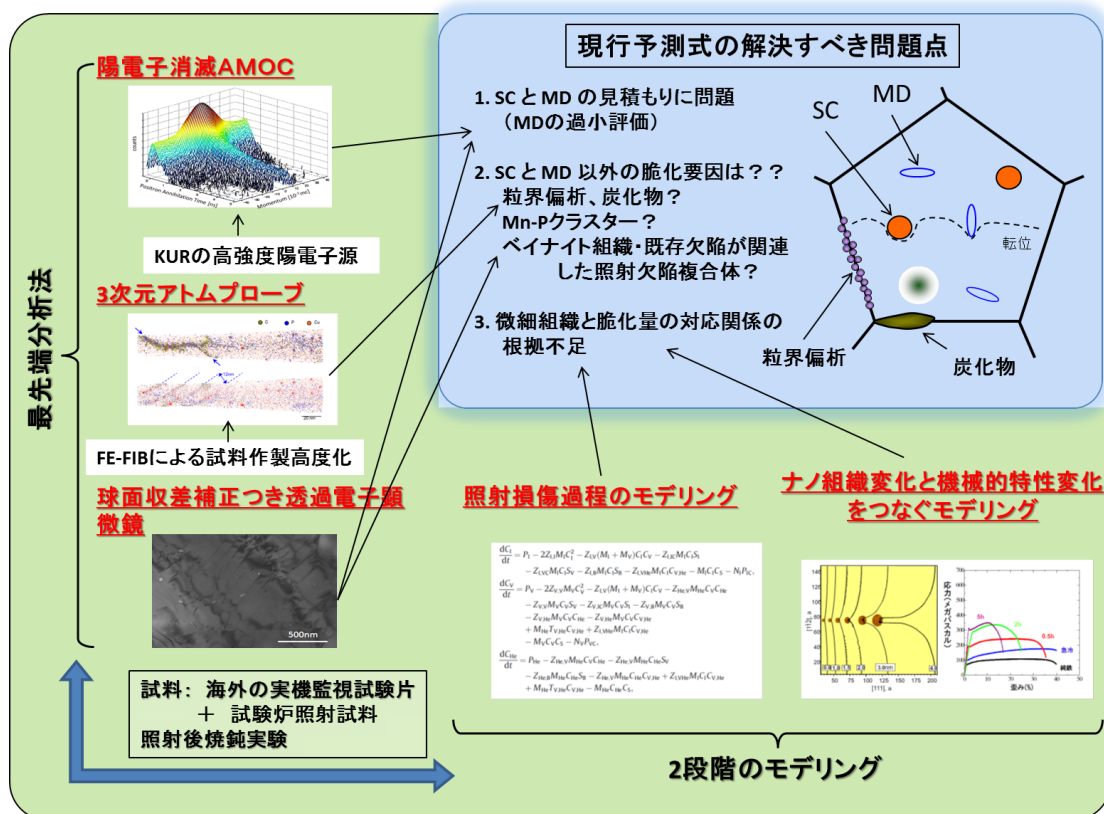


図 1.3-1 研究概念図

現行の予測式(JEAC4201-2007: 脆化機構を考慮したとされる予測式)では、照射脆化の主因は、SC(70年代前半までに製造された第1世代型の原子炉では不純物Cuが中心の直径数nm以下の超微小クラスター)と、MD(主として転位ループと考えられているが詳細は不明)の2つとしている。しかし、MDを過小評価している可能性が最近の我々の研究により明らかになってきた。また、現在わかっているSCやMD以外の脆化要因の可能性も指摘されているが詳細は不明である。

そこで本研究は、現実の压力容器鋼で起きる微視的損傷機構を正しく解明し、それを基に脆化を説明するモデルを構築することを目的とし、以下の研究を行う。

1. 「実機」監視試験片を最新の分析手法を駆使して解析し、現行の予測式で問題のMDの寄与を正しく理解するとともに、SC, MD以外の脆化要因を明らかにする(現在、東北大学金研はベル

ギー、フィンランド、アルゼンチン3カ国の監視試験片(結果の公開が原則)を所持している。国内の公的学術機関では、海外の監視試験片を所持しているのは我々のみである。現状では、国内の監視試験片は公的学術機関には提供・公開されていない。例えば、ベルギーDoe1-2炉監視試験片は照射量が $5.1 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ の試料があり、既に図1.2-1の予測を超える脆化を示しつつある照射量領域である。

2. 最新の手法とは、3D-AP法に加えて、そこでは十分に使われていない最新の陽電子消滅法、球面収差補正つき透過電子顕微鏡(TEM)等である。

新しい陽電子消滅法は、従来の欠陥検出が可能な陽電子寿命と析出物等の元素分析が可能なドップラー広がり法を別々に行うのではなく、それらの相関を明らかにする新しい方法:AMOC法を開発する。この手法は、空孔型照射欠陥の同定とその周辺の組成分析を同時に行うことが可能で、これによって、従来不明だったSCとMD形成の関連性が明らかになる。これが、現行の予測式と監視試験データの乖離を理解する最も重要な鍵の一つである。東北大学金研ではAMOC測定システムを構築し、試験測定によりAMOC法の有効性を確認する。本方法を継続的に多くの試料を測定するためには高強度陽電子源が必要になるが、KURで整備される原子炉を使った新しい高強度陽電子源を活用する。本研究では、陽電子ビームのパルス化、加速、試料チェンバの整備を行い、完成したAMOCを用いて照射材料の分析を行う。

従来の予測式では、3D-APはSCの評価のみを行っているが、本研究の最新手法によりPなどの粒界偏析による粒界脆化や破壊の起点となる炭化物など、これまで評価を行っていないより広い範囲から特定部位を選択して解析を行うことも可能である。そのためには微小な特定部位を同定してそれを含む3D-AP測定用の針状試料を作製する必要がある。本研究では、FE-FIBを導入して試料作製する。これによって、従来考えられていなかった新たな脆化要因の調査を行う。(FE-FIBは次に述べる透過電子顕微鏡(TEM)の試料作製でも活用する。)

TEMとしては、原子力材料研究ではまだ殆ど適用されていない、最新の球面収差補正付きのTEMを活用して、従来のTEM観察では検出できなかった微細欠陥の検出を行う。

3. 実機監視試験片に加えて、必要に応じて材料試験炉照射材も活用し、照射欠陥生成過程と析出・偏析過程の解明を行う。これらを基に、過去の予測法の不十分な点を明らかにし、計算機シミュレーションや統計解析手法を駆使して、新しい脆化予測モデルを構築する。このモデルは2つの部分からなる。1つは微細照射損傷発達過程のシミュレーションコードであり、第一原理計算、分子動力学法、反応速度論に基づいて計算する。もう1つはその微細損傷構造より脆化を予測するコードである。このコードは本事業による実験結果のみならず、今まで公表されている監視試験片の損傷データから脆化量を予測できるものとする。

2. 業務計画

委託業務の題目：「原子炉容器構造材料の微視的損傷機構の解明を通じた脆化予測モデルに関する研究開発」

実施機関：

受託者：国立大学法人東北大学(東北大学)

再委託先：国立大学法人京都大学(京都大学)

本研究は、東北大学(永井康介、井上耕治、外山健、清水康雄、吉田健太：金属材料研究所)および京都大学(義家敏正、徐虬、佐藤紘一、木野村淳：原子炉実験所、白井泰治：工学研究科)の連携によって行う。東北大学での実施場所は金属材料研究所量子エネルギー材料科学国際研究センター、京都大学での実施場所は原子炉実験所である。東北大学はこれまで压力容器鋼の微細組織解明に関して我が国で最も実績を上げた学術機関という自負があり、主として微視的損傷機構の解明を分担する。一方、京都大学は、早くから微細組織発達のモデリングに取り組み、特に照射速度効果に関して大きな成果を上げてきており、主として脆化予測モデルの構築を担当する。加えて、KUR では、京都大学による高強度陽電子源の計画が進んでおり、これに本研究の AMOC 測定用ビームラインを加えることによって、原子炉の安全性に関する大きな成果が期待できる。

本研究の実施体制の大きな特徴は、両機関が単なる「受託-再受託」という縦の関係だけではなく、一体となって横の連携を強化して取り組むところである。特に、KUR にて開発する高強度陽電子ビームの開発とそれを用いた新しい陽電子消滅分析は、KUR と東北大学が密接に連携する。分担内容と担当者、およびそれらの関係の詳細は体制図に示すが、多くの研究項目において、一方の機関の一研究者に担当させるのではなく、研究代表者を中心にして、両機関の研究者が一緒に取り組む実施体制をとる。

現在、最も強く求められているのは、純粋に科学的知見に基づいた原子炉の安全であり、産・官(規制)とは一線を画し、知を代表する大学が先鋭な切り口で研究を進めることが重要と考える。このため、照射済材料の本格的な実験を行える唯2つの大学機関(東北大学金研大洗とKUR)による密接な連携による実施体制を構築した。全体計画及び業務体制を図2.1-1に示す。

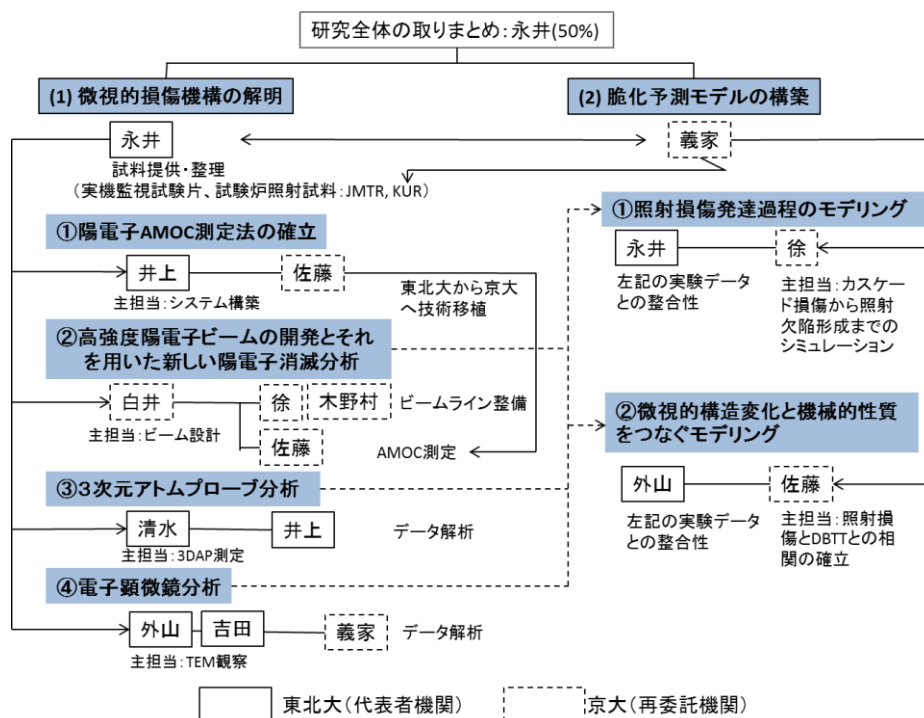


図 2.1-1 全体計画および業務体制

上記全体計画の詳細をそれぞれ下記に示す。

(1) 微視的損傷機構の解明

① 陽電子 AMOC 測定法の確立

1) 平成 24 年度

原子炉容器に対する従来の予測式と監視試験データの乖離を理解するため、溶質原子クラスター(SC)と MD の形成の関連性を明らかにできる陽電子消滅 時間 - 運動量相関(AMOC)測定システムを整備する。既存の陽電子寿命装置とドップラー広がり装置に、波高弁別用デジタルアナライザーおよびデジタルオシロスコープを付加し、テスト測定を行う。

2) 平成 25 年度

平成 24 年度に整備した AMOC 測定システムを用いて照射試料の試験測定を行い、AMOC 測定法によって SC と MD 形成の関連性に関する情報を有効に取得できることを確認する。

3) 平成 26 年度

平成 25 年度に引き続き、AMOC 測定システムを用いて照射試料の測定を行い、SC と MD 形成の関連性に関する情報を取得する。

4) 平成 27 年度

平成 26 年度に引き続き、AMOC 測定システムを用いて照射試料の測定を行い、SC と MD 形成の関連性に関する情報を取得する。

② 高強度陽電子ビームの開発とそれを用いた陽電子消滅分析(再委託先：京都大学)

1) 平成 24 年度

KUR に、高強度陽電子ビームを発生させ炉外に輸送し陽電子 AMOC 測定を行うために必要な陽電子ビームライン及び電源装置を整備し、陽電子消滅法 AMOC の実用材への適用に向けて準備を行う。

2) 平成 25 年度

平成 24 年度に KUR に整備した陽電子ビームラインを実用材の陽電子消滅法 AMOC 測定に適用するため、陽電子ビームをパルス化するための装置を陽電子ビームライン中に設置する。

3) 平成 26 年度

前年に引き続き、陽電子ビームラインを整備すると共に、東北大学で整備した陽電子 AMOC 装置(既存)を予備試験用に設置・調整する。

4) 平成 27 年度

前年に引き続き、陽電子ビームラインを整備すると共に、東北大学で開発した陽電子 AMOC 測定法に基づく測定装置を設置する。ビームラインと測定装置の調整後、照射試料の AMOC 測定を実施する。KUR の再開不可の場合には、上記「①陽電子 AMOC 測定法の確立」における測定結果より、本項の陽電子消滅分析結果を導くこととする。

③ 3次元アトムプローブ(3D-AP)分析

1) 平成 24 年度

燐(P)および硫黄(S)などの粒界偏析による粒界脆化や破壊の起点となる炭化物などの脆化への寄与の有無を確認するため、より広い範囲の特定部位を選択して 3D-AP 用の針状試料を作製し、

3D-AP のテスト分析を行う。また、米国で行われる国際会議 TMS2013 に出席し、3D-AP 分析手法及びそれを用いた脆化機構研究に関する情報収集を行う。

2) 平成 25 年度

原子炉容器の監視試験片(ベルギー、アルゼンチンおよびフィンランド)の 3D-AP 分析を行い、燐(P)および硫黄(S)などの粒界偏析による粒界脆化や、破壊の起点となる炭化物などの脆化への寄与の有無を明らかにする。

3) 平成 26 年度

前年に引き続き、原子炉容器の監視試験片の 3D-AP 分析を行い、ナノスケールの組織変化と脆化の関係を明らかにする。加えて、脆化の定量的な予測に直接関わる重要な物理量である不純物の拡散定数を、原子炉稼働温度に近い温度で直接測定し、予測モデルの構築のためのデータを取得する。

4) 平成 27 年度

前年に引き続き、原子炉容器の監視試験片の 3D-AP 分析を行い、ナノスケールの組織変化と脆化の関係を明らかにする。加えて、脆化の定量的な予測に直接関わる重要な物理量である不純物の拡散定数を、原子炉稼働温度に近い温度で直接測定し、予測モデルの構築のためのデータを取得する。

④ 電子顕微鏡(TEM)分析

1) 平成 24 年度

球面収差補正付きの透過電子顕微鏡(TEM)観察のため、放射化試料を含めた試料の研磨条件等を決定する。

2) 平成 25 年度

最新の球面収差補正付きの透過電子顕微鏡(TEM)観察により、超微小な転位ループやナノボイドなど、マトリックス欠陥の形成の有無を明らかにする。

3) 平成 26 年度

前年に引き続き、最新の球面収差補正付きの透過電子顕微鏡(TEM)観察により、従来の研究では解明されていないマトリックス欠陥の形成の有無を明らかにする。

4) 平成 27 年度

前年に引き続き、最新の球面収差補正付きの透過電子顕微鏡(TEM)観察により、従来の研究では解明されていないマトリックス欠陥の形成の有無を明らかにする。

(2) 脆化予測モデルの構築(再委託先：京都大学)

① 照射損傷発達過程のモデリング

1) 平成 24 年度

(1)で実験的に解明される微視的損傷機構を定量的に理解するため、析出を含む系での損傷構造発達過程のシミュレーションコードの開発を行う。

2) 平成 25 年度

前年に引き続き、実験的に解明される微視的損傷機構を定量的に理解するために、析出を含む系での損傷構造発達過程のシミュレーションコードの開発を行う。

3) 平成 26 年度

実機の原子炉容器鋼の照射損傷構造(残存格子間原子型転位ループのサイズと密度及び析出物のサイズと密度等)に基づいて、損傷構造発達過程のモデリングを行う。

4) 平成 27 年度

実機の原子炉容器鋼の照射損傷構造(残存格子間原子型転位ループのサイズと密度及び析出物のサイズと密度等)に基づいて、損傷構造発達過程のモデリングを行う。

② 微視的構造変化と機械的特性をつなぐモデリング

1) 平成 24 年度

脆化予測モデルを構築するために、微視的構造変化と機械的性質変化を対応させるモデリングの計算コードの開発準備を行う。最近の研究の文献調査を行い、特に照射欠陥構造から機械的性質変化を導く方法について検討する。

2) 平成 25 年度

照射欠陥構造から機械的性質変を導く方法について検討し、微視的構造変化と機械的性質変化を対応させるモデリングの計算コードの開発準備を行う。

3) 平成 26 年度

前年に引き続き、損傷構造発達過程のモデリングにより得られた照射損傷構造から、機械的特性変化を計算する。

4) 平成 27 年度

前年に引き続き、損傷構造発達過程のモデリングにより得られた照射損傷構造から、機械的特性変化を計算する。

3. 業務の実施内容及び成果

3.1 微視的損傷機構の解明

a. 陽電子 AMOC 測定法の確立

陽電子消滅 AMOC 法とは、従来、別々に行われている陽電子寿命法とドップラー広がり法の相関を測定する方法である。陽電子寿命法は、陽電子が捕獲されるサイトの電子密度、すなわち空孔型欠陥やそのサイズに関する情報が得られるのに対して、ドップラー広がり法はそのサイトの電子の運動量分布を測定することにより、化学情報を得ることができる。これらの相関をとることによって、欠陥と不純物・溶質原子集合体の関係、これらの複合体形成、つまり、原子炉容器の照射脆化機構の鍵になると考えられる SC と MD 形成の相関関係が明らかになると期待される。

本手法の測定は、通常の放射性同位元素を用いた陽電子源では長期間要するため、最終的には KUR を用いた高強度陽電子ビームを用いて測定を行うことを計画し「2. (1) ②高強度陽電子ビームの開発とそれを用いた陽電子消滅分析(再委託先：京都大学)」、KUR における陽電子ビームライン整備と平行して AMOC 測定システムを東北大にて構築した。一方、KUR の新規規制基準適合審査の状況により KUR の再稼働の遅れが懸念されたため(実際、平成 28 年 3 月末までに再稼働しなかった)、測定システムを KUR に設置し KUR が稼働すれば AMOC 測定ができることを確認するとともに、平成 25 年度以降は、東北大の測定装置を用いて、監視試験片試料等の照射材料の長時間にわたる AMOC 測定を行い、MD と SC の関連性に関する情報を得ることができた。

本節では、本研究で用いた AMOC 測定法の原理および監視試験片の分析における AMOC データを理解するために、陽電子消滅法について簡単に説明したのち、AMOC 法とその測定結果について述べる。(AMOC 法以外の陽電子消滅法は、3D-AP の節でも併せて用いられるので、本節で簡単に説明する。)

(1) 陽電子消滅法

陽電子消滅法はナノボイドや転位ループ等を敏感に検出できるため、原子炉容器鋼中の MD の観察などの有効な手法として知られている。電子の反粒子である陽電子は、材料に入射すると材料中の電子の一つと対消滅し、多くの場合 2 本の γ 線をほぼ正反対方向に放出する。この消滅 γ 線を調べることで、消滅前に陽電子が存在したサイトの電子状態の情報を得る方法が陽電子消滅法である。陽電子は正の電荷を持つため、原子空孔など微小な空隙をもった欠陥に極めて敏感にトラップされる。このときの陽電子寿命は、バルク中での寿命と比べて長くなる。また、陽電子親和力の差により、例えば鉄(Fe)中での銅(Cu)の析出物において選択的に陽電子が捕獲されるため、ナノ析出物の元素同定も行うことができる。物質中での陽電子の消滅 γ 線を注意深く観測することで、原子炉容器の脆化の原因である MD や Cu 富裕析出物などの SC に関する詳細な情報が得られる。

(2) 陽電子寿命法

① 原理

陽電子寿命法は、陽電子線源で陽電子が生成してから試料中の電子と対消滅するまでの時間を測定する。 ^{22}Na が β^+ 崩壊をした際に放出される 1275keV の γ 線の検出時刻を陽電子の生成時刻とし、試料中の電子と陽電子の対消滅により放出される 511keV の γ 線の検出時刻を消滅時刻とする。

材料中における陽電子消滅率 λ は陽電子位置での電子密度に比例する。陽電子寿命 τ は、 λ の逆数($1/\lambda$)として定義される。陽電子寿命は陽電子が捕獲されるサイトによって異なる。例えば空孔型欠陥に捕獲されると、空孔型欠陥中は電子密度がバルク中より低いいため λ はバルク中より小さくなり τ は大きくなる。さらに空孔型欠陥における電子密度は、欠陥の大きさに依存するため、空孔集合体のサイズが大きくなるに従って陽電子寿命は長くなる。

② 陽電子寿命スペクトル

例として、十分に焼鈍した純 Fe の陽電子寿命スペクトルを図 3. 1-1 に示す。縦軸は計数(各イベントを蓄積して得られる寿命の分布)であり、横軸は時間[ns]を示している。陽電子寿命スペクトルは指数関数で表され、陽電子寿命は計数値がピーク(タイムゼロの計数値)の $1/e$ となる時間(時定数)と定義される。

実際の陽電子スペクトルは複数の陽電子消滅サイトの陽電子寿命スペクトルの重ね合わせとなる。したがって、もし仮に装置が理想的な分解能を持てば、各成分の陽電子寿命を τ_i 、その強度を I_i とすると、 $L(t)$ は、

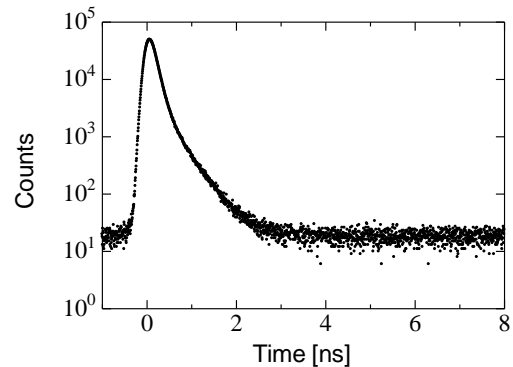


図 3. 1-1 十分に焼鈍した純 Fe の陽電子寿命スペクトル

$$L(t) = \begin{cases} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) & t \geq 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (3-1)$$

となる。実際に得られるスペクトル $F(t)$ は、 $L(t)$ に装置の分解能関数 $G(t)$ が畳み込まれ、さらにバックグラウンド B が加わったものとなる。

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t-t')L(t')dt' + B \quad (3-2)$$

分解能関数は通常ガウス関数の和で近似する。実際のスペクトル解析では分解能関数を 2 つか 3 つのガウス関数の和で近似し、 $G(t)$ を

$$G(t) = \sum_{i=1}^{2 \text{ or } 3} \frac{I_{ri}}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (3-3)$$

として解析する。ここで σ_i^2 は各ガウス関数の分散であり、半値幅は $2(2\ln 2)^{1/2} \sigma_i$ で表される。 I_{ri} は各ガウス関数の相対強度である。装置の分解能は、この $G(t)$ の半値幅で定義される。

(3) ドップラー広がり法

① 原理

陽電子が消滅する際、電子・陽電子対が運動量を持っていると、消滅 γ 線のエネルギーは 511keV からドップラーシフトする。このため、検出される消滅 γ 線のエネルギー分布は広がりを持つ。陽電子は十分熱化してから消滅するため、消滅 γ 線のエネルギー分布は消滅相手の電子の

運動量分布を反映している。消滅 γ 線のエネルギー広がりを正確に測定することで電子の運動量分布を調べる方法を、ドップラー広がり法という。

図 3.1-2 のように、全運動量 P を持つ電子・陽電子対が消滅して、運動量 p_1 、 p_2 の2本の γ 線が放出されたとする。 P の γ 線方向に対する平行成分を P_L 、垂直成分を P_T として、エネルギーと運動量の保存の式を立てると、

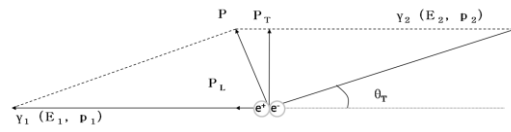


図 3.1-2 電子と陽電子の対消滅概念図

$$cp_1 + cp_2 = \sqrt{(2m_0)^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (3-4)$$

$$p_1 - p_2 \cos\theta_T = p_L \quad (3-5)$$

$$p_2 \sin\theta_T = p_T \quad (3-6)$$

となる(m_0 : 電子の静止質量、 c : 光速)。これを解くと、2本の消滅 γ 線のエネルギー E_1 、 E_2 はそれぞれ、

$$E_1 = m_0 c^2 + \frac{cP_L}{2} \quad (3-7)$$

$$E_2 = m_0 c^2 - \frac{cP_L}{2} \quad (3-8)$$

となる。このようにエネルギーは $\frac{cP_L}{2}$ だけドップラーシフトする。通常のドップラー広がり測定

では、2本の内1本の消滅 γ 線のエネルギーを測定して消滅 γ 線方向の運動量分布を求める。

2本の消滅 γ 線のエネルギーをともに測定し、そのエネルギー差からも運動量分布を求めることができる。この場合、計数率は低くなるものの、バックグラウンドを大幅に低減できるため、内殻電子(高運動量領域)の運動量分布の測定が可能になる。これを陽電子消滅同時計測ドップラー広がり(CDB)法という。

② 比率曲線、S/Wパラメータ

ドップラー広がり測定で得られたスペクトルは純 Fe のスペクトルで規格化する。例として、図 3.1-3(a) に良く焼鈍された純 Fe、純 Cu、中性子照射した純 Fe の運動量分布、及び(b)に純 Cu と照射した純 Fe の運動量分布を純 Fe で規格した比率曲線を示す。

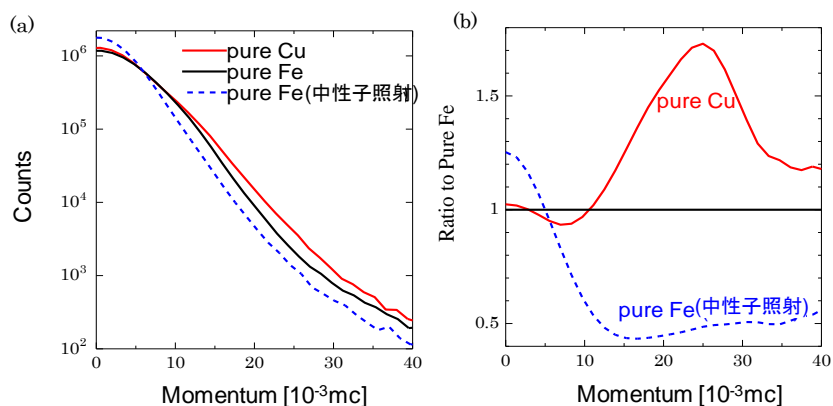


図 3.1-3 純 Fe、純 Cu、中性子照射した純 Fe の(a)エネルギースペクトル、(b)比率曲線

図 3.1-3(b) の比率曲線の照射された純 Fe (青い破線) について注目すると運動量が $0 \sim 4 \times 10^{-3} m_0 c$ では 1 を超えており、運動量の増加につれて下がり、運動量が $10 \times 10^{-3} m_0 c$ を過ぎるとほぼ一定となる。純 Fe は中性子照射されると空孔型欠陥が導入され、そこに陽電子が捕獲される。この時、陽電子は主に伝導電子と対消滅するが、伝導電子は空間分布が広いため、不確定性原理より狭い運動量分布を持つ。このため、比率曲線の低運動量領域 ($0 \sim 4 \times 10^{-3} m_0 c$ 程度) に盛り上がりが生じる。一方、純 Cu の比率曲線では、運動量が約 $8 \times 10^{-3} m_0 c$ から上昇し始め、 $25 \times 10^{-3} m_0 c$ 付近のピークを経て $30 \times 10^{-3} m_0 c$ あたりにまで及ぶ凸形ピークが見られる。これは陽電子と Cu の内殻電子 (3d 電子) との消滅により現れる特徴である。Cu の電子配置は $[Ar]3d^{10}4s^1$ で Fe の $[Ar]3d^64s^2$ と比べると 3d 軌道の電子の数が 4 つ多い。このため、Cu バルク中では、Fe バルク中と比べて、陽電子が内殻電子と対消滅する確率が増加する。このため、図 3.1-3(b) に示すように、純 Cu の CDB 比率曲線では、高運動量領域の幅広いピークが生じる。このように、比率曲線の形状を調べることで消滅サイトの元素分析を行うことができる。

(4) AMOC 法

① 原理

陽電子消滅時間-運動量相関 (Age Momentum Correlation: AMOC) 測定法とは、これまでに述べてきた運動量分布 (ドップラー広がり) と陽電子消滅時間の相関測定を行う方法である。図 3.1-4 に、AMOC 測定法の原理を示す。 ^{22}Na 陽電子線源から陽電子が β^+ 崩壊によって放出されるときに 1275keV の γ 線が放出される。これをシンチレーション検出器によって検出し、陽電子が生じた時刻とする。陽電子が材料中で消滅すると、通常約 511keV の 2 本の消滅 γ 線が放出されるが、一方を別のシンチレーション検出器で検出し、陽電子が消滅した時刻とする。この時間差を測定するのは通常の陽電子寿命測定の原理と同じである。AMOC 測定では、もう一方の消滅 γ 線を Ge 検出器で測定し、そのエネルギー広がり、すなわち消滅前の陽電子・電子対の運動量を同時に測定する。これによって、何 ps の寿命で消滅した陽電子がどのような運動量分布を持った電子と消滅したか、すなわち、運動量分布の陽電子消滅時間依存性が測定できる。たとえば、元素固有の高運動量域の運動量分布に着目し、その消滅時間依存性を調べることで、時間に依存した元素同定が可能であり、この手法は陽電子捕獲サイト (空孔型照射欠陥や析出物) の同定とその周辺の組成分析を同時に行うことが可能な手法である。

この手法自体は、主としてポジトロニウム化学の分野で既に用いられている。従来の装置の時間分解能は、高々230ps(半値幅)である。陽電子寿命が比較的長い材料(数百 ps~数 ns)を対象とするポジトロニウム化学では、この程度の時間分解能で十分であるが、Cu ナノ析出物等の陽電子寿命が短い材料(百~百数十 ps)に対しては不十分である。本研究では時間分解能の向上のために、デジタルオシロスコープを用いた新方式の AMOC 測定装置を用いている。

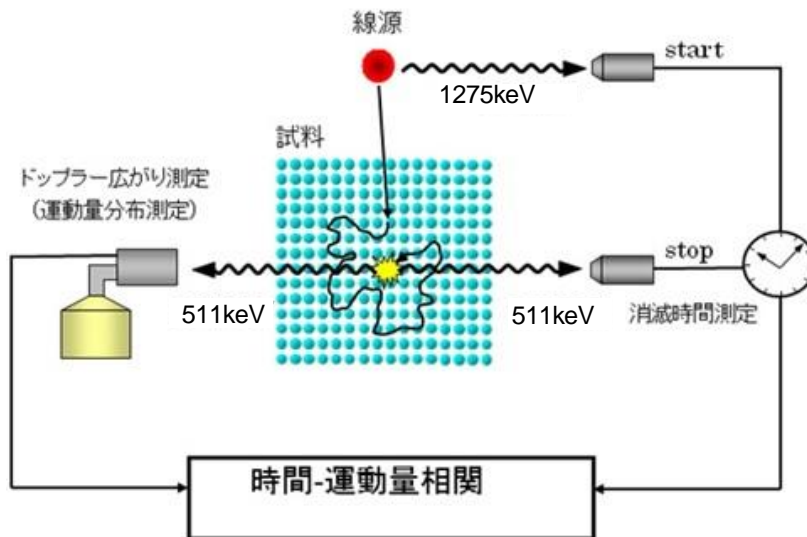


図 3.1-4 AMOC 測定法の原理

② 本研究で用いた AMOC システム

本研究で用いた高速のデジタルオシロスコープを用いた AMOC 測定装置の概略を図 3.1-5 に示す(検出器用の高圧電源を H.V.、検出器の出力信号増幅器を Amp. で示す)。この方法ではシンチレーション検出器の出力波形を直接デジタルオシロスコープに取り込み、その波形をオフラインで詳細に解析することによって、大幅に時間分解能を向上させている。

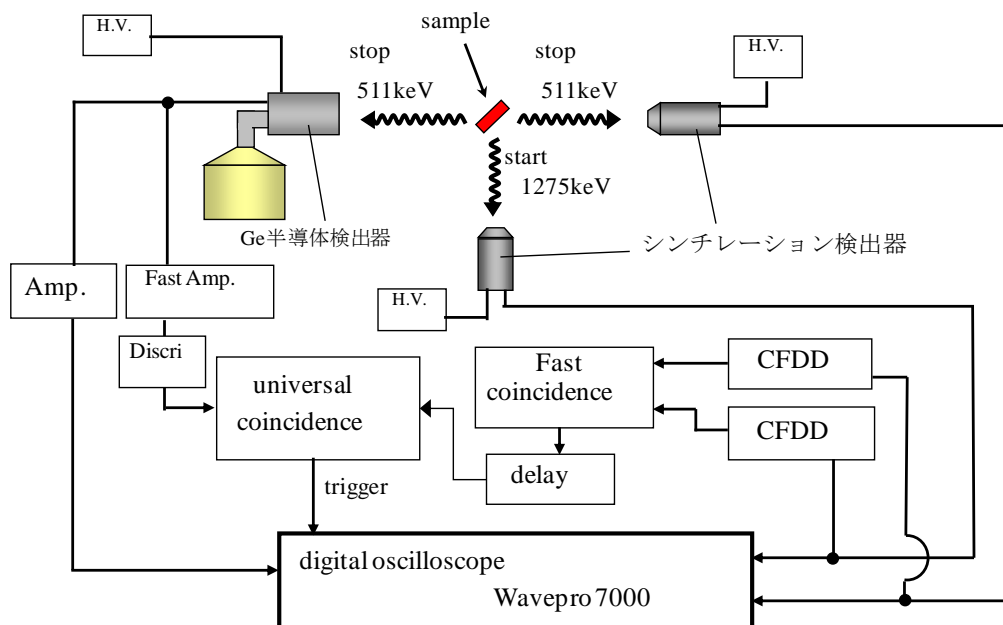


図 3.1-5 デジタルオシロスコープを用いた AMOC 測定装置の概略図

2つのシンチレーション検出器(シンチレータはBaF₂)を用いて、陽電子の発生時刻と消滅時刻の情報を持ったγ線(それぞれ1275keVと511keV)を検出することは変わらないが、検出器からの出力は2つに分割し、一方は直接高速デジタルオシロスコープ(レクロイ製WavePro 7000)に入力して、波形をイベントごとに記録する。もう一方は、陽電子の発生時刻と消滅時刻の情報を持ったγ線の「両方」(およびGe検出器の出力)を検出したときのみデジタルオシロスコープを掃引するためのトリガー信号を作るために用いる。このため、微分型コンスタント・フラクシオン弁別器(Constant Fraction Differential Discriminator:CFDD)によって1275keV、511keVのエネルギー弁別した後、ファースト・コインシデンスに入力し、100ns以内に2つの信号が入力した場合のみ、陽電子の発生時刻と消滅時刻の情報を持った2本のγ線を検出したと判定する。消滅γ線のもう一方は運動量を測定するためにGe検出器で検出され、プリアンプの出力はアンプを通して、直接デジタルオシロスコープに入力して、波形をイベントごとに記録する。後で説明するように、アンプの出力波形は2つに分けてデジタルオシロスコープに入力する。またプリアンプのもう一つの出力は高速アンプで増幅し、511keVに対応する信号のみ波高弁別した後、陽電子消滅時間の測定のための信号と同時計測を行うため、ユニバーサル・コインシデンスに入力する。ここで同時性を判定し、3つのγ線が全て正しく検出されたときのみ、デジタルオシロスコープを掃引するトリガーをかける。このとき、Ge検出器からのエネルギー信号が陽電子消滅時間信号よりも数μs遅いので、後者の信号は遅延させてタイミングを合わせた後、ユニバーサル・コインシデンスに入力する。

こうして、陽電子の発生時刻、消滅時刻、消滅γ線のエネルギー(511keVからのドップラーシフト=運動量)の情報をもった波形をイベントごとにデジタルオシロスコープに記録する。実際の測定では、1イベントごとに記録するのではなく、50イベント蓄積してからまとめて記録する。その方が、書き込み時間のロスが減らし、記録時間を短縮できるからである。測定が終了した後オフラインで波形を詳細に解析することによって、時間分解能が大幅に向上した。あるイベントの波形の例を図3.1-6(a)に示す。

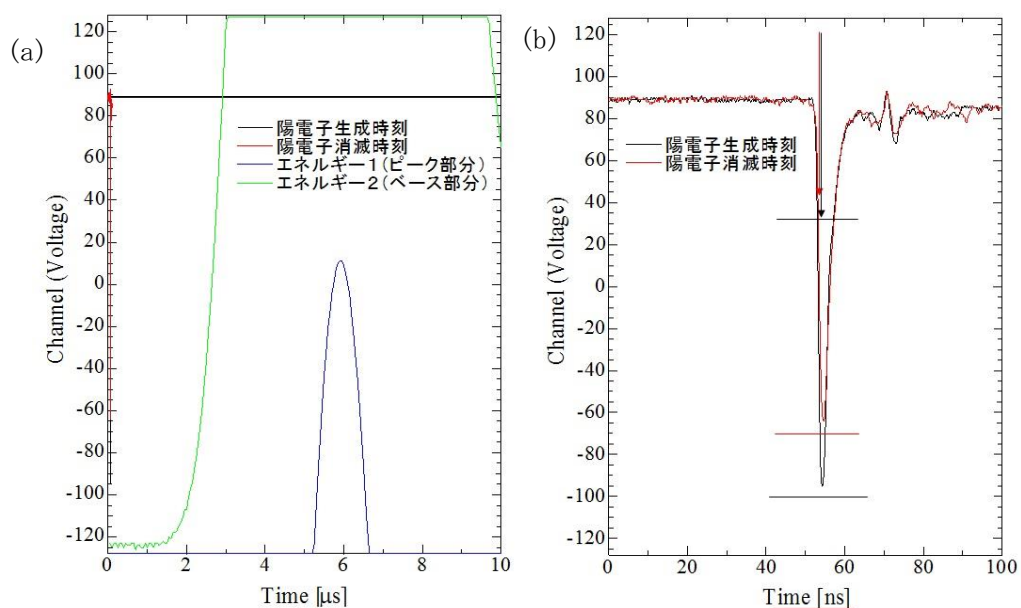


図 3.1-6 あるイベントのデジタルオシロスコープ記録された波形。(a)10μs、(b)波形の最初の100ns部分、陽電子生成時間、消滅時間に対応する波形のみ観察できる。

陽電子の発生時刻、消滅時刻に対応するシンチレーション検出器からの波形は、図 3.1-6(a) の黒線(発生時刻：1275keV)および赤線(消滅時刻：511keV)である。これらの信号は Ge 検出器からのエネルギー信号に比べて非常に早い(最初の 100ns 以内)ことがわかる。この部分を拡大したものが図 3.1-6(b)である。パルスの立ち上がりは約 1ns であり、非常に高速である。陽電子消滅時間を求めるには、 $10\mu s$ の時間範囲は必要なく、最初の 100ns 程度で十分である。一方、高時間分解能が要求されるので、高いサンプリング周波数が必要である。よって、5GS(1 ポイント当たり 200ps)で最初の 500 ポイント(合計 100ns)のみを記録した。得られた時間分解能は 170ps であった。

次に、Ge 検出器のパルス高を求める。消滅 γ 線のエネルギーは、511keV からのずれが、高々 10keV 程度であるが、それを 1~2keV の精度、すなわち 0.2~0.4%の精度で求めなければならない。デジタルオシロスコープのデータは 1 バイト(256)であるので、大きなデジタルオフセットをかけて、アンプ出力のピーク付近を拡大する必要がある。本研究では、511keV に対応するパルス高を 1V になるようにアンプのゲインを設定し、-1V のオフセットをかけた。こうして得られた波形が、図 3.1-6(a)の青線である。このピーク高さから γ 線のエネルギーを求める。ここで注意が必要なのは、Ge 検出器の出力は遅いため、パイルアップが頻繁に起きることである(陽電子消滅時間の測定の場合出力が早いので、あまり問題にならない)。そのような事象を排除するために、同じアンプの出力を、オフセットをかけずに同様に入力する。こうして得られた波形が、図 3.1-6(a)の緑線である。もし、パイルアップがあると、 $0\sim 1\mu s$ の領域、あるいは $10\mu s$ 付近の領域で大きな値になるので、そのような事象を排除すれば、パイルアップを除去できる。陽電子消滅時間の測定では、最初の 100ns のみを記録すれば良かったが、Ge 検出器の出力は、 $0\sim 10\mu s$ 全ての領域のデータが重要である。しかし、デジタルオシロの設定を 5GS にする必要があるため、 $10\mu s$ のデータを全て記録すると、1 イベントにつき 50,000 ポイントとなり、データサイズが大きくなりすぎる。そこで 250 ポイントに 1 ポイントの割合で間引いてデータをサンプリングする。これによって、1 イベント当たり 200 ポイントのみ記録すればよい。Ge 検出器からのエネルギー出力はなだらかな曲線なので、上記のサンプリングで十分である。こうして得られた陽電子消滅時間とドップラーシフト(運動量)を 2 次元のヒストグラムとしてデータを蓄積して得られたものが、AMOC2 次元スペクトルである。図 3.1-7(a)に純 Fe、(b)に純 Cu の AMOC2 次元スペクトルを示す。

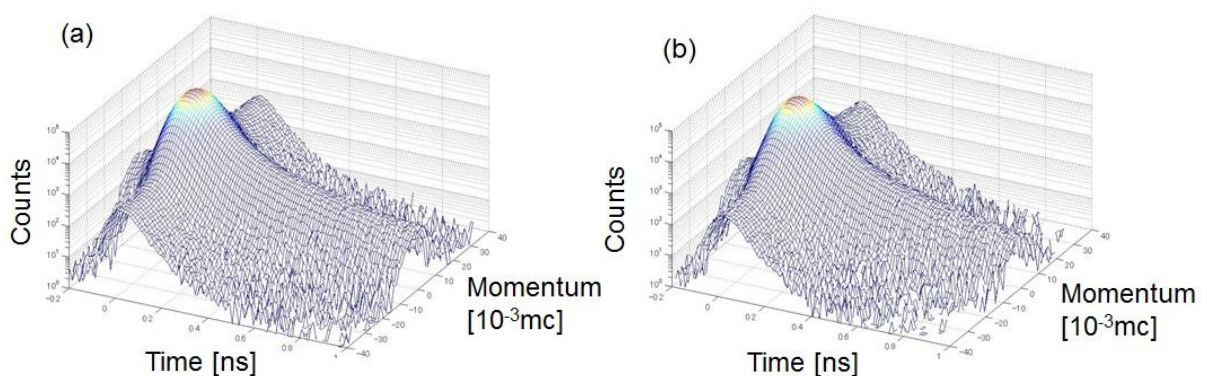


図 3.1-7 AMOC 測定の 2 次元スペクトル。(a) 純 Fe、(b) 純 Cu

この AMOC2 次元スペクトルを時間に関して積分することで、通常のドップラー広がりスペクトルを得ることができる。図 3.1-8(a)に、こうして得られた純 Fe および純 Cu のドップラー広がりスペクトルを示す。AMOC 測定のバックグラウンドは CDB 測定と比較して大きいため、比率曲線の形状による詳細な議論は困難であるが、Fe と Cu の区別であれば、図中の矢印の高運動量領域(Cu ピークの裾に相当する部分)で純 Cu の方が純 Fe に比べて大きいことから分かる。また、運動量に関して積分することで陽電子寿命スペクトルを得ることができる(図 3.1-8(b))。

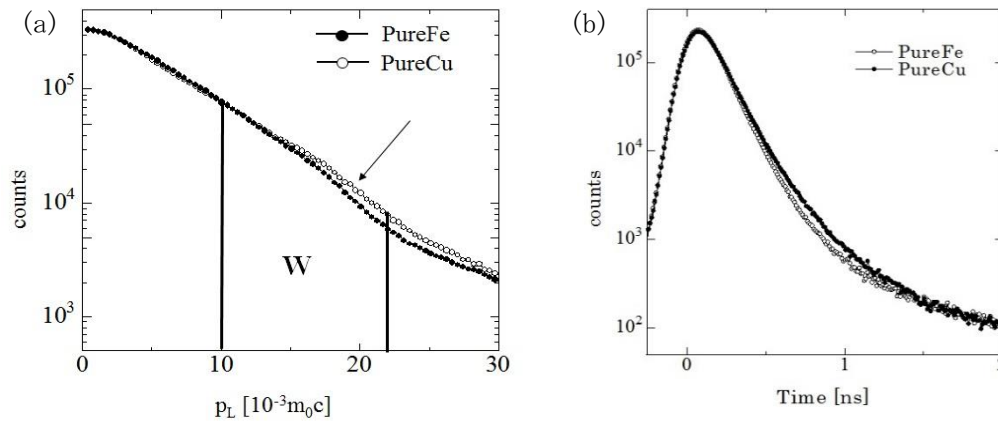


図 3.1-8 時間に関して積分した AMOC スペクトル。

(a) ドップラー広がりスペクトル、(b) 陽電子寿命スペクトル

上で述べたように AMOC のスタート信号として ^{22}Na の 1275keV の γ 線をシンチレーション検出器で検出する方式の AMOC システムを構築したが、KUR の陽電子ビームを用いて AMOC 測定を行うためには、スタート信号を ^{22}Na の 1275keV の γ 線ではなく、別のスタート信号が必要になる。そこで、アバランシェフォトダイオード(APD)を用いて、陽電子が APD 通過した際に生じる電気信号をスタート信号とする方式の AMOC システムを構築し、APD からの高速信号を確認でき、 γ 線によるスタート信号と同様にうまく行くことを確認した。

③ W パラメータの時間依存性

AMOC2 次元スペクトルの W パラメータを次のように定義する。

$$W(t) = \frac{\int_{p_1}^{p_2} N(p, t) dp}{\int N(p, t) dp} = \frac{\int_{p_1}^{p_2} N(p, t) dp}{L(t)} \quad (3-9)$$

ここで運動量の積分範囲は、 $p_1 = 13 \times 10^{-3} m_0 c$ 、 $p_2 = 22 \times 10^{-3} m_0 c$ とし、 $L(t)$ は陽電子寿命スペクトルを表している。図 3.1-9 に純 Fe および純 Cu の W パラメータの消滅時間依存性を示す。両試料とも W パラメータの値は消滅時間が長くなるほど小さくなる傾向にある。これは、線源成分の陽電子寿命(約 380ps)は純 Fe における陽電子寿命(108ps)や純 Cu における陽電子寿命(114ps)よりも長い場合、消滅時間が長い領域では線源成分の W パラメータが顕著に表れるためである。

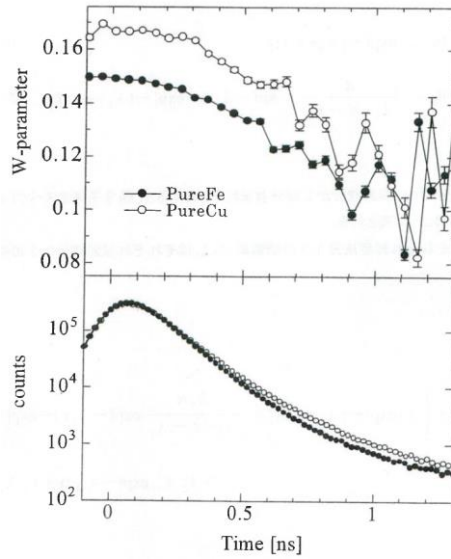


図 3.1-9 純 Fe と純 Cu に対する W パラメータの消滅時間依存性

(5) 測定結果

開発した AMOC 装置を用いて、第 1 世代型の原子炉容器に特徴的な High-Cu 材と第 2 世代型以降の Low-Cu 材の実機原子炉圧力容器鋼監視試験片試料の測定を行い、MD と SC の関連性に関する情報を得た。

図 3.1-10 に High-Cu 材の監視試験片試料の AMOC2 次元スペクトルと、図 3.1-11 に W パラメータの消滅時間依存の結果を示す。レファレンスとして、純 Fe および純 Cu のパラメータの消滅時間依存の結果も合わせて示す。

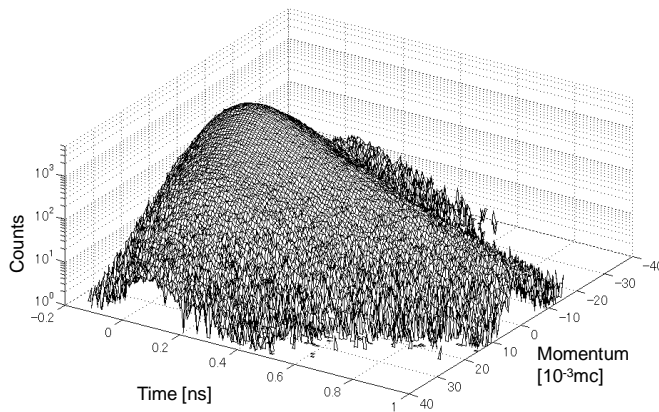


図 3.1-10 High-Cu 材の原子炉圧力容器鋼監視試験片試料の AMOC2 次元スペクトル

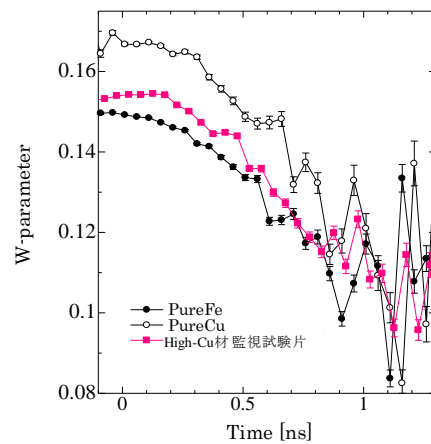


図 3.1-11 High-Cu 材の原子炉圧力容器鋼監視試験片試料および純 Fe、純 Cu の W パラメータの消滅時間依存性

監視試験片の W パラメータは、消滅時間が 0s に近い領域では純 Fe の W パラメータと近い値であった。消滅時間が 0s に近い領域、つまり陽電子が試料中でほとんど拡散せずに消滅しているため、MD や SC に捕獲されていないので純 Fe の W パラメータと近くなったと考えられる。消滅時間が 0s から 0.2ns では、W パラメータは大きくなり、Cu の W パラメータに近づく方向に変化した。これは拡散中に陽電子が Cu を主成分とする SC に捕獲されて消滅したことを意味する。さらに、消滅時間が 0.2ns 以降では W パラメータはだんだんと小さくなり、Cu の W パラメータか

ら離れ、Fe の W パラメータに近づいている。消滅時間が長いということは陽電子が MD に捕獲されてから消滅している時間領域であり、このときの W パラメータが小さくなって純 Fe の値と近いと言うことは、MD 周囲に Cu が存在していないことを示唆している。つまり、陽電子消滅時間が早い時間領域では Cu 析出物との消滅成分が多く、照射欠陥との消滅が支配的となる遅い時間領域では Cu 析出物との消滅成分が少なくなるということは、MD と Cu を主とする SC は別サイトに形成されることを示唆する。これは、これまで別々に行っていた陽電子寿命測定とドップラー広がり測定の相関をとり、元素固有の情報が含まれる高運動量領域(W パラメータ)の陽電子消滅時間依存性を調べることによって初めて得られた情報である。

一方、図 3.1-12 に Low-Cu 材の監視試験片試料(ある欧州加圧水炉監視試験片：稼働後 30 年程度照射を受けた第 4 回監視試験片)の W パラメータの陽電子消滅時間依存性の結果を示す。レファレンスとして、純 Fe および材料試験炉で中性子照射した純 Fe(照射量： $9.0 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ 、照射温度：290°C)の W パラメータの消滅時間依存性の結果も合わせて示す。また Low-Cu 材の監視試験片試料の AMOC スペクトルにおける時間選択(タイムゼロ近傍(-0.1ns~0.1ns)および 0.3~0.5ns)した(純 Fe に対する)比率曲線を図 3.1-13 に示す。レファレンスとして、中性子照射した純 Fe のタイムゼロ近傍(-0.1ns~0.1ns)および 0.3~0.5ns における(純 Fe に対する)比率曲線も合わせて示す。AMOC 測定のバックグラウンドは CDB 測定と比較して大きいため、CDB 比率曲線ほどの精度はないが大まかな特徴は見てとることができる。図 3.1-12 において消滅時間が早い領域において、Low-Cu 材の監視試験片試料の W パラメータは、純 Fe や中性子照射した純 Fe よりも低い、図 3.1-13 の比率曲線を見ると、Low-Cu 材の監視試験片試料の S パラメータが中性子照射した Fe よりも大きいため、相対的に W パラメータが小さくなったためと考えられる。Low-Cu 材の監視試験片試料の照射欠陥の数密度は中性子照射した純 Fe よりも高く、監視試験片試料では大部分の陽電子が照射欠陥に捕獲されてから消滅していることを示している。また図 3.1-13 の比率曲線を見ると、中性子照射した純 Fe では高運動量領域においてはほぼ平坦であるが、Low-Cu 材の監視試験片試料ではわずかではあるが、高運動量領域の比率曲線の形状が盛り上がり、ピークらしきものが確認できる。これは、図 3.1-14 に Low-Cu 材の監視試験片試料の CDB による純 Fe に対する CDB 比率曲線を示すように、確かに高運動量領域で少し盛り上がり、両者の結果はコンシステントである。この高運動量領域のピークは、3D-AP 測定で確認されている Ni、Mn、Si を主成分とする NiMnSi クラスターの Ni との消滅による効果と思われる。また-0.1ns~0.1ns の時間領域と 0.3~0.5ns の時間領域の比率曲線では、純 Fe では低運動量領域が比率曲線の値が大きくなり、高運動量領域が下がる。これは、時間が経つにつれて陽電子が照射欠陥に捕獲される割合が高くなるためであるが、Low-Cu 材の監視試験片試料では時間領域による比率曲線の変化はほとんど確認できなかった。これは MD の数密度が多く、陽電子は早い時間帯から MD にも捕獲されて消滅していることを示している。また消滅時間が長い領域でも NiMnSi クラスターによると思われる高運動量領域にピークらしきものが存在していることがわかる。このことは、消滅時間が長い領域つまりほとんどの陽電子が MD にトラップしてから消滅している時間領域においても、陽電子は NiMnSi クラスターと消滅していることを示唆している。これは、ほとんどの陽電子が欠陥にトラップされてから消滅している遅い消滅時間領域において、図 3.1-12 の Low-Cu 材の監視試験片試料と純 Fe の W-parameter の時間依存性を比較すると、Low-Cu 材の監視試験片のほうが高いことから確認できる。このことは、Low-Cu 材の監

視試験片試料ではMDとNiMnSiクラスター(SC)と一緒に存在し、MDとNiMnSiクラスター(SC)の複合体を形成していることを示唆している。

High-Cu材とLow-Cu材の2種類の監視試験片によるAMOC測定の結果、High-Cu材では、照射欠陥に代表されるMDは、主にCuなどのSCとは別サイトに形成されることが示唆され、Low-Cu材では、MDは主にNiMnSiなどのSCとは同一サイトに存在し複合体を形成していることが示唆された。High-Cu材では、Cu析出物は照射の早い段階から生成し、一方MDは照射によってCu析出物とは別に形成すると考えられるため、MDはCu析出物(SC)とは別の領域に生成すると考えられる。一方、NiMnSiクラスターの形成は、NiやSiはアンダーサイズであるため格子間原子と一緒に存在していると予想され、MDが格子間型の転位ループであるとする、転位ループ周囲のNiやSiが起点となってNiMnSiクラスターが形成するものと考えられる。つまり、MDとNiMnSiクラスター(SC)が複合体を形成していると考えられる。このことから、原子炉の組成によってMDとSCの様相が上記のように異なり、脆化に対する寄与の仕方も異なることが明らかになった。

今後、他の手法、例えば、微細な転位ループを3次元で観察できる収差補正電子顕微鏡による電子線トモグラフィとSCを検出できる3D-APを同一試料に対して適用するなど、より定量的なMDとSCとの相関関係を取得できると期待される。

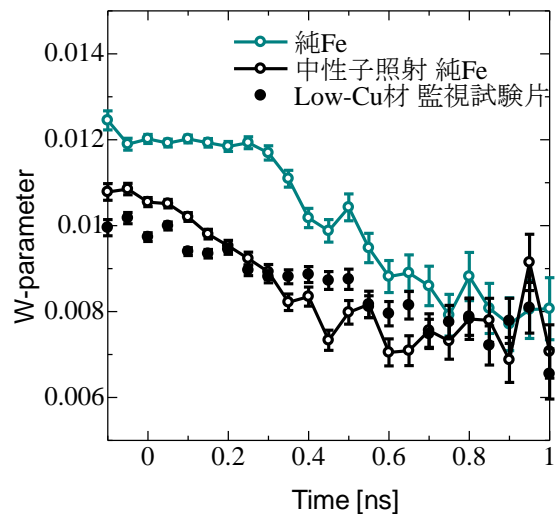


図 3.1-12 Low-Cu材の原子炉压力容器鋼監視試験片試料および純Fe、中性子照射した純FeのWパラメータの消滅時間依存性

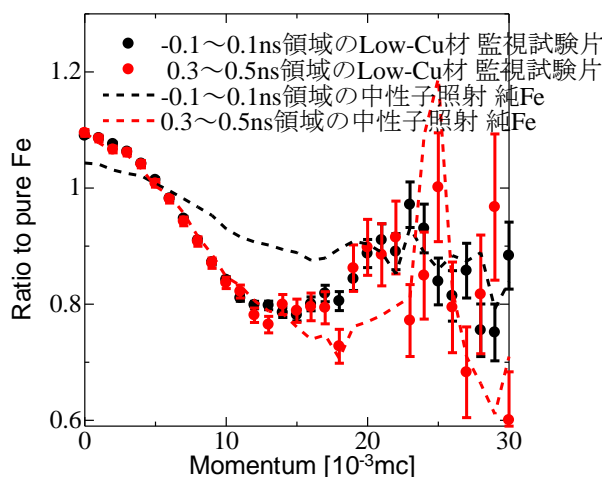


図 3.1-13 Low-Cu材の監視試験片試料および中性子照射した純FeのAMOCスペクトルにおける時間選択(タイムゼロ近傍(-0.1ns~0.1ns)および0.3~0.5ns)した(純Feに対する)比率曲線

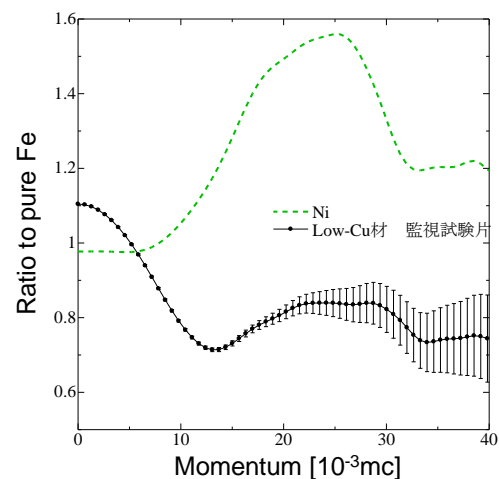


図 3.1-14 Low-Cu材の監視試験片試料および純Niの純Feに対するCDB比率曲線

b. 高強度陽電子ビームの開発とそれを用いた陽電子消滅分析(再委託先：京都大学)

(1) 原子炉ベース高強度低速陽電子ビームラインの開発

AMOC(Age-Momentum Correlation)測定は陽電子消滅ガンマ線のエネルギー分散測定(ドップラー広がり測定)と陽電子消滅寿命測定の2種類の分光測定を同時に行い相関を取る測定法である。放射性同位元素の陽電子源を使った場合には、陽電子の発生に伴うガンマ線、陽電子の対消滅に伴う2本のガンマ線、合計3本のガンマ線に対する同時計数測定を行うことになるため、測定時間は数日から数週間に及ぶ非常に長いものになる。多くの試料を測定し、試料間の比較検討を効率良く行うためには、測定時間を短縮することが必須である。このためには、高強度の陽電子源が必要となる。この目的から本研究では、原子炉を用いた高強度陽電子ビームの開発を行った。原子炉を用いることで、できるだけ高い陽電子強度を得たいという動機に限らず、陽電子ビームを用いると陽電子のパルス化が可能であり、上述した3本のガンマ線に対する同時計数測定ではなく、対消滅に対応した2本のガンマ線のみを対象とした同時計数を行えば良く、強度のみならず効率の点でも有利となる。

これまでに様々な陽電子の発生方法が提案されているが、代表的な方法は、 β^+ 崩壊する放射性同位元素を用いる方法、高エネルギーのガンマ線/エックス線による電子対生成反応を用いる方法の二つである。放射性同位元素として、半減期2.6年のNa-22が最も広く用いられているが、その線源強度には限界があり、ガンマ線の対生成反応を用いる方法に比べて得られる陽電子強度は低い。さらにNa-22の製造元が世界で1箇所しかなく、近年その供給が滞りがちで、納期の長期化と価格の高騰が問題となっている。一方、電子対生成を利用する方法としては、電子線加速器と原子炉を用いる方法が代表的である。電子線加速器の場合には、加速した電子ビームをターゲットに照射して制動輻射によりエックス線を発生し、その結果起きる電子対生成を利用する。必要な電子エネルギーが数10MeVに及ぶことから、静電加速器ではなく高周波加速器、一般には直線加速器が用いられる。直線加速器の場合、電子ビームはパルスであり、そのデューティー比は 10^{-4} 以下である。発生する陽電子の時間構造も電子ビームに準ずるため、このためままでは陽電子測定に適していない。このため、蓄積装置を用いてパルス幅を広げ、準直流ビームにする必要があり、装置の複雑化、陽電子の利用効率の低下を招く。一方、原子炉から出るガンマ線による電子対生成を利用する場合、原理的に発生する陽電子は一定であり、蓄積やパルスストレッチ装置などを必要としない。この点において、原子炉を用いる方法には優位性がある。

KURは、1964年に臨界に達した研究用原子炉である。スイミングプールタンク型で、約20%の濃縮ウランを燃料として用い、軽水を減速・冷却材とした熱出力最大5MW、平均熱中性子束約 3×10^{13} n/cm²sの原子炉である。図3.1-15にKURの平面図を示す。陽電子ビームラインの設置を計画するにあたり、B-1実験孔が検討対象となった。B-1実験孔は鉄フィルタビーム設備で、準単色24keV中性子を発生・照射するために設置されたものである。しかし、近年使用されていなかったこと、炉心に向けた比較的大口径の実験孔であることなどから、陽電子ビームラインの設置に適していると判断された。このため、本研究ではこの実験孔を活用して、陽電子ビームラインを設置した。図3.1-16は陽電子ビームラインを設置する前、B-1実験孔が鉄フィルタビーム設備であった時点の写真である。

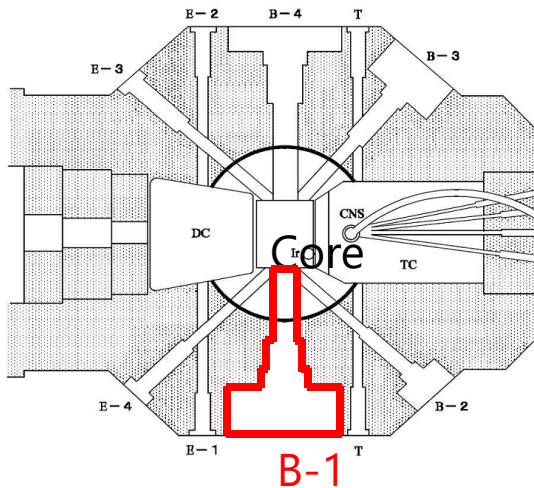


図 3.1-15 KUR の照射孔の平面図と B1 孔の位置



図 3.1-16 KUR-B1 孔(改造前)の写真

陽電子線源部は、海外の原子炉ベース陽電子ビームライン、国内の電子リニアックベース陽電子ビームラインを調査、検討した結果、図 3.1-17 に示すような構造とした。炉心から出るガンマ線により電子対生成を起こして陽電子を発生させるためのコンバータ、コンバータで発生した陽電子を熱エネルギー程度まで減速する(熱化する)ためのモデレータ、熱化・表面再放出された陽電子をビームラインに導く引き出し電極、コンバータとモデレータを囲むカドニウム(Cd)被覆から成っている。コンバータは直径 30mm、厚さ 1mm のタングステン(W)板、モデレータは厚さ 50 μ m の W をメッシュ状に井桁に組んだものを用いた。

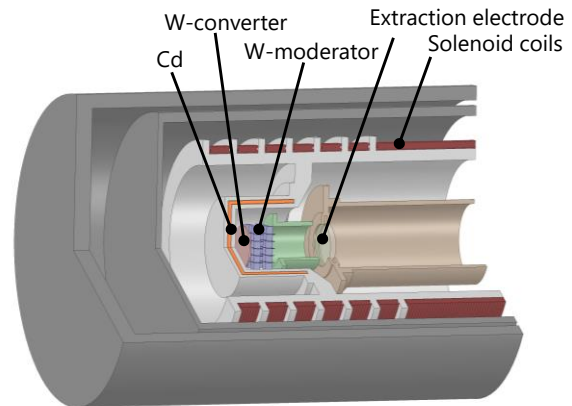


図 3.1-17 線源部の構造

電子対生成で発生する電子と陽電子の運動エネルギーの和 T は、 E をガンマ線のエネルギー、 $m_e c^2$ を電子の静止質量 0.511MeV とすると、

$$T = E - m_e c^2 \quad (3-10)$$

である。炉心のガンマ線は 0.1MeV 程度をピークとして数 MeV まで及び、エネルギーが高いと強度は落ちる。一方、電子対生成の確率は 1.022MeV をしきい値として、エネルギーが高いほど生成確率は高くなる。使用した W コンバータの厚さ 1mm の場合、2MeV の陽電子の一部が透過できる程度の厚さである(2MeV における平均打ち込み深さは約 0.4mm)。モデレータに関しては、表面 0.1 μ m 程度で熱化した陽電子しか表面から再放出されないため、陽電子の熱化だけを考えるとあまり厚くても意味がないが、モデレータ自身の強度や加工性、コンバータとしての役割を持たせることも考えると、ある程度の厚さは必要であり、今回用いた厚さ 50 μ m は妥当な値であると考えられる。なお使用した W モデレータ材は多結晶体であり、欠陥や高密度の結晶粒界は陽電子の発生効率を低下させるため、電子ビーム溶接機を用いて真空中で高温熱処理を行い、結晶性を向上させたものを使用している。Cd 被覆に関しては、Cd-113(n, γ)Cd-114 反応により、Cd-113 が

熱中性子を吸収する際に発生する即発ガンマ線を利用して陽電子の発生量を増加させる目的で取り付けている。本研究のビームラインでは、厚さ 1mm の Cd を Al 容器の中に収納したものを使っている。また、線源部の温度を監視するため、真空ダクトの先端部、Cd を収納したアルミニウム (Al) 容器の脇に熱電対を固定し、運転中の先端部の温度を測定できるようにした。

モデレータで熱化された陽電子は W の負の仕事関数 (-3eV) を持って真空中に放出されるが、ビームダクト中に陽電子を導くため、引き出し電極とソレノイドコイルを用いる。引き出し電極をグラウンド電位(ビームダクトと同じ電位)にし、コンバータ、モデレータに 10V オーダーの電位を印加することにより、10eV オーダーのエネルギーを持つビームとして、引き出し電極からビームダクトへ陽電子が引き出される。線源部全体を覆う形でソレノイドコイルが取り付けられており、これらを励磁することにより、磁場輸送を行い、陽電子が線源部内壁に衝突して失われることを防ぐ。

図 3.1-18 は線源部の組立状況を示す写真である。図 3.1-18 (a) と (b) は、それぞれコンバータ取り付け前後の状態、図 3.1-18 (a) ではモデレータのメッシュ形状が良く分かる。また、図 3.1-19 は線源部を格納している容器の関係を示している。一番外側がアウトースリーブと呼ばれ、原子炉に予め設置されていた容器である(原子炉の一部とみなされる)。アウトースリーブの外側は炉心水に面している。その内側はインナースリーブと呼ばれ、ビームライン先端がアウトースリーブに直接接触して損傷を与えるような事態を防ぐために用いられる。海外の原子炉ベース陽電子ビームラインではインナースリーブのような二重管構造は用いられていないが、日本では地震対策としてインナースリーブが必要である。鉄フィルタビーム設備のために設置されていた古いインナースリーブは取り除かれ、本研究のために新たなインナースリーブが製作された。その内側に真空ダクトがあり、この内側は真空引きされている。ちなみに真空ダクト、インナースリーブ、アウトースリーブの間は大気である。また、磁場ガイドのためのソレノイドのコイルは真空ダクトの外側に直接巻かれている。図 3.1-20 に真空ダクトの外観写真を示す。真空ダクトの内部にビームガイドチューブがあり、これは線源部と線源部に接続された配線類を支持するために用いられ、陽電子ビームはこの内部を通る。

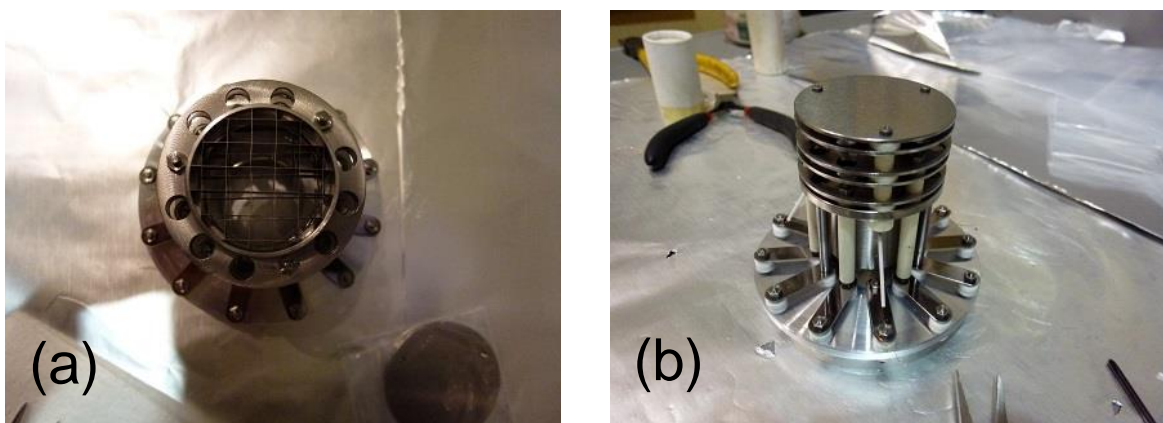


図 3.1-18 線源部の組立状況を示す写真

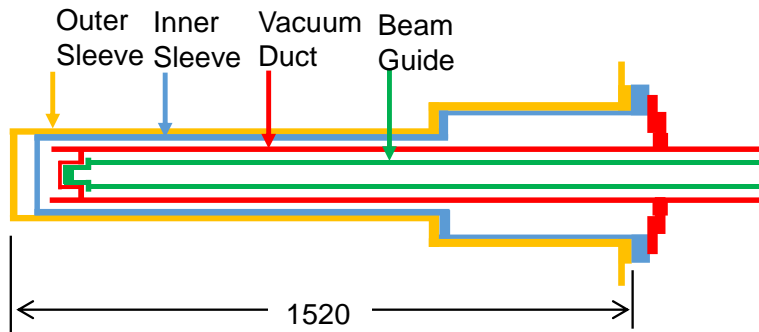


図 3.1-19 線源部を格納するスリーブの構造



図 3.1-20 真空ダクトの外観写真

照射孔の延長方向は炉心から発生する放射線が直接飛んで来るため、バックグラウンドの放射線量が高くなり、測定に悪影響を与える。このため、ビームラインは B1 実験孔からまっすぐ後ろに伸ばすのではなく、いったん角度 90° に曲がるビームダクトを 2 回通ってから、後ろに伸ばす形としている(図 3.1-21)。この形を取る事により、実験孔の延長線上には遮蔽ブロックを置いて炉心から来る放射線をカットすることができる。

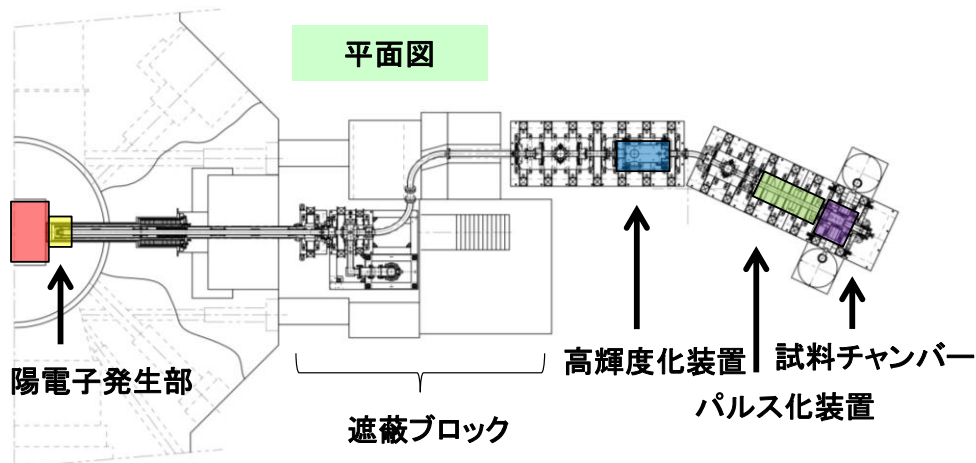


図 3.1-21 陽電子ビームラインの平面図

図 3.1-22 は陽電子ビームライン組み立て中の様子を示す写真である。作業は原子炉停止中に行われている。鉄フィルタービーム設備のために設置されていた遮蔽体はすべて取り除かれ、インナー Sleeve 取り付け箇所には人が立ち入ることができるようにした。上述の 90° にビームラインが曲がっている様子は写真からも分かる。ビームラインの主要部分は A1 の架台に載せられ、架台は床に打ったアンカーナットを用いて固定した。



図 3.1-22 組み立て中の陽電子ビームラインの写真

ビームライン設置後に B1 実験孔周辺に新たな配置で遮蔽ブロックを積み上げた。遮蔽の目的は、炉心から直接出てくる放射線を防ぐ以外に、空気中のアルゴン (Ar) ガスが炉心から漏れた中性子を捕獲する $^{40}\text{Ar} (n, \gamma)^{41}\text{Ar}$ 反応により生成される半減期 1.8 時間の Ar-41 の量を低減することである。京都大学原子炉実験所原子炉施設保安規定では、炉室内空気中の気体状の放射性物質の濃度が $0.1\text{Bq}/\text{cm}^3$ 以上になると、警報を作動すると定められていることから、この濃度を超えないことが必要となる。遮蔽の方法としては、遮蔽コンクリートブロックに加えて、高速中性子の減速材となるポリエチレンと、中性子が吸収された時に発生するガンマ線を遮蔽する鉛ブロックを用いる方式にした。また、遮蔽コンクリートブロックとビームラインの隙間からのガンマ線の漏洩を低減するために粒状の鉛を隙間に詰め込んだ。

図 3.1-23 は、3 次元的に表示した陽電子ビームラインの概念図である。上述したように、B1 実験孔の延長線上には放射線遮蔽体が置かれ、ビームラインはその隙間を縫うように遮蔽体の外に導かれていることが分かる。陽電子はビームラインの軌道中心に磁場閉じ込めされるので、このような大きく曲がったビームライン形状でも陽電子ビームを線源部から試料

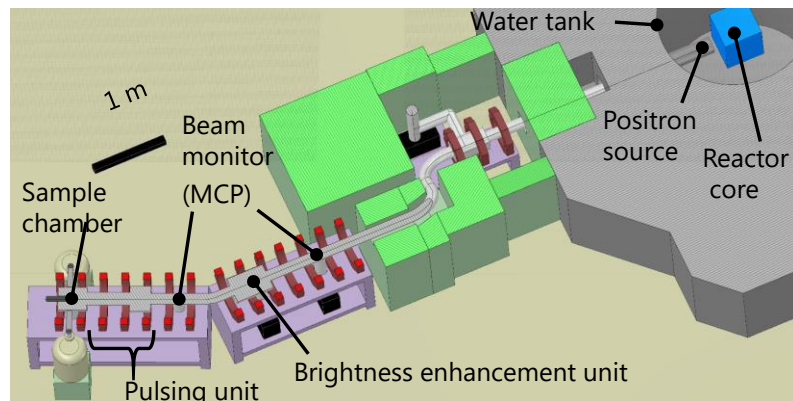


図 3.1-23 陽電子ビームラインの概念図

チャンバーまで導くことが可能である。

図 3.1-24 は陽電子ビームラインの真空排気系の概念図である。ビームラインの陽電子発生部から輝度増強装置までの部分はイオンポンプ 3 台 (IP1、IP2、IP3) を使用している。イオンポンプの立ち上げのためにターボ分子ポンプ (TMP1、TMP2) とドライポンプ (DP1、DP2) を使用している。ターボ分子ポンプと組み合わせるポンプとしてロータリーポンプが使用されることが多いが、油の影響を避けるため、潤滑油を使用しないドライポンプを採用している。ビームラインの最下流の試料チャンバー及びパルス化装置の部分は、ターボ分子ポンプ (TMP3、TMP4) 及びドライポンプ (DP3、DP4) で真空引きしている。試料チャンバー本体は試料交換に伴い真空度の変動が大きいこ

と、TMP4の取り付けられている予備排気室は試料交換のたびに大気リークを行うことから、イオンポンプではなくターボ分子ポンプのみにより真空排気を行うこととした。ビームラインの上流側、特にインナースリーブに挿入されている部分については、真空ダクトに直接コイルが巻かれているので、コイル励磁により温度上昇があり、真空度が悪化するため、原子炉の運転開始前にターボ分子ポンプを使って十分に脱ガスを行った。電離真空計がターボ分子ポンプの近くに台数分だけ取り付けられている。原子炉非運転時、コイル非通電時の到達真空度は、線源部用のターボ分子ポンプ・イオンポンプ位置では 1×10^{-6} Pa 以下、試料チャンバでは 1×10^{-5} Pa 以下であり、十分な真空度が得られている。

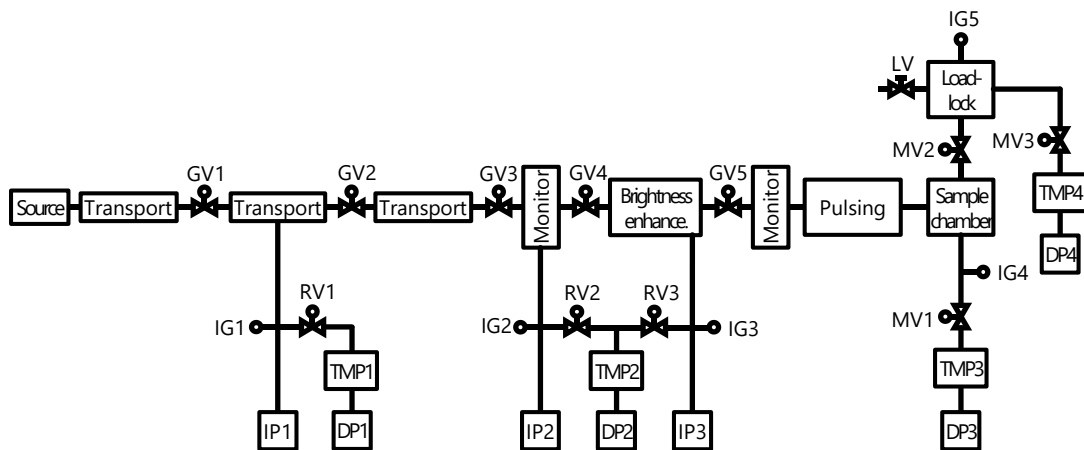


図 3.1-24 陽電子ビームラインの真空排気系

ビームラインの基本部分である線源部、磁場輸送用コイル、真空排気系などが完成した後、原子炉の運転が行われた。原子炉の出力は約1日かけて最高出力の5MWまで少しずつ増加された。その際に、線源部に最も近い真空ポンプ付近の真空度と線源部の温度を監視した。真空度は約 8×10^{-7} Paから原子炉の運転、出力の増加とともに悪化し、5MW運転時には約 1×10^{-3} Paまで達したが、その後運転を続けるうちに 10^{-5} Pa台まで改善した。先端部温度については、最初の原子炉起動後、1MW出力時には約 101°C 、5MW出力時には約 302°C までの温度上昇を記録した。磁場輸送のためのソレノイドコイルに通電すると、さらに温度上昇が起き、1MW出力時に、コイルに4Aの通電を行ったところ、約 162°C までの温度上昇であった。このような状況から、真空度と線源部温度は監視が必要な重要なパラメータであることが再確認された。

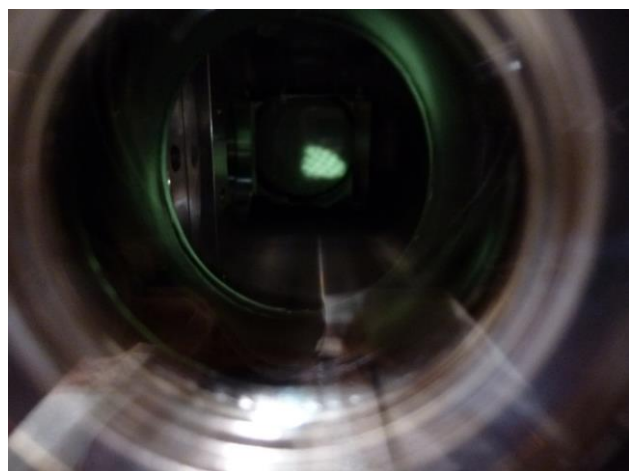


図 3.1-25 発生した陽電子ビームによるMCPスクリーンの発光

原子炉運転時に線源部に適切な引き出し電圧を印加し、磁場輸送用のソレノイドコイル、ヘルムホルツコイルへの通電を行ったところ、MCPスクリーン上の発光

が見られた(図 3.1-25)。この時、MCP 入射面には-2.5~3.0kV に電圧を印加しており、電子の入射は考えられない。このことから、陽電子の発生とビームライン下流への輸送が MCP スクリーン像により確認されたと言える。その後、ビームライン終端部に置いた半導体 Ge 検出器でも消滅ガンマ線の発生が検出され、このことから陽電子ビームの発生が確認された。半導体 Ge 検出器を ^{22}Na 線源で校正し、陽電子ビーム強度を測定した。測定時は試料を Kapton(ポリイミド)フィルムとし、陽電子加速エネルギーを 20keV とした。測定結果を表 3.1-1 にまとめる。原子炉の運転出力が 1MW の時に、ビーム強度は最大で $1.4 \times 10^6 \text{e}^+/\text{s}$ 、運転出力が 5MW の時には $6.2 \times 10^6 \text{e}^+/\text{s}$ であった。

表 3.1-1 得られた陽電子ビームの強度の測定結果

原子炉出力 (MW)	コンバータ電圧 (V)	モデレータ1電圧 (V)	モデレータ2電圧 (V)	消滅 γ 線計数率 (cps)	陽電子強度 (e^+/s)
1	10	6.5	3	239	7.0×10^5
1	30	20	10	448	1.3×10^6
1	50	30	10	471	1.4×10^6
5	50	30	10	2112	6.2×10^6

得られた陽電子ビーム強度を海外の原子炉ベース陽電子ビームラインと比較した結果を表 3.1-2 に示す。陽電子強度は他の装置に比べてまだ十分とは言えないが、線源部の中性子強度の値と線源部の面積を基準にして、陽電子の発生効率を比較すると、比較的他の装置に近い値が得られている。ただし、陽電子ビームの MCP スクリーン像から分かるように、線源部では丸い形のビームが形成されているはずであるが、スクリーン上ではビームは丸くなく、線源部で発生したビームの一部しか MCP に当たっていないことは明らかである。磁場輸送のパラメータを最適化するだけでもより高い陽電子強度を得ることが期待される。ビームラインの基本的な性能は原子炉運転時の陽電子強度により確認できた。陽電子寿命測定を初めとして、AMOC 測定など各種の測定に使用するために各基本部位の設計製作とその性能確認が必要である。

表 3.1-2 海外の原子炉ベース陽電子ビームラインとの比較

	Neutrons	Source Diameter (cm)	Slow e^+/s (Total)	Positron generation efficiency
POSH		8	4×10^8	
NEPOMUC	2×10^{14}	6.5	1×10^{10}	2.3
NCSU	2.5×10^{12}	23	7×10^8	1
KUR	3×10^{11}	3	1.4×10^6	1

(注)POSH、NEPOMUC、NCSU はそれぞれデルフト工科大学、ミュンヘン工科大学、ノースカロライナ州立大学の原子炉ベース陽電子ビームラインに対応する。

図 3.1-26 は試料チャンバーにおける試料付近の電極構造を示している。低速陽電子ビーム測定では、試料で後方散乱された陽電子や、再放出された陽電子がビームラインの上流方向に放出

され、加速電場で押し戻されて再び試料に入射することにより、サテライトピークの形成やバックグラウンドレベルの増加などを招く。このため、試料近傍の電極構造は非常に重要である。基本的には試料付近は等

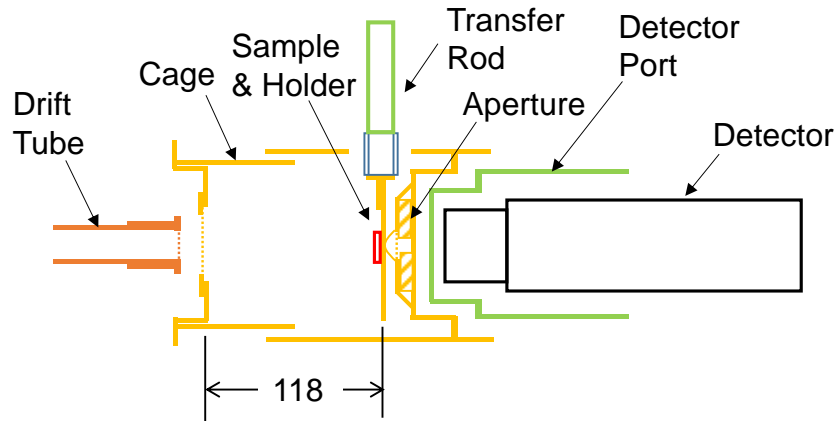


図 3.1-26 試料付近の電極構成

電位の電極で囲み、電位分布を作らないようにする方針で設計されている。これは電位分布が生じることによりレンズ効果が生じて、ビームの発散を招くためである。同様の理由でドリフトチューブから試料電極に入射する部分は、メッシュ電極を用いて、電位分布の乱れが生じないようにしている。陽電子寿命測定に用いるシンチレーション検出器は、試料後部から挿入し、できるだけ試料に近づけるとともに、検出器と試料の間にタングステンの直径 10mm のアパーチャーを置き、ビームの中心 10mm 程度から生じる消滅ガンマ線を選択的に検出するようにしている。

図 3.1-27 は、本研究のビームラインで利用可能な 4 つの測定方法に対応した検出器配置を示している。(a)は陽電子消滅寿命測定を単独で行う場合。(b)はドップラー広がり測定を単独で行う場合。(c)は陽電子消滅同時計測ドップラー広がり(Coincidence Doppler Broadening: CDB)の場合。(d)は陽電子消滅寿命測定とドップラー広がり測定の同時計数(AMOC)の場合を示している。これらの測定方法に対応するために、ビームの進行方向に対して、垂直からの 2 方向、下流側からの 1 方向の 3 方向から検出器を挿入できるような構造とした。

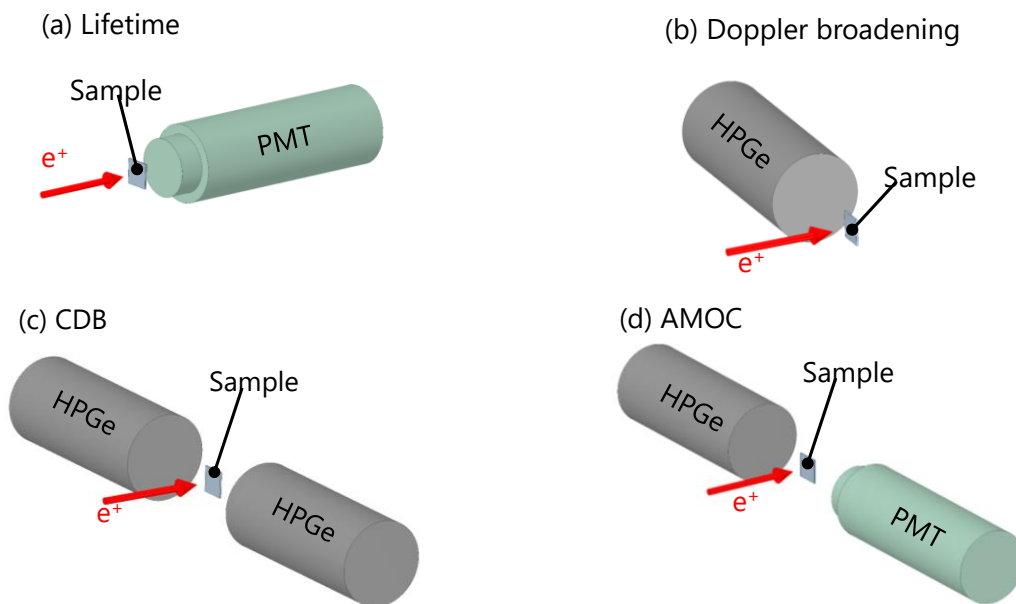


図 3.1-27 利用可能な検出器配置

ビームラインの性能を調べるため、試料ホルダーに焼鈍された Fe または Cu 板を設置し、陽電子入射エネルギー30eVでCDB測定を行った。図 3.1-28 は Cu のCDB測定の結果で、Fe のCDB測定の結果に対する比率曲線を示す。比率1を超える幅広いピークが見られ、これは Cu 元素を検出していることを示している。通常、Cuのピークは $23 \times 10^{-3} \text{mc}$ 付近に現れるが、図 3.1-28 のピークはそれより少し低い運動量で現れた。これは陽電子の入射エネルギーが低く、陽電子の多くが表面酸化膜で消滅してためであると考えられる。

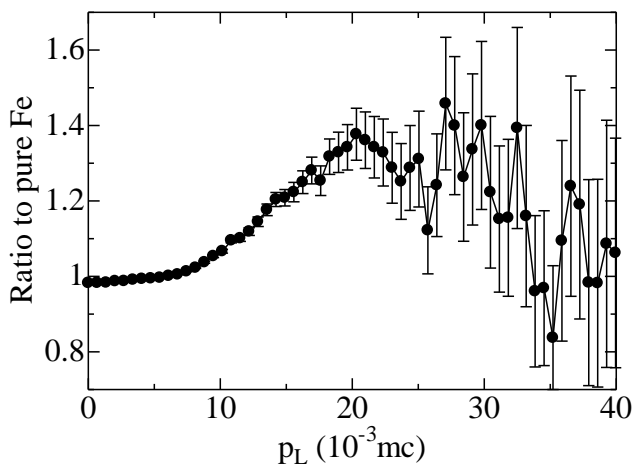


図 3.1-28 試験的に測定したCDBスペクトル

上述した通り、陽電子ビームラインを使用するに当たり、線源部の温度と真空度は重要なパラメータである。また、詳しくは高輝度化装置の所でも述べるが、ビームライン下流側に高電圧を印加する場合があります。実験者の安全のためアクリルパネルでビームラインを覆っている。また、線源部は地震があってもアウトースリーブに損傷を与えないように設計されているが、地震発生時にはビームラインを速やかに停止することが望ましい。これらの要求から、ビームラインの安全システムを設置した。図 3.1-29 は安全システムの写真を示している。(a)は真空系制御パネルの周辺の写真を示しており、パネル上の Interlock スイッチを押すと、異常が検知された場合、自動的高電圧源を止めたり、真空系を保護したりすることが可能である。また、(b)はパーソナルコンピュータ(Personal Computer:PC)の画面であるが、安全システムの監視プログラムが走っており、ビームラインの状態が表示される。さらに、真空度や線源部の温度のログを取ることができる。また異常時には、ユーザーにメールで知らせる機能を持っている。この監視プログラムのインストールされた PC を使い、ローカルエリアネットワークを通じて炉室外からもシステムの状況を監視できる。

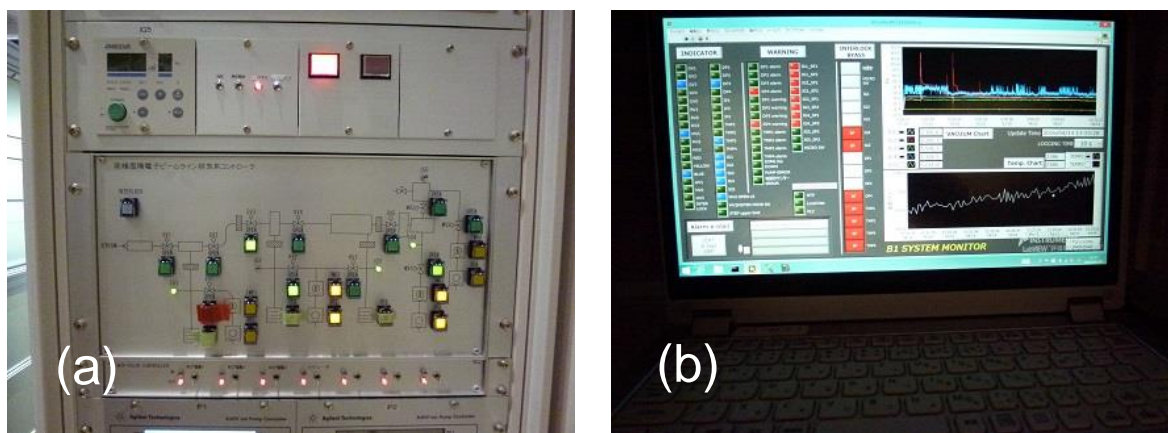


図 3.1-29 安全システムの写真

(2) パルス化装置の開発

陽電子ビームラインのパルス化装置は、陽電子消滅寿命測定には必須であり、AMOC測定装置の一部を構成する。本研究のパルス化装置は、基本的には、産業技術総合研究所で開発された装置と同様の原理で設計されている。図 3.1-30 にその概念図を示す。連続的に来る 10eV オーダーの陽電子ビームをメッシュ電極による透過型のチョッパーで幅 2~3ns 程度に陽電子をパルス化する。次に 200eV にビームを加速、プリバンチャー電極によりパルスを圧縮する。そして、バンチャー電極によりさらにパルスを圧縮し、ドリフトチューブを経て、試料上で最終的なエネルギーまで加速する。プリバンチャーは円筒型電極となっており、入口と出口で高周波電場によるパルス圧縮が起きる。バンチャー電極は 1/4 波長共振空洞となっており、空洞の終端部のギャップに加速電場を発生させる。試料上に到達する時点で時間的な集束が起きるように各部位の電場を調整し、最終的には 100ps 程度のパルス幅にすることを目的としている。

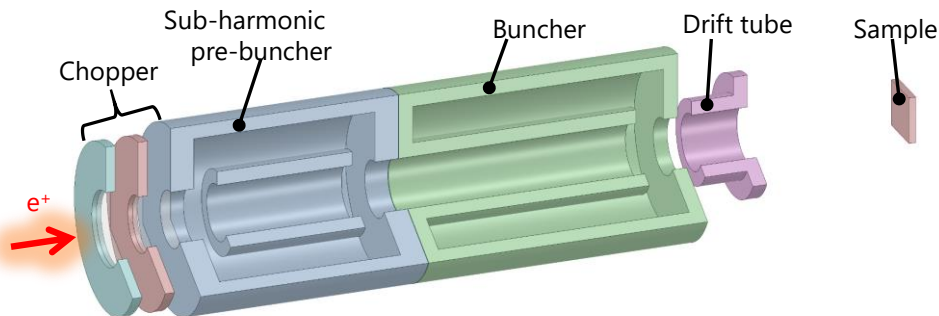


図 3.1-30 パルス化装置の構成

図 3.1-31 はパルス化装置の駆動回路のブロック図を示す。チョッパー、プリバンチャー、バンチャーの 3 系統の回路に分けられるが、それらの回路は同期して動作させる必要があるため、単一のアナログ高周波信号発生器の出力を分配して用いている。基本周波数は 125MHz の設計となっているが、バンチャー電極の共振周波数に合わせる。バンチャー電極にはチューナーが付属しており、共振周波数の微調整が可能である。チョッパー電極とプリバンチャー電極は基本周波数を 4 分周した周波数で駆動する。3 系統の信号の出力はそれぞれ、アッテネータで調整する。時間的にはチョッパー電極のタイミングを基準とし、それに合わせる形でプリバンチャー電極とバンチャー電極に印加される高周波信号の位相を変える。そのため、プリバンチャー電極とバンチャー電極の回路には位相調整回路が装備された。またチョッパー電極に印加されるパルス波形の間隔は基本的には基本周波数の 1/4 であるが、パルス発生回路により間引きを行うことができ、基本間隔の N 倍に設定できる。N の値は 1 から 12 まで可変できる。またパルス幅は 0.5ns の倍数で可変できる。図 3.1-32 は 3 種類の電極に印加される入力高周波波形を示したものである。この時チョッパー回路では N=1 の設定となっている。チョッパー電極に印加される波形はできる限りパルス先端が鋭くなるような設定とするが、パルス幅の設定を狭くしていくと、パルス波高の減少を招くため、必ずしも設定値を小さくすれば良いわけではなく、図 3.1-32 の場合はパルス幅の設定値は 1ns であった。

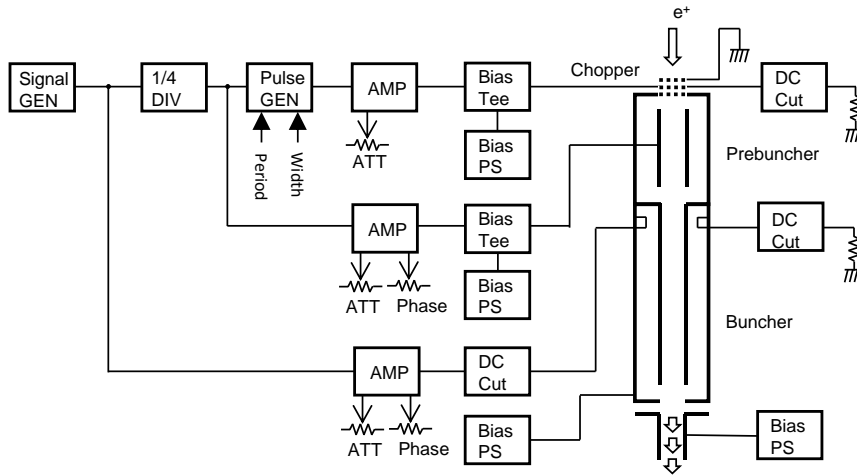


図 3.1-31 パルス化装置の駆動回路のブロック図

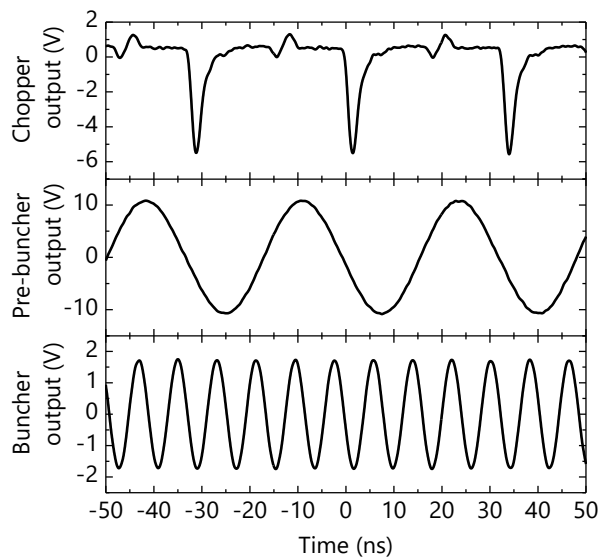


図 3.1-32 パルス化装置の入力波形

プリバンチャー電極とバンチャー電極へは正弦波が印加される。電極への高周波の印加を行うと反射波が生じるが、正弦波の場合は、波形への影響は無視できる程度であった。チョッパー回路の波形では反射波の影響がサテライトピークの形で見られるが、それでもパルス化には影響しない程度であった。チョッパー電極は共振空洞であり、共振周波数にあわせた周波数を最適化する必要がある。図 3.1-33 はチョッパー電極の周波数特性を示す。入射電力と反射電力を、周波数を変えながら測定し、その比をプロットしたものである。明瞭な共振特性が見られ、共振時の入射電力／反射電力比は約 20dB(100 倍)であり、パルス化装置として十分な特性を持っていることが分かった。また共振周波数チューナーを挿入した状態にしているので、共振周波数はバンチャー単体の設計共振周波数より低く約 122MHz の値が得られた。

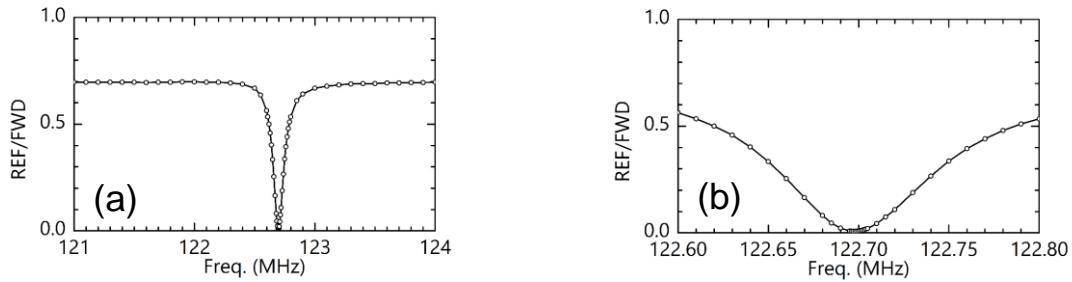


図 3.1-33 バンチャー電極の周波数特性

パルス化装置の基本性能の確認を電子ビームで行った。最終的には陽電子寿命スペクトルの時間分解能として十分な値が得られるようにパルス化装置の調整を行うことが必要であるが、陽電子寿命スペクトルは測定対象試料の寿命値の影響を受けるため、純粹にパルス化装置の特性を調べるのであれば、電子ビームを用いる方法がより適している。電子源としては、陽電子と類似した強度と空間分布を持つビームを得るために、光電効果を利用した電子源を用いた。ターゲット材料としてはマグネシウム(Mg) (仕事関数 1.2eV)を使い、光源として紫外線ランプ

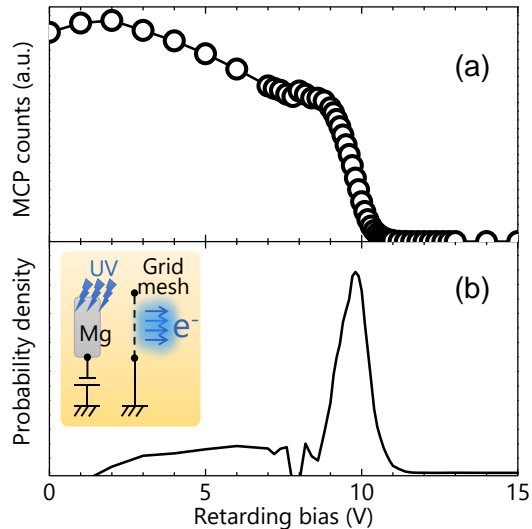


図 3.1-34 パルス化装置の試験に用いた電子源の特性

(公称発生波長 254nm)を使用している。真空中に置いた Mg に対して、真空外から窓を通して紫外線を照射する。Mg の前に置いた引き出し電極により電子ビームを引き出す。引き出し電圧は 10V とした。実際には引き出し電極をグラウンドレベルに固定し、Mg の方に -10V を印加している。図 3.1-34 は使用した電子源の特性を示している。チョッパー電極にパルス波形なしで直流バイアス電圧だけ印加し、通過する電子ビーム強度のバイアス電圧依存性を調べた。(a)は測定データで、(b)はそれを微分した結果である。(b)からは電子ビームのエネルギー分布に対応し、10eV をピークとする電子ビームが得られていることが分かる。エネルギー分布のピークは、ほぼ引き出し電圧の値に近く、紫外線ランプから出る光子のエネルギーは、大半が Mg から電子を引き出すために使用されていることが分かる。

図 3.1-35 は電子ビームのパルス化実験に用いた検出器と回路のブロック図である。電子ビームの検出には、陽電子と異なりガンマ線を用いることができないため、アノード電極付の MCP を使用した。ガンマ線を検出する際にはシンチレーション検出器を使用し、光電子増倍管から検出信号を取り出すが、アノード電極付 MCP からはほぼ類似の信号が得られることが分かっている。電子 1 個が入射すると MCP のアノード電極から負のパルス信号が 1 回出力される。このパルス信号と、チョッパー信号の発生回路から得られたパルス信号をそれぞれ、コンスタント・フラクション弁別器(Constant Fraction Discriminator:CFD)回路に入力してパルス波高の変動の影響を除

いた後に、TAC(Time Amplitude Converter)回路でその時間差をパルス波高に変換し、得られたパルス波高分布をマルチチャンネルアナライザ(Multi-Channel Analyzer:MCA)で調べた。陽電子寿命測定の時と同等のパルス化を行うためには、MCP の入射面に陽電子寿命測定と同様に加速エネルギー相当の高電圧を印加する必要がある。このため、検出回路は全体に高電圧を印加した電源ラックに収納し、必要な電力は絶縁トランスを通じてグラウンド側から供給した。MCA の測定結果を見るための PC は実験者が直接操作できるようにグラウンド側に置きたいので、光ファイバーによるケーブルを通して、MCA と PC 間を接続した。

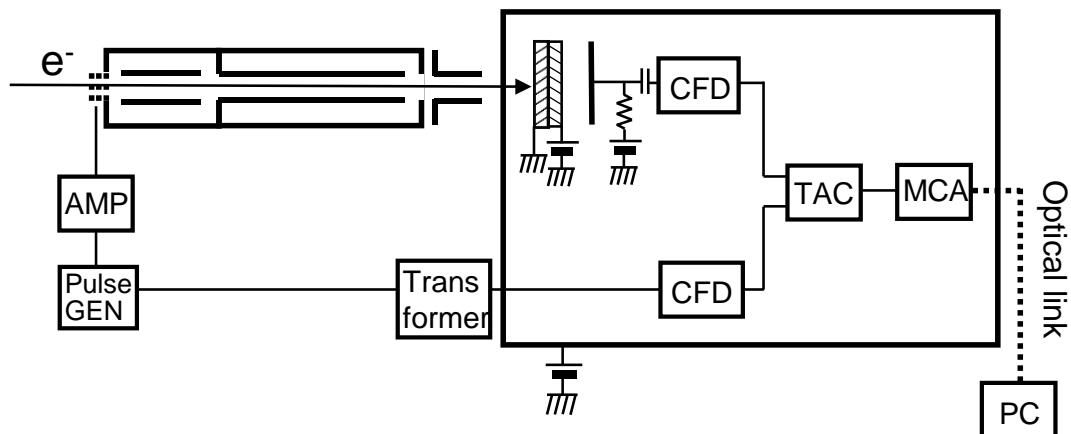


図 3.1-35 パルス化装置の試験回路のブロック図

上述の測定回路で電子ビームのパルス幅を測定する前に、測定回路単体の時間分解能を測定した。図 3.1-35 の回路において、チョッパー信号を分岐し、アノード電極付 MCP からの信号の代わりに CFM 回路に供給した。二つのチョッパー信号を測定することになるが、信号を供給する同軸ケーブルの長さを変えることで、二つの信号間の一定の時間差を測定することになり、検出器を除いた測定系の時間分解能を測定することができる。図 3.1-36 に測定結果を示す。パルス間隔の時間分布が得られ、その半値幅は 44ps であった。目標とするパルス幅は 100ps 程度であるため、十分な値が得られている。

次に、電子ビームを入射し、チョッパー、プリバンチャー、バンチャーのパラメータを調整しながら図 3.1-35 の測定回路により電子ビームパルスの時間分布を測定した。その結果を図 3.1-37 に示す。ほぼ左右対称のピークの尖った時間分布が得られている。その半値幅は 135ps であった。設計の参考とした産業技術総合研究所低速陽電子ビームラインのパルス化装置(時間分解能 250ps 以下を実現)で同様に実験を行った際には 153ps の値が報告されており、電子ビームパルス幅 150ps が一つの目安となる値と言える。この値と比べて、本研究では十分なパルス化の性能が出ていることが分かった。図 3.1-36 に示した測定系の時間分解能を $\Delta \tau_{\text{circuit}}=44\text{ps}$ 、パルス化実験で得られたパルス幅を $\Delta \tau_{\text{total}}=135\text{ps}$ 、回路の影響を除いたパルス幅を $\Delta \tau_{\text{pulse}}$ とすると、近似的には

$$\Delta\tau_{\text{total}} = \sqrt{\Delta\tau_{\text{circuit}}^2 + \Delta\tau_{\text{pulse}}^2} \quad (3-11)$$

の関係があると考えられ、その結果、 $\Delta\tau_{\text{pulse}}=128\text{ps}$ という値が得られる。この値は検出器の分解能を含んだ値であるので、電子ビームのパルス自体は、ほぼ 100ps 程度の値が得られていると予想される。この結果からも、設計時に予定していた性能は得られていることが分かった。

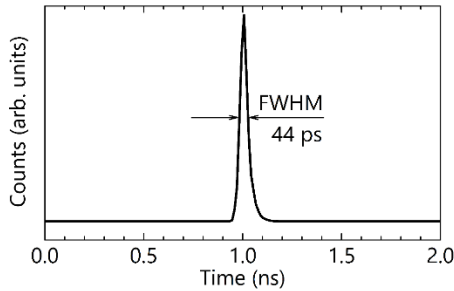


図 3.1-36 測定回路の時間分解能測定結果

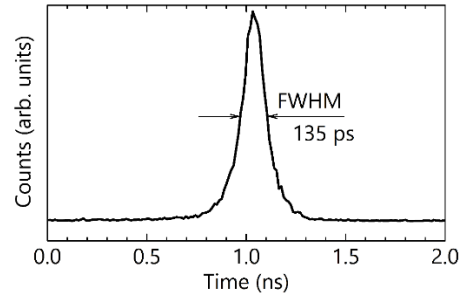


図 3.1-37 電子ビームのパルス化の結果

電子ビームのパルス幅が測定できたため、パルス幅への磁場輸送の影響を調べた。パルス化装置の回路のパラメータは最適化したが、輸送磁場の最適化を行う意味もある。電子源のヘルムホルツコイルの励磁電流を変化させ、パルス幅の依存性を取った結果を図 3.1-38 に示す。(a) はコイルの電流値に対する依存性で、(b) は同じ実験において、電子源の磁場強度でプロットした結果である。明らかに発生部の磁場がパルス幅に影響していることが分かる。原因としては発生部とパルス化装置との磁場強度の差による直接的な影響と、磁場が変わって、パルス化装置を通る電子ビームの軌道が変わったことによる間接的な影響の二つが考えられる。

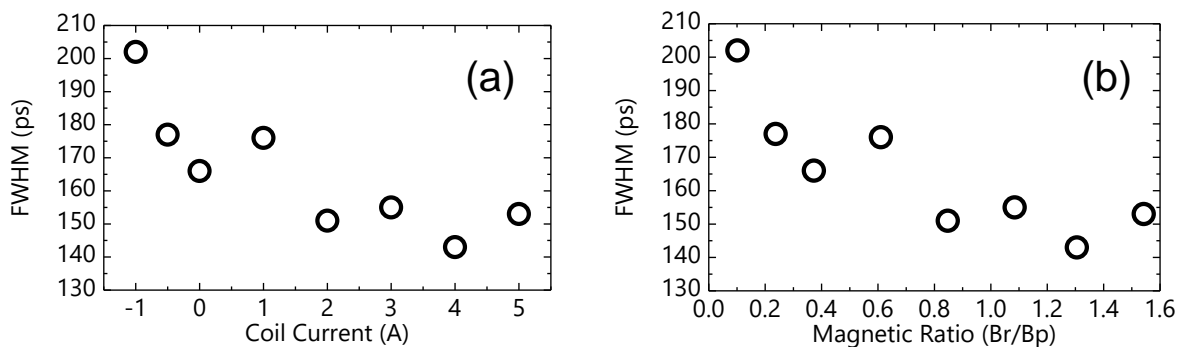


図 3.1-38 電子ビームパルス幅のコイル電流依存性

図 3.1-39 は 20keV の陽電子ビームで試験的に得られた Kapton の寿命スペクトルである。まだ調整が十分ではなく、ピーク/バックグラウンド比が二桁程度で、しかもバックグラウンドが平坦でなくサテライトピークが見られる。2 成分からなる分解能関数を仮定してスペクトルの解析を行ったところ、分解能関数の第 1 成分は 0.34ns であり、第 2 成分は 3.5ns であった。測定に直接影響する第 1 成分に関しては、実用的な時間分解能に近い値が得られている。また、試料の寿命値として 1 成分を仮定したが、その結果、0.44ns の値が得られている。Kapton の寿命値は、これまでの研究からは約 0.38ns の値が得られており、それよりは長い寿命値となっている。これは陽電子のパルス化が十分ではなく、スペクトルの裾に分解能関数の第 2 成分など不要なバックグラウンド成分が重畳しているためではないかと考えられる。いずれにしても、試験運転としては十分な性能が得られており、さらに調整を行えば、より実用的なレベルに達することが期待される。

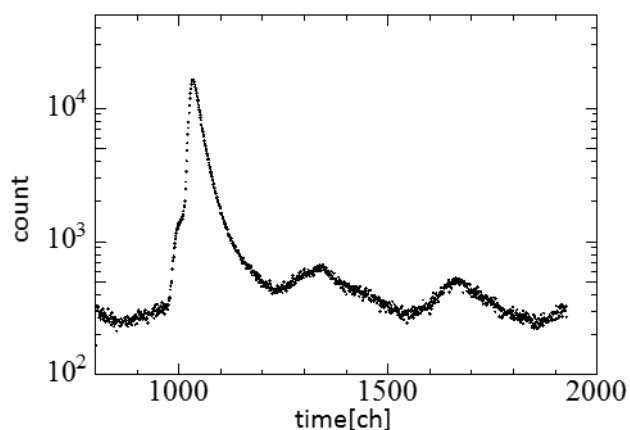


図 3.1-39 陽電子のパルス化の結果

(3) 高輝度化装置の開発と評価

本研究で開発した陽電子ビームラインの線源部の直径は 30mm あり、形成されるビームもこれに準ずる。一方、実用的な試料サイズは 10mm 以下であることが多い。また、最適な条件でパルス化を行うためには、パルス化電極の中央付近だけを使えるようなビーム径であることが望ましい。これらの事を考えると、初期ビーム径 30mm のビームをそのまま使うことはできない。最も簡単な方法としては、アパーチャーを用いてビームを制限する方法がある。ただしアパーチャーを用いると、通過しなかったビームを捨てることになるため、貴重な陽電子の強度を大きく失うことになる。一方、集束レンズを使ったとしても、単に集束しても焦点で集束された後、ビームは広がってしまうため、そのまま輸送することはできない。集束した状態でビームを輸送するために、高輝度化という手法を導入した。

図 3.1-40 に高輝度化装置の概念図を示す。線源部から 10eV オーダーのエネルギーで磁場輸送されてきた陽電子ビームを加速した後、いったん磁場の無い空間に開放する。ビームは発散するが、それを磁界レンズで集束する。集束の焦点付近に再減速材と呼ばれる金属膜(本研究では単結晶 Ni)を置く。陽電子は金属に対して負の仕事関数を持ち、仕事関数の値だけエネルギーを与えられて、金属膜表面から再放出される。陽電子の入射エネルギーと金属膜の厚さをうまく選べば、入射した面と反対側の面で再放出を効率良く行うことができる。再放出された陽電子は再び磁場輸送により試料チャンバーまで輸送する。

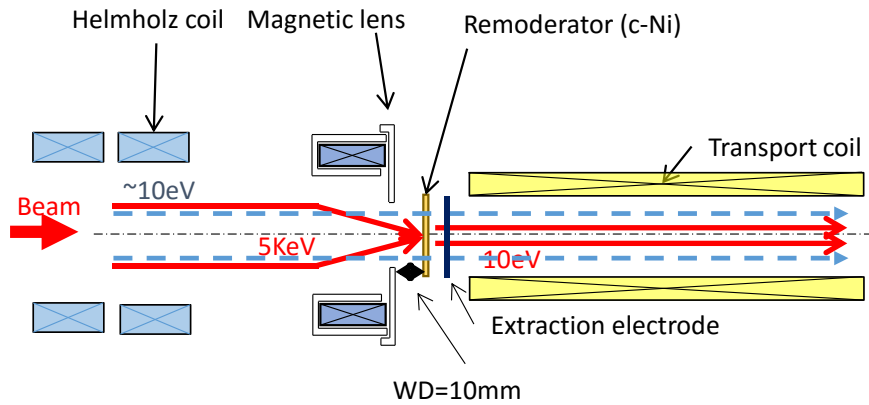


図 3.1-40 高輝度化装置の概念図

単に集束するだけでは、陽電子ビームの輝度(単位面積、単位立体角あたりの陽電子強度)は変化しない。集束時に再減速材を通すことで、陽電子の強度はある程度失われるものの、発散角が低減されるため輝度は増加する。これが高輝度化の原理である。本研究では、集束前の加速エネルギーを 5keV とし、再減速材として厚さ 150nm の単結晶 Ni 膜を用いる。この時、再減速材において入射する陽電子と再放出される陽電子の強度比(再減速効率)は 10%から 20%の値が期待できる。再減速効率を 10%としても、レンズの集束率を 3.3 倍より大きくすれば良い計算となり、輝度増強は十分可能である。なお図 3.1-40 には、輝度増強装置を囲む磁場輸送用の大型のヘルムホルツコイルが描かれていないが、輝度増強しない時は通常どおり使用し、輝度増強する場合には使用しないで、図中に示されたレンズ周辺の小型のコイルを利用する。

設計の指針としては、大きく分けて二つある。(1) 輝度増強しない場合には、通常どおり初期ビーム径 30mm のビームをそのままパルス化装置、試料チャンバーまで輸送できること。(2) 再減速材付近の磁場とパルス化装置の付近の磁場を同程度(磁気比 1)とすること。これら二つの方針に従って設計を行った。基本設計は産業技術総合研究所で開発された陽電子マイクロビーム装置の考え方に従っているが、産業技術総合研究所の装置では輝度増強後、静電場輸送するのに対し、KUR の装置では磁場輸送する点が大きく異なる。高輝度化装置の設計にあたっては、計算機コードを利用して電磁場および軌道解析をおこなって最適な構造を決定した。使用したコードとして、独自に開発したプログラムの他に、有限要素法による電磁場解析ソフト Poisson Superfish コード及び、荷電粒子軌道計算ソフト、ジェネラル・パーティクル・トレーサー (General Particle Tracer:GPT) コードを用いた。

使用する磁界レンズはヨークが 1 個でコイルケースと分離できる構造とした。この構造とすることで、軟鉄製のヨークを真空中に置いて再減速材にできるだけ近づけるとともに(集束率を向上することができる)、コイルは大気側に置いて、コイルの発生する熱を効率よく放熱することができるメリットがある。図 3.1-41 は、磁界レンズ周辺の磁場分布(a)と再減速材位置における磁場強度をヨーク内径を変えて計算した結果である。この計算により、ヨーク内径を 50mm とすると、再減速材付近の磁場は約 50G となり、パルス化装置付近の磁場と同等の値にすることができる(磁気比を 1 にすることができる)。また、ヨーク内径が 50mm あれば、高輝度化しない場合のビームをそのまま通過させることが可能である。この計算に基づき、ヨーク内径を 50mm に決定した。

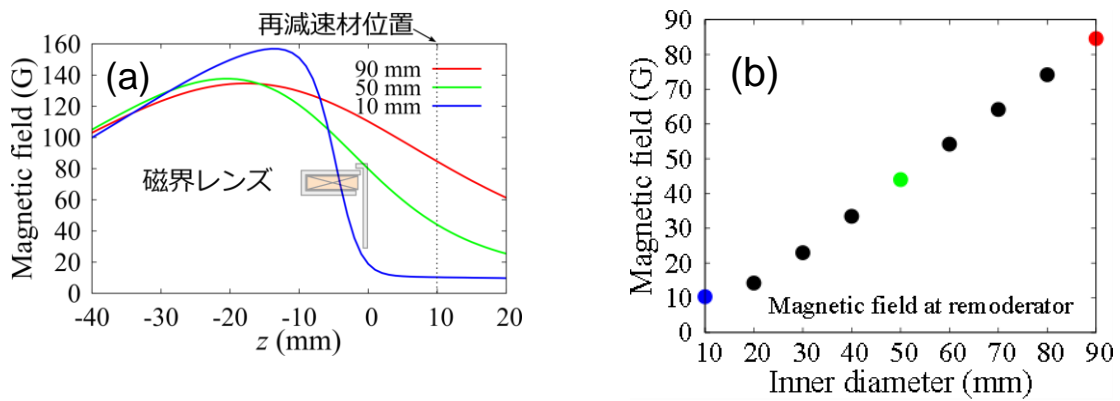


図 3.1-41 再減速位置での磁場強度の計算

決定したレンズ構造に基づき、GPT コードで陽電子ビーム軌道の計算を行った。図 3.1-42(a) はその計算結果の一例を示す。上側の図は軌道計算の結果で、下側の図は計算に用いた磁場の分布である。集束前の加速エネルギーは 5keV、再減速後のエネルギーは 10eV で計算している。ビームはいったん発散した後、磁界レンズで集束されて再減速材に集束された後、再減速材の反対側から再放出されたビームがビーム径をほぼ保ったまま磁場輸送されることが図 3.1-42(a) から分かる。また、図 3.1-42(b)は、高輝度化しないでビームを通過させる場合の計算結果である。この場合、輸送のためヘルムホルツコイルで発生する磁場を磁界レンズのヨークが乱すことになるため、磁界レンズを弱く励磁することで、磁場の乱れを最小限に抑え、初期ビーム径 30mm のビームをうまく輸送できることが示された。

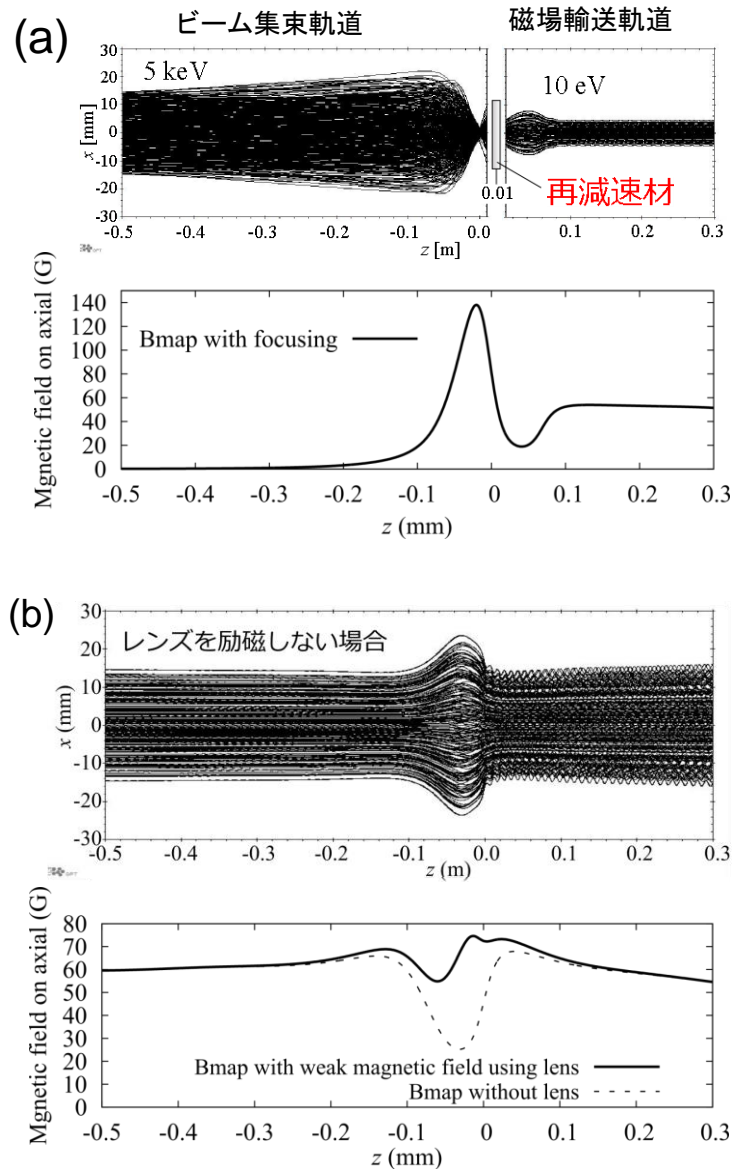


図 3.1-42 高輝度化装置内のビーム軌道の計算

図 3.1-43 は高輝度化装置の構成を示している。基本的には当初から設置されている大型のヘルムホルツコイル(図中LD、LE、LF)を残して、高輝度化を行わない時には、従来と同様に磁場輸送に使用する。高輝度化装置固有の部品として、小型のヘルムホルツコイル(図中MA、MB)とソレノイドコイル(図中SC)、加速ギャップ、磁界レンズを設置した。再減速材位置には、再減速材ホルダーと、ビーム径確認用のスクリーン付MCAが設置された。この二つの部品は出し入れ

が可能な機構となっており、高輝度化しない時と
 ビーム径確認の時には再減速材ホルダーを軌道中
 心から外し、スクリーン付 MCA についても、ビー
 ム径確認の時以外には軌道中心から外すという使
 い方ができるようにした。図 3.1-44 に製作した
 高輝度化装置の外観と磁界レンズの写真を示す。
 磁界レンズのヨーク、再減速材ホルダー、スク
 リーン付 MCP、ソレノイドコイル(SC)などを収め
 るために、高輝度化装置の真空チャンバーは前後
 のビームラインに比較して径の大きいものとなっ
 ていることが分かる。また、スクリーン付 MCP か
 らの発光を大気側から観察するための窓や、再減
 速材の熱処理を監視するための窓などが付いてい
 る。磁界レンズの写真は真空フランジに組み込ん
 だ状態を示しているが、先に記したように、ヨー
 クは真空側、コイルは大気側に設置される。写真
 はヨーク側から撮影されたもので、設計段階で
 最適化を行った直径 50mm のヨーク内径を矢印で示す。

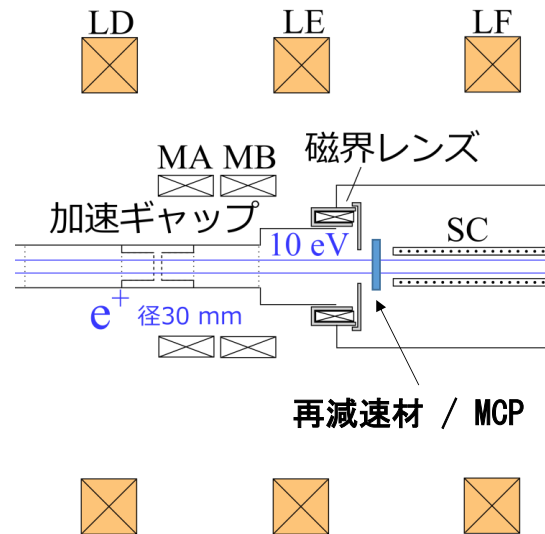


図 3.1-43 高輝度化装置の構成

磁界レンズ

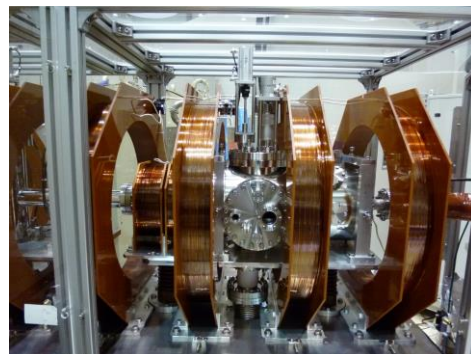
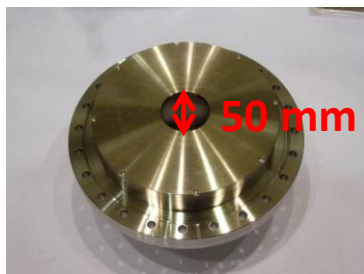


図 3.1-44 製作した高輝度化装置の外観と磁界レンズの写真

本システムでは、高輝度化を行うためには陽電子ビームを 5keV まで加速する。そのため高輝度化装置から下流方向はすべて 5keV の電位に保つことになる。線源部を基準とした電位(ポテンシャル)分布を図 3.1-45 に示す。線源部には 10eV オーダーの正のバイアス電圧を印加する。実際にはコンバーター、モデレーターには電位の勾配をつけるためそれぞれすこしずつ異なる電圧を印加するが、この図では詳細は省略している。線源部を出たビームダクト部分がグラウンド電位となり、高輝度装置の部分で-5kV で加速する。その後は、パルス化装置までは同電位を保ち、パルス化装置内では、チョッパーの入口電極とプリバンチャー・バンチャー電極間は約 200V の電位差、チョッパーの入口電極とドリフトチューブ電極間は約 500V の電位差を与える。試料には V_{sample}^+ として任意の電圧を印加し、陽電子の試料への入射エネルギーを決定する。測定時の陽電子の加速エネルギーは V_{sample}^+ であり、高輝度化に必要な加速電圧 5keV を差し引いたものになる。試料に電圧するための高圧電源は最大-30kV の電源を用意したので、非高輝度化時には最大

加速電圧 30keV、高輝度化時には高輝度時には最大加速電圧 25keV までの加速を行うことが可能である。

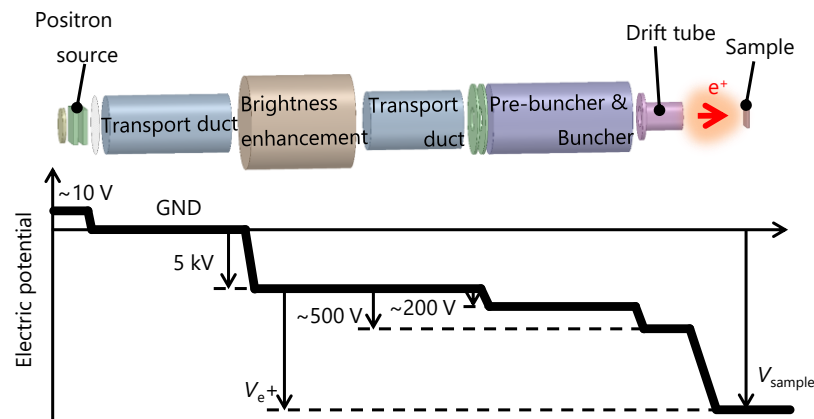


図 3.1-45 高輝度化時の線源部から試料までの電位分布

このように、高輝度化時にはビームライン下流全体に -5keV が印加され、パルス化装置の駆動電源も例外ではない。 -5keV に印加された場合でもパルス化を行うことができるように、関連する電源類を独立したラックに収め、ラック全体をビームライン下流部と同電位にできるようにした。図 3.1-46 はパルス化装置の電源類を収納した電源ラックの写真である。全体をアクリルパネルで囲み、AC100V の電源は 10kV の耐圧を持つ絶縁トランスを通じて供給している。パルス化装置の電源の制御に関しては、一部は光ファイバーケーブルを通じて遠隔制御できるが、まだすべての電源を制御できるようにはなっていないため、遠隔制御できない電源については、絶縁棒を用いた手動制御としている。外部制御用インターフェースは準備されているため、最終的にはすべての回路を遠隔制御にすることが可能である。



図 3.1-46 高輝度化に対応したパルス化装置用の電源ラック

高輝度化装置の性能を確認するため、電子ビームによる集束実験を行った。電子源はパルス化装置の実験で使用したのと同じである。出口側のアパーチャーを交換することで初期ビーム径を適宜変更できる。図 3.1-47 は高輝度化装置の集束実験の概念図を示す。電子源は高輝度化装置の載っている架台の最上流側に設置されており、引き出し電圧はパルス化の実験の時と同じ 10V である(図 3.1-34 参照)。コイルに関しては、大型ヘルムホルツコイル LA、LB、LC と、集束コイルを使用した(図中の塗りつぶしたコイル)。集束ビーム径は再減速材位置に設置したスクリーン付 MCP で観察し、スクリーン上のビームスポット像を真空チャンバー外から窓を通して一眼レフカメラで撮影する。そして、得られた画像データをコンピューター上で画像処理と解析を行いビーム径を計算した。画像解析の際には、MCP 入射面の直径は 10mm であるので、MCP 外径を基準寸法とした。一眼レフカメラで画像取得するにあたり、カメラ自身による画像変換処理を避

け、カメラのイメージセンサ(CCD)で得られた生データを記録する設定とした。また、MCPの印加電圧についても、電子ビーム強度と画像の強度データとの間に、出来る限り直線性が保たれ、強度データの飽和が起きないように値を選んで測定を行った。

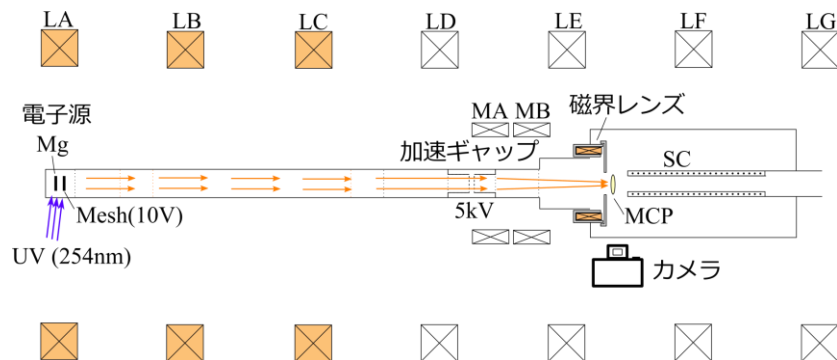


図 3.1-47 電子ビームを用いた高輝度化装置の集束実験の概念図

図 3.1-48 は電子ビームによる集束実験結果を示す。この時に電子源の初期ビーム径は 15mm であった。グラフ上部の 4 枚の写真は集束時に MCP のスクリーンに得られたビームスポットの画像である。それぞれの画像からビーム径の半値幅を計算し、磁界レンズの電流依存性としてまとめたものがグラフである。電流 2.35A の時に 2.9mm の最小ビーム径が得られた。ビーム径が 15mm から 2.9mm に集束されたということは面積比では 1/26.8 の集束になる。輝度を比較する際、発散角は輝度増強前後で一定とし、再減速材の効率が 10% とすると、2.68 倍の輝度増強ができる。

一方、同じ実験条件において、粒子軌道計算コード GPT で電子の集束をシミュレーションした結果を図 3.1-49 に示す。粒子軌道だけでなく、再減速材位置でのビームの入射位置、入射位置と粒子個数のヒストグラム表示を示した。ヒストグラム表示の半値幅からビーム径を計算したところ、最も集束が行われる条件でビーム径 3.1mm の値が得られている。実験におけるビーム径測定の精度、粒子軌道計算における入力パラメータの精度などを考慮すれば、良い一致を示していると考えられる。

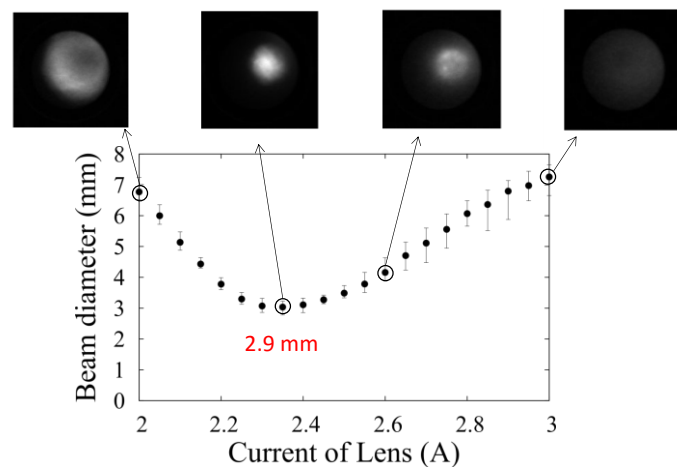


図 3.1-48 集束ビーム径のレンズ電流依存性

図 3.1-50 は、軌道計算シミュレーションから得られるビーム径のレンズ電流依存性の計算結

果である。図 3.1-48 の実験では初期ビーム径を 15mm としたが、この計算では 30mm の場合も計算している。初期ビーム径 30mm の場合には最小ビーム径 5.5mm が得られており、図 3.1-48、図 3.1-49 の結果から、実際のビーム集束もこれに近い値が得られると期待される。すなわち、目標とした 10mm 以下のビーム径は十分に実現可能である。また、磁界レンズの励磁電流が 2.3~2.4A の時、再減速材位置での磁場の値は 41~42G であり、磁気比 1 に近い値が実現できたことも分かった。

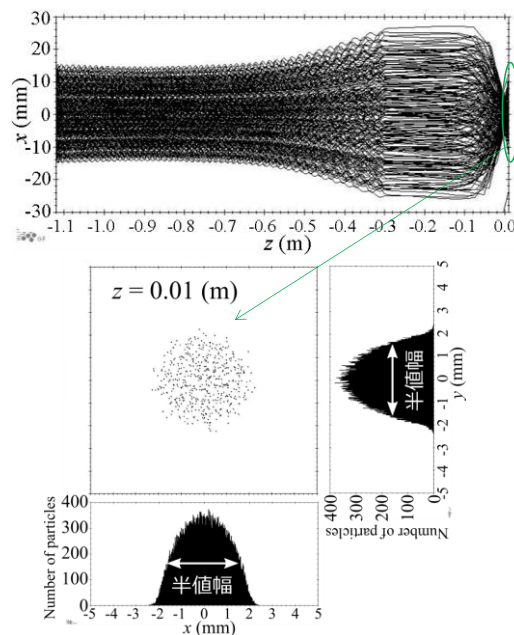


図 3.1-49 電子ビーム集束実験に対応した粒子軌道計算の結果

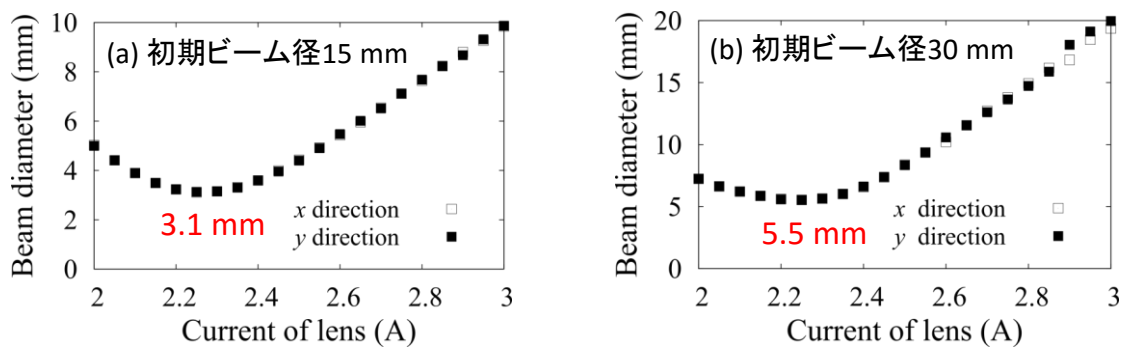


図 3.1-50 粒子軌道解析計算で得たビーム径のレンズ電流依存性

このように当初目標とした 10mm 以下のビーム径、磁気比 1 に近い磁場分布、非高輝度化時のビーム通過という要件を満たすことができた。電子と陽電子は電荷が逆であるだけで質量は同じであり、電源の極性を逆転するだけで同じ集束特性が得られると考えられる。このことから、高輝度化装置の性能を確認できたと考えて良い。

(4) 装置全体としての評価

ここまで示した様に陽電子ビームライン(図 3.1-51(a))の以下の各要素技術について開発を行

い、その性能確認を進めた。

- ・ビームライン本体(線源部、磁場輸送部、試料チャンバー、安全システム)
- ・パルス化装置
- ・高輝度化装置

その中で、本ビームラインを用いて陽電子の発生と試験的な陽電子消滅寿命測定及び CDB 測定に成功している。パルス化装置の最高性能の評価と高輝度化装置の集束特性の評価は電子ビームで行っているが、電子と陽電子のビーム制御に関する類似性から、得られた結果はそのまま陽電子で実現可能である。これらの事から、KUR に設置した高強度陽電子ビームラインは AMOC 測定を行うために十分な性能を持っていることが示された。

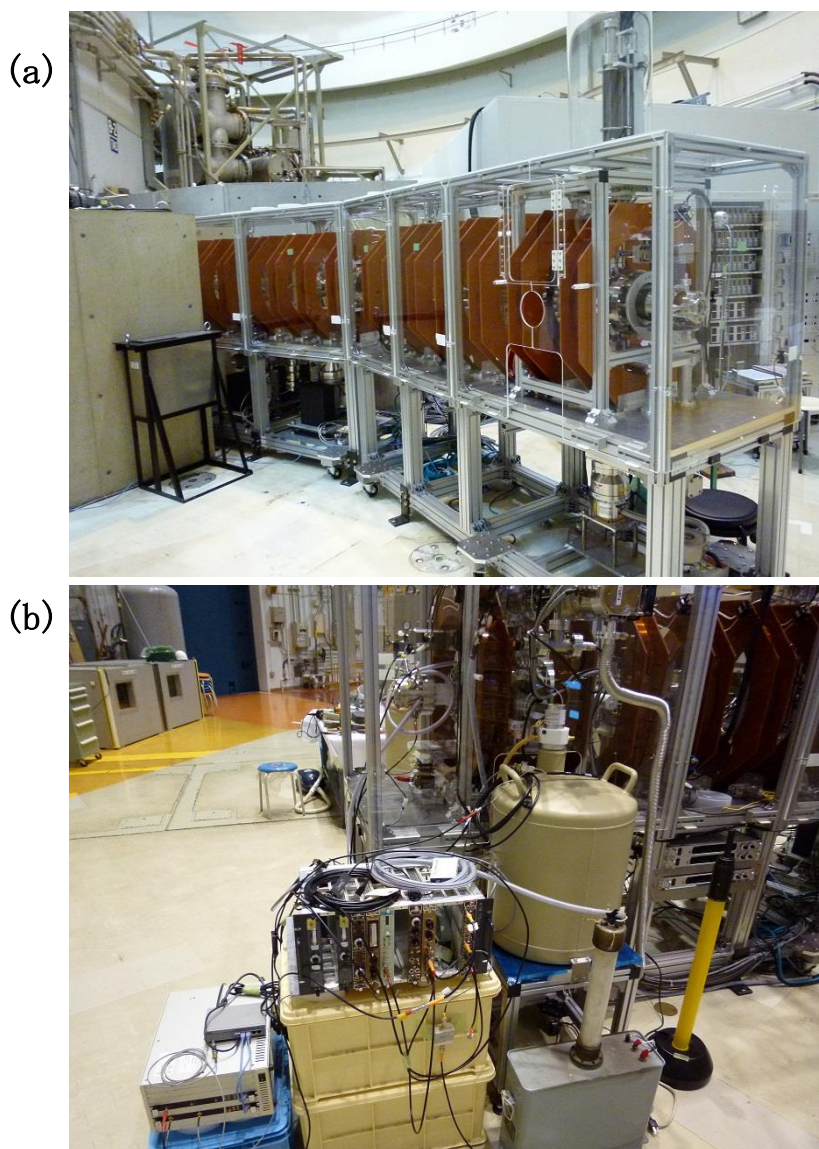


図 3.1-51 (a) 本研究で開発した陽電子ビームラインの外観写真, (b) KUR ビームラインに設置された AMOC 装置

陽電子消滅 AMOC 装置の調整は「3.1 a(4)」に従って平成 27 年度に行い、ビームラインに設置した。外観図を図 3.1-51(b)に示す。KUR が再開しなかったために、照射試料の分析は東北大において「3.1 a(5)」の結果を導いた。

c.3 次元アトムプローブ(3D-AP)分析[5][6][7]

3次元アトムプローブ(3D-AP)は、実空間の元素分布をほぼ原子レベルの空間分解能で分析できる手法である。このため、大きさがサブナノメートル程度の SC も観察可能であり、SC の直径、数密度、化学組成などの情報が得られる。本研究では、エネルギー補償装置(リフレクトロン)、局所電極(Local Electrode)を備えたエネルギー補償型レーザー補助局所電極アトムプローブ(CAMECA 社製、LEAP3000X-HR、現在 LEAP4000HR に更新)を用いた。構成図を図 3.1-52 に示す。

本研究では、瞬間的に電界強度を高めて試料を電界蒸発させるパルス電圧モードと、レーザーを試料に照射し瞬間的に試料に熱を加えることで電界蒸発を誘発させるレーザーパルスモードとを必要に応じて切り替えて 3D-AP 測定を行った。パルス電圧測定はレーザーによる熱影響がないため位置分解能は高いが、試料が破壊し易い。一方レーザーパルス測定は、レーザーによる電界補助機構により試料が破壊し難いが、熱影響により断面方向の位置分解能はパルス電圧測定より劣る。ちなみに深さ方向の位置分解能はパルス電圧測定と同等と考えられている。本研究では監視試験片において、位置分解能が重要な析出物組成や粒界偏析の評価はパルス電圧測定を行い、統計精度を高めるために大体積を必要とする析出物数密度の評価はレーザーパルス測定を行った。また Cu の拡散実験では、Cu-母相界面付近は機械的強度が弱く試料が破壊し易いためレーザーパルス測定を行った。拡散は深さ方向の位置分解能が重要なため、レーザーパルス測定で良いと考えられる。

3D-AP 測定のための針状試料作製では、電解研磨法(約 $0.5 \times 0.5 \times 10\text{mm}$ の角柱に試料を切り出し、電界研磨を用いて試料を針状にする方法)および FIB 法(FIB を用いて試料を Si 製土台にマイクロサンプリングし、針状に加工する方法)の 2 通りを用いた。電界研磨法は試料の破壊が比較的起こりにくく、また FIB 法では、後述の高分解能の FE-SEM 付き FIB を使用することで、微細な組織を判別して特定の位置を針状に加工できる。詳細は平成 26 年度報告書に記載されている。本研究では、原子炉容器鋼の粒内観察には電界研磨法を、特定の位置の観察が必要となる粒界近傍や Cu 拡散の観察には FIB 法をそれぞれ用いた。

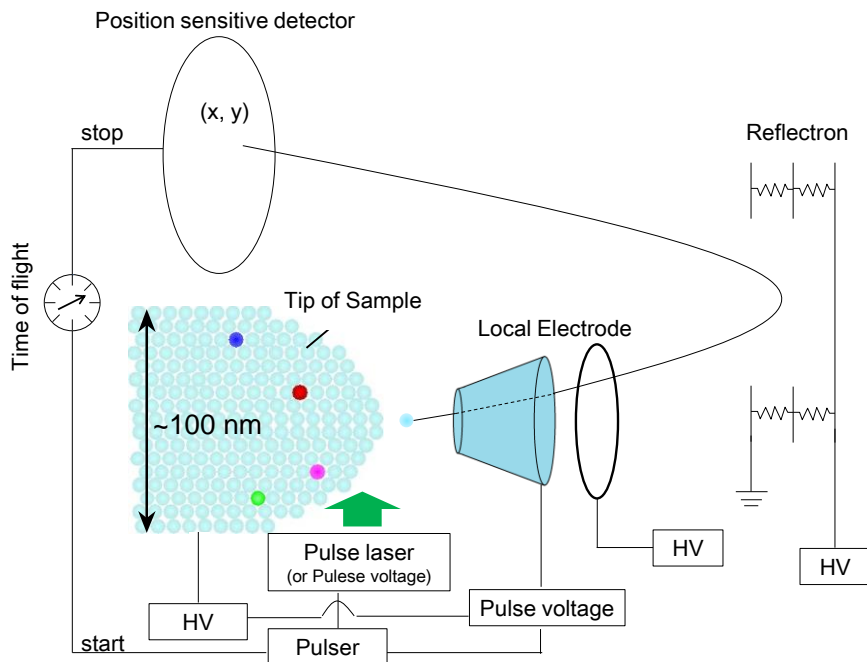


図 3.1-52 エネルギー補償型レーザー補助局所電極アトムプローブの構成図

(1) FE-SEM 付き集束イオンビーム装置の整備

① 装置の概要

粒界偏析や炭化物等の特定部位を選択するため、FE-走査電子顕微鏡 (SEM) 付きの FIB 装置:FEI 社製「Helios NanoLab600i」を導入した(図 3.1-53)。Helios NanoLab600i は、FEI の DualBeam シリーズの上に構築されており、イオンビーム、電子ビーム、パターン化およびさまざまな機能を有し、ミリング、イメージング、分析および試料のプレパレーションを最大でナノスケールで行うなど、本研究における標準的用途に対応している装置である。加速電圧 500V までの低 kV 運用により観察時のダメージを最小限に抑えることができ、最大 65nA までのビーム電流により短時間での加工が可能である。試料台は 150x150 mm の高い精度、高い安定性をもつ圧電試料台である。装置仕様を表 3.1-3 に示す。

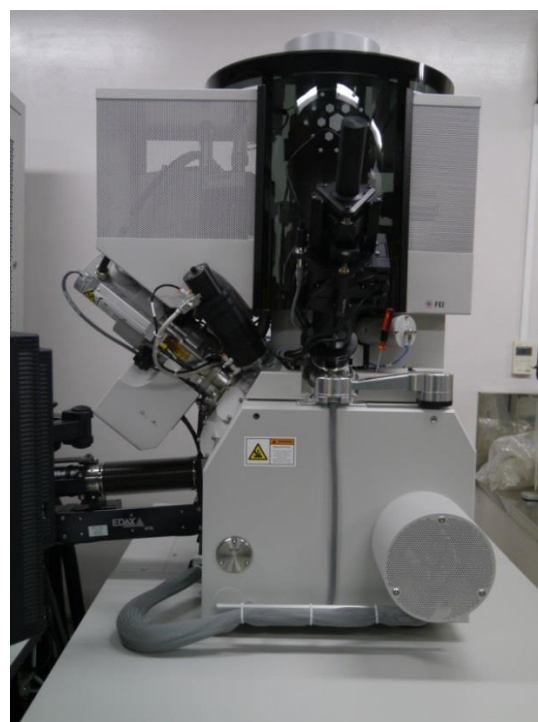


図3.1-53 Helios NanoLab600i外観図

表 3.1-3 HeliosNanoLab600i 仕様

型式	Helios NanoLab™600i (FEI 社製)
電子ビーム解像度	1.0nm(加速電圧:15kV)、1.6nm(加速電圧:5kV)、 2.5nm(加速電圧:1kV)。
イオンビーム解像度	4.5nm(加速電圧:30kV)、2.5nm(加速電圧:30kV)。
最大水平電界幅	電子ビーム 2.3mm、イオンビーム 1.0mm。
ランディング電圧幅	350V~30kV(電子ビーム)、500V~30kV(イオンビーム)。
プローブ電流	最大 22nA(電子ビーム)、1pA -65nA(イオンビーム)
駆動試料台	XY 150mm、Z 10mm、T -10° ~ +60°、R x360° (エンドレス)
検出器	Elstar インレンズ SE 検出器 (TLD-SE) Elstar インレンズ BSE 検出器 (TLD-BSE) Everhart-Thornley SE 検出器 (ETD) 試料/カラム閲覧用 IR camera ドア マウンテッド Nav Cam™ ビーム電流測定
チャンバー真空	< 2.6×10 ⁻⁶ ミリバール(24 時間排気後)チャンバー

② FE-SEM 付き FIB による特定微小領域を含む 3D-AP 試料作製

今回導入した FE-SEM 付き FIB を用いることで、従来の SEM 付き FIB 装置では判別の難しかった粒界や炭化物等の特定微小領域を含む 3D-AP 測定用針状試料を効率よく作製することが可能になった。そのような試料の作製手順を、原子炉容器鋼試料(粒界が観察対象)および Cu-Fe 拡散対

試料(界面が観察対象)を例に下記に示す。最初に試料表面を観察しサンプリング場所を選択する(図 3.1-54)。次にプラチナ(Pt)デポジット(以下、Pt デポ)により試料表面に保護膜を形成し(図 3.1-55(a))、Pt デポの周囲を一部を残して掘削する(図 3.1-55(b))。試料を W プローブに接合した後、母体から完全に切り離す(図 3.1-55(c))。切り出した試料を Si 製の試料台に接合し、W プローブから切り離す(図 3.1-55(d))。Si 製試料台に乗せた試料は、真上から円形ビームをあてて FIB 加工し、粒界や界面など測定対象を含むような針状試料へ仕上げる(図 3.1-56)。

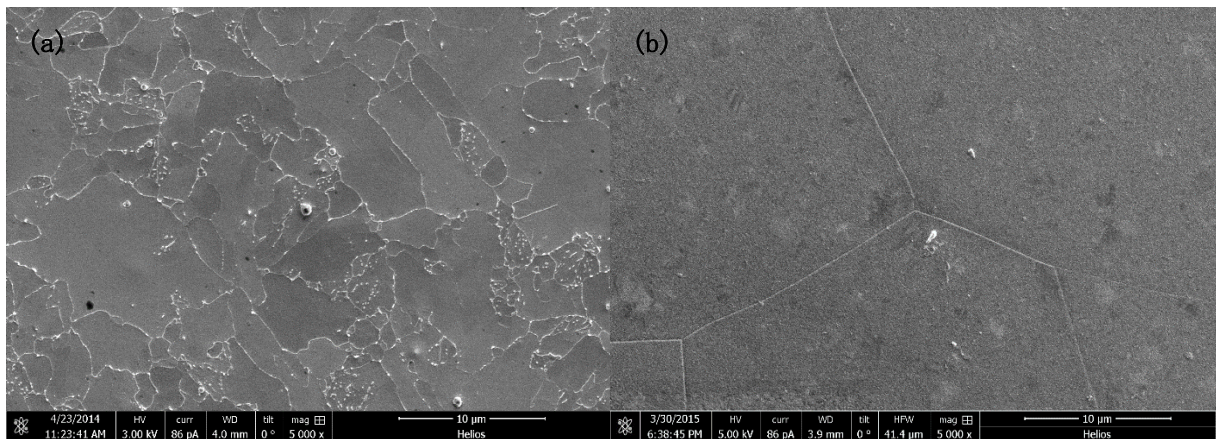


図 3.1-54 試料表面の SEM 像：(a)原子炉容器鋼、(b)Cu-Fe 拡散対

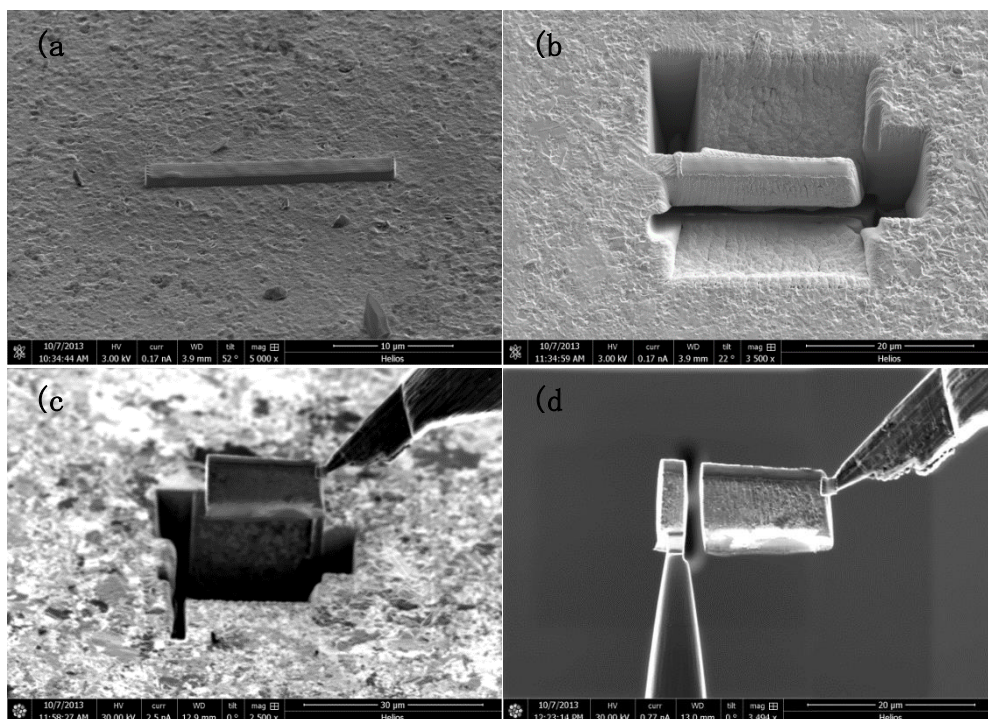


図 3.1-55 マイクロサンプリングの様子。

(a) Pt デポジットによる保護膜、(b) 試料周辺の切削、
(c) 母体からの切り離し、(d) 3D-AP 分析用試料台へのマウント

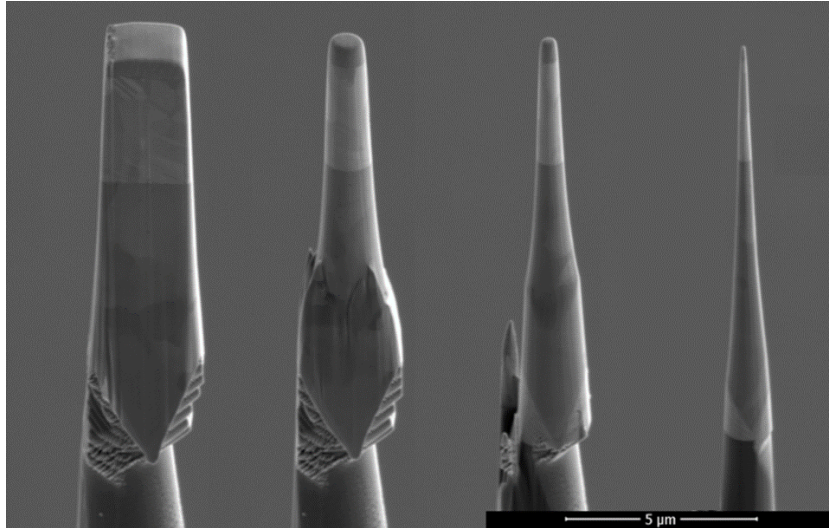


図 3.1-56 針状試料作製の様子

(2) 原子炉容器鋼(高 Cu 材)の照射後焼鈍回復挙動

これまでの材料試験炉照射試料の照射後焼鈍回復実験より、SC 以外にも照射硬化因子が存在することが示唆されている[8][9]。すなわち、MD も硬化に寄与する可能性が考えられる。このことを、実機材についても調べるため、原子炉容器鋼の実機監視試験片について照射後焼鈍回復実験を行った。

① 試料および照射条件[10]

表 3.1-4 に供試材の化学組成を示す。Cu の含有量が 0.30wt.% と高い High Cu 材であり、溶接材である。ベルギーDoe1-2 炉で約 20 年間照射された。照射条件は、照射速度： $8.5 \times 10^{10} \text{n/cm}^2/\text{s}$ ($E > 1\text{MeV}$)、照射温度：約 300°C 、照射量： $5.1 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ である。250°C から 700°C まで 50°C おきに、各 30 分間の等時焼鈍を行った。

② 3D-AP 観察

図 3.1-57 に、照射まま材および 500°C 焼鈍材の 3D-AP 観察結果を示す。照射まま材では Cu 富裕析出物が観察された。SC には P、Mn、Ni の濃化が見られた。500°C 焼鈍後も Cu 富裕析出物が観察された。照射まま材では Ni-Mn-Si クラスタが観察されたが、550°C 焼鈍後は消失した。

これら 3D-AP 観察から、Envelope 法を用いて Cu 富裕析出物の寸法および数密度を解析した。解析パラメータは $d_{\text{max}} = 0.7$

表 3.1-4 ベルギーDoe1-2 炉監視試験片の化学組成 (wt.%)

Material	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	P
Weld	-	0.35	-	0.30	0.11	0.08	0.46	0.05
	(0.2)		(1.1)					

(規格値)

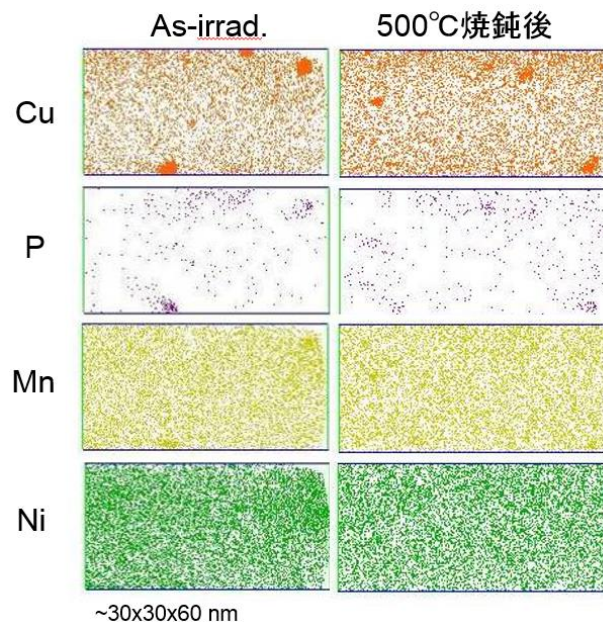


図 3.1-57 ベルギーDoe1-2 炉監視試験片の 3D-AP 観察結果

nm、 $N_{\min} = 20$ 、 $d_{\text{grid}} = 0.1\text{nm}$ とし、未照射試料でSCが誤検出されないことを確認した。Envelope法より得られるSCの旋回半径(radius of gyrationson, l_g)から、ギニエ半径(Guinier radius, r_G)を $r_G = \sqrt{\frac{5}{3}} \times l_g$ の関係より求め[6]、本研究では r_G をもってCu富裕析出物の半径とした。

また、Cu富裕析出物の平均体積 $V_{\text{Cu-ppt.}}$ を r_G の平均値から求め、 $V_{\text{Cu-ppt.}}$ に、検出されたCu富裕析出物の数($N_{\text{Cu-ppt.}}$)を乗じてCu富裕析出物の体積率 V_f とした($V_f = V_{\text{Cu-ppt.}} \times N_{\text{Cu-ppt.}}$)。

照射まま材ではCu富裕析出物を構成するCu原子数は約240個、Cu富裕析出物の数密度は $7.1 \times 10^{22}/\text{m}^3$ であり、500°C焼鈍材ではそれぞれ約250個、 $8.0 \times 10^{22}/\text{m}^3$ と求められた。したがって、500°C焼鈍後もCu富裕析出物の寸法および数密度にはほとんど変化がないことが分かった。

③ 照射硬化因子の検討

図 3.1-58 に、陽電子平均寿命(τ_{ave})およびビッカース微小硬度(Hv)の照射後焼鈍挙動を示す。 τ_{ave} は、照射まま材では160と長く、照射欠陥への陽電子捕獲が生じている。400°C焼鈍まではあまり変化しないが、450°C焼鈍から減少をはじめ、500°C焼鈍後は $\tau_{\text{ave}} = 130$ と短くなった。それ以降の高い焼鈍温度でも τ_{ave} はほとんど変化しなかったことから、照射欠陥は500°C焼鈍後にほぼ回復しているものと考えられる。Hvは、照射まま材では201と高く、400°C焼鈍まではほとんど変化しなかったが、450°C焼鈍から減少をはじめ、500°C焼鈍後はHv=183と低くなった。600°C以上の焼鈍温度ではHv=165程度でほぼ一定となった。この供試材では未照射試料が存在しないため未照射試料のHv値は不明だが、600°C以上では照射硬化が回復していると仮定すれば、照射まま材および500°C焼鈍材における照射硬化(ΔH_v)は、それぞれ $36(=201-165)$ および $18(=183-165)$ と推測される。図 3.1-58には、Cu富裕析出物による硬化量 $\Delta H_{v\text{Cu-ppt.}}$ も示す。 $\Delta H_{v\text{Cu-ppt.}}$ は、3D-AP観察から求められたCu富裕析出物の寸法、数密度、体積率をRussell-Brownモデルに適用

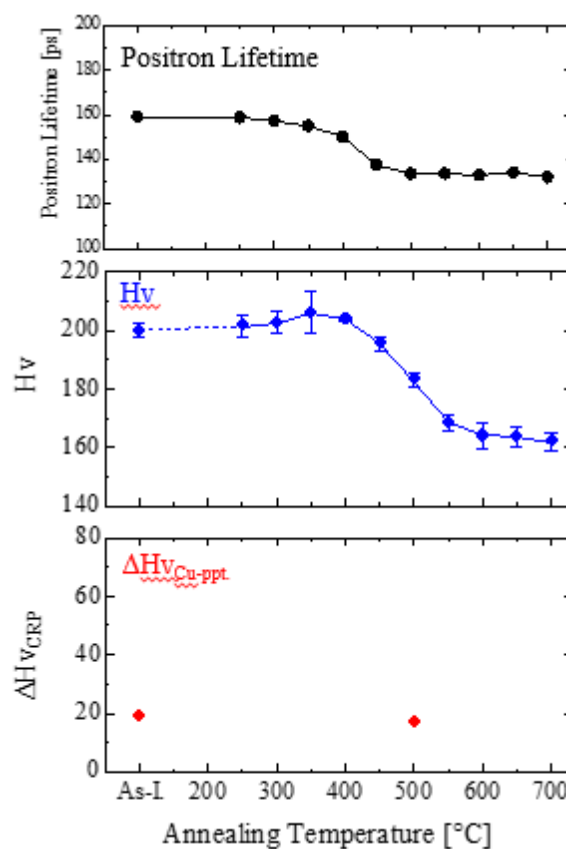


図 3.1-58 陽電子寿命、ビッカース微小硬度、Cu 富裕析出物による硬化量の照射後焼鈍挙動

$$\Delta\sigma_y = \tau \cdot f_s \quad (3-12)$$

$$\tau = \frac{G_2 b}{L} \left[1 - \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^2 \right]^{3/4} \quad (3-13)$$

して算出した[11]。このモデルでは、Cu 富裕析出物による降伏応力の増加量 $\Delta\sigma_y$ は以下の式で与えられる。

ここで、 τ はせん断応力、 f_s はSchmid factor (= 2.5[11])、 G_2 はマトリックスの剛性率(8.3×10^4 MPa[54])、 b はバーガースベクトルの大きさ(BCC Feは0.248 nm)、 L はSC間の平均間隔でSCの体積率 V_f を用いて、

$$L = 1.77 \frac{r}{\sqrt{V_f}} \quad (3-14)$$

で表される。 E_1 、 E_2 はそれぞれSCの内側、外側にある転位の単位長さ当たりのエネルギーである。これらのエネルギーの比は、

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{G_1}{G_2} \frac{\ln(r/r_0)}{\ln(R/r_0)} + \frac{\ln(R/r)}{\ln(R/r_0)} \quad (3-15)$$

で求められる。 G_1 はSCの剛性率、 r はSCの半径である。また、 r_0 は転位の内側のカットオフ半径、 R は転位の外側のカットオフ半径で、それぞれ、 $r_0 = 2.5b$ 、 $R = 2500b$ [11]とした。 G_1 の値は未知であるが、ここでは $G_1/G_2 = 0.8$ を用いた。降伏応力の増加量と硬化量には比例関係があるとされ、本研究ではその比例定数を0.41[12]として $\Delta H_{V_{Cu-ppt.}} = 0.41 \Delta \sigma_y$ とした。照射まま材および500°C焼鈍材における $\Delta H_{V_{Cu-ppt.}}$ は、それぞれ20および18と求められた。

500°C焼鈍材では、陽電子寿命の結果から照射欠陥はほぼ回復しているため、照射硬化は主にCu 富裕析出物によるものと考えられる。実際、500°C焼鈍材では ΔH_V と $\Delta H_{V_{Cu-ppt.}}$ とは良く一致している。また、これより $\Delta H_{V_{Cu-ppt.}}$ の評価は妥当であると考えられる。それをふまえて照射まま材を考えると、 $\Delta H_V = 36$ に対して $\Delta H_{V_{Cu-ppt.}} = 20$ であり、 $\Delta H_{V_{Cu-ppt.}}$ のみでは照射硬化を説明できないことが分かった。このことは、照射まま材ではCu 富裕析出物以外のMDによる硬化因子が存在することを示している。これは照射まま材で存在した陽電子の長寿命が500°C焼鈍で回復していることでよく説明することができる。

(3) 原子炉容器鋼(低Cu材)の照射硬化機構

Cu含有量が低い原子炉容器鋼について微細組織分析を行い、硬さ測定と比較して照射硬化機構を検討した。特に、比較的高い照射量(1×10^{20} n/cm²以上)についても調べ、高照射量における原子炉容器鋼の硬化機構を調べた。

① 試料および照射条件

表 3.1-5 に供試材の化学組成を示す。Cuの含有量は0.04wt.%と低いLow Cu材である。表 3.1-6 に照射条件を示す。照射はある欧州加圧水炉にて約30年間までの長期間で行われた。調べた4段階の照射量について、照射量が低い方から第1回、第2回、第3回、第4回と表記する。

表 3.1-5 ある欧州加圧水炉監視試験片の化学組成 (wt. %)

C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Al	N
0.022	0.012	0.011	0.230	1.30	0.73	0.11	0.04	0.50	0.01	0.015	0.008

表 3.1-6 ある欧州加圧水炉監視試験片の照射データ

	照射時間 [year]	照射量(fluence) [n/cm ²]	照射速度(flux) [n/cm ² /s]
第1回	3.3	1.18×10^{19}	1.12×10^{11}
第2回	6.5	2.97×10^{19}	1.44×10^{11}
第3回	14.6	7.19×10^{19}	1.56×10^{11}
第4回	28.3	1.09×10^{20}	1.22×10^{11}

試料はシャルピー衝撃試験片(10×10×55mm³)として照射された。シャルピー衝撃試験後の残材から溶接部を切り出し、機械研磨および化学研磨によって表面加工層を十分に除去したのち、微細組織分析(3D-AP 観察、陽電子消滅測定、透過電子顕微鏡観察)およびビッカース微小硬度測定を行った。

② 照射硬化因子の検討

1) 3D-AP 観察

第1回から第4回の試料に対する3D-AP観察結果を図3.1-59～図3.1-62に示す。第1回試料ではCuとPのSCがごくわずかに観察された。第2回試料ではCuとPのSCに加えてNi-Mn-Siクラスターも観察された。しかしどちらのSCもその数密度は非常に小さかった。第3回試料および第4回試料では、Ni-Mn-Siクラスターが高密度に観察された。なお、平成27年度は統計制度を上げるため、第1回から第4回試料の測定を追加して行った。

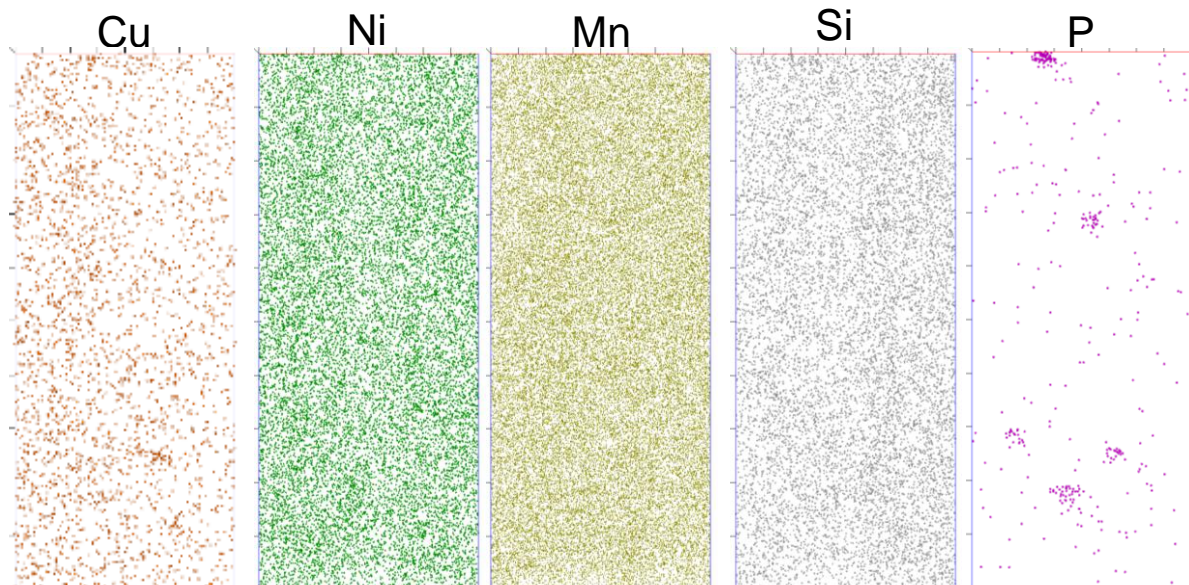


図 3.1-59 ある欧州加圧水炉監視試験片第1回試料(照射量： 1.18×10^{19} n/cm²)の3D-AP観察結果

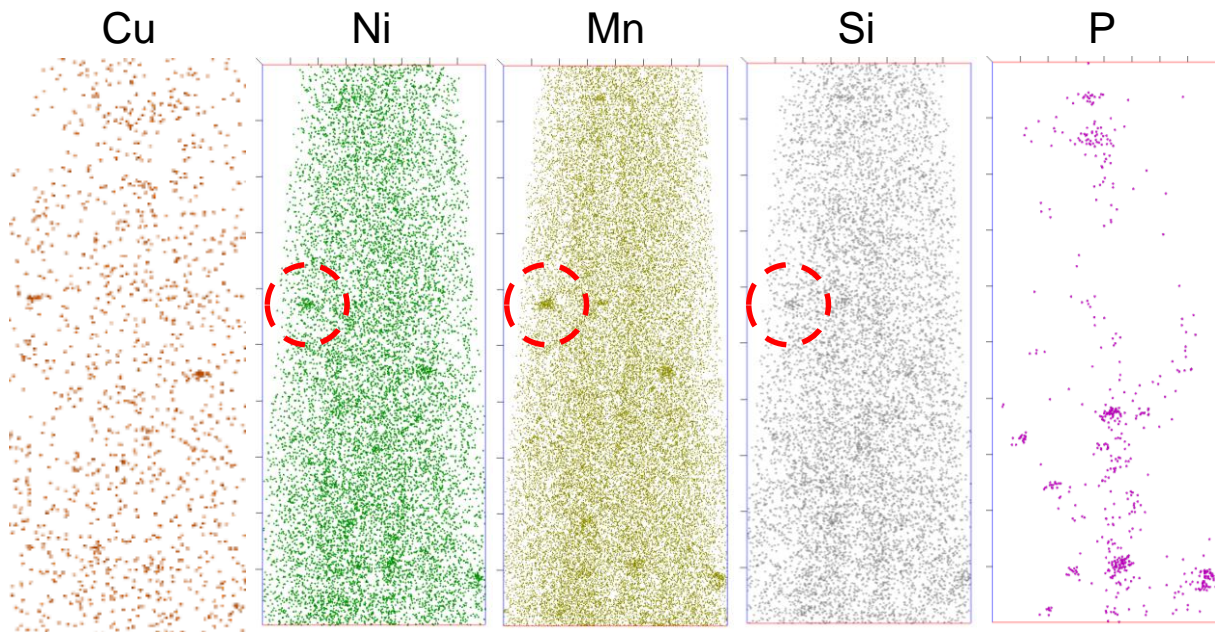


図 3.1-60 ある欧州加圧水炉監視試験片第2回試料(照射量： $2.97 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$)の3D-AP観察結果

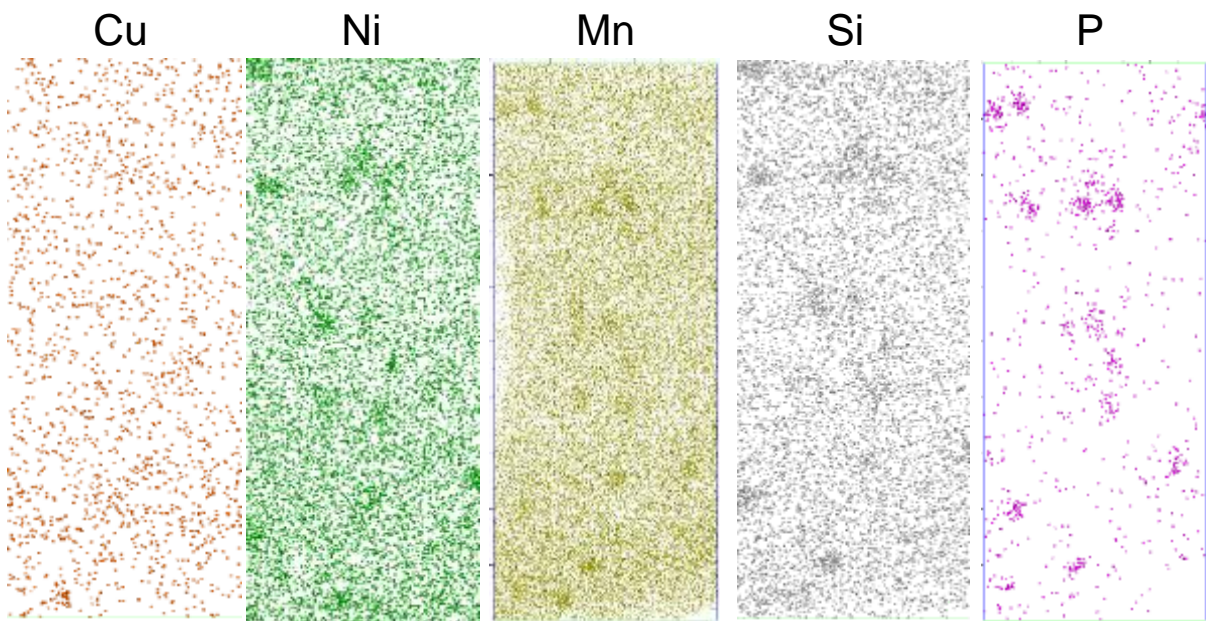


図 3.1-61 ある欧州加圧水炉監視試験片第3回試料(照射量： $7.19 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$)の3D-AP観察結果

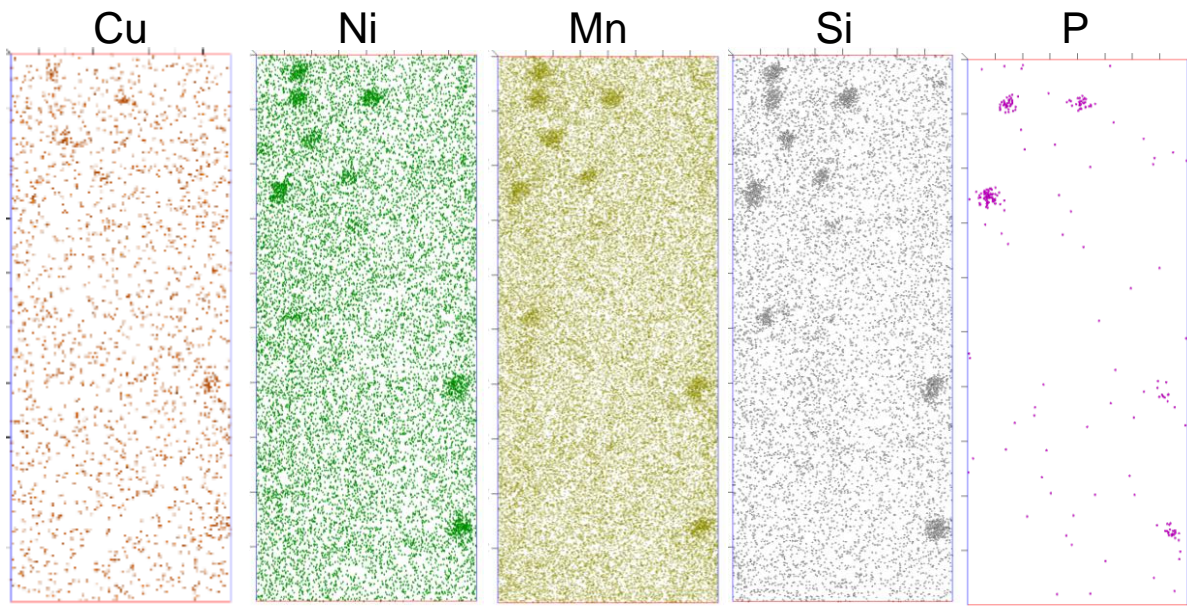


図 3.1-62 ある欧州加圧水炉監視試験片第4回試料(照射量： $1.09 \times 10^{20} \text{n/cm}^2$)の3D-AP観察結果

SCの解析はEnvelope法を利用した。解析パラメータは $d_{\text{max}} = 0.55 \text{ nm}$ 、 $N_{\text{min}} = 70$ 、 $d_{\text{grid}} = 0.20 \text{ nm}$ とし、未照射試料でSCが誤検出されないことを確認した。0で述べたようにギニエ半径 r_G をもってSCの半径とした。また、SCの平均体積 V_{SC} を r_G の平均値から求め、 V_{SC} に、検出されたSCの数(N_{SC})を乗じてSCの体積率 V_f とした($V_f = V_{\text{SC}} \times N_{\text{SC}}$)。

SCの数密度の照射量依存性を図3.1-63に示す。SCの数密度は第2回までは小さく、第3回で大きくなった。Ni-Mn-Siクラスターの半径と照射量依存性をに示す。Ni-Mn-Siクラスターの半径は照射量の増加に伴い、大きくなった。Ni-Mn-Siクラスターの体積率を図3.1-65に示す。SCの体積率は第3回で大きくなり、第4回では第3回とほぼ同程度であった。

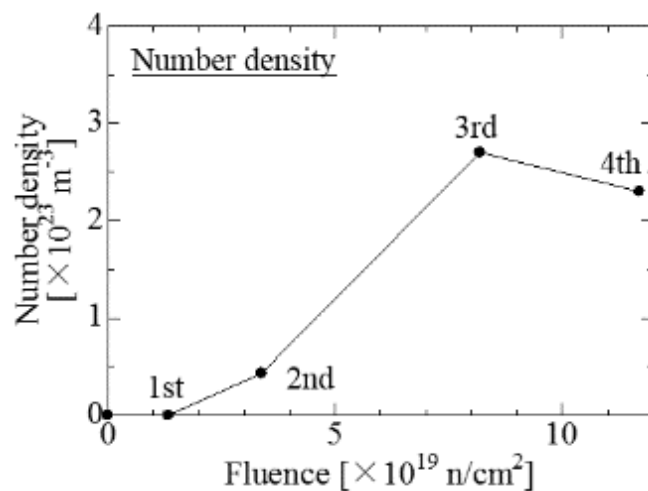


図 3.1-63 Ni-Mn-Si クラスター数密度の照射量依存性

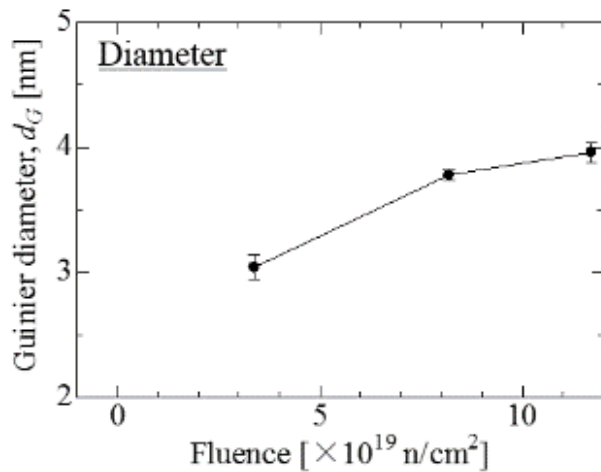


図 3.1-64 Ni-Mn-Si クラスター半径の照射量依存性

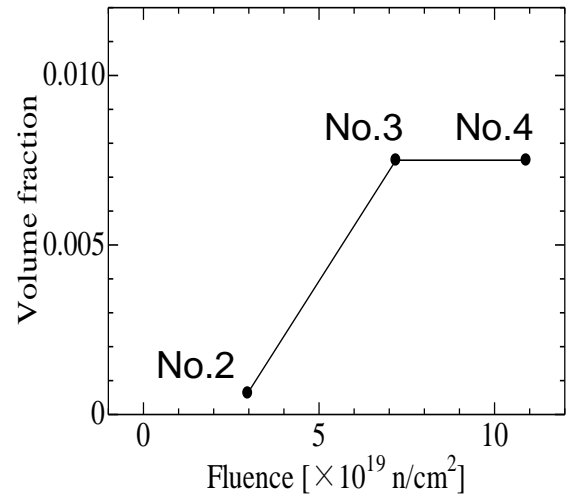


図 3.1-65 Ni-Mn-Si クラスター体積率の照射量依存性

2) 陽電子消滅測定

陽電子寿命の照射量依存性を図 3.1-66 に示す。陽電子平均寿命は未照射から第 1 回の間で増加し、第 2 回から第 4 回の間でも増加が見られた。これは照射初期から照射欠陥が導入されていることを意味する。この増加傾向は 3D-AP で調べた SC の増加傾向と異なる。長寿命成分の値から、単空孔あるいは転位ループへの陽電子捕獲が示唆された。また、第 1 回試料および第 2 回試料では、短寿命成分(τ_1)は $\tau_{1,calc.}$ (2-state trapping model を満たすときの τ_1 の値[13])と良く一致していることから、2-state trapping model が良く成り立っていることが分かった。

そこで、第 1 回試料および第 2 回試料に関して、陽電子捕獲サイトの数密度を定量評価した。陽電子捕獲サイトを 1 種類の転位ループのみと仮定し、転位ループへの捕獲率 κ を、

$$\kappa = \frac{1}{\tau_B} \left(\frac{\tau_{av} - \tau_B}{\tau_D - \tau_{av}} \right) \quad (3-16)$$

より求めた。ここで、 τ_{av} は陽電子平均寿命、 τ_B は Fe バルク中での陽電子寿命、 τ_D は転位ループでの陽電子寿命であり、ここでは $\tau_B=106\text{ps}$ 、 $\tau_D=165\text{ps}$ とした。図 3.1-67 に、得られた κ を示す。 κ は転位ループの線密度 C_d に比例し、 $\kappa=\mu C_d$ の関係がある。ここで μ は転位の比捕獲速度であり、 $\mu=7.0 \times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ [14] が報告されているのでそれを用いると、転位の線密度は図 3.1-68 に示すように評価された。

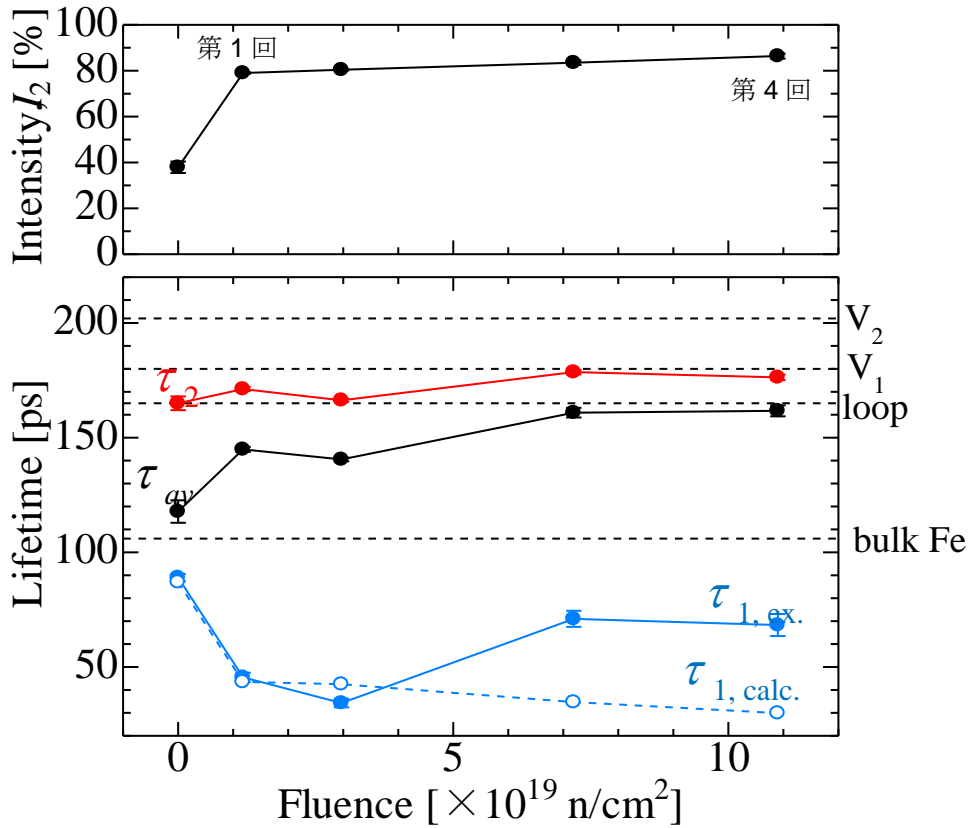


図 3.1-66 陽電子寿命の照射量依存性

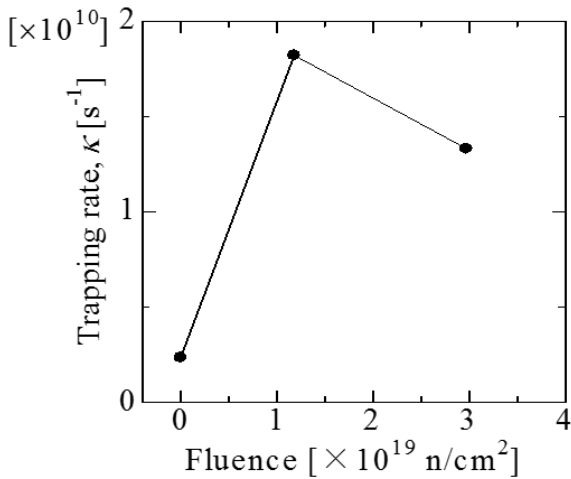


図 3.1-67 転位ループへの捕獲率

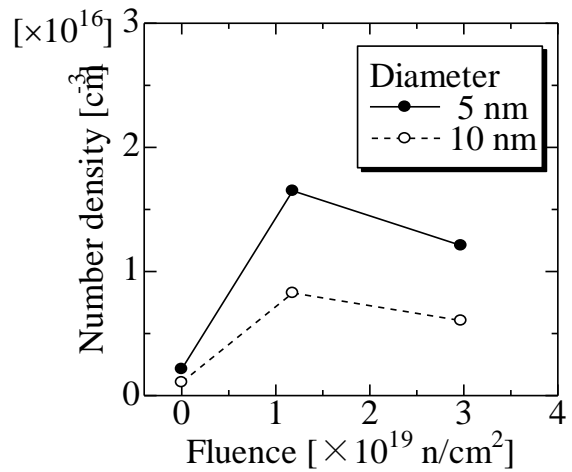


図 3.1-68 転位ループの線密度 C_d

3) 透過電子顕微鏡観察

「3.1 d. 電子顕微鏡(TEM)分析」で後述する方法で、透過電子顕微鏡で転位ループと考えられる照射欠陥を観察した。観察手法に関しては次節「3.1 d. 電子顕微鏡(TEM)分析」において詳述する。その数密度および平均直径を図 3.1-69 および図 3.1-70 にそれぞれ示す。転位ループは第 1 回試料ではほとんど観察されなかったが、第 3 回試料では多く観察されて数密度は $1.2 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ であり、第 4 回試料では顕著に増加して $3.4 \times 10^{22} \text{m}^{-3}$ と高密度に形成していた。平均直径は第 1 回から第 4 回まであまり変化せず、約 4~5nm であった。

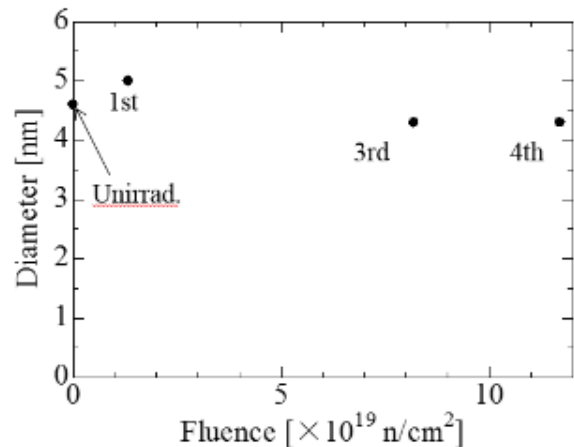
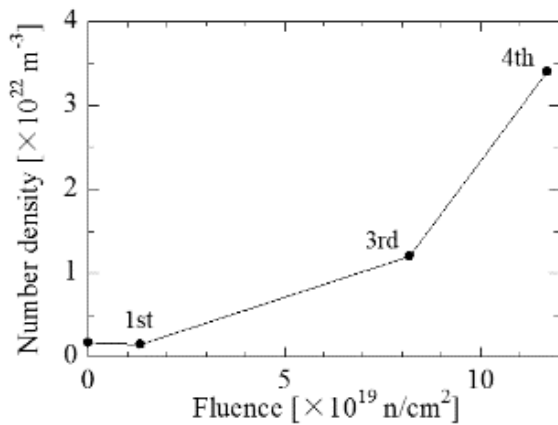


図 3.1-69 転位ループ数密度の照射量依存性 図 3.1-70 転位ループ平均直径の照射量依存性

4) 照射硬化との対応

3D-AP 観察で得られた Ni-Mn-Si クラスターの数密度と寸法を Russell-Brown モデル[11]に適用して、Ni-Mn-Si クラスターによる硬化量(ΔH_{VSC})を「3.1 c. (2) ③照射硬化因子の検討」と同様に見積もった。SC とマトリックスとの剛性率比は 0.95 とした。

また、透過電子顕微鏡観察で得られた転位ループの数密度と寸法を Orowan[15]モデルに適用して、転位ループによる硬化量(ΔH_{VLoop})を見積もった。Orowan モデルでは

$$\Delta H_{V_{Loop}} = 0.41 f_s \alpha G b \sqrt{N d} \quad (3-17)$$

であり、 f_s : シュミット因子、 α : 障害物強度、 G : 剛性率、 b : バーガースベクトル、 N : 転位ループ数密度、 d : 転位ループ平均直径である。それぞれの値は f_s : 2.5、 α : 0.1、 G : $8.3 \times 10^4 \text{ MPa}$ 、 b : 0.248nm、 N : 各転位ループ数密度の実測値(図 3.1-69 参照)、 d : 各転位ループ平均直径の実測値(図 3.1-70 参照)を用いた。

さらに、第 1 回試料および第 2 回試料に関しては、陽電子寿命測定結果から求められた転位ループ線密度を上記 Orowan モデルに適用し、硬化量を見積もった。これを $\Delta H_{V_{Loop}(\text{positron})}$ と表記する。図 3.1-71 にビッカース微小硬度測定から得られた硬化量(ΔH_V)の照射量依存性を示す。 ΔH_{VSC} 、 $\Delta H_{V_{Loop}}$ 、 $\Delta H_{V_{Loop}(\text{positron})}$ も併記する。

ΔH_V は、第 1 回試料で 16 であり、低い照射量から照射硬化が生じた。第 2 回試料では第 1 回試料からほとんど変わらなかったが、第 3 回試料では 33 と照射硬化が大きくなり、第 4 回照射では 43 とさらに大きくなった。

ΔH_{VSC} は、第 1 回試料ではほとんどゼロだったが、第 2 回試料では 6 とわずかに増え、第 3 回試料では 23 と大きくなった。第 4 回試料では 24 と第 3 回試料からほとんど変わらず、SC による硬化量は第 3 回試料で飽和していた。これは、図 3.1-63 に示すように、SC の数密度や体積率が第 3 回試料でほとんど飽和していることによる。

$\Delta H_{V_{Loop}}$ は、第 1 回試料ではほとんどゼロだったが、第 3 回試料では 13 と大きくなり、第 4 回試料では 25 とさらに大きくなった。照射量の増加とともに増加する傾向が認められた。

$\Delta H_{V_{Loop}}$ (positron)は、第1回試料および第2回試料で15~18程度であった。

以上より、照射硬化機構は下記のように考えられる。

第1回、第2回試料：透過電子顕微鏡では観察が難しいが陽電子消滅法では検出可能な微細照射欠陥が存在し、照射硬化に寄与する。第2回試料では、3D-APで観察できるSCもわずかに照射硬化に寄与する。

第3回試料：主にSCが照射硬化に寄与する。透過電子顕微鏡で観察できる転位ループの寄与も見られる。

第4回試料：SCおよび転位ループが照射硬化に寄与する。SCによる硬化は第3回試料で飽和するが、転位ループによる硬化は照射量とともに増加する。

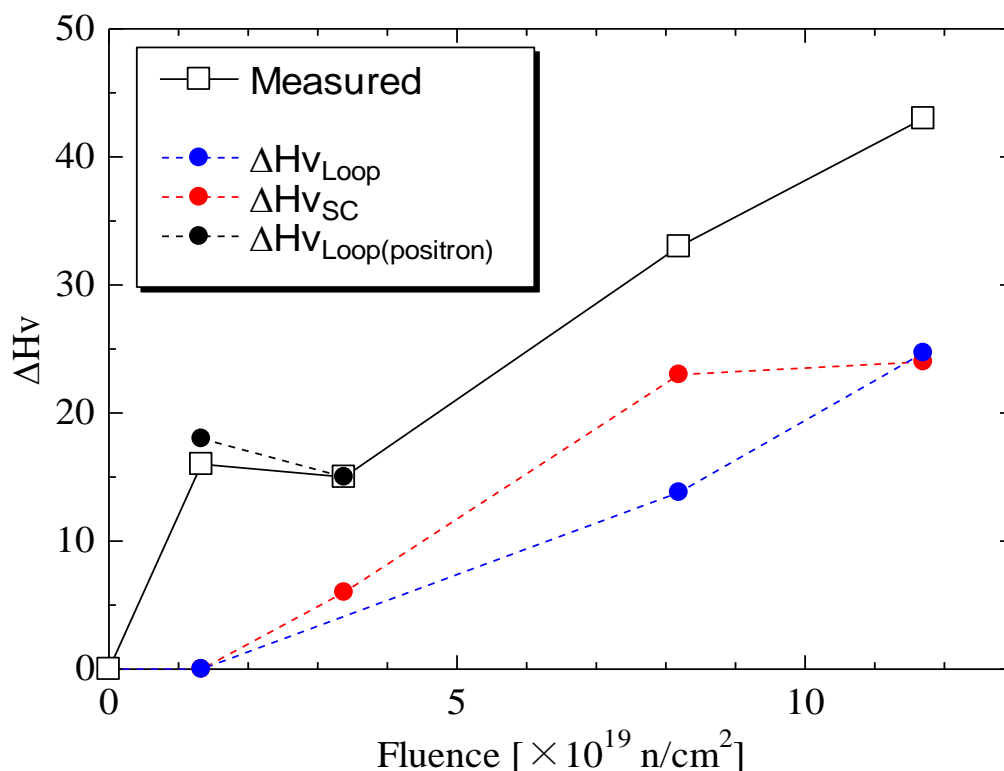


図 3.1-71 ビッカース微小硬度測定から得られた硬化量(ΔH_v)の照射量依存性。 $\Delta H_{v_{SC}}$ (3D-APで観察されたSCによる硬化量)、 $\Delta H_{v_{Loop}}$ (透過電子顕微鏡で観察された転位ループによる硬化量)、 $\Delta H_{v_{Loop(positron)}}$ (陽電子寿命測定で観察された転位ループによる硬化量)も合わせて示す。

③ 非硬化型脆化因子の検討

中性子照射量が 1×10^{20} n/cm 2 程度以上の高照射量では、原子炉容器鋼に硬化を伴わない脆化(非硬化型脆化)が生じる可能性も指摘されている。非硬化型脆化の主因として通常考えられている粒界脆化について調べるため、最も照射量の高い第4回試料を対象として粒界を3D-APで観察した。また、脆性破壊の起点となる炭化物や残留マルテンサイト相を調べるため、X線回折測定も行った。

1) 粒界の 3D-AP 観察

図 3.1-72 に、第 4 回試料の粒界の 3D-AP 観察結果を示す。5 つの粒界を観察し、全ての粒界で P 偏析が観察された。

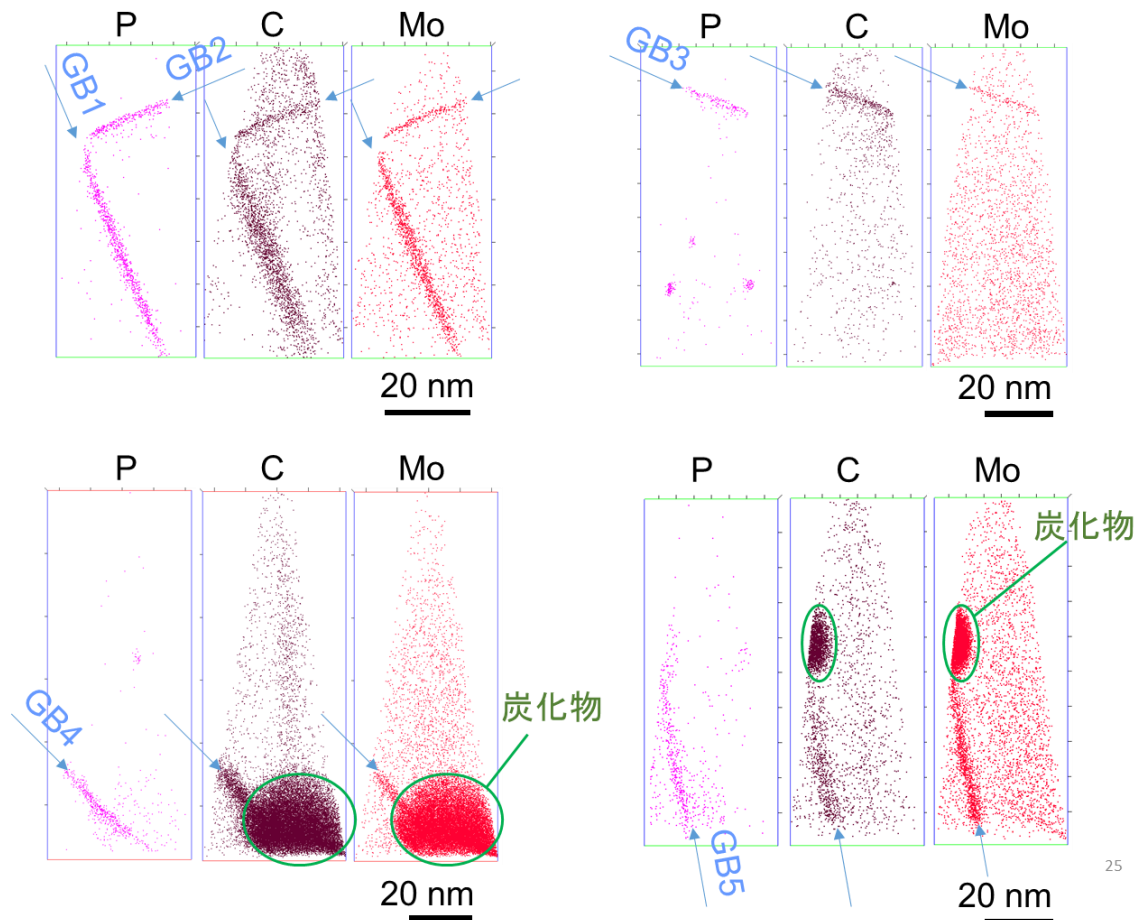


図 3.1-72 ある欧州加圧水炉監視試験片第 4 回試料粒界の 3D-AP 観察結果

図 3.1-72 それぞれの粒界(GB1~GB5)近傍の P の濃度プロファイル結果を図 3.1-73 に示す。P の粒界中のピーク濃度は 0.7~1.7%であった。

P の偏析量の指標として、Monolayer coverage がある。Monolayer coverage (Φ) は粒界周辺の P 原子が 1 原子層分の幅を持つ粒界に偏析すると仮定した場合の濃度であり、

$$\Phi = \frac{\Gamma}{\rho d} \quad (3-18)$$

で定義される。 ρ は原子密度で、bcc Fe の場合は $8.49 \times 10^{22} \text{atoms/cm}^3$ である。 d は原子面間距離である。今回は P 原子が (110) 面に偏析する場合として、 $d_{110} = 0.20 \text{nm}$ を用いた。 Γ は Gibbsian interfacial factor と呼ばれ、単位面積当たりの P 原子数を示し、

$$\Gamma = \frac{N(c_{total} - c_{matrix})}{A} \quad (3-19)$$

で定義される [16]。 N は分析領域中に含まれる全ての原子数、 c_{total} は分析領域全体の P 濃度、 c_{matrix} はマトリクス中の P 濃度、 A は粒界を横切る分析領域の断面積である。観察されたそれぞれの粒界における Φ を表 3.1-7 に示す。 Φ は 2.7~4.7% の範囲であり、平均値は 3.6% であっ

た。同様の測定を第 3 回試料に対しても行ったが、第 4 回試料とほとんど違いはなかった。これまでに Monolayer coverage が 10~15%を超えた場合に粒界脆化が顕著になると報告されている [17][18]。この値と比較すると、照射量が最も高い第 4 回試料であっても、P 偏析による粒界脆化は顕著ではないと考えられる。

表 3.1-7 5つの粒界における P の Monolayer coverage

GB1	GB2	GB3	GB4	GB5
4.7	3.8	2.7	2.9	3.9

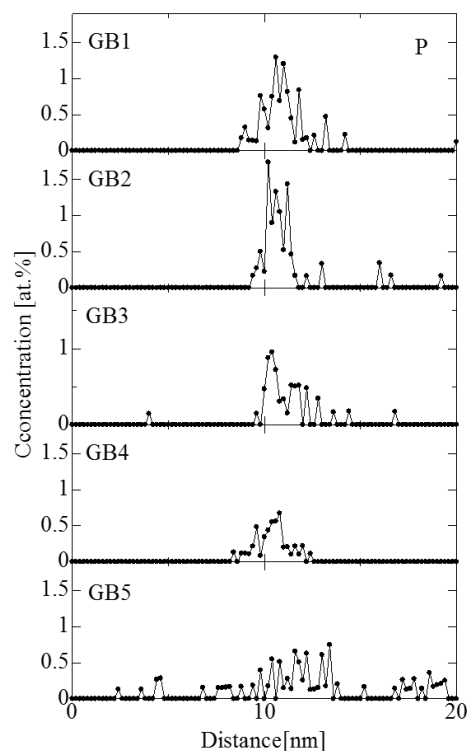


図 3.1-73 ある欧州加圧水炉監視試験片第 4 回粒界近傍での P の濃度プロファイル

2) マルテンサイト相の分析

原子炉容器鋼ではマルテンサイト相やセメンタイト相といった組織が存在するが、これらが照射によって変化すると鋼材の機械的特性に大きく影響する [15]。そこで、第 1 回試料から第 4 回試料に対して X 線回折測定を行い、マルテンサイト相が存在するのか、また照射量によってマルテンサイト相やセメンタイト相が変化するのかを調べた。

X 線回折測定条件は回折角 $2\theta=35\text{--}75^\circ$ で行い、試料は $10\times 10\times 0.5\text{mm}^3$ の板材を用いた。測定試料の平均結晶粒径は約 $3\mu\text{m}$ であるため、この試料中には様々な方位を持った結晶粒がランダムに存在すると考えられる。

図 3.1-74 に各監視試験片の X 線回折測定結果を示す。ピークの同定は Light Stone 社、ICDD PDF-2(2010) のデータベースに基づいて行った。全ての試料で回折角 $2\theta=45, 65^\circ$ に強いピークが観測された。この 2 つのピークはそれぞれフェライト Fe の (110) 面、(200) 面からの回折に対応したピークである。また、図 3.1-74(a) 中に矢印で示したような強度の低いピークが $2\theta=38\sim 43^\circ$ 、 $48\sim 49^\circ$ 周辺に観測された。これらはセメンタイト (Fe_3C) 相のピーク位置と一致する。その Fe_3C 相のピーク強度に照射量依存性は見られなかった。つまり照射によってセメンタイト相の体積分率に大きな変化はないことを示している。図 3.1-74(b) には $2\theta=42\sim 48^\circ$ の拡大図を示す。参照のため、純 Fe の回折パターンも示す。全ての試料で、 $2\theta=44^\circ$ の位置に純 Fe 中には見られないスペクトルの盛り上がりが見られた。これはマルテンサイト相のピーク位置と一致している。 Fe_3C 相と同様に、照射量が変わってもマルテンサイト相に起因するスペクトルの盛り上がりの大きさに違いは見られなかった。このことから、マルテンサイト相の体積率は照射によって変化無いことがわかった。

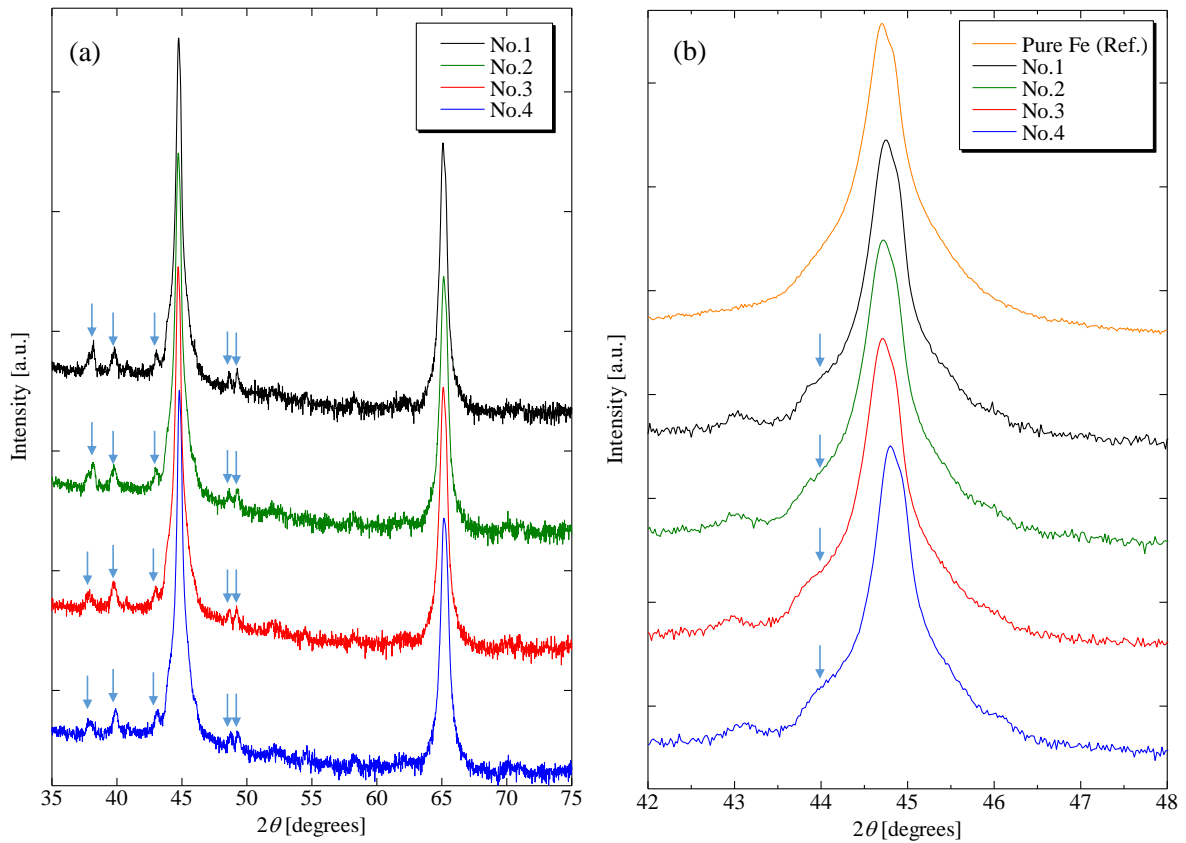


図 3.1-74 X線回折パターン (a) $2\theta = 35-75^\circ$ 、(b) $2\theta = 42-48^\circ$

(4) 照射後焼鈍および再照射された原子炉容器鋼の照射硬化機構

① 試料および照射条件

特に旧ソ連型の原子炉のRPVの健全性を維持する手段の一つとしてRPV鋼のin-service annealingが考えられている。しかし、RPV鋼のin-service annealing、及びその後の再照射におけるナノ組織変化に関する理解は未だ十分ではなかった。フィンランド Loviisa-1 炉監視試験片のナノ組織変化を調べ、硬化との対応を議論した [19][20]。フィンランド Loviisa-1 炉監視試験片

表 3.1-8 フィンランド Loviisa-1 炉監視試験片の化学組成 (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Fe
0.06	0.4	1.14	0.035-0.040	0.016	0.14	0.11	1.63	0.48	0.20	Bal.

表 3.1-9 フィンランド Loviisa-1 炉監視試験片の照射及び焼鈍条件

State	Initial irradiation [$\times 10^{19}$ n/cm 2] (E > 1 MeV)	Re-irradiation [$\times 10^{19}$ n/cm 2] (E > 1 MeV)	Irradiation flux [$\times 10^{11}$ n/s/cm 2] (E > 1 MeV)	Irradiation temperature [$^\circ\text{C}$]	Total fluence [$\times 10^{19}$ n/cm 2] (E > 1 MeV)
Unirrad.	-	-	-	-	0
I	2.5	-	3.0	270	2.5
IA	↑	-	-	-	2.5
IA $_1$	↑	0.9	3.0	270	3.4
IA $_2$	↑	1.8	↑	↑	4.3
IA $_3$	↑	2.7	↑	↑	5.2

の化学組成を表 3.1-8 に示す。試料は VVER440 型の原子炉で使用されている SV10KhMFT 鋼(weld 材)である。この鋼材は西洋型の RPV 鋼では第 1 世代型に相当する 0.14wt. %Cu を含む。また、バナジウム(V)やクロム(Cr)が添加されており、直径数十 nm 程度の V 富裕炭化物や直径数百 nm 程度の Cr 富裕炭化物が形成される。さらに、比較的 P 濃度が高いことも特徴である。試料の照射条件を表 3.1-9 に示す。VVER 型の原子炉の RPV の直径は西洋型の原子炉よりも小さいため、照射速度が PWR と比べて高いことが特徴である。以下、未照射(U 材)、最初の照射(I 材)、照射後焼鈍(IA 材)、焼鈍後の再照射(3 段階あり、IAI1 材、IAI2 材、IAI3 材)と呼ぶ。

② 3D-AP 観察

図 3.1-75 に、各試料の 3D-AP 観察結果を示す。U 材では V 富裕炭化物(以下、炭化物と記述)が観察された。Cu、Mn は炭化物を除いて一様に分布している。I 材では、Cu 富裕析出物が高密度に観察された。Cu 富裕析出物には Mn が濃化していた。IA 材では、Cu 富裕析出物の数密度が減少し、寸法が増加した。一部の Cu 富裕析出物には Mn が濃化していた。IAI1 材では、IA 材で見られた大きな Cu ナノ析出物に加えて、I 材で見られた小さな Cu 富裕析出物が再び観察された。IAI2 材、IAI3 材では、Cu 富裕析出物の数密度がやや増加した。いずれの試料でも、U 材で見られた炭化物が観察された。

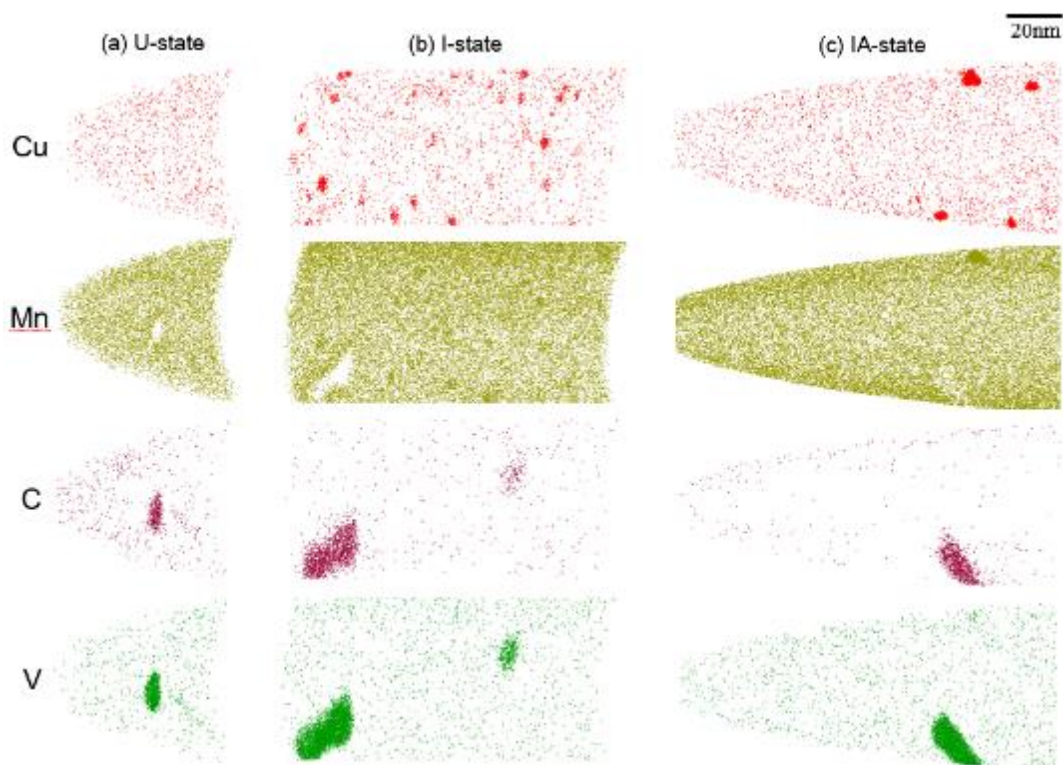


図 3.1-75 フィンランド Lovissa-1 炉監視試験片の 3D-AP 観察結果[20]

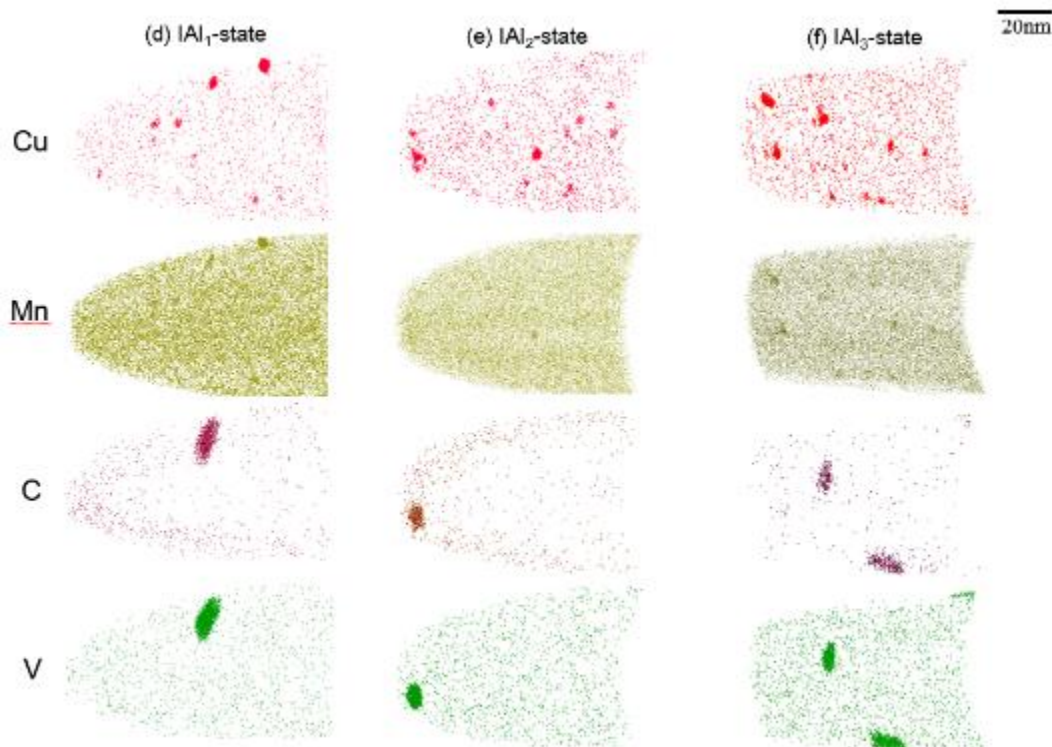


図 3.1-75 フィンランド Lovissa-1 炉監視試験片の 3D-AP 観察結果[20] (続き)

以上の 3D-AP 観察結果から、Cu 富裕析出物の平均寸法、数密度、平均組成を解析した。結果を図 3.1-76 および表 3.1-10 に示す。まず図 3.1-76 では、(b) Cu 富裕析出物の数密度は、照射後焼鈍で著しく減少した。再照射で再び析出が生じたことを反映して、IAI1 材-IAI2 材ではやや増加した。IAI3 材では、IAI2 材とエラーバーの範囲でほぼ同じだった。(c) 平均寸法は、I 材-IAI3 材まで、大きな変化は見られなかった。表 3.1-10 に示す平均組成に示す再照射材では、Cu 富裕析出物中の Cu 濃度が I 材よりも高くなっていた。

これらの結果を用いて、Russell-Brown モデルを用いて Cu 富裕析出物による硬化量を求めた。方法や用いたパラメータの値は「3.1 c. (2)③照射硬化因子の検討」と同一である。その結果を図 3.1-77 に示す。図中には、実測された硬化量も示す。I 材では Cu 富裕析出物による硬化量は実測値と良く一致している一方、IAI1 材では Cu 富裕析出物による硬化量よりも大きな実測値が得られていること、すなわち、IAI1 材では、Cu 富裕析出物以外の硬化因子が存在する可能性があることを述べた。IAI2 材および IAI3 材をみると、IAI2 材では Cu 富裕析出物による硬化量が実測値とほぼ同じだが、IAI3 材では、Cu 富裕析出物による硬化量のみでは実測値を説明できないことが分かった。IAI3 材では、初期照射の照射量 ($2.5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$) とほぼ同一の照射量 ($2.7 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$) が再照射されているが、硬化の機構は、I 材とは異なり、Cu 富裕析出物以外の寄与もあることが分かった。

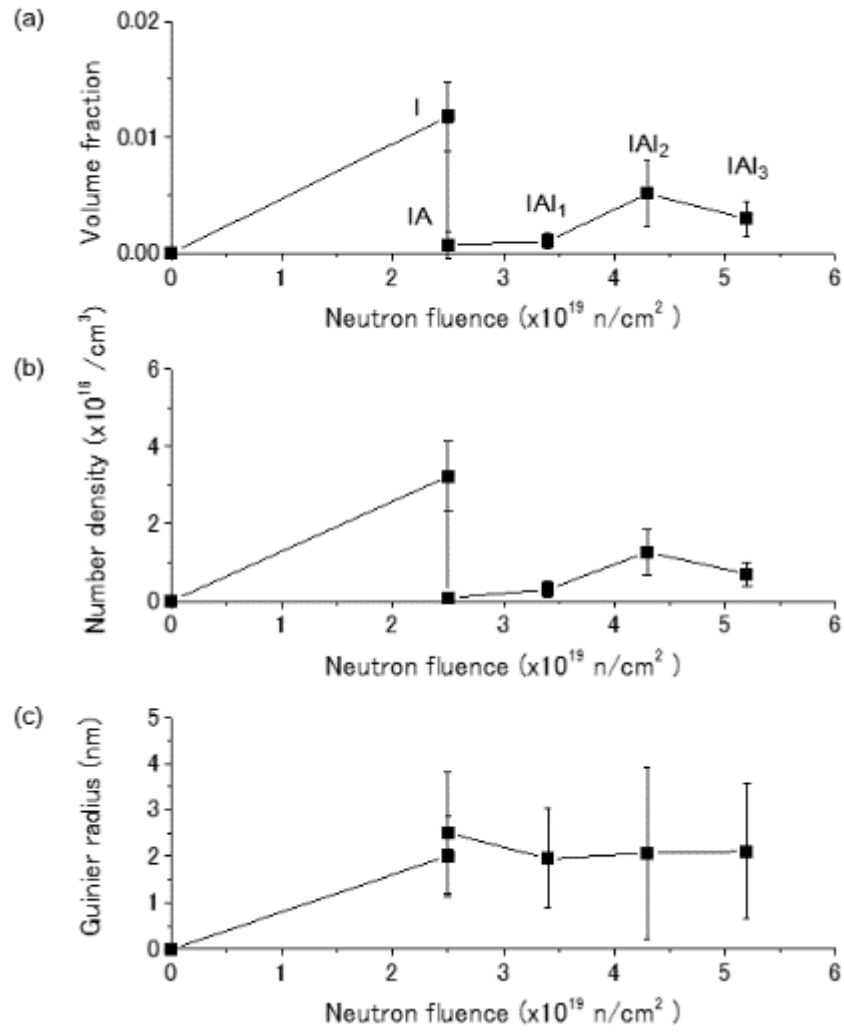


図 3.1-76 Cu 富裕析出物の体積率、数密度、平均寸法 [20]

表 3.1-10 Cu 富裕析出物の平均組成 (at.%)

State	Cu	Mn	Ni	Si	P	Other	Fe
I	4.7	6.1	1.7	3.2	0.83	2.1	Bal.
IA	13	4.1	1.5	1.8	0.53	2.0	Bal.
IA ₁	10	5.3	2.0	3.0	0.72	1.9	Bal.
IA ₂	8.1	4.7	1.6	2.7	0.63	1.8	Bal.
IA ₃	11	5.9	2.1	2.9	0.69	1.8	Bal.

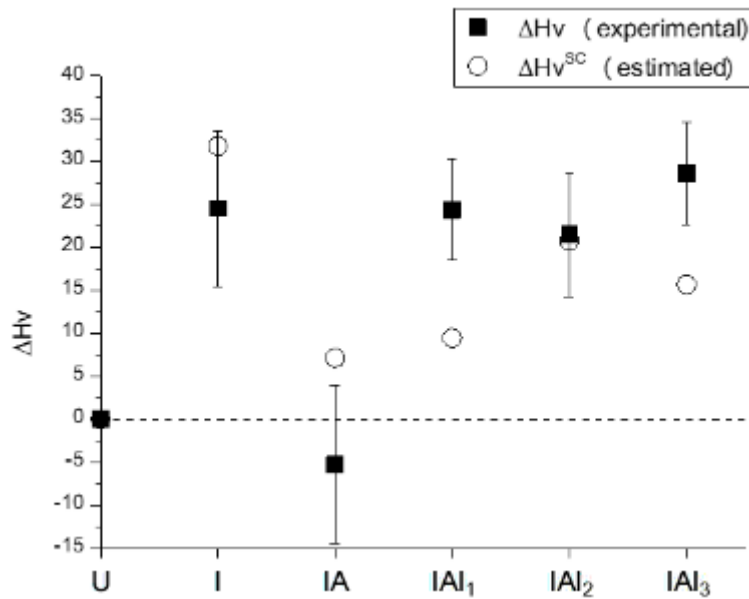


図 3.1-77 硬化量(実測値および Cu 富裕析出物による硬化量の見積もり値) [20]

③ 陽電子消滅測定

Cu 富裕析出物以外の硬化因子としては、照射欠陥が考えられる。そこで、陽電子消滅測定(陽電子寿命測定、CDB 測定)を行った。陽電子寿命測定を図 3.1-78 に示す。平均寿命は、I 材では照射欠陥の導入によって U 材よりも増加したが、照射後焼鈍で減少した。その後の再照射で再び増加した。IAI2 材、IAI3 材では、IAI1 材と比べて大きな増加は見られなかった。

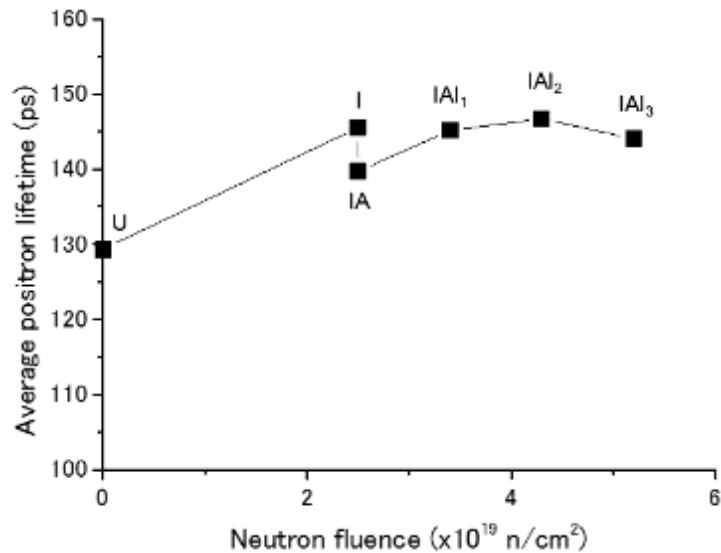


図 3.1-78 フィンランド Lovissa-1 炉監視試験片の平均陽電子寿命 [20]

図 3.1-79 には、CDB 測定結果を示す。参考のために良く焼鈍された純 Fe の相関点を示す。また、図中の矢印は良く焼鈍された純 Cu 及び照射された純 Fe の相関点に向かう方向を示している。最初の照射(U 材→I 材の変化)では相関点は Cu 富裕析出物へ方向に移動するが、焼鈍後の再照射(IA 材→IAI1 材の変化)では照射欠陥へ方向に相関点が移動することをすでに報告した

が、IAI2 材および IAI3 材でも同じ傾向が観察された。すなわち、IAI3 材までの再照射では、照射欠陥に捕獲される陽電子の割合が増加した。このことは、IAI2 材や IAI3 材でも、IAI1 材の場合と同様に、照射欠陥が硬化に寄与していることを示唆するものと考えられる。

最初の照射と再照射で Cu 富裕析出物の形成量が異なることは、照射後焼鈍によって、Cu の一部の粗大化した Cu 富裕析出物になるため、固溶 Cu 濃度が異なるためと解釈できる。一方、照射欠陥の形成は再照射の方が多いたことが示唆される。このことは照射時の組織の違い(例えば、転位密度などの照射欠陥のシンク密度)が、その後の照射による組織変化に影響を与えることを示している。より精度のよい脆化予測には、照射前の組織情報が必要であることを示唆する結果である。

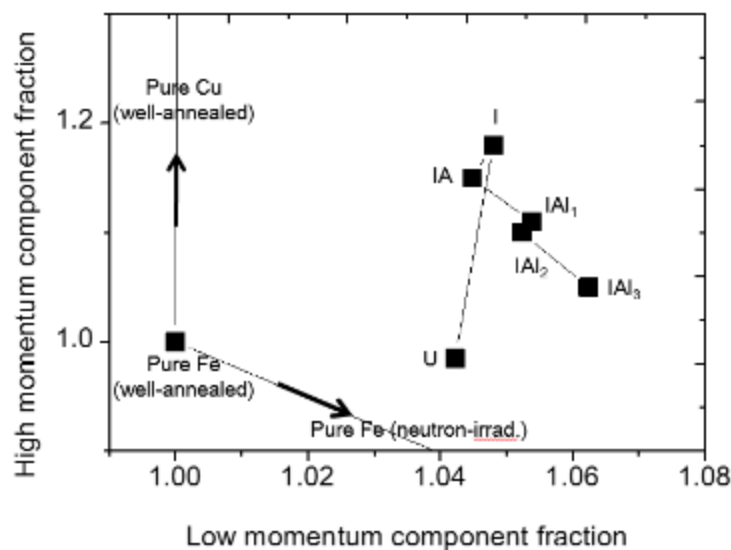


図 3.1-79 フィンランド Lovissa-1 炉監視試験片の CDB 測定結果[20]

(5) 照射脆化における熱中性子束の効果

原子炉容器鋼に対する照射効果を調べる時、はじき出し損傷量(dpa)は照射による影響を良く整理できるパラメータとして用いられている。ところが、通常よりも高い熱中性子束で照射された原子炉容器鋼では、通常の方法で計算されたはじき出し損傷量から予想されるよりも大きな照射脆化が観察された。そこで、3D-AP によって当該原子炉容器鋼を観察し、照射脆化に対する熱中性子束の効果を明らかにする。

① 高い熱中性子束で照射された監視試験片で観察された大きな照射脆化

供試材はアルゼンチン Atsuga-1 炉(加圧型重水炉)の監視試験片である。図 3.1-80 に、アルゼンチン Atsuga-1 原子炉圧力容器の概略図および原子炉容器鋼監視試験片の設置位置を示す。通常、監視試験片は図中に青矢印で示された” Inner Surface Position” に装荷されるが、アルゼンチン Atsuga-1 炉では図中に赤矢印で示された炉内下部に設置され、熱中性子束は高速中性子束よりも 3 桁程度高い条件で照射された。

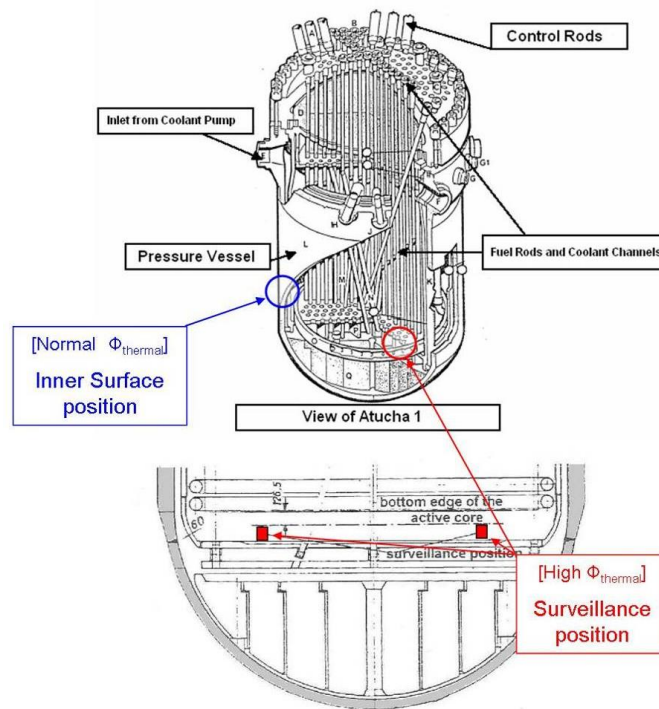


図 3.1-80 アルゼンチン Atucha-1 炉圧力容器の概略図および原子炉容器鋼監視試験片の設置位置。監視試験片は赤矢印で示す位置で照射された。

図 3.1-81 に、監視試験片の DBTT を dpa で整理した結果を示す。dpa は、 $dpa = dpa_{fast} + k dpa_{thermal}$ (dpa_{fast} : $E > 0.4$ eV の中性子によるはじき出し損傷量、 $dpa_{thermal}$: $E < 0.4$ eV の熱中性子によるはじき出し損傷量、 k : 定数) として計算される。 k の値を通常用いられる 1 とすると、図 3.1-81 (a) に示すようにアルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片の脆化トレンドは他の監視試験片データから大きく外れる。他の監視試験片と同じトレンドに乗せるためには $k=2.8$ としなければならない(図 3.1-81 (b))。

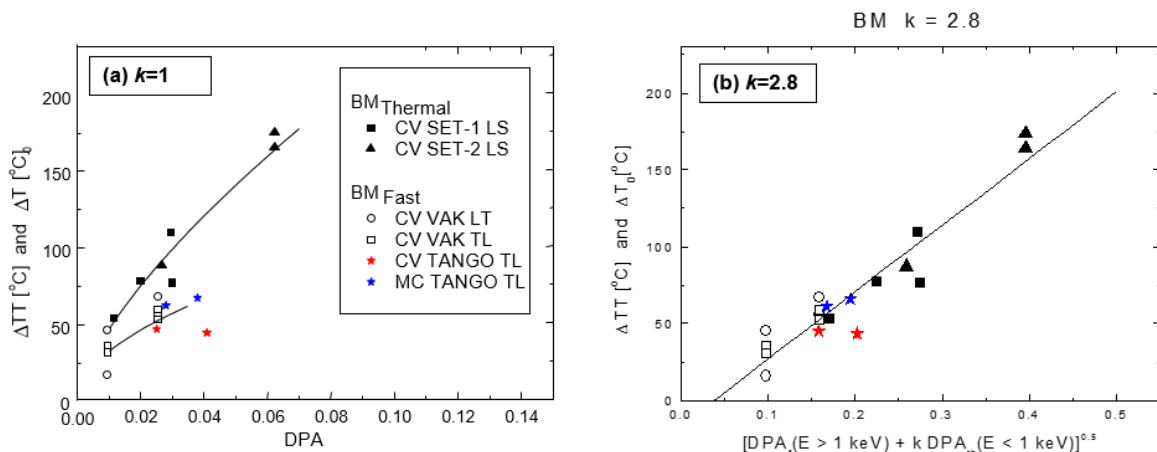


図 3.1-81 アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片(CV SET-1 LS および CV SET-2 LS)の照射脆化のはじき出し損傷量依存性。はじき出し損傷量 dpa は、 $dpa = dpa_{fast} + k dpa_{thermal}$ であり、定数 k は(a)通常の場合($k=1$)および(b)特別の場合($k=2.8$)として計算された。 $k=2.8$ は、脆化トレンドが他の監視試験片データと一致するように決められた。

アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片および通常の監視試験片位置 (Inner Surface Position) で照射した同一材料を 3D-AP で観察し、アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片で大きな照射脆化が生じた理由を調べる。なお、通常の監視試験片位置における照射は、ベルギー・BR2 を利用して模擬する。図 3.1-82 に、アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片位置、通常の監視試験片位置、BR2 での照射条件のそれぞれにおいて、dpa を中性子エネルギーで分けたときの内訳を示す (なお、dpa は通常の方法である $k=1$ として計算されている)。通常の監視試験片位置での照射条件は、BR2 照射によって良く模擬されていることが分かる。

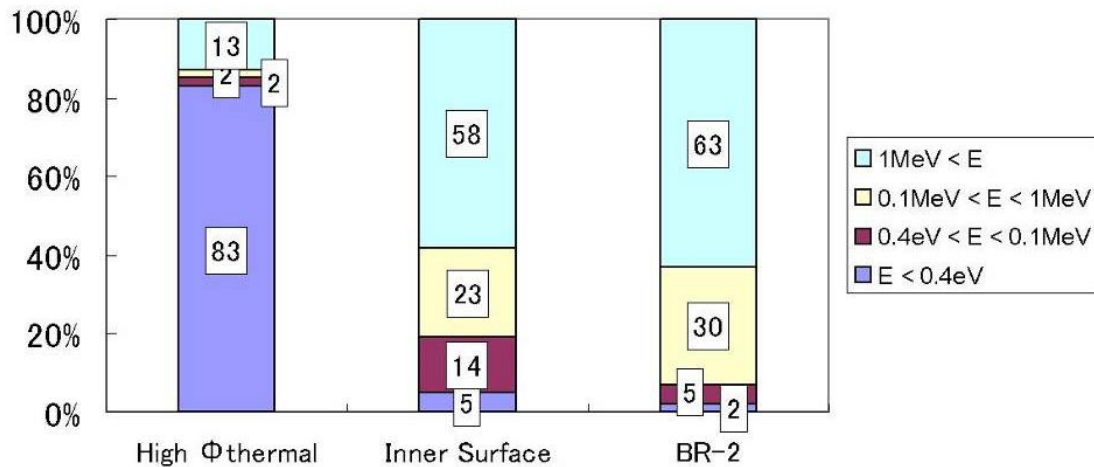


図 3.1-82 アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片位置、通常の監視試験片位置、BR2 での照射条件のそれぞれにおいて、dpa を中性子エネルギーで分けた時の内訳

表 3.1-11 に供試材の化学組成を示す。照射条件は、アルゼンチン Atucha-1 炉：照射速度 $8.6 \times 10^{10} \text{n/cm}^2/\text{s}$ ($E > 1 \text{MeV}$)、照射量 $6.7 \times 10^{18} \text{n/cm}^2$ ($E > 1 \text{MeV}$)、照射温度 265°C 、BR-2：照射速度 $9.7 \times 10^{12} \text{n/cm}^2/\text{s}$ ($E > 1 \text{MeV}$)、照射量 $2.8 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ ($E > 1 \text{MeV}$)、照射温度 265°C である。dpa ($k=1$ として計算) はそれぞれ 0.071、0.068 であり、dpa が同一になるように照射された。SCK/CEN での引張試験によれば、照射後の降伏応力増加 $\Delta \sigma_y$ は、Atucha-1 炉監視試験片では 248 MPa、BR-2 照射試料では 105 MPa であり、アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片では大きな照射硬化が生じていた。これは図 3.1-81 に示した DBTT の上昇と同様の傾向である。

表 3.1-11 アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片の化学組成 (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
0.19	0.21	0.69	0.009	0.012	0.41	0.63	0.81	0.12	bal.

② 3D-AP 観察

図 3.1-83 に、各試料の 3D-AP 観察結果を示す。アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片では、Cu 富裕析出物が高密度に形成していた。Cu 富裕析出物への Mn、Ni、Si の濃化も観察された。一方、BR-2 照射試料では、Cu 富裕析出物が観察されたがその寸法および数密度は Atucha-1 炉監視試験片に比べて小さかった。Mn、Ni、Si の Cu 富裕析出物への濃化もあまり見られなかった。

図 3.1-83 に示す 3D-AP 観察結果から、Cu 富裕析出物を「3.1 c. (2) ② 3D-AP 観察」と同様にして Envelope 法で解析した。結果を図 3.1-84 に示す。アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片では、Cu 富裕析出物の寸法は大きく、また数密度も高いことが分かった。またアルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片では Ni、Si、Mn の濃化も見られた。

以上より、熱中性子束の高いアルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片では、不純物・溶質原子の析出が顕著なことが分かった。これによって、アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片で大きな照射硬化が生じたものと考えられる。すなわち、図 3.1-81 に示した dpa 計算に対する熱中性子束効果の原因は、Cu 富裕析出物の形成によって説明できることが明らかになった。

ここで調べたアルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片では、極端に高い熱中性子束(高速中性子束の 3 桁も高い)で照射された。通常の監視試験片位置ではそのようなことはなく、監視試験片は原子炉容器とほぼ同一の中性子スペクトルで照射されるため、通常の位置に置かれた監視試験片に関しては通常の dpa 計算方法で問題無いと考えられるが、炉心から離れた位置や熱中性子束の割合が異なる炉型によっては考慮が必要な場合があり得る。

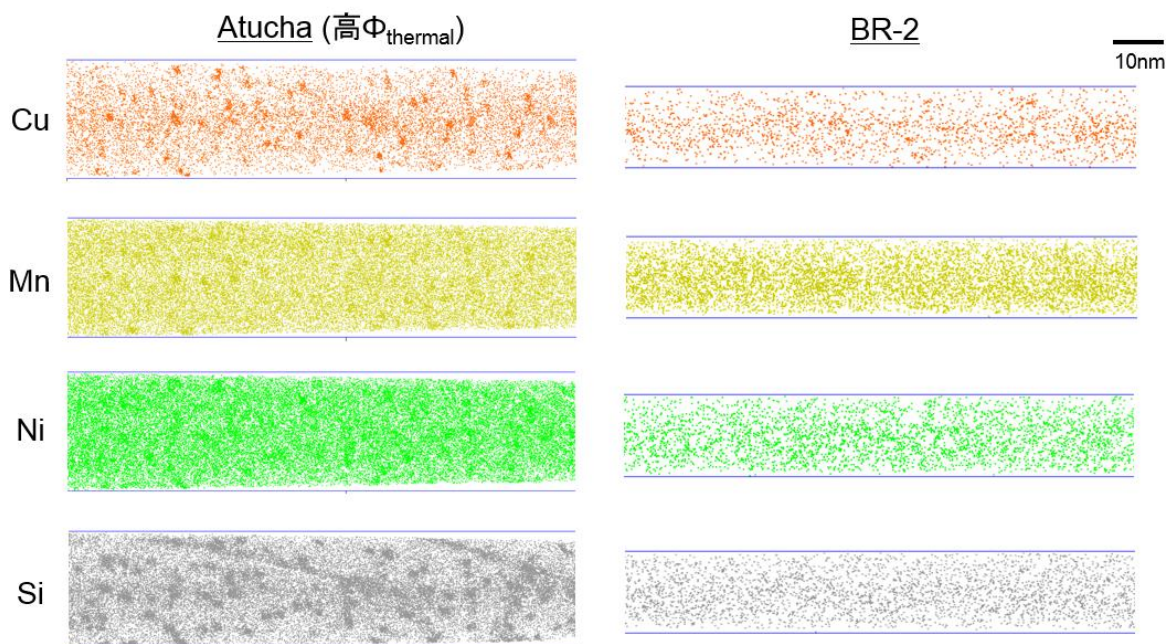


図 3.1-83 アルゼンチン Atucha-1 炉監視試験片および BR-2 照射試料の 3D-AP 観察結果

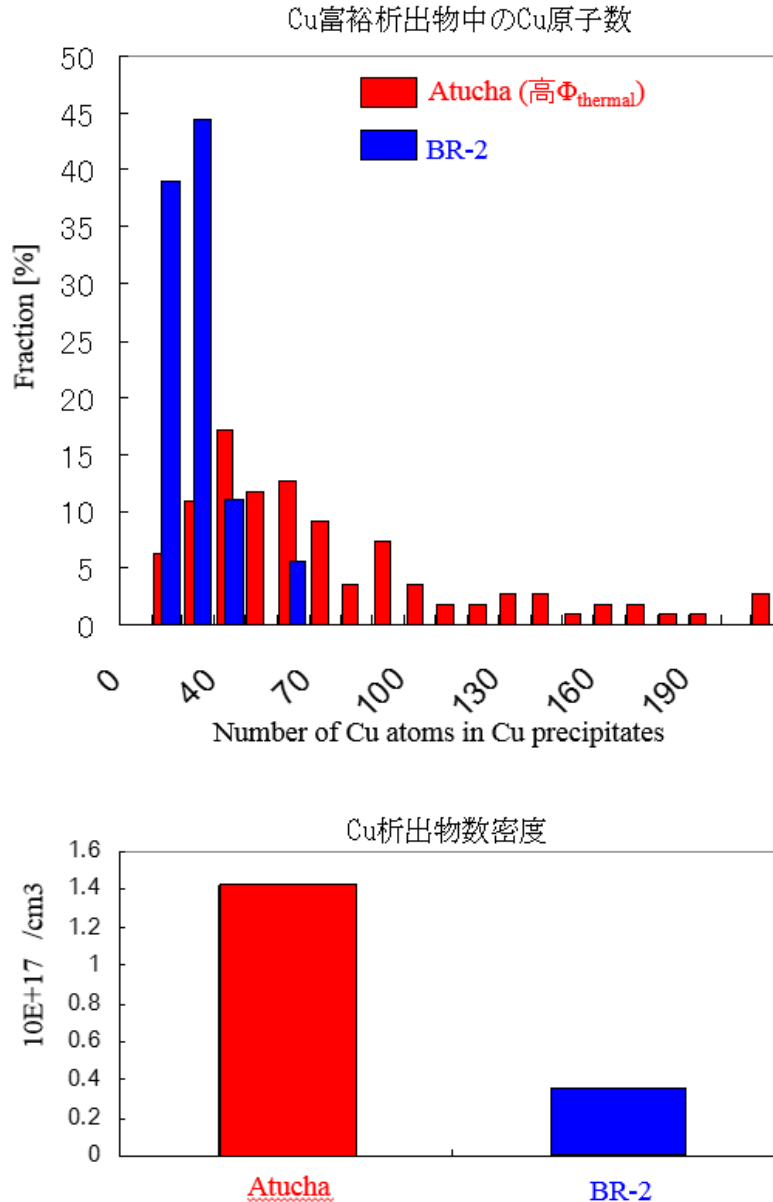


図 3.1-84 Cu 富裕析出物中の Cu 原子数のヒストグラムおよび Cu 富裕析出物の数密度

(6) 不純物 Cu の拡散定数および固溶限濃度の直接測定

原子炉容器の照射脆化の主因である SC の形成を理解するうえで、溶質・不純物原子の拡散係数は重要なパラメータである(我が国の現行の予測式にも Cu の拡散係数が入っている)。主に電子プローブ微小分析法(Electron Probe MicroAnalyzer:EPMA)や放射性同位元素を利用した順次切片法などを用いて拡散係数が求められているが、これらの手法は、位置分解能の限界から大きな拡散長(数-数 10 μ m)が必要だった。そのため、拡散係数の直接測定は 700°C以上の高温領域に限られる。また、フェライト相は 760°C付近にキュリー点があり、低温への外挿は 760°C以下の温度領域しか使えないだけでなく、その近傍では拡散係数に anomaly があるため、外挿がモデルに依存する。これに対して、3D-AP を利用すれば数 10~数 100nm の拡散長で十分のため、従来よりも大幅に低い温度領域で拡散係数を直接測定することが期待できる。これは、原子炉容器鋼の使用温度である 300°C程度までの外挿をする際の精度と信頼性を向上させる上で重要である。

本研究では、原子炉容器鋼の照射脆化で特に重要な Cu について、純 Fe 中および A533B 鋼中における拡散係数を 3D-AP 測定によって求める。加えて、SC 形成の駆動力を考える上で重要な固溶限濃度についても 3D-AP 測定から求める [21][22]。

① 試料

表 3.1-12 A533B 鋼の化学組成 (wt.%)

母材として、純 Fe および A533B 鋼	C	Si	Mn	S	Cu	Ni	Cr	Mo	P
	0.19	0.17	1.42	0.001	0.04	0.65	0.13	0.50	0.005

を用いた。純 Fe は東邦亜鉛製高純度 Fe(5N)、A533B 鋼は日本原子力開発機構より提供を受けたものである。A533B 鋼の化学組成は表 3.1-12 に示す通りであり、Cu 含有量は 0.04wt.% と低い。これは、Cu 含有量が熱時効拡散を行う温度における Cu 固溶限よりも低い必要があるためである。

純 Fe、A533B 鋼とも、 $5 \times 5 \times 1 \text{mm}^3$ 程度の板状試料に切断し、試料表面を研磨紙 #2000 まで機械研磨し、最後に化学研磨(純 Fe)あるいは電解研磨(A533B 鋼)で機械加工層を十分に除去し、表面を清浄にした。その後直ちに、試料を 10^{-5}Pa 以下まで真空引きした。蒸着源である Cu はジョンソン-マッセイ社製純 Cu(5N) を用い、予め硝酸 5% で化学研磨を行い、表面の酸化層を十分に除去した。電子ビーム (Electron Beam: EB) を用いて Cu を融解・蒸発させ、純 Fe または A533B 鋼試料に Cu を数 μm 蒸着した。これは、本実験での拡散距離(数 100nm)に対して十分な膜厚である。

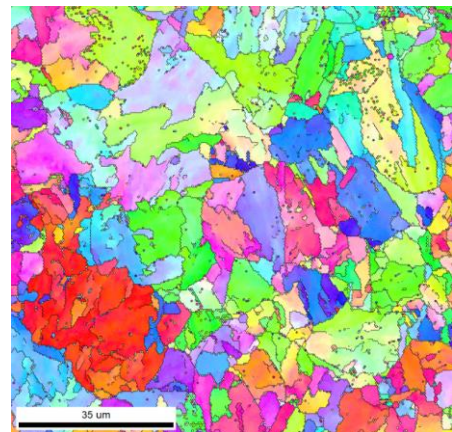


図 3.1-85 A533B 鋼の EBSD 観察結果

化学研磨または電解研磨後の試料の表面を電子線後方散乱回折 (Electron Backscatter Diffraction: EBSD) で観察した (A533B 鋼の例を図 3.1-85)。粒径は純 Fe では $300\text{--}500 \mu\text{m}$ 、A533B 鋼では $10\text{--}15 \mu\text{m}$ であった。

蒸着後、試料を種々の温度で熱時効し、Cu を A533B 中に拡散させた。熱時効条件は、純 Fe では $750^\circ\text{C} \times 600\text{s}$ 、 $700^\circ\text{C} \times 1\text{ks}$ (1000s)、 $650^\circ\text{C} \times 15\text{ks}$ 、 $600^\circ\text{C} \times 250\text{ks}$ 、 $550^\circ\text{C} \times 1008\text{ks}$ の 5 条件、A533B 鋼では $700^\circ\text{C} \times 3\text{ks}$ 、 $600^\circ\text{C} \times 10\text{ks}$ 、 $600^\circ\text{C} \times 250\text{ks}$ 、 $550^\circ\text{C} \times 1008\text{ks}$ の 4 条件である。焼鈍中の温度変動は 1°C 程度であった。

3D-AP 測定では、Cu-母材界面付近での試料の破壊頻度を減少させるため、レーザーパルスモードを採用した。測定条件は試料温度 55K、レーザー強度 100pJ、繰返し周波数 200kHz である。

② 解析方法

非定常状態の拡散に対しては Fick の第 2 則が成り立つ。このとき、拡散係数 D が濃度に依存しない場合、以下の式が得られる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3-20)$$

ここで、 c は溶質原子の濃度、 t は拡散時間、 x は距離である。

本研究で作製した拡散対は Cu の膜厚が拡散長に対して十分厚く、無限に Cu を供給できる。このような半無限の拡散対に対して、Cu-母材界面の位置を距離 $x = 0$ とし、母材に侵入する方向を x の正とする。また t は拡散開始時を 0 とする。境界条件は、
 $t = 0$ で、純 Fe の場合 $c = 0$ ($0 \leq x \leq \infty$)、A533B 鋼の場合 $c = c_{A533B} = 0.04\text{wt.}\%$ ($0 \leq x \leq \infty$)
 $t > 0$ で、 $c = c_0$ (拡散対界面 $x = 0$ の濃度: 固溶限)

$$c = c_{A533B} \quad (x = \infty)$$

となり、このときの(3-20)の解は

$$c(x,t) = (c_0 - c_{A533B}) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] + c_{A533B} \quad (3-21)$$

となる。ここで、erf は次式で定義されるガウス誤差関数である。

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad (3-22)$$

母材中の Cu の濃度プロファイルを 3D-AP 測定で求め、(3-21) でフィッティングして拡散係数 D および固溶限 c_0 を求める。

③ 純 Fe 中の拡散係数および固溶限

図 3.1-86 に、 $750^\circ\text{C} \times 600\text{s}$ の熱時効をした Cu-Fe 拡散対の 3D-AP 観察結果を示す。母材 Fe 中に Cu 原子が拡散しており、深さ方向に向かって Cu の濃度が低下していく様子を観察することができた。同様に Fe 原子も Cu 薄膜側に拡散する様子がみられる。不純物元素 (C、O、N) は、Cu-Fe 界面には偏析しておらず、Fe 母相での濃度も低かった。

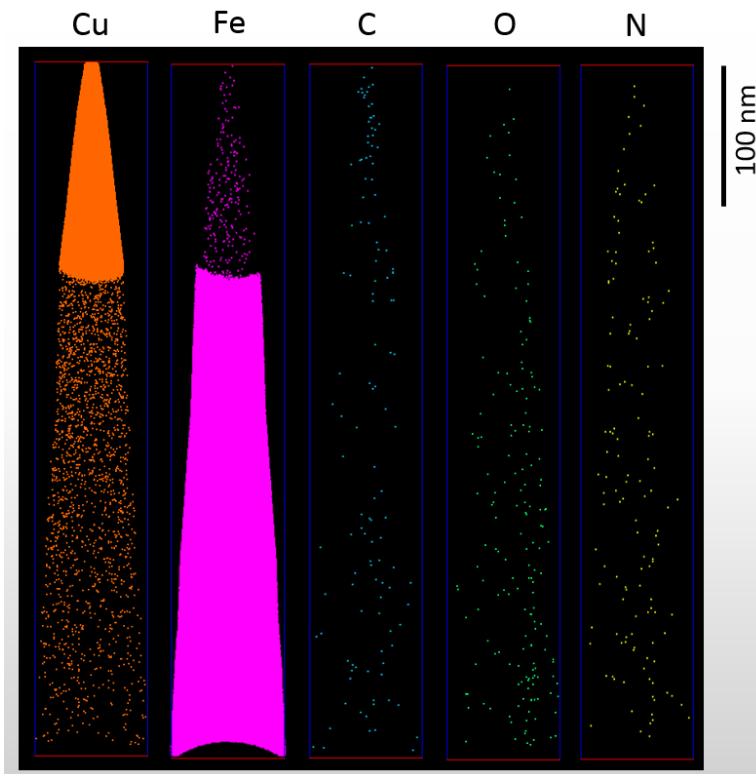


図 3.1-86 $750^\circ\text{C} \times 600\text{s}$ の熱時効をした Cu-Fe 拡散対の 3D-AP 観察結果

各熱時効条件について同様の 3D-AP 測定を行い、母材 Fe 中の Cu 濃度プロファイルを作成した。図 3.1-87 に白丸で示す。各濃度プロファイルを(3-21)でフィッティングし、拡散係数および固溶限を求めた。フィッティング曲線を図中に実線で示す。

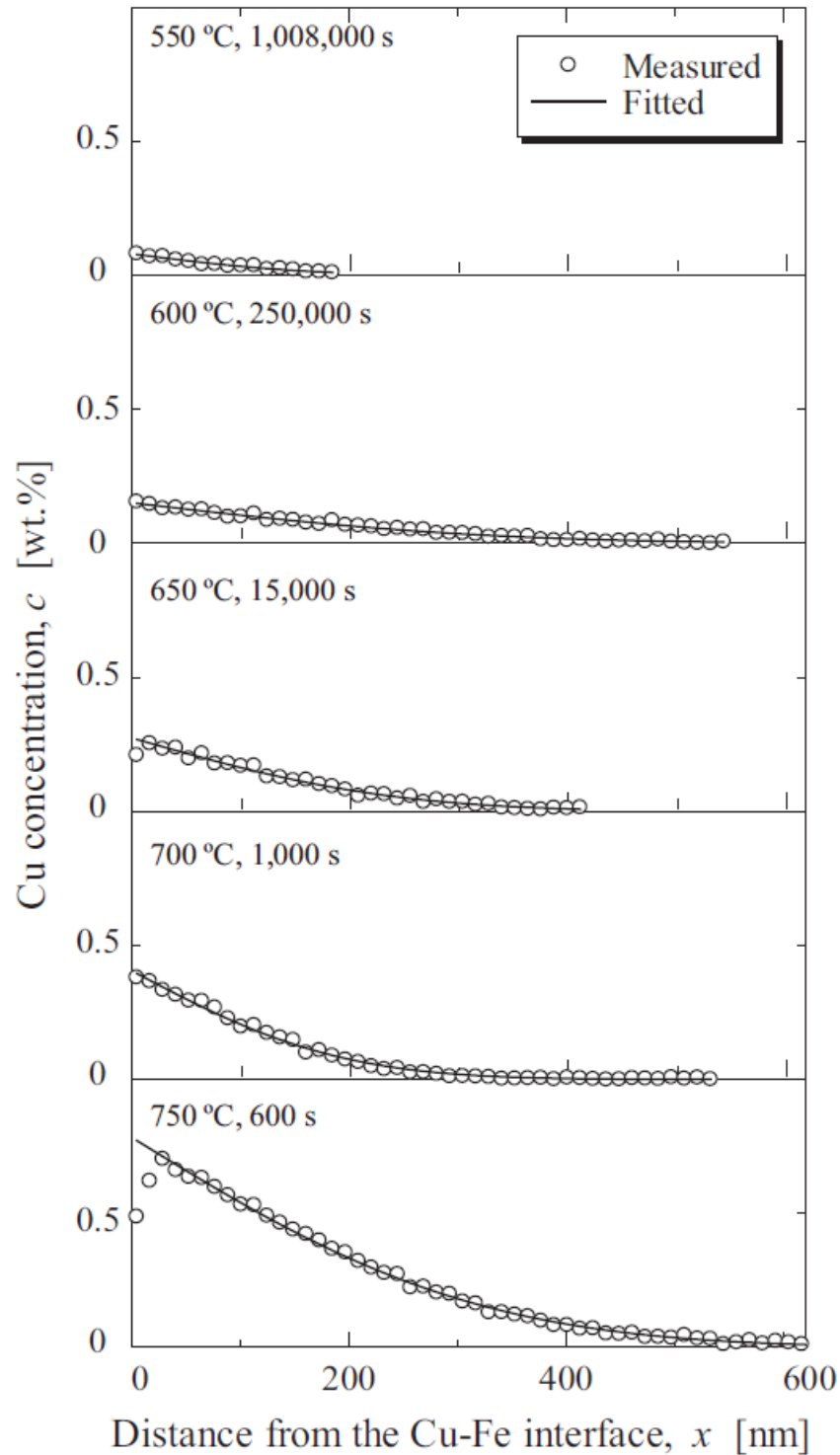


図 3.1-87 Cu-Fe 拡散対の Fe 母相における Cu 濃度(白抜き丸)および式(3-21)によるフィッティング結果(実線)

図 3.1-88 に、得られた拡散係数のアレニウスプロットを示す。参照のため、これまでに報告されている実験値(Rothman ら[23]、Salje ら[24])も示す。

750°Cおよび700°Cでの拡散係数はSalje らの結果とほぼ一致した。このことにより、本研究での3D-APを用いた拡散係数導出実験の妥当性を示すことができた。さらに750~550°Cまでの拡散係数はアレニウスプロットにおいてほぼ線型の結果を得ることができた。この温度領域において、熱活性化過程によるFe中のCuの拡散のカイネティクスは、一つの式で示すことができることが示唆される。以上の750~550°Cの5温度点の結果を拡散係数 D の温度依存性を示す式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-23)$$

でフィッティングをおこなったところ、頻度因子 $D_0 = 4.8 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、活性化エネルギー $Q = 74.4 \text{ kcal/mol}$ をそれぞれ得た。さらに、300°Cにおける拡散係数を外挿したところ、 $D_{300^\circ\text{C}} = 2.1 \times 10^{-25} \text{ cm}^2/\text{s}$ となった。なお、図 3.1-88 中の青線はSalje等のデータの単純な直線外挿ではなく、磁性の影響を考慮したモデル式[21][24][25]を使ったものである。ちなみに直線外挿をすると、300°C付近では本研究に比べて3桁も低く見積もってしまう。

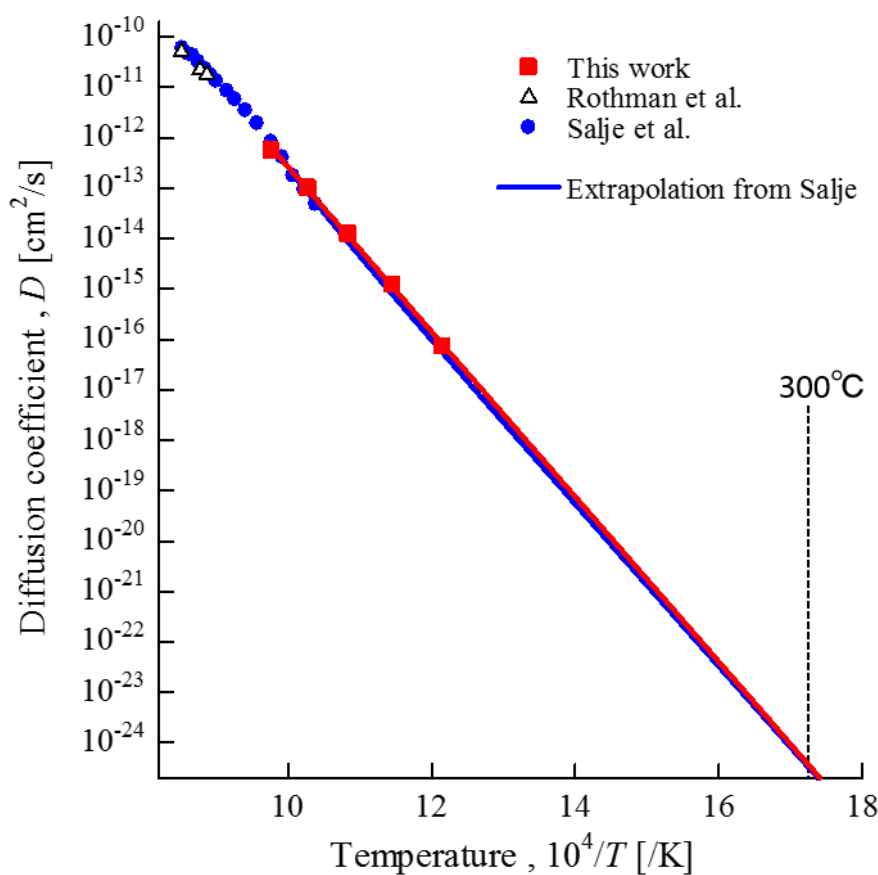


図 3.1-88 純Fe中のCu拡散係数のアレニウスプロット

図 3.1-89 に、固溶限の温度依存性を示す。参照のため、これまでに報告されている実験値(Salje ら[24]、Perez ら[26])も示す。本実験で得られた測定値は、Salje らの実験データ(白抜き丸)およびその外挿線(破線)とよく一致した。一方、Perez らによる報告からは異なる値

となった。ここで、Perez らによる実験では、熱時効による Cu 析出を熱電能測定から求め、析出量からマトリックスに残存する Cu の量を評価しており、間接的に固溶限を算出している。本研究ではマトリックス中の Cu 濃度を直接測定しており、Perez らの方法よりも信頼性が高い値を得られたものと考えられる。

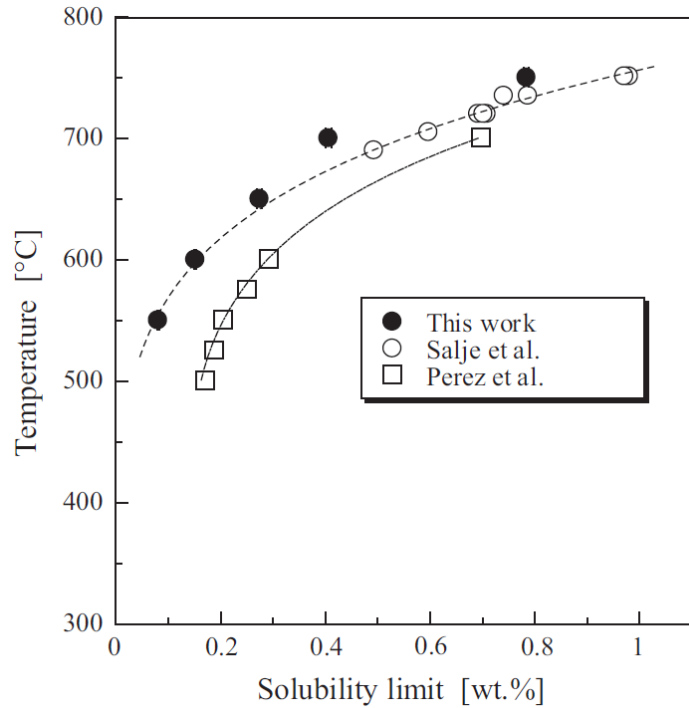


図 3.1-89 純 Fe 中の Cu 固溶限濃度の温度依存性

④ A533B 鋼中の拡散係数および固溶限

図 3.1-90 に、700°C で 3000s 熱時効した試料の 3D-AP 観察結果を示す。A533B 母材への Cu の拡散が観察され、拡散対界面から遠ざかるにつれて Cu 濃度は減少していた。また、Cu 膜への Ni や Mn の拡散も観察された。

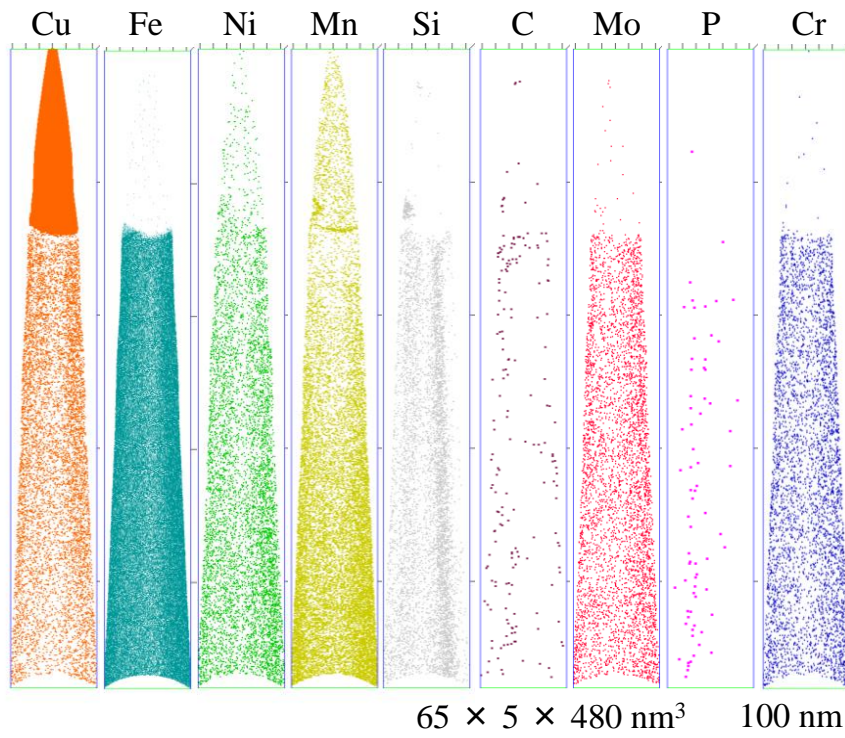


図 3.1-90 700 ° C で 3,000 s 熱時効した Cu/A533B 拡散対の主要元素の 3D-AP 観察結果

3D-AP で調べた各時効温度の A533B 鋼中の Cu 濃度プロファイルを図 3.1-91 に示す。参照のため、同じ時効温度で調べた Cu-Fe 拡散対の Cu 濃度プロファイル(図 3.1-87)も示す。いずれの時効温度においても固溶限に相当する y 切片は A533B 鋼、純 Fe でほとんど変わらなかった。拡散対の界面から遠ざかるにつれて A533B 鋼中の Cu 濃度は純 Fe 中よりも高くなった。各プロファイルを図 2 でフィッティングした(図 3.1-91 中の実線)。

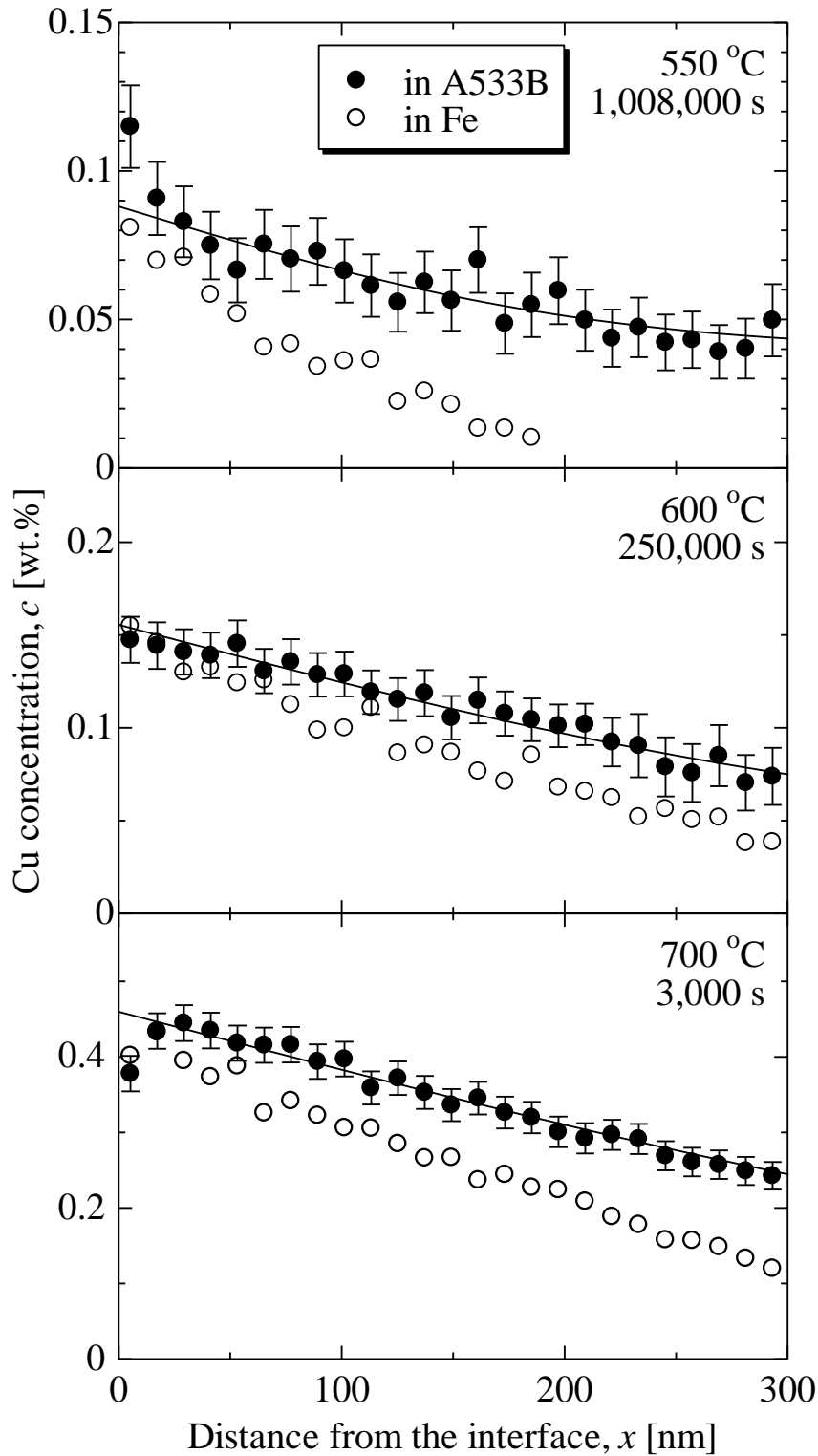


図 3.1-91 各熱時効温度の A533B 鋼および純 Fe 中の Cu 濃度プロファイル

得られた拡散係数および固溶限濃度を、純 Fe における値と合わせて表 3.1-13、表 3.1-14 に示す。

表 3.1-13 各時効温度での A533B 鋼中及び純 Fe 中の Cu の拡散係数

時効温度 (°C)	拡散係数 (cm ² /s)	
	for A533B	for pure Fe
550	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-16}$	7.7×10^{-17}
600	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-15}$	1.3×10^{-15}
700	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^{-13}$	1.1×10^{-13}

表 3.1-14 各時効温度での A533B 鋼中及び純 Fe 中の Cu 固溶限濃度

時効温度 (°C)	固溶限 (wt.%)	
	for A533B	for pure Fe
550	0.088 ± 0.003	0.081
600	0.156 ± 0.002	0.152
700	0.460 ± 0.004	0.406

図 3.1-92 に、拡散係数のアレニウスプロットを示す。A533B 鋼中の Cu 拡散係数には直線性が見られたので、式(3-23)を用いて活性化エネルギー Q と頻度因子 D_0 を求め、 $Q=3.45 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 、 $D_0=89 \text{ m}^2/\text{s}$ を得た。純 Fe 中では $Q=3.11 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 、 $D_0=0.48 \text{ m}^2/\text{s}$ であり、A533B 鋼中の Cu 拡散における活性化エネルギーは純 Fe 中のそれよりもやや高いことが分かった。その理由としては A533B 鋼中の不純物・溶質原子によって空孔形成エンタルピーが変化したことなどが考えられる。

原子炉使用温度である 300°C での値を外挿で求めたところ、A533B 鋼中では、純 Fe 中に比べて約 1 桁小さい値となった。

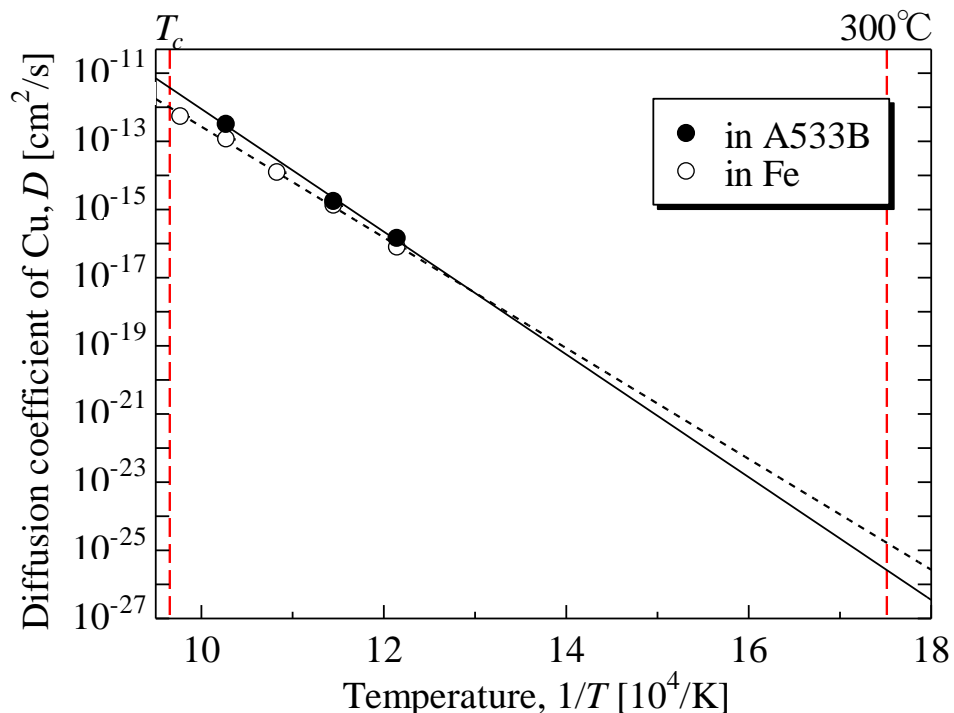


図 3.1-92 A533B 鋼及び純 Fe 中の Cu 拡散係数のアレニウスプロット (T_c : Curie 温度)

図 3.1-93 に、Cu 固溶限濃度の温度依存性を示す。550～700℃の温度域で A533B 鋼中の Cu の固溶限は純 Fe 中とほとんど同じ値であった。

Salje らは、純 Fe 中の Cu 固溶限濃度の温度依存性を

$$\log_{10} c_0 [\text{wt.}\%] = 4.495 - \frac{4627}{T[\text{K}]} \quad (3-24)$$

で近似している [24]。本実験で得られた A533B 鋼中の Cu の固溶限濃度の温度依存性について、(3-24) と同じ形の式で近似したところ、

$$\log_{10} c_0 [\text{wt.}\%] = 3.692 - \frac{3921}{T[\text{K}]} \quad (3-25)$$

が得られた。(3-25) より、300℃での A533B 鋼中 Cu 固溶限濃度として 0.00071wt.% を得た。モデル式の妥当性と 300℃への外挿の精度は検討を要するが、拡散係数とともに、原子炉使用条件での原子炉容器鋼中の Cu 富裕析出物形成カインेटィックスを検討する上で重要な基礎的物理量を直接得ることができた。

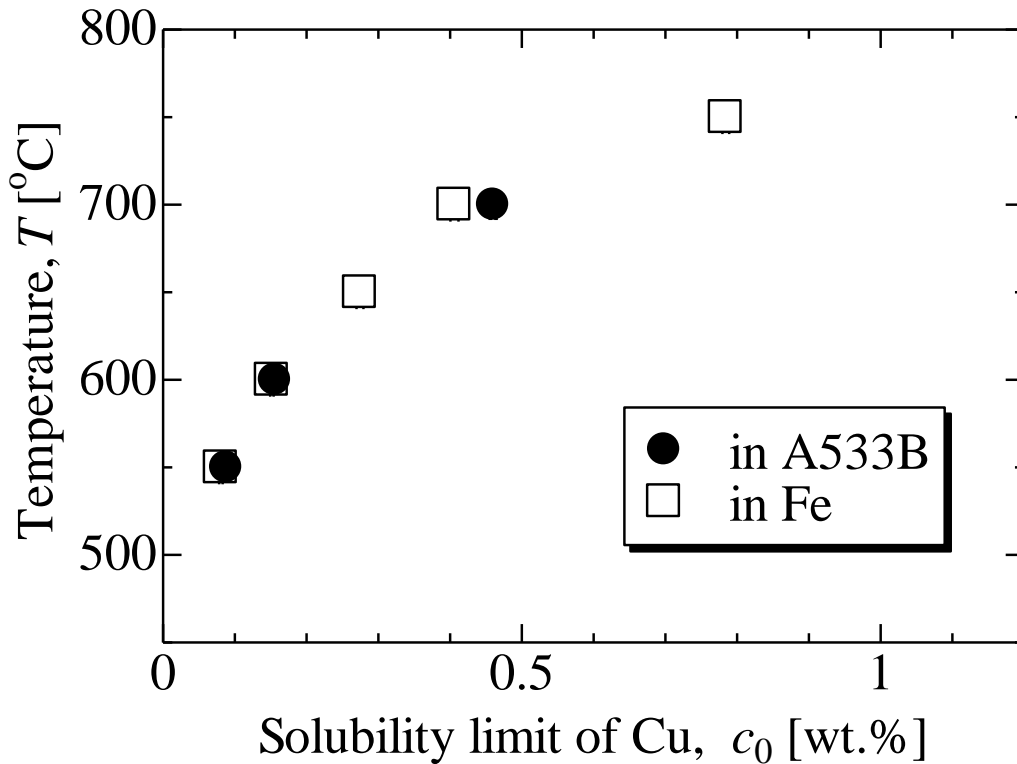


図 3.1-93 A533B 鋼及び純 Fe 中の Cu の固溶限濃度の温度依存性

d. 電子顕微鏡 (TEM) 分析

(1) 球面収差補正付きの透過電子顕微鏡 (TEM) 装置

外観図を図 3.1-94 に、仕様を表 3.1-15 に示す。

表 3.1-15 JEM-ARM200F 仕様



図 3.1-94 JEM-ARM200F 外観図

型式	JEM-ARM200F (JEOL 社製)
透過像 (点分解能) 分解能	120pm (加速電圧 200kV、結像系球面収差補正装置装着時)
走査透過暗視野像 分解能	136pm (加速電圧 200kV、ショットキー電界放出形電子銃搭載時)
走査透過像倍率	X200~X150,000,000
透過像倍率	X50~X2,000,000
電子銃	ショットキー電界放出形電子銃
加速電圧	200~80kV (標準 200kV、80kV)
ステージ	ユーセントリックサイドエントリーゴニオメーターステージ
試料サイズ	3mm Φ
最大傾斜角	X 軸 : ±25° Y 軸 : ±25° (2 軸傾斜ホルダ使用時)
移動範囲	X, Y : ±1mm Z : ±0.1mm (モータ駆動 / ピエゾ駆動)

(2) 試料作製方法

試料作製には、FIB 加工法によるマイクロサンプリング (観察したい微小領域をサンプリングする方法) にてピックアップした試料片を TEM 観察用メッシュに固定、観察に必要な部分の厚さ数百 nm まで薄片加工する。FIB 加工法は比較的均一な薄片を得ることができるが、加工に使用するガリウム (Ga) イオンビームによって試料表面にダメージを与えてしまう。そのダメージ表面層を除去するため、仕上げにアルゴン (Ar) イオンビーム研磨を行う。

マイクロサンプリングには、FEI 社製の FIB 「Helios NanoLab600i」を使用した。また、試験片を固定する基板には厚さ 30 ~ 50 μm の TEM 観察用の半切り Cu メッシュを用いた。

まず、FIB 「Helios NanoLab600i」 (図 3.1-95) に備えられている SEM でサンプリング箇所 (表面) を見やすくするために、試料表面を機械研磨 (600~8000 番程度) でならし、フッ化水素:過酸化水素=5:85 (水 10%) の溶液を用いて研磨を行う。

次に、SEM-EBSD マッピングによって、表面に露出した結晶の方位関係を同定し、サンプリング箇所を選別する。本研究では、研磨面に対して垂直に bcc-Fe の <111>、<100> および <110> 示す平均粒径 3.3 μm 以上の均一な結晶粒をマイクロサンプリング部位とする (図 3.1-96)。

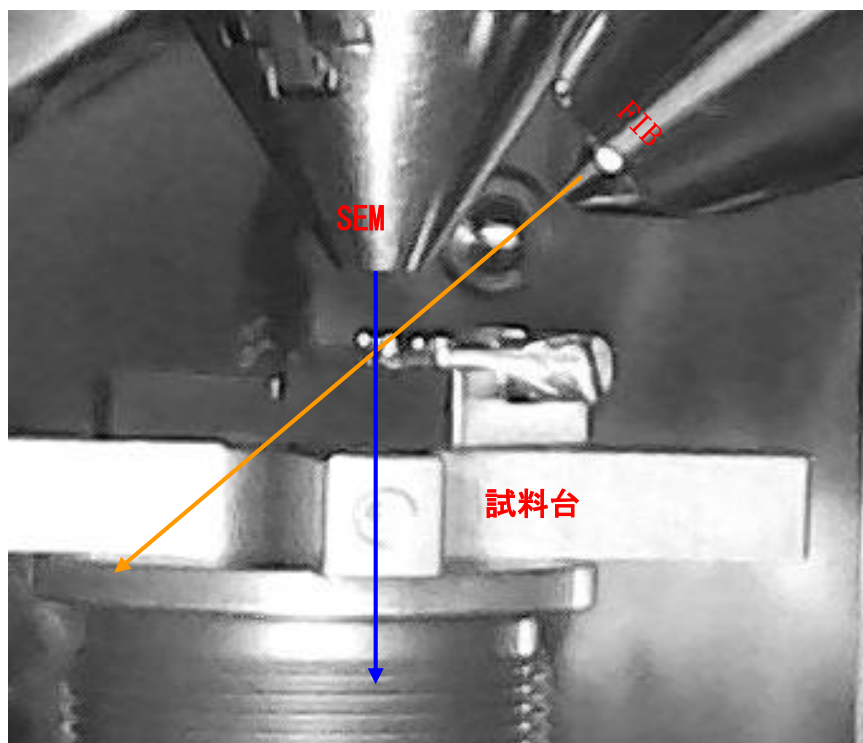


図 3.1-95 Helios NanoLab600i チャンバー内

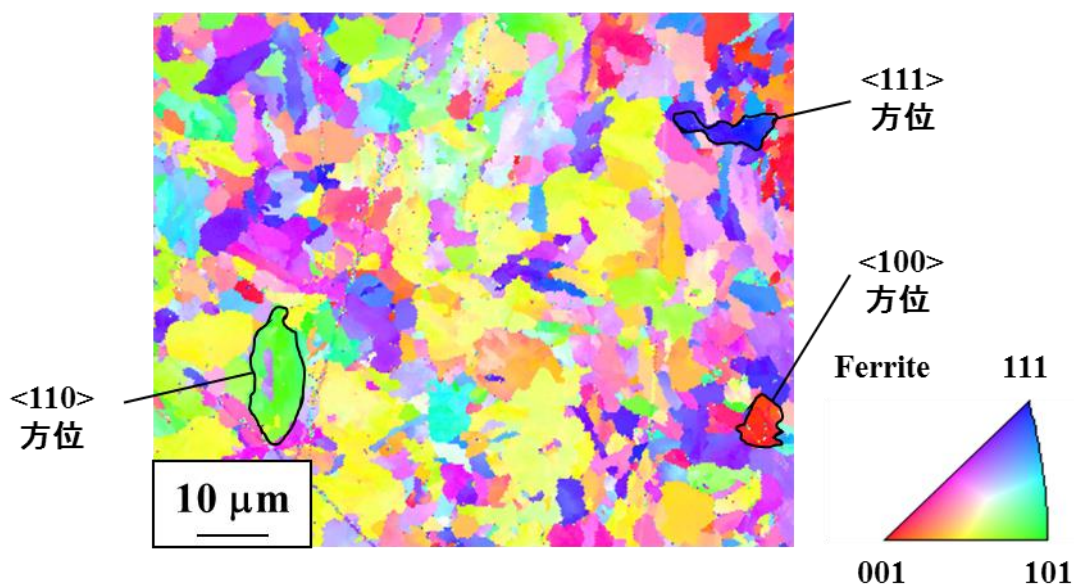


図 3.1-96 EBSD マッピングによるサンプリング領域の特定

そして、以下の手順にて微細加工を行う。まず FIB に備わっているプラチナ(Pt)デポジッション機能(以下、Pt デポ)により試料表面に保護膜を形成する(図 3.1-97)。次に Pt デポの周囲 1 面を残し、3 面を FIB で掘削する(図 3.1-98)。周囲の切削後、試料を傾け底部を切断する。次にマイクロサンプリング用のタングステン(W)プローブを挿入し、試料の端に Pt デポにて接合させる(図 3.1-99)。W プローブとの接合後、試料を切り離す。切り離れた試料を TEM メッシュへ接合する(図 3.1-100)。その後、試料を数 100 μm 程度に薄片化する(図 3.1-101)。

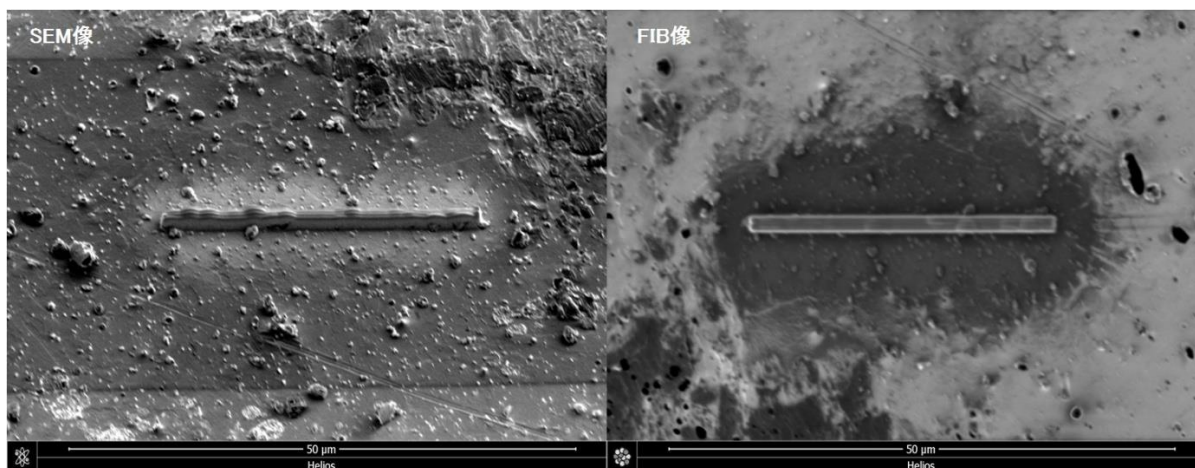


図 3.1-97 FIB、保護膜形成 (Pt デポ) の様子

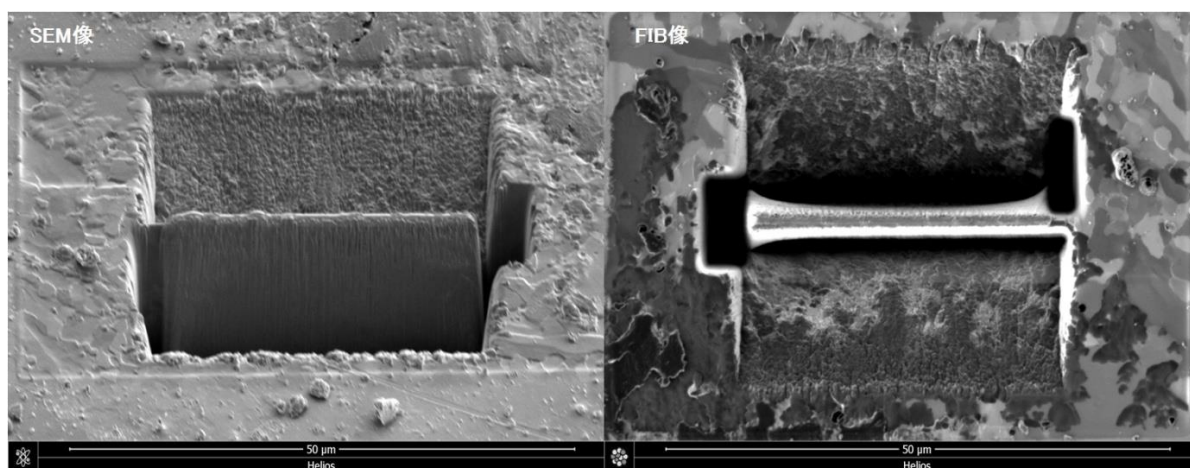


図 3.1-98 FIB、サンプリング領域掘削の様子

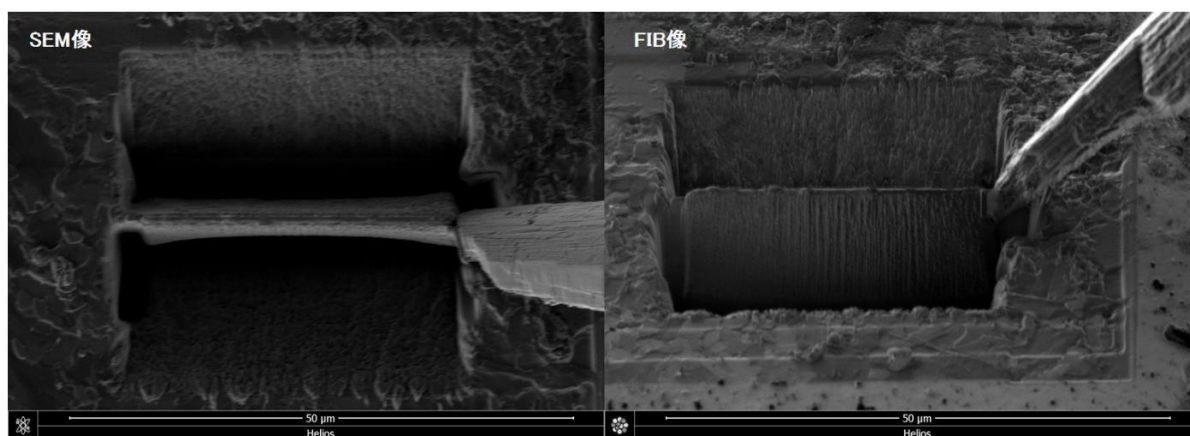


図 3.1-99 FIB、試料と W プローブ接合の様子

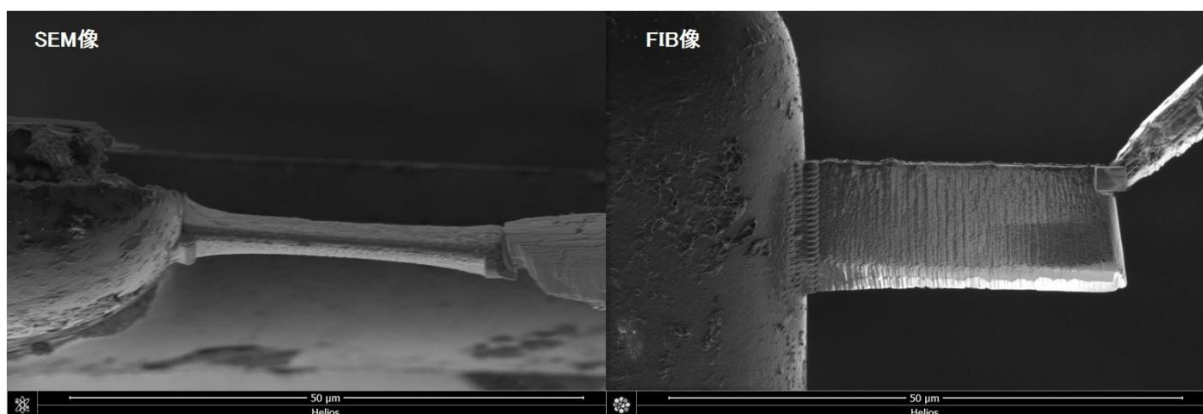


図 3.1-100 FIB、TEM メッシュへ接合の様子

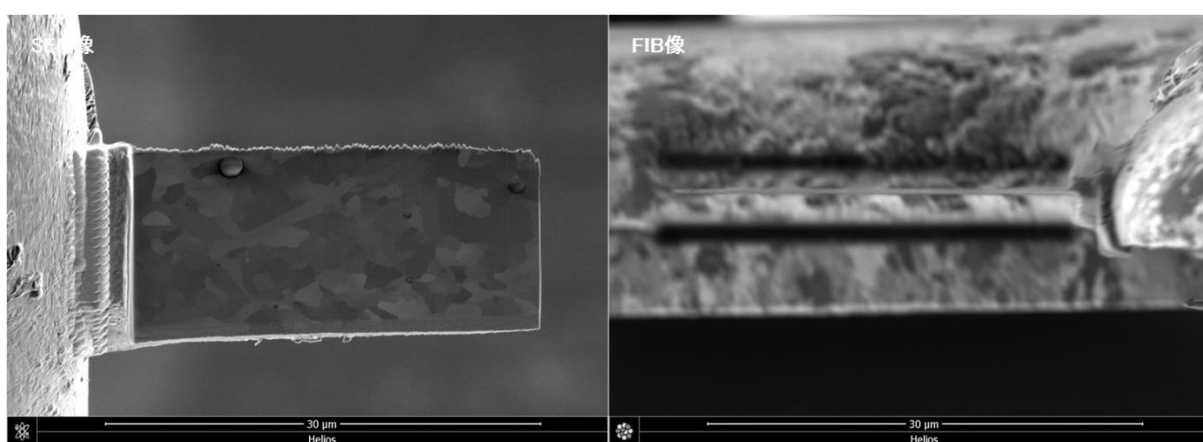


図 3.1-101 FIB、試料薄片化の様子

(3) ウィークビーム走査透過電子顕微鏡法 (WB-STEM) の開発

FIB 加工法によって本研究では、試料上の任意の領域を選択的に観察することができるようになった。しかしながら、図 3.1-102 に示すように薄片化した試料が楔上の形態を有するため、測定精度上解決すべき、2 つの大きな課題がある。1 つは、従来の TEM を用いた欠陥構造解析法では、厚みの異なる領域を同時に観察することである。これは鉄鋼材料の場合、100nm 以下の極めて薄い領域での観察制限となる(図 3.1-102 左)。そして、もう 1 つは、観察視野と分解能の両立ができないことである。具体的には、図 3.1-102 に示すような直径 3nm の微小転位ループの解析に最低限必要な検出器ピクセルサイズ 0.5nm/pixel を実現しようとする 500nm 四方の極めて局所的な視野しか確保できずに、1 つの結晶粒内の正確な分布を定量することが不可能であることを意味する。

そこで、本研究ではナノスケールの欠陥構造を定量解析するための新しいウィークビーム走査透過電子顕微鏡法 (WB-STEM) を開発した。図 3.1-103 には、WB-STEM のレンズ、絞り、検出器配置を模式的に示す。焦点深度を増やすために集束半角は 5.2mrad に調整した[27]。幾何学的な焦点深度は 780nm と見積もられた[28]。±0.3° の傾いた平面並みの集合体で表されるナノプローブは、等厚干渉や消衰距離に依存するコントラストの振動を軽減した。転位像の観察が期待できる[29]。

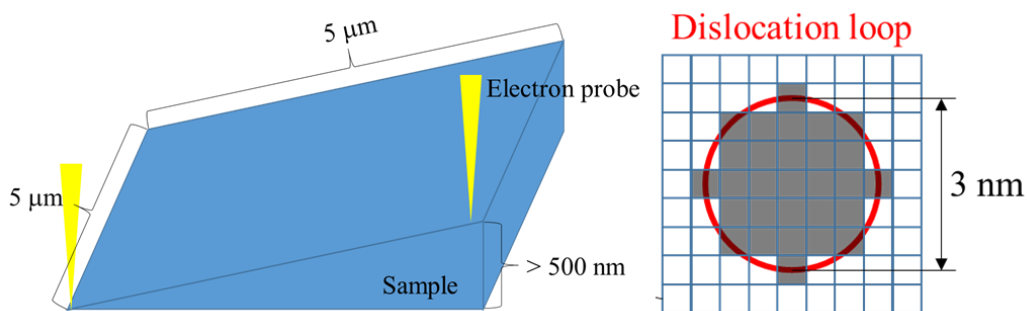


図 3.1-102 FIB 試料中の転位ループが必要とする焦点深度とピクセルサイズ

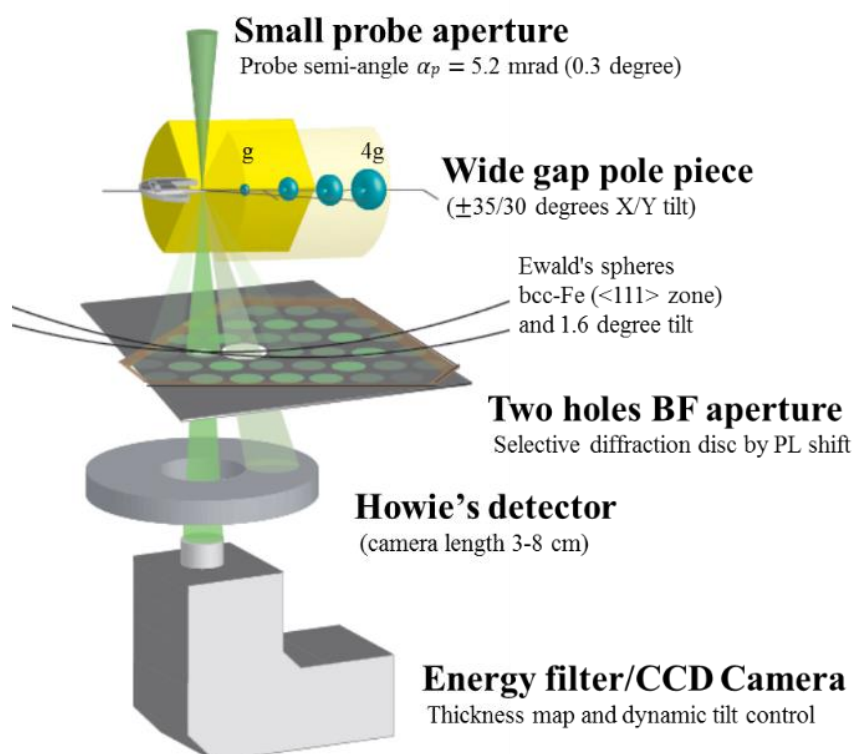


図 3.1-103 WB-STEM の模式図

(4) ある欧州加圧水炉監視試験片における微小転位ループ定量解析

本研究では、新しく開発した WB-STEM 法を用いて、ある欧州加圧水炉監視試験片の中で 30 年程度照射を受けた第 4 回監視試験片の微細組織観察を行った。

図 3.1-104(a)に第 4 回監視試験片(0.17dpa 相当)における広領域における組織観察結果を示す。どちらの試料でも平均粒径は $3\ \mu\text{m}$ 程度のベイナイト組織であることが分かる。図 3.1-104(b)は直径 3nm の微小転位ループ定量を目的として定めた明視野 STEM 像(0.25 nm/pixel)である。本測定で初めて 1 つの結晶粒内に不均一に分散する転位・微小転位ループを同じフォーカス条件で結像することが実現できるようになった。そして、図 3.1-104(c)に示されるように結像時の回折条件は CCD カメラによって正確に保存されている。ここでは、図 3.1-104(b)の中

心に示される結晶における体心立方晶系 $\langle 111 \rangle$ 方位からの電子線入射をディスクパターンとして表している。WB-STEM では、従来の TEM と同様に電子線の入射方位を制御して結晶における回折条件を変えることで、転位の判定を行うことができる。

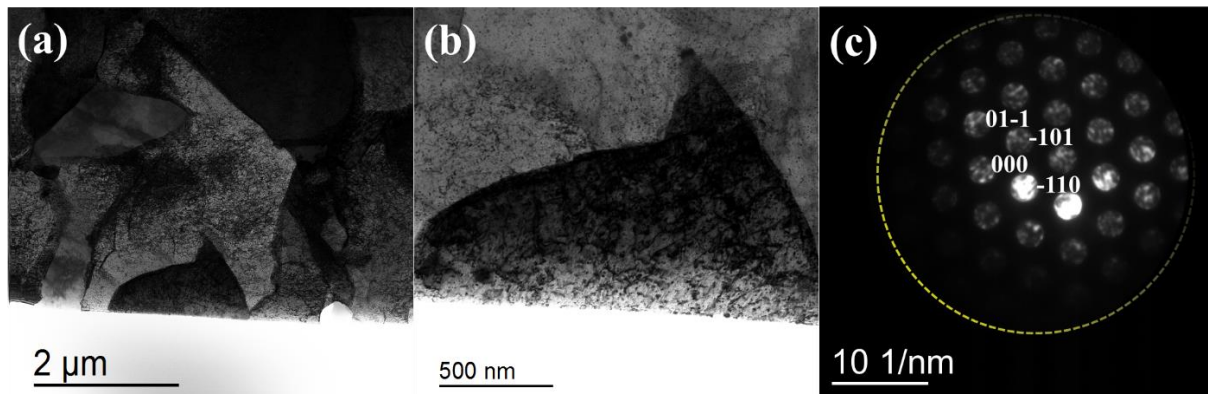


図 3.1-104 ある欧州加圧水炉第4回監視試験片、(a) 低倍率明視野 STEM 像(1 nm/pixel), $D_{\text{domain}} = 3.3 \pm 0.6 \mu\text{m}$, (b) 明視野 STEM 像(0.25 nm/pixel) (c) ディスクパターン $\{111\}$ zone (Camera length = 5 cm)

図 3.1-105 には、高次反射励起法における励起誤差が転位コントラストに及ぼす影響を示す。晶帯軸 $-g, g$ から $g, 5g$ までの高次反射励起では、励起誤差 Sg の増加に伴い線状コントラストがシャープで鮮明になっている。また、 $g, 8g$ 以上の高次反射励起では、線状コントラストの強度に減少がみられる。これは、線状コントラストが転位線である証明である。本研究では、励起誤差を $g, 5g$ と定め回折ベクトルを変えて、粒状コントラストの起源を探索した [30]。図 3.1-106(i)-(vi)には、それぞれ、 $[111]$ からエバルト球の傾斜によって調査された 6 つの回折ベクトル、 $(0, 1, -1)$ 、 $(-1, 0, 1)$ 、 $(-1, 1, 0)$ 、 $(0, -1, 1)$ 、 $(1, 0, -1)$ および $(1, -1, 0)$ を励起したディスクパターンを示す。また、図 3.1-107(a), (b) には、図 3.1-106(ii) および (v) の励起条件で測定された明視野 STEM 像を示す。回折ベクトル $(-1, 0, 1)$ の励起では、模式図 3.1-107(c) に示されるように転位線 (i) の左側、転位線 (ii) の左側、転位ループ (iii) の外側、転位線 (iv) の右側に回折コントラストが観察されるが、この関係は反対の回折ベクトル $(1, 0, -1)$ を励起した図 3.1-107(b) では等しく反転する。つまり、図 3.1-108 に示されるように内は外に、左は右に換わる。同様に図 3.1-107(d) および (e) 中の粒状コントラストの内のいくつかにも内外のコントラストが反転するのが確認される。これは粒上のコントラストが極めて小さい転位ループの局所的な格子歪みに起因することを証明する。電子線の入射方位 $[111]$ における転位ループのコントラストの円形度をみると、ほぼすべての転位ループが長径/短径 ≤ 2 であり、バーガースベクトル $1/2(111)$ の転位ループが $\{111\}$ 面上に形成していることが強く示唆される。これまで、玄海炉の監視試験片などでの先行報告と同様にバーガースベクトル (100) 、 (110) の微小転位ループは見つからなかった [31]。

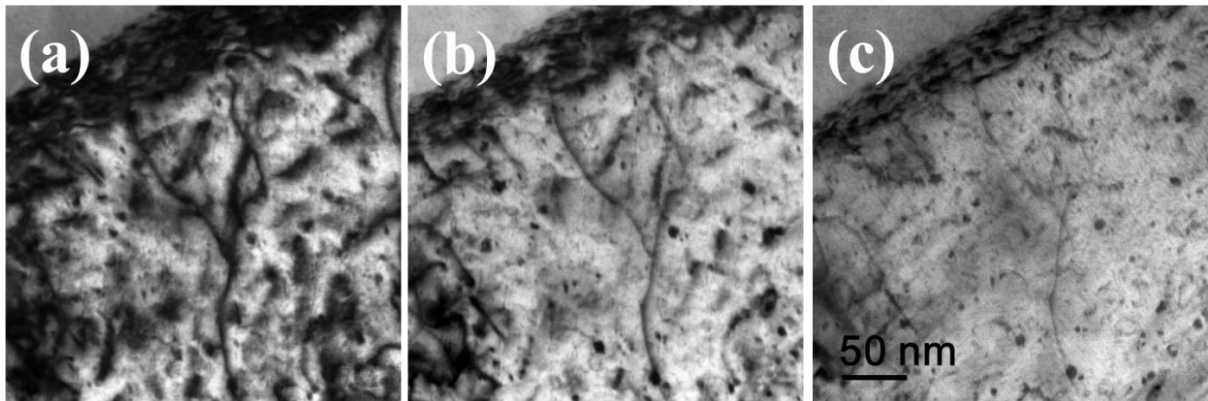


図 3.1-105 ある欧州加圧水炉第4回監視試験片の高次反射励起法 $B=[111]$,
 (a): $g=1-10(-g, g)$ 、(b): $g=1-10(g, 5g)$ 、(c): $g=1-10(g, 8g)$

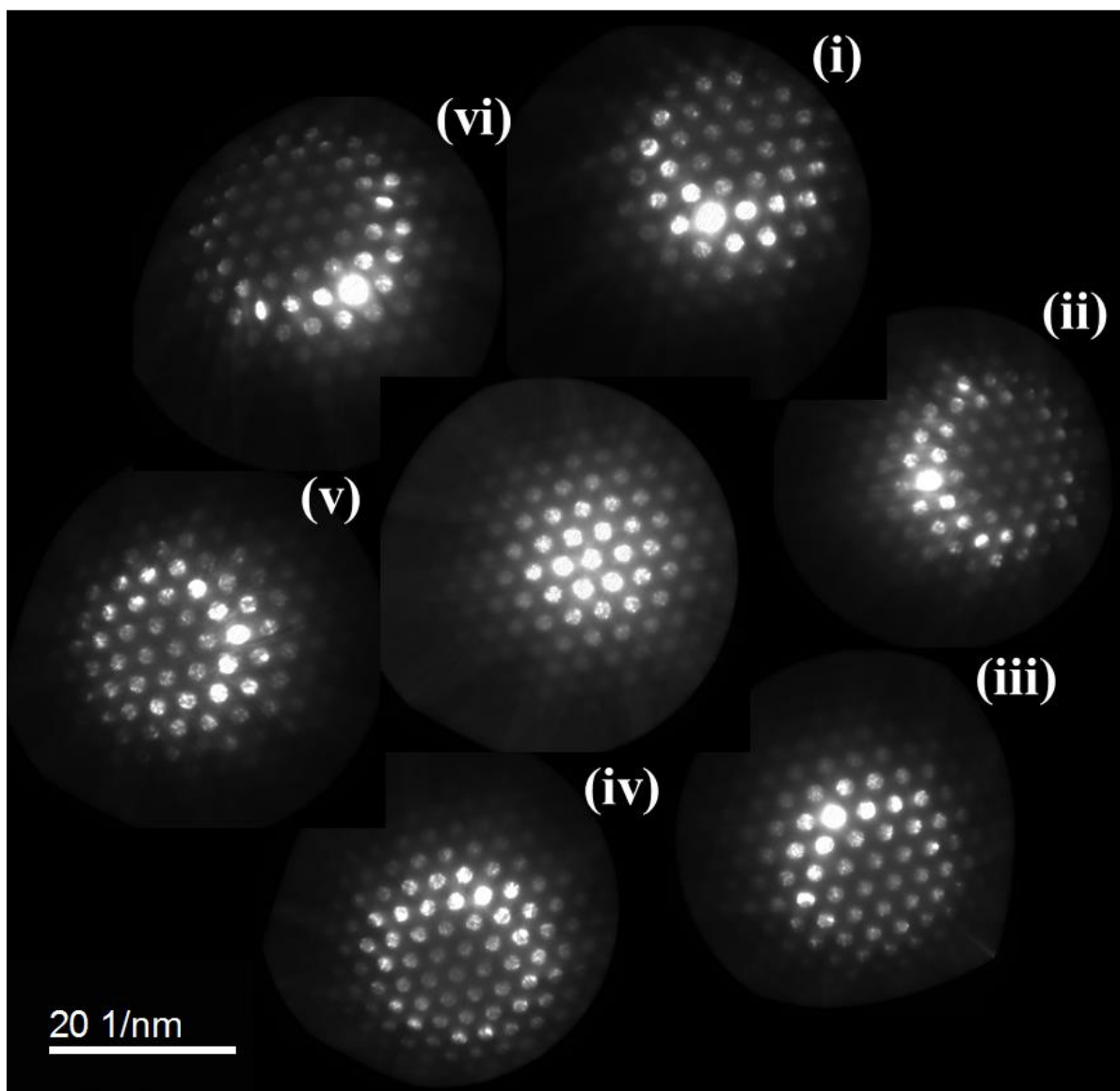


図 3.1-106 bcc-Fe 入射方位 $[111]$ における回折条件

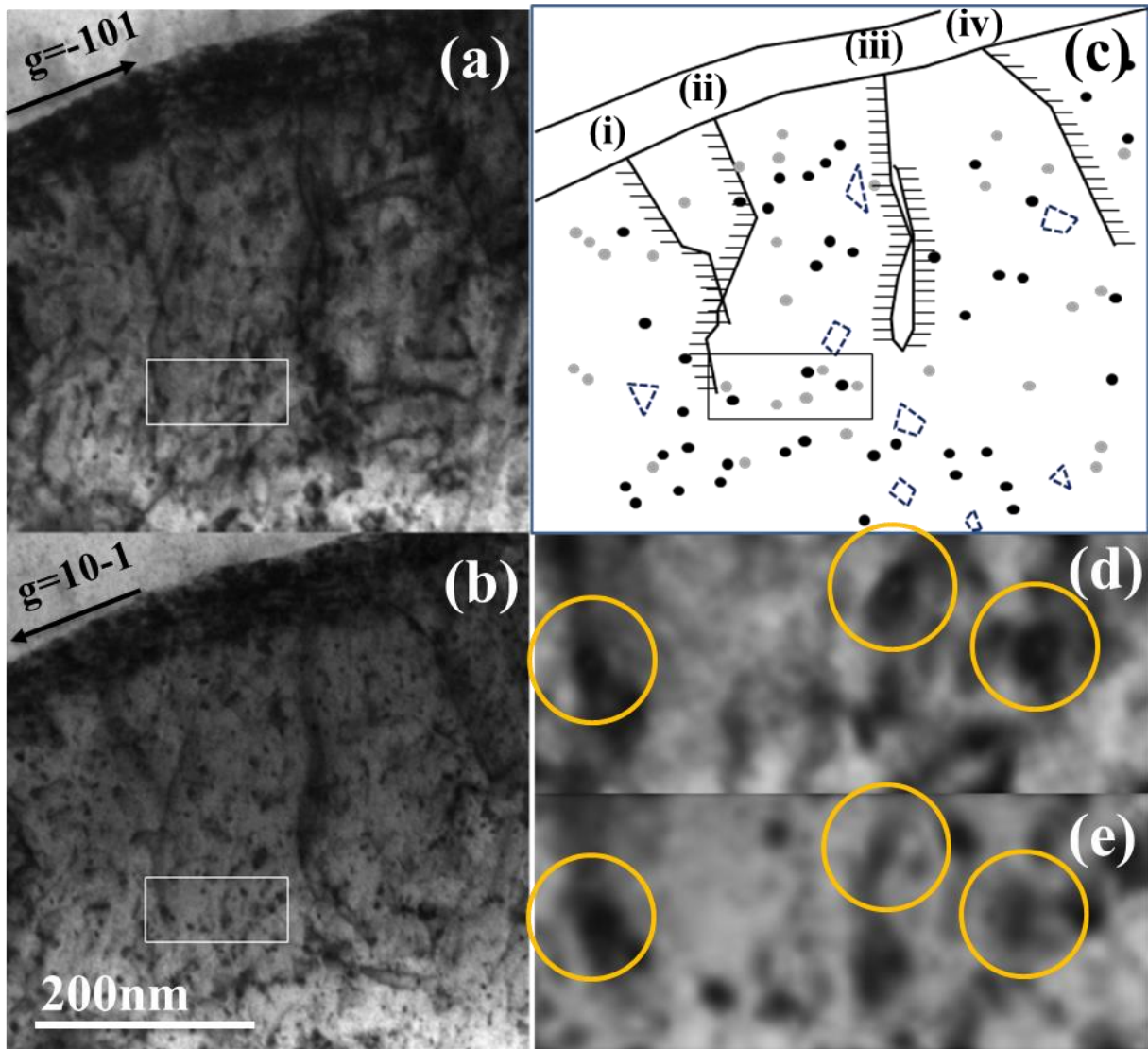


図 3.1-107 ある欧州加圧水炉第 4 回監視試験片中の大傾角粒界近傍の転位解析。
 (a): 回折ベクトル $g = -101$ 励起での明視野 STEM 像、(b): 回折ベクトル $g = 10-1$ 励起での明視野 STEM 像。(c): -101 励起に対応する模式図(転位線・転位ループ・微小転位ループ), (d): $g = -101$ 励起での高倍率クリッピング像, (e): $g = 10-1$ 励起での高倍率クリッピング像

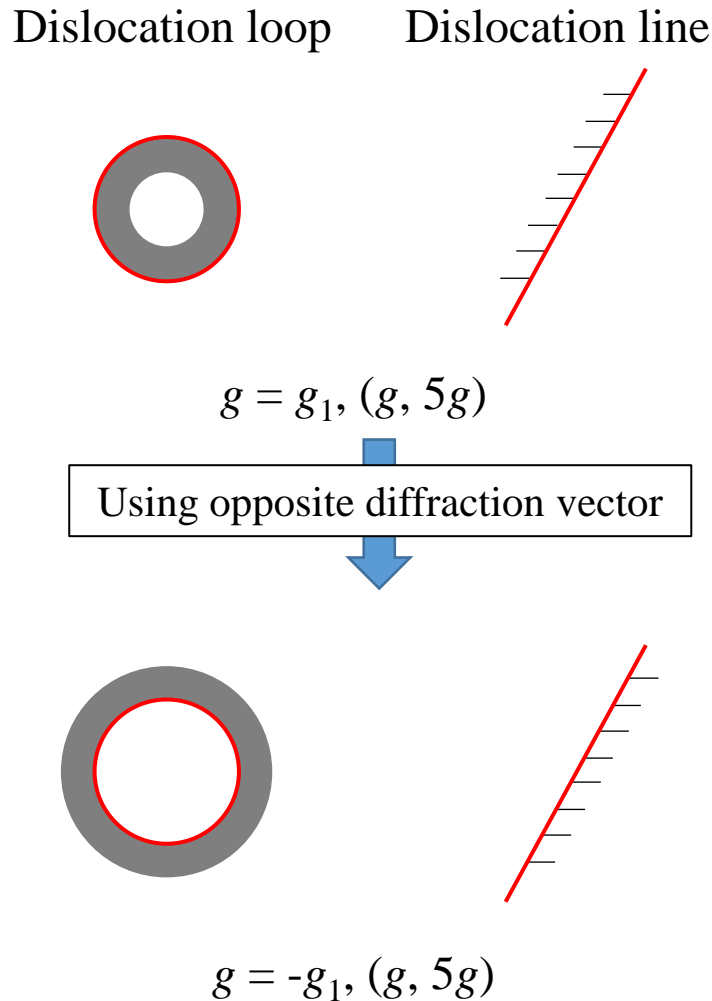


図 3.1-108 転位線と転位ループのコントラストのつき方

そこで、本研究ではバーガースベクトル $1/2(111)$ の微小転位ループを照射量の異なる複数のある欧州加圧水炉監視試験片で測定し数密度サイズを系統的に比較した。転位ループサイズの精度を優先し、2波のウィークビーム ($g = \langle 1-10 \rangle$, $(g, 3g)$) を用いた。図 3.1-109 には、第4回監視試験片で測定された明視野像、暗視野像をそれぞれ示す。この中に写る微小転位ループのサイズ分布は図 3.1-110 に示す。2波のウィークビームにおいても顕微鏡像における転位のコントラストは歪み場の広がりを含む。また、本研究の WB-STEM 法では、ピクセルサイズ (0.25nm/pixel) を直径 3nm 程度の転位ループに最適化しているため、1nm 以下の転位ループは数えることは極めて困難である。しかしながら、今回、初めて実現した 1000 個の転位ループを使ったサイズ分布作成は直径 3nm 程度の微小な転位ループが存在することを言及するには極めて妥当である。図 3.1-111 には、未照射および第 1, 3, 4 回監視試験片から測定された 2波のウィークビーム暗視野 STEM を示す。 $1/2(111)$ タイプの微小転位ループの数密度は、未照射から中性子照射の影響で増加することがわかった。数密度はそれぞれ、1.7、1.5、12、 $34 \times 10^{21}/\text{m}^3$ であった。平均サイズは、4.6、5.0、4.3、4.3nm とほぼ一定であった。これら系統的な定量から、高照射量領域で微小転位ループの数密度が著しく増加し、主要な硬化要因の 1 つになることが明らかになった。

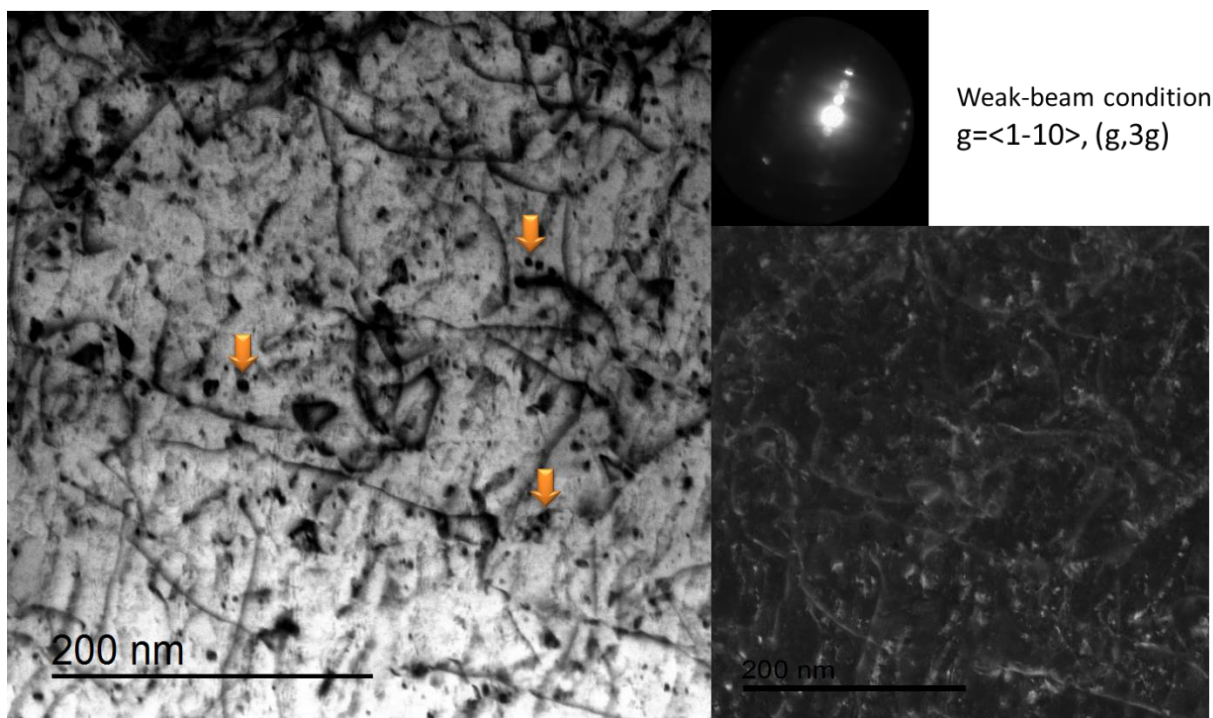


図 3.1-109 ある欧州加圧水炉第4回監視試験片中の微小転位ループのWB-STEM解析

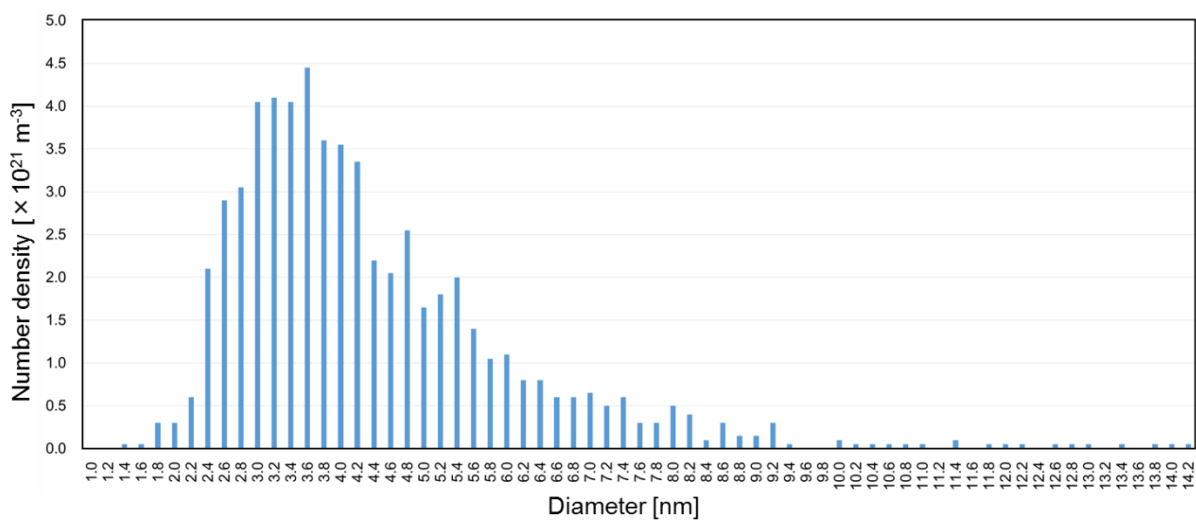


図 3.1-110 ある欧州加圧水炉第4回監視試験片中の微小転位ループのサイズ分布

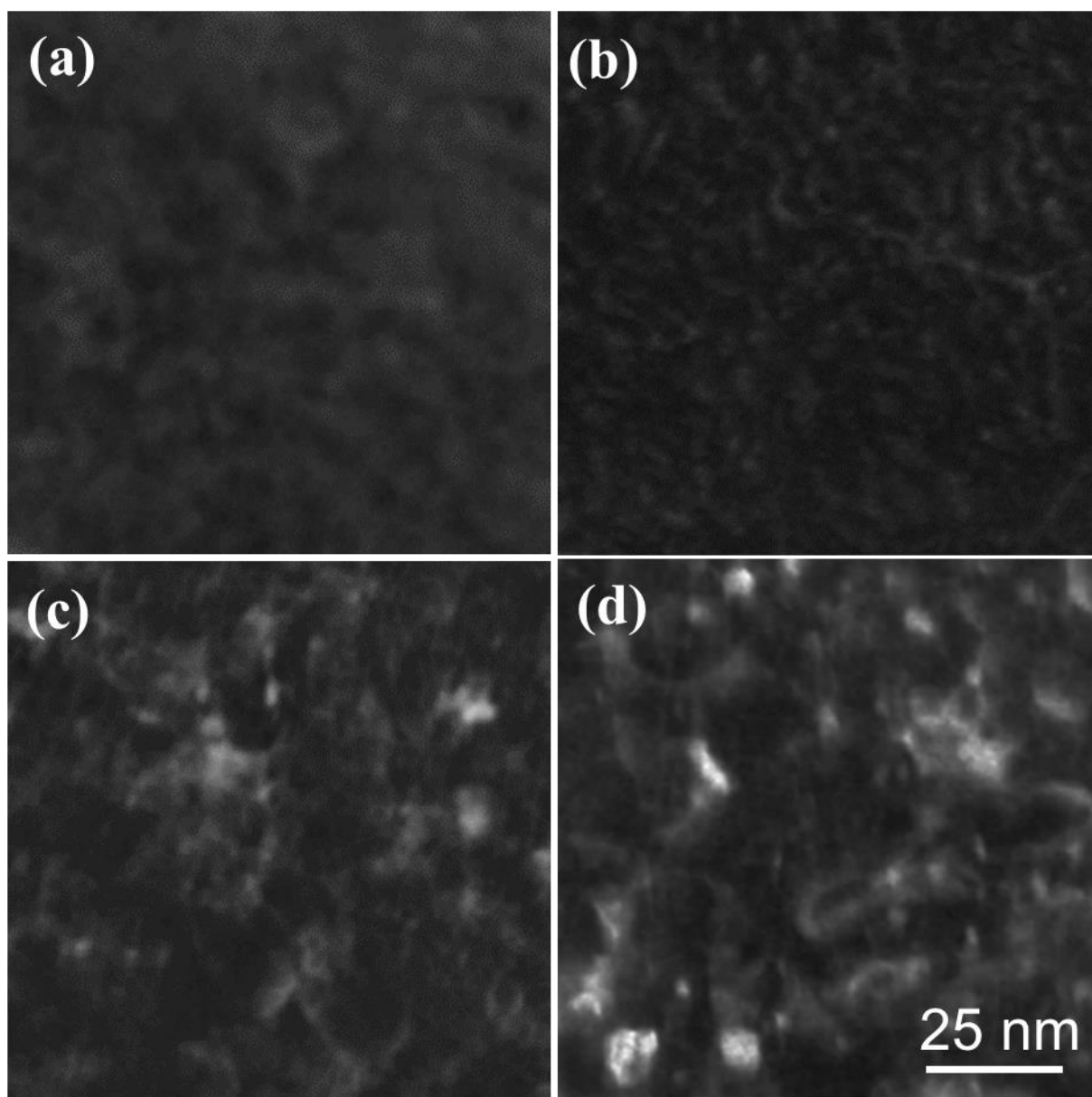


図 3.1-111 WB-STEM によって可視化したある欧州加圧水炉監視試験片中の微小転位ループの数密度。(a): 未照射, (b): 第 1 回, (c): 第 3 回, (d): 第 4 回

(5) 微小転位ループ以外の硬化の要因となりうる欠陥構造の探査

次に、AC-TEM の HR-TEM を用いて、前述の微小転位ループ以外の硬化の要因となりうる欠陥構造の探査と原子構造解析を行った。図 3.1-112 には球面収差補正装置のユーザーインターフェースと標準試料(Pt-NPTs)の HR-TEM 像を示す。本研究では、Zelim' s タブロー方式によって 2 回非点収差、コマ収差、3 回非点収差に加えて 3 次の球面収差を補正した。その結果、レンズ伝達関数の情報欠落領域が 0.12nm まで拡張した[32]。これは、単原子を直視観察し、また、通常の 0.20nm 程度の結晶格子の歪みを結像することが可能になることを意味する[33]。

図 3.1-113 および図 3.1-114 には、第 4 回監視試験片から入射方位 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 100 \rangle$ で撮影した HR-TEM 像を示す。 0.1° の入射方位を傾斜した 2 枚の HR-TEM 像することによって、微小転位ループの内外に 0.1° 以下の結晶学的な格子不整合界面があることが分かった。また、80 万倍

の超高分解能観察は、原子レベルのスケールで原子炉容器鋼中の欠陥構造を可視化している。図 3.1-115 に示すような明瞭に転位コントラストを示す部位での干渉像を比較すると、この部位は [110] 方向へのスベリ変形を起こしていることが分かった。つまり、模式図 3.1-116 に示されるように、高照射量監視試験片では転位ループが集合した非対称傾角粒界が多く存在することが考えられる。これは、未照射の段階より材料中に存在した混合転位に中性子照射によって形成した格子間原子や微小転位ループが集合してできる副次的なネットワーク構造であり、高照射領域で硬化に寄与するものと考えられる。

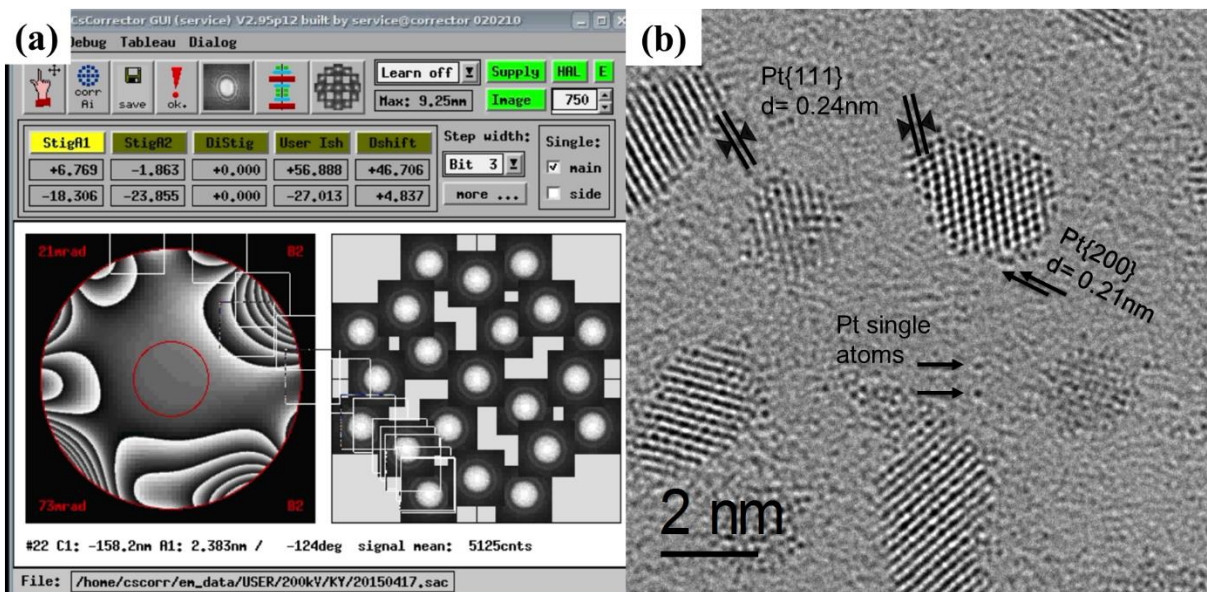


図 3.1-112 (a): ARM 200F の対物レンズ収差係数と情報欠落領域, (b): 実現された単原子分解能 (標準試料、アモルファスカーボン膜状の白金ナノ粒子)

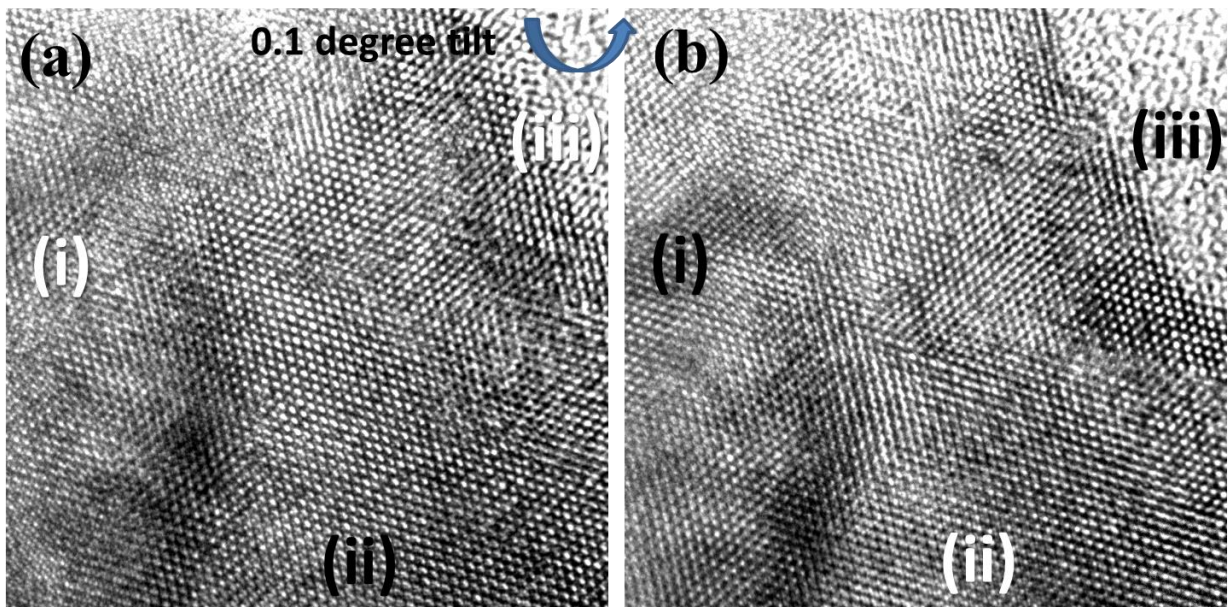


図 3.1-113 ある欧州加圧水炉監視試験片<111>入射からの HRTEM 像 (a): 結晶粒(ii)に晶帯軸を合わせた場合, (b): 結晶粒(i)および結晶粒(iii)に晶帯軸を合わせた場合

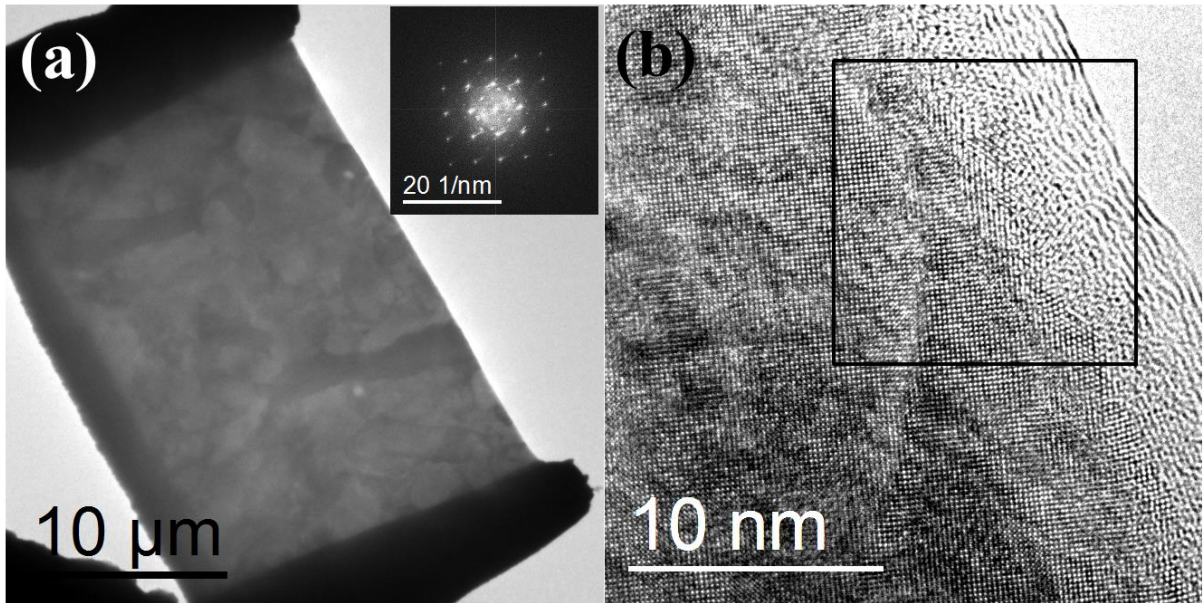


図 3.1-114 ある欧州加圧水炉監視試験片 $\langle 100 \rangle$ 入射からの AC-TEM 観察 (a): 低倍率像と回折図形, (b): 球面収差補正 HRTEM 像 (40 万倍)

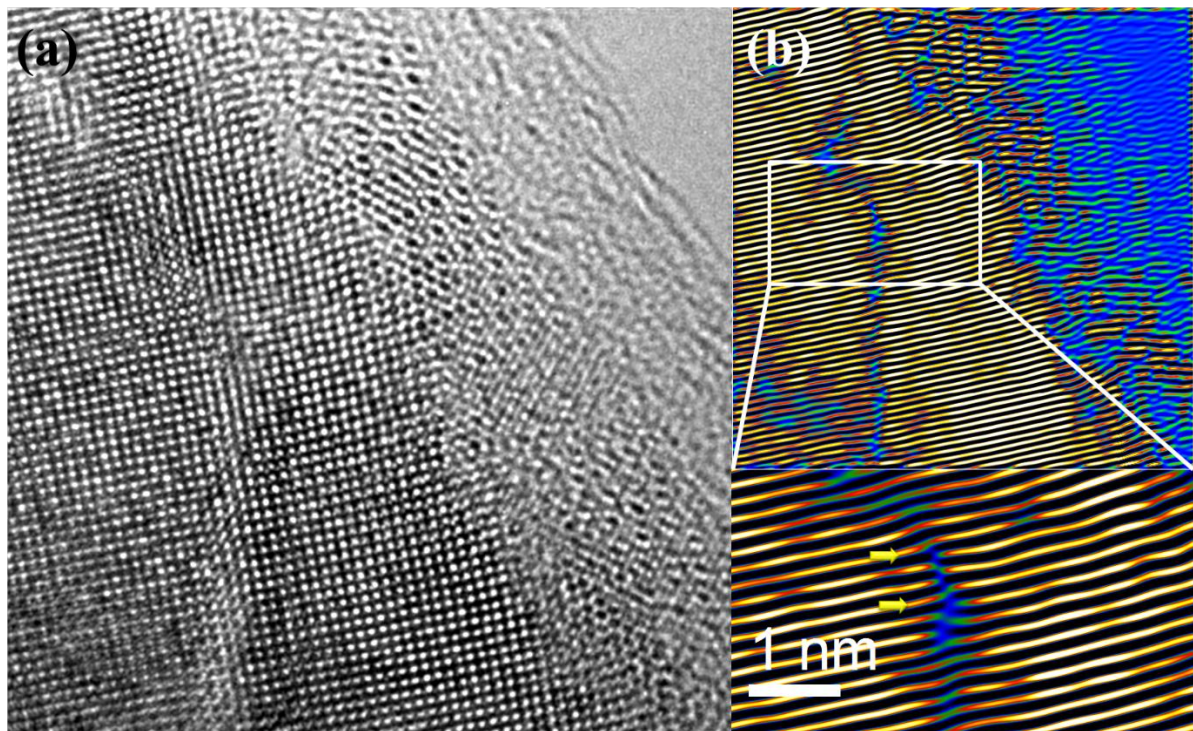


図 3.1-115 ある欧州加圧水炉監視試験片 $\langle 100 \rangle$ 入射からの AC-TEM 観察 (a): 超高分解能 TEM 像, (b): 転位解析のための [110] 干渉像

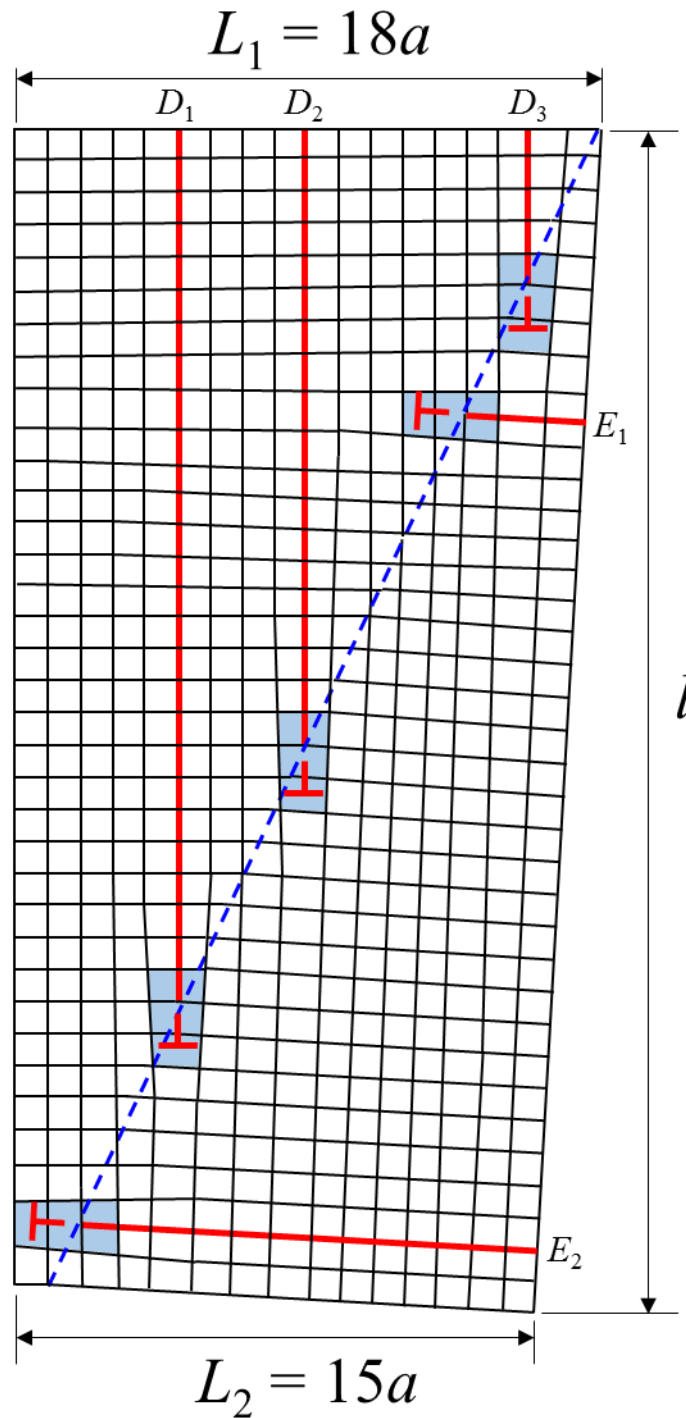


図 3.1-116 複数の転位から構成される非対称傾角粒界

a : 格子定数, D_n : 粒界の左側に接続する転位, E_n : 粒界の右側に接続する転位

(6) 大傾角ランダム粒界のEDXによる組成分析

これまでに報告した結晶粒内および亜粒界の近傍の格子欠陥構造を対称としたWB-STEMおよびHR-TEMに加え、本研究では、球面収差補正透過電子顕微鏡JEM-ARM200F(JEOL社製)に搭載された最先端のEDXを用いて、大傾角ランダム粒界の偏析物の組成分析を行った。また、粒界の分布を評価するために、複数枚の低倍率TEM像を組み合わせた広域観察を行った。

図 3.1-117 に未照射試料および第 4 回監視試験片における広領域における組織観察結果を示す(上図：未照射、下図：第 4 回監視試験片)。どちらの試料でも平均粒径は $3\mu\text{m}$ 程度であり、粒径は変化していないことがわかる。この試料の組織は、粒径が $3\mu\text{m}$ 程度の結晶粒が近い方位差で集合して存在しているベイナイト組織である。

図 3.1-118 に $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ 程度の領域における EDX 分析による元素分析結果を示す。(図中の BF が観察領域の明視野像である)。未照射および照射後でも粒内では Mn や Mo の SC は検出できず、粒界上にのみ炭窒化物が存在している。これらの多くは M_{23}C_6 タイプの炭窒化物である。3D-AP による観察結果でも粒界にのみ炭窒化物が観測されている良く対応している。本研究では、EDX 分析によって未照射試料および第 4 回監視試験片中の炭窒化物のを比較したが、数密度とサイズに顕著な変化は見られなかった。これは、中性子照射によって炭素の再固融が起きていないことを示す。ただし、照射後試料の特定の部位では、炭窒化物の組成にわずかな変化も検出されている。炭窒化物が多数存在する粒界近傍と粒内では、照射前後で炭素・窒素組成が少し変化する可能性はある。ただし、これは初期的な濃度勾配を駆動力としたバルク拡散で議論されるべき現象であり、本研究では二次的組成変化と判断した。

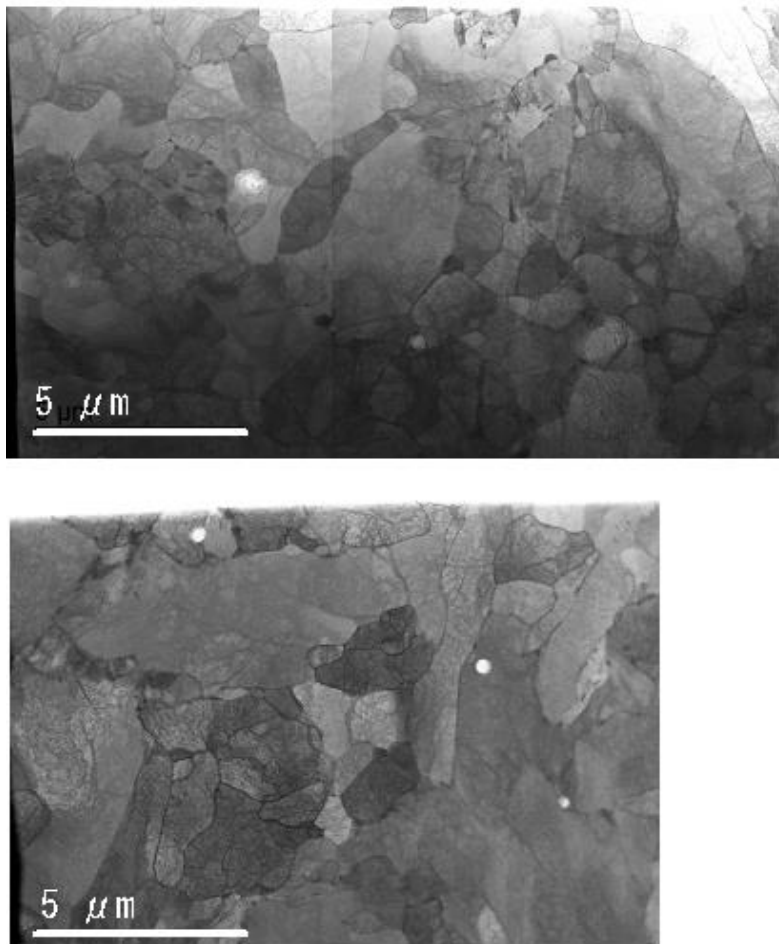


図 3.1-117 ある欧州加圧水炉監視試験片、広領域における組織観察結果
(上図：未照射試料、下図：第 4 回監視試験片)

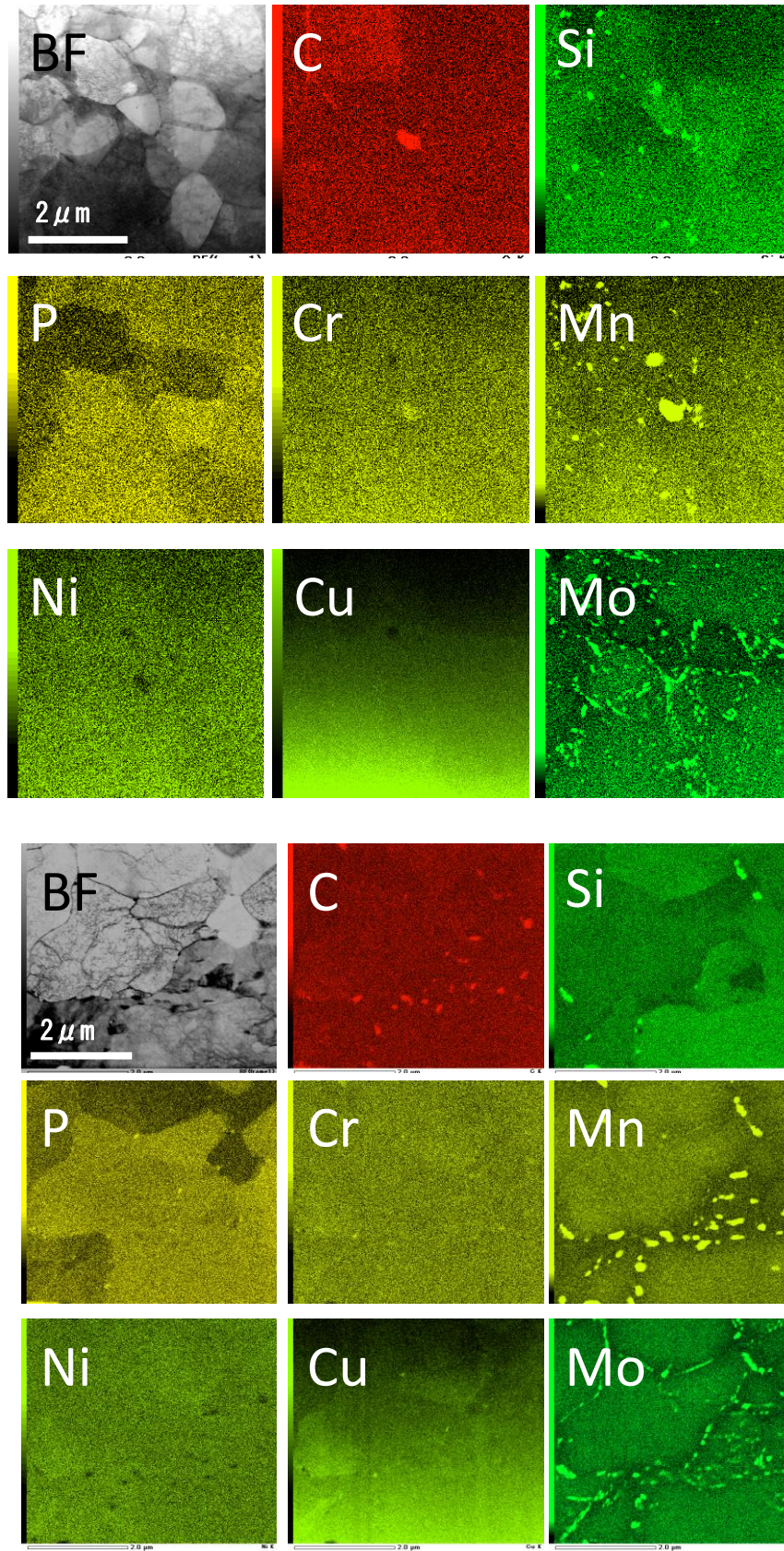


図 3.1-118 ある欧州加圧水炉監視試験片、EDX 分析による元素分析結果
(上図：未照射試料、下図：第 4 回監視試験片)

図 3.1-119 には粒内の転位組織を示す。多数の転位がからみあって高密度で存在している。これら複数の転位が絡まりあった組織には、内部応力としての歪み場が存在する。これらが不純物の偏析に影響することは想像に易い。しかしながら、5wt.%程度を検出下限とする今回の EDX 分析では、転位未照射および第 4 回監視試験片ともに、転位周りの顕著な偏析は確認されなかった。

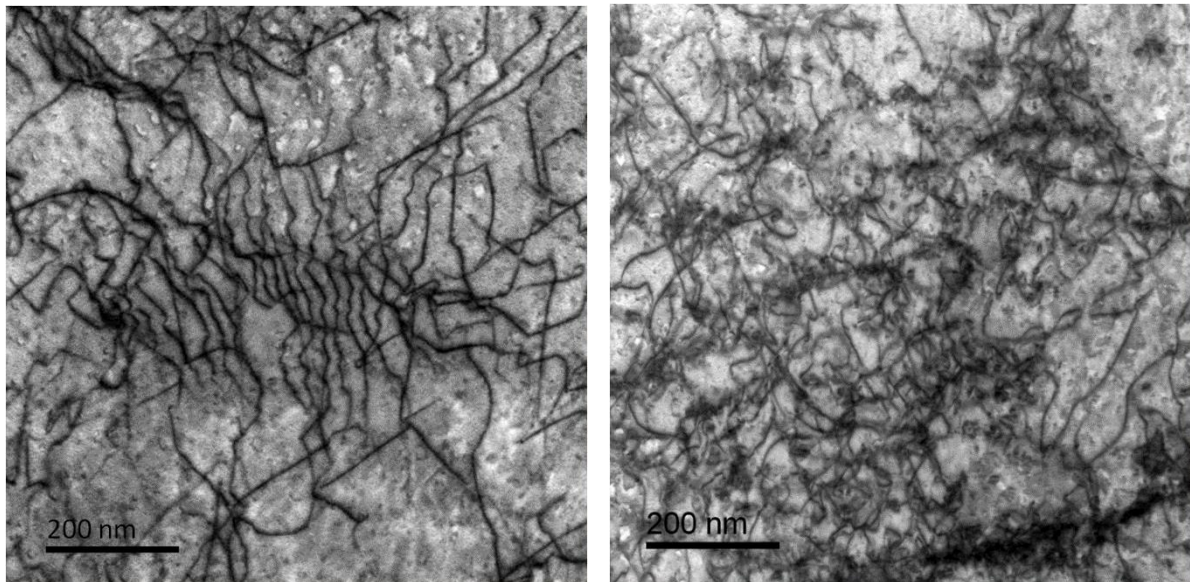


図 3.1-119 ある欧州加圧水炉監視試験片、粒内の転位組織像
(左図：未照射試料、右図：第 4 回監視試験片)

図 3.1-120 に明視野 TEM 像を示す。これまでの 3D-AP の結果では、未照射試料においてこれに対応するような SC は存在せず、第 4 回監視試験片では NiMnSi クラスターが多数存在していることが明らかとなっている。対して、明視野 TEM 像観察の比較では、未照射試料においても多数の微細な SC らしきものが観察されている。実際、これまでの先行研究では、このような粒状のコントラストを微細な格子不整合析出物と判断している例も少なくない。

そこで、本研究では明視野 TEM で粒状のコントラストが観察された領域で EDX 分析を行った。そして予想通り、EDX 分析の検出感度では NiMnSi クラスターの偏析が判別できないことを確認した。つまり、前述の NiMnSi クラスターは第 4 回監視試験片で著しく増えてサイズも大きくなるという 3D-AP の結果、そして、EDX 分析による何も写らないという結果、さらに明視野 TEM による未照射から高密度で粒状コントラストが存在しているという結果が得られている。我々は、現在、それらの結果を総合的に判断して、これらを微小転位ループの形成する歪み場と考える。この、歪み場に溶質原子が含まれる場合もあるが、少なくとも EDX の検出感度以下であり、単原子レベルで固溶しているといえる。今後、3D-AP 測定前の針試料において TEM 観察を行い SC が存在していることを確認してから 3D-AP 測定を行う分析方法の改善を行う予定である。

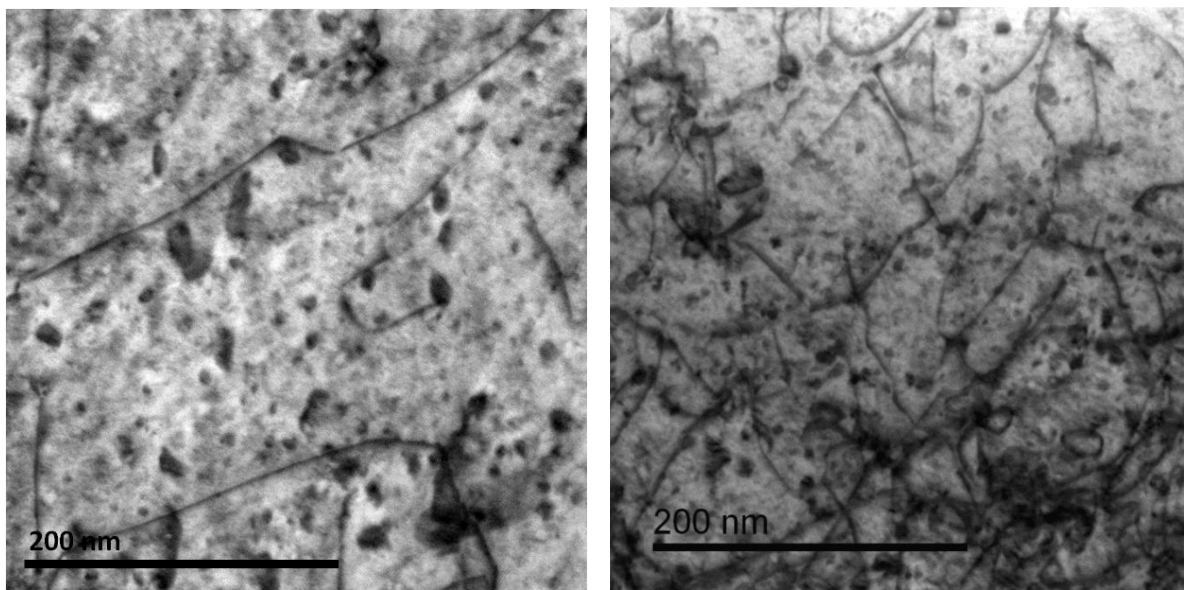


図 3.1-120 ある欧州加圧水炉監視試験片、高倍の TEM 像

(左図：未照射試料、右図：第 4 回監視試験片)

(7) まとめ

最新の球面収差補正透過電子顕微鏡法 (AC-TEM) により、従来の研究では実現されていない超高精度・超高分解能で中性子照射によって誘起される MD を解析した。走査透過電子顕微鏡法 (STEM) を改良して、ナノスケールの欠陥構造を定量解析するための新しいウィークビーム走査透過電子顕微鏡法 (WB-STEM) を開発した。この WB-STEM 法を照射量の異なる複数のある欧州加圧水炉監視試験片に形成される微小転位ループの数密度およびサイズ分布を系統的に比較した。その結果、高照射量領域で微小転位ループの数密度が著しく増加し、今後の脆化予測では無視できない硬化要因であることが明らかになった。

そして、AC-TEM の HR-TEM を用いて、前述の微小転位ループ以外の硬化の要因となりうる欠陥構造の探査と原子構造解析を行った。HR-TEM によって、微小転位ループの内外に 0.1° 以下の結晶学的な格子不整合界面があること、高照射量監視試験片では転位ループが集合した非対称傾角粒界が多く存在することが発見された。これは、未照射の段階から材料中に存在していた混合転位に、中性子照射によって形成した格子間原子や微小転位ループが集合してできる副次的なネットワーク構造であり、一部の監視試験片における高照射領域での予測式と脆化実測値との乖離の要因の一つである可能性が示唆された。

前述の結晶粒内および亜粒界の近傍の格子欠陥構造を対称とした WB-STEM および HR-TEM に加え、大傾角ランダム粒界の析出物分析を行った。EDX による組成分析は、ランダム粒界に Mo 炭化物と Mn 炭化物が析出していること、そして、それらの炭化物は未照射の段階から粒界に存在し、照射後もその析出位置が大きく変化することは無かった。また、3D-AP でも粒界上に Mo 炭化物と Mn 炭化物が析出していることが観測されており、EDX 測定の結果は、3D-AP の結果とも良く対応した。

3.2 脆化予測モデルの構築(再委託先：京都大学)

a. 照射損傷発達過程のモデリング

(1) はじめに

原子炉容器等の経年変化を予測するためには、中性子による損傷構造のシミュレーションが必要である。損傷構造のシミュレーションには分子動力学法、キネティックモンテカルロ法、第一原理計算法や反応速度論に基づく方法がある。反応速度論法は、照射損傷構造の発達を、反応速度式、時間に対して1次の微分方程式、を解くことで求める。そのため、他の方法に比べて長時間に亘る欠陥生成・成長過程をシミュレーションできる非常に効率的な方法である。本研究では2個の計算コードを製作し、発電用原子炉圧力容器鋼の監視試験片の照射損傷構造発達過程を解析した。計算コード-1は強制固溶体が照射下で析出する過程をシミュレーションするもので、計算コード-2は偏析が起きる系をシミュレーションするものである。

(2) 計算コード-1

計算コード-1は、強制固溶体を含む低合金鋼、例えば原子炉容器鋼のモデル合金であるFe-Cu系などを対象とした、照射誘起析出のシミュレーションが可能なものである。取り入れた仮定は以下の7点である。ここでは銅を代表させているが、強制固溶体ならば他の元素でも適用可能である。

- ・移動できる欠陥は格子間原子、原子空孔及びCu-原子空孔対の3種類とする。Cu原子は原子空孔と対になって拡散できる。
- ・Cu-原子空孔対の結合エネルギーを取り入れる。
- ・時間と共に変化する11個の物理量、即ち原子空孔濃度、マトリックス中の原子空孔集合体(ボイド)濃度、格子間原子濃度、格子間原子集合体(格子間原子型転位ループ)濃度、Cu原子濃度、Cu-原子空孔対濃度、Cu-原子空孔集合体(Cu原子に取り囲まれたボイド)濃度、格子間原子集合体中の全格子間原子濃度、マトリックス中のボイドに含まれる全原子空孔濃度、Cu-原子空孔集合体中の全原子空孔濃度、Cu-原子空孔集合体中の全Cu濃度を求める。
- ・各集合体のサイズは平均値のみを扱う。
- ・2重原子空孔と2重格子間原子は安定なボイドや格子間原子集合体の核とする。ただし集合体の平均サイズが2以下になれば、シングルの点欠陥になるものとする。
- ・カスケード損傷の効果として、点欠陥集合体の直接形成を取り入れる。即ちカスケード内に3個の原子からなる格子間原子集合体(転位ループ)や、3個の原子空孔集合体(ボイド)が生成するものとする。
- ・照射温度は573 Kを中心として変更可能とする。

格子間原子(C_I)、原子空孔(C_V)、マトリックス中のCu原子(C_{Cu})及びCu-原子空孔対(C_{VCu})の濃度の時間変化は、点欠陥の生成率(損傷速度)を P_I (格子間原子) P_V (原子空孔)は、次のような反応速度式で表される。

$$\begin{aligned}
\frac{dC_I}{dt} &= P_I - 2Z_{I,I}M_I C_I^2 - Z_{I,V}(M_I + M_V)C_I C_V - Z_{I,VM}M_I C_I C_{VM} - Z_{I,IC}M_I C_I S_{IC} - Z_{I,VC}M_I C_I S_{VC} \\
&\quad - Z_{I,PC}M_I C_I S_{PC} - M_I C_I C_S - N_I P_{IC} \\
\frac{dC_V}{dt} &= P_V - 2Z_{V,V}M_V C_V^2 - Z_{I,V}(M_I + M_V)C_I C_V - Z_{V,VM}(M_V + M_{VM})C_V C_{VM} - Z_{V,VC}M_V C_V S_{VC} \\
&\quad - Z_{V,IC}M_V C_V S_{IC} - Z_{V,PC}M_V C_V S_{PC} - Z_{V,M}M_V C_V C_M + B_{V,M}M_V C_{VM} + B_{V,PC}M_V S_{PC} + B_{V,VC}M_V S_{VC} \\
&\quad - M_V C_V C_S - N_V P_{VC} \\
\frac{dC_M}{dt} &= Z_{I,VM}C_I C_{VM} + B_{V,VM}M_V C_{VM} - Z_{VM,M}M_{VM} C_{VM} C_M - Z_{V,M}M_V C_V C_M \\
\frac{dC_{VM}}{dt} &= -Z_{I,VM}C_I C_{VM} - Z_{V,VM}(M_V + M_{VM})C_V C_{VM} - 2Z_{VM,VM}M_{VM} C_{VM} C_{VM} - Z_{VM,M}M_{VM} C_{VM} C_M \\
&\quad - B_{V,VM}M_V C_{VM} - Z_{VM,IC}M_{VM} C_{VM} S_{IC} - Z_{VM,VC}M_{VM} C_{VM} S_{VC} - Z_{VM,PC}M_{VM} C_{VM} S_{PC} - M_{VM} C_{VM} C_S,
\end{aligned} \tag{3-26}$$

ここで Z は下付き文字で示す反応のサイト数である。 N はカスケードから直接生成する点欠陥集合体のサイズで、今回は 3 とした。 P_{Ic} や P_{Vc} はカスケードから直接生成する集合体の生成率である。 B はボイドから原子空孔が解離する確率で $\exp(-\frac{K}{kT})$ と表される。 K は結合エネルギー、 k はボルツマン定数である。 $K_{V,Cu}$ 、 $K_{V,PC}$ 及び $K_{V,void}$ はそれぞれ原子空孔と Cu 原子、原子空孔と Cu-原子空孔集合体、及び原子空孔とマトリックス中のボイドとの結合エネルギーである。下付きの I 、 V 、 Cu 、 VCu 、 PC 、 IC 、 VC 、及び S は格子間原子、原子空孔、Cu 原子、Cu-原子空孔対、Cu-原子空孔集合体、格子間原子型転位ループ、ボイド、及び表面や粒界を示す。

試料表面や粒界の効果は C_S で表され、それは凡そ $(a/L)^2$ である。ここで a は点欠陥の一回のジャンプ距離、 L は試料の厚さや粒界の直径の 1/2 である。

点欠陥集合体の全シンク効率 S は以下のように表される。

$$\begin{aligned}
S_{VC} &= (48\pi^2 R_{VC} C_{VC}^2)^{1/3}, \\
S_{IC} &= 2(\pi R_{IC} C_{IC})^{1/2}, \\
S_{PC} &= (48\pi^2 (R_{PV} + R_{PM}) C_{PC}^2)^{1/3}.
\end{aligned} \tag{3-27}$$

格子間原子型転位ループ (C_{IC})、マトリックス中のボイド (C_{VC}) や Cu-原子空孔集合体 (C_{PC}) の生成率は

$$\begin{aligned}
\frac{dC_{IC}}{dt} &= P_{IC} + Z_{I,I}M_I C_I^2, \\
\frac{dC_{VC}}{dt} &= P_{VC} + Z_{V,V}M_V C_V^2, \\
\frac{dC_{PC}}{dt} &= Z_{V,VM}(M_V + M_{VM})C_V C_{VM} + Z_{VM,VM}C_{VM}^2 + Z_{VM,M}M_{VM} C_{VM} C_M.
\end{aligned} \tag{3-28}$$

となる。

格子間原子型転位ループに蓄積する全格子間原子濃度 (R_{IC})、マトリックス中のボイドに蓄積する全原子空孔濃度 (R_{VC})、及び Cu-原子空孔集合体に蓄積する全原子空孔濃度 (R_{PV}) は 以下のようになる。

$$\begin{aligned}
\frac{dR_{IC}}{dt} &= 2Z_{I,I}M_I C_I^2 + Z_{I,IC}M_I C_I S_{IC} + Z_{VM,IC}M_{VM} C_{VM} S_{IC} - Z_{V,IC}M_V C_V S_{IC} + N_I P_{IC} \\
\frac{dR_{VC}}{dt} &= 2Z_{V,V}M_V C_V^2 + Z_{I,VC}M_I C_I S_{VC} + Z_{VM,VC}M_{VM} C_{VM} S_{VC} - Z_{I,VC}M_I C_I S_{VC} - B_{V,VC}M_V S_{VC} + N_V P_{VC}, \\
\frac{dR_{PV}}{dt} &= 2Z_{V,VM}(M_V + M_{VM})C_V C_{VM} + 2Z_{VM,VM}M_{VM} C_{VM}^2 + Z_{VM,M}M_{VM} C_{VM} C_M + Z_{VM,PC}M_{VM} C_{VM} S_{PC} \\
&- Z_{I,PC}M_I C_I S_{PC} + Z_{V,PC}M_V C_V S_{PC} - B_{V,PC}M_V S_{PC}.
\end{aligned}
\tag{3-29}$$

添加元素-原子空孔対の蓄積量 R_{PM} は

$$\frac{dR_{PM}}{dt} = Z_{V,VM}(M_V + M_{VM})C_V C_{VM} + 2Z_{VM,VM}M_{VM} C_{VM}^2 + 2Z_{VM,M}M_{VM} C_{VM} C_M + Z_{VM,PC}M_{VM} C_{VM} S_{PC}.
\tag{3-30}$$

となる。

(3) モデル合金への応用

KURにより、照射速度 1.5×10^{-8} dpa/s、573Kで照射したFe-0.6wt.%Cuの陽電子消滅S-W相関図を図 3.2-1(a)に示す。Sパラメータは原子空孔及びその集合体の形成を、WパラメータはFe中のCu(ナノ)析出物を意味する。図 3.2-1(b)は表3.2-1上段のパラメータ(Fe-0.6%Cu)を用いたシミュレーションの結果である。照射量は表 3.2-2に示した。図 3.2-1(c)のように図 3.2-1(b)を変形させると、図 3.2-1(a)をほぼ再現していることが分かる。この回転・変形は便宜的なものである。本来はCu(ナノ)析出物のサイズ及び密度とWパラメータ、ボイドのサイズ及び密度とSパラメータの関係が分かっていたら正しく変形できるが、現在分かっていないためである。図 3.2-1(a)のFe-0.6wt.%Cuでは、照射量が増えると左肩上がりで終わっているが、同じ図中の 3.3×10^{-7} dpa/sの結果(JMTRによる高照射)では右肩下がりなので、KUR照射でも照射量が増加すれば右肩下がりになることを、シミュレーション結果は示唆している。

表 3.2-1 シミュレーションに用いた値

	Dissociation energy of vacancies from voids	Dissociation energy of vacancies from solute-vacancy clusters	Reaction site of interstitials / interstitial	Reaction site of interstitials / interstitial clusters	Reaction sites of vacancies / solutes
Fe-0.6%Cu	1.5eV	1.1eV	44	44	40
低合金鋼	1.2eV	1.1eV	40	41	1

	Reaction sites of vacancies / vacancies	Reaction sites of vacancies / vacancy-solute pairs	Reaction sites of vacancy-solute pairs / solutes	Reaction sites of vacancy-solute pairs / vacancy-solute pairs	Reaction sites of vacancy-solute pairs / solute clusters	Sink efficiency (permanent sinks)
Fe-0.6%Cu	40	40	40	10	1	1×10^{-10}
低合金鋼	1	0.001	0.001	0.001	100	1×10^{-6}

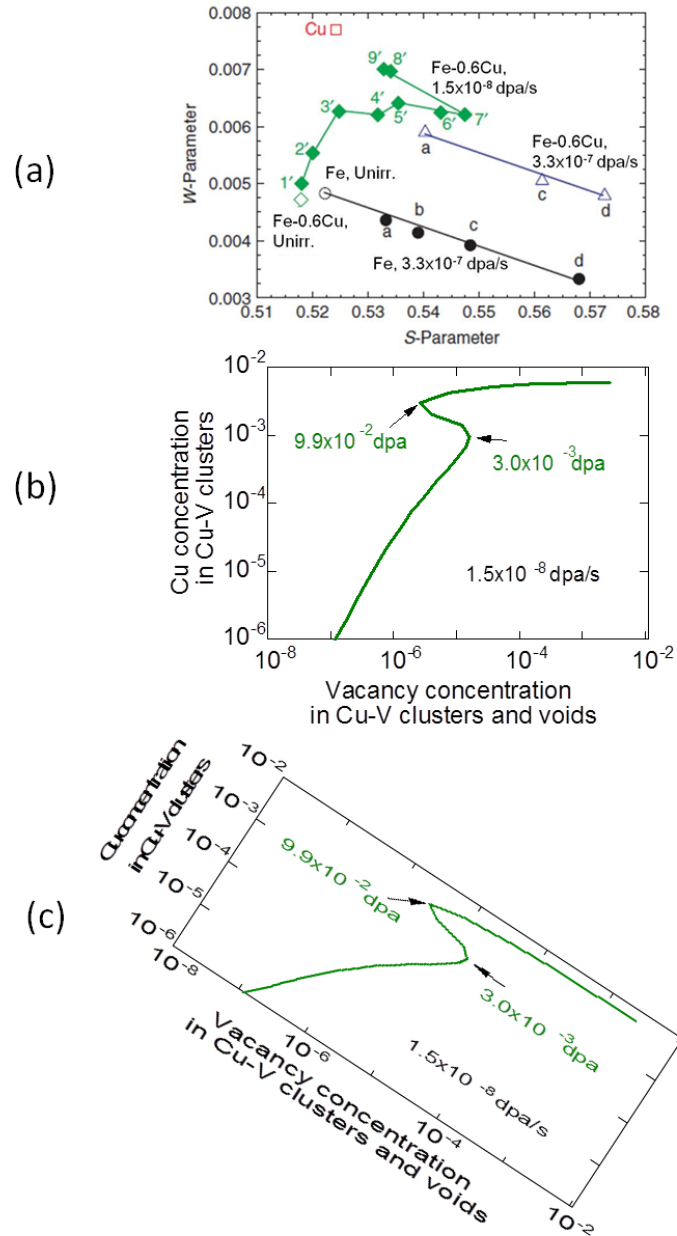


図 3.2-1 KUR で照射した Fe-0.6wt.%Cu の S-W 相関図(a) とシミュレーション結果(b)、(c)は (b)を変形させたもの

表 3.2-2 図 3.2-1(a)の照射量、1' ~ 9' と a ~ d はそれぞれ 573K、1.5×10⁻⁸dpa/s と 563 K、3.3×10⁻⁷ dpa/s で照射された

Symbols	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'	a	b	c	d
Dose (dpa)	4×10 ⁻⁶	1.3×10 ⁻⁵	4×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	1.2×10 ⁻³	3×10 ⁻³	6×10 ⁻³	1.6×10 ⁻²	9.6×10 ⁻²	4×10 ⁻²	7.4×10 ⁻²	0.2
		5		4		3			2	3		2	

(4) 監視試験片への応用

同じ反応速度式を用いて実機の監視試験片中の損傷構造をシミュレーションした。九州電力玄海原子力発電所 1 号機(加圧水型、熱出力 165 万 kW、電気出力 55 万 9 千 kW、運転開始昭和 50 年 10 月)の第 4 回の監視試験片では、関連温度の変化 ΔRT_{NDT} が 114 °C であった。ここでは原子力安全・保安院：高経年化意見聴取会資料[1][34]で公表された資料を用いた。

監視試験片の組成は Fe-0.12Cu-0.56Ni-1.4Mn-0.5Mo-0.23Si-0.01P-0.015S で、照射量： $3.5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ (第3回) $6.5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ (第4回) (中性子エネルギー $E > 1 \text{MeV}$)、照射温度: 288 °C。照射損傷量 (dpa) は発表されていないが、Fe (弾き出ししきいエネルギー 40 eV) で第4回が 0.1 dpa 程度と思われる。またその場合、損傷速度は約 $1.3 \times 10^{-10} \text{dpa/s}$ である。損傷構造を表 3.2-3 に示す。

表 3.2-3 玄海1号機の監視試験片の損傷組織のデータ[1][34]

Number of surveillance	Irradiation dose (dpa)	Concentration of loops	Atoms in a loop	Concentration of precipitates	Atoms in a precipitate
3	0.053	7.8×10^{-9}	98	2.7×10^{-6}	1198
4	0.1	1.9×10^{-8}	138	3.0×10^{-6}	1595

上記のデータの特徴は、析出物が多いが照射欠陥が非常に少ないことである。転位ループの性質については言及されていないが、格子間原子型転位ループと考えられる。すると原子空孔集合体が検出されていないことになる。玄海 1 号機の圧力容器鋼の照射損傷構造をシミュレーションするのに、Fe-0.6wt.%Cu と同じコード、同じパラメータで単に損傷速度を $1.5 \times 10^{-8} \text{dpa/s}$ から $1.3 \times 10^{-10} \text{dpa/s}$ に、照射温度を 573K から 561K に変えた結果を図 3.2-2 に示す。

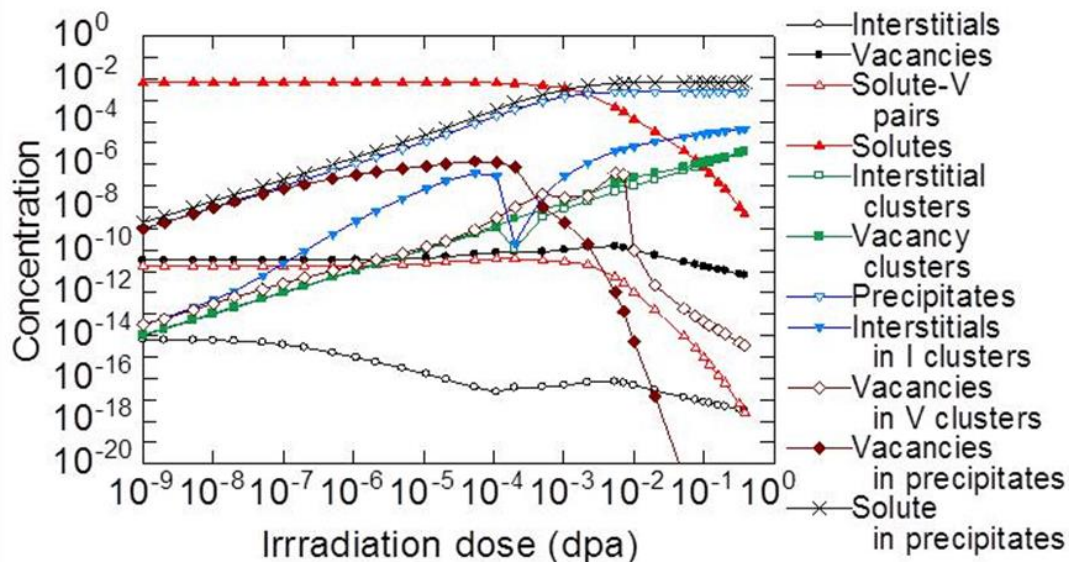


図 3.2-2 KUR で照射された Fe-0.6wt.%Cu のパラメータ (Fe-0.6%Cu) を用いた玄海 1 号機の監視試験片の損傷構造のシミュレーション結果

転位ループと析出物の濃度を、玄海 1 号機の監視試験片のデータと比較すると大きな差があり、照射欠陥量が少なく、析出物が多いという監視試験片の結果を得ることは困難であった。反応速

度式のパラメータを変えて、玄海のデータを再現できるように調整した結果を図 3.2-3 と図 3.2-4 に示す。パラメータは表 3.2-1 の低合金鋼に掲載した。パラメータを変えたことは、Fe-Cu モデル合金と異なり、実機材料(低合金鋼)に含まれる多くの合金元素の効果を取り入れた結果とみなすことができる。

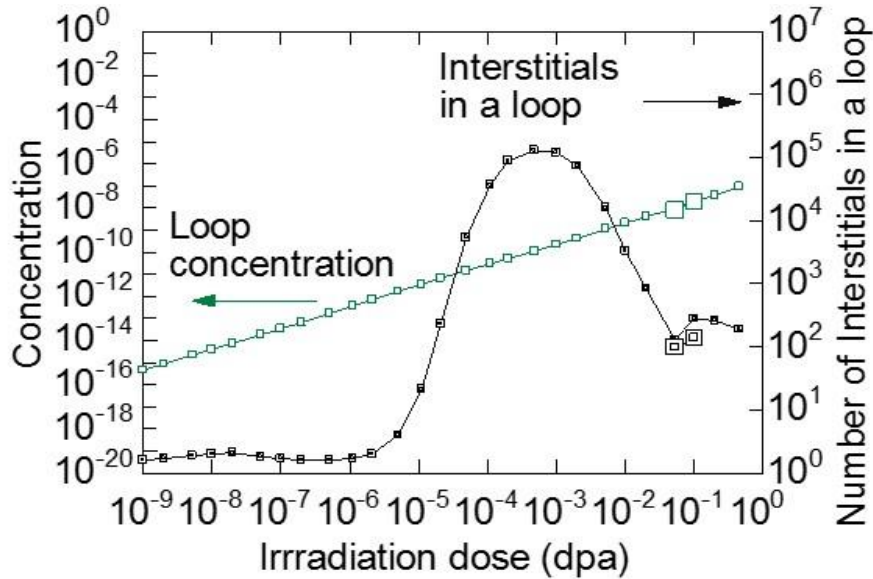


図 3.2-3 表 3.2-1 の下段(低合金鋼)の値を用いた原子炉压力容器鋼の監視試験片の析出物と 1 個の析出物に含まれる原子数のシミュレーション結果。大きな記号 2 点は、玄海原子力発電所 1 号機の第 3 回と 4 回の監視試験片の測定結果

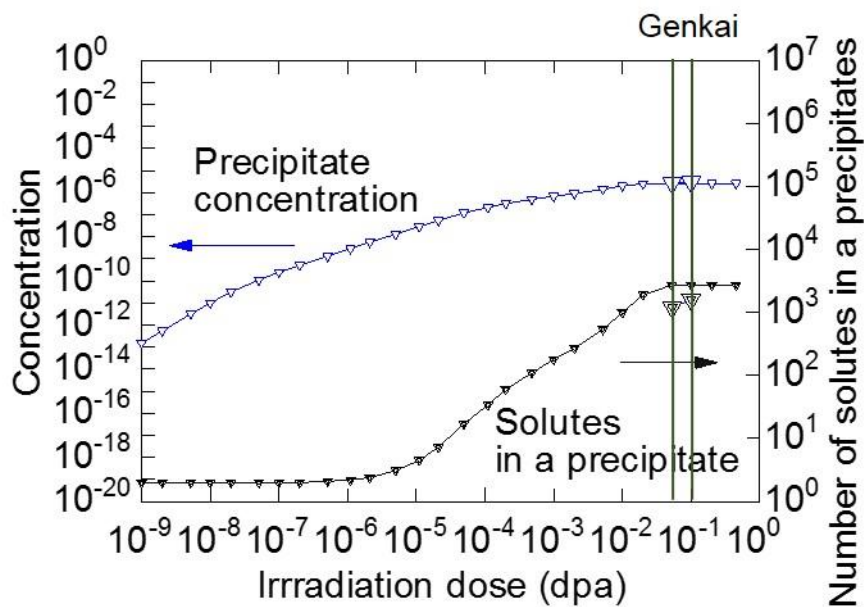


図 3.2-4 表 3.2-1 の下段(低合金鋼)の値を用いた原子炉压力容器鋼の監視試験片の析出物と 1 個の析出物に含まれる原子数のシミュレーション結果。大きな記号 2 点は、玄海原子力発電所 1 号機の第 3 回と 4 回の監視試験片の測定結果

表 3.2-1 の KUR での 2 元系モデル合金の照射条件 (Fe-0.6%Cu) と実機における監視試験片照射条件 (低合金鋼) を比較すると、以下ようになる。

- ・ 監視試験片に原子空孔が存在しない：ボイドの解離エネルギーが低い、原子空孔に対するシンクが大きい。
- ・ 格子間原子型転位ループ濃度は低くサイズが小さい：格子間原子間及びループと格子間原子の間の反応率が低い。格子間原子に対するシンクが大きい。
- ・ 高密度で大きな析出物：原子空孔と溶質原子、原子空孔間、原子空孔と原子空孔・溶質対、原子空孔・溶質対間の反応率が低い。原子空孔・溶質対と析出物の反応率が高い。

(5) JMTR 照射への応用

表 3.2-1 の低合金鋼のパラメータで、JMTR290℃の照射条件(290 °C、 3.3×10^{-7} dpa/s)にすると、図 3.2-5 に示すようにボイドが成長するという結果が得られた。これは JMTR で照射した低合金鋼の電子顕微鏡観察結果(図 3.2-6)をほぼ再現している。従って表 3.2-1 の低合金鋼のパラメータは妥当と考えられる。

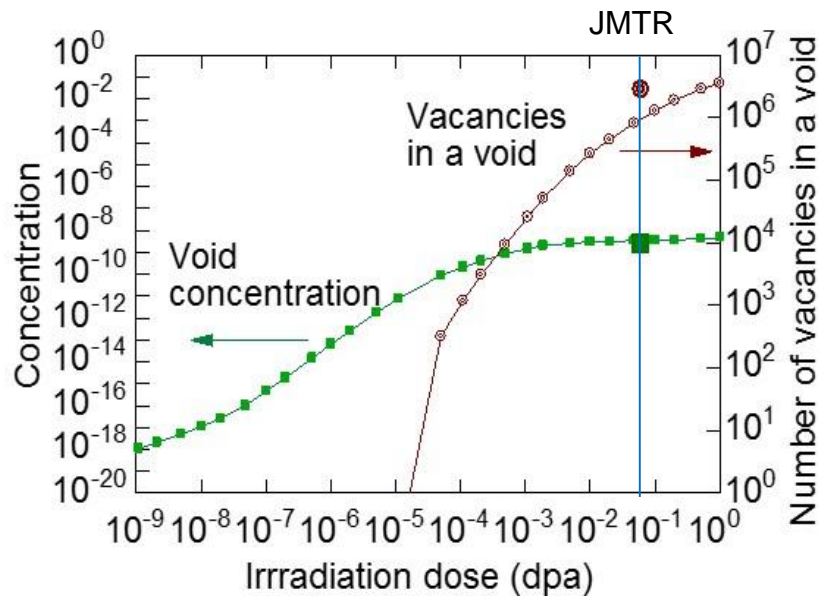


図 3.2-5 JMTR で 563K で照射した低合金鋼のボイドの密度とサイズのシミュレーション結果、
図中の大きな記号は JMTR のデータ

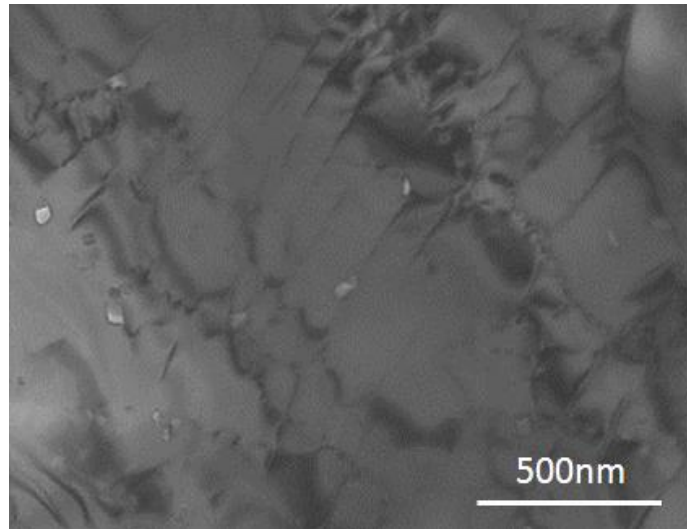


図 3.2-6 JMTR、563K で $3.9 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ まで照射した低合金鋼の損傷組織

(6) 計算コード-2

計算コード-1 は Cu 原子のように Fe 中に強制固溶体を含む場合のシミュレーションコードであった。計算コード-2 では、ある欧州加圧水炉監視試験片のように Cu を殆ど含まない系のシミュレーションコードを製作した。損傷構造は 3D-AP 測定、電子顕微鏡観察、陽電子消滅寿命測定で詳細に得られている。このコードでは格子間原子として移動できる溶質原子も仮定した。また、転位ループが NiMnSi クラスター(偏析物)核となるとした。反応速度式を作るにあたって以下の 6 点を取り入れた。

- ・移動できる欠陥は格子間原子、原子空孔、2 重格子間原子、2 重原子空孔、格子間原子—溶質原子対、原子空孔—溶質原子対の 6 種類とする。これらは解離できる。
- ・3 重格子間原子及び 3 重原子空孔はそれぞれ格子間原子集合体(転位ループ)と原子空孔集合体(ボイド)の安定核とする。カスケード損傷の効果として、カスケード内に直接 3 つの原子からなる格子間原子集合体や、3 つの原子空孔からなる原子空孔集合体の核を生成点欠陥の 1×10^{-3} の割合で形成させる。
- ・偏析物は溶質原子と格子間原子を含む。
- ・時間と共に変化する 15 個の物理量、即ち格子間原子濃度 (C_I)、原子空孔濃度 (C_V)、2 重格子間原子濃度 (C_{2I})、2 重原子空孔濃度 (C_{2V})、原子空孔により運ばれる溶質原子濃度 (C_M)、格子間原子により運ばれる溶質原子濃度 (C_C)、格子間原子—溶質原子対濃度 (C_{IC})、原子空孔—溶質原子対濃度 (C_{VC})、格子間原子集合体(格子間原子型転位ループ)濃度 (C_{IC})、原子空孔集合体(ボイド)濃度 (C_{VC})、偏析物濃度 (C_{MC})、全格子間原子集合体中の格子間原子濃度 (R_{IC})、全原子空孔集合体中の原子空孔濃度 (R_{VC})、偏析物中の全格子間原子濃度 (R_{MCP})、偏析物中の全溶質原子濃度 (R_{MCM})。
- ・集合体サイズは平均値のみを扱う。
- ・照射温度は原子炉容器鋼の稼働中の温度に近い 563 K とする。

20 個の反応速度式や移動度、解離の割合は、(2) で述べたの 15 個の物理量の時間変化の式 (3-26) (3-28) (3-29) (3-30) と同様に次のように表される。

$$\begin{aligned}
\frac{dC_I}{dt} &= P_I - 2Z_{I_I}M_I C_I^2 - Z_{I_V}(M_I + M_V)C_I C_V - Z_{I_G}M_I C_I C_G - Z_{I_{2I}}M_I C_{2I} C_I \\
&+ Z_{2I_V}M_{2I} C_{2I} C_V + 2ZB_{I_{IG}}M_I B_{IG} C_{IG} - Z_{I_{IG}}M_I C_{IG} C_I - Z_{I_{VM}}M_I C_{VM} C_I - M_I S_I C_I \\
&- Z_{I_{SV}}M_I S_V C_I - Z_{I_{SMC}}M_I S_{MC} C_I - N_I P_{IC}, \\
\frac{dC_V}{dt} &= P_V - Z_{I_V}(M_I + M_V)C_I C_V + Z_{I_{2V}}M_I C_{2V} C_I - 2Z_{V_V}M_V C_V^2 - Z_{V_M}M_V C_V C_M \\
&- Z_{2I_V}M_{2I} C_V C_{2I} - Z_{V_{2V}}M_V C_V C_{2V} + 2ZB_{V_{2V}}M_V B_V C_{2V} - Z_{2V_M}M_{2V} C_M C_{2V} \\
&- Z_{IG_V}M_V C_V C_{IG} - Z_{IG_{2V}}M_{IG} C_{2V} C_{IG} - Z_{V_{VM}}M_{VM} C_{VM} C_V - ZB_{V_{VM}}B_{VM} M_V C_{VM} \\
&- Z_{V_{SI}}M_V S_I C_V - Z_{V_{SV}}M_V S_V C_V - Z_{V_{SMC}}M_V C_V S_{MC} - N_V P_{VC}, \\
\frac{dC_M}{dt} &= Z_{I_{VM}}M_I C_{VM} C_I - Z_{V_M}M_V C_M C_V + Z_{2I_{VM}}M_{2I} C_{VM} C_{2I} - Z_{2V_M}M_{2V} C_M C_{2V} \\
&- Z_{VM_{2V}}M_{2V} C_{2V} C_{VM} + Z_{V_{VM}}M_{VM} C_{VM} C_V + Z_{IG_{VM}}M_{IG} C_{VM} C_{IG} + ZB_{V_{VM}}B_{VM} M_V C_{VM} \\
&- 2Z_{VM_{VM}}M_{VM} C_{VM}^2 + Z_{VM_{SV}}M_{VM} S_V C_{VM}, \\
\frac{dC_G}{dt} &= -Z_{I_G}M_I C_G C_I - Z_{2I_G}M_{2I} C_G C_{2I} + Z_{I_{IG}}M_I C_{IG} C_I + Z_{IG_{2V}}M_{IG} C_{2V} C_{IG} \\
&+ Z_{IG_{VM}}M_{IG} C_{VM} C_{IG} + ZB_{I_{IG}}B_{IG} M_I C_{IG} + Z_{IG_V}M_V C_V C_{IG} + Z_{IG_{SV}}M_{IG} S_V C_{IG}, \\
\frac{dC_{2I}}{dt} &= Z_{I_I}M_I C_I^2 - Z_{I_{2I}}M_I C_{2I} C_I + Z_{I_{IG}}M_I C_{IG} C_I - Z_{I_V}M_{2I} C_V C_{2I} + Z_{2I_G}M_{2I} C_{2I} C_G \\
&+ 2Z_{2I_{2I}}M_{2I} C_{2I} C_{2I} - ZB_{I_{2I}}M_I B_G C_{2I} - Z_{2I_{2V}}M_{2I} C_{2V} C_{2I} - Z_{2I_{IG}}M_{2I} C_{IG} C_{2I} \\
&- Z_{2I_{VM}}M_{2I} C_{VM} C_{2I} - Z_{2I_{SI}}M_{2I} S_I C_{2I} - Z_{2I_{SV}}M_{2I} S_V C_{2I} - Z_{2I_{SMC}}M_{2I} S_{MC} C_{2I}, \\
\frac{dC_{2V}}{dt} &= -Z_{I_{2V}}M_I C_{2V} C_I + Z_{V_{2V}}M_V C_V^2 - 2Z_{V_{2V}}M_V C_{2V} C_V - Z_{2V_M}M_{2V} C_{2V} C_M \\
&- Z_{2I_{2V}}M_{2I} C_{2V} C_{2I} - 2Z_{2V_{2V}}M_{2V} C_{2V}^2 - ZB_{V_{2V}}M_V B_V C_{2V} - Z_{IG_{2V}}M_{IG} C_{2V} C_{IG} \\
&- Z_{VM_{2V}}M_{VM} C_{2V} C_{VM} + Z_{V_{VM}}M_{VM} C_{VM} C_V + Z_{VM_{VM}}M_{VM} C_{VM}^2 - Z_{2V_{SI}}M_{2M} S_I C_{2V} \\
&- Z_{2V_{SV}}M_{2V} S_V C_{2V} - Z_{2V_{SMC}}M_{2V} S_{MC} C_{2V}, \\
\frac{dC_{IG}}{dt} &= -Z_{I_{IG}}M_I C_{IG} C_I - Z_{I_G}M_I C_G C_I + Z_{IG_V}M_{IG} C_V C_{IG} - Z_{2I_{IG}}M_{2I} C_{IG} C_{2I} \\
&+ Z_{I_G}M_{2I} C_G C_{2I} - Z_{IG_{2V}}M_{IG} C_{2V} C_{IG} - ZB_{I_{IG}}B_{IG} M_I C_{IG} - Z_{IG_{VM}}M_{IG} C_{VM} C_{IG} \\
&- Z_{IG_{SI}}M_{IG} S_I C_{IG} - Z_{IG_{SV}}M_{IG} S_V C_{IG} - Z_{IG_{SMC}}M_{IG} S_{MC} C_{IG}, \\
\frac{dC_{VM}}{dt} &= -Z_{I_{VM}}M_I C_{VM} C_I + Z_{V_M}M_V C_M C_V - Z_{V_{VM}}M_V C_{VM} C_V - Z_{2I_{VM}}M_{2I} C_{VM} C_{2I} \\
&- Z_{VM_{VM}}M_{2V} C_{2V} C_{VM} + Z_{2VI_M}M_{2V} C_M C_{2V} - Z_{IG_{VM}}M_{IG} C_{VM} C_{IG} - 2Z_{VM_{VM}}M_{VM} C_{VM}^2 \\
&- Zb_{V_{VM}}M_V C_{VM} - Z_{VM_{SI}}M_{VM} S_I C_{VM} - Z_{VM_{SV}}M_{VM} S_V C_{VM} - Z_{VM_{SMC}}M_{VM} S_{MC} C_{VM}, \\
\frac{dC_{IC}}{dt} &= PA_{IC} + Z_{I_{2I}}M_I C_{2I} C_I + Z_{2I_{2I}}M_{2I} C_{2I}^2 - Z_{IG_{SI}}M_{IG} S_I C_{IG} - Z_{VM_{SI}}M_{VC} S_I C_{VM}, \\
\frac{dC_{VC}}{dt} &= PA_{VC} + Z_{V_{2V}}M_V C_{2V} C_C + Z_{2V_{2V}}M_{2V} C_{2V}^2 + Z_{VM_{2V}}M_{VM} C_{2V} C_{VM}, \\
\frac{dC_{MC}}{dt} &= Z_{2I_{IG}}M_{2I} C_{IG} C_{2I} + Z_{IG_{SI}}M_{IG} S_I C_{IG} + Z_{VM_{SI}}M_{VM} S_I C_{VM},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dR_{IC}}{dt} &= 3PA_{IC} + Z_{I_SI}M_I S_I C_I + 3Z_{I_2I}M_I C_{2I} C_I - Z_{V_SI}M_V S_I C_V \\
&+ 4Z_{2I_2I}M_{2I} C_{2I}^2 + 2Z_{2I_SI}M_{2I} S_I C_{2I} - 2Z_{2V_SI}M_{2V} S_I C_{2V} \\
&- R_{IC} / C_{IC} Z_{IG_SI}M_{IG} S_I C_{IG} - R_{IC} / C_{IC} Z_{VM_SI}M_{VM} S_I C_{VM}, \\
\frac{dR_{VC}}{dt} &= 3PA_{VC} - Z_{I_SV}M_I S_V C_I + 3Z_{V_2V}M_V C_{2V} C_V + Z_{V_SI}M_V S_V C_V \\
&- 2Z_{2I_SV}M_{2I} S_V C_{2I} + 4Z_{2V_2V}M_{2V} C_{2V}^2 + 2Z_{2V_SV}M_{2V} S_V C_{2V} \\
&+ 3Z_{VM_2V}M_{2I} C_{2V} C_{VM} - Z_{IG_SV}M_{IG} S_V C_{IG} + Z_{VM_SV}M_{VM} S_V C_{VM}, \\
\frac{dR_{MCP}}{dt} &= Z_{I_SMC}M_I S_{MC} C_I - Z_{V_SMC}M_V S_{MC} C_V + 2Z_{2IV_SMC}M_{2I} S_{MC} C_{2I} \\
&+ 3Z_{2I_IG}M_{2I} C_{IG} C_{2I} - 2Z_{2V_SMC}M_{2V} S_{MC} C_{2V} + (R_{IC} / C_{IC} + 1)Z_{IG_SI}M_{IG} S_I C_{IG} \\
&+ Z_{IG_SMC}M_{IG} S_{MC} C_{IG} + (R_{IC} / C_{IC} - 1)Z_{VM_SI}M_{VM} S_I C_{VM} - Z_{VM_SMC}M_{VM} S_{MC} C_{VM}, \\
\frac{dR_{MCM}}{dt} &= Z_{2I_IG}M_{2I} C_{IG} C_{2I} + Z_{IG_SI}M_{IG} S_I C_{IG} + Z_{IG_SMC}M_{IG} S_{MC} C_{IG} \\
&+ Z_{VM_SI}M_{VM} S_I C_{VM} + Z_{VM_SMC}M_{VM} S_{MC} C_{VM}.
\end{aligned} \tag{3-31}$$

ここで Z 等の記号は (2) で述べたものと同じである。その下付きの反応の大きさを決める係数で、0.1 としたが反応により多少変化させた。 M は下付きの移動度で振動因子を 10^{13} としたが、移動形式を考慮して多少数値を減少させた。 S は点欠陥集合体のシンク効率であり、格子間原子集合体は平板のループを、原子空孔集合体は球状のポイドを仮定した。析出物 (格子間原子を含む) に対するシンク効率 S_{MC} は、点欠陥—溶質原子が転位ループのひずみ場により引き寄せられると考えると、平板ループとした。

$$\begin{aligned}
S_I &= 2(\pi R_{IC} C_{IC})^{1/2}, \\
S_V &= (48\pi^2 R_{VC} C_{VC}^2)^{1/3}, \\
S_{MC} &= 2(\pi R_{MCP} C_{MC})^{1/2} \\
M_I &= 10^{13} \exp(-E_I / kT) \\
M_{2I} &= 10^{13} \exp(-E_{2I} / kT) \\
M_V &= 10^{13} \exp(-E_V / kT) \\
M_{2V} &= 10^{13} \exp(-E_{2V} / kT) \\
M_{VM} &= 10^{13} \exp(-E_{VM} / kT) \\
M_{IG} &= 10^{13} \exp(-E_{IG} / kT) \\
B_I &= \exp(-EB_I / kT) \\
B_V &= \exp(-EB_V / kT) \\
B_{VM} &= \exp(-E_{VM} / kT) \\
B_{IG} &= \exp(-E_{IG} / kT)
\end{aligned}$$

(3-32)

図 3.2-7 は 9 個の物理量、格子間原子濃度 (C_I)、原子空孔濃度 (C_V)、偏析していない溶質濃度 (C_{MC})、原子空孔—溶質原子対濃度 (C_{VM})、格子間原子集合体濃度 (C_{IC})、原子空孔集合体濃度 (C_{VC})、偏析クラスター濃度 (C_M)、偏析物中の全格子間原子濃度 (R_{MCP})、偏析物中の全溶質原子濃度 (R_{MCD}) の損傷量依存である。

図 3.2-8 は偏析物の濃度と 1 つの偏析物に含まれる溶質原子の数、及びループのサイズである。本モデルでは偏析物の濃度とループの濃度は同じである。ある欧州加圧水炉監視試験片中の偏析物の濃度(図 3.2-8 参照)、及び体積率(図 3.2-8 参照)を大きな記号で併せて示す。モデルはかなり良く測定結果を再現している。

偏析物が 3 回目と 4 回目の監視試験片のデータで偏析量が飽和している。偏析可能な溶質原子である Mn、Ni、Si、Mo の全濃度は 0.0276 である、それが 0.0075 で飽和するのは、NiMnSi 偏析物に組成比が存在するためと考えられる。もし G 相に近い組成比ならば Mn : Ni : Si = 6 : 16 : 7 である。Tiange-2 の組成より Si 量が偏析を律速していることになる。全ての Si が G 相に近い偏析物になれば、偏析物中に含まれる 3 元素からなる偏析物の体積率は 0.0095 になるが、粒界偏析もあるので全 Si 濃度 0.0023 中で 0.0018 が偏析しているとする、全偏析物の体積率は 0.0075 となる。本シミュレーションでは Si が 0.0018 まで偏析物として偏析すれば、その後偏析物は成長できないとした。0.1dpa 付近で Si の偏析が終了するため、偏析物の成長も止まることになる。

溶質原子が原子空孔により運ばれると、計算コード-1 で示したように偏析物は原子空孔を含むことになる。しかし計算コード-2 では偏析物が格子間原子集合体を含むため、溶質原子を運んできた原子空孔は格子間原子と相互消滅する。従ってボイドの成長が阻止されるので、陽電子消滅寿命測定で大きな原子空孔集合体が成長しないことが説明できる。

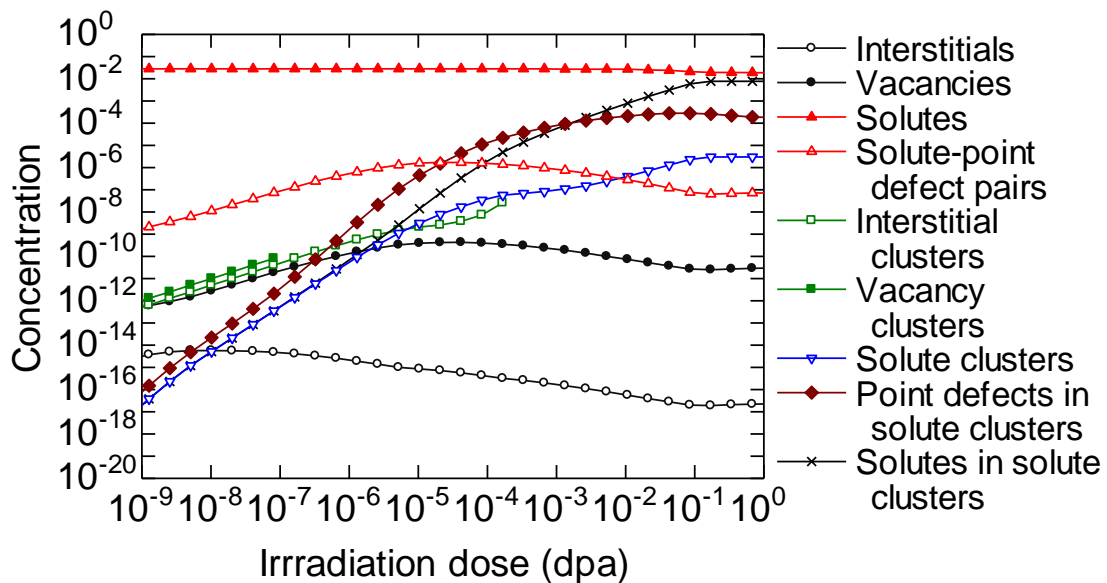


図 3.2-7 9 個の物理量の照射損傷量依存

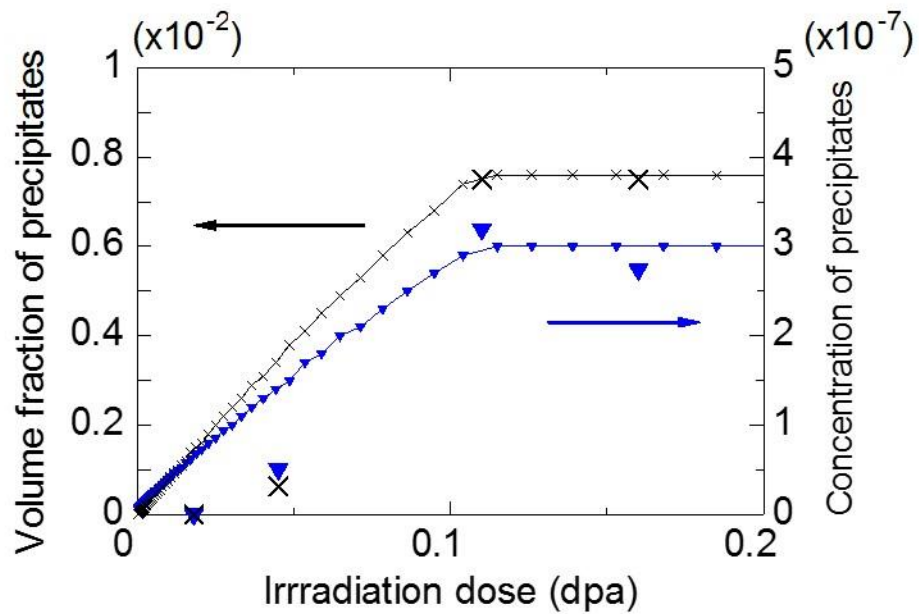


図 3.2-8 偏析物の体積分率とその平均溶質原子数、大きなシンボルは監視試験片の測定結果

ループ中に含まれる格子間原子数は図 3.2-9 のように実験値と高照射量側ではほぼ一定になることは再現しているが、低照射量側では合わない。これはある程度成長したループが、溶質原子を吸収して偏析物となるとしたため、溶質原子の吸収が顕著になるからである。

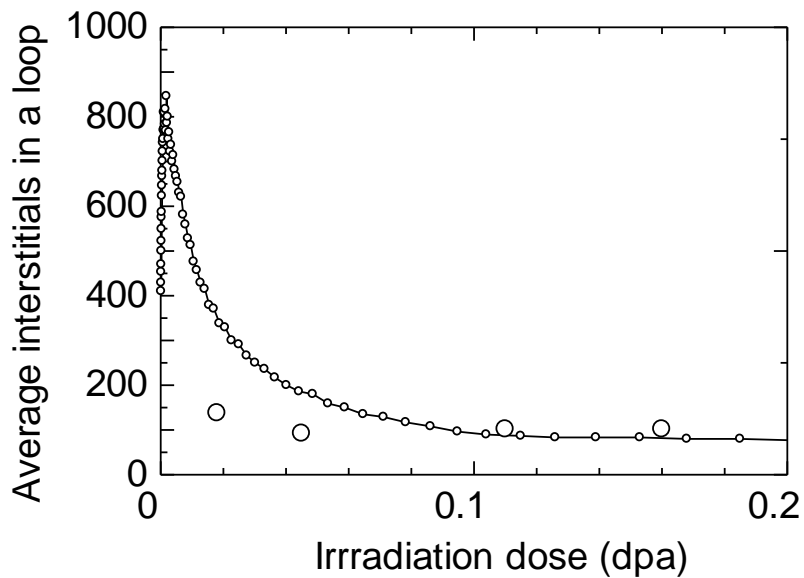


図 3.2-9 転位ループ中の格子間原子数。大きなシンボルは監視試験片の測定結果

図 3.2-10 は陽電子寿命測定(図 3.2-10 参照)、電子顕微鏡観察(図 3.2-10 参照)及び計算コード 2 を用いたシミュレーションにより求めた転位ループによる転位密度である。低照射量領域における陽電子消滅寿命測定結果を比較的良く再現しているが、照射量が増えると転位密度が増加するという電子顕微鏡観察の結果は再現できていない。偏析物の成長が終了すれば転位ループの密度が増加して転位密度が増加することは構造的に十分考えられる。この点は今後改良する必要がある。

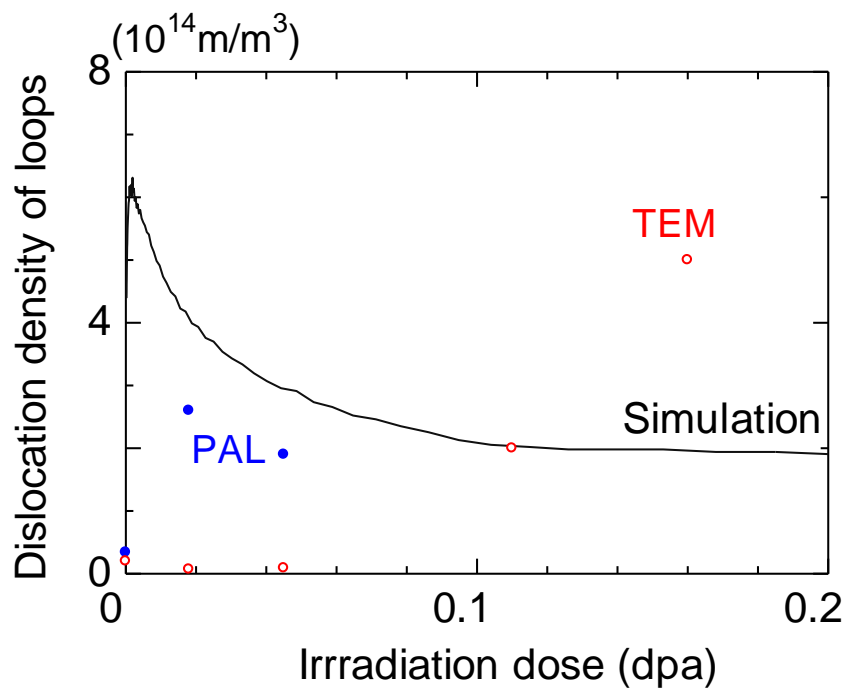


図 3.2-10 転位ループに起因する転位密度。図中実線「Simulation」は計算結果、「PAL」は陽電子寿命測定より、「TEM」は電子顕微鏡観察結果より求めた値

(7) おわりに

以上ある欧州加圧水炉監視試験片で観察される損傷構造を良く再現できるコードが完成した。これは機構論に基づくものである。しかし僅か 15 個の反応速度式による計算であり限界がある。そのため Z 等のパラメータを調整した。

b. 微視的構造変化と機械的特性をつなぐモデリング

(1) はじめに

照射脆化の予測式や各種の基準等が作られ始めたのは 1970 年代に入ってからである。最初は監視試験片のデータや材料試験炉での照射データを単に統計的重回帰分析によって求めたものである。その後、 $\Delta RT_{NDT} = CF \times FF$ とすることが一般化した。ここで CF は化学因子であり、FF は照射量因子である [35][36][37]。Lucas らや Fisher らは照射硬化が Cu 富裕析出物とマトリックス欠陥による硬化の和とした [38][39][40]。更に Ni、P 及び Mn の影響も取り入れられた [41]。硬化量は Russell-Brown モデル [42] を用いて、析出物や照射欠陥の体積分率から求めている。

最近の日本の脆化予測式 (JEAC4201-2007) では反応速度論に近い方式でマイクロ組織を求め、次に遷移温度を求めている [4]。しかし、用いられた式は機構論的には十分ではない。また遷移温度を求める方式は Russell-Brown モデルに近いようではあるが、多くのパラメータが入っているため、全てが機構論に基づいて求めているとは言い難い。

JEAC4201-2007 とほぼ同じ時期に公表された EONY と呼ばれている米国の予測式 [43] は最近の実験的知見も取り入れた物理的解析に基づくものである。過去のデータを良く説明するものであるが、玄海 1 号で見られる 40 年近くになると急に顕在化する脆化を、予測するまでには至っていない。

玄海 1 号では、各種の手法で検出されている欠陥だけで評価すれば、 ΔRT_{NDT} は実験と合わない。特性変化を説明するためには、①現在検出されていない照射欠陥の存在、②検出されている欠陥の強度特性への寄与の見直し、の 2 つが考えられる。前者としてはベイナイト相の照射によるその変化、マルテンサイト変態、粒界析出・偏析などが候補である。後者としては照射析出・偏析が点欠陥集合体を核として生成している、あるいは照射欠陥に偏析物が装飾している、と考えてそれらの強度特性への寄与を従来の値より大きく見積もることなどである。

本項では照射偏析という観点から材料の機械的性質変化を引き起こす要因について検討を行った。

(2) 溶質元素の析出・偏析の機械的性質への影響

材料の機械的性質の多くは転位の運動に依存する。転位の運動に影響を与える因子としては①パイエルス力、②他の転位との相互作用、③結晶粒界、④溶質原子との相互作用、⑤析出物・偏析物との相互作用等が挙げられる。パイエルス力は材料固有ものであり照射により変化するとは考え難い。他の転位との相互作用も、格子間原子型転位ループがマトリックス中に増加すれば重要であるが、サーベランス試験片では転位ループが殆ど観察されていない。

原子炉圧力容器鋼として代表的な A533B 鋼は、焼入れ (熱処理温度 1133~1166K、保持時間 約 7 時間)、焼戻し (923~933K、保持時間 約 6 時間)、応力除去熱処理 (883~896K、保持時間 約 42 時間) が施されている。光学顕微鏡による金相写真では、平均の結晶粒径は約 $10 \mu\text{m}$ である [44]。

図 3.2-11 に示すように、本研究で観察した非照射の低合金鋼には非常に微細な結晶粒界が存在した。この試料は金相写真で結晶粒径が約 $10 \mu\text{m}$ のものである。図 3.2-11 に見られるものは殆ど亜粒界 (小傾角粒界) で平均粒径は $0.2 \mu\text{m}$ 以下である。一般的にはこのような粒界は転位の移動に大きな影響を与えないと考えられている。その理由は、粒界の回転が $10 \sim 15^\circ$ 以下ならば

転位は容易に通過できるし、粒界を挟む結晶粒の主すべり系のすべり面とすべり方向が一致している場合が多いからである。

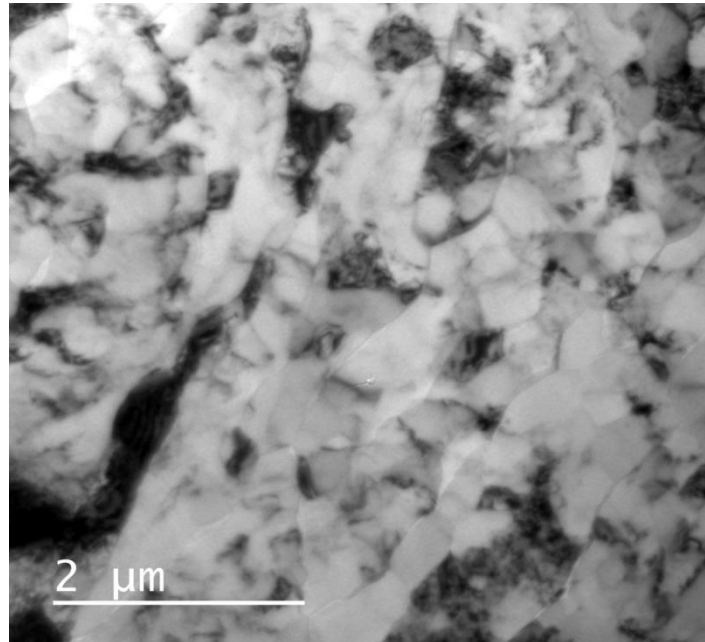


図 3.2-11 未照射の監視試験片の透過電子顕微鏡写真

しかしそこには面欠陥、即ち積層欠陥が存在する。一般的に積層欠陥エネルギーは合金になると低くなる。Fe の積層欠陥エネルギーは 950mJ/m^2 と FCC 金属、例えば Ag の 20mJ/m^2 等に比較して非常に高い。一方、合金にすると積層欠陥エネルギーが低下することは良く知られている。Ni の積層欠陥エネルギーは 150mJ/m^2 であるが、Fe-15Cr-16Ni では 30mJ/m^2 [45]、Ti 添加改良型 SUS316 では 87mJ/m^2 [46] となり、Fe や Ni に比べて著しく低くなる。このことは、亜粒界に溶質元素や不純物が偏析し易いことを意味する。

特定のすべり面上を移動する転位にとって、結晶粒界は移動の傷害となる。金属の機械的性質は、材料の組成が同じあっても結晶粒径によって大きく異なる。降伏応力や引張強さは結晶粒径が細くなるほど高くなり、その関係はHall-Petchの式で(3-33)のように表わされる。

$$\sigma = \sigma_0 + k / (d)^{-1/2} \quad (3-33)$$

ここで σ は結晶粒径 d のときの降伏点や引張強さ、 σ_0 は基準とする降伏点や引張強さ、 k は物質により変化する比例定数である。

照射前の機械的性質は $d=10\ \mu\text{m}$ として求められる。もし偏析後に亜粒界も転位の障害になるとすれば、

$$\sigma = \sigma_0 + k / (d)^{-1/2} + k_s / (d_s)^{-1/2} \quad (3-34)$$

となる。ここで s は亜粒界を意味する。即ち照射前の偏析がない亜粒界では k_s が小さく、殆ど無視できるが粒界偏析が起きて大きくなれば、強度特性に影響を与えることが期待される。 d_s は $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であるので、 k_s が k に比べてその14%であっても $k_s / (d_s)^{-1/2}$ は $k / (d)^{-1/2}$ と同程度になる。

また転位近傍への溶質元素の偏析が起これば、転位の運動は大きな影響を受ける。転位と溶質元素との相互作用としては、以下のものが考えられる。

- コトトレル雰囲気の形成
- 電氣的効果
- 鈴木効果
- 弾性率効果

・コトトレル雰囲気の形成：原子サイズがFeと異なる原子は転位のひずみ場に引き寄せられる。刃状転位の近傍が顕著であるが、最近の分子動力学法によるシミュレーションの結果によると、らせん転位にも体積変化が認められるので、らせん転位にもこのような雰囲気が存在する可能性がある。

・電氣的効果：刃状転位近傍では電子密度が均一ではない。もし電気双極子が形成されれば、異価の原子に作用する。

・鈴木効果：転位が拡張して積層欠陥を持っている合金では、積層欠陥の結晶構造が母相と異なるため、溶質原子の濃度が母相と異なる。そのため転位が運動するとき余分のエネルギーが必要となる。

・弾性率効果：転位の弾性エネルギーには弾性係数が含まれる。転位近傍の合金濃度が他と異なれば弾性エネルギーも変化する。

これらの効果は、一般的には材料強度を増加させるという良い面も持つが、同時に脆化を引き起こす原因となる。

(3) 析出物による ΔRT_{NDT} 増加の評価

前項 a の玄海 1 号機で求めた析出物のサイズと濃度を用いて[4]に基づいた ΔRT_{NDT} 増加のシミュレーションを行った。図 3.2-12 のように 20°C でほぼ一定になるという結果が得られた。これは析出物の形成が照射の初期(発電用原子炉で 10 年以内)で終了すること、即ち析出する原子に限りがあるため、全ての強制固溶原子の析出により終了することによる。

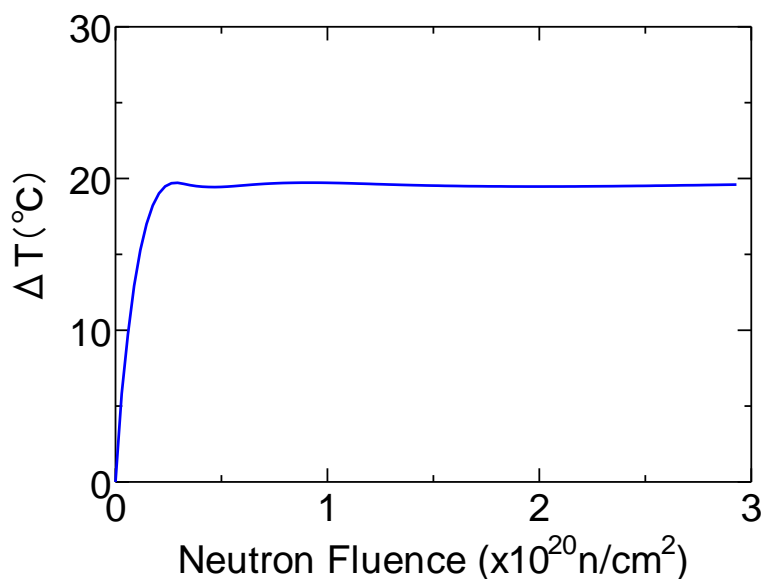


図 3.2-12 計算により求めた析出物による ΔRT_{NDT} 変化

(4) 高照射量で機械的性質を変化させる要因

(1)で述べたように、発電用原子炉のサーベランス試験片の透過電子顕微鏡法や 3D-AP 法で調べた欠陥構造では、その機械的性質変化特に ΔRT_{NDT} を説明することは不可能である。現在検出されている欠陥は、析出物と転位ループである。それ以外の ΔRT_{NDT} に影響を与える可能性があるものとしては、粒界析出・偏析、炭化物の変化、及び相変態が考えられる。また観察や検出されていない微細な転位ループや析出物の生成も否定できない。

一般的には原子空孔機構による析出は照射の初期に終了する。図 3.2-11 から分かるように析出物の密度やサイズは $5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ 程度になると一定になる。最近 Fe 中の Mn は原子空孔ではなく格子間原子により運ばれるとの報告がなされている[47][48][49]。熱平衡状態における析出は原子空孔機構による。従って格子間原子機構による析出は平衡状態図には表れない。照射期間中に生成された点欠陥の消滅までの全ジャンプ数を図 3.2-13 に示す。これは点欠陥の濃度と移動度の積を時間で積分したものである。析出或いは偏析は溶質原子が点欠陥により運ばれて起きるため、析出・偏析現象は全ジャンプ数に比例する。原子空孔より格子間原子の全ジャンプ数は 1 桁以上高いが、格子間原子による溶質原子の移動は効率的でないため、この差は重要ではない。しかし原子空孔機構による析出・偏析が終了した後も原子空孔で拡散しない溶質原子が拡散し析出・偏析する可能性はあると考えられ、それが $5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ 以上の照射での ΔRT_{NDT} 増加を引き起こす可能性がある。

材料の強度変化は一般的には Orwan モデル[50]と Russel-Brown モデル[51]により説明される。JEAC4201-2007 での析出は、Russel-Brown モデルに近い取り扱いがなされている。Orwan モデルにすると 3 倍近く脆化が上がる。もし $5 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ 以上の照射で形成する析出物・析出物がフェライト組織と整合性が悪ければ、微細であっても大きな脆化を引き起こす可能性がある。

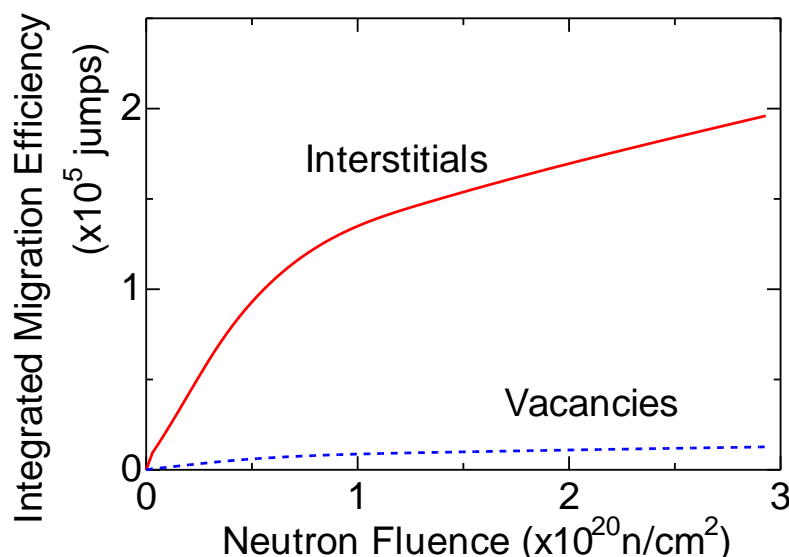


図 3.2-13 照射中の点欠陥の消滅までの全ジャンプ数(積算した拡散効率、縦軸)の照射量依存

(5) 計算コード-2 による照射脆化の評価

亜粒界はそれ自体では強度変化に大きな影響を与えないが、もし溶質の析出や偏析が起これば

事情は異なる。前項で開発したコードを用いて、亜粒界への偏析のシミュレーションを行った。電子顕微鏡の EDS 測定や 3D-AP 測定によると亜粒界への偏析がみられるが、照射量との関連は明白でない。しかし照射により偏析している溶質原子が解離し再度偏析すれば、非常に小さな SC を形成し、強度特性特に ΔRT_{NDT} に影響を与える可能性がある。ここでは $1\mu\text{m}$ の粒界を仮定した。亜粒界の粒径は約 $0.2\mu\text{m}$ であるが、偏析に有効なものはその $1/5$ 程度とした。 $1\mu\text{m}$ の場合、亜粒界上の原子濃度は 6.08×10^{-4} である。偏析は溶質原子が原子空孔や格子間原子に運ばれ、シンク (シンク効率 C_{cs}) と反応したら偏析するものとした。

電子顕微鏡の EDS 観察によると、亜粒界にかなりの量の Mo が、未照射状態でも既に偏析している (図 3.1-118 参照)。従ってここでは 2 つの場合を考えた。1 つはマトリックスに Mo が存在して原子空孔により運ばれる場合、もう 1 つは照射により偏析物から弾き出されて拡散可能な Mo となり、原子空孔により運ばれる場合である。(3-35) はマトリックス中に孤立した Mo が存在する場合である。

$$\begin{aligned} \frac{dSC_{SC}}{dt} &= M_{IG}C_{SC}C_{IG} + M_{VM}C_{SC}C_{VM}, \\ \frac{dS_{MO}}{dt} &= M_{V_MO}C_{V_MO}C_{SC}, \\ \frac{dC_{V_MO}}{dt} &= -Z_{V_MO}M_V C_V C_{MO} + ZB_{V_VMO}B_{V_MO}M_V C_{V_MO}. \end{aligned} \tag{3-35}$$

SC_{sc} は亜粒界への偏析した溶質原子 Mn、Ni、Si の濃度、 SC_{mo} は Mo 濃度である。図 3.2-14 は亜粒界への偏析量の損傷量依存と亜粒界での占有率である。

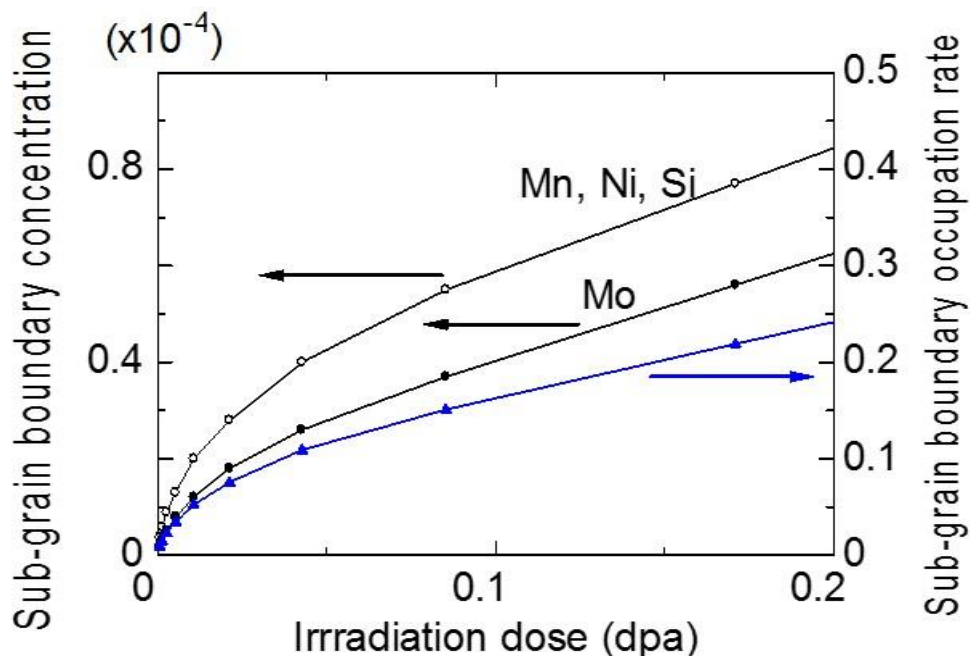


図 3.2-14 Mn、Ni、Si 及び Mo の亜粒界への偏析とそれらの亜粒界における占有率。Mo がマトリックスに固溶しているとした場合

Mo が粒界に予め偏析している場合は照射により弾きだされて、拡散できる原子となるとして以下の式 (3-36) を用いた。0.005 は Mo の初期濃度である。

$$\frac{dC_{MO}}{dt} = P(0.005 - C_{MO}) - Z_{V_MO}M_V C_V C_{MO} + ZB_{V_VMO}B_{V_MO}M_V C_{V_MO} \quad (3-36)$$

図 3.2-15 にこの場合の粒界濃度と亜粒界での占有率を示す。図 3.2-14 と図 3.2-15 の比較から Mo が最初から偏析しているとする、亜粒界への新たな偏析はかなり遅れることが分かる。

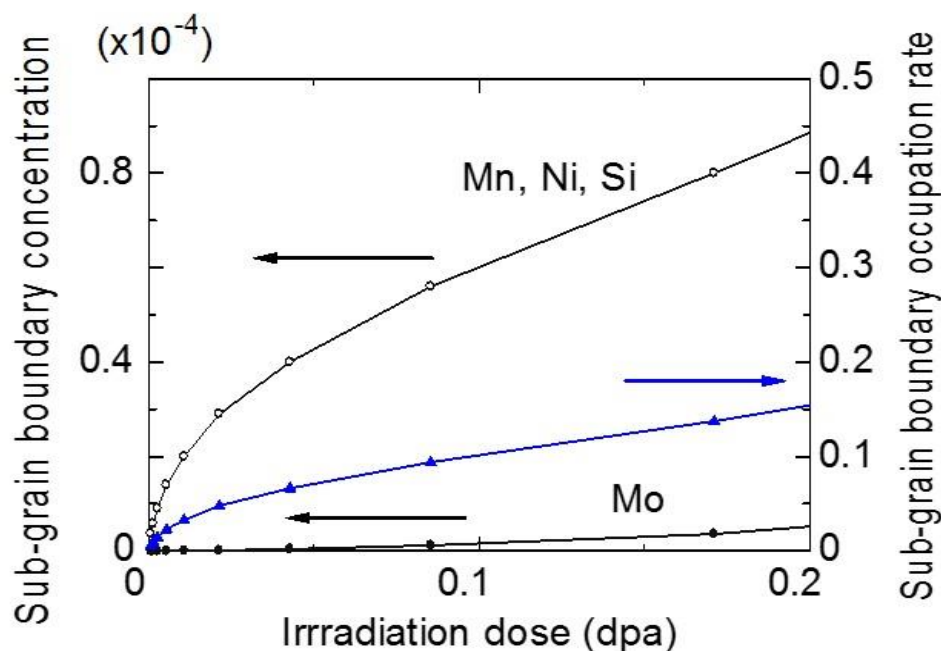


図 3.2-15 Mn、Ni、Si 及び Mo の亜粒界への偏析とそれらの亜粒界における占有率。Mo は偏析しており、照射損傷によりマトリックスに固溶するとした場合

鋼材中の炭素(C)は格子間原子として拡散する。11s で $0.5\mu\text{m}$ 拡散できるので[52]、監視試験片中の C は安定なサイト(炭化物、マルテンサイト)に捕獲されていると考えられる。それらが照射により格子間原子となり亜粒界に偏析すると、その照射量依存は図 3.2-16 のように照射と共に増加する。

粒界偏析は P 以外では大きな材料強度特性変化を引き起こさない。特に C の粒界への偏析だけでは材料強度劣化を引き起こさない。しかし炭化物の形成や、酸素(O)が入り酸化物ができれば事情は大きく変化する。普通鋼の高温酸化に及ぼす鋼中の基本構成元素(C、Mn、Si、P、Mo 及び S)の影響については、多孔質な酸化物スケールを形成し、スケールの機械的強度を低下させることが知られている。鋼材中には O は殆ど存在しない。しかし表面から照射により打ち込まれて内部に侵入する可能性がある。100eV 程度のエネルギーでもイオンが固体内に注入できることが示されている[53]。

もし表面に O が存在し、照射により叩きこまれるとすると、O は格子間原子になれば良いので 5eV 程度のエネルギー付与で良い。ある欧州加圧水炉 4 回目の監視試験片は 0.16dpa 照射を受け

ている。これは低合金鋼中の原子が 40eV のエネルギーを得る濃度である。0 が表面から鋼材中に格子間原子として侵入する割合を損傷形成の 40/5 として 8 倍すると表面積の 1.3 倍の 0 が叩きこまれることになる。0 の Fe 中での拡散は非常に早いので[54]、0 の打ち込みが律速過程となる。試料全体で平均すると 0 濃度は非常に低いが、全て亜粒界で捕獲されると考えると、そこでの 0 の占有率は 4.8×10^{-7} となる。もし 1cm の厚さの監視試験片の表面近傍だけ 0 の影響を受けるとすると、表面から 100nm 程度の亜粒界での 0 の占有率は 0.048 となり、他の溶質元素と反応すれば ΔRT_{NDT} に影響を与えることが予想される。即ち、0.1dpa 程度の損傷量で亜粒界が偏析物で覆われれば、セクション(2)で述べたように $k_s(3-34)$ が大きくなり、低温で劈開破壊し易くなることが期待される。

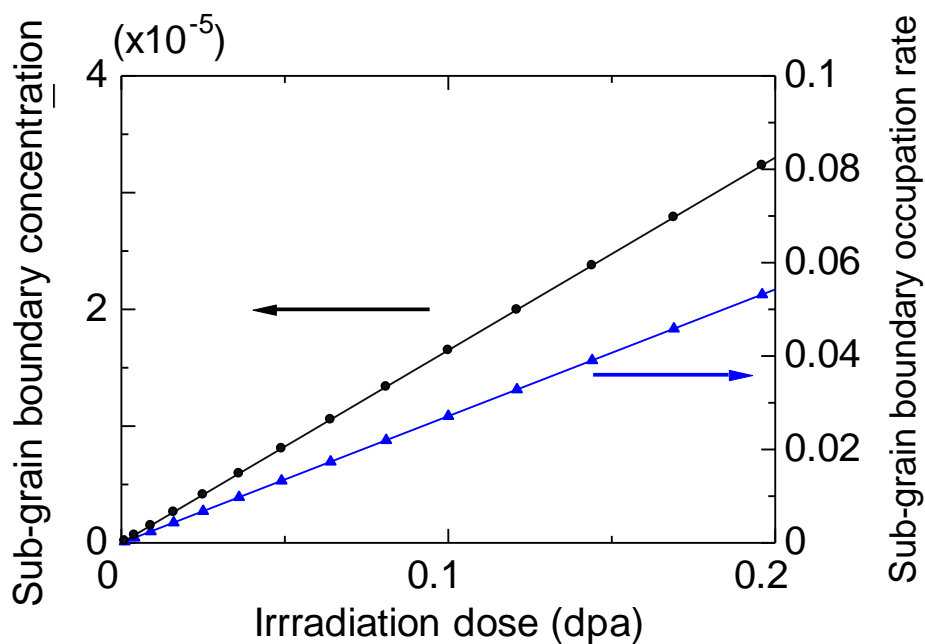


図 3.2-16 C の偏析と亜粒界での占有率の照射損傷量依存

(6) おわりに

以上 0.1dpa 以上の損傷量で ΔRT_{NDT} に影響を与える因子について、計算コード-2 を用いた計算結果から考察した。上記の計算では亜粒界へ溶質原子が来れば捕獲されるとし、その解離を取り入れていない。それを考慮すると、より長い時間スケールで変化が起こる可能性がある。

玄海 1 号機の 3 回目と 4 回目の監視試験片の破断面の観察結果について詳細な報告がなされている[1][34]。全ての試料で粒界破断はなく、試験温度が上昇するに従い、劈開破断面が減少し延性破断面が増加するという結果である。ここでいう粒界とは数十 μm の旧オーステナイト粒界であり、亜粒界ではない。本研究の結果から考察すると、破断は μm 以下の亜粒界で起きていると考えられる。照射が進むと亜粒界の偏析物が増加するため、劈開破断とみなされる破断面の割合が増加すると結論される。

3.3 研究推進

研究代表者の下で各研究項目間における連携を密にして研究を進めるとともに、研究実施計画等を協議するため委員会を2015年11月17日に開催した。

また、東北大学において検討会を頻繁に開催し、今後の脆化の予測で重要となる監視試験試料、特に高照射量領域で従来の予測式を大きく上回る脆化を示すある欧州加圧水炉監視試験片の分析を進めるとともに、材料試験炉照射試料の結果を予測モデルに反映させることが重要であると確認した。

4. 結言

以上の実験的・計算的な結果を総合的に考察し、微視的損傷機構に基づく脆化予測モデルを以下のように提案する。

4.1 硬化型脆化

4.1.1 高 Cu 材の場合 (0.05wt.%程度以上を想定)

硬化の起源は、SCとしてCu富裕析出物、MDとして転位ループが主であるが、その内容について図4.1-1のように進展する。

まずCu富裕析出物は、3D-APや陽電子消滅で明らかにされたように、低照射量領域で既に多く形成され、中程度の照射量領域で飽和する傾向になる。中程度の照射量領域では、Cu富裕析出物を形成サイトとしてNiMnSiがより集積する形で進展する。

一方、MDは、照射ごく初期段階において非常に微細な格子間原子や空孔と溶質原子の複合体が多数形成されるが、Cu富裕析出物に比べるとその量は低いレベルである。中程度の照射量領域から電子顕微鏡で見える微小な転位ループに成長し、最終的に高照射量領域ではこれらが全体の硬化に寄与するようになる。なお、SCはマトリックス中に均一に非常に早く析出できるので、高照射量で顕著になる転位ループなどの欠陥集合体を析出の形成核とすることは希である(AMOC等)。

なお、横軸の照射量は相対的なものであり、Cu濃度や照射速度などにより、その絶対値やSCとMDの進展の早さは異なってくる(その定量はレート方程式などのモデルによって個々の試料に対して対応させる必要がある)。

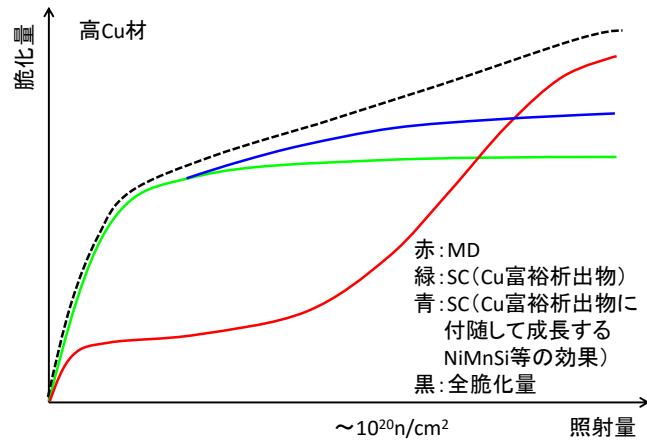


図 4.1-1 高 Cu 材料脆化モデル

4.1.2 低 Cu 材の場合 (0.05wt.%程度以下を想定)

硬化の起源は、SCとしてNiMnSiクラスター、MDとして転位ループが主であるが、その内容について図4.1-2のように進展する。

まず、NiMnSiクラスターは形成カインेटクスが遅いため、低照射量領域ではほとんど形成されない。中照射量領域になって顕著に形成され硬化の主因となり、その後飽和する。

一方、MDは高Cu材の場合と同様に形成されるが、低照射量領域ではCu富裕析出物が存在しないため、MD(微小な欠陥・溶質複合体)が硬化の主因となる。なお、中照射量領域で形成されるNiMnSiクラスターは、

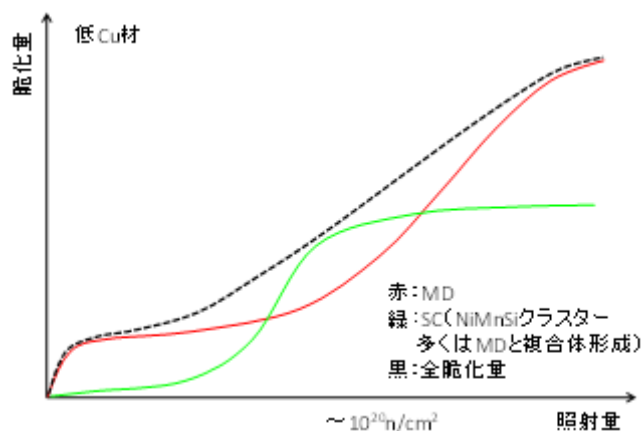


図 4.1-2 低 Cu 材料脆化モデル

高 Cu 材の場合と異なり、Cu 富裕析出物が核形成サイトとして存在しないため、主として、MD を核として形成すると考えられる。

4.2 非硬化型脆化

近年、脆化が高照射量領域であまり飽和せずに上昇を示す監視試験データが幾つか現れている。一部の試料では、硬化量に比べて脆化量の上昇が大きいものがあり、非硬化型脆化が疑われた。そのような傾向を見せる試料は溶接材が多いが、溶接材は機械試験結果のばらつきが大きく、データのばらつき以上の真の脆化であるのとの同定は難しい。しかしながら、本研究において、非硬化型脆化の主因と考えられている P 等の粒界偏析や、粒界炭化物の照射による変化やマルテンサイト相の影響などの検討を行ったが、いずれも大きな脆化を引き起こすような変化は見られないことがわかった。

一方シミュレーションの結果からは、 μm 以下の亜粒界への偏析が 0.1dpa 程度の照射から顕著になることを示す結果が得られた。Ni、Mn、Si だけでなく、既に粒界に偏析している Mo、P、C 等が再固溶して、亜粒界に%オーダーで偏析すれば、亜粒界面での脆化が顕著になる可能性がある。この場合亜粒界での破断は粒界破断とは観察されず、へき壊(脆性)破断と観察される。

4.3 今後の展開

具体的な DBTT 上昇値を与えるトレンドカーブを構築するには、本研究で特定の監視試験片で行ったことと同様な分析を多くの監視試験片で行いデータベースを構築した上で、統計的な解析を行う必要がある。その際、照射温度、照射速度、化学成分(Cu, Ni, Mn, Si, P など)を変数として含む関数系を構築していくが、SC や MD(あるいはそれらの複合体)の寄与を上記のトレンドに矛盾しない形にすることが重要である。

さらに、その次のステップとしては、これまで考慮されていない照射前の組織情報、すなわち、SC や MD の不均一な形成サイトの量や、照射前に存在する転位などの欠陥への偏析等による固着など、本研究の「3.1 c.3 次元アトムプローブ(3D-AP)分析[5][6][7]」や「3.1 d. 電子顕微鏡(TEM)分析」で可能性を指摘した未知の要因を必要に応じて取り入れることが考えられる。

総じて、本研究では、最先端のナノ組織解析手法を駆使することで、従来理解が乏しかった MD および MD と SC の相互作用に関する多くの新しい情報を得ることができた。特に高経年化で重要になる高照射領域での脆化予測に重要な役割を果たすことを明らかにし、それに基づく予測モデルを提案することができた。

また、KUR において、我が国で初めての原子炉ベースの高強度陽電子源の開発に成功した。残念ながら、H28 年 3 月現在、KUR が再稼働していないため、本研究期間内に用いることができなかったが、再稼働後、多くの高品質のデータ取得が期待されると共に、本研究課題に留まらない多くの材料照射損傷研究へ応用できる貴重な陽電子源を構築することができた。

5. 参考文献

- [1]原子力安全・保安院：第5回高経年化意見聴取会資料2，2012年1月23日
- [2]A. Kuramoto, T. Toyama, T. Takeuchi, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Yoshiie, Y. Nishiyama: *J. Nucl. Mater.* 425 (2012) 65-70.
- [3]永井康介、外山健、長谷川雅幸：金属 77 (2007) 1333
- [4]電気技術規程原子力編 原子炉構造材の監視試験方法 JEAC4201-2007(改訂版)，
社団法人日本電気協会(平成19年12月).
- [5]M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith, “Atom Probe Field Ion Microscopy”，Oxford Univ. Press (1996).
- [6]M. K. Miller, A. Cerezo, M. G. Hetherington, G. D. W. Smith, “Atom Probe Tomography”，Kluwer Academic Press (1999).
- [7]K. Hono, *Prog. Mater. Sci.* 47 (2002) 621.
- [8]T. Takeuchi, A. Kuramoto, J. Kameda, T. Toyama, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Ohkubo, T. Yoshiie, Y. Nishiyama, K. Onizawa, *J. Nucl. Mater.*, 402 (2010) 93-101.
- [9]A. Kuramoto, T. Toyama, T. Takeuchi, Y. Nagai, M. Hasegawa, T. Yoshiie, Y. Nishiyama, *J. Nucl. Mater.*, 425 (2012) 65.
- [10]T. Toyama, Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, A. Almazouzi, E. V. Walle, R. Gerard, *Acta Mater.* 55 (2007) 6852.
- [11]K. C. Russell, L. M. Brown, *Acta Metallurgica* 20 (1972) 969.
- [12]J. T. Buswell, W. J. Phythian, R. J. McElroy, S. Dumbill, P. H. N. Ray, J. Mace and R. N. Sinclair, *J. Nucl. Mater.*, 225 (1995) 196.
- [13]「陽電子計測の科学」，日本アイソトープ協会 (1993).
- [14]Y. K. Park, J. Weber, M. Meshii, C. Snead, C. Park, *Phys. Rev. B*, 34 (1986) 823.
- [15]木村宏，「材料強度の考え方」，アグネ技術センター (1998)
- [16]B. Krakauer, D. Seidman, *Phys. Rev. B*, 48 (1993) 6724.
- [17]M. K. Miller, K. F. Russell, *J. Nucl. Mater.*, 371 (2007) 145.
- [18]Y. Nishiyama, K. Onizawa, M. Suzuki, J. W. Andereg, Y. Nagai, T. Toyama, M. Hasegawa, J. Kameda, *Acta Mater.*, 56 (2008) 4510.
- [19]A. Kuramoto, T. Toyama, Y. Nagai, K. Inoue, Y. Nozawa, M. Hasegawa, M. Valo, *Acta Mater.*, 61 (2013) 5236.
- [20]T. Toyama, A. Kuramoto, Y. Nagai, K. Inoue, Y. Nozawa, M. Hasegawa, M. Valo, *J. Nucl. Mater.*, 449 (2014) 207.
- [21]T. Toyama, F. Takahama, A. Kuramoto, H. Takamizawa, Y. Nozawa, N. Ebisawa, M. Shimodaira, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, *Scrip. Mater.*, 83 (2014) 5-8.
- [22]M. Shimodaira, T. Toyama, F. Takahama, N. Ebisawa, Y. Nozawa, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, *Materials Transactions*, 9 (2015) 1513-1516.
- [23]S. J. Rothman, N. L. Peterson, C. M. Walter, L. J. Nowicki, *J. Appl. Phys.*, 39 (1968) 5041.
- [24]G. Salje, M. Feller-Kniepmeier, *J. Appl. Phys.*, 48 (1977) 1833.

- [25]Y. Iijima, H. Nitta, R. Nakamura, K. Takasawa, A. Inoue, S. Takemoto, Y. Yamazaki, J. Jpn. Inst. Met. 69 (2005) 321.
- [26]M. Perez, F. Perrard, V. Massardier, X. Kleber, A. Deschamps, H.D. Monestrol,
- [27]K. Aoyama et al., Ultramicrosc. 109 (2008) 70
- [28]J. Biskupek et al. Ultramicroscopy 110 (2010) 1231-1237
- [29]L. Reimer, “Transmission Electron Microscopy”
- [30]S. J. Zinkle and B. N. Singh, J. Nucl. Material., 351 (2006) 269
- [31]Nuclear and Industrial Safety Agency, (2012). & F. Bergner. et al., J. Nucl. Mater. 461 (2015) 37.
- [32]Haider M, Rose H, Uhlemann S, Kabius B and Urban K 1998 J. Electron Microsc. 473, 95
- [33]K. Yoshida et al., MICROSCOPY, 62(6), (2013), 571-582
- [34]原子力安全・保安院：第7回高経年化意見聴取会資料，2012年2月13日。
- [35]「軽水炉圧力容器鋼材の照射脆化研究と寿命評価への課題」照射相関による寿命評価研究専門委員会編、日本原子力学会、1992年。
- [36]原子炉圧力容器の照射脆化メカニズム究明研究の調査、日本原子力学会、平成5年。
- [37]原子炉圧力容器の照射脆化メカニズム究明研究の調査、(II)、日本原子力学会、平成6年。
- [38]G. E. Lucas, G. R. Odette, P. M. Lombrozo, J. M. Sheckherd, ASTM STP 870, F. A. Garner and J. S. Perrin Eds., (1985) 900-930.
- [39]S. B. Fishier, J. E. Harbottle, N. Aldridge, Phil. Trans. Royal Soc. London, A315 (1985) 301-332.
- [40]S. B. Fishier, J. T. Buswell, Int. J. Pressure Vessel and Piping, 27 (1987) 91-135.
- [41]E. D. Eason, J. E. Wright, G. R. Odette, NUREG/CR-6551, MCS 970501, pp115.
- [42]K. C. Russel, L. M. Brown, Acta Metall., 20 (1972) 969-974.
- [43]E. D. Eason, G. R. Odette, R. K. Nanstad, T. Yamamoto, ORNL/TM-2006/530.
- [44]平成6年度原子炉施設経年影響評価調査研究成果報告書、日本原子力研究所(1994)。
- [45]R.M. Latanison, A.W. Ruff, JR, Metallurgical Transaction 2 (1971) 505.
- [46]R.E. Schramm and R.P. Reed, Metal. Trans. 6A (1975) 1345.
- [47]E. Vincent, C.S. Becquart, C. Domain, J. Nucl. Mater., 359 (2006) 227.
- [48]L. Messina, Z. Chang, P. Olsson, Nucl. Inst. Meth. B 303 (2013) 28.
- [49]L. Malerba, G.J. Ackland, C.S. Becquart, G. Bonny, C. Domain, S.L. Dudarev, C.-C. Fu, D. Hepburn, M.C. Marinica, P. Olsson, R.C. Pasianot, J.M. Raulot, F. Soisson, D. Terentyev, E. Vincent, F. Willaime, J. Nucl. Mater., 406 (2010) 7.
- [50]J. S. Kohler, F. Seitz and W. T. Read Jr, W. Shockley and E. Orowan, Dislocations in Metals, AIME (1954).
- [51]K. C. Russell and L. M. Brown: Acta Metallurgica 20 (1972) 969.
- [52]K. Tapasa, A.V. Barashev, D.J. Bacon, Yu. N. Osetsky, Acta Materialia 55 (2007) 1-11.

[53]Q. Xu, H. Yamasaki, K. Sato and T. Yoshiie, *Phil. Mag. Lett.* 91 (2011) 724-730.

[54]M. Auinger, V. G. Praig, B. Linder, H. Danninger, *Corrosion Science* 96 (2015) 133-143.