

[2024202018]

イノベーション物質の創成に向けた複雑系材料の照射挙動の解明

Elucidation of Irradiation Behavior of Materials with Complex Component for Creation of Novel Materials

古谷一幸^{A)}, 石田卓^{B)}, 安堂正己^{C)}, 若井栄一^{D)}, 實川資朗^{E)}
Kazuyuki Furuya^{#A)}, Taku Ishida^{B)}, Masami Ando^{C)}, Eiichi Wakai^{D)}, Shiro Jitsukawa^{E)}
^{#A)} NIT-Hachinohe, ^{B)} KEK, ^{C)} QST, ^{D)} JAEA, ^{E)} 放振協

Abstract

When Fe ions and He ions were simultaneously irradiated onto austenitic steel at 300°C, causing 1 dpa of dislocation damage and introducing fine dislocation loops by injecting 10 appm of He ions, followed by aging treatment, the number density of interstitial dislocation loops decreased and their average size increased. Additionally, when approximately 5000 appm of He ions were injected into boron carbide at room temperature and aged, cavity formation/growth was observed. The microstructural changes under the applied aging conditions were significant, suggesting that the microstructures introduced by irradiation damage are likely to undergo substantial changes during accident-induced heating. This suggests that insights into the temperature at the time of the accident can be obtained from the microstructure of small components mixed in nuclear fuel debris. As a result of a preliminary investigation of high-temperature deformation behavior for high-temperature forging of Ti-15-3 alloy, VIF melt material using a yttria crucible was found to contain a large amount of oxygen and yttria particles, but there were no problems with workability and no significant decrease in strength. At high strain rates during high-temperature deformation, the β phase formed fine subgrains, and a large number of α phase particles precipitated at the boundaries. When the strain rate was slow, the subgrains were large, and the subboundaries were unclear. At reduction ratios of 50% and 75%, the proportion of α phase decreased with increasing strain rate. At a reduction ratio of 25%, the proportion of α phase was not significantly affected by the strain rate. When the strain rate was slow (generally $< 0.1/s$), the proportion of α phase increased with increasing compression time. We are developing an iron-based low-activation alloy (Fe-Mn-Cr-Al-V-C) for application in structural materials for nuclear reactors. This alloy system does not contain elements such as Ni, Co, Mo, and Nb, which cause activation problems when used in high radiation fields, and is designed with high-entropy alloying in mind. This alloy is a two-phase solid solution primarily composed of BCC and FCC phases, exhibiting superior strength and ductility compared to conventional ferritic steels. The irradiation hardening at 300°C and 6 dpa is equivalent to or superior to that of fusion structural materials and pressure vessel steels. Further improvements in strength and irradiation resistance are expected through optimization of the ratio of BCC and FCC phases and processing heat treatment.

Keyword: Low activation alloy, Radiation hardening, Nanoindentation

1. はじめに

原子炉炉心部材では、中性子照射を受けて微細組織変化が起きる。このような部材では、事故などのため加熱されると、温度や保持時間等に従い、特徴的な組織変化が生じる。従って、福島第一原発のような事故炉の炉心材料の微細組織から、事故過程の検討に有効な情報が得られる可能性があり、そのような検討の意義が指摘されている。このような手法の可能性を示すため、イオン照射を行った制御棒材料である炭化ホウ素(B_4C)、オーステナイト鋼(316鋼)に熱履歴を加えて、照射損傷組織の時間的変化について検討を行なっている。今回は、 B_4C 及び 316 鋼のイオン照射後焼鈍による、微細組織の時間的変化について報告する。特に、格子間原子型転位ループの空間分布(大きさ等)の時間変化の機構等についての検討も行う。なお、本報告内容は、前課題である「軽水炉炉内機器の事故時温度履歴推定に向けた照射後微細組織－温度履歴データベース構築

2[2023202013]」の成果の一部であるが、課題最終年度(2023年度)の成果報告書に反映できなかったため、本成果報告書に併記させて頂く次第である。

J-PARC ニュートリノ施設における大強度陽子ビーム加速器のビーム窓(約 150 mm ϕ の円盤状)の材料は、現在 Ti-6Al-4V 合金(6-4 合金)であるが、照射損傷による材料特性の劣化(特に脆化)が懸念されている。そのため、ハイパーカミオカンデでのニュートリノ観測に向けた陽子ビームのハイパワー化を達成するためには、6-4 合金に代わる材料の適用が急務である。本研究では、発表者らの先行研究より優れた耐照射損傷性能等が期待される、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金(Ti-15-3 合金)を、次期ビーム窓の候補材料の一つとして位置付け、Ti-15-3 合金の熱間鍛造特性を明らかにし、ビーム窓の製造技術開発に繋げることを目的に、Ti-15-3 合金の高温圧縮変形挙動と組織等との関係について報告する。

近年、原子力エネルギー、大型加速器、航空・宇

[2024202018]

宙、放射線医学などの分野で革新的な材料の研究開発が進められている。特に、次世代原子力システム（小型モジュール炉、核融合炉、高速炉等）、J-PARCの高エネルギー加速器ターゲットシステム等には、より高性能（強度、耐熱性など）で低放射化特性を含む優れた耐照射性を有する革新的な材料やデバイスが求められている。この様な中、高エントロピー合金（HEA）は、高い強度と延性を併せ持つ革新的な材料として知られ、様々な用途への応用が期待されている。HEAの有する優れた特性を発現させる元素として、例えばコバルト、ニッケル、モリブデン、ハフニウムなどが挙げられるが、これらの元素は放射線によって活性化される際に半減期の長い放射性元素が生成されるため（高誘導放射化）、時間が経過しても高い放射能を維持し、結果として放射線量が高くなり、装置の維持管理が困難になるなど、放射線環境下での適用が困難な場合があることから、そのような元素を極力含まない材料が求められる。また、中性子照射下では、FCC結晶構造を持つ鉄系材料はクリープ特性に大きな影響を与え、寿命が大幅に低下することが知られている。そこで、誘導放射能が特に問題となる元素を含まず、主たる結晶構造をBCCとする新しい鉄基HEAの創製を目指している。ここでは、HEA化のための初歩的検討段階にあたる、新しい鉄基低放射化合金の開発の現状について報告する。

2. 実験手法

2.1 B₄C及び316鋼のイオン照射後焼鈍による微細組織変化

B₄Cは、使用中に高濃度の核変換Heが生成されると想定されるため、イオン照射により、1MeVのHe⁺をピーク深さで、5000appm程度まで、室温でHe⁺イオン(1MV)を注入し、アルゴン封入石英管中で1473Kにて10000sまでの範囲で焼鈍し、FIBにて作製したTEM試料を観察した。オーステナイト鋼(316鋼)については、10MeVのFe³⁺を1MeVのHe⁺と同時に573Kで照射した。損傷のピーク深さでの弾き出し損傷量は1dpa程度、この付近でのHe注入速度が10appmHe/dpa程度となるようにした。He注入は、微量に含まれる¹⁰Bなどからの核変換生成に対応したものである(He注入量の影響評価も予定)。焼鈍は、673Kから1023Kまでの範囲(<10000s)で行い、FIBにてTEM試料を作製し、転位ループなどの焼鈍による時間変化を評価した。加えて、電子線照射下での転位ループ分布の時間的変化の例にも触れる。

2.2 Ti-15-3合金を用いた耐照射性大強度陽子加速器ビーム窓の開発

原料の一つであるチタンは、予め浮揚溶解装置で溶解してブロック形状とした。原料の溶解は、5kg高周波真空誘導溶解設備鍛圧用加熱炉(VIM)

で、多孔質イットリアセラミックス製の坩堝(TEP(株)製)を用いて行った。その後、鋳塊をアルゴン雰囲気にて790°C(β相領域)で15分間の溶体化処理(ST)を施し、空冷した。STまま材より直径8mm、高さ12mmの円筒状試料を複数個採取し、表面研磨を施して、熱間加工再現試験装置による高温圧縮試験に供した。試験温度は790°C、試験雰囲気は10⁻²Pa程度の真空とし、歪み速度1E-3/s~1/s、圧下率25%~75%で、それぞれ圧縮試験を行った。また、高温圧縮試験前後のビッカース硬さ試験(押し込み荷重1kgf)、組織のOM観察、SEM観察、EDX分析、EBSD分析などを行い、力学的性質と組織との関係を調べた。更に、Ti-15-3合金の製造条件の違いが高温圧縮変形挙動に与える影響を調べるため、Ti-15-3合金の中間材((株)コベルコ)に溶体化熱処理を施し、類似の条件で高温圧縮試験を行った。

2.3 高エントロピー化を目指した新しい鉄基低放射化合金の開発

本合金の主要原料は、鉄、マンガン、クロム、バナジウム、アルミニウム、炭素であり、誘導放射能が特に問題となるモリブデン、コバルト、ニッケル等を含まない。合金設計には統合型熱力学計算ソフトウェアThermo-Calcを用いた。原料は、5kg高周波真空誘導溶解設備鍛圧用加熱炉を用いて溶解・鋳込みを行った。鋳塊を1200°Cで鍛造後に同温度で溝ロール圧延を行い、最終パスにて約14mm角の棒状に成形し、1200°Cで1時間の熱処理後に水冷した(まま材)。まま材を適当な長さに切断し、700°C~1000°Cでそれぞれ1時間の熱処理後に水冷し、材料特性評価用の供試材(まま材含む)とした。供試材に対し、XRD解析、EDX分析、SEM観察、ビッカース硬さ試験、室温引張り試験等を行い、組織と機械的性質との基本的な関係について調べた。また、照射応答性評価の一環として、300~500°Cで鉄イオンを約3dpaまで照射し、照射前後のナノ硬さの変化より照射硬化に対する照射温度依存性を調べた。

3. 実験結果及び考察

3.1 B₄C及び316鋼のイオン照射後焼鈍による微細組織変化

He⁺イオン照射(ピークで5000appm)したB₄CのTEM像を図1((a)-(c))に示す。図のように、焼鈍時間に連れて、キャビティの成長と共に数密度が低下した(画面の中央付近で、注入量ピーク; g<110)。照射ままの試料では、回折スポットに多少のストリークが見られたが、結晶構造は維持されたようである。316鋼では、照射で、主に、格子間原子型転位ループ(コントラスト分布で評価)が導入され、加熱保持後には、転位ループの数密度減少と共に、大きさの増

[2024202018]

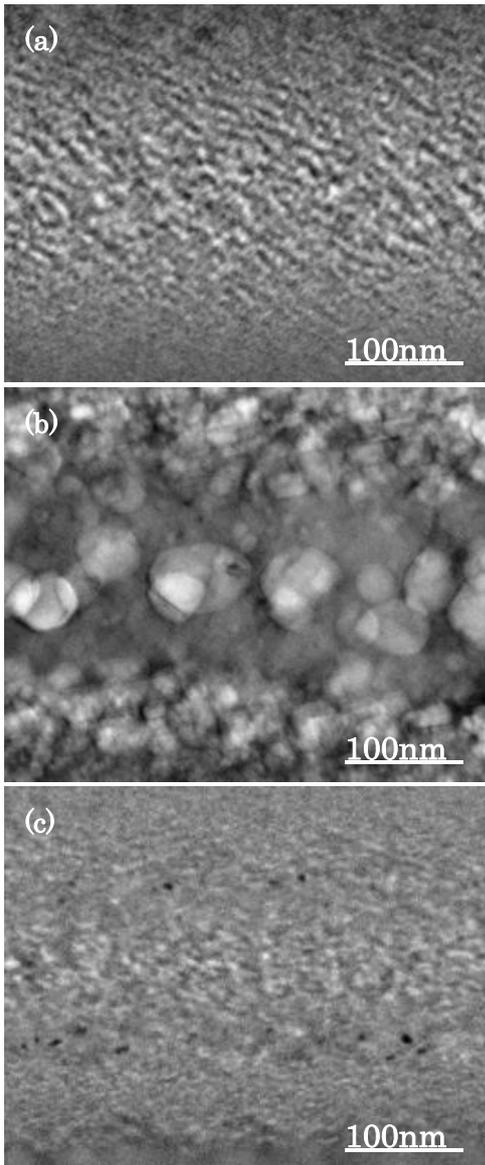


Fig. 1 TEM Images of (a) as-irradiated B₄C, (b) B₄C heat-treated at 1273 K for 10³ s after irradiation and (c) B₄C heat-treated at 1473 K for 10⁴ s after irradiation.

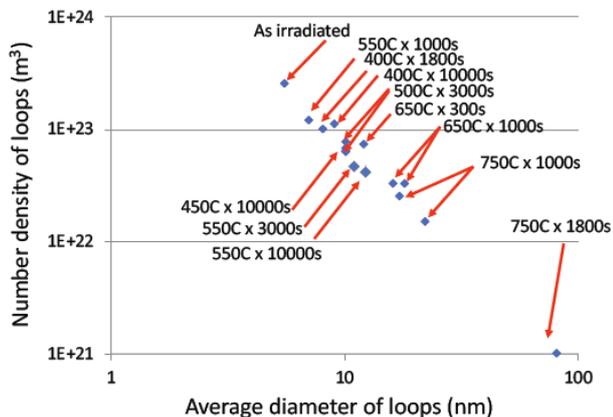


Fig. 2 Changes of dislocation loops in 316 SS annealed at variety of heat treatment conditions.

加が見られた。これを図 2 に示す。転位ループは、格子間原子型と考えられ、従って、ループの成長は、空孔の放出によるものと推定される。

照射後焼鈍の条件に従い、微細組織は特徴的な変化を示す。事故時の温度及び時間領域によるが、微細組織解析は、事故過程推定に有用と考えられる。

3.2 Ti-15-3 合金を用いた耐照射性大強度陽子加速器ビーム窓の開発

サンプルの化学成分分析の結果、酸素濃度が目標値の約 3 倍と高かった。

高温圧縮試験結果を図 3 に示す。歪み速度の増加に従い最大応力が増加する。強さは圧下率に大きく依存しなかった。参考データ (Kobelco; 800°C) と比較して概ね 8 割強の強度を保有している。試験後の試験片表面の目視観察の結果、クラックは認められ

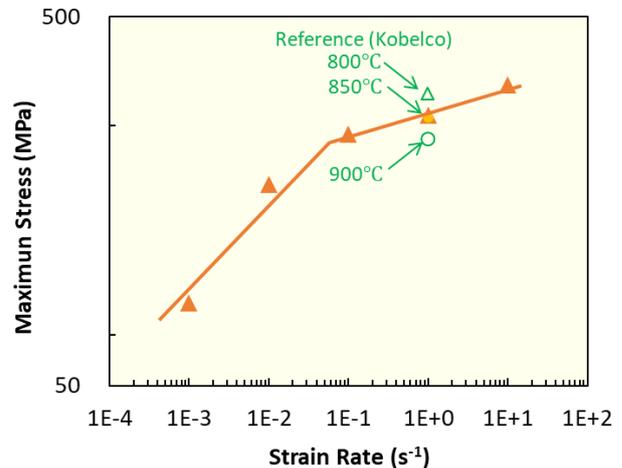


Fig. 3 Strain rate dependence of maximum stress in Ti-15-3 alloy compression tested at 1063 K.

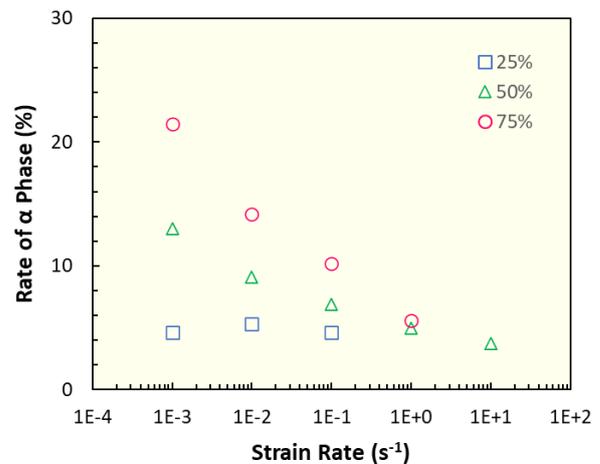


Fig. 4 Strain rate dependence of α phase ratio in Ti-15-3 alloy compression-tested at 1063 K.

なかった。

組織に占める α 相の割合の歪み速度依存性を図 4 に示す。圧下率 50%と 75%では、歪み速度の増加に伴

[2024202018]

い α 相の割合が減少するが、圧下率 25%では、 α 相の割合は歪み速度に大きく依存せずほぼ一定値である。本試験条件の範囲内では α 相の割合は 20–25%に漸近する。

試験温度の 790°Cでは β 相が準安定であるにも拘わらず α 相が析出・増加した原因は、先ず過剰な酸素濃度によって β 変態点が上昇し、 $\alpha + \beta$ 相領域での試験となってしまったこと、また、歪速度が遅いとそれだけ暴露時間が長いため、歪み速度が遅いほど $\alpha + \beta$ 相の相平衡に近づいて α の量が増えたと考えられる。

本研究に基づき、熱間鍛造条件の最適化を行い、結晶粒の微細化などで機械的特性を向上させることにより、実機ビーム窓の製造に大きな見通しを得られることが期待される。

3.3 高エントロピー化を目指した新しい鉄基低放射合金の開発

Fe-20Mn-15Cr-5.0Al-1.5V-1.0C 合金の X 線回折パターンと EBSD 像を図 5 の(a)と(b)にそれぞれ示す。同定された結晶構造は BCC と FCC で、本合金は 2 相であった。それぞれの割合は、重量比で BCC 相が 81.3%、FCC 相が 18.7%であった。

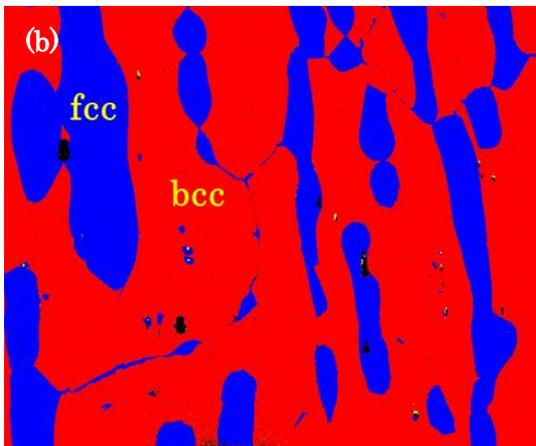
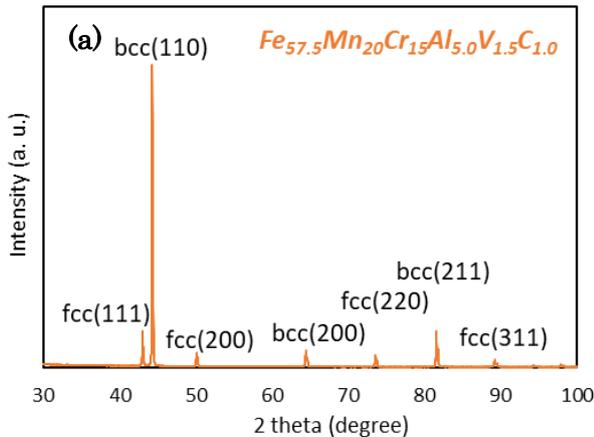
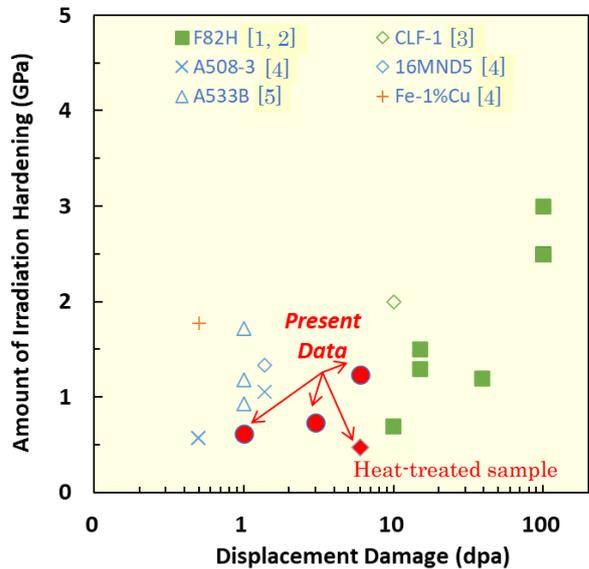


Fig. 5 (a) X-ray diffraction pattern and (b) EBSD phase map in Fe-Mn-Cr-Al-V-C alloy.

まま材のビッカース硬さは 222 HV、0.2%耐力は 475 MPa、引張り強さは 640 MPa、全伸びは 45%であった。引張り強さと全伸びは、代表的な低放射化鋼の一つである F82H 鋼 (IEA ヒート材) の引張り強さと同等、全伸びは 2 倍余りであった。熱処理条件等の最適化により、強度、延性等の更なる向上が期待される。

代表的な圧力容器鋼、核融合構造材料、及び本合金の照射硬化量の比較を図 6 に示す。本合金の照射硬化量は、代表的な核融合構造材料である F82H 鋼の照射硬化量と同等と考えられる。しかし、ある条件で熱処理を施した本合金の照射硬化量は大変小さいことが明らかになりつつあり、熱処理条件の最適化により大変優れた耐照射性の発現が期待できる。



4. まとめ

- オーステナイト鋼(316 鋼)に、2 重イオンビーム照射(10MeV Fe 及び 1MeV He)で、ピーク位置近傍で、1dpa 程度の弾き出し損傷及び 10appm の He を 300°Cで照射し、微細な転位ループ等を導入した後、時効(400-750°C x 1000-10000s)したところ、格子間原子型転位ループの数密度は低下し、平均的な大きさは増加した。また、炭化ホウ素(B4C)に 1MeV He イオンを照射し、飛程付近での濃度を 5000appm 程度にして時効(1000-1200°C x 1000-10000s)したところ、キャビティの形成/成長が見られた。適用した時効条件での微細組織変化は大きく、このため照射損傷を受けて導入された微細組織は、事故時の加熱で、大きく変化すると思われるため、核燃料デブリ等に混入する小型の部材の微細組織から事故時の温度に関する知見が得られる可能性が示された。

[2024202018]

2. 近い将来の高温鍛造に向けた高温変形挙動の予備調査の結果、VIF 溶解は酸素が多く、イットリアの混在(α/β 領域での加工の可能性も)にも拘わらず、加工性は問題なく、強度の著しい低下も生じなかった。歪み速度が速いと β の微細なサブグレインとなり、バウンダリに微粒 α が多く析出し、歪み速度が遅いとサブグレインが大きく、サブバウンダリーは不明瞭になっていく。圧下率 50%と 75%では、歪み速度の増加に伴い α 相の割合が減少し、圧下率 25%では、 α 相の割合は歪み速度にあまり依存しない。歪み速度が遅いと(概ね $<0.1/s$)、圧縮時間の増加に伴い α 相の割合が増加した。
3. 原子炉用構造材料等への適用を目的とした鉄基低放射化合物(Fe-Mn-Cr-Al-V-C)を開発している。本系合金は、高放射線場での使用で放射化が問題となる Ni, Co, Mo, Nb のような元素を含まず、また高エントロピー合金化を視野に設計している。本合金は主に BCC 相と FCC 相より構成される 2 相固溶体で、従来のフェライト鋼よりも優れた強度と延性を示す。300°C、6 dpa での照射硬化量は約 1.2 GPa であり、核融合構造材料や圧力容器鋼と同等あるいは優れている。BCC 相と FCC 相の割合や加工熱処理等の最適化により、強度等や耐照射性の更なる向上が期待できる。

参考文献

- [1] M. Ando, et al., Synergistic effect of displacement damage and helium atoms on radiation hardening in F82H at TIARA facility, J. Nucl. Mater., 329 (2004) 1137-1141.
- [2] M. Ando, et al., Evaluation of hardening behaviour of ion irradiated reduced activation ferritic/martensitic steels by an ultra-micro-indentation technique, J. Nucl. Mater., 307-311 (2002) 260-265.
- [3] H. Fu, et al., Effect of irradiation temperature on radiation hardening of CLF-1 steel, Fus. Eng. Des. 189 (2023) 113488.
- [4] X. Liu, Evaluation of radiation hardening in ion-irradiated Fe based alloys by nanoindentation, J. Nucl. Mater., 444 (2014) 1-6.
- [5] H. Watanabe, et al., Hardening and microstructural evolution of A533b steels irradiated with Fe ions and electrons, J. Nucl. Mater., 471 (2016) 243-250.