

称号及び氏名 博士（工学） 西 山 裕 孝

学位授与の日付 平成 21 年 3 月 20 日

論 文 名 「Study on Intergranular Embrittlement due to
Impurity Segregation in Reactor Pressure Vessel
Steels and Its Evaluation Method」

(原子炉压力容器鋼の不純物偏析による粒界脆化と
その評価法に関する研究)

論文審査委員 主査 岩瀬 彰宏

副査 高杉 隆幸

副査 奥田 修一

副査 堀 史説

論文要旨

原子炉压力容器鋼の照射脆化は、プラント毎に行われる監視試験、すなわち炉内に監視試験片を装荷し定期的に取り出して脆化の程度を確認する試験の結果と、中性子照射量と材料組成をパラメータとして国内の監視試験データを統計処理して作成された脆化予測式で評価されている。30年運転を迎える軽水炉に対して行われる高経年化技術評価では、安全上最も重要な機器である原子炉压力容器が、高い中性子照射量に達する60年運転後の照射脆化が予測され、破壊力学によって健全性が確認される必要がある。また、国の「高経年化対応技術戦略マップ」では、70年以上の運転も見据えた脆化予測の信頼性向上のための研究が必要とされている。これら未経験の非常に高い照射量領域で、現行の経験的・統計的手法による脆化予測式では予測精度は不十分なため、鋼材の

結晶粒内において中性子照射によって生じる銅富化析出物と格子間原子集合体による硬化型脆化を合算するという、メカニズムに立脚した脆化予測式が提案されている。しかし、この予測式は結晶粒内の照射損傷のみを対象としており、欠陥組織の集合体であるため潜在的に強度が弱い“結晶粒界”を考慮していない。

本論文では、材料中の不純物元素リン (P) が結晶粒界に偏析することに着目し、熱及び中性子照射による偏析と脆化の関係についての系統的な研究について記す。最初に熱のみによる効果を調べる研究として、原子炉压力容器の使用温度で等温加熱試験を実施した。すなわち、等温加熱により P が粒界に偏析する速度を評価し、粒界での P の濃度 (粒界 P 濃度) と脆化の指標である延性脆性遷移温度 (DBTT: 材料の破壊様式が延性から脆性へ変化する温度) の定量的な関係を求め、P による粒界強度の低下メカニズムについて考察した。次に、鉄 (Fe) に P を添加したモデル材を中性子照射し、照射によって誘起される偏析 (照射誘起偏析) のメカニズムを解明した。また、商用原子炉の压力容器で実際に使用される A533B などの鋼材を高照射量領域まで中性子照射し、粒界 P 濃度と機械的性質の関係を調べ、高照射領域では粒界脆化が粒内の硬化型脆化に重畳し、脆性破壊モードがへき開破壊から粒界破壊へと変化する条件を明らかにした。さらに、監視試験により、粒界脆化材の破壊靱性を評価できる手法を確立した。以下、論文各章に関して要旨を述べる。

第 1 章では、序論として、原子炉压力容器鋼の使用条件、脆化メカニズム、脆化評価に関する従来知見を述べ、本研究の意義と目的を示した。

第 2 章では、運転温度 (290°C) で熱のみによる P の粒界偏析を予測するために必要な拡散係数、及び粒界強度が低下するメカニズムを明らかにし、原子炉压力容器鋼での粒界 P 濃度と脆化の関係を定量化することを目的とした研究の結果を記した。P は、格子歪みエネルギーが粒界では粒内に比べて小さいことを駆動力として熱のみでも粒界に偏析する。これまでの報告では、290°C では偏析の発生に長時間を要するという試験上の困難さから、粒界偏析の予測に必要な拡散係数は 450°C 以上の高温で測定されていた。本研究では、原子炉压力容器鋼を 300°C で 6 万時間以上の等温加熱試験を行い、運転温度域での拡散係数を初めて実測した。P による粒界強度の低下は古くから知られていたが、そのメカニズムについては「粒界の P は周囲の Fe 原子と共有結合的な強い結合をするため、Fe 原子同士の結合が弱められ、そこから結合が切れる」という定性的な説明に留まっていた。そこで、Fe-P の 2 元モデル材について、第一原理計算によって粒界及びその近傍の原子間相互作用を評価した結果、粒界に偏析した P 原子が互いに隣

接し反発しはじめると粒界強度が低下すること、それに伴い偏析エネルギーが低下することがわかった。種々の粒界 P 濃度を有する鋼材から、粒界 P 濃度の増加に伴い偏析エネルギーが低下することを実験的に示すことができた。実用上重要な粒界 P 濃度と粒界強度の低下の結果として生じる DBTT の上昇の関係については、粒界 P 濃度 10% の増加は DBTT を 40°C シフトさせることを明らかにした。これらの結果から、相当に長時間経過しても、熱のみでは粒界脆化は発生しないという結論を得た。

第 3 章では、Fe に P、硫黄 (S)、炭素 (C) を添加したモデル材を製作し、中性子照射後に等温加熱 (焼鈍) 試験を行い、照射欠陥の回復移動過程で P の粒界偏析が誘起されるメカニズムを実験的に検討した。焼鈍の温度及び時間を変えた材料の粒界分析を行い、粒界 P 濃度と焼鈍時間の関係を求めた結果、压力容器の使用温度 (290°C) に近い 300°C を含め、いずれの温度においても、中性子照射材は焼鈍によって短時間で粒界 P 濃度が高くなった。一方、非照射材の焼鈍では粒界 P 濃度はほとんど変化しないため、照射欠陥によって P の偏析が誘起されることが明確に示された。この焼鈍試験データを用いて、中性子照射材の P の拡散係数を評価し、その温度依存性から活性化エネルギーを求めた。その値から、照射誘起偏析は、P 原子と Fe 原子が格子点位置を中心とする混合亜鉛型格子間原子を生成し、これが回転、分解することで隣の格子間位置に P 原子が移動するというメカニズムによって生じることを明らかにした。また、焼鈍温度が高いほど、また、焼鈍時間が長くなるほど、粒界では P の逆偏析が起こり、これは空孔と P 原子の位置交換によるものであることを示した。さらに、中性子照射材では、P 偏析と同時に粒界の C が涸渇するという重要な知見を得た。C は粒界を強化する効果があるため、C の涸渇は粒界脆化を助長するという結論に達した。S の含有率が高い場合には、S も粒界に偏析し粒界脆化を引き起こすという結果も得た。P、C、S の粒界濃度と硬さを関数とする DBTT 評価式から、P に比べ、C 及び S の粒界における濃度変化の方が DBTT に大きく影響することを定量的に示した。

第 4 章では、原子炉压力容器鋼について中性子照射による粒界 P 濃度と機械的性質への影響を調べ、粒界脆化の発生条件を明らかにすることを目的とした研究の結果を記述した。粒界 P 濃度と P 含有率及び中性子照射量の関係から、60 年運転後に国内加圧水型原子炉 (PWR) の压力容器が到達する中性子照射量 ($5 \times 10^{23} \sim 1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$) で、中性子照射によって P の粒界偏析が誘起されることを明らかにした。P は照射硬化の原因にもなるとされているが、そのメカニズムは十分に解明されていない。そこで、個々の原子の 3 次元マッピングが可能なアトムプローブによる分析を中性子照射材で行った。

その結果、P含有率の増加に伴い、結晶粒内に平均直径4~5nmのP原子のクラスターが生じることが分かり、また、空孔型欠陥を敏感に捉えることのできる陽電子消滅法を用いた実験から、このP原子クラスターは空孔によって安定化することが分かった。次に、粒界P濃度と、DBTT及び降伏応力の関係から、中性子照射された原子炉圧力容器鋼で粒界脆化の発生条件を検討した。硬化型脆化によつてのみDBTTが上昇する場合、そのシフトと降伏応力の上昇量は0.65の傾きを持つ直線関係にあることが経験的に知られている。すなわち、データがこの直線上にある場合には、粒界脆化の工学的な影響は無視できる。本研究で得られたデータから、粒界P濃度の中性子照射による増加量が12%以下では、ほぼ上記の傾きを有する直線関係が認められ、粒界脆化は発生しないことを明らかにした。また、国内PWR実機材でP含有率が高い場合でも、60年運転後における粒界P濃度の増加量は10%未満であり、粒界脆化が発生する可能性が極めて低いことを示した。このように、本研究では、原子炉圧力容器鋼のP含有率をこれまでにない範囲で調整し、材料照射試験用原子炉(JMTR)を活用して高照射量領域まで中性子照射試験を行い粒界脆化が発生する条件を明らかにした。

第5章では、粒界脆化材に対する破壊靱性評価手法の確立を目指した研究結果を記した。原子炉圧力容器鋼の中性子照射による破壊靱性の変化は、監視試験においてシャルピー衝撃試験で求めるDBTTの上昇と等しいと仮定され、照射前の破壊靱性をDBTTの上昇分だけシフトさせて評価されている。このため、破壊靱性を直接評価する方法であるマスターカーブ(MC)法が整備されつつある。MC法では、破壊靱性値(K_{Jc})のばらつきを最弱リンク説に基づくワイブル分布にあてはめ、その分布の温度依存性を一本の指数型曲線で表現する。しかし、MC法は硬化型脆化の脆性破壊様式である粒内のへき開破壊を対象としている。最弱リンク説に従う脆性破壊で K_{Jc} はワイブルプロットで直線に分布する。全面がへき開破壊の場合では K_{Jc} は直線的に分布したが、粒界脆化材の K_{Jc} では途中で特徴的な折れ曲りが生じた。これは、粒界脆化材では粒界の破壊強度がへき開破壊強度より低下し、測定される K_{Jc} が破壊発生時の破壊様式に応じ、へき開破壊による高 K_{Jc} 直線データ群と、粒界破壊による低 K_{Jc} 直線データ群に別れるためである。MC法の標準手法では全データを同一の破壊様式によるものとして扱うので、へき開破壊による高 K_{Jc} データの影響で非安全側の評価になってしまうことを示した。このため、低 K_{Jc} データを確実に評価し、粒界脆化を破壊力学評価に反映できる方法を確立した。こうして求めた粒界脆化材の破壊靱性が、MC法で示される温度依存性とほぼ一致することも明らかにした。本研究により粒界脆化による破壊靱性の低下を、監視

試験で確実にとらえる事ができるようになった。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、軽水炉の長期利用を進める上で重要な高中性子照射量領域での原子炉圧力容器鋼の粒界脆化を取り上げ、実証的な脆化データを取得し評価するとともに脆化に大きな影響を及ぼす現象の解明を図り、照射脆化予測の信頼性を高めることを目的としたものであり、以下の結果を得た。

- (1) 最初に照射による影響を除いた研究として、原子炉圧力容器の使用温度で等温加熱試験からリン (P) が粒界に偏析する速度を評価し、粒界での P の濃度 (粒界 P 濃度) と、脆化の指標である延性脆性遷移温度 (DBTT) の定量的な関係を求め、相当に長時間経過しても熱のみの影響では粒界脆化は発生しないことを示した。また、第一原理計算によって粒界及び近傍の原子間相互作用を評価することで、粒界に偏析した P 原子が互いに隣接し反発しはじめると粒界強度が低下することを明らかにした。
- (2) 鉄 (Fe) に P を添加したモデル材を材料試験炉 (JMTR) で中性子照射し、中性子照射材の焼鈍回復実験から、照射誘起偏析は、P 原子と Fe 原子が格子点位置を中心とする混合亜鈴型格子間原子を生成し、これが回転、分解することで隣の格子間位置に P 原子が移動するというメカニズムによって生じることを明らかにした。
- (3) 原子炉圧力容器鋼について、JMTR を利用して求めた粒界 P 濃度と P 含有率及び中性子照射量の関係から、国の高経年化技術評価の目安である 60 年運転後に国内加圧水型原子炉 (PWR) の圧力容器が到達する中性子照射量 ($5 \times 10^{23} \sim 1 \times 10^{24}$ n/m²) では、粒界 P 濃度の増加量は 10%未満であり、この場合、粒界脆化が発生する可能性が極めて低いことを示した。
- (4) 粒界脆化材では粒界の破壊強度が粒内のへき開破壊強度より低下し、測定される破壊靱性値 (K_{IC}) は、破壊発生時の破壊様式に応じ、ワイブルプロット上でへき開破壊による高 K_{IC} 直線データ群と、粒界破壊による低 K_{IC} 直線データ群に別れることを見出した。粒界脆化による低 K_{IC} データを確実に評価する方法の提案し、原子炉圧力容器の監視試験で粒界脆化を破壊力学的に反映できる方法を確立した。

以上の結果は、原子炉压力容器鋼の照射脆化の長期予測の妥当性を判断するための技術基盤の構築に大きく貢献するものである。また申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有していることを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。