



JAEA-Research

2006-013



JP0650726

## 実機シュラウド材の3次元アトムプローブ分析 (受託研究)

Analyses of Core Shroud Materials by Three Dimensional Atom Probe  
(Contract Research)

近藤 啓悦 根本 義之 三輪 幸夫 加治 芳行 塚田 隆  
永井 康介\* 長谷川 雅幸\* 大久保 忠勝\* 宝野 和博\*

Keietsu KONDO, Yoshiyuki NEMOTO, Yukio MIWA, Yoshiyuki KAJI, Takashi TSUKADA,  
Yoshiyasu NAGAI\*, Masayuki HASEGAWA\*, Tadakatsu OHKUBO\* and Kazuhiro HONO\*

原子力基礎工学研究部門  
腐食損傷機構研究グループ

Research Group for Corrosion Damage Mechanism  
Nuclear Science and Engineering Directorate

December 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。  
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。  
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)  
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター\*では実費による複写  
頒布を行っております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4  
日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課  
電話029-282-6387, Fax 029-282-5920

\* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency  
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to  
Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,  
Japan Atomic Energy Agency  
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan  
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5901

実機シラウド材の 3 次元アトムプローブ分析  
(受託研究)

日本原子力研究開発機構  
原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット  
近藤 啓悦\*、根本 義之、三輪 幸夫、加治 芳行、塚田 隆  
永井 康介<sup>\*1</sup>、長谷川 雅幸<sup>\*1</sup>、大久保 忠勝<sup>\*2</sup>、宝野 和博<sup>\*2</sup>

(2006 年 1 月 27 日 受理)

沸騰水型軽水炉(BWR)炉心シラウドなどにおいて低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ(SCC)発生が報告されている。原因調査の結果、き裂は主として粒界を進展していくことが明らかとなった。結晶粒界に沿ったき裂進展の律速因子として、結晶粒内や結晶粒界近傍において従来の FE-TEM/EDS 分析法では捉えることのできないような溶質元素の不均一分布があると考え、現在最も高い空間分解能を有する分析装置である 3 次元アトムプローブにより、BWR 炉心シラウドから採取されたサンプル(SUS316L)の分析を行った。

分析の結果、粒内において偏析および析出物生成、スピノーダル分解などに伴う溶質元素の不均一分布は観察されなかった。この分析結果は比較材として用意した SUS316L 溶体化材の分析結果と同じであった。結晶粒界の分析の結果、粒界において原子層レベルでも明確な Cr の欠乏層が存在しなかつたことから、低炭素ステンレス鋼の SCC には Cr 欠乏による耐食性劣化とは異なるき裂進展機構が存在することが明確に示された。他の溶質元素については Mo および Si が、粒界において従来の FE-TEM/EDS によって分析された濃度値よりも高濃度で濃縮している可能性が示唆された。今後は、Mo や Si の粒界における顕著な濃縮がき裂進展に及ぼす影響を検討していく必要がある。

---

本報告書は(社)腐食防食協会の受託研究「高温純水における低炭素ステンレス鋼の SCC メカニズム研究」の成果の一部である。

原子力科学研究所 (駐在) : 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

※ 博士研究員

\*1 国立大学法人 東北大学

\*2 独立行政法人 物質・材料研究機構

Analyses of Core Shroud Materials by Three Dimensional Atom Probe  
(Contract Research)

Keietsu KONDO<sup>※</sup>, Yoshiyuki NEMOTO, Yukio MIWA, Yoshiyuki KAJI,  
Takashi TSUKADA, Yoshiyasu NAGAI<sup>\*1</sup>, Masayuki HASEGAWA<sup>\*1</sup>,  
Tadakatsu OHKUBO<sup>\*2</sup> and Kazuhiro HONO<sup>\*2</sup>

Division of Fuels and Materials Engineering  
Nuclear Science and Engineering Directorate  
Japan Atomic Energy Agency  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 27, 2006)

There has been an increasing number of stress corrosion cracking (SCC) incidents on low carbon austenitic stainless steels used in boiling water reactor (BWR) environments. To reveal the acceleration factor of intergranular crack propagation from the viewpoint of solute distribution in stainless steels, the material extracted from a core shroud of Japanese BWR was analyzed by the three dimensional atom probe (3DAP), which has the highest spatial resolution among the various microanalytical techniques.

It was revealed by statistical analysis on 3DAP data that solute elements, such as Fe, Cr, Ni, Mo, Mn, Si, are randomly distributed in matrix of the shroud material. This result means that solute was not segregated or precipitated and was not form spinodal decomposition during the service. The concentration profile in the vicinity of grain boundary obtained from 3DAP dataset showed the random distribution of Cr. This result shows that degradation of the corrosion resistance induced by depletion of Cr was not responsible for the crack propagation along grain boundaries in low carbon stainless steel. On the other hand, enrichment of Mo and Si was observed at grain boundary. The width of the enriched zone was about 2 nm across the grain boundary, and the concentration of those elements could be much higher than the concentration obtained by field emission transmission electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy (FE-TEM/EDS). Therefore, it is necessary to study about the effects of enrichment of Mo and Si as a potential contributor to SCC.

---

Present study is entrusted from Japan Society of Corrosion Engineering.

※ Post-Doctoral Fellow

\*1 Tohoku University

\*2 National Institute for Materials Research

**Keywords:** Austenitic Stainless Steel, Stress Corrosion Cracking, Core Shroud Materials, Three Dimensional Atom Probe, Grain Boundary, Segregation

This is a blank page.

## 目次

1. 序論	1
2. 3次元アトムプローブ(3DAP)	2
2. 1 原理と特徴	2
2. 2 3次元アトムプローブによる材料研究とSCC研究への応用	3
2. 3 3次元アトムプローブの装置開発の現状	4
2. 3. 1 レーザー補助3次元アトムプローブ	4
2. 3. 2 局在型電界アトムプローブ	5
3. 実験方法	6
3. 1 供試材	6
3. 2 アトムプローブ分析試料の作製	6
3. 2. 1 粒内分析用試料の作製法	6
3. 2. 2 粒界分析用試料の作製法	6
3. 3 アトムプローブ分析実験	7
4. 結果と考察	9
4. 1 粒内の分析結果	9
4. 2 粒界の分析結果	10
4. 3 従来の研究手法との比較	12
5.まとめ	14
謝辞	14
参考文献	15

## Contents

1. Introduction	1
2. 3 dimensional atom probe(3DAP)	2
2.1 Principle and features	2
2.2 Material research using 3DAP and application for SCC studying	3
2.3 Study of development of atom probe apparatus	4
2.3.1 Laser assisted 3 dimensional atom probe	4
2.3.2 Local electrode atom probe	5
3. Experimental procedure	6
3.1 Materials	6
3.2 Specimen preparation for 3DAP analysis	6
3.2.1 Specimen preparation for the matrix analysis	6
3.2.1 Specimen preparation for the grain boundary analysis	6
3.3 3DAP Analyses	7
4. Results and discussion	9
4.1 Analyses of matrix	9
4.2 Analyses of a grain boundary	10
4.3 Comparison with the result of FE-TEM/EDS analysis	12
5. Summary	14
Acknowledgement	14
References	15

## 1. 序論

近年、沸騰水型軽水炉(Boiling Water Reactor : BWR)炉心シラウドおよび再循環系配管における応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking : SCC)の発生事例が報告されている。このき裂は低炭素オーステナイト系ステンレス鋼に生じていることから、熱鋸敏化による粒界 Cr 濃度の低下とそれに伴う耐食性劣化ではき裂進展機構を説明することができないとされている。そのため、従来認知されているオーステナイト系ステンレス鋼の SCC 進展機構とは異なる SCC 機構の解明が急がれている。日本原子力研究開発機構(旧・日本原子力研究所)が実施した調査<sup>1,2)</sup>により、実機シラウドにおいて発生したき裂は IGS SCC として内部へ進展したことが明らかになっているが、詳細な進展機構については依然として明確になっていない。

き裂伝播に対して、結晶粒界近傍の元素偏析や介在物の生成などが影響を及ぼしている可能性が考えられるが、これまでの電界放射型透過電子顕微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscopy : FE-TEM) に装備されているエネルギー分散型 X 線分析装置(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS)による粒界元素分析の結果<sup>1)</sup>では、SCC の発生・進展につながるような、Cr 欠乏や粒界析出物などは確認されていない。

しかし、もし粒界における Cr 偏析領域が数原子層の局所的な場合、FE-TEM/EDS 分析の空間分解能と定量性では濃度変化を捉えられない可能性がある。そのため本研究では、TEM によって観察することが難しいナノスケールのクラスターなども定量分析することができる 3 次元アトムプローブ(3 Dimensional Atom Probe : 3DAP)を用いることで、溶質元素分布の観点から SCC 機構に対する新たな知見を得ることができると考え、実際にひび割れを発生した実機炉心シラウド材の分析を実施した。

実機炉心シラウド材を 3DAP によって分析した前例は無く、またこの分析法をオーステナイトステンレス鋼の SCC 研究に適用している例も多くはない。そのため、本報告書ではまず 3 次元プローブ分析法の基本原理に簡単に触れ、次にシラウド材をアトムプローブ分析する際の実験方法、分析データとその解析方法について記述する。

## 2. 3次元アトムプローブ (3DAP)<sup>3)</sup>

### 2. 1 原理と特徴

Fig.1に直線型3次元アトムプローブの原理を模式的に示す<sup>4)</sup>。試料は電解研磨や収束イオンビーム(Focused Ion Beam : FIB)法<sup>5,6)</sup>などにより作製した先端の半径が50 nm程度の非常に先鋭な針状試料である。この針状試料を60 K程度まで冷却する。試料に正の電圧をかけると針の先端には非常に高い正電界がかかる。試料先端が約 $5 \times 10^{10}$  V/mの静電界に晒されると、試料表面の原子が原子面の端から順次イオン化される。このような現象は電界蒸発と呼ばれる<sup>7)</sup>。5~10kVの正電圧を針状試料に印加し電界蒸発を起こさせるためには、先端の曲率半径が約50 nm程度の針状試料を作製しなければならない。

定常電圧(DC電圧)にパルス電圧を重ね合わせて試料に印加し原子を電界蒸発させることで、原子がイオン化される瞬間すなわちパルス電圧を印加した瞬間から、加速されて検出器に到達するまでの飛行時間を測定することができる。イオンのエネルギーは印加電圧から分かるため飛行時間測定によりイオンの質量を決定することができる。しかし、パルス電圧が100%イオンに伝達しないことがある。その場合、イオンの飛行時間を正確に測定してもイオンのエネルギーに広がりが生じているので質量を決定することができない。このようなイオンのエネルギー欠損を補正するために、改良された3次元アトムプローブでは、イオンの飛行時間にエネルギー補償を行うためのリフレクトロンと呼ばれる静電反射板が装備されておりエネルギー補償型3DAP(Energy Compensated 3DAP; EC-3DAP)と呼ばれる<sup>8)</sup>。

試料表面から電界蒸発したイオンはマイクロチャンネルプレート(Microchannel Plate; MCP)とその背面に設置された蛍光板から構成される位置敏感型検出器に到達し、そこで個々のイオンの飛行時間を測定すると同時に入射イオンの検出器上での(x,y)座標を測定する。電界蒸発したイオンがMCPに入射すると二次電子が発生し、二次電子は増幅され背面に設置された蛍光板に入射する。蛍光板は二次電子のエネルギーを受け取り蛍光する。蛍光点はイオンがMCPに入射した位置を反映するので、この輝点を高速CCDカメラで検知することでイオンの位置決定ができる。このように3DAPでは個々のイオンの質量電荷比と座標を決定することができるから、直接2次元の原子マップを描くことができる。原子は試料の最表面からしかイオン化されないので、このような最表面層からの2次元原子マップを連続的に収集すると、表面から順次試料の深さ方向への原子を検出することができ、それらの座標と質量のデータから原子位置を3次元的に再構成することができる。直径100 nm程度の針状試料から蒸発する原子を一つずつ数えているので、3DAPで分析できる領域には必然的に制約があり、典型的な分析領域は通常の場合、最大でも約 $10 \times 10 \times 100$  nm<sup>3</sup>程度の極めて小さな体積となる。

以下に3DAPの特色、性能についてまとめる<sup>9)</sup>。

#### 【特色】

- 多元合金試料中の個々の原子位置をサブナノメーター(深さ方向には原子面)の分解能で表示可能である。
- イオンの種類を飛行時間測定により同定するので検出効率が原理的には質量にかかわらず一定

である。したがって窒素、酸素、炭素、ボロンなどの実用材料で特に重要な軽元素の定量分析が可能である。

- マトリクス中に埋もれたナノ粒子について母相の影響をうけずに組成を定量的に分析することができる。
- FE-TEM/EDS の検出限界以下の溶質原子クラスターを検出し、定量的な濃度決定をすることが可能である。

### 【性能、限界】

- 1 at.%以下の微量添加元素であっても、その分布を知ることができ、数十原子程度のクラスターも十分に観察が可能である。
- 位置敏感検出器を構成する MCP の検出効率は 50~60%程度であるため、アトムプローブによる分析は電界蒸発した原子の約 50~60%をランダムに検出していることになる。これは、溶質元素の濃度測定において統計的なゆらぎを生じる原因となっている。<sup>10)</sup>
- 分析時に針状試料は電界応力によって頻繁に破壊するため、アトムプローブ分析が継続不可能になる。統計的に意味のあるデータを収集するためには何度も同じ実験を繰り返す必要がある。

## 2. 2 3次元アトムプローブによる材料研究と SCC 研究への応用

金属材料の機械特性や磁気特性、電気特性はその微細組織に影響されるため、材料に対する熱処理、塑性変形などの処理条件を変化させることにより微細組織の制御を行うことで、それぞれの用途に適した機能・特性を有する材料の開発が行われており、また材料の微細組織が諸特性に及ぼす影響についての研究が 3DAP を用いて行われている。

例えば、Fe 基非晶質合金を結晶化させナノ結晶組織を得ることにより非常に優れた軟磁気特性を有するようになるが、その特性・機能発現のメカニズム研究に 3DAP 分析が有効な手段となっている<sup>11)</sup>。また、構造材料として用いられている実用アルミニウム合金の時効析出による強化機構に関する研究へも応用されている。アトムプローブ分析により、合金内に生成する非常に微細な(数 10 nm) クラスターや析出物の構造や組成についての定量的な情報を得ることができため、合金への微量添加元素が核生成に及ぼす影響や時効析出の前駆段階にあらわれるクラスター形成過程などを研究することが可能となっている<sup>12)</sup>。

一方、材料劣化の原因を調査するための手法として 3DAP を用いる研究報告もある。原子力材料の分野では、原子炉圧力容器鋼として使用されている A533B 鋼中に生成する銅リッチ・クラスターと機械特性の相関に関する研究が行われている。生成するクラスターのサイズは約 1nm 程度であることから FE-TEM/EDS では構造解析や定量的な組成を同定することが難しかったが、アトムプローブの出現により詳細解析が進められるようになっている<sup>13-17)</sup>。研究には、熱処理材および照射材、原子炉実機材などが試料として使用されおり、材料の脆化機構との相関についての研究がなされている。

オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 研究に 3DAP 分析を用いた研究報告は少なく、熱鋭敏化材の結晶粒界近傍における Cr 濃度の評価を行った研究<sup>18)</sup>や、商用 SUS304 および SUS316 鋼

のプロトン照射材の粒界分析結果の報告<sup>19)</sup>に留まっている。この研究分野では、材料の結晶粒界近傍における溶質元素（主として Cr 原子）の濃度分布に焦点が当てられていたが、既存の FE-TEM/EDS 分析によってその濃度変化を捉えることが可能であったため、3DAP 分析の利用した研究例が少なかったと考えられる。

本研究で取り扱う、粒界割れが発生した実機炉心シラウド材（低炭素オーステナイト系ステンレス鋼）の結晶粒界近傍における FE-TEM/EDS 分析の結果では、明確な Cr 元素の不均一分布は捉えられなかつた<sup>1)</sup>。しかしながら、実機シラウド材のき裂発生部などにおいては、溶接時および使用期間での熱履歴並びに低線量の照射によって、従来の手法では捉えらえられないレベルでの偏析等が起こっている可能性も予想される。そのため、実機シラウド材の研究に 3DAP を応用し、粒界に沿ったき裂進展に対して溶質元素の粒界偏析が寄与しているか否かを明確にするために、3DAP を応用し新たな知見を得る必要があると考えられる。

## 2. 3 次元アトムプローブの装置開発の現状

本研究では、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の SCC 機構解明のために、実機シラウド材の 3DAP 分析を行い、FE-TEM/EDS 分析よりも高い空間分解能で溶質元素の粒界偏析を検出することを目標として実験を行っている。しかしながら、本研究でも用いている 3DAP 装置は分析試料の破壊が高頻度で発生し分析を継続できないという、本研究に限らずアトムプローブ分析を用いた材料研究に共通する問題がある。分析の際には電界蒸発時の原子の熱振動を抑制するため試料は低温に保持するが、これにより試料が脆化し破損率が高まっていると考えられる。特に、本研究で用いている SUS316L オーステナイト系ステンレス鋼の場合、溶体化処理材の分析成功率は比較的高いが、冷間加工などにより転位の導入された材料の分析成功率は非常に低い。この原因は加工に伴いマルテンサイト変態温度が上昇し、アトムプローブ分析時に保持する温度では  $\gamma \rightarrow \alpha'$  への相変態が起り、脆化が促進されていることが、さらに破損率を高めていると考えられる。また、分析成功率の低さに加えて、アトムプローブで分析できる領域は最大でも約  $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$  程度であることにより、分析データの蓄積が非常に難しく材料解析に応用する上で多くの制約となっている。本節では、これらの欠点を克服すべく新しく開発されているアトムプローブ装置の現状について記述する。

### 2. 3. 1 レーザー補助 3 次元アトムプローブ

アトムプローブ分析では、分析試料に直流電圧とパルス電圧を印加することにより先端表面の原子を電界蒸発させているが、この電圧印加によって生じる電界応力が分析試料破損の原因の一つと考えられている。そこで、試料にかかる電界応力を低減することを目的としてパルス電圧の印加の代わりに、試料先端にパルスレーザー光を照射することで試料表面からイオン、原子、クラスターなどを放出させる現象（レーザーアブレーション現象）を利用した<sup>20)</sup>、レーザー補助三次元アトムプローブの開発が行われている。(独)物質材料研究機構と(独)日本原子力研究開発機構と東北大学では共同で、フェムト秒レーザー照射を利用したアトムプローブ装置の開発を進めしており<sup>21)</sup>、直線飛行型 3DAP にフェムト秒レーザー再生増幅を取り付けて 3DAP 解析の実験を行っている。現在までに行った研究の結果、フェムト秒レーザーを用いることにより原子のイオ

ン化がレーザー加熱による熱活性によってではなく、非熱的な電界促進効果により起ることが実証されている。また、試料破壊の頻度が著しく低減することも示された<sup>22)</sup>。本研究で用いたSUS316L オーステナイトステンレス鋼に強加工を施した試料は、既存のアトムプローブ装置で分析することが困難であったがレーザー補助三次元アトムプローブ装置によって分析に成功し、約  $10 \times 10 \times 500 \text{ nm}^3$  という従来に比べると z 方向に広い領域の分析に成功している。今後、分析データを蓄積しその妥当性などについて検討を行っている。その他、蒸発時の原子のエネルギー欠損による質量分解能の劣化が改善すること、また非導電性材料である半導体材料の分析も可能であることも明らかとなっている。レーザーアブレーション現象は、セラミクス材料へのレーザー照射によっても発生することから、今後オーステナイトステンレス鋼の表面に形成する酸化皮膜の分析等の SCC 研究にも応用されることが期待される。

現在、材料によるレーザー照射条件の最適化や、試料・検出器間距離の短いレーザー補助 3DAP 専用の分析チャンバーを設計・作製することで、z 方向だけでなく xy 方向の分析領域も拡大できるようなレーザー補助広角 3DAP を開発していく予定となっている。

## 2. 3. 2 局在型電界アトムプローブ<sup>23-25)</sup>

最新のアトムプローブ分析装置である局在型電界アトムプローブ(Local Electrode Atom Probe; LEAP)と従来の 3DAP の大きな違いは、分析試料への電圧印加方法である。従来は、Fig.1 に示すように検出器に対して試料に DC 電圧とパルス電圧を印加しているが、LEAP では Fig.2 に示すように DC 電圧の印加された試料先端の極近傍に対極を近づけ、これにパルス電圧を印加し先端の原子を電界蒸発させている。対極を近づけることで、イオンの加速領域が短くなるため蒸発したイオンの持つエネルギーの広がりが小さくなるため、従来の直線型アトムプローブ装置に比べて質量分解能が向上する。また、従来よりも低い印加電圧で試料先端に高電界を形成するため、より多くの原子を電界蒸発させることができる。このことは広範囲にわたる領域の分析を可能にした。より多くの原子について種類と位置の情報を得ることができることから、分析データの解析において統計誤差を小さくすることが可能である。従来の 3DAP で分析できる領域は最大で約  $10 \times 10 \times 100 \text{ nm}^3$  であったが、LEAP では xyz の各方向に数倍広い領域を分析できる。本研究の粒界近傍の元素分析を実施する場合のように、1 試料につき 1箇所しか粒界が存在しない場合などでも、より広範囲にわたった粒界周辺の元素分布の情報を取得できる。統計的に信頼性の高い解析を行うことが可能になることから、今後の研究への利用が期待される。

### 3. 実験方法

#### 3. 1 供試材<sup>2)</sup>

供試材は、日本原子力研究開発機構(旧・日本原子力研究所)が平成14年度に(株)東京電力からの受託研究として調査を実施したBWR炉心シラウドH6a部から採取された、ひび割れを含む材料サンプル(SUS316L)の残材である。このサンプルの実機における使用条件と化学組成をそれぞれTable 1とTable 2に示す。アトムプローブ分析に用いる試料は、ひび割れの先端付近から約10 mm離れた位置から採取した。また、実機シラウド材の分析結果と比較検討するために、SUS316L溶体化材を用意した。化学組成をTable 3に示す。

#### 3. 2 アトムプローブ分析試料の作製

分析を行うためには、分析試料を先端の曲率半径が約50 nmの針状に加工する必要がある。本研究では、供試材の結晶粒内および結晶粒界の分析を目的としている。分析用の試料作製方法は目標とする分析領域によって使い分ける必要があり、詳細を以下に説明する。なお、シラウド材サンプルは放射化しているため、管理区域内で試料準備作業を行った。

##### 3. 2. 1 粒内分析用試料の作製法

Fig.3(i)に示すように、供試材からダイヤモンドカッターにより約 $0.2 \times 0.2 \times 10 \text{ mm}^3$ の寸法の試料を切り出し、その後Fig.3(ii)に示すように、外径約1 mm、内径0.7 mm、長さ約4 mm程度の銅パイプにその半分を挿入し銅パイプを潰すことで固定する。さらに、試料のハンドリングを容易にするため、外径2 mm、内径1 mm、長さ約100 mmのステンレスパイプに挿入する。その後、Fig.3 (iii)に示すように白金線で作製した輪に研磨液の膜を張り、試料先端をこの液膜に通過させることで試料の精密研磨を行うが、研磨している試料の形状を常に観察する必要があるため、光学顕微鏡の鏡台で作業を行った(Fig.3(iv))。電解研磨液は98 vol.%の2-ブキシエタノールと2 vol.%の過塩素酸の混合液を室温中で用いた。試料電位は陰極(白金線)に対して18Vを基準設定とし、隨時研磨量を調節するために電位の調整を行いながら研磨を実施した。

##### 3. 2. 2 粒界分析用試料の作製法

アトムプローブで分析可能な領域は針状試料の先端から最大で深さ約100 nm程度である。そのため、粒界を分析するためには先端から100 nm以内の領域に粒界が存在する針状試料を作製しなければならないが、この場合試料作製の最終的な仕上げにおいて集束イオンビーム(FIB)加工装置を用いるのが有効である<sup>5,6)</sup>。FIBによる試験片加工の概念図をFig.4に示す。まず、電界研磨により作製した直径1 μm程度の棒状試料をFIB装置(SII製SMI2050:ガリウムイオン、加速電圧30kV)によりその二次電子像を観察すると、Fig.5に示すように結晶粒ごとのスパッタリング速度の違いにより生じるコントラストから粒界の存在位置を確認することができる。Fig.4中に図示するようにガリウムイオンビームをスキャンしスパッタ加工することで、曲率半径が50 nm程度で先端から約100 nm以内の位置に結晶粒界が存在するような針状試験片の作製を行った。

ここで、試験片加工の最終仕上げ段階では試料先端の太さが約 100 nm 程度となるが、この段階において針状試料に含まれる粒界の位置確認のために FIB の二次電子像を観察すると、同時にガリウムイオンビームによる試験片のスパッタリングも起っていることから針状試料の先端は消失してしまう。このため、最終段階での試料の二次電子像の観察時間は必要最小限にとどめる必要がある。また、最終段階では針状試料先端の体積が非常に小さくなり、FIB 装置の二次電子像の解像度では粒界位置を確認することが難しい場合がある。よって、直接二次電子像を観察する以外に、試料先端の粒界位置を推定する方法が必要となる。これらへの対策として、試験片加工の初期段階において、試験片上の加工による直接的な影響の及ばないと考えられる箇所にスパッタ加工によるマーキングを施し、目的とする粒界からの距離を記録し粒界の位置を記録した。これにより、マーキングの位置から粒界の存在位置を知ることができ、試験片の最終仕上げの段階において針状試験片の先端部分の観察は最小限にことができる。

作製後に針状試料を透過型電子顕微鏡(日本電子製 JEOL2000FX)によって観察し、粒界の存在を確認した後にアトムプローブ分析を行った。このとき、粒界が観察されなかった場合、もしくは試料先端から 100 nm 以上はなれた箇所に粒界が存在している場合は、試料作製をやり直すことになる。

ガリウムイオンビームによるスパッタ加工の中には、ガリウムイオンが試料中に注入され材料に変化をもたらすことも考えられる。SRIM2003コード<sup>26)</sup>による計算の結果、30kVで加速されたガリウムイオン(Ga<sup>+</sup>)のFe-18Cr-8Ni中への投影飛程は約10 nm (入射角:0°) であった。もし、アトムプローブによって分析された領域にガリウムイオンが検出された場合は、ガリウム照射による材料変化が起っていると推測されることから、そのような領域の分析データは破棄することとした。

### 3. 3 アトムプローブ分析実験

本研究で使用する 3DAP は、東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際科学センター及び(独)物質・材料研究機構材料研究所に設置されているエネルギー補償型 3 次元アトムプローブである。Fig.6 に、東北大学に設置されている 3DAP 装置の外観写真と内部の概略図を示す。

作成した針状試験片は、専用の試料ホルダーに針状試料を固定し、Fig.7 に示した 3DAP 装置の分析チャンバー内の試料装着位置に固定した。この装着部はクライオポンプ及びヒーターにより冷却され 80 K 程度の温度に保持した。その後、分析チャンバー内に試験片表面の酸化物の除去に有効であるとされる水素ガス及び、試験片表面からの金属原子の電界蒸発を活性化させるためのネオンガスを導入した後、試験片に電圧(vs.検出器)を 0 kV から約 10 V/s 程度の速度でゆっくり昇圧・印加していくことによって、試験片表面の酸化物の還元除去を行った。先端の形状が鋭い試料ほど低い電圧で酸化物の還元除去を終了することができる。一方、先端形状が十分に鋭くない試料は 10kV 程度まで印加しても除去しきれないため、この場合は針状試料を作り直すこととなる。また、この過程において試料が放電してしまい針状試験片が割れてしまうことが多く経験された。試験片形状、試験片表面での酸化物生成の様相等、様々な因子が影響を及ぼしていると考えられている。この事象は負荷電圧の上昇速度を可能な限り低く抑える事である程度防ぐ

事が出来る。この酸化物除去の成否は、安定した電界イオン顕微鏡(Field ion microscopy : FIM)像が得られることをもって確認した。

この後、分析チャンバーより水素ガスを排気し  $3 \times 10^{-7}$  Pa 程度の Ne ガス雰囲気にした後アトムプローブ分析実験を開始した。分析時の試料温度は 60 K 程度に保持することが理想であるが分析中の試料破損が頻繁に起り分析実験の成功確率が低かった。この原因として低温脆化が考えられるため、試料温度は 80 K 程度まで上昇させて実験を行うなどの対策をとることもあった。分析時の試料温度が高くなると、合金を構成する溶質原子の電界蒸発速度が変化する可能性があり、特定の元素濃度が高く評価される場合がある。温度条件が適切であるかの判断は、分析によって得られた溶質元素の平均濃度が Table2 および Table3 に示す合金組成の濃度値と比較して大きな差異が無いことをもって確認する。アトムプローブ分析時には、試料に DC 電圧と DC 電圧の 20% の大きさに相当するパルス電圧(繰り返し周波数 1000 Hz)を印加する。アトムプローブ分析の開始電圧は酸化膜除去作業が終了した電圧値とした。針状試料は、先端から電界蒸発していくにしたがってその曲率半径が大きくなるため、電界蒸発を継続させるためには印加する電圧を上げていく必要がある。印加電圧はコンピュータによって制御され、DC 電圧は最大 12 kV まで上げることができる。DC 電圧 12 kV まで上昇させても、電界蒸発が起らなくなつた時点で分析は終了することになる。

化学組成分布の測定において統計的に十分な解析を行うには、より多くの原子に関するデータを取得する必要があり、原子個数にして約 100 万個、体積にして約  $20 \times 20 \times 100$  nm<sup>3</sup> の領域についてのデータを取得することが 1 つの目安と考えられている。その程度の領域に関するデータを取得するまでに要する分析時間はおよそ 50 時間程度である。しかし、アトムプローブ分析試験を行う際、このような領域についてのデータを取得する前に、測定中に針状試料が折れる等の理由により、分析を継続できなくなることが多い。この原因是パルス状に電圧を負荷する事などによる振動の影響などが考えられるが、その現象の詳細についてはまだ明らかにされていない。そのため、本節以降に報告する分析結果に関するデータは、統計的に信頼性を持った解析を行うことができる領域の分析に成功した数少ない測定結果である。

#### 4. 結果と考察

##### 4. 1 粒内の分析結果

炉心シラウド材から採取されたサンプルを用いて電解研磨による最終仕上げにより針状試料を作製し 3DAP 分析を行った。分析に成功した  $7 \times 7 \times 20 \text{ nm}^3$  の領域について溶質元素分布の評価を行った。この領域に検出されたイオンのマス・スペクトラムを Fig.8 に示す。Fig.8において、Fe、Cr、Ni、Mo、Si、Mn のスペクトルについては、バックグラウンドノイズが解析に及ぼす影響は無視できると考えられるが、バルク濃度が 0.1 at.% 以下である S、P、C に相当するスペクトルは、その強度がバックグラウンドノイズとほぼ同じレベルであることから、S、P、C のような微量元素については評価することは難しいと判断した。

Fig.9 に、実機シラウド材・粒内における溶質元素 Fe、Cr、Ni、Mo、Si、Mn の 3 次元アトムマップを示す。Fig.9 より、偏析や析出物やクラスターは存在していないと視覚的に判断した。

溶質の濃度分布を定量的に評価するために、Fig.9 に示された領域を Fig.10 に示すように  $7 \times 7 \times 0.1 \text{ nm}^3$  のユニットに区切り、各ユニットについて溶質元素濃度を算出した。これにより、z 軸方向への空間分解能が  $0.1 \text{ nm}$  の濃度プロファイルを作製することが可能となる。Fig.11 に、Fig.9 に示した領域の z 軸方向への各溶質元素の濃度プロファイルを示す。各ユニットに含まれる原子数は平均 195 個であった。各溶質元素の平均濃度は Table2 に示した化学組成と大きな差は無かったことから、本研究における分析の実験条件は適切であったと考えられる。濃度プロファイルにおいて分析値には測定の誤差が含まれているが、有意な濃度揺らぎが存在するかどうかを確認するため統計的な検証を行った。以下に、本研究で行った溶質元素の均一分布を証明するための統計的検証の手順を述べる<sup>27,28)</sup>。

Fig.12 に統計的検証の概略を示す。まず Fig.12(i) に示すように、分析領域の 3 次元マップを、ある一定の個数の原子が入った小さな箱に分割する。本研究では、箱の中の原子数は 100 個となるように分割した。そして、Fig.12(ii) のそれぞれの箱について各溶質元素の濃度を求め(Fig.12(ii))、横軸には溶質元素の濃度、縦軸にはその濃度になった箱の個数をとり、頻度分布を描く(Fig.12(iii))。ある溶質元素の濃度が均一である場合、その溶質元素の濃度の頻度分布は平均濃度を中心とした二項分布に従う。そこで、平均濃度を中心とした二項分布を計算で求め、実験的に求めた濃度分布が二項分布と一致しているかどうかを  $\chi^2$  検定で決定する。すなわち、「分析データを解析し得られた濃度についての頻度分布は二項分布に従う」と仮説  $H_0$  を立て、対立仮説  $H_1$  「二項分布に従わない」に対して検定を行う。このことは、「アトムプローブ分析領域において、ある溶質元素濃度は均一に分布している」と仮説  $H_0$  を立て、対立仮説  $H_1$  「均一に分布していない」に対して検定することと同義である。仮説が棄却されるか否かは  $\chi^2$  検定により判断する。実験的に観察された  $i$  番目の濃度領域の頻度を  $N_i$ 、二項分布から予測される  $i$  番目の頻度の計算値を  $M_i$ 、算出された濃度値の個数を  $k$  とすると、 $\chi^2$  は、

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(N_i - M_i)^2}{M_i} \quad (1)$$

で算出される。有意水準を 5 % と設定した場合、自由度  $f = k - 1$  の  $\chi^2$ -分布表<sup>22)</sup> の 5% 点

$\chi^2_{k-1}(0.05)$ に対して

$$\chi^2 > \chi^2_{k-1}(0.05) \quad (2)$$

ならば、有意水準 $\alpha = 5\%$ で仮説  $H_0$  は棄却される。逆に、上式(\*)を満足しない場合は 5% の有意水準で仮説  $H_0$  を棄却することはできない。つまり、95%以上の確率で濃度の頻度分布は二項分布に従うとでき、その溶質元素は均一分布していると判断できる。

この手法を用いて実機シラウド材の粒内の分析データについて、溶質元素の均一分布性を検定した。Fig.13 に、シラウド材・粒内の分析データを原子が 100 個入る箱に区切った場合の、Fe、Cr、Ni、Mo、Si、Mn の各溶質元素濃度の頻度分布を示す。また図中には、分析結果から求められる平均濃度を中心とした二項分布曲線とその自由度も併記した。上述した検定を実施した結果、分析結果から算出された $\chi^2$ の値は(2)式を満たさなかったことから、実機シラウド材・粒内において各溶質元素は均一分布していると統計的に判定された。

比較材 SUS316L 溶体化材についてもアトムプローブ分析を行い、約  $5 \times 5 \times 60 \text{ nm}^3$  の領域内の溶質元素 Fe、Cr、Ni、Mo、Si、Mn、についての評価を行った。溶質元素濃度は Table3 に示した成分表と大きな差異はなく、また溶質元素の均一分布について上述した手法により検定を行なった結果、粒内において溶質元素は均一分布していると判定された。

粒内におけるシラウド材と比較材の 3DAP 分析の結果、いずれのサンプルも溶質元素は均一分布していることが明らかとなったことから、シラウド材の粒内において偏析等の経年変化は発生していないと考えられる。

#### 4. 2 粒界の分析結果

現在、実機炉心シラウド材の粒界分析に成功しているが、比較材として用意した溶体化 SUS316L の粒界近傍の分析には成功していない。よって、本節では実機炉心シラウド材の分析データについて報告する。

アトムプローブ分析によって得られた 3 次元アトムマップは、分析した針状試料のどの位置に相当するかを厳密には知ることはできない。このため、先端に粒界が存在した試料を分析しても、得られた 3 次元アトムマップ内での結晶粒界の位置を推定するための根拠が必要となる。本節では、アトムプローブ分析結果とともに粒界位置の推定方法を記す。

Fig.14 に、実機シラウド材から採取し FIB によって最終仕上げされた試料の TEM 観察写真を示す。結晶粒界が針状試料先端から  $100 \text{ nm}$  以内の領域に存在している。この試料をアトムプローブ分析した結果、約  $8 \times 9 \times 100 \text{ nm}^3$  の領域について分析に成功した。Fig.15 に示すように試料と分析領域の位置関係から、分析領域には結晶粒界が存在していると判断した。また、アトムプローブによって分析したこの領域のマス・スペクトラムでは、FIB 加工の際に用いたガリウムイオンは検出されておらず、ガリウムイオン照射および注入の影響のない領域であることを確認した。

Fig.16 に、溶質元素 Fe、Cr、Ni、Mo、Si、Mn と unwindowed についての 3 次元アトムマップ（体積：約  $3 \times 3 \times 80 \text{ nm}^3$ ）を示す。ここで、unwindowed はマス・スペクトラムにおいて

Fe, Cr, Ni, Mo, Si, Mn とは異なる質量電荷比を持つイオンであり、これらは主として FIB 加工後に試料を大気に曝すことによって材料に吸着したガス原子などに起因しており、バックグラウンドノイズもこれに含まれる。溶質元素の 3 次元アトムマップでは、破線で囲まれた領域に Mo と Si が増えている様子が見られる。前節に述べた、シュラウド材・粒内の分析ではこのような溶質元素の不均一分布は存在していない。また、unwindowed の分布を見ると Mo や Si の富化領域と同じ領域で増えていることから、この領域には粒界が存在すると推定した。

粒界が存在していると推定した領域について詳細観察を行った結果、Si が平面状に富化している箇所を見つけたため、この面が粒界面であると推定した。Fig.17 は、Fig.16 に示した領域から粒界が紙面に垂直となるような領域を抽出した 3 次元アトムマップである（体積：約  $1.4 \times 3.5 \times 19 \text{ nm}^3$ ）。図示されている粒界付近に、Mo と Si が富化している様子が観察される。Fig.17 の領域を Fig.18 に示すように  $1.4 \times 3.5 \times 0.1 \text{ nm}^3$  のユニットに区切り、z 方向への溶質元素濃度を評価したものを Fig.19 に示す。各ユニットに含まれる原子数は平均 20 個であった。Si および Mo が粒界において約 2 nm の幅で富化していることがわかる。また、この領域において Fe の濃度が減少しており、Cr, Mn については大きな濃度変化が無いことがわかる。また、3 次元アトムマップと濃度プロファイルからは、この溶質元素の濃度変化は析出物の生成ではなく偏析によるものであると判断している。

今回取得した分析データを解析した結果、Fig.19(iv) と Fig.19(v)において、バルク濃度が 1.27 at% の Mo と 1.00 at.% の Si が粒界において局所的に最大 20 at.% という値まで濃度上昇していると評価された。この溶質元素の濃度プロファイルからは、粒界極近傍においてオーステナイトステンレス鋼の組成は維持されていない可能性を示唆する。しかし、解析を行った領域は非常に小さくなってしまったため、濃度評価の際に区切った各ユニットに含まれる原子数は平均 20 個と少なく、このため算出した濃度データには統計的ゆらぎがある。

上述したように濃度プロファイルにおいて値のばらつきがあることから、別の解析手法によつても結晶粒界における溶質元素の均一性、不均一性を評価する必要がある。合金中の結晶粒界等の界面での元素の偏析状態を解析する手法として、ラダーダイヤグラムを利用することが多い<sup>27,29,30,31)</sup>。ラダーダイヤグラムは、深さ方向(z 軸方向)に検出された溶質原子の個数をすべての検出原子数に対してプロットした図であり、この場合プロットの傾きは(溶質原子数)/(全原子数)であるから、合金中の局所的な濃度になる。このラダーダイヤグラムにおいて勾配が小さくなる場合、その領域では溶質濃度が減少しており、また勾配が大きくなる場合その領域において溶質濃度が上昇していることを意味する。Fig.20 に、Fig.19 で示された領域における各溶質元素のラダーダイヤグラムを示す。参考として、仮に溶質元素が平均濃度で均一分布している場合のラダーダイヤグラムを併せて破線で示す。グラフ中に示された粒界位置でのラダーダイヤグラムの勾配から、Si, Mo と Ni の濃縮、Fe の希薄化、Cr と Mn の均一分布が確認できる。

当初、結晶粒界における Cr 濃度の欠乏について、FE-TEM/EDS 分析の空間分解能では捉えられないような局所的な偏析が存在する可能性があると考え、アトムプローブによる分析を行ったが、結晶粒界近傍に明確な Cr の欠乏層は確認されなかった。このことは、従来考えられてきたような Cr 欠乏に拠る耐食性低下が原因となって発生する SCC 機構とは異なる機構が働いているということをより明確にした。また、アトムプローブ分析により Mo や Si が従来分析されていた

濃度値よりも高濃度に濃縮している可能性が示唆された。これら Mo や Si の粒界偏析の原因として合金製造過程での熱処理、シュラウド作成過程での溶接による熱影響、使用中の熱履歴および照射などが考えられる。現時点では溶体化 SUS316L 材の粒界分析に成功していないため、いずれの原因によるものであるかは現時点では判断することは難しいが、溶質元素の粒界への高濃度での濃縮はき裂進展の律速因子となる可能性が大きいことから、その影響について検討していく必要があると考えられる。

#### 4. 3 従来の研究手法との比較

本研究で用いた実機炉心シュラウド材の粒界近傍における溶質元素の濃度分布は FE-TEM/EDS よっても分析されており、粒界における Cr の明確な偏析はないことが報告されている<sup>32)</sup>。3DAP を用いた本研究においても Cr の粒界偏析が存在しないことを確認し、双方の分析結果に整合性が見られた。また、腐食特性に影響を及ぼすと考えられる粒界近傍の Mo や Si についても FE-TEM/EDS で分析した結果粒界近傍で富化していることが報告されており、やはり双方の分析法によって得られた結果は定性的には一致している。ここで、参考として Fig.21(i) に FE-TEM/EDS によって分析された粒界近傍における Mo の濃度プロファイルを示すが、Fig.21(ii) に示したアトムプローブ分析結果と比較すると、測定された濃度値や偏析幅に差異が生じている。この原因として 2 つの分析法における空間分解能の違いがあげられる。先述しているように、アトムプローブ分析ではサブナノメーター( $< 1 \text{ nm}$ )の空間分解能を有する。一方で、FE-TEM/EDS 分析の空間分解能は、測定に用いる電子ビーム径や材料中でのインタラクションボリュームにも依存するが精度の良い場合でも $\sim 2 \text{ nm}$  程度と考えられ、アトムプローブ分析に比べて空間分解能は劣る。そのため、本研究で得られた Mo や Si の濃度プロファイルが、先に FE-TEM/EDS 分析によって得られた結果と整合性があるか検討する必要がある。本節では具体的に、アトムプローブ分析で得られた Mo の濃度プロファイルを用いて空間分解能を下げて再評価し、得られた濃度プロファイルを FE-TEM/EDS 結果と比較する。

Fig.22 に、Fig.21(ii) で示されている Mo の結晶粒界近傍における濃度プロファイルについて、空間分解能を下げて評価する方法の概略を示す。Fig.21(ii) に示した Mo の濃度プロファイルは、Fig.22(i) に示すように分析領域を  $1.4 \times 3.5 \times 0.1 \text{ nm}^3$  の濃度評価体積に分割し、それぞれの領域内の元素濃度を評価していることから、z 軸方向に  $0.1 \text{ nm}$  の空間分解能で溶質元素濃度を評価していることになる。空間分解能を下げるなどを模擬して評価するために、Fig.22(ii) に示すように濃度評価体積を z 軸方向に拡大し溶質濃度を評価した。Fig.22(ii) の例では、濃度評価体積を  $1.4 \times 3.5 \times 1.5 \text{ nm}^3$  としていることから、ここでは空間分解能は  $1.5 \text{ nm}$  であるとする（厳密には、x 軸方向および y 軸方向にも濃度評価体積を広げなければ、FE-TEM/EDS 分析の空間分解能を模擬することはできないが、今回は簡単のため濃度評価体積の z 軸のみ変化させることとした）。このようにして、空間分解能を  $0.1 \text{ nm}$ 、 $0.2 \text{ nm}$ 、 $0.5 \text{ nm}$ 、 $1 \text{ nm}$ 、 $1.5 \text{ nm}$ 、 $2 \text{ nm}$  に設定し再評価した濃度プロファイルを Fig.23 に示す。空間分解能を  $0.1 \text{ nm}$  とした濃度プロファイルでは、粒界での最大 Mo 濃度は 20 at.% であるが、空間分解能を下げる評価すると最大濃度は低く評価され、空間分解能を  $2 \text{ nm}$  とした場合には最大濃度は約 3 at.% となる。また、空間分解能を下げて評価することで濃度富化領域は拡大する。

FE-TEM/EDS 分析結果と空間分解能を 2nm として再評価した 3DAP 分析結果を比較するため、グラフスケールを合わせたそれぞれの濃度プロファイルを Fig.24 に示す。Fig.24 の 2 つの濃度プロファイルを比較すると非常に近似した曲線となっている。このことは、測定の空間分解能を考慮することで 3DAP 分析結果と FE-TEM/EDS 分析結果には整合性が見出されたことを示唆する。また今回の比較検討の結果から、3DAP 分析が FE-TEM/EDS 分析より精度良く溶質元素の濃度分布を評価できると考えられる。

アトムプローブ分析はその原理上、本節で比較検討を行っている Mo のように、バルク濃度が 1~2at.% 程度の元素分析において特に優れた定量性を有する。本研究において、実機炉心シラウド材の分析の結果、粒界 SCC に Cr の偏析は寄与していないことが明らかとなった。そのため低炭素オーステナイト系ステンレス鋼の粒界割れに影響を及ぼす可能性がある溶質元素として Mo や Si の粒界への偏析挙動を正確に掌握することが重要となってきている。従来の研究手法である FE-TEM/EDS 分析よりも精度よく局所的な濃度変化を捉えることのできるアトムプローブ分析は、今後も有効な研究手段となっていくと考えられる。

### 5.まとめ

ひび割れが発生したBWR実機炉心シラウドから採取されたサンプル(SUS316L)を三次元アトムプローブにより分析した。シラウド材の結晶粒内において溶質元素の不均一分布は観察されず、偏析等の経年変化は起っていないことが明らかとなった。また、結晶粒界の分析の結果、Crの粒界偏析はFE-TEM/EDSよりも高い空間分解能を有する三次元アトムプローブ分析によつても観察することができなかつたことから、低炭素オーステナイト系ステンレス鋼のSCC機構にCr欠乏による耐食性劣化は寄与していないと考えられる。他の溶質元素については、MoやSiが従来のFE-TEM/EDS分析結果よりも局所的にしかも高濃度で濃縮している可能性があることが示唆された。今後、溶体化材だけでなく長時間熱時効材の分析を進めることにより、シラウド材の粒界近傍の溶質元素濃度の不均一分布が実機において長時間使用されたことにより引き起こされたものであるかを検討し、またこれら元素の偏析が粒界のき裂進展に及ぼす影響について検討していく必要がある。

また本研究を通じて、オーステナイト系ステンレス鋼のSCC研究にアトムプローブを用いることの有効性も示された。アトムプローブ分析およびFE-TEM/EDS分析によって得られた結晶粒界近傍の溶質濃度プロファイルを、各分析法における空間分解能を考慮した上で比較した結果、双方の濃度プロファイルには整合性があることを明らかとした。特に、SUS316L鋼においてバルク濃度が1~2 at.%程度であるが、粒界への偏析がSCC感受性に影響を及ぼしている可能性があるとされるMoやSiの分布を精密に評価する際には、アトムプローブ分析は威力を發揮することが示された。

### 謝辞

本研究はBWR電力7社委託による(社)腐食防食協会の「高温純水における低炭素ステンレス鋼のSCCメカニズム研究」の一環として実施されたものである。また、実機サンプルをご提供頂いた東京電力(株)に感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] 東京電力(株)：「福島第二原子力発電所 3号機シュラウド下部リングのひびについて」2001年8月
- [2] 日本原子力研究所：“福島第二原子力発電所 3号機シュラウドサンプル(2F3-H6a)に関する調査報告書（受託調査）”、JAERI-Tech 2004-044 (2004).
- [3] M.K. Miller : “Atom probe tomography”, Kluwer Academic / Plenum Publishers, (2000)
- [4] 宝野和博, ふえらむ, 4(1999)474
- [5] D.J. Larson, D.T. Foord, A.K. Petford-Long, T.C. Anthony, I.M. Rozdilsky, A. Cerezo, G.W.D. Smith, Ultramicroscopy, 75(1998)147
- [6] D.J. Larson, D.T. Foord, A.K. Petford-Long, H. Liew, M.G. Blamire, A. Cerezo, G.W.D. Smith, Ultramicroscopy, 79(1999)287
- [7] R.G. Forbes, Appl. Sur. Sci., 87/88(1995)1
- [8] 宝野和博, 金属, 73(2003)787
- [9] 大久保忠勝, 平徳海, 宝野和博, までりあ, 41(2002)880
- [10] B. Deconihout, P. Gerard, M. Bouet, A. Bostel, Appl. Sur. Sci., 94/95(1996)422
- [11] 宝野和博, 桜井利夫, までりあ, 35(1996)843
- [12] 宝野和博, 村山光宏, までりあ, 38(1999)563
- [13] M.K. Miller, M.G. Burke, J.Nucl. Mater., 115(1992)68
- [14] K. Fukuya, K. Ohno, H. Nakata, S. Dumbill, J.M. Hyde, J. Nucl. Mater., 312(2003)163
- [15] 永井康介, 長谷川雅幸, 柳田誠也, 宝野和博, 金属, 73(2003)771
- [16] Y. Nagai, T. Toyama, Z. Tang, H. Ohkubo, K. Inoue, M. Hasegawa, D.H. ping, T. Ohkubo, K. Hono, Proc. 11th Int. Conf. Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems (2003) 103
- [17] K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakata, K. Hono, Y. Nagai, M. Hasegawa, J. Nucl. Mater., 340(2005)247
- [18] A. Henjered, H. Norden, T. Thorvaldson, H-O. Andren: Scr. Met., 17(1983)1275
- [19] E. A. Kenik, M. K. Miller, A. M. Thuvander, J. T. Busby, G. Was, Microstructural processes in irradiated materials, MRS, 754(1999)445
- [20] 霜田光一, 「レーザー技術の新展開」, 社団法人 レーザー学会, (1994)256
- [21] (独)物質・材料研究機構 ナノ組織解析グループホームページ:  
<[http://www.nims.go.jp/apfim/index\\_j.html](http://www.nims.go.jp/apfim/index_j.html)>
- [22] 大久保忠勝, I. Martin, 宝野和博, 西村昭彦, 峰原英介, 塚田隆, B. Deconihout: “フェムト秒レーザー3次元アトムプローブの試作”, 日本国金属学会 2005年秋期(第 137 回)大会講演概要, (2005)156
- [23] A. Cerezo, D. Vaumousse, Ultramicroscopy, 89(2001)155
- [24] T.F. Kelly, P.P. Camus, D.J. Larson, L.M. Holzman, S.S. Bajikar, Ultramicroscopy, 62(1996)29
- [25] S.S. Bajikar, T.F. Kelly, P.P. Camus, Appl. Sur. Sci., 94/95(1996)464

- [26] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM 2003 (Stopping and Range of Ions in Matter). Available from: <<http://www.srim.org/>>.
- [27] 宝野和博, 金属, 73(2003)885
- [28] 池田貞夫, 松井敬, 富田幸弘, 馬場善久, “統計学”, 内田老鶴園(1991)
- [29] 宝野和博, 桜井利夫, まてりあ, 35(1996)843
- [30] 宝野和博, まてりあ, 38(1999)563
- [31] K. Hono, Acta Mater., 47(1999)3127
- [32] 三輪幸夫, 根本義之, 近藤啓悦, 加治芳行, 塚田隆, 永井康介, 長谷川雅幸, 大久保忠勝, 宝野和博, 第52回材料と環境討論会講演予稿集, (2005)129

Table 1 本研究で用いた実機炉心シラウド材の使用条件及びプラントの運転開始時期

下部リング材料	JIS G4304、SUS 316L
使用条件 (原子炉定格運転時)	中性子照射量：約 $1.3 \times 10^{22} \text{n}/\text{m}^2 (\text{E}>1\text{MeV})$ 温度： 約 288°C 圧力： 約 70kg/cm <sup>2</sup> (約 6.9MPa) 炉水溶存酸素濃度： 約 250ppb
運転開始時期	運転開始日： 1985年6月1日 定格負荷相当年数(EFPY)： 11.8年

Table 2 実機シラウド材の合金組成 [at.%]

元素	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
含有量	0.079	1.00	0.90	0.043	0.005	11.83	17.75	1.27	Bal.

Table 3 比較材(SUS316L)の合金組成 [at.%]

元素	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
含有量	0.037	0.86	0.85	0.042	0.002	11.91	18.89	1.23	Bal.

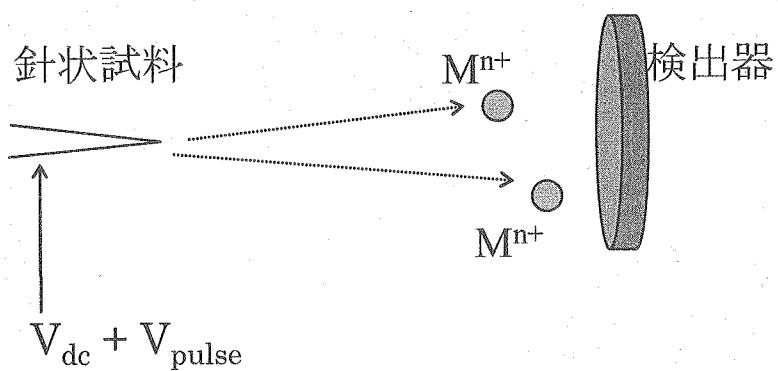
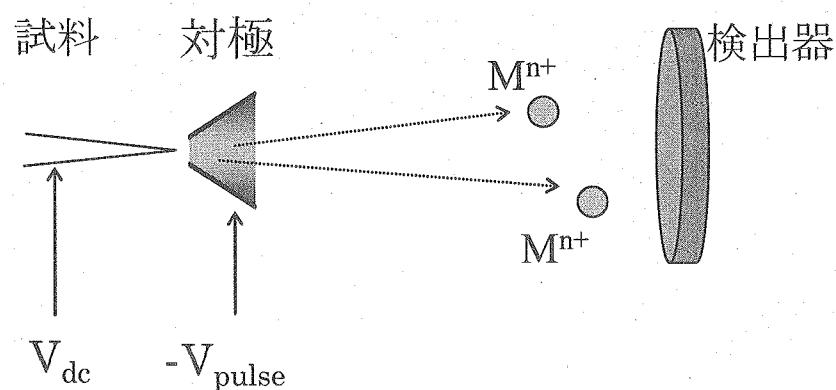
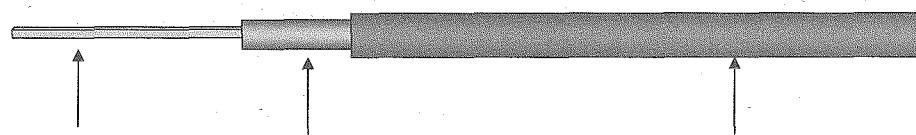
Fig.1 3次元アトムプローブの原理（直線型アトムプローブ）<sup>5)</sup>

Fig.2 Local electrode atom probe の原理概略図



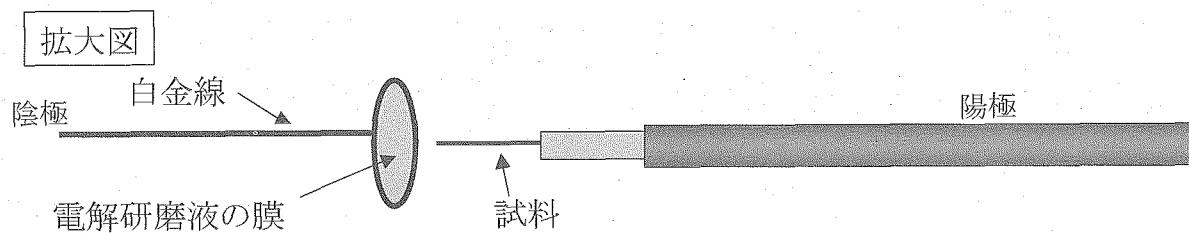
(i) 約  $0.2 \times 0.2 \times 10 \text{ mm}^3$  の形状に切り出された試験片



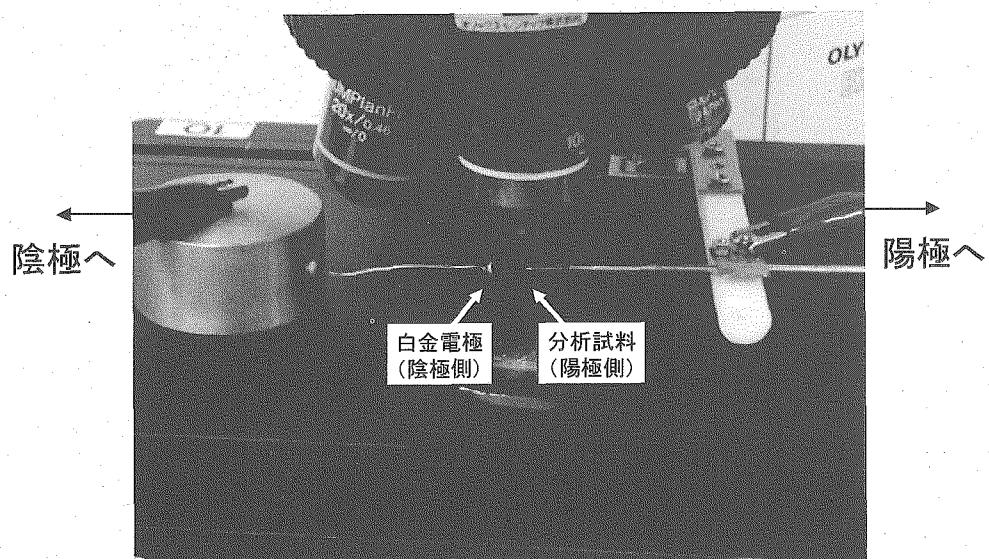
試料 固定用の銅製パイプ  
(外径 1 mm, 内径 0.7 mm)

ハンドリング用の  
導電性ステンレスパイプ  
(外径 2 mm, 内径 1 mm )

(ii) 銅製パイプで挟んで固定する



(iii) 試料電界研磨の模式図



(iv) 試料電界研磨の状況

Fig.3 電界研磨によるアトムプローブ分析試料の作製方法

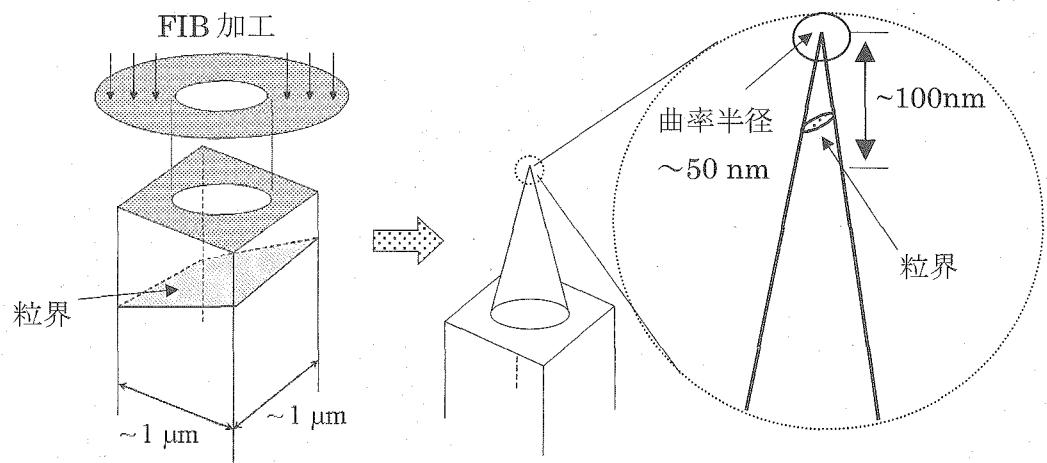
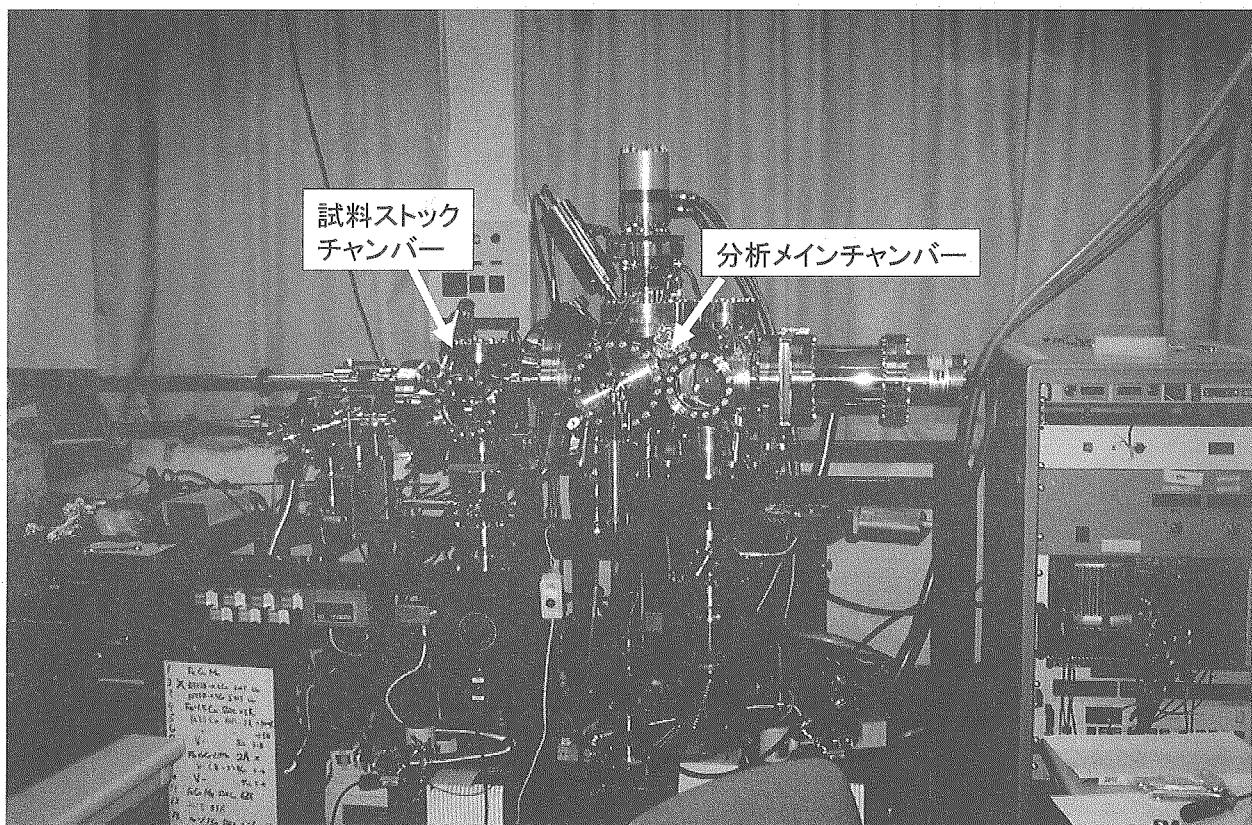


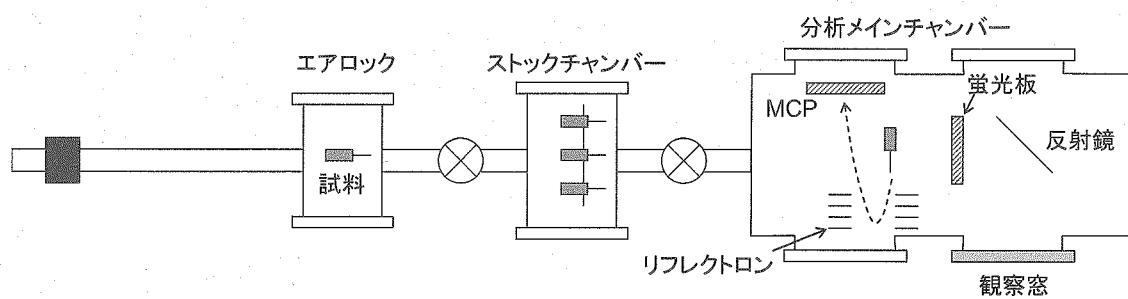
Fig.4 FIB加工によるアトムプローブ分析試験片作製の概念図



Fig.5 棒状試料において 2 つの結晶粒が存在する箇所の二次電子像



(i) 全体写真



(ii) 装置内部概略図

Fig.6 東北大学に設置されている3次元アトムプローブ分析装置

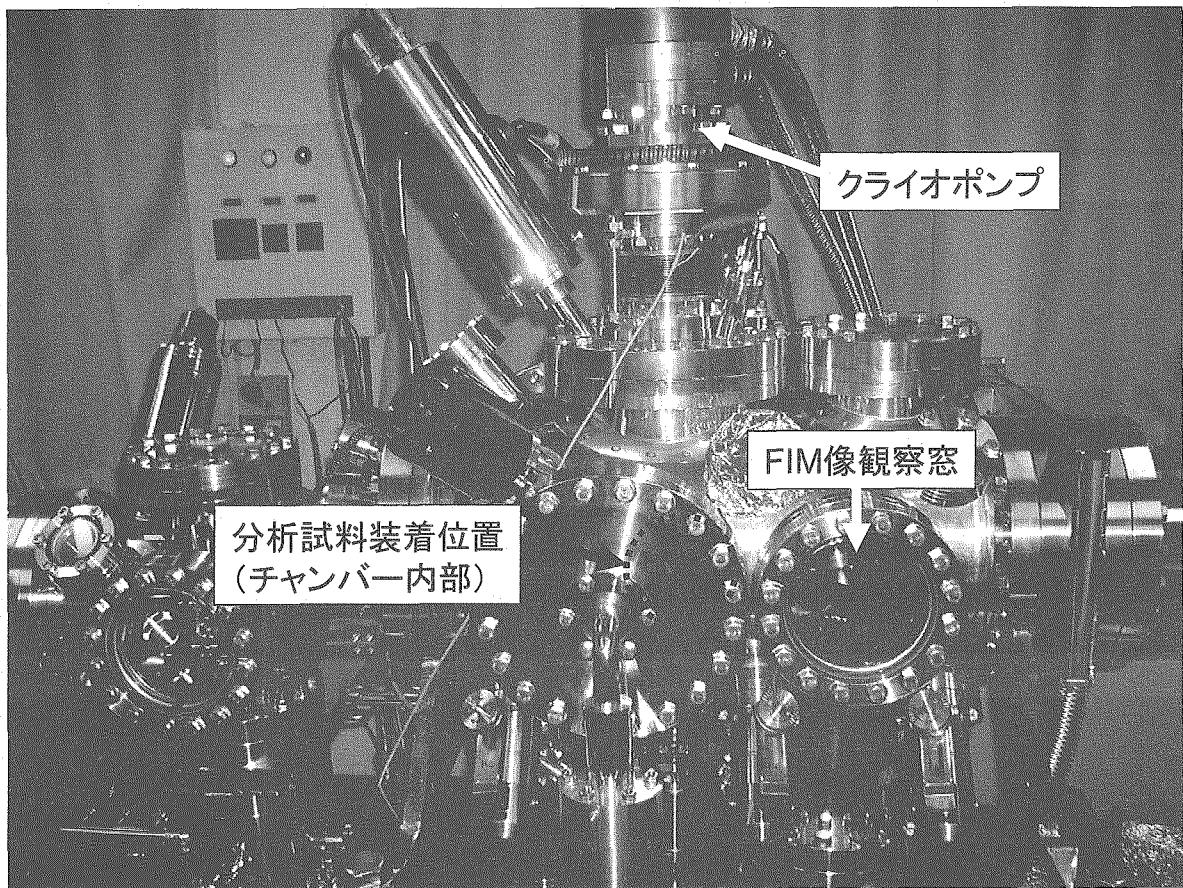


Fig.7 三次元アトムプローブ分析装置の分析チャンバー外観写真

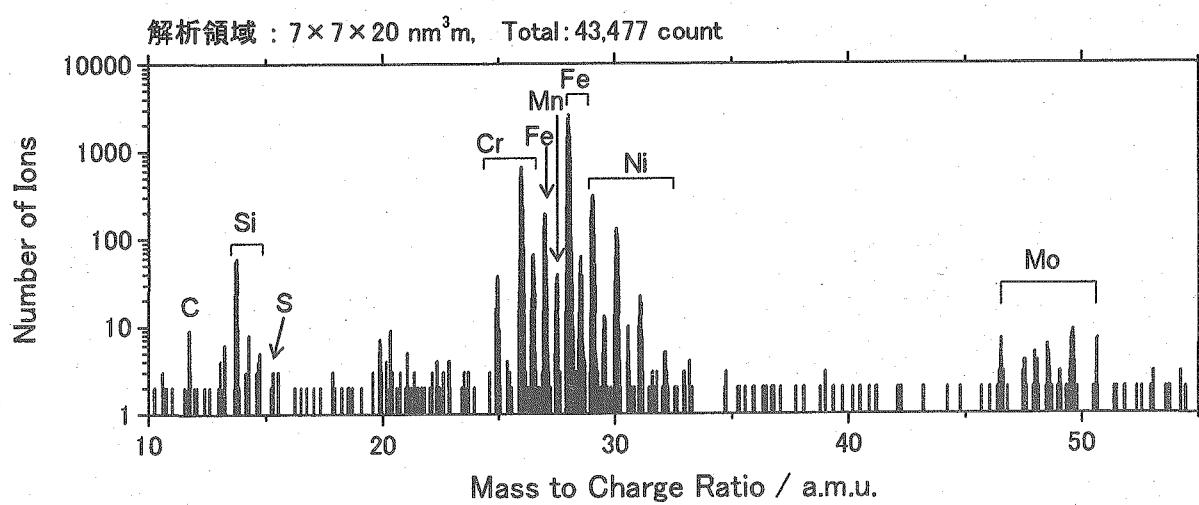


Fig.8 シュラウド材・粒内の  $7 \times 7 \times 20 \text{ nm}^3$  の領域における溶質元素のマス・スペクトラム

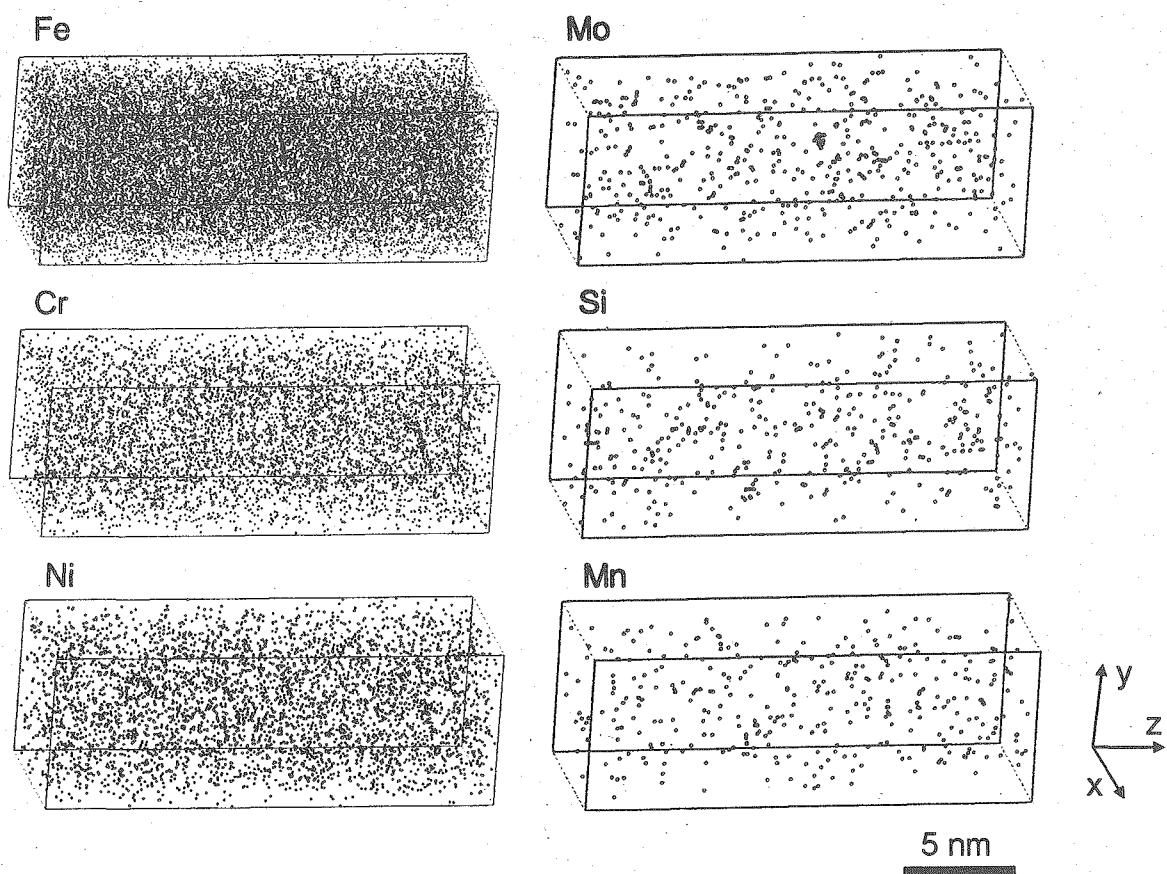


Fig.9 シュラウド材・粒内の三次元アトムマップ

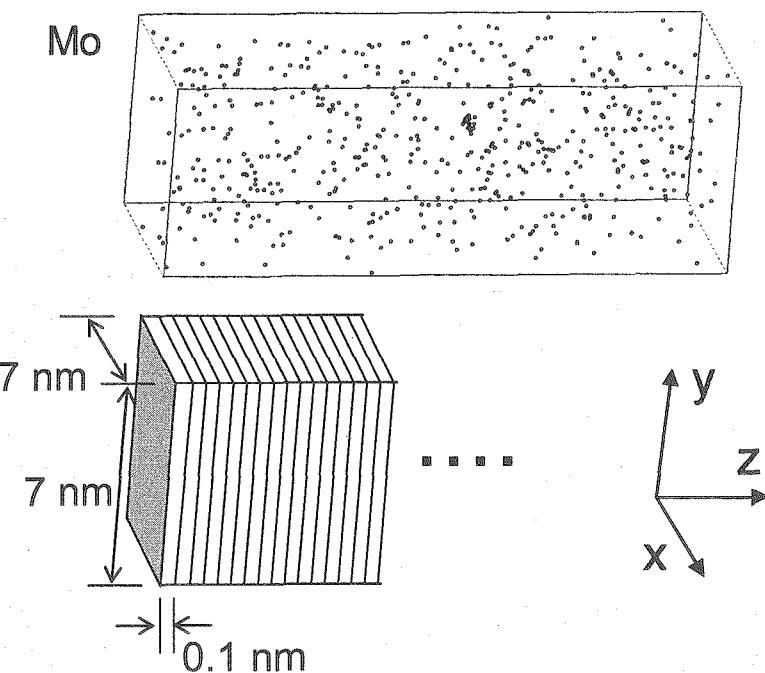
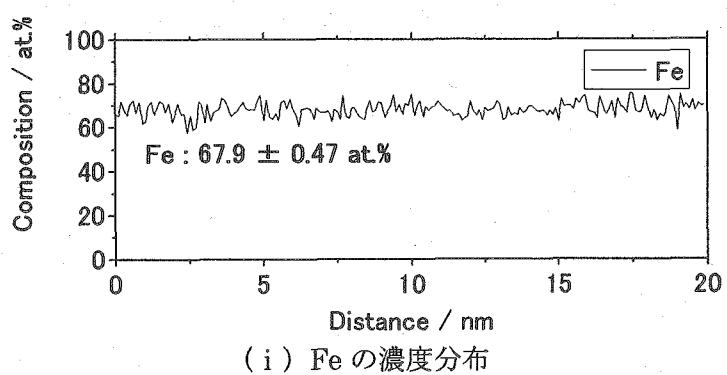
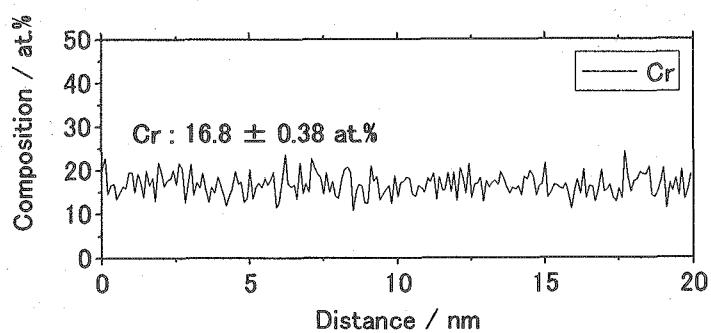


Fig.10 全評価領域と濃度評価したユニット(体積:  $7 \times 7 \times 0.1 \text{ nm}^3$ )の概略図

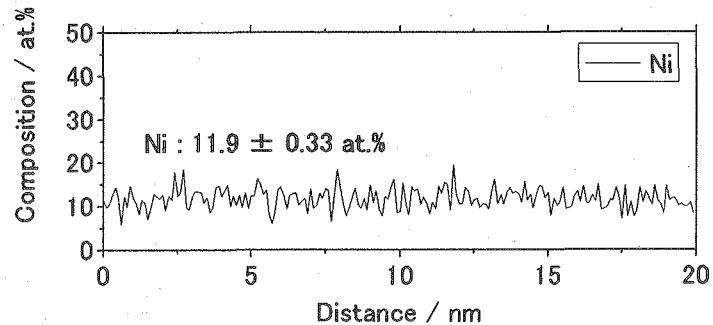


(i) Fe の濃度分布

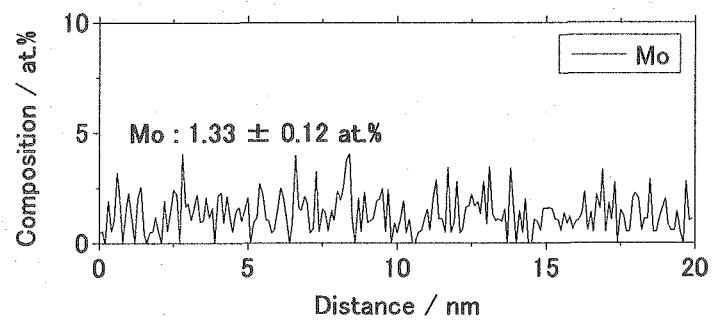


(ii) Cr の濃度分布

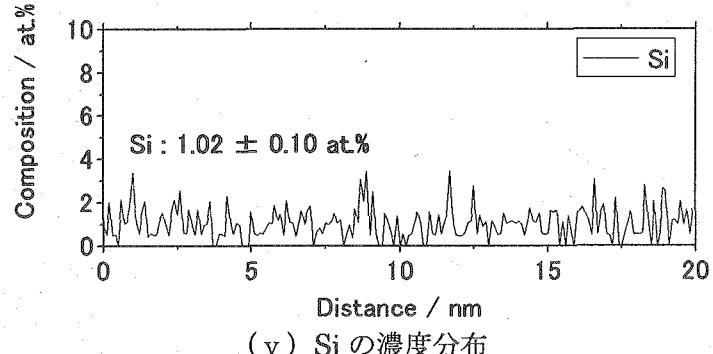
Fig.11 シュラウド材・粒内における溶質元素の濃度分布(Fe, Cr)



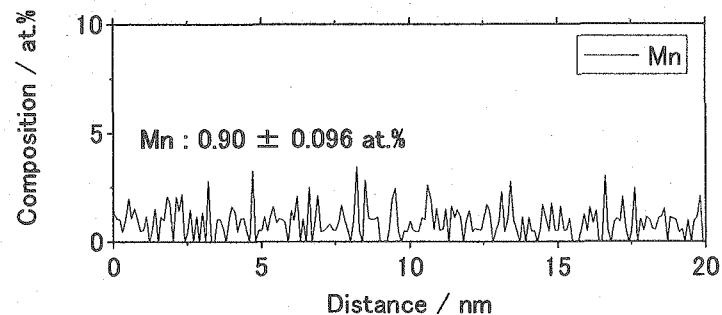
(iii) Ni の濃度分布



(iv) Mo の濃度分布



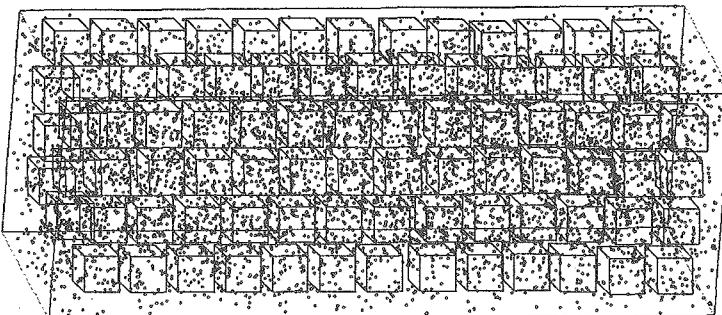
(v) Si の濃度分布



(vi) Mn の濃度分布

Fig.11 シュラウド材・粒内における溶質元素の濃度分布(Ni, Mo, Si, Mn)

(1) 三次元アトムマップを、含まれる原子数が等しくなるような箱に分割。



例として、箱の中の原子数が 100 個となるように分割した場合、373 個の箱に区切られた。

(2) 原子が 100 個入っている箱の中に存在する Fe, Cr, Ni, Mo, Si, Mn の比率を算出する。この作業を、373 個の箱について行う。

ある任意の箱中の溶質元素の内訳

溶質元素	存在する数	濃度 /at.%
Fe	70	70
Cr	15	15
Ni	10	10
Mo	2	2
Si	2	2
Mn	1	1
	Total 100	Total 100

(3) 横軸に溶質元素濃度、縦軸にその溶質元素濃度となった箱の数をとり、頻度分布を作成する。Cr 濃度の評価をする場合、上の例では濃度 15at.% に 1 カウントされる。

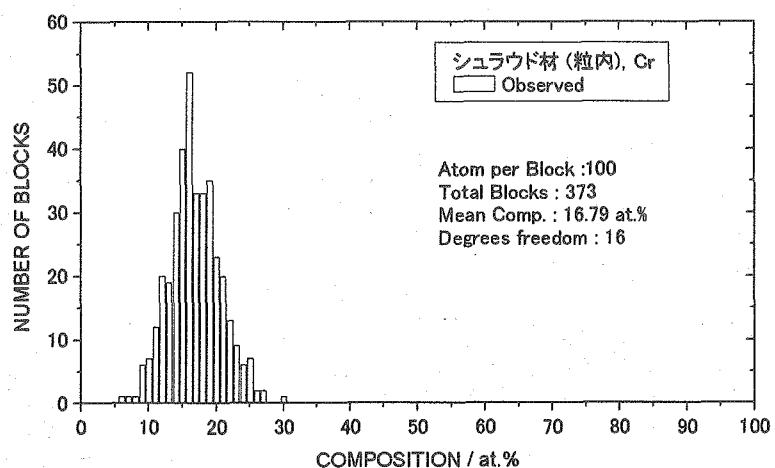
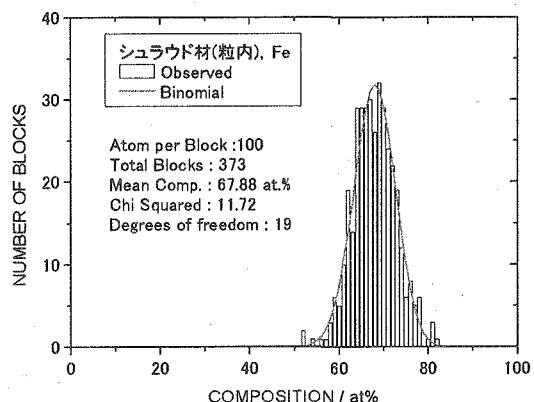
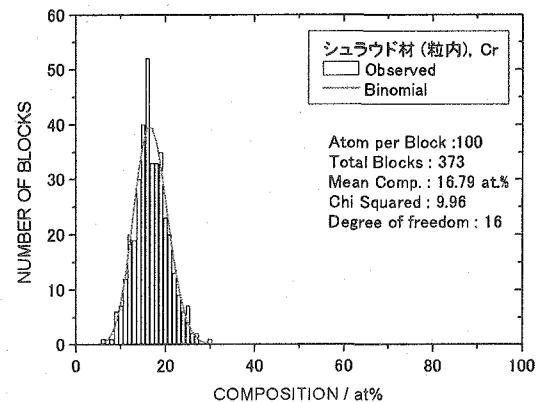


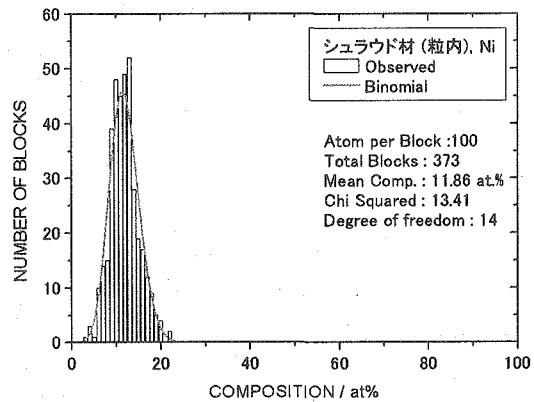
Fig.12 濃度頻度分布の作成手順



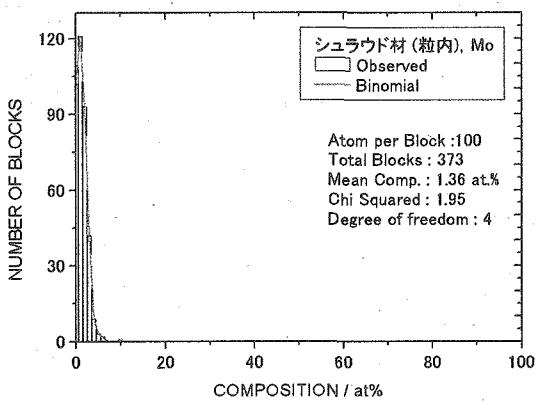
( i ) Fe 濃度の頻度分布



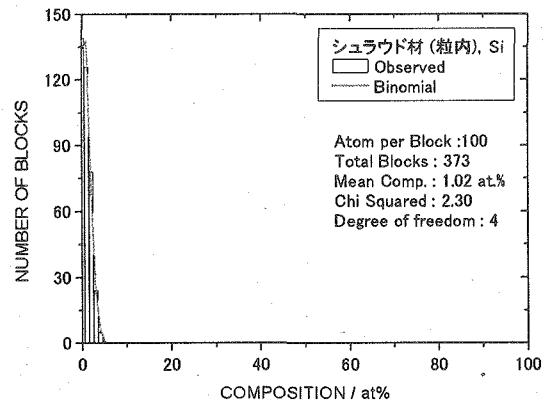
( ii ) Cr 濃度の頻度分布



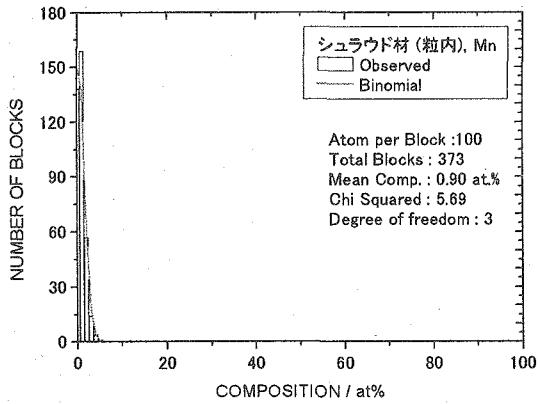
( iii ) Ni 濃度の頻度分布



( iv ) Mo 濃度の頻度分布



( v ) Fe 濃度の頻度分布



( vi ) Mn 濃度の頻度分布

Fig.13 シュラウド材・粒内の分析領域内における各溶質元素濃度の頻度分布



Fig.14 シュラウド材・粒界近傍から作製した針状試料の TEM 像（暗視野像）

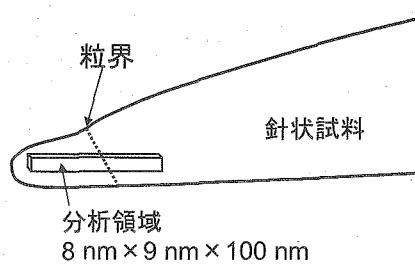


Fig.15 推定される針状試料とアトムプローブ分析領域の位置関係

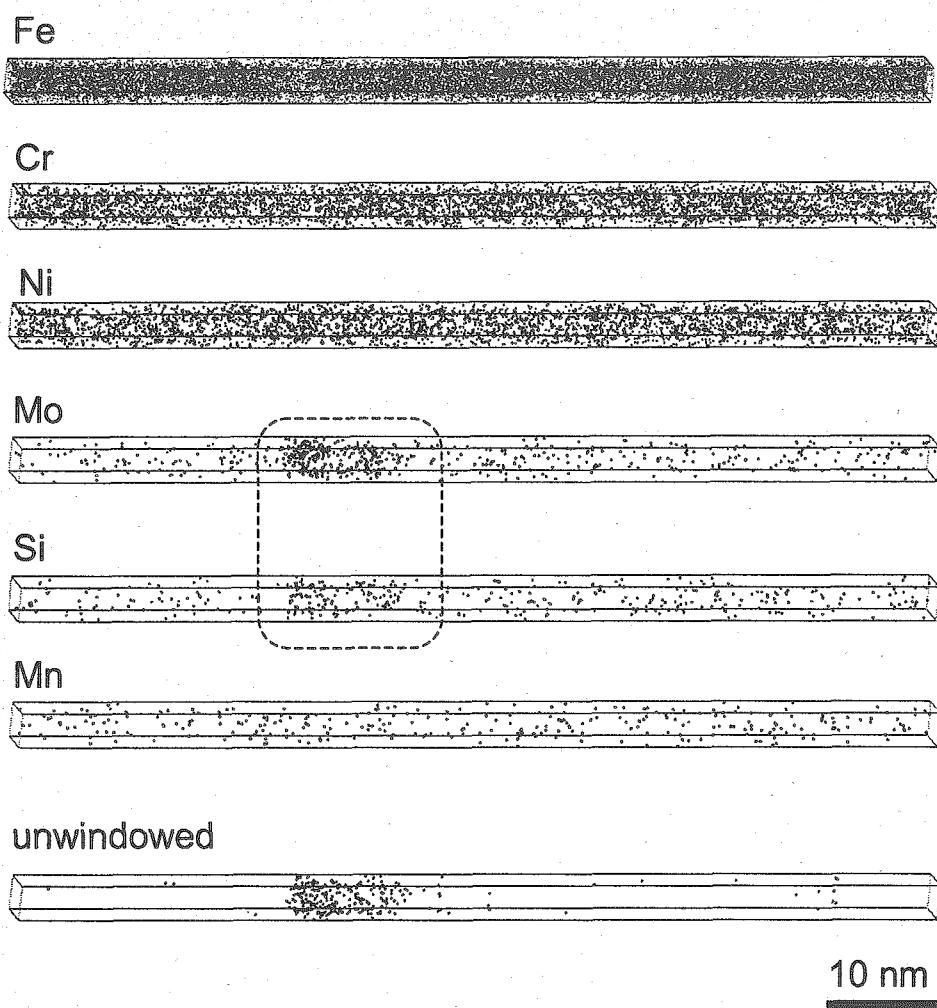


Fig.16 シュラウド材・粒界近傍の三次元アトムマップ。（体積：約  $3 \times 3 \times 80 \text{ nm}^3$ ）

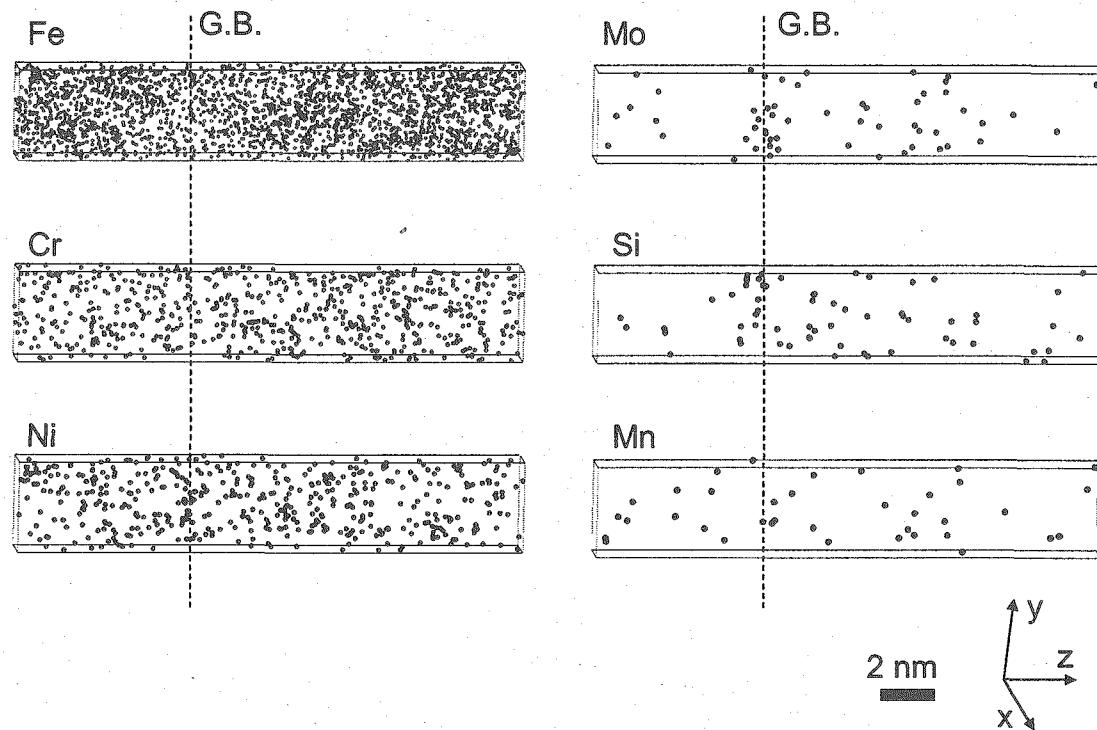


Fig.17 実機シュラウド材の結晶粒界近傍の三次元アトムマップ（体積：約 $1.4 \times 3.5 \times 19 \text{ nm}^3$ ）

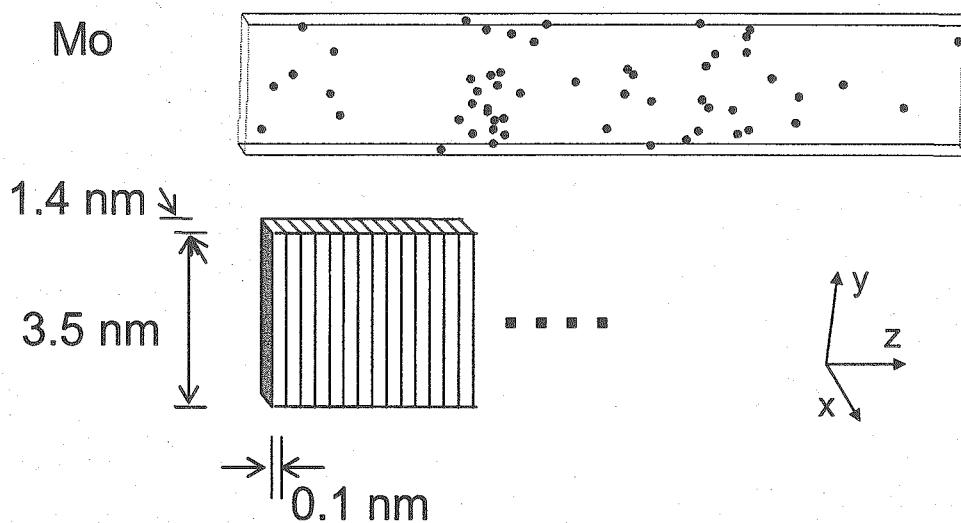
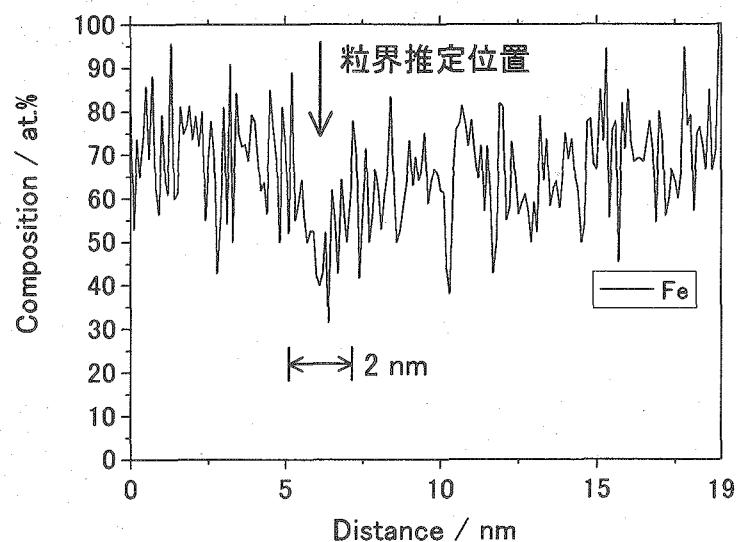
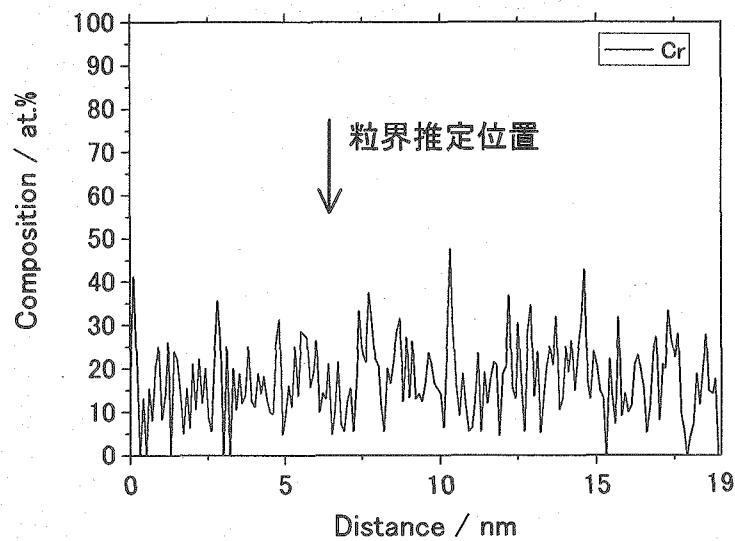


Fig.18 全評価領域と、濃度評価したユニット(体積： $1.4 \times 3.5 \times 0.1 \text{ nm}^3$ )の概略図

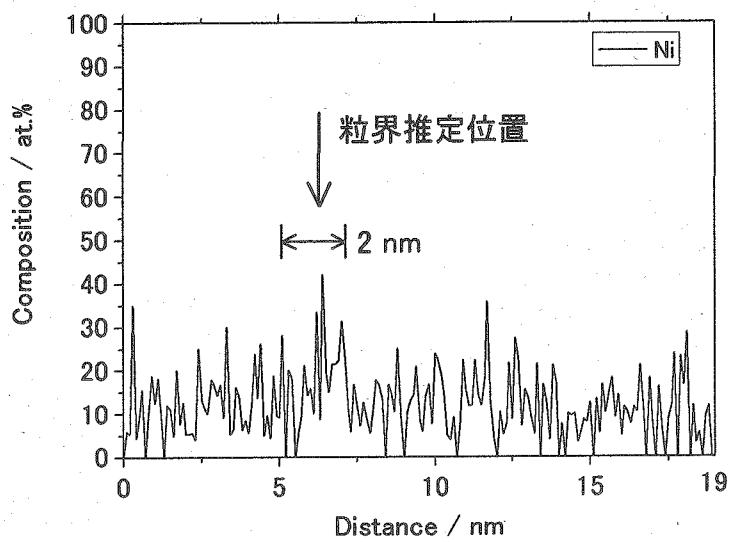


(i) Fe の濃度分布

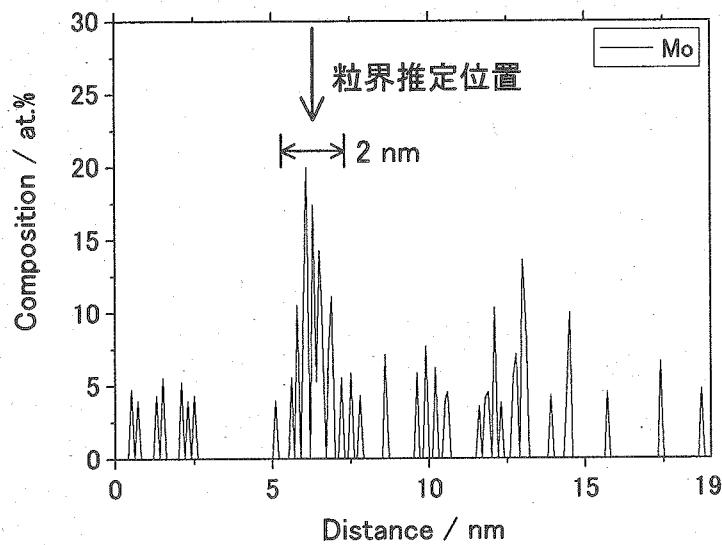


(ii) Cr の濃度分布

Fig.19 粒界近傍の溶質元素濃度分布(Fe, Cr)

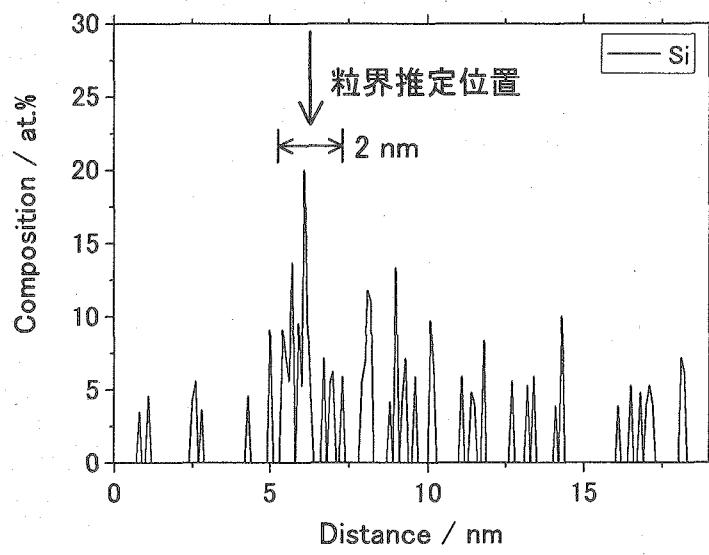


(iii) Ni の濃度分布

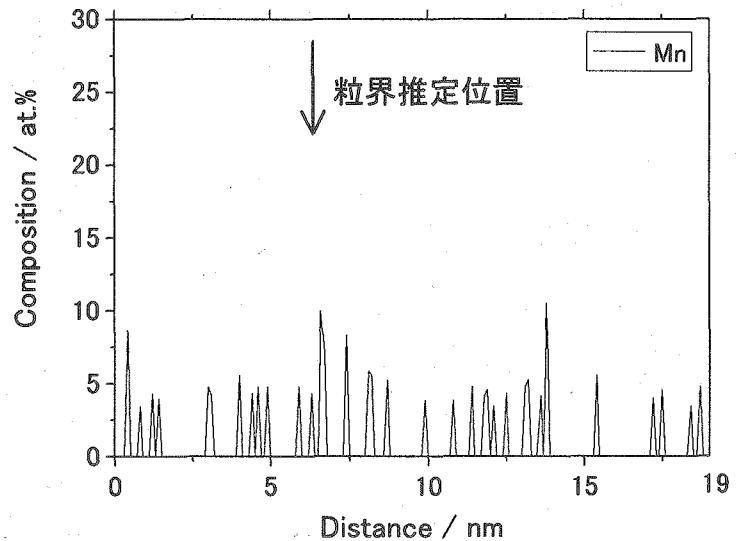


(iv) Mo の濃度分布

Fig.19 粒界近傍の溶質元素濃度分布(Ni, Mo)

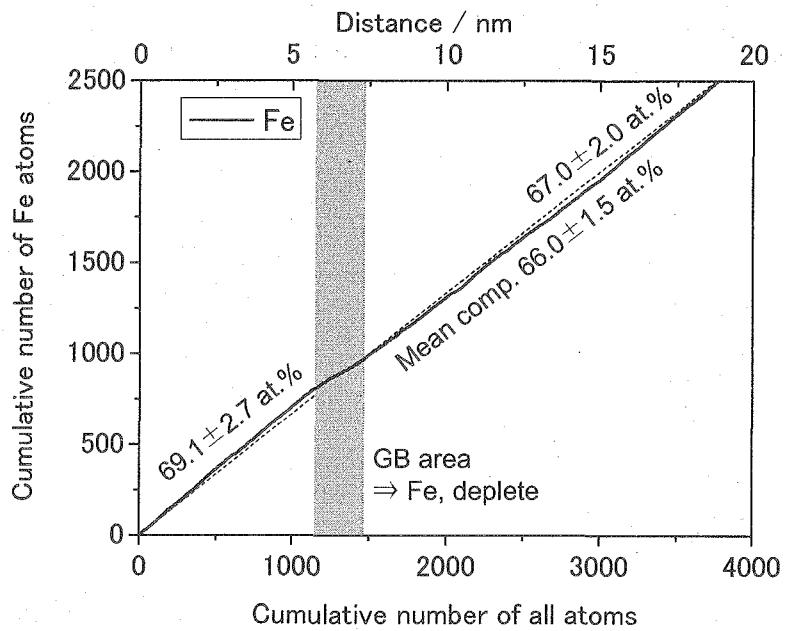


(v) Si の濃度分布

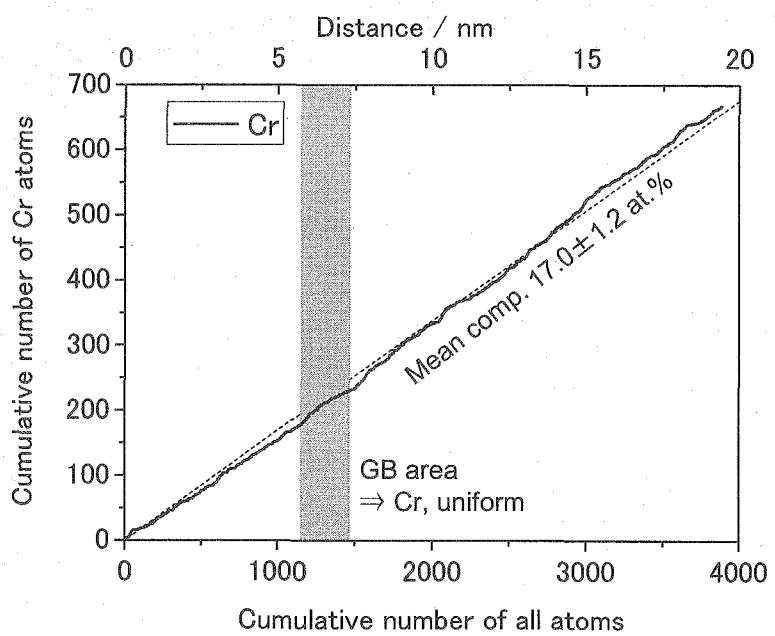


(vi) Mn の濃度分布

Fig.19 粒界近傍の溶質元素濃度分布(Si, Mn)

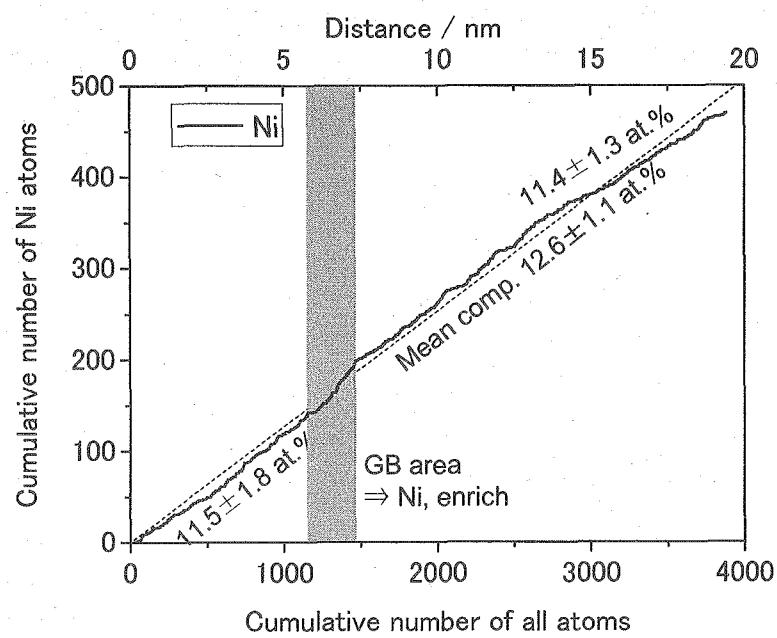


( i ) Fe のラダーダイヤグラム

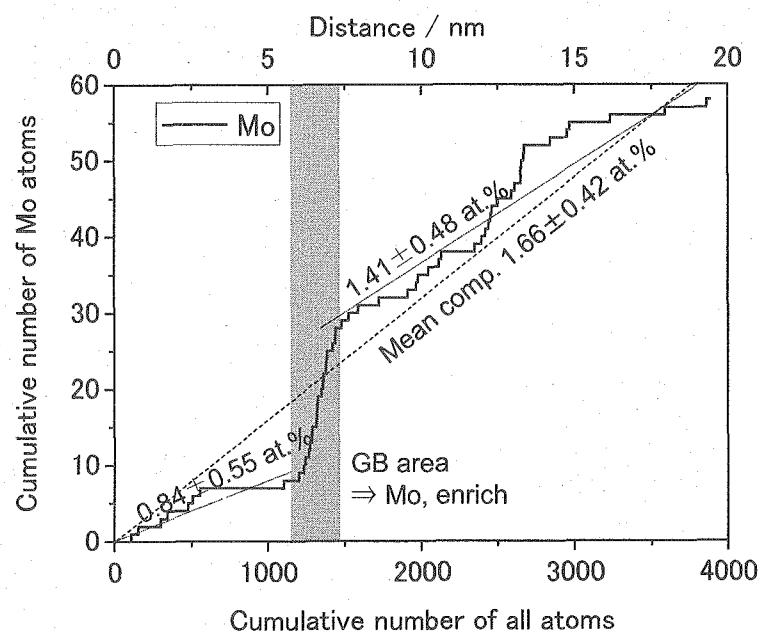


( ii ) Cr のラダーダイヤグラム

Fig.20 粒界近傍における溶質元素のラダーダイヤグラム(Fe,Cr)

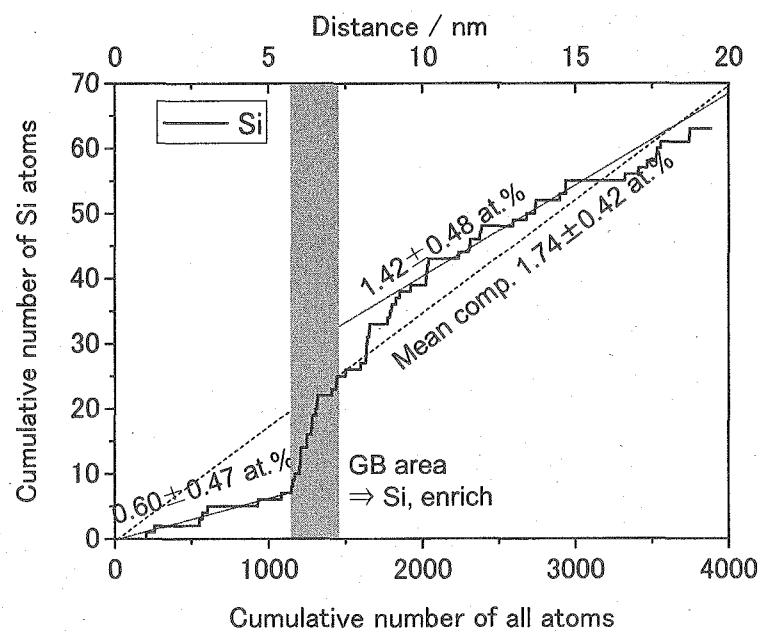


(iii) Ni のラダーダイヤグラム

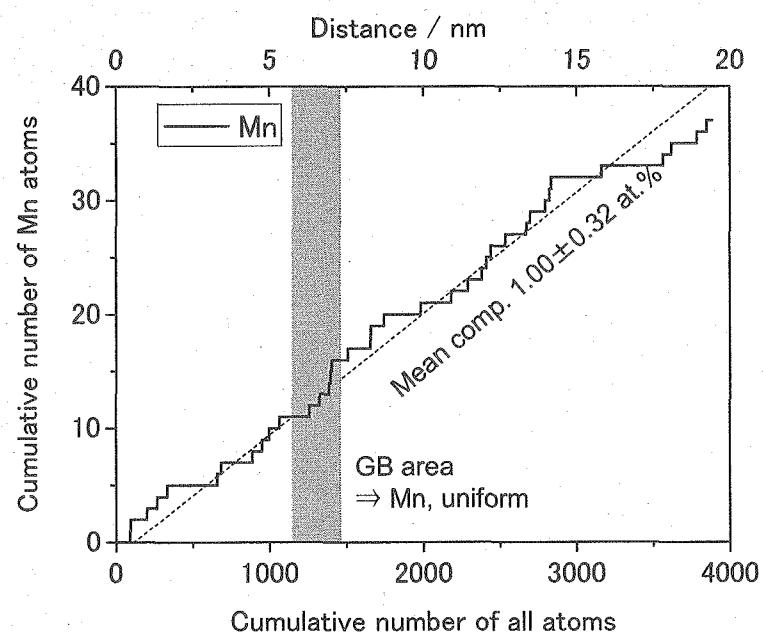


(iv) Mo のラダーダイヤグラム

Fig.20 粒界近傍における溶質元素のラダーダイヤグラム(Ni,Mo)

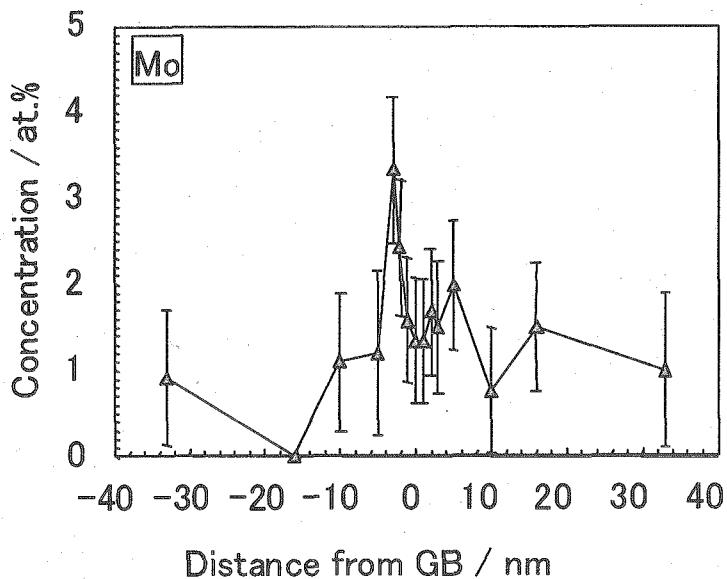


(v) Si のラダーダイヤグラム

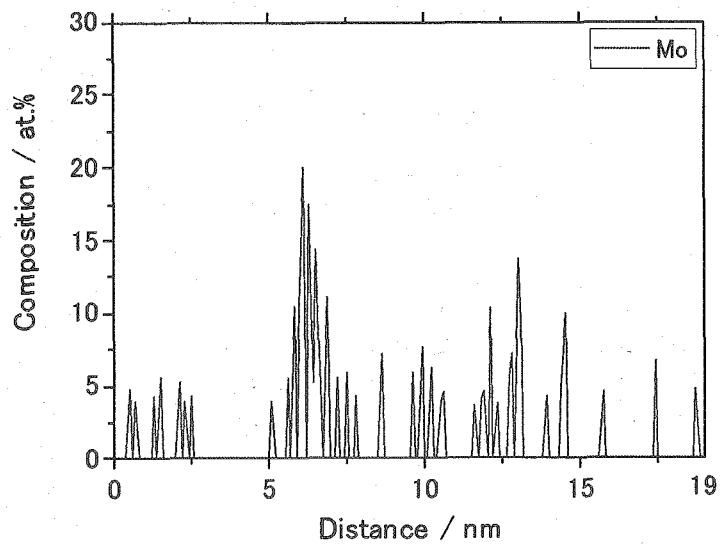


(vi) Mn のラダーダイヤグラム

Fig.20 粒界近傍における溶質元素のラダーダイヤグラム(Si,Mn)

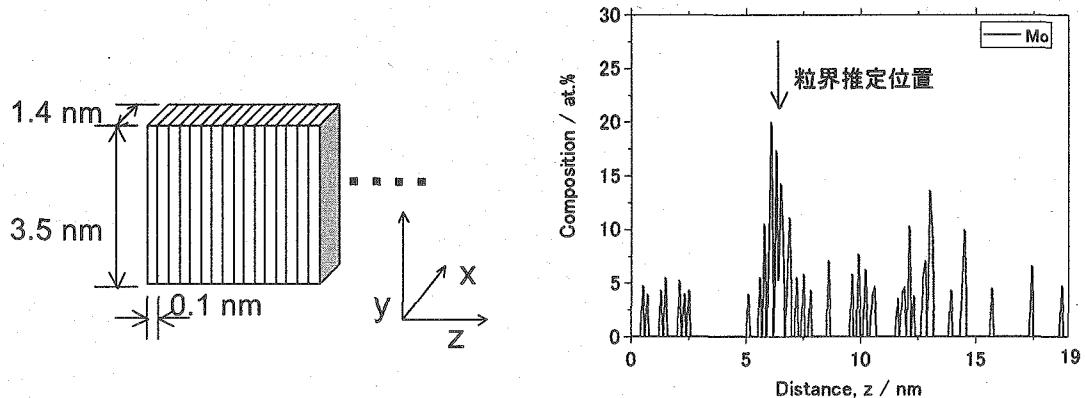


( i ) FE-TEM/EDS 分析結果：電子ビーム径 3nm



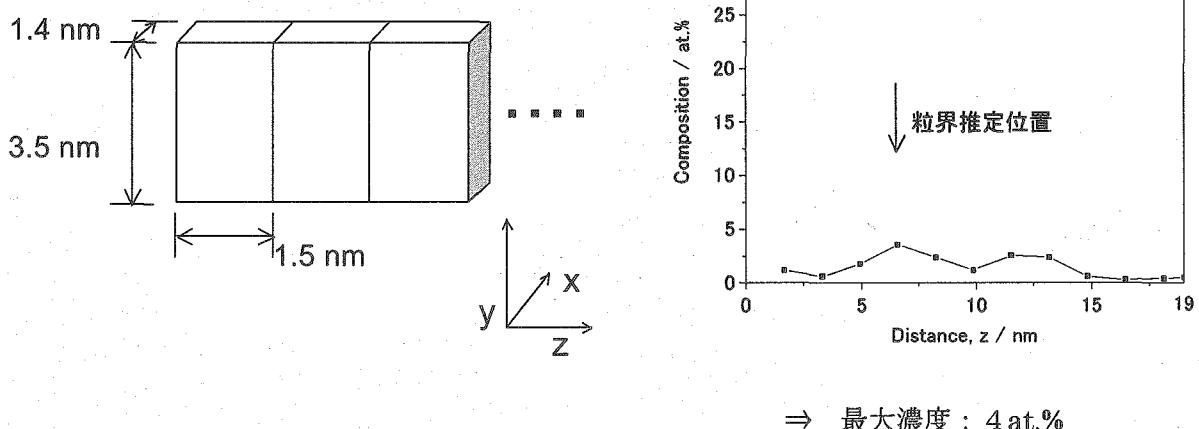
( ii ) アトムプローブ分析結果

Fig.21 FE-TEM/EDS よりて測定された実機炉心シュラウド材・粒界近傍における Mo の濃度分布<sup>[32]</sup>と、本研究での 3DAP 分析結果（文献において濃度は wt.% で評価されていたが、ここでは at.% に概算したグラフを示す）



⇒ 最大濃度 : 20at.%

( i ) 空間分解能 0.1 nm として評価した場合



⇒ 最大濃度 : 4 at.%

( ii ) 空間分解能 1.5 nm として評価した場合

Fig.22 アトムプローブ分析によって得られた結晶粒界近傍の濃度プロファイルの再評価法

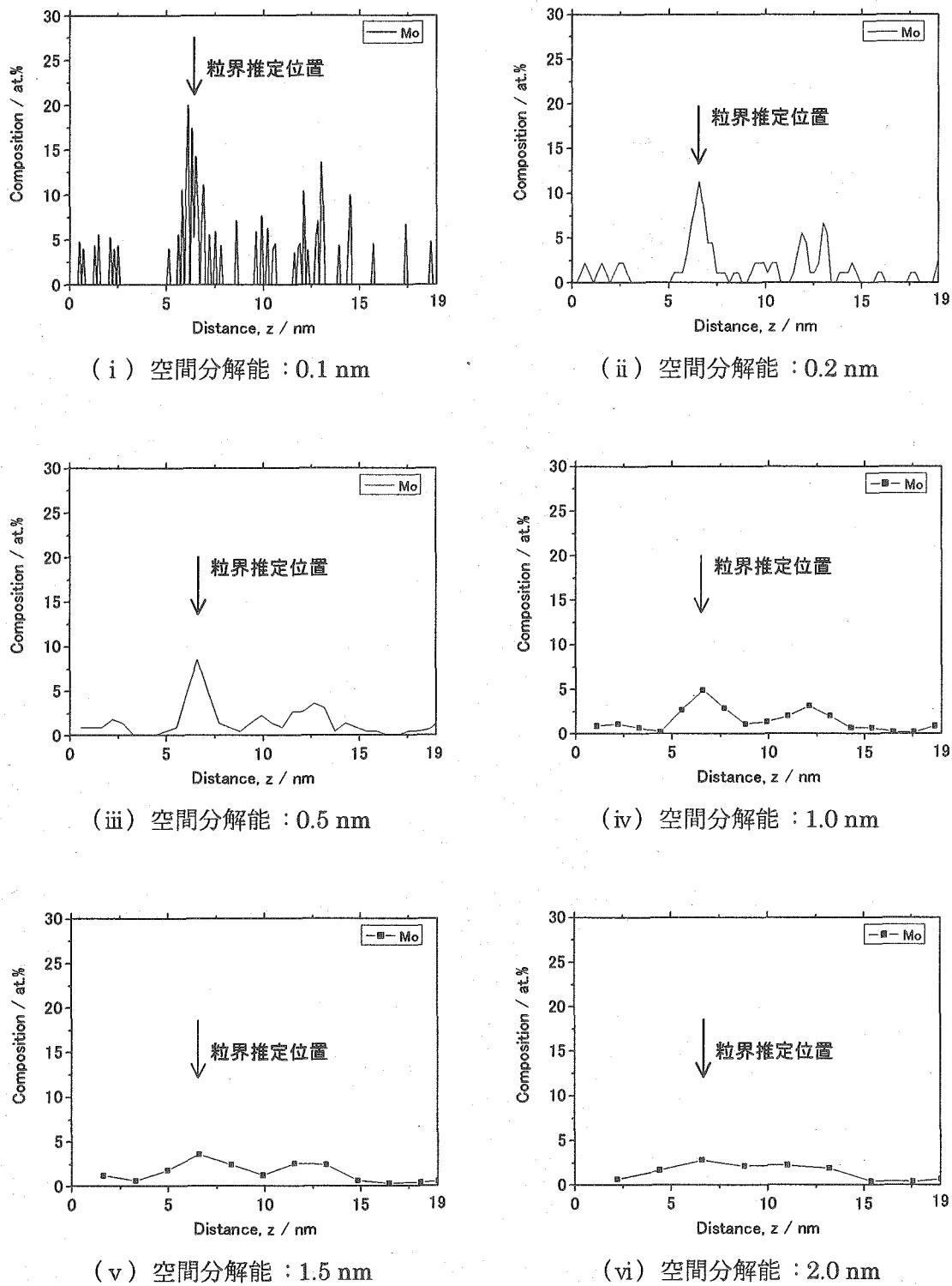
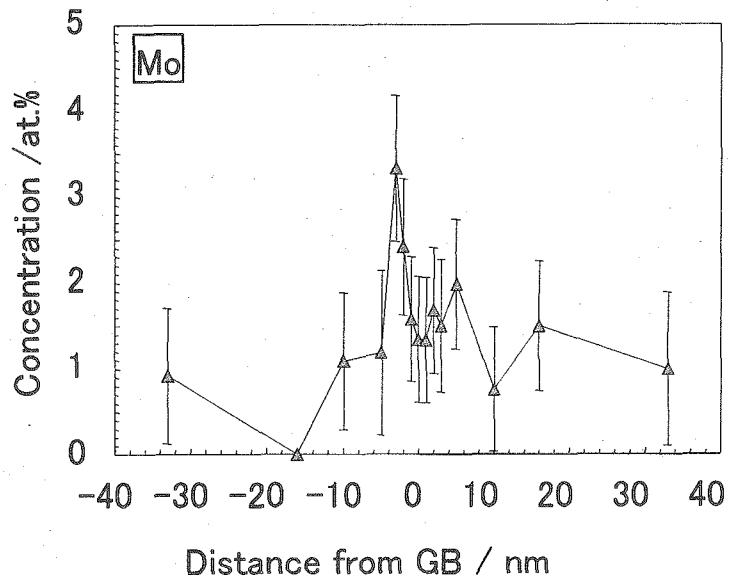
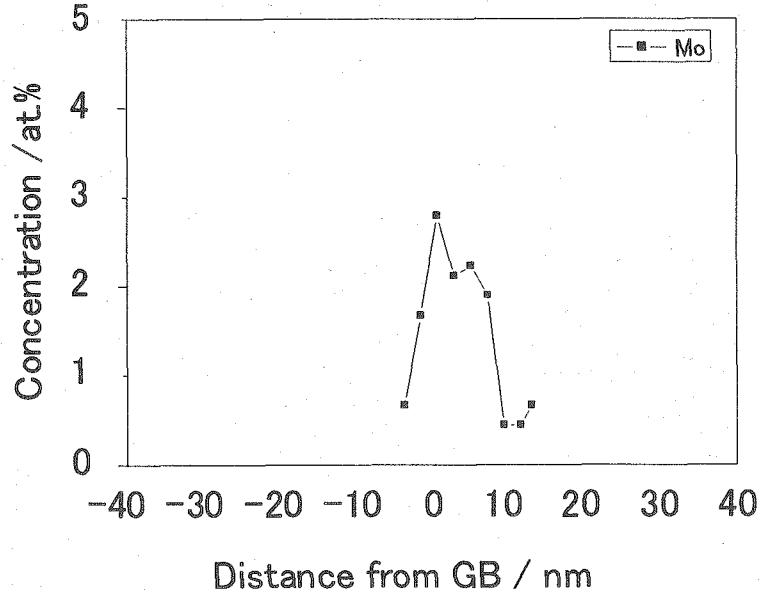


Fig.23 空間分解能を変化させて評価した結晶粒界近傍の Mo の濃度プロファイル



( i ) FE-TEM/EDS 分析結果：電子ビーム径 約 3 nm



( ii ) アトムプローブ分析結果：空間分解能 2.0 nm

Fig.24 FE-TEM/EDS よって測定された実機炉心シラウド材・粒界近傍における Mo の濃度分布<sup>[32]</sup>と、3DAP 分析結果（空間分解能 2 nm）

This is a blank page.

# 国際単位系 (SI)

表 1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表 2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	$m^2$
立体積	立方メートル	$m^3$
速さ, 速度	メートル毎秒	$m/s$
加速	メートル毎秒毎秒	$m/s^2$
波数	メートル毎秒	$m/s$
密度(質量密度)	キログラム毎立法メートル	$kg/m^3$
質量体積(比体積)	立法メートル毎キログラム	$m^3/kg$
電流密度	アンペア毎平方メートル	$A/m^2$
磁界の強さ	アンペア毎メートル	$A/m$
(物質量の)濃度	モル毎立方メートル	$mol/m^3$
輝度	カンデラ毎平方メートル	$cd/m^2$
屈折率	(数の)	1
		1

表 3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン <sup>(a)</sup>	rad	$m \cdot m^{-1}=1^{(b)}$
立体角	ステラジアン <sup>(a)</sup>	sr <sup>(c)</sup>	$m^2 \cdot m^{-2}=1^{(b)}$
周波数	ヘルツ	Hz	$s^{-1}$
圧力, 応力	ニュートン	N	$N \cdot m$
エネルギー, 仕事, 熱量	ジユール	J	$N \cdot m$
工率, 放射束	ワット	W	$J/s$
電荷, 電気量	クーロン	C	$N \cdot A$
電位差(電圧), 起電力	ボルト	V	$W/A$
静電容量	フアラード	F	$C/V$
電気抵抗	オーム	$\Omega$	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^2$
コンダクタンス	ジーメンス	S	$V/A$
磁束密度	テスラ	T	$Wb/m^2$
インダクタンス	ヘンリ	H	$Wb/A$
セルシウス温度	セルシウス度 <sup>(d)</sup>	$^\circ C$	K
光照度	ルーメン	lm	$cd \cdot sr^{(c)}$
(放射性核種の)放射能吸収線量, 質量エネルギー一分与, カーマン線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	ベクレル	Bq	$lm/m^2$
	ギレイ	Gy	$J/kg$
	シーベルト	Sv	$m^2 \cdot s^{-2}$

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なる性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。

(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。

(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d) この単位は、例としてミリセルシウス度 $m^\circ C$ のようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表 4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	$Pa \cdot s$	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
のモーメント	ニュートンメートル	N·m	$m^2 \cdot kg \cdot s^2$
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	$rad/s$	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}=s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎平方秒	$rad/s^2$	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}=s^{-2}$
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	$W/m^2$	$kg \cdot s^{-3}$
熱容量, エントロピー	ジュール每ケルビン	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量熱容量(比熱容量)	ジュール每キログラム	J/(kg·K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量エントロピー	毎ケルビン		
質量エネルギー(比エネルギー)	ジュール每キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	$W/(m \cdot K)$	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール每立方メートル	$J/m^3$	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン毎立方メートル	$C/m^3$	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
電気変位	クーロン毎平方メートル	$C/m^2$	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
誘電率	ファラード毎メートル	$F/m$	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^2$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
モルエンタルロジー	ジュール每モル毎ケルビン	J/(mol·K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
吸収線量率	グレイ毎秒	$Gy/s$	$m^2 \cdot s^{-3}$
放射強度	ワット毎ステラジアン	$W/sr$	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 \cdot sr)$	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$

表 5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
$10^{24}$	ヨタ	Y	$10^{-1}$	デシ	d
$10^{21}$	ゼタ	Z	$10^{-2}$	センチ	c
$10^{18}$	エク	E	$10^{-3}$	ミリ	m
$10^{15}$	ペク	P	$10^{-6}$	マイクロ	μ
$10^{12}$	テラ	T	$10^{-9}$	ナノ	n
$10^9$	ギガ	G	$10^{-12}$	ピコ	p
$10^6$	メガ	M	$10^{-15}$	フェムト	f
$10^3$	キロ	k	$10^{-18}$	アト	a
$10^2$	ヘク	h	$10^{-21}$	ゼット	z
$10^1$	デカ	da	$10^{-24}$	ヨクト	y

表 6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	$1^\circ = (\pi/180) rad$
分	'	$1' = (1/60)^\circ = (\pi/10800) rad$
秒	"	$1'' = (1/60)' = (\pi/648000) rad$
リットル	L	$1L = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3$
トン	t	$1t = 10^3 kg$
ネーベル	Np	$1Np = 1$
ベル	B	$1B = (1/2) 1n10(Np)$

表 7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	$1eV = 1.60217733(49) \times 10^{-19} J$
統一原子質量単位	u	$1u = 1.6605402(10) \times 10^{-27} kg$
天文単位	ua	$1ua = 1.49597870691(30) \times 10^{11} m$

表 8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用される他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	里	1 海里=1852m
ノット	ト	$1ノット = 1 海里 / 时 = (1852/3600) m/s$
アーチル	a	$1a = 1 dam^2 = 10^4 m^2$
ヘクタール	ha	$1 ha = 1 hm^2 = 10^4 m^2$
バル	bar	$1 bar = 0.1 MPa = 100 kPa = 10^5 Pa$
オングストローム	A	$1 A = 0.1 nm = 10^{-10} m$
バーン	b	$1 b = 100 fm^2 = 10^{-28} m^2$

表 9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	$1 erg = 10^{-7} J$
ダイナ	dyn	$1 dyn = 10^{-5} N$
ボアズ	P	$1 P = 1 dyn \cdot s/cm^2 = 0.1 Pa \cdot s$
ストークス	St	$1 St = 1 cm^2/s = 10^{-4} m^2/s$
ガウス	G	$1 G = 10^{-4} T$
エルステッド	Oe	$1 Oe = (1000/4\pi) A/m$
マクスウェル	Mx	$1 Mx = 10^{-8} Wb$
スチル	sb	$1 sb = 1 cd/cm^2 = 10^4 cd/m^2$
ホル	ph	$1 ph = 10^4 lx$
ガル	Gal	$1 Gal = 1 cm/s^2 = 10^{-2} m/s^2$

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリ	Ci	$1 Ci = 3.7 \times 10^10 Bq$
レントゲン	R	$1 R = 2.58 \times 10^{-4} C/kg$
ラド	rad	$1 rad = 1 Gy = 10^{-2} Gy$
レム	rem	$1 rem = 1 cSv = 10^{-2} Sv$
X線単位	unit	$1X unit = 1.002 \times 10^{-4} nm$
ガンマ	γ	$1 \gamma = 1 nT = 10^{-12} T$
ジャンスキ	Jy	$1 Jy = 10^{-26} W \cdot m^2 \cdot Hz^{-1}$
フェルミ	fm	$1 fermi = 1 fm = 10^{-15} m$
メートル系カラット	Torr	$1 metric carat = 200 mg = 2 \times 10^{-4} kg$
トーラル		$1 Torr = (101 325/760) Pa$
標準大気圧	atm	$1 atm = 101 325 Pa$
カラリ	cal	
ミクロ	μ	$1 μ = 1 μm = 10^{-6} m$