

CMIR-2照射Fe-15Cr-20Ni系モデル合金の照射後試験（1）

— 照射誘起偏析に及ぼすシンクの影響および溶質原子のサイズ効果 —

(研究報告)

2000年2月

核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquires about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2000

CMIR-2 照射 Fe-15Cr-20Ni 系モデル合金の照射後試験(1)
—照射誘起偏析に及ぼすシンクの影響および溶質原子のサイズ効果—
(研究報告書)

神田北斗*、山県一郎*、堂野前貴子*、赤坂尚昭*

要　　旨

オーステナイトステンレス鋼では照射により、溶質原子が表面や結晶粒界等に偏析し、合金組成が局所的に変化する事が知られている。粒界偏析挙動を詳細に調べ、理解するために高速炉炉心材料として開発中である PNC1520 の基本合金系である Fe-15Cr-20Ni 合金に、原子サイズの違いを考慮した Si, Mo を各々添加したモデル合金について照射誘起偏析を検討した。

高速実験炉「常陽」により 476°C 、 $3.5 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{MeV}$) の条件で照射された試料を、透過型電子顕微鏡 (TEM) とエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDS) により微細組織の観察および溶質濃度を測定した。

照射誘起結晶粒界偏析挙動は概ね溶質原子のサイズ効果に従っており、Fe よりサイズの大きな(oversize)原子は結晶粒界で枯渇し、小さな(undersize)原子は濃化した。またボイド表面における偏析は結晶粒界とほぼ同等であり、析出物界面における偏析はこれらよりも大きい傾向を示した。また粒界によっては粒界近傍にボイドの存在しないボイド欠乏帯が存在していた。その生成理由の一つとして粒界移動現象によりボイドが掃き出されたことが考えられる。

*核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター 照射施設運転管理センター
燃料材料試験部 照射材料試験室

Post-Irradiation Examination on Fe-15Cr-20Ni series model alloy irradiated by CMIR-2 (1)

- Effect of Defect Sink and Size of Solute atom on Radiation Induced Segregation (1) -

Hokuto Kanda*, Ichiro Yamagata*, Takako Donomae* and Naoaki Akasaka*

Abstract

It is well known that solute atoms are segregated on surface, grain boundary, etc. and composition changed partially in irradiated austenitic stainless steel. For understanding radiation induced segregation (RIS), we adopt a Fe-15Cr-20Ni-x (x : Si, Mo) which is basically alloy system in PNC1520, and size of Si, Mo are different from matrix atoms to investigate RIS behaviors.

The specimens were irradiated by "Joyo" fast reactor that irradiation condition is $3.5 \times 10^{26} \text{ n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) at 476°C . After irradiation, the specimen were observed and analyzed with EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscope) of 400kV TEM (Transmission Electron Microscope).

The behavior of RIS depends on size of solute atoms of alloy. For example, oversized atoms are decreased and undersized atoms are increased in sink. RIS of voids are as same as or more than grain boundaries and smaller than precipitates. The void denuded zone was existed nearby G.B. in case of combinations between the grains from G.B. One of the reasons in this, the voids swept by moving G.B. in radiation induced G.B. migration.

*Material Monitoring Section, Fuel and Material Division, Irradiation Center, O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute.

目次

1 緒言	1
2 供試試料と照射条件	2
2.1 試料概要	2
2.2 照射条件	2
3 試験条件	3
3.1 試料調整	3
3.2 TEM観察とEDS分析	3
4 試験結果及び考察	4
4.1 照射試料の放射化がEDSデータに及ぼす影響	4
4.2 損傷組織とスエリング	4
4.2.1 Fe-15Cr-20Ni材	5
4.2.2 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si材	6
4.2.3 Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo材	7
4.3 照射誘起偏析	7
4.3.1 Fe-15Cr-20Ni材	7
4.3.2 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si材	10
4.3.3 Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo材	11
5 結言	12
6 参考文献	13

Table list

Table 1 供試材の組成	15
Table 2 PIE に用いた TEM の概要	16
Table 3 供試材のスエリング等のデータ	16
Table 4 供試材における合金溶質原子のサイズの関係 ⁽⁹⁾	16
Table 5 Fig. 4 中の各シンクサイトにおける偏析率	16

Figure list

Fig. 1	供試材の作製工程	17
Fig. 2	バックグラウンドの EDS スペクトル	18
Fig. 3	Fe-15Cr-20Ni 材の粒界を挟んだ領域の EDS 分析結果	19
Fig. 4	Fe-15Cr-20Ni 材の粒界及びボイド近傍の EDS 分析結果	19
Fig. 5	Fe-15Cr-20Ni-0.5Si 材の粒界を挟んだ領域の EDS 分析結果	20
Fig. 6	Fe-15Cr-20Ni-0.5Si 材における粒界析出物近傍の EDS 分析結果	20
Fig. 7	Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo 材の粒界を挟んだ領域の EDS 分析結果	21
Fig. 8	Fig. 7 の粒界近傍の EDS 分析結果	22

Photograph list

Photo 1 Fe-15Cr-20Ni 材の照射後組織	23
Photo 2 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si 材の照射後組織	23
Photo 3 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si 材の粒界析出物	24
Photo 4 Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo 材の照射後組織	24

1 緒言

中性子照射等によるポイドの生成および成長は、高速炉炉心材料にスエリングを発生させ燃料集合体等の変形を引き起こす。このスエリングによる変形は、高速炉燃料の使用寿命を制限する重要な因子の一つである。このため、ポイドの生成、成長に関して幅広い研究が行われてきた⁽¹⁾⁽²⁾。ポイドの生成および成長は照射下での材料内に起きる溶質原子の偏析やそれに伴う形で起きる析出現象などの組織変化に深く関わることが数多く報告されている。照射誘起偏析現象は Okamoto と Wiedersich⁽³⁾により初めて報告され、その後理論及び実験の両面から検討がなされた結果、照射誘起偏析現象は原子空孔や格子間原子などの照射点欠陥と溶質原子との相互作用に起因し、また偏析挙動は合金中の溶質原子サイズの相違により変化することが知られている⁽⁴⁾⁽¹¹⁾。

高速炉炉心材料において実用鋼である PNC316 及び PNC1520 合金は耐スエリング特性などの諸性能を上げるために複合添加合金となっているが、これらの材料の粒界偏析挙動を詳細に調べる上では、まず単純化した合金系の評価を行う必要がある。そこで、PNC1520 の基本合金系と同じくした Fe-15Cr-20Ni を基本合金として設定し、合金中での主要元素である Fe との原子サイズの違いを考慮して、Si, Mo を各々添加した合金について、主要なシンクである結晶粒界を中心とした領域での照射誘起偏析挙動の検討を行った。

2 供試試料と照射条件

2.1 試料概要

Fe-15Cr-20Ni を基本成分とし、母相合金との原子サイズの違いを考慮して Si, Mo を各々添加した合金を供試材とした。

Fe-15Cr-20Ni

Fe-15Cr-20Ni-0.5Si

Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo

(すべて溶体化処理材)

供試材の詳細な化学組成を Table 1 に示す。さらに実用鋼である PNC316, PNC1520 の化学成分についてもモデル合金との比較のために付記している。網掛けで示しているのは PNC1520 とモデル合金との添加元素の対応箇所である。Fe-15Cr-20Ni-0.5Si 材の Si 濃度は PNC1520 に含まれている Si 濃度より低いが、照射誘起偏析に及ぼす Si の影響を検討するには十分な量であると考えられる。供試材の作製工程を Fig.1 に示す。試験片は照射前に予め TEM (Transmission Electron Microscope : 透過型電子顕微鏡) 観察用ディスク (直径 3mm、厚さ 0.15mm) に加工した。

2.2 照射条件

本試験では、「常陽」の炉心第 1 列 (1A1) にて 1989 年 1 月 18 日 (MK-II, 17 cycle) から 1990 年 1 月 22 日 (MK-II, 20 cycle) までの 4 サイクル (260E.P.P.D) 照射された。

本試料の照射温度は 476°C、高速中性子照射量は $3.5 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ であり、およそ 17dpa ($1 \times 10^{26} \text{n/m}^2 = 4.9 \text{dpa}$ で換算) であった。

3 試験条件

3.1 試料調整

照射した試験片を Tenupol-2 電解研磨装置による Twin-Jet 研磨法で薄膜化し、透過電子顕微鏡用試料にした。

Twin-Jet 法の研磨液及び研磨条件を次に示す。

電解研磨液	CH ₃ COOH	95%
	HClO ₄	5%
研磨条件	電圧	70V
	電流	0.13~0.15A
	液温	15~17°C (288~290K)

3.2 TEM 観察と EDS 分析

英 Oxford 社 Link exL エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS ; Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を付属している透過型電子顕微鏡 JEOL 社 JEM-4000FX を用いることによって、加速電圧 400kV で観察及び分析を行った。装置の概要を Table 2 に示す。

今回の EDS 分析の条件は主に倍率 80,000 倍において目視により分析位置を決定し、取り込むスペクトルの信号数と分析エリアとなるビーム径を考慮して公称 8nm ϕ のビーム径 (スポットサイズは JEM-4000FX の 5s モード) で 100 秒間取り込みを行った。総取り込み量はピーク部でおよそ 1000 カウント弱であった。

4 試験結果及び考察

4.1 照射試料の放射化が EDS データに及ぼす影響

中性子等が照射された材料は、照射の影響により放射化する。放射化した試料は生成した核種により異なるが X 線や γ 線などの電磁波を放射することが多い。これらの試料から放射される電磁波は、電子線により試料から励起された特性 X 線のエネルギーとその強度を測定する EDS 装置に対しては測定値に悪影響を与えることが考えられる。さらに試料から放射された非常に強い電磁波および α 線や β 線などの粒子線によって分析不能状態に陥ることや、最悪の場合には検出器自身の損傷が懸念される。そのため、これまで高照射量の中性子照射した試料では、EDS 分析は主にレプリカ法により抽出した析出物の組成分析にのみ適用してきた。今回の試料は 1990 年 1 月に照射終了しており、照射終了後約 10 年が経過したため多くの放射性核種は減衰している。さらに透過電子顕微鏡用試料は直径 3mm、厚さ 0.15~0.20mm 程度であり、バルク材に比べて小さな試料であるために放射化による影響は少ないと予想される。しかし、先に述べた懸念事項を評価するために、前もって分析の可否について調査した。Fig.2 は、試料を鏡筒内に入れて電子線を発生させない場合、つまりバックグラウンドのスペクトルである。電子線を発生させていないにも関わらず明らかなピークが確認される。このピークは Mn の K- α 線と同定され、主に ^{55}Fe から発生したものと考えられる⁽⁵⁾。

また実際に EDS 分析を行った結果、dead time は 20~30%と非照射材の 5 ~15%と比較するとややバックグラウンドの影響を受けているが、分析データに対してバックグラウンドを考慮した補正を行うことにより、バックグラウンドの影響は無視できるレベルになるといえる。

4.2 損傷組織とスエリング

Fe-15Cr-20Ni 系モデル合金の本照射条件における損傷組織は、主にポイド及び転位ループの発生・成長であった。TEM 観察より得られたポイドスエリングのデータを Table 3 に示す。ポイド平均径については Fe-15Cr-20Ni 三元合金に比べて Si 添加材がやや小さく（三元合金に比べて 5.6% 小さい）、Mo 添加材がやや大きい（同じく 3.5% 大きい）が、いずれの試料ともポイド平均径にはほとんど差はない。しかしポイド数密度に関して言えば、Si 添加材は三元合金の約 1/3、Mo 添加材は約 4 倍と顕著に異なるため、スエリングは Mo 添加材が最も

大きく三元合金の約 1.8 倍、Si 添加材は最も小さく三元合金の約 1/3 であった。これらのことから、スエリングは主としてボイド数密度の違いに依存しているといえる。Si 添加材はスエリングが最も小さいが、Garner ら⁽⁶⁾および関村ら⁽²⁷⁾の結果においても同様の傾向がみられている。さらに Si 材のスエリング挙動については、結晶粒内に γ' 相(Ni₃Si)が存在しない温度域の方がスエリングが小さい傾向がある。Table 4 は供試材に含まれる元素の原子サイズをマトリックス中に最も多く含まれる Fe との原子サイズを基準とした比較を示している⁽⁴⁾。Cr および Mo は Fe よりもサイズの大きい(oversize)原子であり、Ni および Si はサイズの小さな(undersize)原子である。

また、Si 及び Mo 添加材には析出物が見られた。これらは析出物の大きさの点と、非照射材の観察で同様な析出物が観察された点などから、これらの析出物は照射誘起析出物ではなく製造時に生成していたものと考えられる。以下に各々の試料の照射による損傷組織について述べる。

4.2.1 Fe-15Cr-20Ni 材

観察・分析領域全体を Photo 1 に示す。全体的にほぼ均一に数 10~150nm 程度のボイドが多数見られた。結晶粒界付近には粒界から約 200nm 程度の範囲で、ボイドがほとんど存在しないボイド欠乏帯 (void denuded zone) が見られる。ボイド欠乏帯では転位線はみられたが、転位ループはほとんど観察されなかつた。ボイド欠乏帯は一部の結晶粒界において存在しており、その形状は、主に結晶粒界の片側のみに生じていた。

ボイド欠乏帯の生じた理由については、結晶粒界が点欠陥のシンクとして働くことにより転位ループやボイドなどが成長しないことなどが考えられる。これについては熱時効処理による析出物欠乏帯⁽²³⁾、照射下におけるボイド欠乏帯⁽²⁴⁾および、ヘリウムバブル欠乏帯⁽²⁵⁾の例がある。さらに渡辺ら⁽²²⁾は電子線照射初期に結晶粒界に点欠陥が流れ込んだことにより結晶粒界の両側に生じた転位欠乏帯の例 (Fe-15Cr-20Ni, 1MeV e⁻, 5.4x10⁴dpa/sec, 0.6dpa) を示している。これは結晶粒界が点欠陥のシンクとして作用した典型的な例である。しかし、本試験の結果ではボイド欠乏帯が結晶粒界の片側で生じていることや、Fe-15Cr-20Ni-Mo 材における Fig.7 の矢印で明らかに示しているように粒界の一部はボイド等により湾曲しており、結晶粒界が移動を起こしたときにボイドなどの組織によりピン止めされたと推測できる。このことから、当試験におけるボイド

欠乏帯の主な原因は粒界移動であるといえる。

このようなボイド欠乏帯を持つ照射誘起粒界移動については、各種の照射により生じることが知られており、例を挙げると「常陽」MK-I の炉心燃料(PPJX13)の照射後試験で、改良型 316 ステンレス鋼(Fe-16.5Cr-13.1Ni-1.8Mn-2.5Mo-0.5Si)燃料被覆管(12%CW)の500°C付近の試料において観察されている。また特に電子線照射においては数多く報告されている(例えば神田ら⁽¹⁰⁾、加藤ら⁽¹⁵⁾、仲田ら⁽¹⁹⁾、橋本ら⁽²¹⁾など)。

スエリングについて、Garner ら⁽⁶⁾が EBR-II (Experimental Breeder Reactor-II)において 482°C、 $2.4 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ および $4.1 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{MeV}$) の照射量で照射した Fe-15Cr-20Ni 材と比較すると、EBR-II 照射材のスエリングはそれぞれ約 1.5% および約 10.5% であった。このデータから $3.5 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ でのスエリングは約 7.3% と見積もることができ、当試料におけるスエリング値 6.75% と類似の傾向を示している。

4.2.2 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si 材

観察・分析領域全体を Photo 2 に示す。全体的にボイドが生じているが、Fe-15Cr-20Ni 三元合金より明らかにボイドの数密度は低い傾向を示している。さらにボイド分布の均一性もやや失われている。ボイドの大きさについては Table 3 で示すように三元合金よりもやや小さい傾向を示した。また明瞭なボイド欠乏帯は見られなかった。スエリングは 2.48% であり、他の 2 種の合金よりも低い値であった。4.2.1 と同様に Garner ら⁽⁶⁾が EBR-II で Fe-15Cr-25Ni-xSi ($x : 0.0 \sim 0.9$) を照射したスエリングデータと比較すると、482°C、11.9dpa において 0.5% Si では約 0.1% と極めて低く、ほとんどスエリングが生じていない。この違いの理由としては、Garner らの試料における照射量が当試料(約 17dpa)と比較して低いことと、スエリング抑制元素である Ni の量が 25% と多いことによると考えられる。

また、分析を行った領域に粒内および粒界析出が存在していたが、粒内析出物は比較的高密度に観察された。その析出物は電子線回折による解析の結果、照射誘起析出相である $\text{Ni}_3\text{Si}(\gamma'$ 相)と同定された。 γ' 相は数例の報告によればスエリング挙動に影響を及ぼしていると言われており、結晶粒内に γ' 相が析出しない温度域では析出する温度条件に比べてスエリングが小さい傾向がある。さらにまた、 γ' 相の析出によりスエリングが増加した報告もある⁽²⁸⁾。前述の Garner

らの結果に比べて、本試験においてスエリングが大きかった理由は、このような γ 相の析出による影響も考えられる。

4.2.3 Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo 材

観察・分析領域全体を Photo 4 及び Fig.7 に示す。この試料の微細組織は三元合金とほぼ同じ傾向を示した。ただし、ボイド数密度は三元合金よりも高い傾向を示している。スエリングは三元合金、Si 添加材に比較してもっとも大きく 12.58% であった。スエリングが大きくなった理由については、加藤ら⁽¹⁵⁾によると以下のように考えられる。Table 4 より Mo は合金中においてサイズの大きな(oversize)原子である。oversize 原子の点欠陥トラップ効果により、点欠陥の移動度が減少するために原子空孔等が集合しボイドが形成しやすくなる。よって Mo 添加材は三元合金よりもボイド数密度およびスエリングが大きくなったと考えられる。

4.3 照射誘起偏析

照射誘起偏析はこれまで行われてきた種々の実験より、合金の溶質原子のサイズに依存することが知られている⁽⁴⁾。この節においては特に、照射誘起粒界偏析現象の溶質原子サイズ依存性に着目して考察した。

照射誘起偏析は、概ね溶質原子のサイズによって変化しており、Ni、Si の様な undersize 原子は粒界やボイドなどで濃化し、Cr、Mo の様な oversize 原子は枯渇していた。この偏析挙動の違いは、マトリックスの主要元素である Fe 原子に対して溶質原子のサイズが各々異なることにより、溶質原子のシンクへの拡散が異なることに起因する逆カーケンドール機構⁽¹¹⁾と呼ばれる機構により説明することができる。この機構によると、マトリックス元素である Fe 原子に対してサイズの小さな undersize 原子は格子間原子と混合ダンベルを形成してシンクの方へ移動する。一方、サイズの大きな oversize 原子は原子空孔と位置交換することによりシンクから離れる方向に移動する。つまり Ni 原子の拡散は格子間原子の拡散に、また Cr は原子空孔の拡散に依存しているといえる。各合金における照射誘起偏析の詳細について以下に述べる。

4.3.1 Fe-15Cr-20Ni 材

この試料については 2箇所の粒界近傍で EDS 分析を行った。Fig.3 は粒界を

挟んだ両側の結晶粒を横切るように分析を行った Cr, Ni の濃度変化を示している。Cr についてはほぼ結晶粒界上に偏析のピークが存在するが、Ni における偏析ピーク位置は実際の粒界の位置に比べて約 50nm もボイド欠乏帯の方にずれている。また、一般的な偏析機構とは異なり、マトリックスの主要元素である Fe よりも小さな (undersize) 原子である Ni が結晶粒界において枯渇していた。

先に述べた偏析機構によると、ステンレス鋼では結晶粒界においてマトリックスの主要元素である Fe 原子よりも小さな Ni は濃縮し、大きな Cr は枯渇すると言われている⁽⁴⁾⁽¹¹⁾が、この場合は Ni 量はマトリックスよりも明らかに低下していた。ここで一つ考えられることは電子ビームもしくは試料のドリフトである。通常、EDS 分析は電子ビームを絞った状態で数十秒以上試料を照射することにより、ビームが照射された領域から元素に対応した特性 X 線の信号を得ている。電子ビームを絞った領域は TEM 鏡筒内の残留しているハイドロカーボンが試料表面に焼き付けられ、コンタミネーションスポットと呼ばれる円形の印が試料に付着する。つまりコンタミネーションスポットができた領域から、試料の組成に関する情報が得られていると考えてもよい。試料もしくは電子ビームがドリフトを起こすと、コンタミネーションスポットの形状はドリフト方向を長手方向とする橢円形となる。ボイド欠乏帯が存在した Mo 添加材と三元合金の両者を EDS 分析後に生じたコンタミネーションスポットについて比較したところ、両者ともスポットは真円ではなくてやや橢円形であった。しかし Mo 材は、橢円の長手方向が粒界に平行であるのに対して、三元合金は粒界と垂直方向であった。そのために三元合金における Fig.3 では粒界の Ni が濃化している部分と、粒界近傍の Ni がやや枯渇している部分の両方からの特性 X 線の信号を検出したために、サイズ効果による傾向と異なるデータが得られたと考えられる。

Fig.4 は粒界から片側のみ直線上に分析したデータである。グラフの分析線上に 2カ所ボイドが存在している。粒界においてサイズ効果に起因すると思われる濃度変化 (Ni : 濃縮、Cr : 枯渇) の傾向が見られた。一方、ボイド部分において結晶粒界と同様の偏析が生じていた。結晶粒界と同じく点欠陥シンクであるボイドへの偏析については、菱沼ら⁽¹⁸⁾が 316 鋼など Cr/Ni 比が異なる数種類の商用 Fe-Cr-Ni 鋼を超高圧電子顕微鏡(HVEM : High Voltage Electron Microscope)で 350~600°C、~30dpa までの電子線照射により、Loomis ら⁽¹⁶⁾は Fe-15Cr-20Ni

合金の～800°C、50appmHe、60～85dpa における dual-ion 照射で、また Wolfer ら⁽¹⁷⁾は EBR-II において 510°C で中性子照射した Fe-15Cr-25Ni-0.3Si について報告している。さらに Rapsodie 炉において 548°C、 $1.02 \times 10^{27} \text{n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{MeV}$) まで照射された 10%CW-SUS316 燃料ピンにおいても、ポイドへの Ni の偏析によるポイド表面への Ni のコーティングが観察されている。ポイド表面の Ni コーティングについては Brager⁽²⁶⁾や Wolfer⁽¹⁷⁾も報告している。この濃度変化に関しては粒界・ポイドともに同じ傾向を示したため、両者とも同一の機構による偏析と解釈できる。

ここで偏析の割合を評価するために、溶質濃度を偏析している距離で積分することにより便宜的な偏析率を算出した。この偏析率の単位は (nm x wt.%) となる。ただ、この算出ではポイド欠乏帯による影響は考慮していない。ポイド欠乏帯が存在するような場合、粒界偏析は結晶粒界を挟んで非対称になると報告されている⁽¹⁵⁾⁽²⁹⁾ために、本来ならば補正を加える必要があるが、本試験においては Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo 材の Fig.7 等で示されるようにポイド欠乏帯が存在している場合でも明確な偏析の非対称性が見られないので、結晶粒界を挟んだ濃度変化は対称であると仮定している。結晶粒界やポイドなどのシンクによりどのような偏析挙動を示しているかをまとめたのが Table 5 である。ここで G.B. は結晶粒界、ポイドについては結晶粒界から近い順に Void-1 (粒界から約 220nm)、Void-2 (粒界から約 670nm) とした。また粒界から Void-1 までの領域は粒界と平行にポイドがほとんど観察されない「ポイド欠乏帯」である。

Ni は粒界において最も偏析を起こしたが、Void-2 についてもほぼ同様な偏析を示していた。しかし結晶粒界に近い Void-1 は偏析率が他の約半分であった。一方 Cr については Void-1 では Ni と同じく最も偏析が小さいが、結晶粒界よりも Void-2 の方が明らかに大きな偏析挙動を示した。一般に粒子線照射により生じたフレンケル対 (格子間原子と原子空孔の対) 中の格子間原子は原子空孔よりも明らかに低温から拡散しその速度は高速であることが知られている。⁽¹²⁾⁽¹³⁾よって、格子間原子と共に拡散する Ni の方がより顕著な偏析挙動を示したといえる。またこの場合、結晶粒界と Void-1 の間の距離は中心間で約 220nm、ポイドの端からはおよそ 150nm しか離れていない。逆に Void-1 と Void-2 の間は中心間で約 450nm、端の間では約 320nm とかなり離れている。このことが Void-2 のほうが結晶粒界よりも特に Cr が顕著に偏析を生じた原因であるといえる。以上のことからシンクとしての強さはポイド及び結晶粒界はほぼ同程度か、や

や結晶粒界の方が強いと考えられる。

HVEM による電子線照射などの結果では結晶粒界の偏析がボイド等に比べて大きい傾向が示されていることが多い。これは損傷速度の違い (HVEM は $10^2 \sim 10^3$ dpa/sec に対して「常陽」は 1×10^6 dpa/sec 程度) によるものと考えられる。HVEM ではボイドや転位ループが十分生成する前に点欠陥濃度が過飽和になり、結晶粒界のような最初から存在するシンクに流入するため結晶粒界の偏析がより大きくなる。一方、中性子照射では損傷速度が遅いために、点欠陥が過飽和になるまでにボイドなどの欠陥が生成するのに十分な時間がある。よって点欠陥が照射によって生成したボイドの様に、より近くに存在するシンクの方に流れ込むことにより、結晶粒界とボイドにおいてほぼ均等に照射誘起偏析を起こしたと考えられる。

4.3.2 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si 材

粒界を挟んだ両側の結晶粒を横切るように分析を行った結果を Fig.5 に示す。undersize 原子である Ni、Si が各々約 5%、約 1% 濃化しており、oversize 原子である Cr は約 3% 枯渇している。これは、明らかにサイズ効果による照射誘起偏析である。また、Fig.5 中に結晶粒界とは異なる部分で Ni と Si がやや濃化しているが、これはおそらく 4.2.2 でも述べたように、 γ' 相(Ni,Si) の影響であると考えられる。Fig.6 は Photo 3 に示す粒界析出物を横切る方向への分析結果である。析出物中ではマトリックスの主要元素である Fe 濃度は 10% 以下と極端に減少する一方、Cr (22 → 54%)、Ni (10 → 25%)、Si (<1 → 12%) とかなり増加している。回折パターン解析により析出物は $M_{23}C_6$ 型炭化物の結晶格子と同定された。また Ni、Si の濃化は析出物相がシンクサイトとなり、照射誘起偏析が生じているためと考えられる。この様な析出物との結晶粒界面ではマトリックス同士の粒界に比べ undersize 原子が極端に偏析している理由としては、この析出物とマトリックス間の格子定数が大きく異なるために、界面付近の歪み場がより大きくなり、シンク強度が通常の粒界に比べて大きくなつたことが原因であると考えられる。また、さらに照射が進むとこの様な $M_{23}C_6$ 炭化物析出物の表面からスエリングにとって有害な G 相や M_6C 炭化物が成長するとの報告もある⁽¹⁴⁾。また、Borodin ら⁽²⁰⁾は、照射下で $M_{23}C_6$ よりもマトリックスとの整合性がよい析出物に Ni、Si が偏析する事により G 相ができる機構について報告している。本試験における析出物については電子線回折の結果では $M_{23}C_6$ であったが、EDS

による元素分析の結果では析出物の平均が 10Fe-54Cr-24Ni-12Si-0Mo であった。伊藤⁽¹⁴⁾によると SUS316 の場合では $M_{23}C_6$ は 20Fe-70Cr-3Ni-7Mo、 M_6C は 11Fe-31Cr-25Ni-7Si-23Mo と報告されている。比較した合金が異なるために一概に述べることはできないが、濃度から比較すると $M_{23}C_6$ よりも M_6C に近いことから、 $M_{23}C_6$ 炭化析出物の表面上で M_6C が生成している可能性がある。

4.3.3 Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo 材

Fig.7 は結晶粒界を挟んだ両側の結晶粒を横切るように分析を行った領域とその濃度変化を示している。また Fig.8 は Fig.7 の結晶粒界付近を拡大した図である。Fig.7 の矢印で示したボイドおよび粒界において Ni が濃化し、Cr, Mo が枯渇していることがわかる。これも溶質元素のサイズと偏析挙動が一致しているために、前述と同じ機構による照射誘起偏析と考えられる。また今回、試験を行った各試料において、明瞭なボイド欠乏帯が存在した Fe-15Cr-20Ni, Fe-15Cr-20Ni-Mo の両者とも、ボイド欠乏帯における明らかな偏析は観察されなかった。電子線照射では加藤ら⁽¹⁵⁾、仲田ら⁽¹⁹⁾、Ashworth ら⁽²⁹⁾等のように、ボイド欠乏帯（粒界移動）を生じた結晶粒界における照射誘起粒界偏析は、ボイド欠乏帯の領域も溶質原子が偏析する事が報告されている。中性子照射においても、伊藤⁽¹⁴⁾が 750K (477°C) で $4 \times 10^{26} n/m^2$ ($E > 0.1 \text{ MeV}$) の中性子照射を受けた SUS316 鋼についてもボイド欠乏帯領域に偏析が確認している。しかし、加藤ら⁽¹⁵⁾はボイド欠乏帯領域すべてには偏析が生じていない場合も示している。これらのこと考慮すると、ボイド欠乏帯（結晶粒界移動）を伴った照射誘起粒界偏析は粒界を挟んだ結晶粒同士の方位関係のような結晶粒界の状態⁽²¹⁾や、転位、ボイド、転位ループ、析出物などの他のシンクの影響、さらに損傷速度などの照射条件の違いなどの多くの要素により、全体的もしくは局所的な偏析挙動が変化するといえる。

5 結言

Fe-15Cr-20Ni 系各種モデル合金に対して高速炉「常陽」で 476°C、 $3.5 \times 10^{26} \text{n/m}^2$ ($E > 0.1 \text{MeV}$) の条件下で高速中性子照射を行い、その損傷組織と照射誘起偏析効果について以下の結果が得られた。

- 1, 照射誘起結晶粒界偏析挙動は概ね溶質原子のサイズ効果に従っており、母合金元素よりサイズの大きな(oversize)原子は結晶粒界で枯渇しサイズの小さな(undersize)原子は濃化した。
- 2, 電子線照射などの結果と異なり、結晶粒界とボイドでの溶質原子の偏析量はほぼ同じであった。これは中性子照射は損傷速度が低いことから、照射によって生成したボイドが新たなシンクサイトとして作用し、ボイド部分に偏析が生じたためと考えられる。
- 3, 照射以前に導入されていた析出物には、マトリックス同士の結晶粒界よりも大きく偏析していた。これは析出物とマトリックスの間の格子定数の差が大きく、界面エネルギーが大きいことに起因する。従って、シンク強度の関係は以下のように表すことができる。

$$M_{23}C_6 \text{ type precipitate} > G.B. \approx Void$$

- 4, 粒界によっては粒界近傍にボイドの存在しないいわゆるボイド欠乏帯が存在していた。本試験における生成理由は、照射誘起された結晶粒界移動現象であるといえる。

6 参考文献

- 1) P. J. Barton, B. L. Eyre and D. A. Stow : J. Nucl. Mater., 67 (1977) 181
- 2) H. P. Brager and F. A. Garner : J. Nucl. Mater., 53 (1978) 9
- 3) P. R. Okamoto and H. W. Wiedersich : J. Nucl. Mater., 53 (1978) 336
- 4) 高橋平七郎、竹山太郎：日本原子力学会誌、27 (1985) 507
- 5) C. Michael Lederer, Jack M. Hollander, Isadore Perlman,
“Table of Isotopes” Sixth Edition, John Wiley & Sons Inc. (1972)
- 6) F. A. Garner, A. S. Kumar : Effect of Radiation on Materials, 13th International Symposium, ASTM STP 955, F. A. Garner, N. H. Packen and A. S. Kumar, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1987) 289-314
- 7) S. Watanabe N. Sakaguchi and H. Takahashi, J.Nucl.Mater. 224 (1995) 162
- 8) N. Sakaguchi S. Watanabe and H. Takahashi, J. Nucl. Mater. 239 (1996) 177
- 9) M. Kodama, Y. Ishiyama and N. Yokota, Proc. The Third JAERI-KAERI Joint Seminar on the post irradiation examination technology, (1999) 131-139
- 10) H. Kanda, N. Hashimoto and H. Takahashi : J. Nucl. Mater., 271&272 (1999) 314
- 11) L.E. Rehn and P.R. Okamoto, Phase Transformations During Irradiation, Applied Science Publishers, (1983) 247-290
- 12) 深井有, 現代人の物理 3 拡散現象の物理、朝倉書店 (1988) 87
- 13) 石野栄, 原子力工学シリーズ 8 照射損傷、東京大学出版会 (1979) 137-169
- 14) 伊藤正彦：燃料被覆管用 SUS316 ステンレス鋼の耐スエリングの向上に関する研究 PNC TN1410 96-030
- 15) 加藤隆彦、高橋平七郎、泉谷雅清：日本原子力学会誌、34 (1992) 889-899
- 16) B. A. Loomis et al., DAFS Quart. Prog. Rep. Apr.-June 1982, DOE/ER-0046/10, pp. 145-156
- 17) W. G. Wolfer, F. A. Garner and L. E. Thomas : Effect of Radiation on Materials, 11th International Symposium, ASTM STP 782, H. R. Brager, J. S. Perrin, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1982) 1023-1041
- 18) A. Hishinuma, Y. Katano and K. Shiraishi : J. Nucl. Mater., 103&104 (1981) 1063-1068
- 19) K. Nakata, Y. Katano, I. Masaoka and K. Shiraishi : J. Nucl. Mater., 133&134 (1985) 575-579
- 20) O. V. Borodin, V. V. Bryk, V. N. Voyevodin, I. M. Neklyudov, V. K. Shamardin and V. S. Neystroev : Effect of Radiation on Materials, 17th International

Symposium, ASTM STP 1270, D. S. Gelles, R. K. Nanstad, A. S. Kumar and E. A. Little, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1996) 817-830

- 2 1) N. Hashimoto, Y. Eda and H. Takahashi : J. Nucl. Mater., 239 (1996) 180-184
- 2 2) S. Watanabe, N. Sakaguchi, S. Mochizuki and H. Takahashi : Phil. Mag. Letters, Vol74, No.5 (1996) 351-356
- 2 3) R. B. Nicholson : Phase Transformations, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1968) 269
- 2 4) T. R. Anthony : Radiation-Induced Voids in Metals, J. W. Corbett and L. C. Ianniello, Eds., Albeny, New York, US Atomic Energy Commission (1972) 630
- 2 5) A. I. Ryazanov, G. A. Arutyunova, V. M. Manichev, Y. N. Sokursky and V. I. Chuev : J. Nucl. Mater., 135 (1985) 232
- 2 6) H. R. Brager and F. A. Garner : Proc. Symp. on Advanced Techniques for the Characterization of metals, F. W. Wiffen and J. A. Spitznagel, Eds., The Mettallurgical Society of AIME (1982) 97
- 2 7) N. Sekimura, F. A. Garner and J. W. Newkirk : J. Nucl. Mater., 191-194 (1992) 1244-1247
- 2 8) F. A. Garner and H. R. Brager : J. Nucl. Mater., 155-157 (1988) 833-837
- 2 9) M. A. Ashworth, D. I. R. Norris and I. P. Jones : J. Nucl. Mater., 189 (1992) 289-302

Table 1 供試材の組成 (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Co	Cu	Fe	Cr	Ni	B	Mo	Ti	Nb	V
Fe-15Cr-20Ni	0.0061	<0.005	<0.001	0.0009	0.0020	0.002	0.0017	0.0087	0.003	<0.001	bal.	15.01	20.17					
Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo	0.0068	0.008	0.003	0.0012	0.0018	<0.001	0.0012	0.0069	0.002	<0.001	bal.	15.00	20.05	2.54				
Fe-15Cr-20Ni-0.5Si	0.0054	0.48	<0.001	0.0011	0.0024	<0.001	0.0012	0.0047	0.001	<0.001	bal.	14.88	20.31					
PNC316(ST)	0.051	0.79	1.80	0.026	0.027	0.004	0.0016	0.0013	0.002	0.002	bal.	16.41	13.86	0.0038	2.48	0.075	0.074	0.001
PNC1520(ST)	0.068	0.81	1.78	0.026	0.0023	0.013	0.0030	0.0012	0.005	0.001	bal.	15.02	20.09	0.0040	2.52	0.24	0.095	<0.001

Table 2 PIE に使用した TEM の概要

TEM 名称	JEOL 社 JEM-4000FX
加速電圧	400.0 kV
電子錠など	LaB ₆ 単結晶、直流加熱方式、12 段加速
対物レンズ 焦点距離	4.4 mm
Cs	3.4 mm
Cc	3.4 mm
最小焦点可変量	3.5 mm
倍率 (TEM)	x 80 ~ x 800,000
倍率 (SEM)	x 2,000 ~ x 600,000
制限視野カメラ長	0.25 ~ 4.0 nm · mm
試料ホルダー型	サイドエントリー
最大試料傾斜角	±45°
EDS 名称	Oxford 社 Link eXL
取り付け方法	高角度型 (70°)
検出器	Si(Li)半導体、UTW 型

Table 3 供試材のスエリング等のデータ

供試材	Swelling (%)	ボイド平均径(nm)	ボイド数密度(/m ³)
Fe-15Cr-20Ni	6.75	54.0	6.82 × 10 ²⁰
Fe-15Cr-20Ni-0.5Si	2.48	51.0	2.27 × 10 ²⁰
Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo	12.58	55.9	3.31 × 10 ²¹

Table 4. 供試材における合金溶質原子のサイズの関係⁽⁹⁾

Fe に対する原子の大きさ	元素	Fe に対する原子サイズ(%)
oversize (大きい)	Cr	+4.36
	Mo	+27.51
undersize (小さい)	Ni	-7.06
	Si	-7.88

Table 5. Fig. 4 中の各シンクサイトにおける偏析率 (Fe-15Cr-20Ni 三元合金)

	G.B.	Void-1	Void-2
Ni (nm*wt.%)	1754	840.4	1410
Cr (nm*wt.%)	-296.0	-91.23	-590.4

+は濃化、-は枯渇

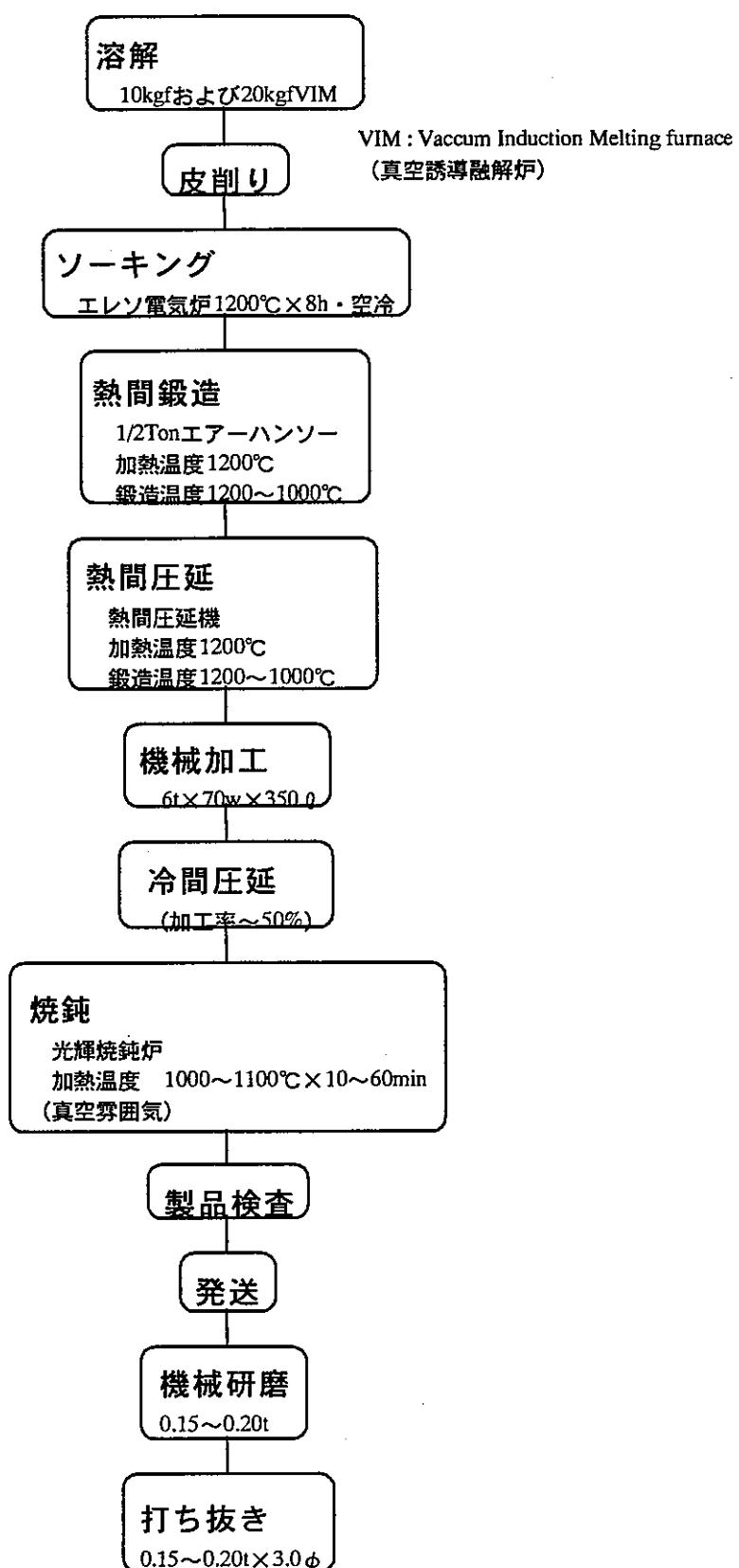


Fig. 1 供試材の作製工程

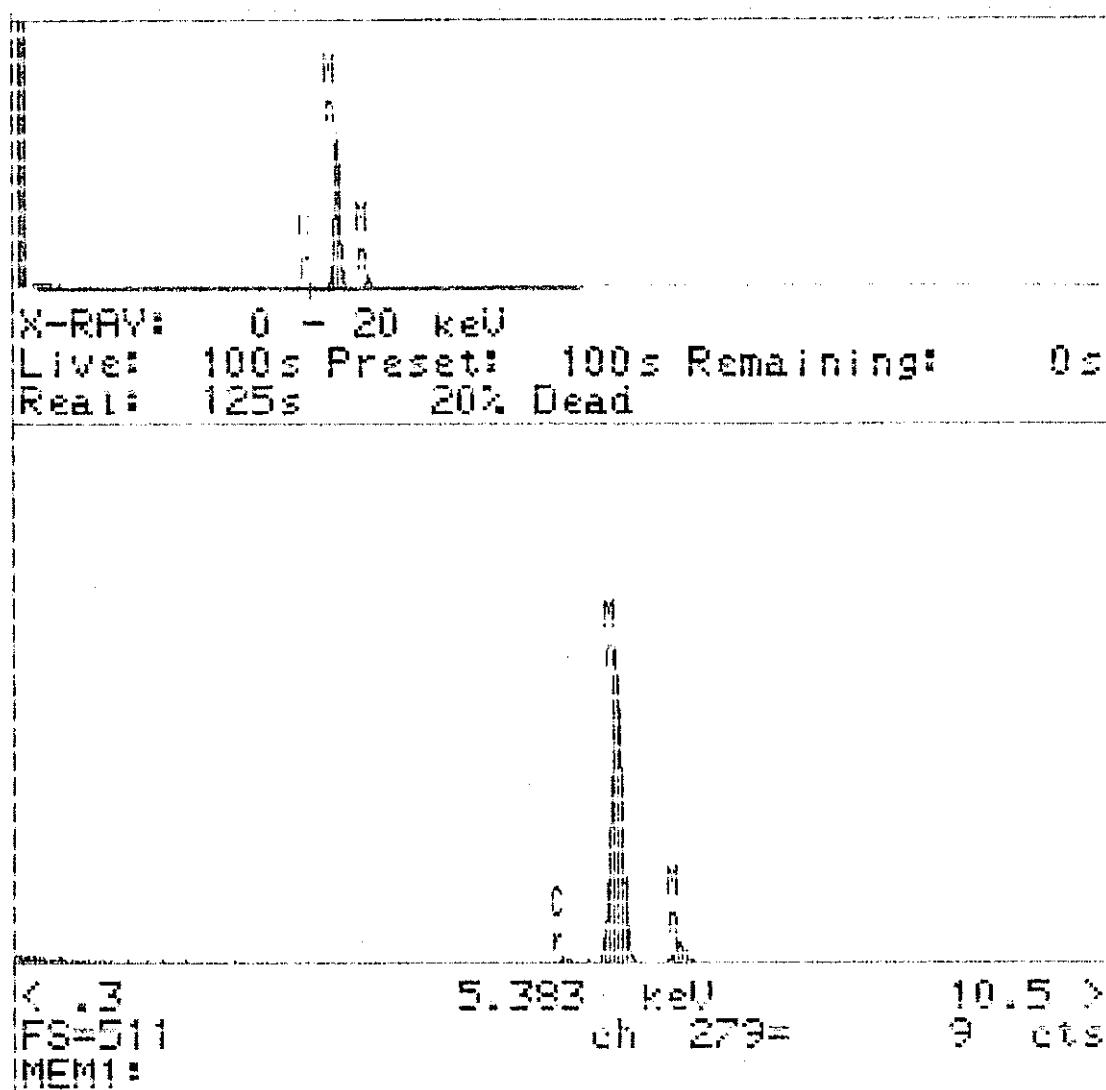


Fig.2.バックグラウンドの EDS スペクトル
(電子線が発生していない状態)

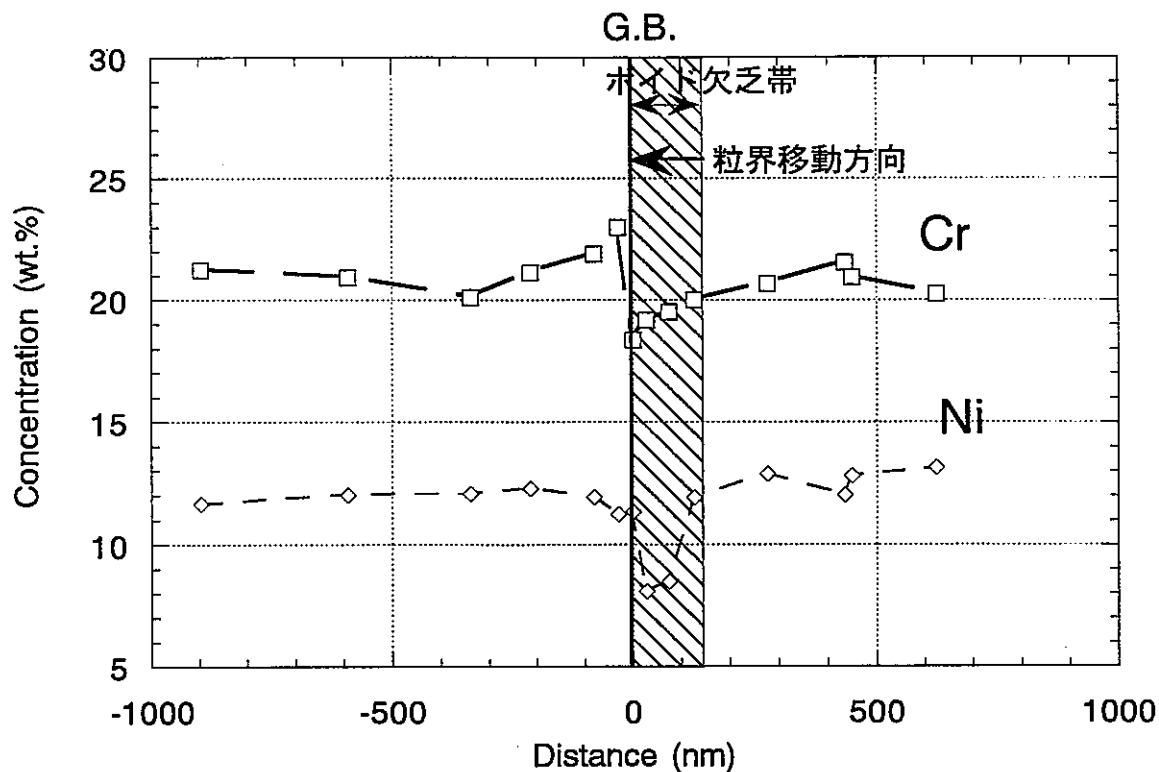


Fig. 3 Fe-15Cr-20Ni材の粒界を挟んだ領域のEDS分析結果

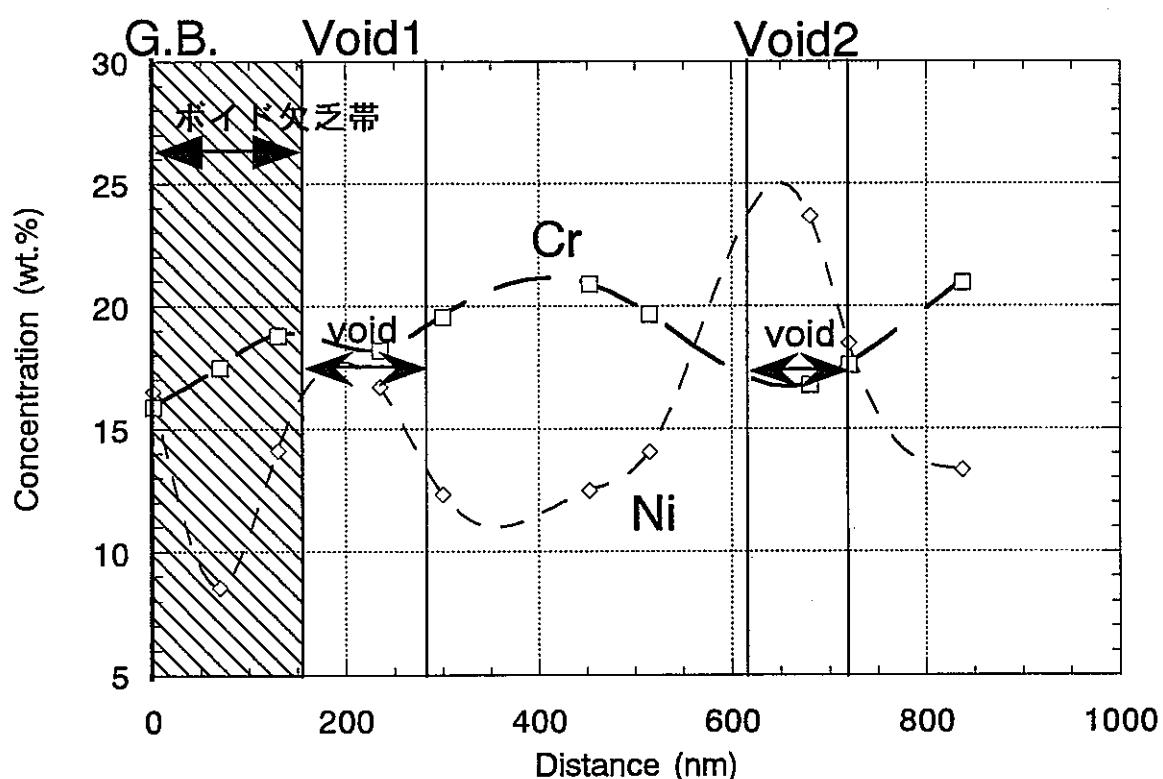


Fig. 4 Fe-15Cr-20Ni材の粒界及びボイド近傍のEDS分析結果

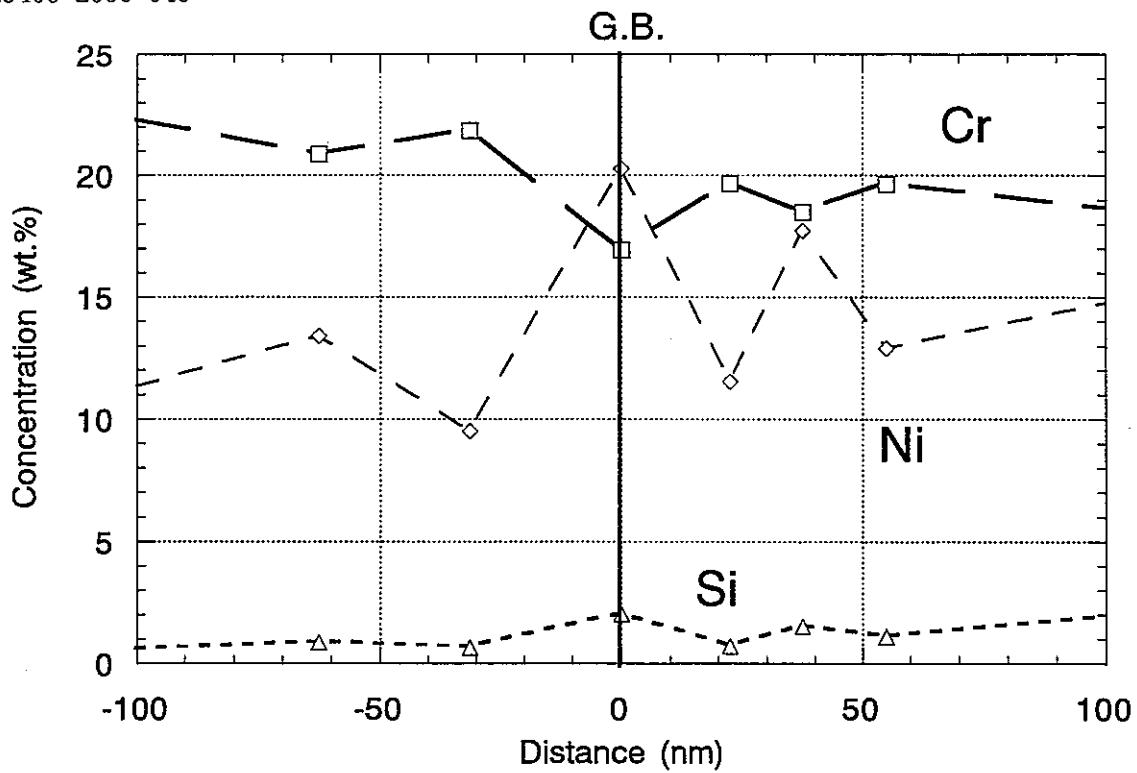


Fig. 5 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si材の粒界を挟んだ領域のEDS分析結果

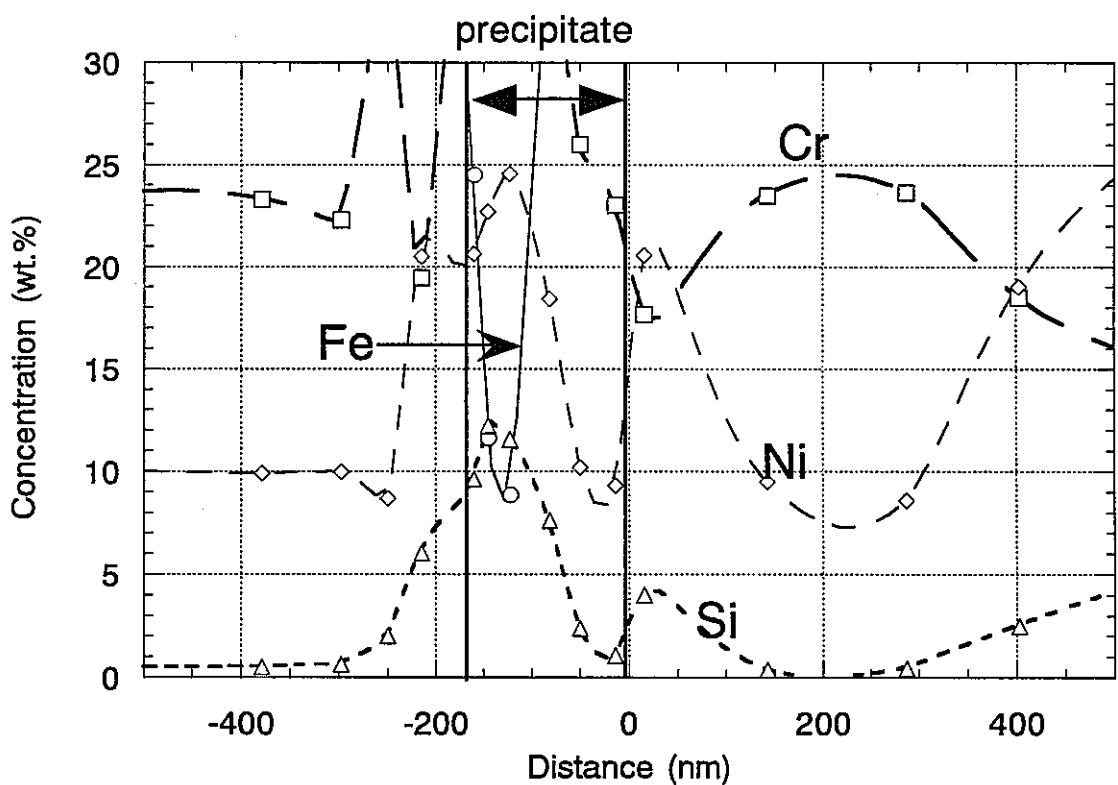


Fig. 6 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si材における粒界析出物近傍のEDS分析結果

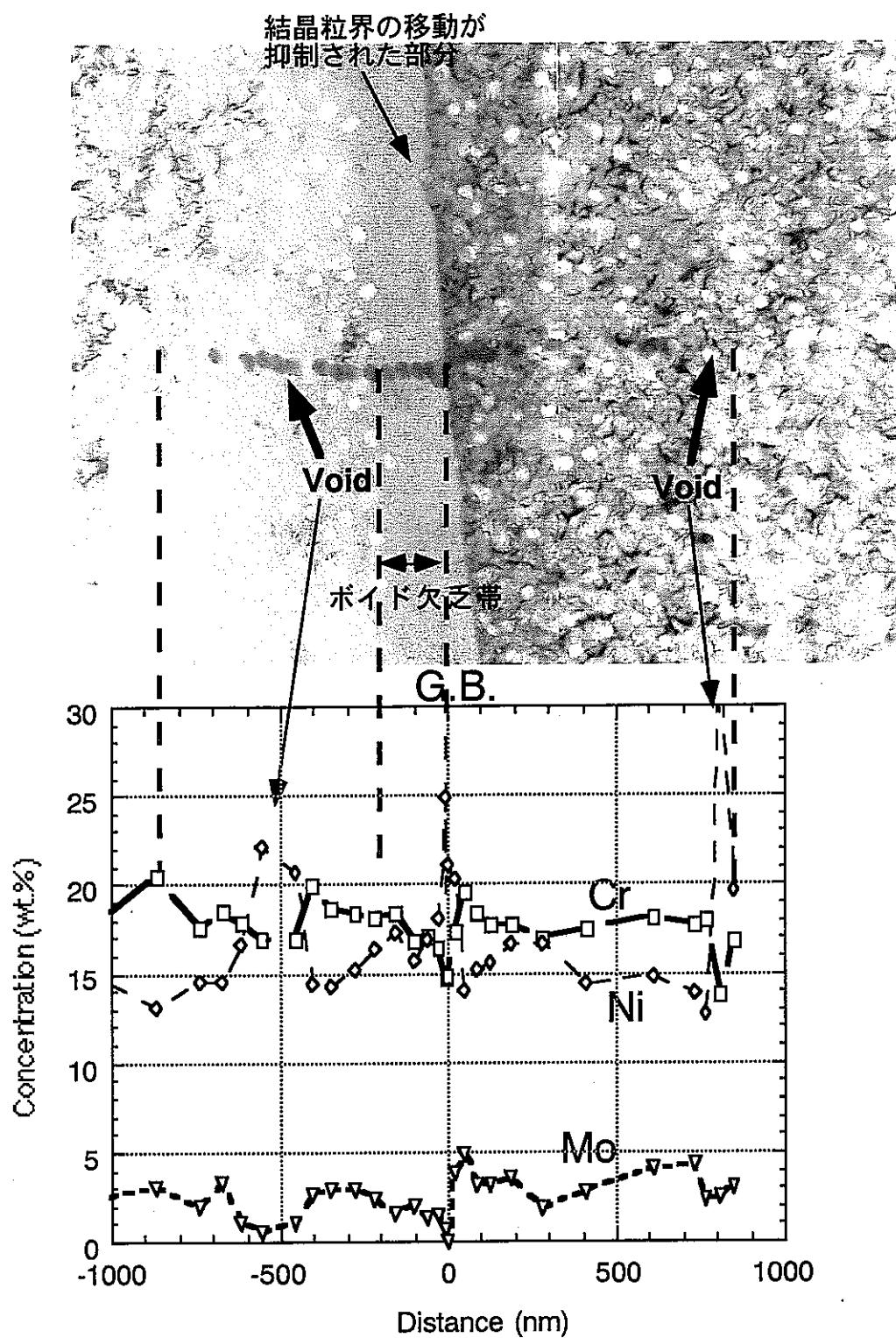


Fig. 7 Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo材の粒界を挟んだ領域のEDS分析結果

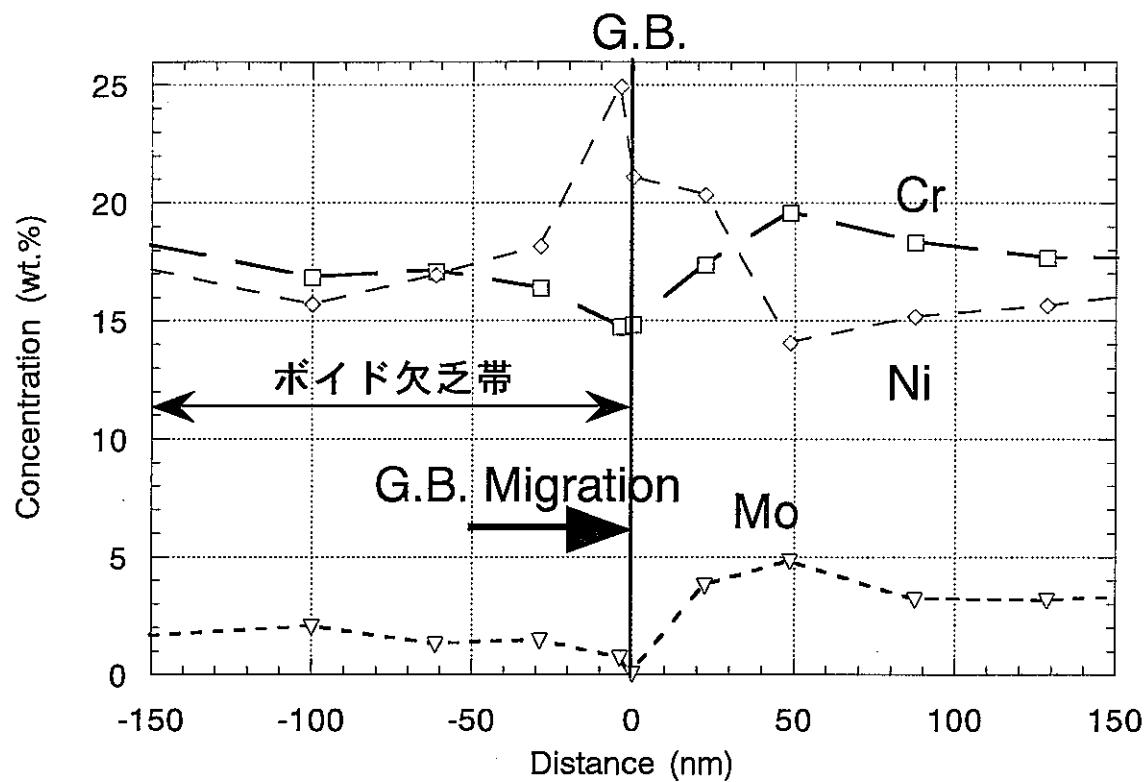
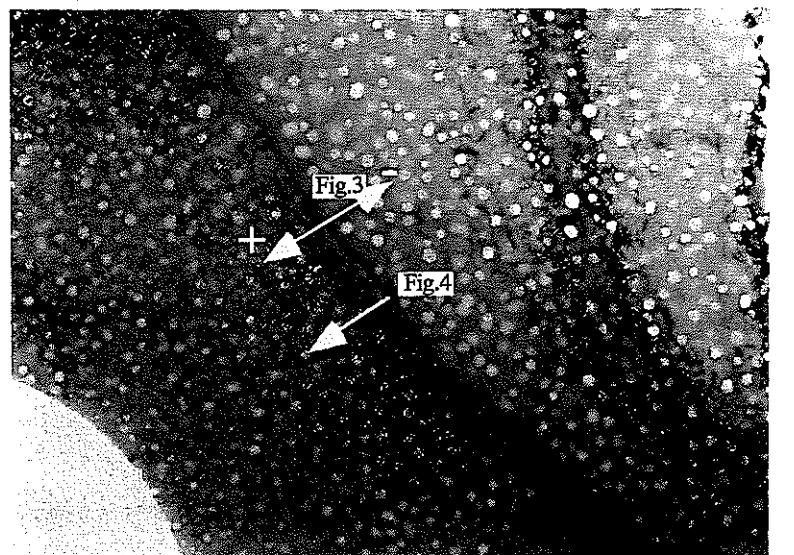
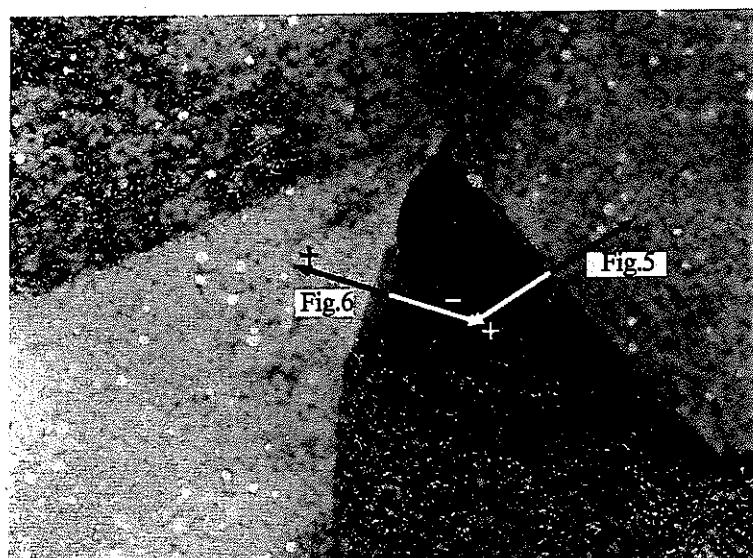


Fig. 8 Fig. 7の粒界近傍のEDS分析結果



500nm

Photo 1 Fe-15Cr-20Ni材の照射後組織



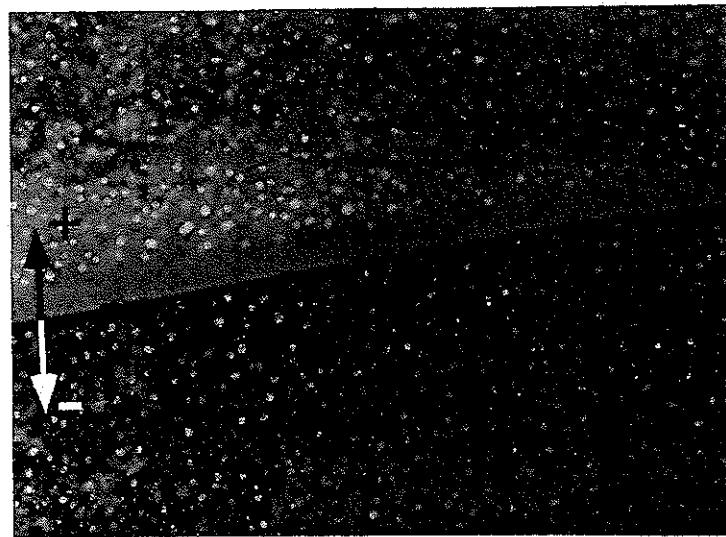
500nm

Photo 2 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si材の照射後組織



100nm

Photo 3 Fe-15Cr-20Ni-0.5Si材の粒界析出物



500nm

Photo 4 Fe-15Cr-20Ni-2.5Mo材の照射後組織