

オーステナイト鋼における析出物の照射安定性評価(I)

(動力炉・核燃料開発事業団 共同研究報告書)

1996年3月

九州大学応用力学研究所

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。

〒319-1194 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

Inquiries 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 319-1194,
Japan.

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

1998

オーステナイト鋼における析出物の照射安定性評価（I）

吉田 直亮*、渡辺 英雄*、荒木 邦明*

要旨

本報告書は標記課題につき、動力炉・核燃料開発事業団（以下、動燃）及び九州大学応用力学研究所（以下、九大）が平成7年度に共同して研究を行った成果について、九州大学が分担実施した研究成果をまとめたものである。

もんじゅ燃料集合体に使用されるPNC316鋼のスエリング挙動は高温照射環境下におけるリン化物の形成に大きく影響をうけることが知られている。本研究では、リン(P)を単独及びチタン(Ti)と複合添加した高純度のオーステナイトステンレス鋼モデル合金に銅イオン(3MeV)を、773Kから923Kの温度範囲で10dpaから150dpaの照射を行い、電子顕微鏡を用いて内部組織を観察した。

その結果、リン化物の析出挙動は、照射温度及びチタンとの複合添加により大きく影響された。即ち、リン単独添加材では、リンの添加量に比例して転位密度が増加し、これによりスエリングが抑制されたが873Kまでリン化物の形成は観られなかった。一方、923K照射では、リン化物の形成が顕著であり、これによりスエリングは抑制されたが、低濃度(0.024%)リン添加材では照射の進行に従ってリン化物が再固溶し、スエリングが増大した。また、チタンとの複合添加は、リン化物は微細化及び形成温度領域を低温まで広げる効果があることが明らかとなった。

*：九州大学応用力学研究所

本報告書は、九州大学が動力炉・核燃料開発事業団との共同研究により実施した研究の成果である。

契約番号：074F038

動燃事業団担当室：燃料材料開発部 照射材料試験室

Evaluation of precipitates stability under ion-irradiation in austenitic stainless steels (I)

Naoaki Yoshida*, Hideo Watanabe*, Kuniaki Araki*

Abstract

This report describes the irradiation experiments in Kyushu University as detailed in the schedule and specification appended to the contract signed on 12 January 1996 by PNC and Kyushu University.

The swelling behavior of PNC 316 under fast neutron irradiation, which will be used as the high burnup fuel pin cladding of the fuel assemblies for MONJU, is controlled by the formation of needle-like phosphide at higher temperature. The objective of the present study is to understand stability of phosphide under copper ion-irradiation (3.0MeV) using phosphorus (P) containing model austenitic stainless steels in the temperature range of 773K to 923K. The irradiation dose level is 10-150 dpa.

Formation of phosphide was strongly affected by the irradiation temperature and the presence of titanium (Ti). In Fe-16Cr-17Ni-0.024P and Fe-16Cr-17Ni-0.1P alloys, void swelling was decreased with increasing dislocation density and phosphorus content, but phosphides were not formed up to 873K(150dpa). On the other hand, phosphide formation became prominent and void swelling was suppressed by the formation at 923K. In Fe-16Cr-17Ni-0.024P, phosphides resolved during ion irradiation and higher void swelling was detected after the resolution. It is cleared that phosphides are fined and the formation temperature range of phosphide extend to low temperature range by the co-addition of phosphorus and titanium.

*Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University
PNC : Material Monitoring Section, Fuels and Materials Division.

目 次

1章 緒言	1
2章 イオン照射試料及びその評価法	2
3章 イオン照射実験結果	3
4章 考察	5
5章 総括	6
参考文献	6
図説明	7
図	8

1章 緒言

本共同研究では、九州大学応用力学研究所作製試料を用いて、イオン照射によるシュミレーション照射試験を利用して、照射条件の制御された条件下でオーステナイト鋼に照射誘起により形成されるリン化物が形成或いは消失する現象を解析する。さらに本シュミレーション実験で得られた知見を基にして高速炉実照射結果を評価解析することにより、オーステナイト鋼に形成されるリン化物の挙動を明確にし、耐スエリング性能に優れた高速炉用材料開発の指針を得る事を目的とする。本年度は九州大学応用力学研究所提供試料のリン添加モデル合金を用いて、これらのイオン照射実験を行った。具体的には、高速中性子照射条件下での効果を模擬する目的で、広い温度範囲にわたって最大150dpaまで銅イオン照射を行い、リン添加オーステナイト鋼の照射特性の評価とリン化物の再固溶過程の解明を実施した。

2章 イオン照射試料及びその評価法

2-1 リン添加モデル合金試料

Jonson-Matthey Chemical limited製の高純度（99.999%）の鉄、ニッケル、クロム及びリン、チタンを乾水素雰囲気中で高純度のアルミナるつぼを用いて溶解し、Fe-16Cr-17Ni及びこれにリンを単独（0.024wt%及び0.1wt%）及びチタンと複合添加(Fe-16Cr-17N-0.1P-0.25Ti)した合金を作製した。これらの試料は、これまで著者らが進めてきたFFF/MOTAを用いた高速中性子照射実験と同一である^(1, 2)。

これらのモデル合金から、厚さ0.1mm、直径3mmの試料を作製し、高真空中（～3×10⁻⁴Pa）で1323K, 1.8ksの溶体化処理を行い、炉冷後イオン照射試料とした。

2-2 イオン照射実験

オーステナイトモデル合金のバルク試料に九大応力研設置のタンデム加速器を用いて、3 MeVのCu³⁺を照射温度、773～923Kで最大150dpaまで照射した。TRIMコードを用いた3 MeVのCu³⁺の損傷深さのピークは約600nmである。

イオン照射後、損傷ピーク近傍での内部組織を観測するため、電解研磨により照射面からピークの表面まで削り、その後背面研磨を行った。背面研磨の手順の概略（図1参照）を以下に示す。

1. 研磨されない部分を作るために試料の一部分にマイクロトップを塗布し、半日乾燥させる。
2. 損傷ピークを電子顕微鏡試料の最表面に出すために電解研磨を行う。
3. メチルエチルケトンを用いて、マイクロトップをはずし、表面荒さ計（ET-30HK）によって電解研磨量を測定する。
4. 研磨量がTRIM3Dの損傷ピーク深さより約100nmほど浅い500nmと一致したら、照射面が研磨されないように、全体にマイクロトップを塗布し、半日乾燥させる。
5. 乾燥後、ジェット研磨により薄膜化しメチルエチルケトンを用いてマイクロトップをはずし、メタノールにより十分に洗浄して作製された薄膜試料を電顕観察用試料とした。

2-3 試料厚の測定及びスエリング量の算定方法

電子顕微鏡による内部観察は、主に<110>方向近くから行った。試料厚の測定は、ステレオ法及びg=(200)近傍で2-beam条件で等厚干渉縞を生じさせ、それを用いて試料の厚さを算出した。照射後の、ボイドスエリング量の算定は、ボイド条件で撮影された損傷組織の写真からボイドを球と仮定し、ボイドサイズ（球の直径）及びボイド数密度から求めた。

3章 イオン照射実験結果

3-1 リン単独添加材の低温領域における照射組織変化

図2はFe16Cr-17Ni-0.024Pに773K, 75dpaの照射を行い、照射後ニッケルメッキを行いダイヤモンドソーにて切り出した後薄膜化し、内部領域を観察した結果である。図2には、TRIMコードの計算結果も併せて示す。この図から、実際の損傷領域はTRIMコードの計算における結果とほぼ一致しており、表面から600nm程度のところに損傷のピークがある事が解る。TRIMコードの計算結果から75dpa照射時のCuの約 15×10^{-5} Apaであるため入射粒子であるCuの影響も予測されたが、EDS分析のCu濃度は検出限度以下(0.1wt%)であった。

図3、4は773Kでそれぞれ10dpa～150dpaまでイオン照射したリン単独添加モデル合金(Fe-16Cr-17Ni(0.024-0.1%P))の転位条件(図3)及びポイド条件(図4)で撮影した内部組織を示す。図5、6に873Kにおける内部組織の観察結果を示す。図7はこの時の、ポイドスエーリング量と転位密度の照射量依存性を示す。

これらの結果からFe-16Cr-17Niにおいては、照射量が高くなると転位密度が低くなっている。一方、リン添加材では、リンの添加量が高くなるほど転位密度が高く、照射量が高くなる従って転位密度が減少する。また、リン濃度を増加による転位密度の増加は、スエーリングの抑制に効果的であることが解る。773K及び873Kいずれの照射においては、針状のリン化物の析出は確認されない。

以上の結果は、高速中性子照射実験で見られた低温領域(673K)での現象に対応し、リンを加えると転位密度が増加し転位が点欠陥のシンクになりスエーリングを抑制している。

3-2 リン単独添加材の高温領域における照射組織変化

図8、9は923Kにおいてそれぞれ10dpa～150dpaまで照射したFe-16Cr-17Ni(0.024-0.1%P)の転位条件及びポイド条件で撮影した内部組織の照射量依存性を示す。この温度では、リン添加材においては、針状のリン化物が観察された。

923Kにおける転位密度、ポイドスエーリング量、リン化物密度の照射量依存性を図10に示す。Fe-16Cr-17Niでは照射量の増大による転位密度の変化はないが、リン添加材では、増加している。また、低濃度(0.024%)のリン添加材では、照射の進行に従ってリン化物密度が減少するが、高濃度(0.1%)のリン添加材では逆に増加している。

また、低濃度リン添加材(0.024wt%)において、10dpaの照射量ではリン化物の数密度が高いが照射量の増加に伴い減少する。一方、ポイドスエーリング量はリン化物密度が低く75dpa以降で増加し、リン化物密度とスエーリングとの相関が確認された。高濃度リン添加材(0.1wt%)においては、微細なリン化物が析出し、その密度は照射とともに増加する。この試料ではポイドスエーリング量は照射量が高い(150dpa)領域でもリン化物の形成により

抑制されることが明らかになった。

3-3 リン、チタン複合添加材における照射組織変化

図11は873Kにおいてチタンとリンを複合添加した試料に10dpa～150dpa照射した内部組織の照射量依存性である。この試料では、リン単独添加材では、リン化物の形成が確認されなかった873Kにおいても、高密度のリン化物が観察された。923Kでは、図12に示す様に、リン化物の形成がさらに顕著となり、150dpaにおいてもボイド数密度は低い。

以上の結果より、チタンとの複合添加は、リン化物の形成温度領域を広げ、結果としてボイドスエリングの抑制に極めて有効であることが解った。

4章 考察

著者らは既に、本共同研究で使用したものと同一の試料を、FFTF/MOTAを用いて679から873Kの温度領域で60dpaまで高速中性子照射を行い、中性子照射環境下でのリン化物の形成挙動とボイドスエーリング挙動に関して以下の結論を得ている^(1, 2)。図13から15に679K, 792K, 873Kにおける内部組織の観察結果を示す。

(1) ボイドスエーリングは非添加材(Fe-16Cr-17Ni)では、照射温度の上昇につれて一様に増加するが、リン添加材では強い照射温度依存性を示し、全温度領域に亘って優れた耐スエーリング挙動を示す。

(2) リンのボイドスエーリング抑制に及ぼす効果は、低温領域(679K)と高温領域(873K)とでは異なる。即ち、リン化物の形成が顕著な高温領域では、リン化物とマトリクスとの界面が欠陥のシンクとなり、空孔の過飽和度が低下する。

(3) 低温領域では、リン化物の形成が確認されず、リン添加によるスエーリングの抑制は著者らにより、既に明らかとなっているリン添加による転位密度の上昇と、固溶リン原子が空孔と相互作用し空孔の見かけの移動度が減少することにより説明される^(3, 4)。

従って、本研究結果もこの温度領域についてスエーリングの抑制効果が説明され、これを図16に示す。

4-1 リン添加によるボイドスエーリングの抑制効果（低温領域）

リン化物が形成されない773K及び873K照射におけるリン単独添加材でのスエーリング抑制効果は、上述した固溶リン原子が格子間原子及び空孔と相互作用し、結果としてボイドの核形成及び成長を抑制することにより説明される。また、リン濃度が上昇するに従って転位密度が上昇しているが、これは既にHVEM照射実験^(3, 4)により明らかにされている、固溶リン原子が格子間原子型転位ループの核となりループの数密度を上昇させたことによるものである。

この様にマトリクス中に固溶しているリン原子は点欠陥と相互作用することにより、スエーリングの抑制効果があるが、高速中性子照射による実験ではリンの密度が低い場合(0.024%)は抑制効果に限界があることも指摘されている⁽⁵⁾。

4-2 リン添加によるボイドスエーリングの抑制効果（高温領域）

一方、923Kでは、リン単独添加材においてもリン化物の形成が顕著で、リン化物の形成によりスエーリングが抑制されるが、この温度は高速中性子照射と比べて100から150K程度高い。これは、高速中性子照射にくらべ損傷速度が約1000倍程高い為であろう。リン化物の形成温度領域と損傷速度との関係を図17に示す。

また、リン濃度の低い(0.024%)合金では、照射量の増大と共にリン化物はマトリッ

クス中に再固溶し、スエリングは増大する。このリン化物の照射による消失に伴いスエリングが増大する現象は、実用オーステナイトステンレス鋼を高速中性子照射した試料においても確認されており^(6,8)、高速炉材料開発においては、このリン化物を高照射領域まで安定に存在させる事が最重要課題となる。

リン添加材におけるこのリン化物の形成は、チタンとの複合添加により、照射環境下及び時効においても促進されることが知られ（1）、本研究においてもリン単独添加材ではリン化物が形成されない873K照射においても微細なリン化物が形成されている。この、リン化物の照射下での再固溶の機構は明らかではないが、ニッケル濃度によりリン化物の形成が影響を受けることより（9）、マトリクス中の照射下でのニッケル濃度の動的変化と何らかの関係があるのではないかと推測される。

5章 総括

九大にて作成されたリン添加オーステナイトモデル合金に銅イオンを最大150dpaまで照射し、以下の事が明らかになった。

- （1）高速中性子照射実験により明らかとなっているリン添加によるボイドスエリング抑制効果が、シュミレーション照射によっても明らかにされ、リン化物の照射下での安定性を追求する上で、イオン照射実験が有効性が示された。
- （2）高照射量まで耐えうる材料の開発には、リン化物を高照射量まで安定に存在させることが不可欠であるが、それには 1) リン濃度を上げる、2) チタンと複合添加する事等が有効である。

参考文献

- [1] 渡辺英雄、室賀健夫、吉田直亮、日本金属学会誌 56(1992)619
- [2] H. Watanabe, T. Muroga and N. Yoshida, Effects of radiation on Materials, ASTM STP1175(1993) p.951
- [3] 渡辺英雄、青木彰伸、村上英邦、室賀健夫、吉田直亮、日本金属学会誌 52(1988)536
- [4] H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, T. Muroga and N. Yoshida, J. Nucl. Mater., 155-157(1988)815
- [5] H. Watanabe, T. Muroga and N. Yoshida, J. Nucl. Mater., 228(1996)261
- [6] I. Sibahara, S. Ukai, S. Onose and S. Shikakura, J. Nucl. Mater., 204(1993)131
- [7] I. Sibahara, N. Akasaka, S. Onose and H. Okada and S. Ukai, J. Nucl. Mater., 212-215(1994)487
- [8] S. Ukai et al. to be published in ASTM STP1325 (1997)
- [9] H. Watanabe, F. A Garner, T. Muroga and N. Yoshida, J. Nucl. Mater., 225(1995)76

図の説明

図 1 背面研磨方法について

図 2 イオン照射試料の断面観察結果

図 3 773K照射試料の内部組織の照射量依存性（転位条件）

図 4 773K照射試料の内部組織の照射量依存性（ボイド条件）

図 5 873K照射試料の内部組織の照射量依存性（転位条件）

図 6 873K照射試料の内部組織の照射量依存性（ボイド条件）

図 7 転位密度、ボイドスエーリング量の照射量依存性

図 8 923K照射試料の内部組織の照射量依存性（転位条件）

図 9 923K照射試料の内部組織の照射量依存性（ボイド条件）

図 10 転位密度、ボイドスエーリング量、リン化物密度の照射量依存性

図 11 リン、チタン複合添加材の内部組織（873K）

図 12 923K照射試料の内部組織の照射量依存性（転位条件）

(a) 10 dpa、(b) 75 dpa、(c) 150 dpa

図 13 679K照射試料の内部組織の照射量依存性（FFF照射）

図 14 792K照射試料の内部組織の照射量依存性（FFF照射）

図 15 873K照射試料の内部組織の照射量依存性（FFF照射）

図 16 スエーリング抑制効果の温度依存性

図 17 リン化物形成温度の照射強度依存性

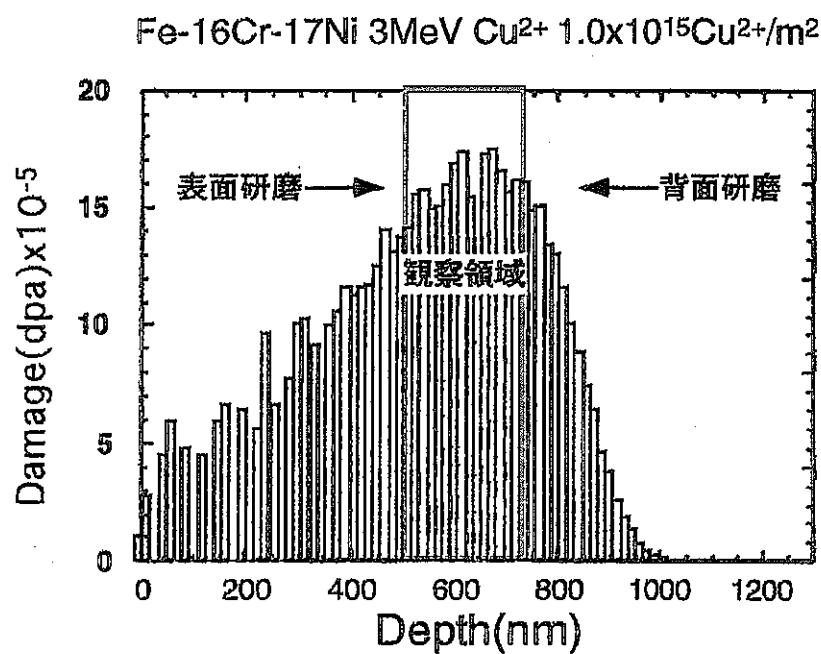
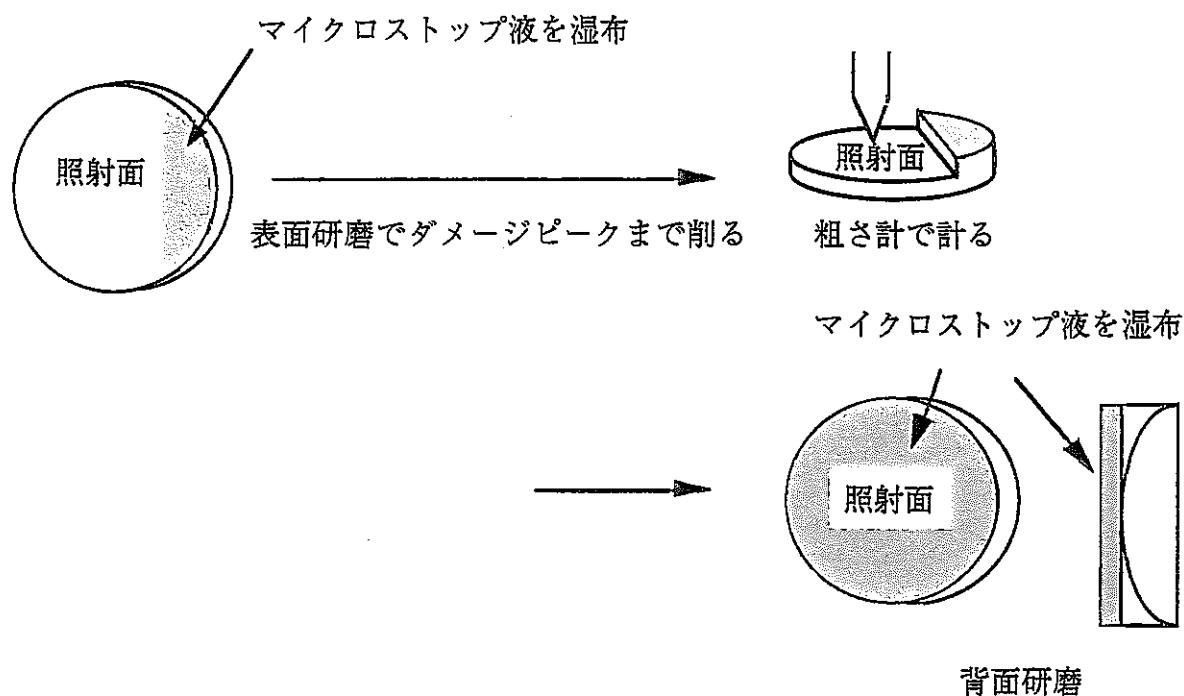


図 1 背面研磨方法について

Fe-16Cr-17Ni-0.024P Cu²⁺ 3MeV, 773K

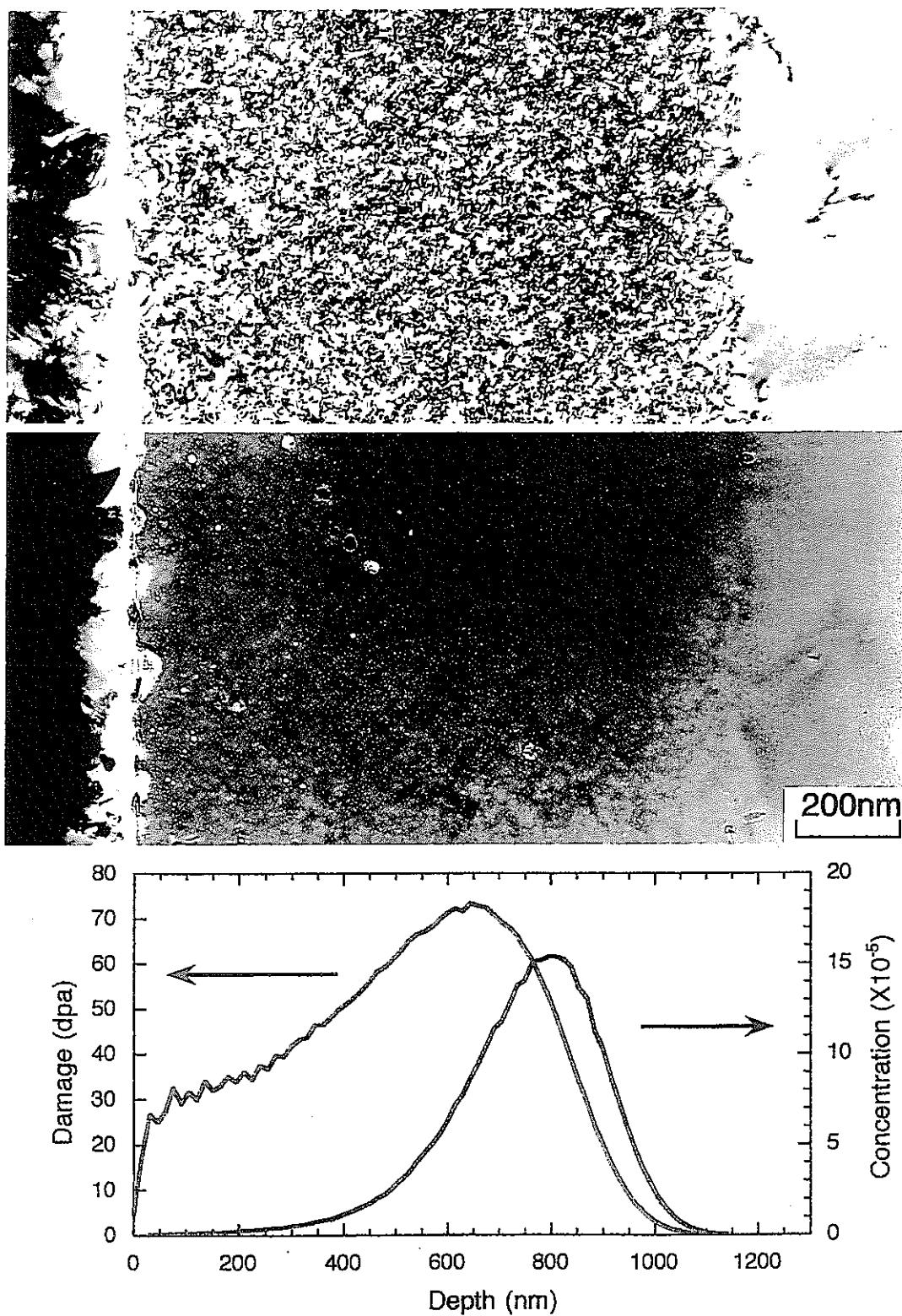


図2 イオン照射試料の断面観察結果

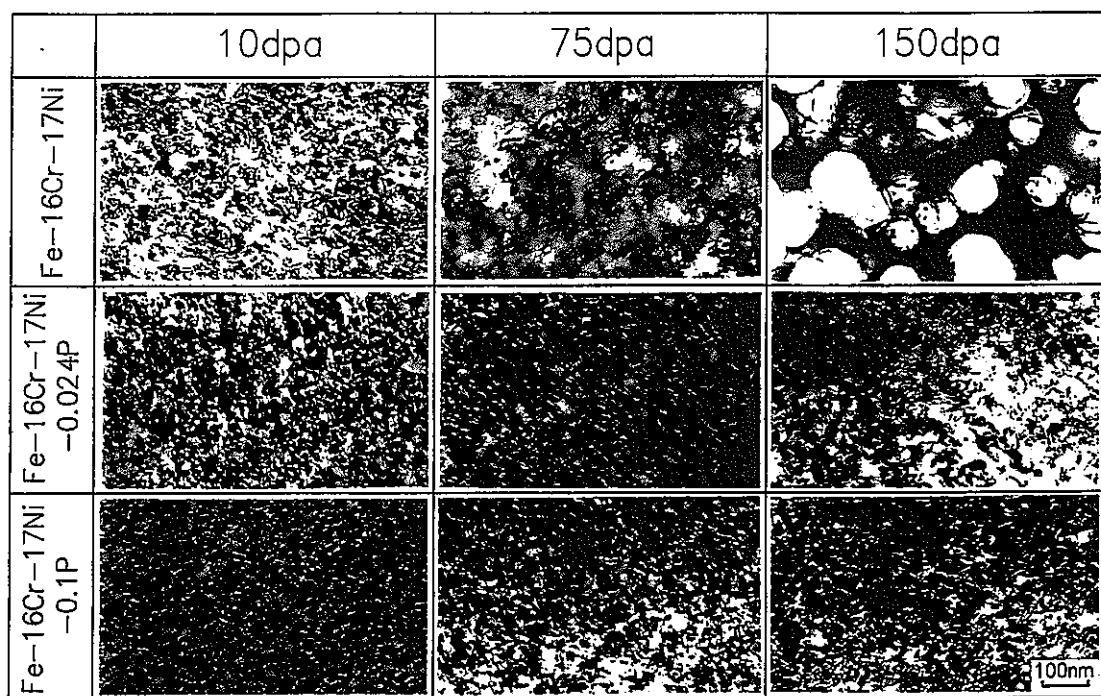


図3 773 K照射試料の内部組織の照射量依存性（転位条件）

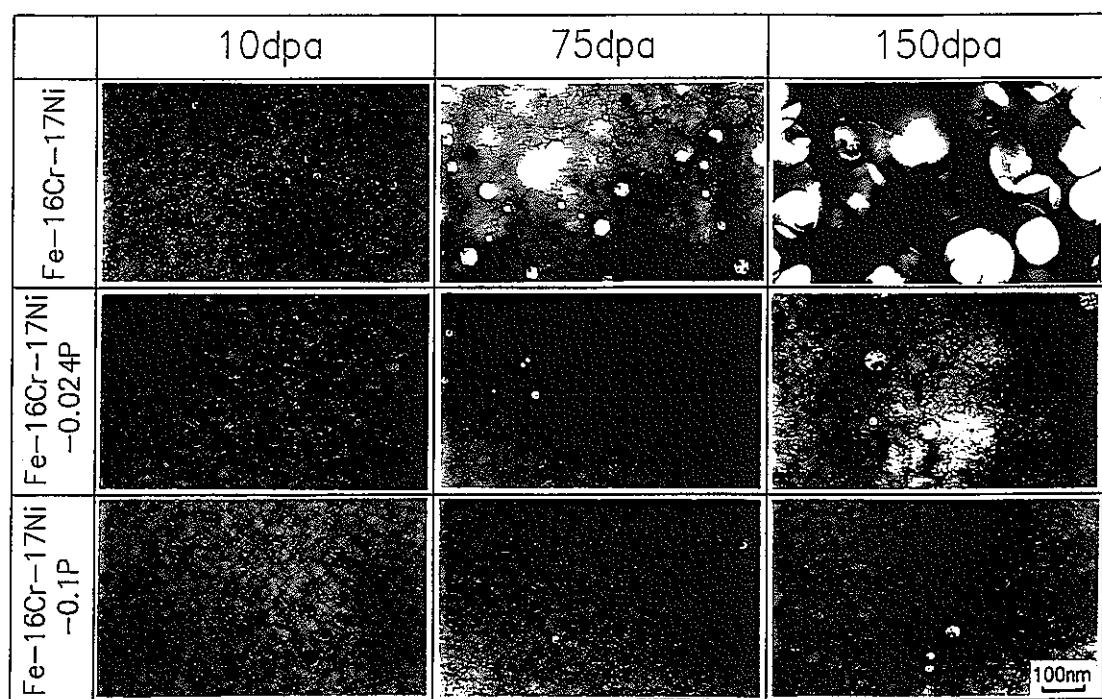


図4 773 K照射試料の内部組織の照射量依存性（ボイド条件）

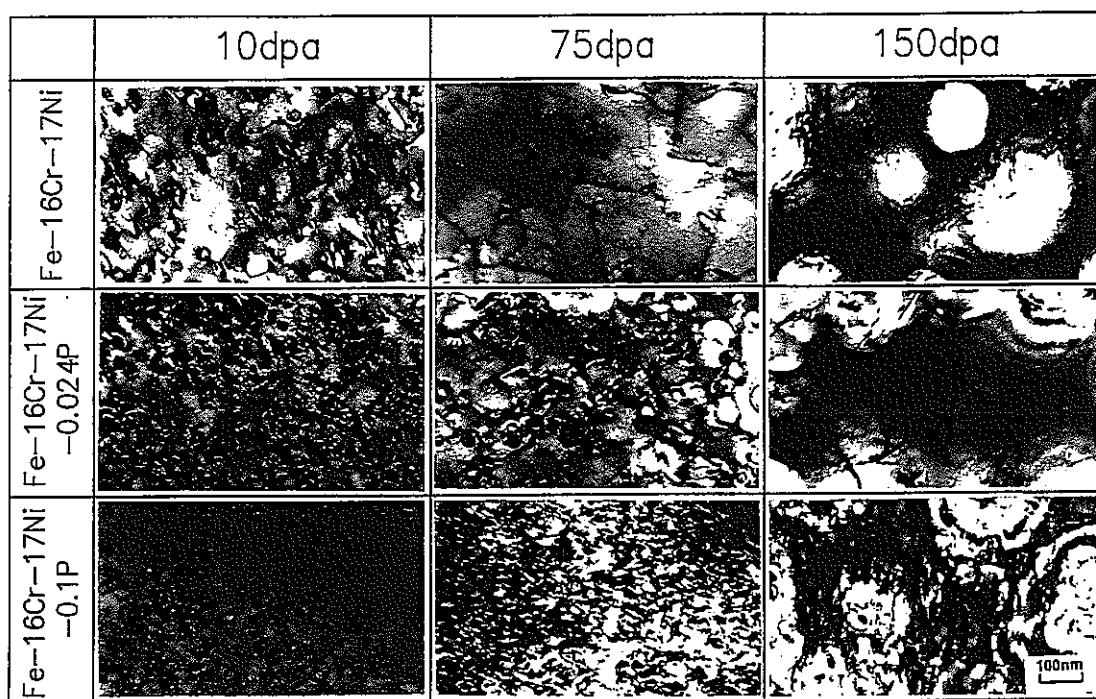


図 5 873 K 照射試料の内部組織の照射量依存性（転位条件）

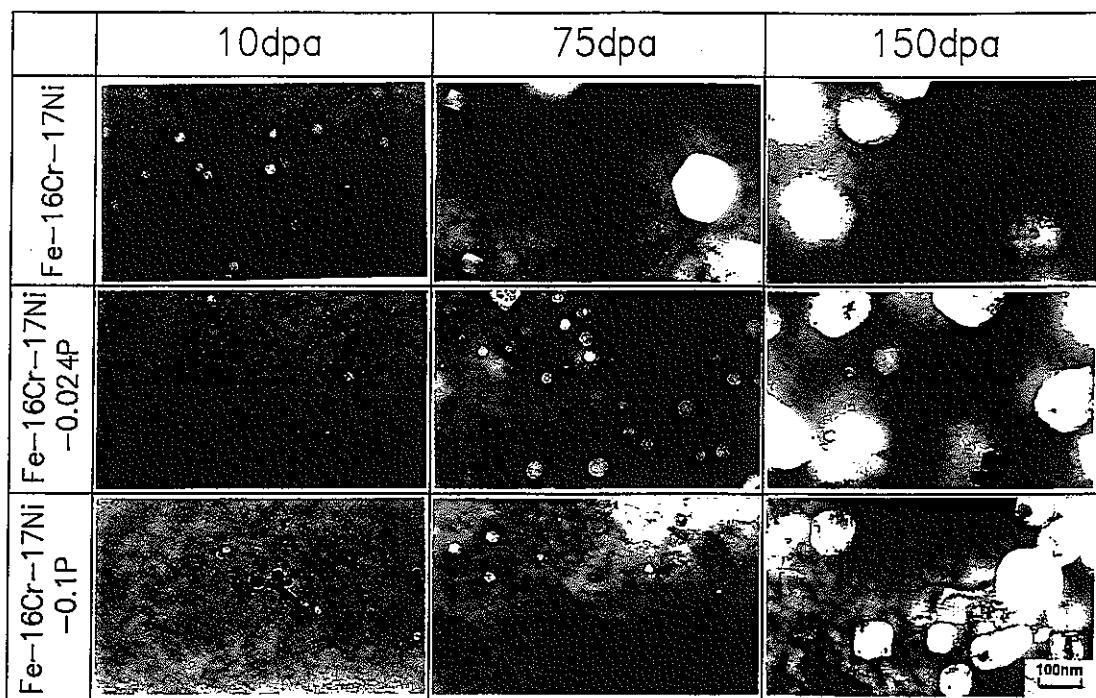


図6 873 K照射試料の内部組織の照射量依存性（ボイド条件）

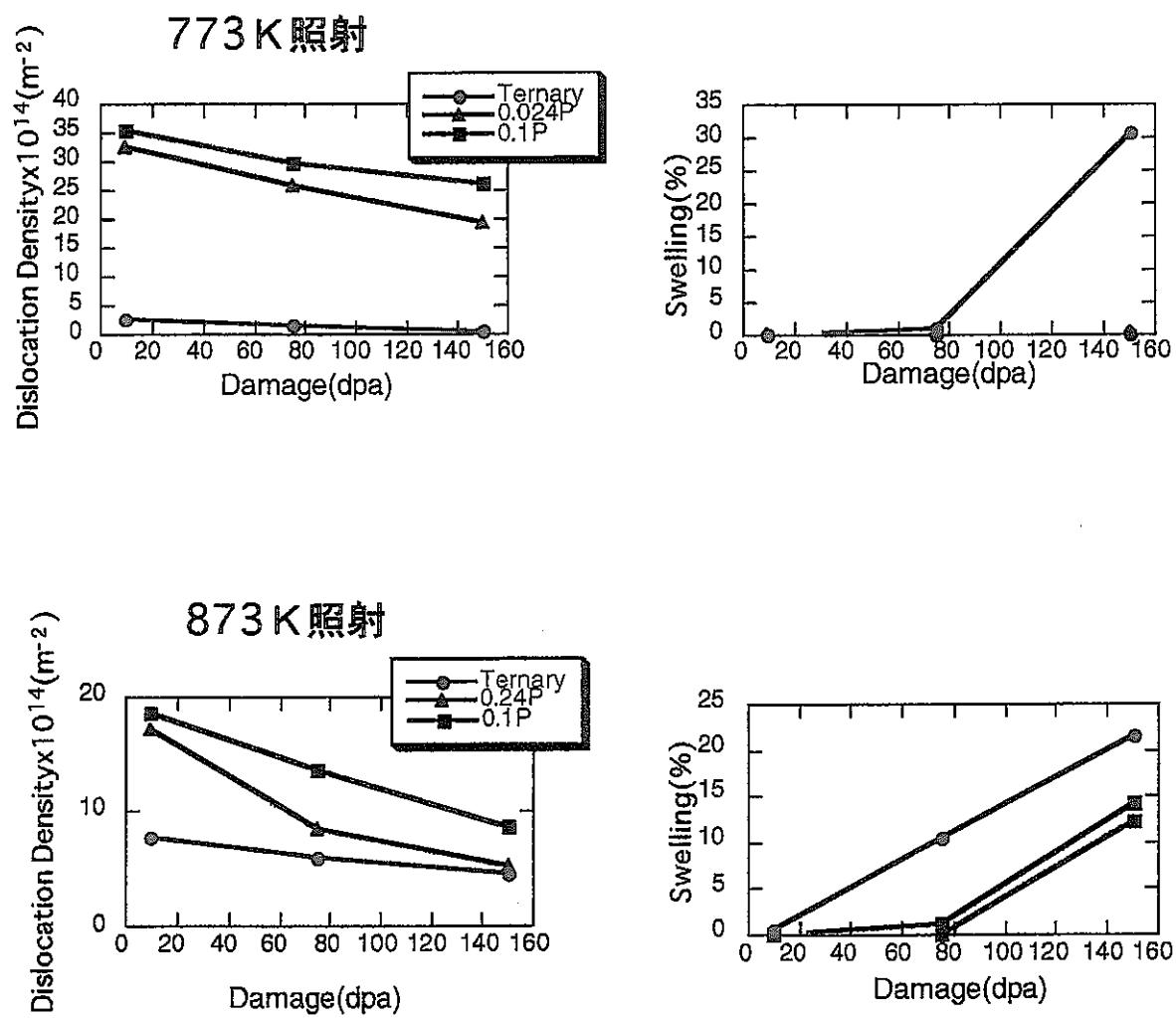


図7 転位密度、ボイドスエリング量の照射量依存性

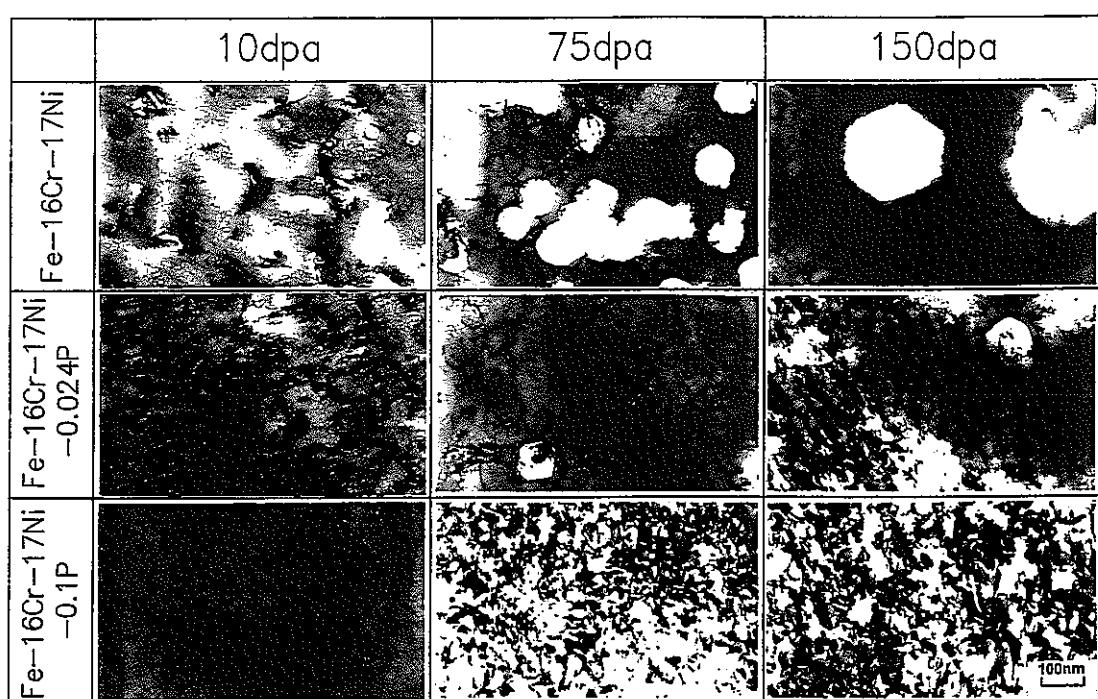


図 8 923 K 照射試料の内部組織の照射量依存性（転位条件）

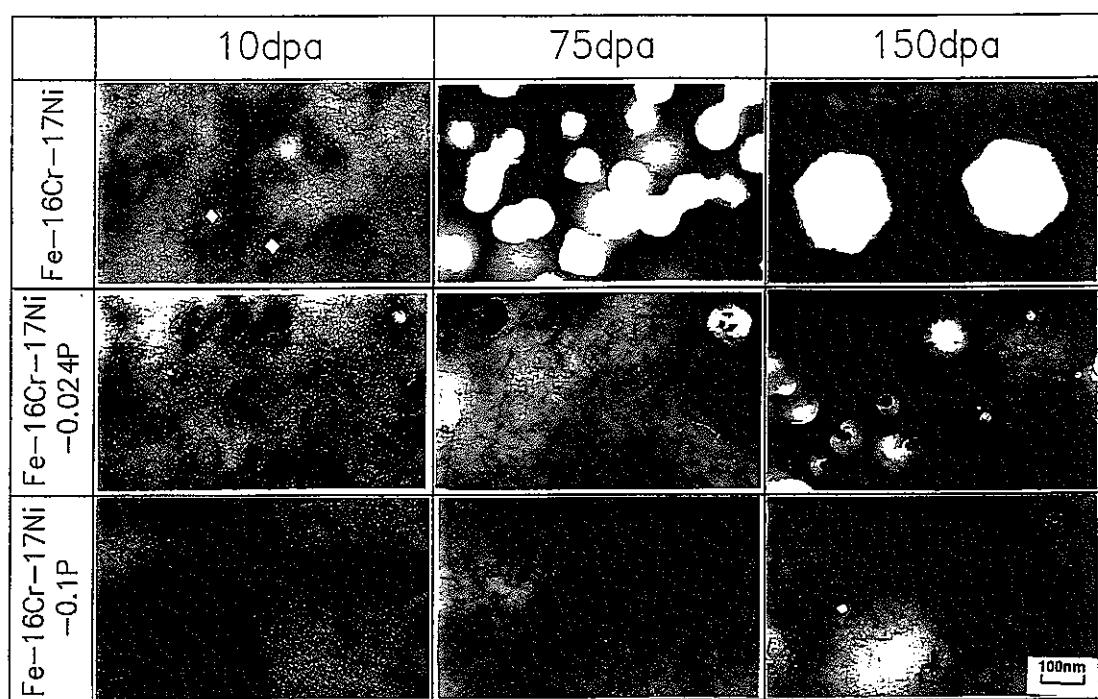


図 9 923 K 照射試料の内部組織の照射量依存性（ボイド条件）

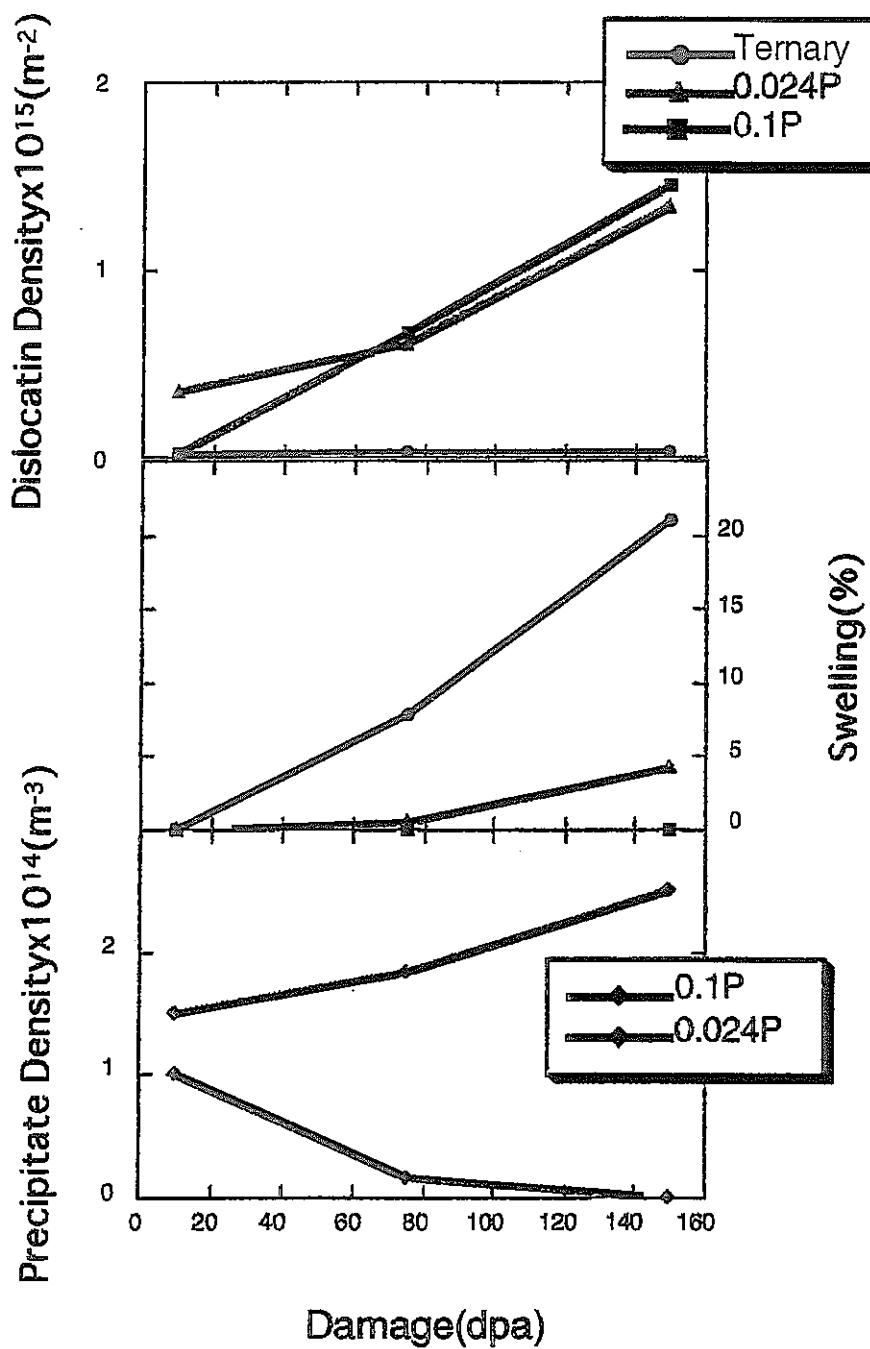


図10 転位密度、ポイドスエリング量、リン化物密度の照射量依存性

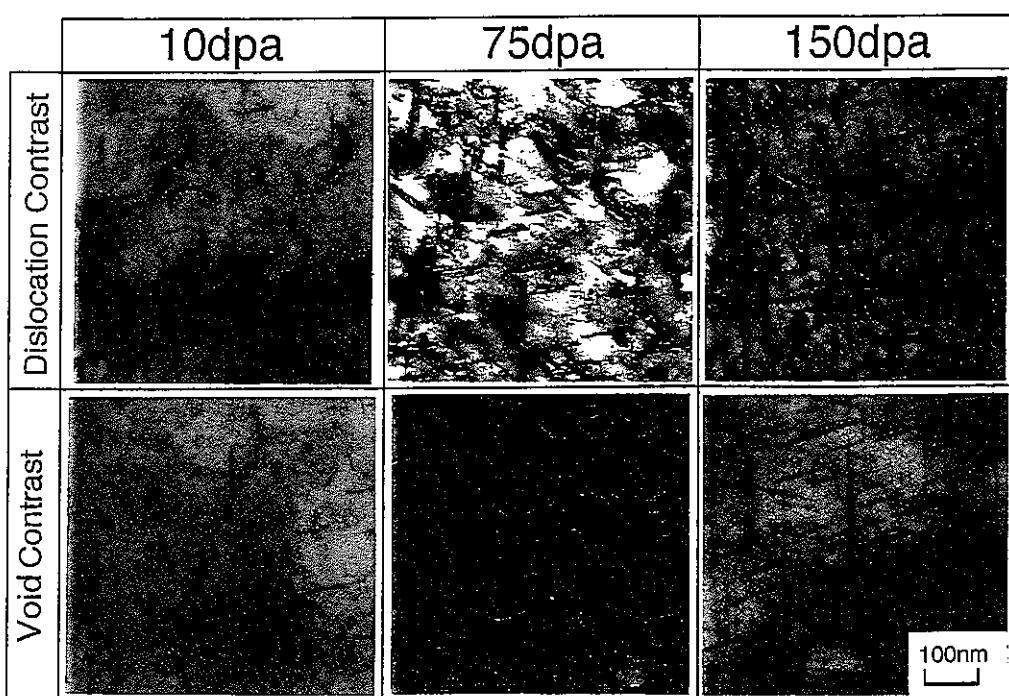


図11 リン、チタン複合添加材の内部組織 (873K)

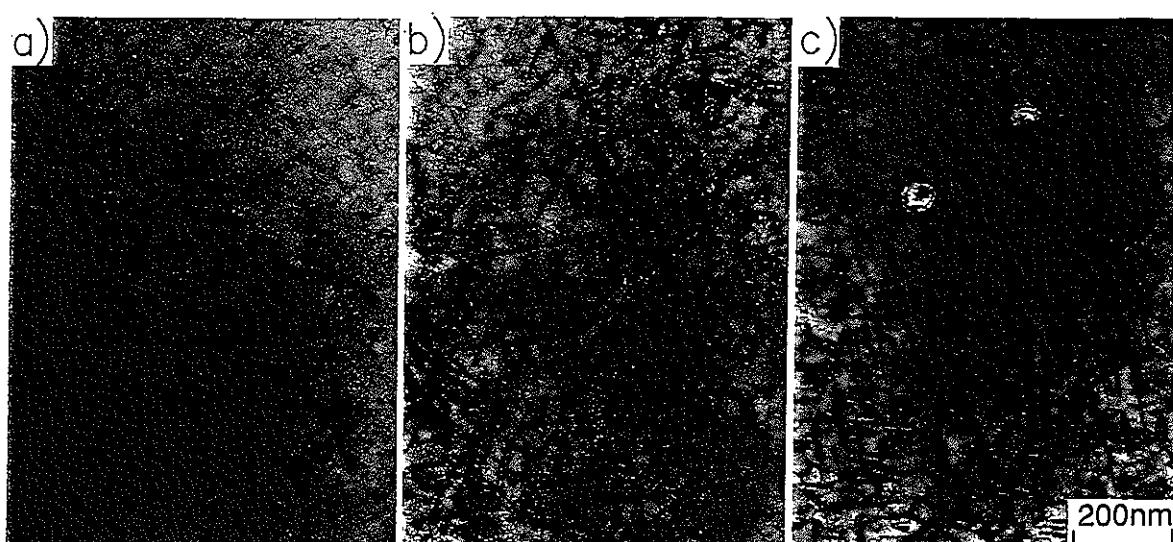


図12 923K照射試料の内部組織の照射量依存性（転位条件）
(a) 10 dpa、(b) 75 dpa、(c) 150 dpa

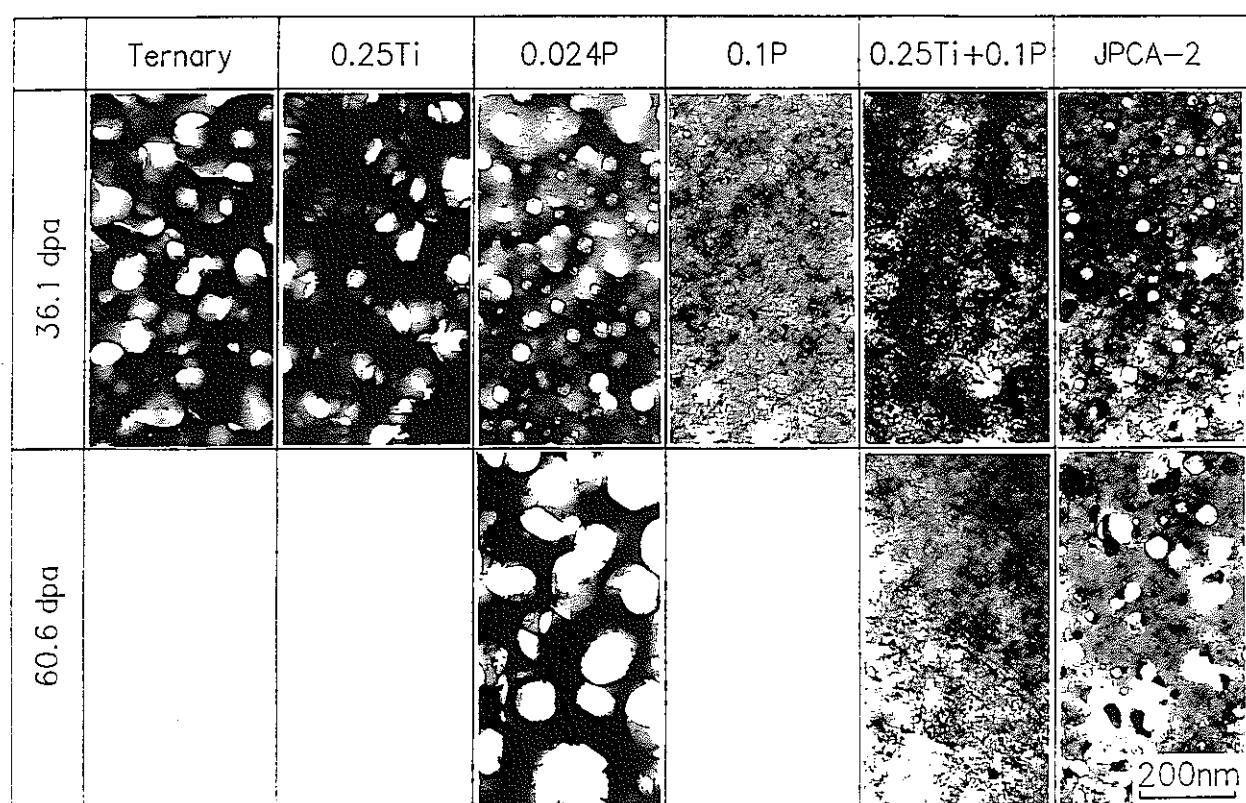


図 13 679 K 照射試料の内部組織の照射量依存性 (FFF照射)

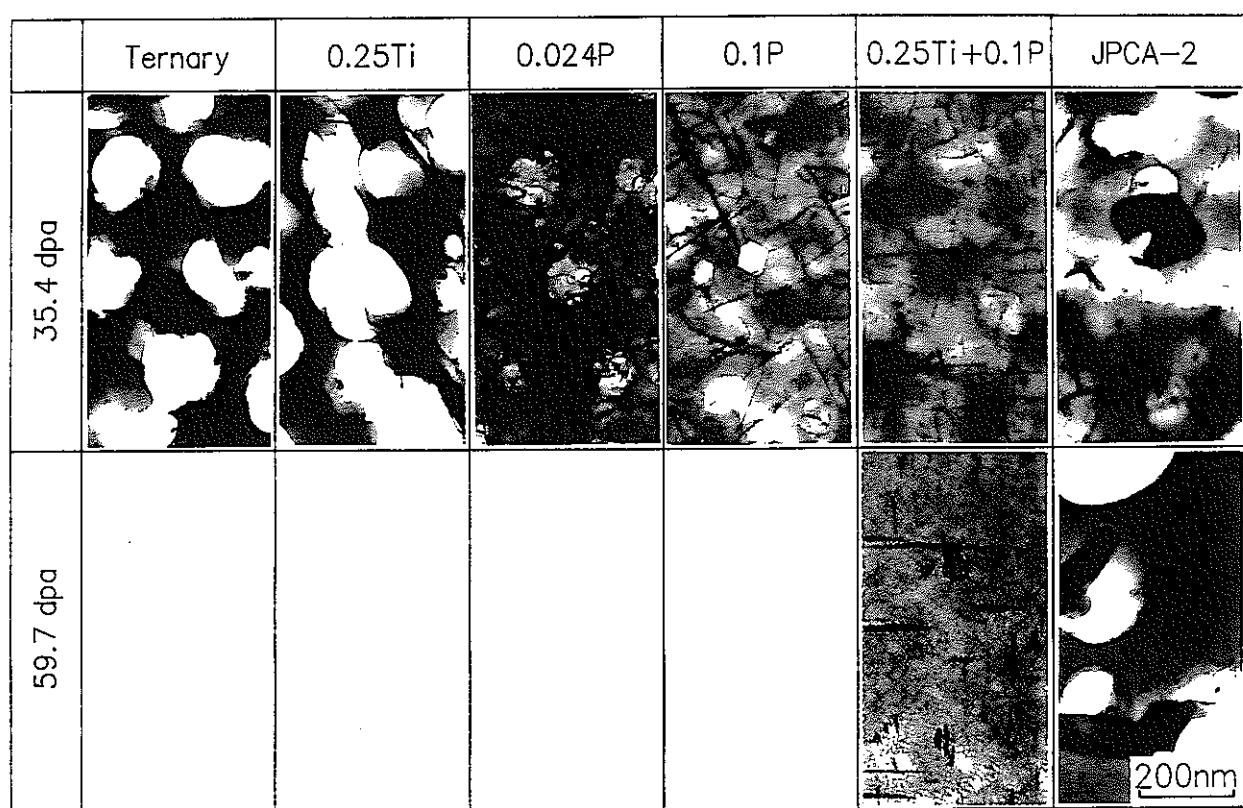


図14 792K照射試料の内部組織の照射量依存性 (FFF照射)

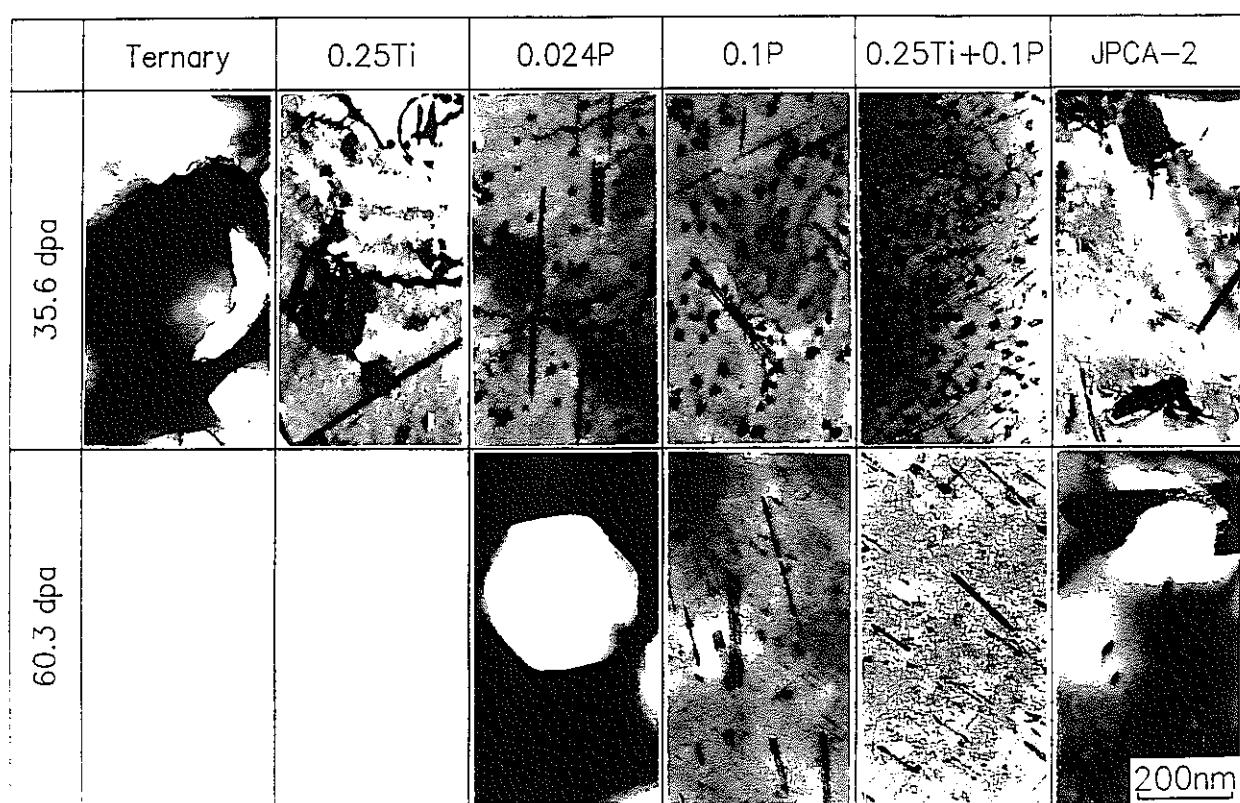


図 15 873 K 照射試料の内部組織の照射量依存性 (FFF照射)

リンによるスエリング抑制効果

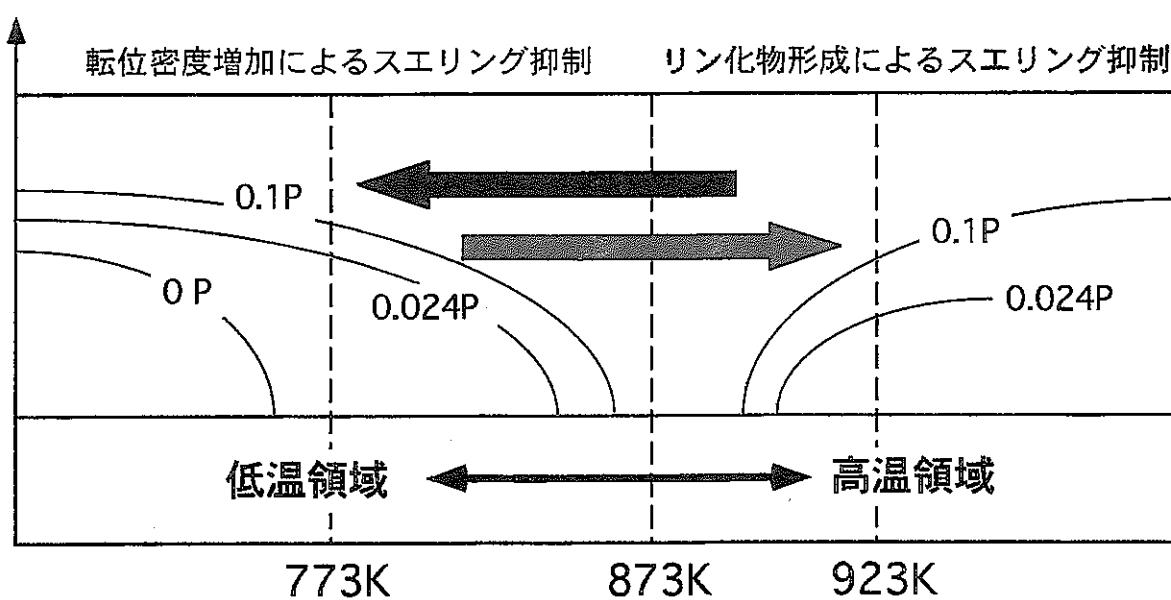


図16 スエリング抑制効果の温度依存性

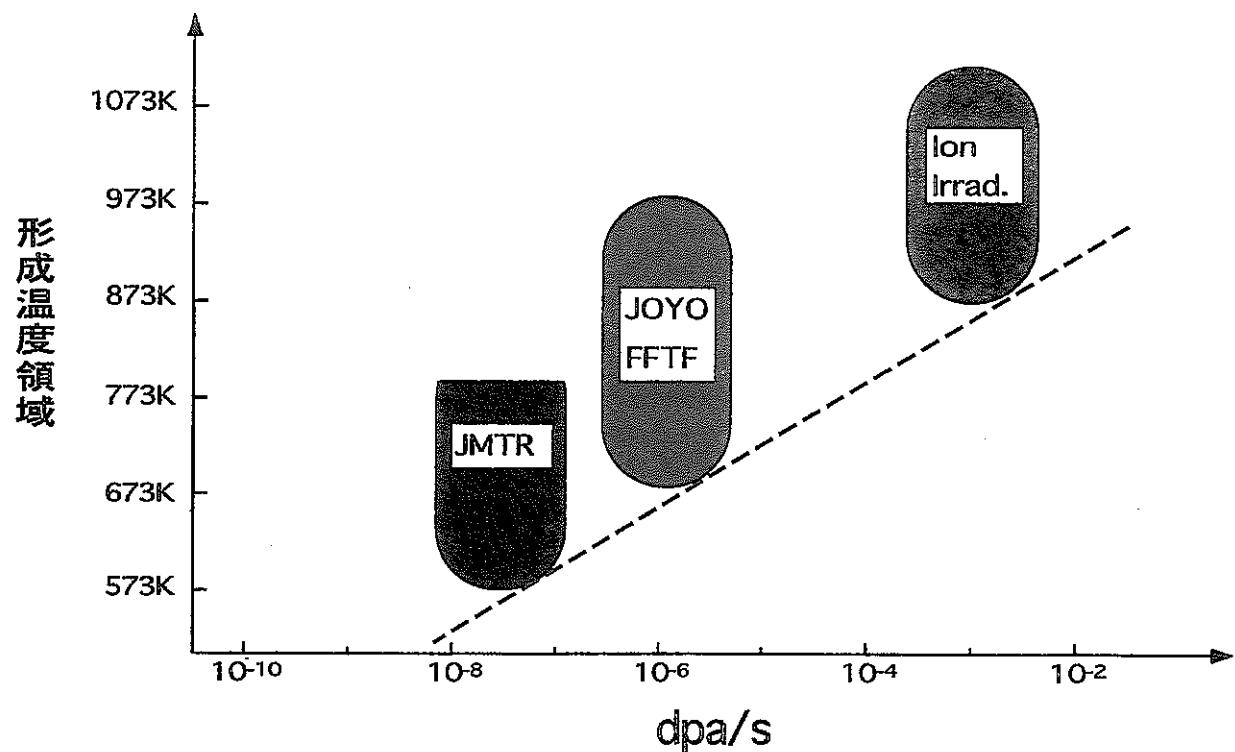


図17 リン化物形成温度の照射強度依存性