

オーステナイト鋼における析出物の照射安定性評価(Ⅱ)

(動力炉・核燃料開発事業団共同研究報告書)

1997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)

1997

オーステナイト鋼における析出物の照射安定性評価（II）

吉田 直亮*、渡辺 英雄*、濱口 大*

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8年度に共同して研究を行った成果のうち、九州大学実施分をまとめたものである。

高純度のリン添加オーステナイトステンレス鋼モデル合金(Fe-16Cr-17Ni-0.1P)に銅イオン(2.4から3MeV)を、低温から高温への一段階温度変動照射を行い、照射後、背面研磨により薄膜試料として電子顕微鏡を用いて内部組織を観察した。観察の結果、低温(特に673K照射)での僅かな予照射がその後の高温(923K)での追照射におけるリン化物の形成及び消失に大きく影響し、その効果は高照射領域まで及ぶことが明らかになった。

以上の現象は、高速中性子照射環境下での照射誘起によるリン化物の析出並びに再固溶によるボイドスエーリングの発生機構に大きく関係しており、本研究を通じて、低温予照射による高温重照射環境下でのスエーリングの抑制がリン化物の相安定性を考慮することにより可能であることが改めて明らかとなった。

*：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成果である。

契約番号：084F033

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 (II)

Naoaki Yoshida*, Hideo Watanabe*, Dai Hamaguchi*

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.

Stepwise irradiation temperature(from lower temperature to higher temperature) experiment was conducted on high purity model austenitic stainless steel (Fe-16Cr-17Ni-0.1P). After the Cu²⁺(2.4MeV or 3.0 MeV) ion irradiation, void swelling behavior and microstructural evolution were investigated. Low dose irradiation at lower temperature (673K) affects the radiation induced phosphide stability and void swelling behavior at successive higher temperature irradiation up to higher dose level. The study revealed that suppressed swelling due to phosphide formation might be affected by the low dose irradiation at lower temperature.

The present results again revealed that the role of precipitates stability is essential to understand the microstructural evolution of phosphorus containing stainless steels.

* Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

PNC : Material Monitoring Section, Fuels and Materials Division

目 次

1章 緒言	1
2章 イオン照射による温度変動実験及びその評価法.....	2
3章 イオン照射実験結果	4
4章 考察	8
5章 総括.....	10
参考文献	11
図説明	12

1. 緒言

高速炉における炉内材料が、中性子照射によって受ける損傷のメカニズムを解明すると共に、耐照射特性に優れた新材料の開発を目的として、核分裂中性子や重イオンを用いた照射実験が活発に実施されている。この際、照射欠陥の蓄積を律速する点欠陥の離合集散過程は、主に熱活性化過程である為、照射時の試料温度に大きく左右される。実際の高速炉環境下では、中性子束や炉材温度は大きく変動することが予測されるが、従来の照射研究は試料温度や粒子束が一定の条件の下で実施してきた。

本共同研究では、イオン照射によるシミュレーション照射試験を利用して、照射環境下で常に問題となる温度変動効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、耐スエー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。試料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、低温から高温領域の一段階温度変動照射を行った。照射量としては最大 75 dpa まで行い、高照射量まで耐えうるリン添加オーステナイト鋼の照射特性の評価と温度変動照射下でのリン化物の再固溶過程の解明を目的とした。

研究所提供試料のリン添加モデル合金を用いてイオン照射実験を行った。

本報告書は、本共同研究のうち九州大学実施分について成果をまとめたものである。

2章 イオン照射による温度変動実験及びその評価法

2. 1 リン添加モデル合金試料

本研究では、高純度モデル合金の Fe-16Cr-17Ni に、リンを微量添加 (0.1wt%) したものを試料として用いた。表 1 に本研究で用いた試料の組成を示す。この試料を、厚さ 0.1mm に圧延した後、直径 3mm の電子顕微鏡用試料として打ち抜き、真空中で 1323K、30 分の焼鈍を行った。打ち抜き後の試料表面は圧延過程等により表面が荒くなってしまっており、また表面酸化層の除去のため、焼鈍後に電解研磨を行った。

表 1. 本研究で用いた試料 (Fe-Cr-Ni-0.1P) の組成 (wt %)

Alloy	Fe	Cr	Ni	P	Si	Ti	Mn	Mo	Al	B	C
Fe-16Cr-17Ni-0.1P	Bal	15.23	17.02	0.090	<0.001	0.002	<0.001	<0.001	-	<0.001	0.001

2. 2 イオン照射実験

本研究では、照射イオン種として 2.4~3.0 MeV の Cu²⁺を用いた。温度条件としては、次に示す一定温度照射と温度変動照射を行った。まず一定温度照射であるが、673K、773K、923K においてそれぞれ 1~10dpa の照射を行った。なお、10dpa 以上の重照射に関しては以前実施した 150dpa までの照射の結果を参考にしている⁽¹⁾。

温度変動照射は、本研究では低温 (673K、773K) から高温 (923K) に至る最も基礎的な一段階の温度変動を行った。図 1 に本研究で行った温度変動照射の概略図を示す。まず 673K から 923K への温度変動照射であるが、初めに温度を 673K に設定し、1dpa の予照射を行う。その後一旦、照射を中断し、温度を 923K まで上昇させる。この際の昇温時間は、どの照射に対しても約 15 分である。その後、923K でそれぞれ 1、5、9、25、50、75dpa の追照射を行った。また 773K から 923K への温度変動照射も同様に、まず 773K で 1dpa の予照射を行い、約 15 分かけて温度を 923K に上昇させた後、1、5、9dpa の追照射を行った。さらに、温度変動照射と同時に、673K 及び 773K において 1dpa の予照射の後、923K において 10 分間の焼鈍を行い、形成された損傷の熱的安定性を調べた。

2. 3 電子顕微鏡観察用試料の作成と観察条件

図2に3MeVのCu²⁺を照射した場合の試料中の欠陥密度分布をTRIM-3Dにより算出した結果を示す。照射後の試料はこの計算によって判明した損傷分布のピーク近傍を観察するため、研磨を行い観察可能な試料とした。研磨条件等は既に報告済みである⁽¹⁾。内部組織は、主に{110}方向から観察し、g=[111]を用いて行った。密度測定のための試料厚は2-beam(s=0)条件において等厚干渉縞を生じさせる事により求めた。この等厚干渉縞の一本は約45nmである。転位の観察は2-beam条件から少し回折条件を移動(2~3g)した条件で行った。また、ポイドの観察は2-beam条件から大きく回折条件を移動(~5g)し、転位がコントラストをほぼ失ったポイド条件で行った。リン化物の観察は一番良いコントラストが得られるポイド条件に近い条件(4~5g)において行った。暗視野ウィークビーム条件(5g)による観察も合わせて行った。

2. 4 結果の解析手法

本研究では、内部組織の電子顕微鏡写真より欠陥の密度およびサイズを測定した。欠陥密度は、単位面積当たりの欠陥の個数を2-beam条件における等厚干渉縞より求めた試料厚で割ることにより、単位体積当たりの数密度を求めた。サイズは、析出物はその長さを測定し、またポイドはその直径を測定した。そしてポイドのサイズおよび密度より体積膨張(スエリング)量を算出した。

3 章 イオン照射実験結果

3. 1 一定温度照射

図3にFe-16Cr-17Ni-0.1Pに673K、773K、および923Kでそれぞれ1dpaおよび10dpaの照射を行った際の損傷組織を示す。673Kにおいて1dpaの照射を行うと、微少な格子間型転位ループが高密度に形成されるが、10dpaでは、その転位ループが転位網として成長している。また、773K、1dpa照射では673K、1dpa照射と同様に微少な転位ループが高密度に形成されていたが、同時に<100>方向に伸びたコントラストをもったリン化物が観察された。しかし、10dpaの照射量では転位ループの成長した転位網しか観察されず、析出物の形成はみられなかった。673K、773Kのいずれの温度での照射においてもボイドの形成はみられなかった。

一方923Kでは、1dpaの照射量において転位ループの形成と共に針状析出物が観察され、10dpaの照射量ではこの針状析出物が大きく成長した組織が観察された。この析出物は<100>方向に伸びた析出形態をとっており、典型的なリン化物(Fe₂P)の成長形態を示していた⁽²⁾。また923Kでの照射においてもボイドの形成はみられなかった。

以上、いずれの温度における照射でもボイドの形成はみられなかったが、内部組織は照射温度により大きく異なる。本研究では、照射により格子間型転位ループが形成され、照射量の増加と共にその転位ループの成長がみられるような温度を低温領域(673Kおよび773K)とし、リン化物の形成がみられるような温度を高温領域(923K)とし、以下に、その低温領域と高温領域間で照射温度を変動させて実験を行った結果を示す。

3. 2 溫度変動照射後の内部組織

3. 2. 1 低照射領域(～9dpa)

(673Kから923Kへの温度変動照射)

図4および5に、低温領域である673Kで1dpaの予照射を行った後、高温領域である923Kにおいてそれぞれ1, 5, 9dpaの照射を行った際の損傷組織を示す。図4はボイド条件にて観察を行ったものであり、図5は同じ損傷組織を暗視野(5g)にて観

察した結果である。それぞれの写真は左から、673Kで1dpa照射した直後の損傷組織、673Kで1dpaの予照射を行った後に923Kで10分間の焼鈍を行った際の内部組織、そして923Kで追照射を行った際の損傷組織である。673Kで1dpaの照射を行うと微少な格子間型転位ループが高密度に形成されるが、この転位ループは923Kで10分間の焼鈍を行うと消滅してしまい、923Kでは熱的に不安定であることが解る。

しかし923Kにおいて照射量が5dpa、9dpaと増加すると、格子間型転位ループは<100>方向に成長する典型的なリン化物の成長形態を示した。923Kでの9dpaまでの照射ではボイドは形成されず、また一定温度照射では923Kにおいても形成されて転位ループの形成は観察されない。

(773Kから923Kへの温度変動照射)

図6および図7に低温領域の773Kで1dpaの予照射を行った後、高温領域の923Kにおいてそれぞれ1, 5, 9dpaの照射を行った際の損傷組織を示す。図6はボイド条件にて観察を行ったものであり、図7は同じ損傷組織を暗視野(5g)にて観察した結果である。写真是673Kから923Kへの温度変動照射と同じく左から、773Kで1dpa照射した直後の損傷組織、773Kで1dpaの予照射を行った後に923Kで10分間の焼鈍を行った際の内部組織、そして923Kで追照射を行った際の損傷組織である。

773K, 1dpaの照射では673K, 1dpaの照射と同じく微少な格子間型転位ループが高密度に形成されていたが、同時に<100>方向に伸びたリン化物の形成がみられた。しかしその後923Kで10分間の焼鈍を行うと、ループは消滅するがリン化物は消失せず、923Kでの照射量が5dpa, 9dpaと増加するに従ってそのリン化物は成長した。773Kから923Kへの温度変動照射においても673Kから923Kへの温度変動照射と同じく、どの照射においてもボイドの形成はみられず、また923Kでの追照射において転位ループの形成もみられなかった。

3. 2. 2 高照射領域(～75dpa)

リンを添加したオーステナイト鋼では、一定温度照射による結果よりリン化物を微細かつ安定に存在させることができることで高照射領域でのスエリングを大きく抑制することが知られている⁽¹⁾。これは、150dpaまでの照射による結果では、0.1wt%のリンを添加した試料において150dpaまでリン化物は安定に存在しており、スエリングも強く抑

えられていたことからも実証されている。次に、高照射領域においてのリン化物の安定性とスエリング抑制効果への温度変動照射の影響を追求する目的で、923K で 75dpa までの追照射を行った結果を示す。

図 8 に 673K, 1dpa の予照射の後、923K でそれぞれ 9, 25, 50, 75dpa の追照射を行った結果を示す。比較のために図 9 に以前我々の研究グループで行った 923K 一定温度での 150dpa までの照射の結果を示す⁽¹⁾。923K 一定温度照射では 150dpa の高照射領域までリン化物は安定に存在しており、スエリングは強く抑制されている。一方、673K から 923K への温度変動照射では、923K における 9dpa の照射で形成されていた微細かつ高密度のリン化物は、25dpa の照射量ではリン化物の成長はみられたが、その密度が大きく減少した。ボイドは 25dpa ではみられなかったが、50dpa の照射量では形成されており、リン化物の数密度は減少していた。75dpa の照射量ではリン化物は観察されず、ボイドの密度およびサイズが増加しスエリングが高い。

3. 3 測定結果

図 10 に 673K から 923K への温度変動照射を行った際の形成されたリン化物の密度およびサイズ変化を示す。また、図 11 に 773K から 923K への温度変動照射を行った際の結果を示す。なお比較のために図 10 および図 11 の左端にそれぞれ低温での予照射において形成された転位ループ（リン化物）の密度を示し、さらに図 12 に以前我々の研究グループで行った 923K 一定温度照射の結果も示す⁽¹⁾。図 13 はリン化物密度とボイドスエリング量（%）の関係を示す。

3.3.1 リン化物の数密度変化

673K から 923K への温度変動照射を行うと、図 10 及び 12 より 923K での追照射で形成されたリン化物の密度は、923K での一定温度照射において形成されたリン化物密度より約 2 柄も大きくなっている、またそのサイズも約 1 柄程小さくなっている。以上のことから、低温での予照射はその後の高温での追照射によるリン化物の形成に大きく影響していることが解る。また、温度変動照射における高温での追照射で形成されたリン化物は、高温での照射で新たに形成されたリン化物ではなく、低温で形成された格子間型転位ループがその後の高温での追照射でリン化物に変化したと考えられる。このリン化物は、9dpa の照射量までは照射量増加に伴う密度変化は小さく

サイズも増加していることから、安定に存在していることが解る。

次に 773K から 923K への温度変動照射についてであるが、図 1 1 及び 1 2 より 673K から 923K への温度変動照射と同様の傾向がみられ、高温での追照射で形成されていったリン化物の密度は高温一定温度照射と比較すると約 1 衍大きくなっており、そのサイズも非常に小さくなっている。しかし、773K から 923K への温度変動照射では、773K での予照射により微少かつ高密度なリン化物の形成が観察され、923K での 10 分間の焼鈍を行ってもリン化物は消滅せず、その密度の変化も小さい。

3. 3. 2 リン化物密度変化とボイドスエリング量の相関

次に高照射領域 ($\sim 75\text{dpa}$) におけるリン化物の安定性とボイドスエリング量との関連について述べる。図 1 3 より、リン化物の密度は 923K での 9dpa から 25dpa の追照射により大きく減少しており、さらに 50dpa まで照射量が増加するとその密度は 9dpa の照射時に比べると約 3 衍も小さくなっている。一方、ボイドはこのリン化物密度の減少に伴って観察され、75dpa ではスエリングが 12% に達していた。

以上の結果を 923K 一定温度照射での結果と比較すると、一定温度照射では 10dpa から 150dpa の照射量に至るまでリン化物は安定に存在しており、その密度の変化も小さい。その為、スエリングは 150dpa まで強く抑制されている事がわかる。一方 673K から 923K への温度変動照射では、リン化物の数密度は 9dpa では一定温度照射と比べると非常に高いが、50dpa ではすでに非常に低くなり、逆にボイドの形成が観られた。これより、温度変動照射で形成された高密度で微細なリン化物は一定温度照射で形成されたものと比べると高照射領域において不安定で、このためスエリング抑制効果が小さくなっている事が明らかになった。

4章 考察

4. 1 溫度変動照射環境下におけるリン化物の析出挙動

4. 1. 1 673K から 923K への温度変動照射

673K（低温）から 923K（高温）への温度変動照射で形成されたリン化物は、923K一定温度照射で形成されたものと比較すると非常に微細でかつ高密度であった。これは低温での予照射がその後の高温でのリン化物の析出挙動に影響を与えることを示唆している。

図14に温度変動照射におけるリン化物の析出形態の模式図を示す。低温での予照射により高密度の格子間原子型転位ループが形成されるが、この転位ループは低温でそのまま照射を続けると転位ループとして成長する。この転位ループは高温で10分間の焼鈍を行うと消滅する。しかしながら、この高温において照射が加わるとリン化物が観察され、このリン化物は一定温度照射により形成されるリン化物との密度・サイズ等の析出形態が大きく異なっている。これは、高温での照射が加わることにより低温で形成された転位ループがリン化物に変化したと考えられ、以下の様に説明される。

マトリクス中に固溶しているリンはアンダーサイズ原子であり、格子間原子との相互作用が強い。リンを添加した Fe-Cr-Ni 合金では、格子間原子がこのリンをトラップする事により転位ループの核形成が起こっている事が明らかになっており^(3, 4)、またリンも転位ループに偏析しやすいことから、転位ループの周りはマトリクスに比べてリンの濃度が大きくなっている。この転位ループは高温では熱的に不安定なものであるが、転位ループが消滅しても、マトリクスにはリンの濃度の高い部分があり、これに照射が加わると、照射促進析出物であるリン化物が、そのリン濃度の高い部分を核として形成されるのではないかと考えられる。

4. 1. 2 773K から 923K への温度変動照射

773K（低温）から 923K（高温）への温度変動照射では、673K から 923K への温度変動照射と同様に、高温でのリン化物の析出挙動は低温での予照射の影響を強く受けており、その後の高温での追照射におけるリン化物の成長形態もよく似た傾向を示している。しかし、773K から 923K への温度変動照射は 673K から 923K への温度

変動照射と異なり、低温での予照射の時点すでに格子間原子型転位ループとリン化物が混在している。これがこの照射における高温でのリン化物への変質過程は 673K から 923K への温度変動照射とは異なった原因であると考えられる。

4.2 高速炉材料開発への応用

本研究では、スエリング抑制効果の大きなリン化物の析出挙動への温度変動照射の影響をより詳しく調べるために、温度等の照射条件を正確に制御する事のできる重イオン照射を行ったが、重イオン照射における照射条件は実際の核融合炉や原子炉における中性子照射における材料の照射条件とは大きく異なる。図15にリン化物形成温度領域と照射強度の関係を示す。本研究でリン化物が観察された高温領域（923K）は高速炉照射条件では 773K～873K 程度であるが、本実験結果は低温での予照射が加わると（例えば、燃料のシャーリング等）、リン添加材といえども高照射領域ではリン化物の再固溶につれてスエリングが増大する^(5, 6)ことを示唆している。今後はこの様な、照射相関の基礎的なデータの蓄積・解析等により、イオン照射を用いたシミュレーション実験と実機照射実験を比較検討し合金開発を進める必要がある。

5 章 総括

Fe-16Cr-17Ni 合金に 0.1wt%のリンを添加したモデル合金に、重イオンを用いて低温（673K, 773K）から高温（923K）への一段階温度変動照射を行った結果、以下の事が明らかになった。

- (1) 低温での予照射で形成された微小な格子間型転位ループは、その後の高温での追照射においてリン化物 (Fe_2P) へと変質し、高温一定温度照射ではみられない微細かつ高密度のリン化物を形成する。
- (2) 温度変動照射で形成されたリン化物は 25dpa 以上の照射量では、その密度は大きく減少し、その結果 50dpa ではポイドの形成がみられ、75dpa ではそのポイドが大きく成長しスエリングの抑制には寄与しない。
- (3) 高照射領域でのスエリングの抑制には、リン化物を安定に存在させることが不可欠であるが、低温での予照射を受けると逆にスエリングが増大する可能性がある。

以上の結果より、低温での僅かな予照射はその後の高温での照射による損傷形成に大きな影響を及ぼし、その影響は高照射領域にまで及んでいる事が明らかになった。

参考文献

- [1] 吉田直亮、渡辺英雄、荒木邦明、オーステナイト鋼における析出物の照射安定性評価 (I)、PNC TY 9606 98-007、1996.
- [2] 渡辺英雄、室賀健夫、吉田直亮、日本金属学会誌 56(1992)619
- [3] H. Watanabe, T. Muroga and N. Yoshida, Effects of radiation on Materials, ASTM STP 1175(1993) p.951
- [4] 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
- [5] I. Sibahara, S. Ukai, S. Onose and S. Shikakura, J. Nucl. Mater., 204(1993)131
- [6] I. Sibahara, N. Akasaka, S. Onose and H. Okada and S. Ukai, J. Nucl. Mater., 212-215(1994)487

図の説明

図 1 本研究で行った温度変動照射の概略図

図 2 Fe-Cr-Ni 合金に 3 MeV の銅イオンを照射した際の欠陥分布密度

図 3 一定温度照射による損傷組織の温度依存性（明視野像）

図 4 673 K—923 K 温度変動照射における照射量依存性（明視野像）

図 5 673 K—923 K 温度変動照射における照射量依存性（暗視野像）

図 6 773 K—923 K 温度変動照射における照射量依存性（明視野像）

図 7 773 K—923 K 温度変動照射における照射量依存性（暗視野像）

図 8 高照射領域におけるリン化物の消失とボイドの形成（温度変動照射）

図 9 高照射領域におけるリン化物（923 K, 一定温度照射）

図 10 ループ数密度、リン化物数密度、サイズの照射量依存性
(673 K—923 K 温度変動照射)

図 11 ループ数密度、リン化物数密度、サイズの照射量依存性
(673 K—923 K 温度変動照射)

図 12 ループ数密度、リン化物数密度、サイズの照射量依存性
(923 K 一定温度変動照射)

図 13 温度変動照射によるリン化物密度とボイドスエリング量との相関

図 14 リン化物の析出形態を示す模式図

図 15 リン化物形成温度領域の照射強度依存性

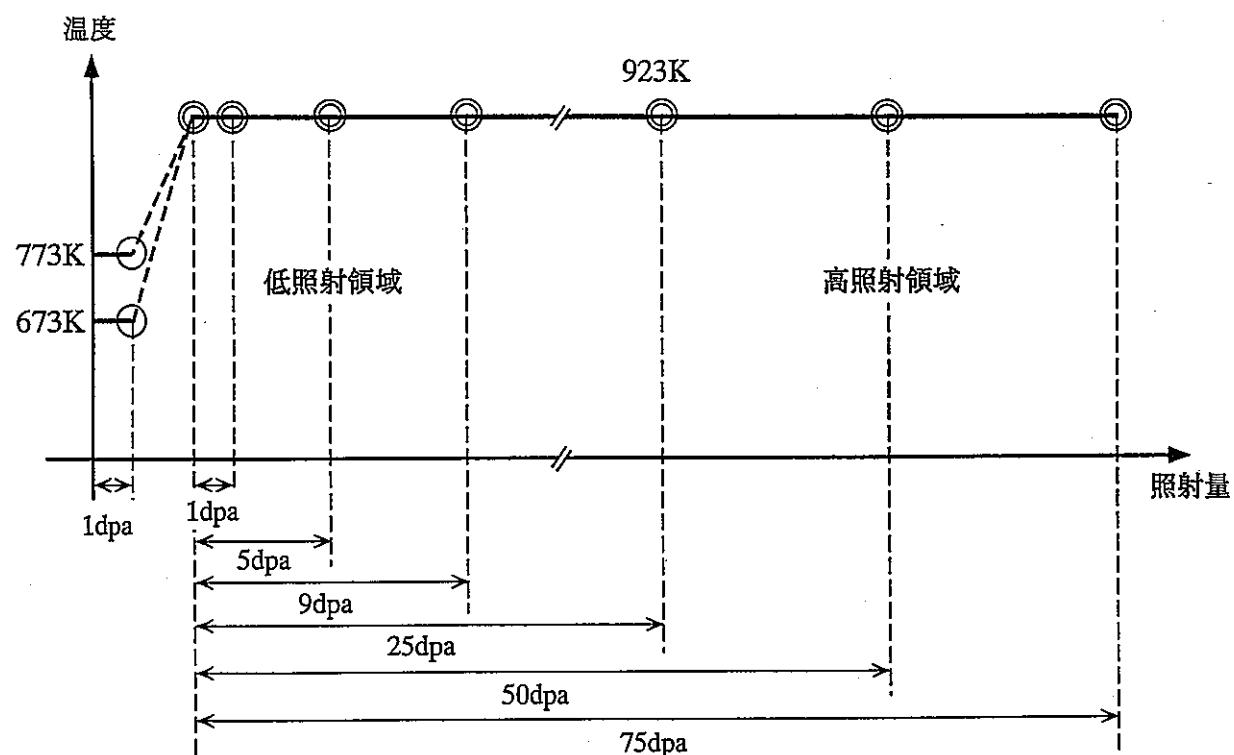


図1 本研究で行った温度変動照射の概略図

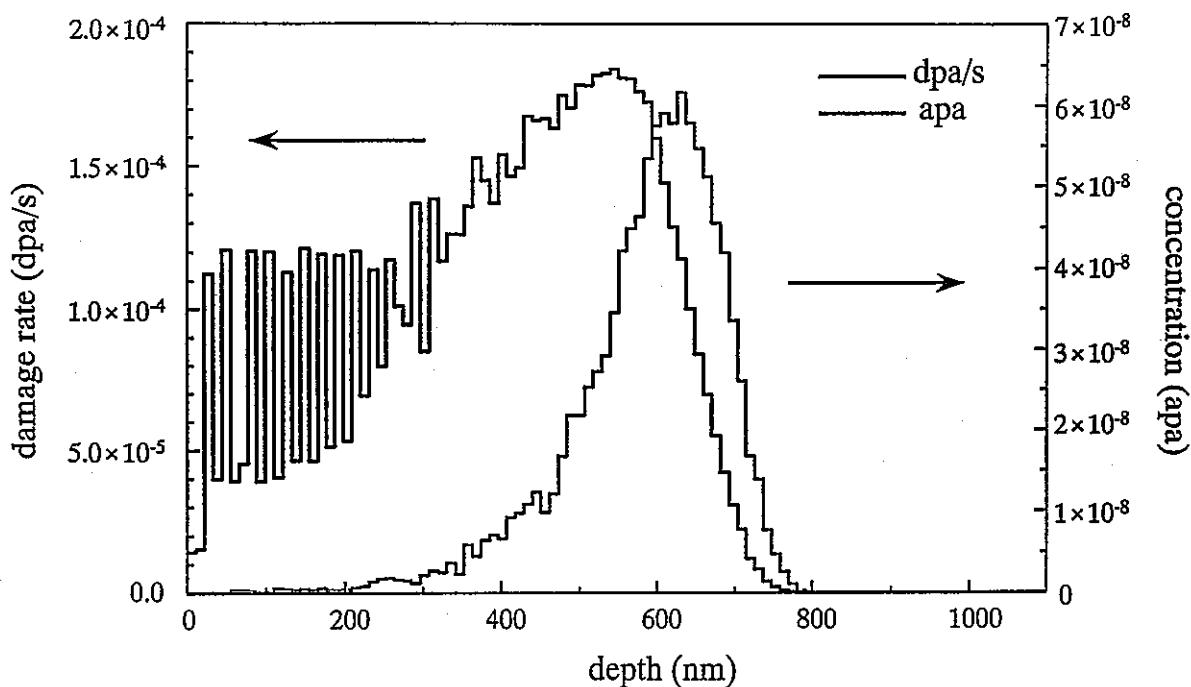


図2 Fe-Cr-Ni合金に3MeVの銅イオンを照射した際の欠陥分布密度

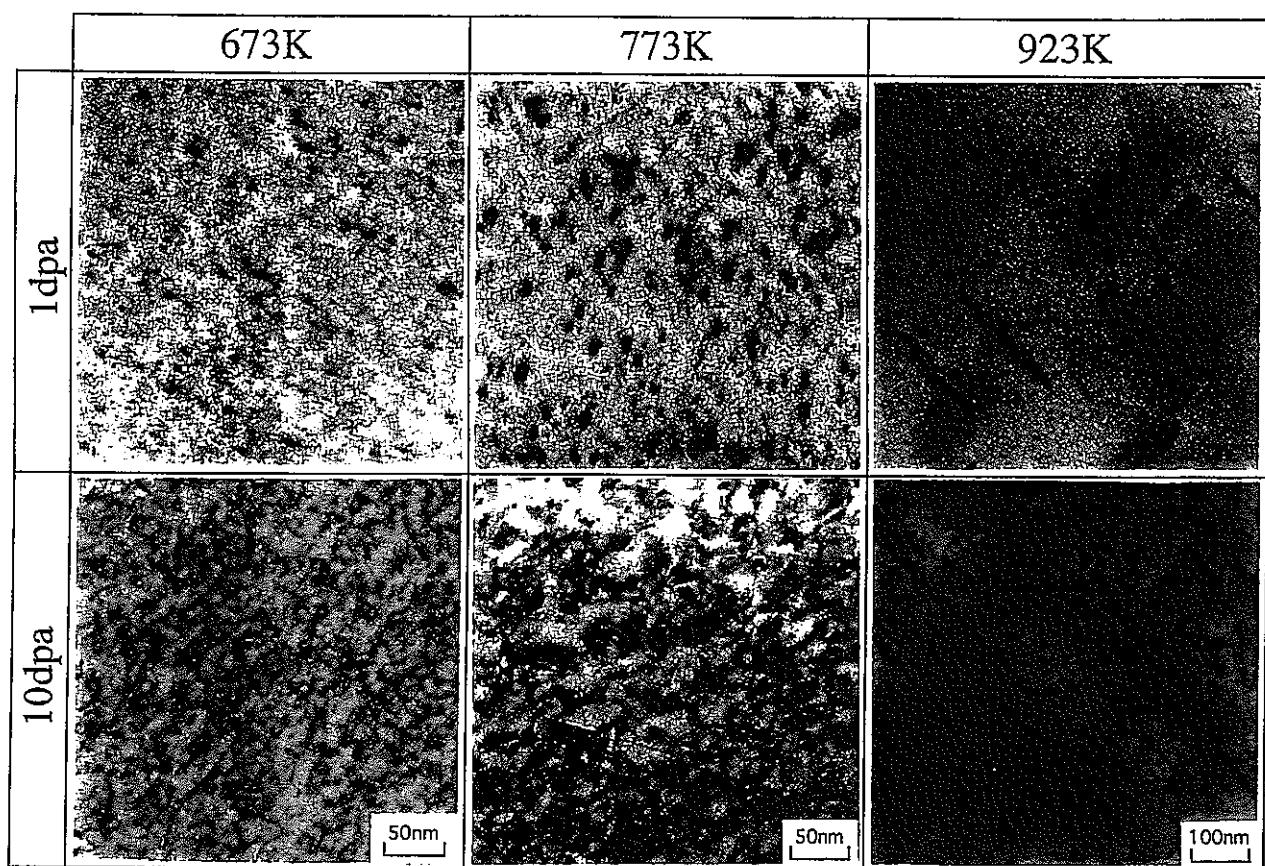


図3 一定温度照射による損傷組織の温度依存性(明視野像)

Irradiation at 923K

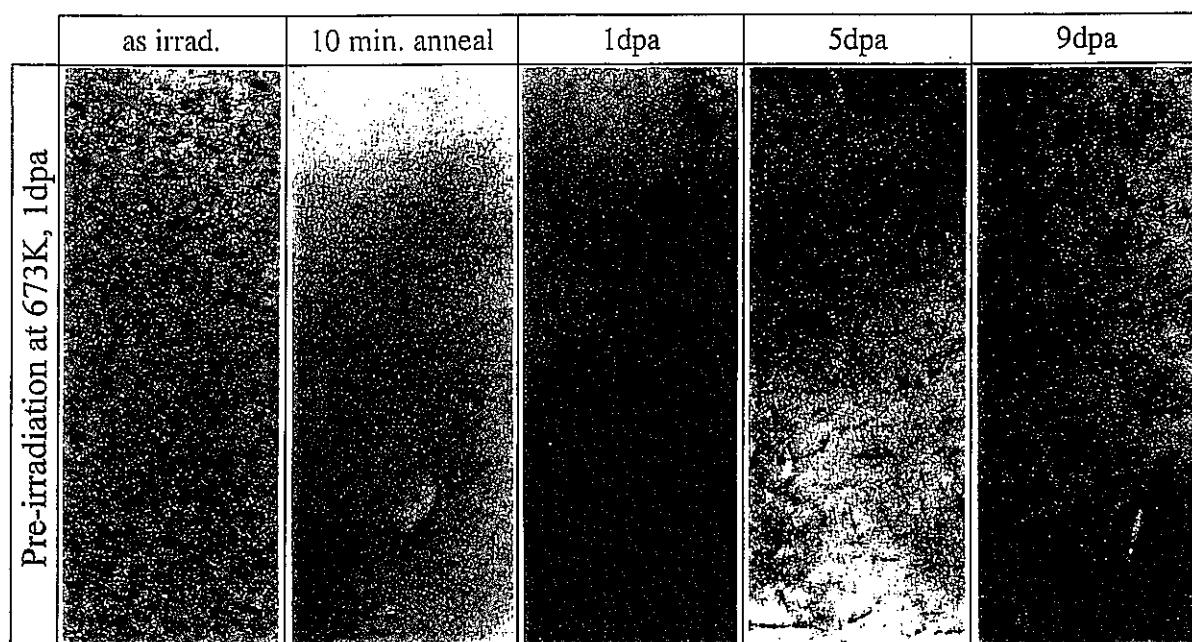


図4 673K—923K温度変動照射における照射量依存性(明視野像)

Irradiation at 923K

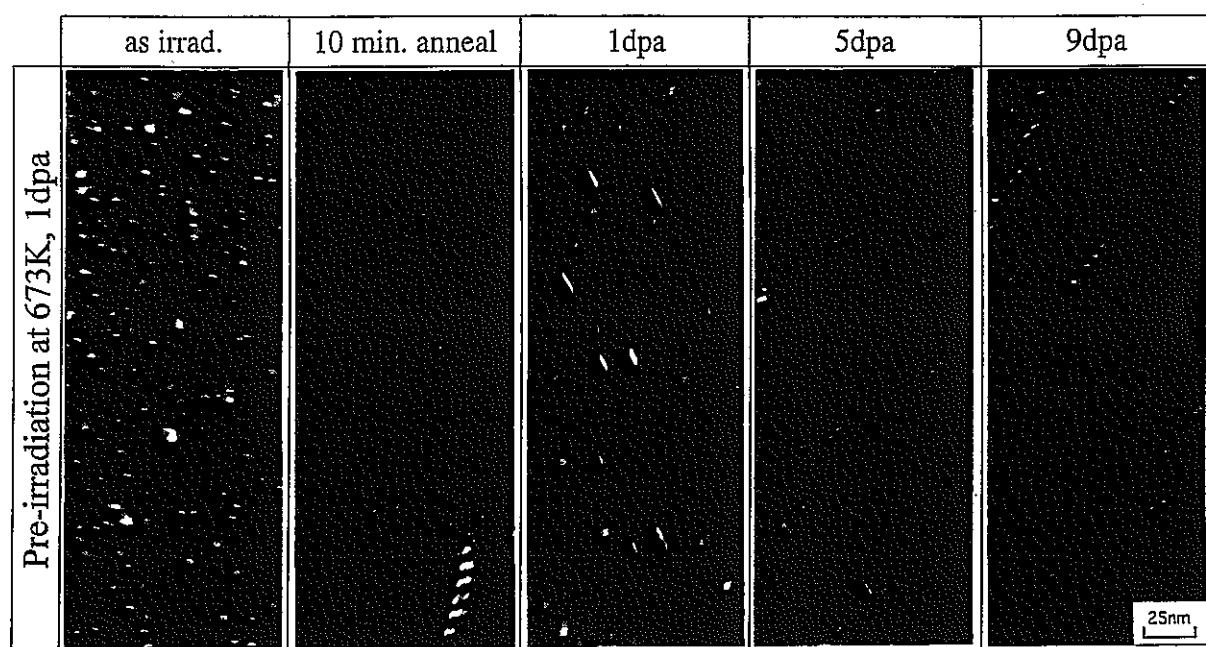


図5 673K—923K温度変動照射における照射量依存性(暗視野像)

Irradiation at 923K

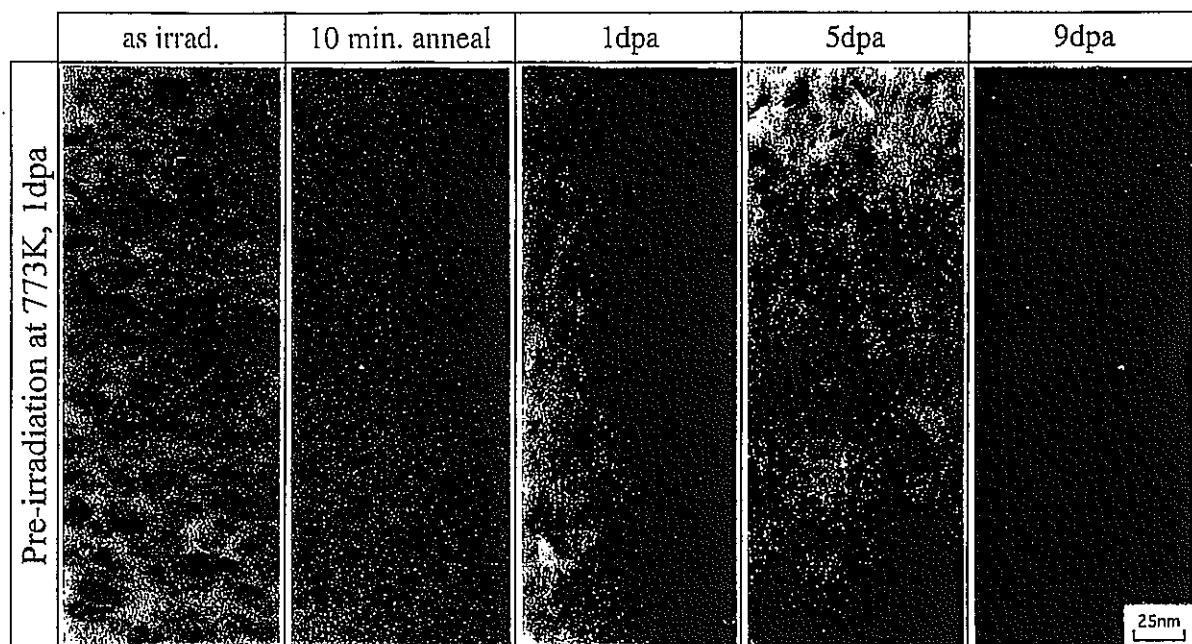


図6 773K—923K温度変動照射における照射量依存性(明視野像)

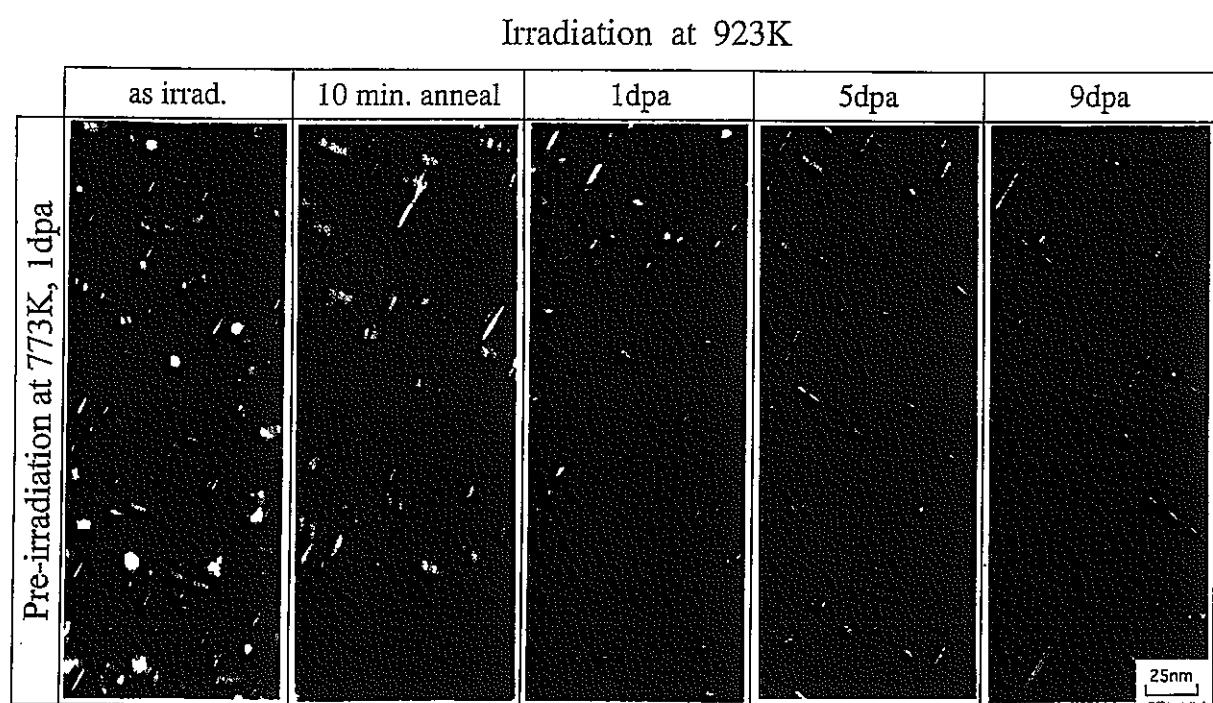


図7 773K—923K温度変動照射における照射量依存性(暗視野像)

Irradiation at 923K

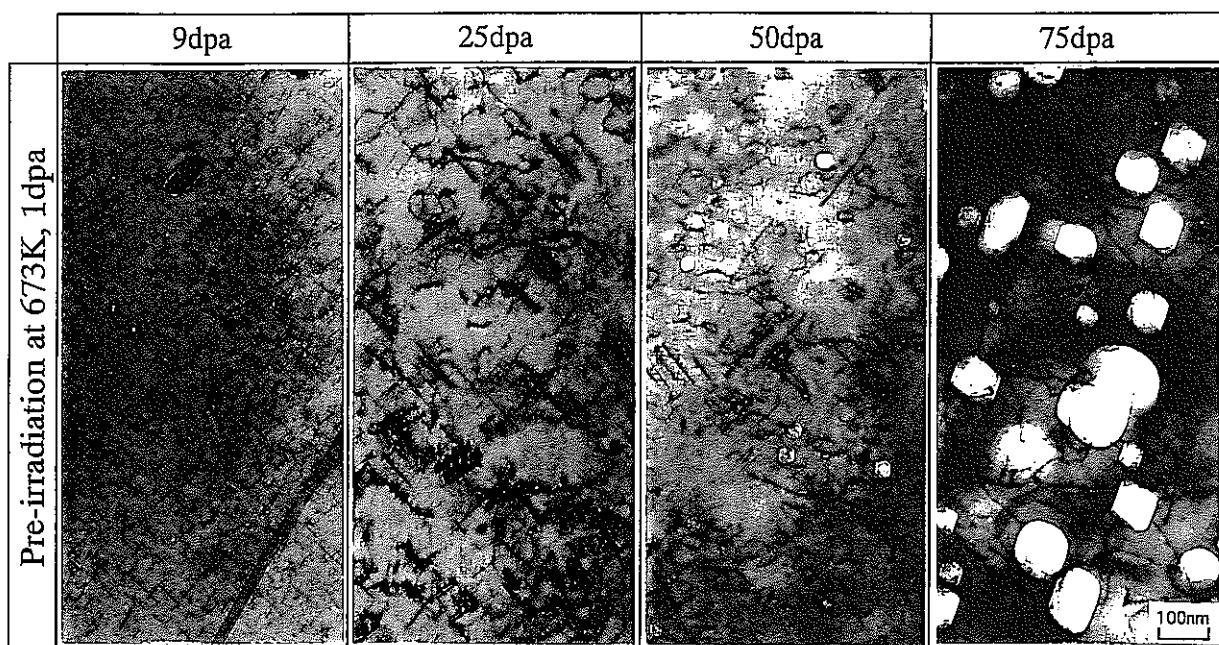


図8 高照射領域におけるリン化物の消失とボイドの形成(温度変動照射)

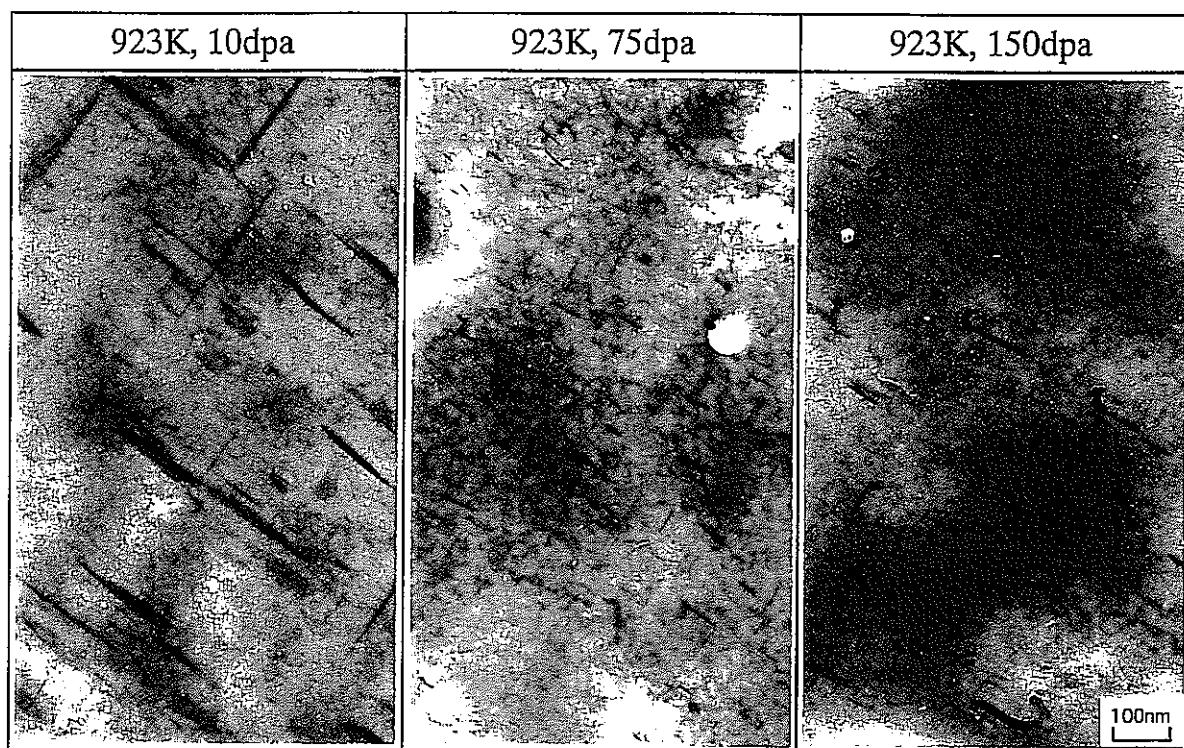


図9 高照射領域におけるリン化物(923K, 一定温度照射)

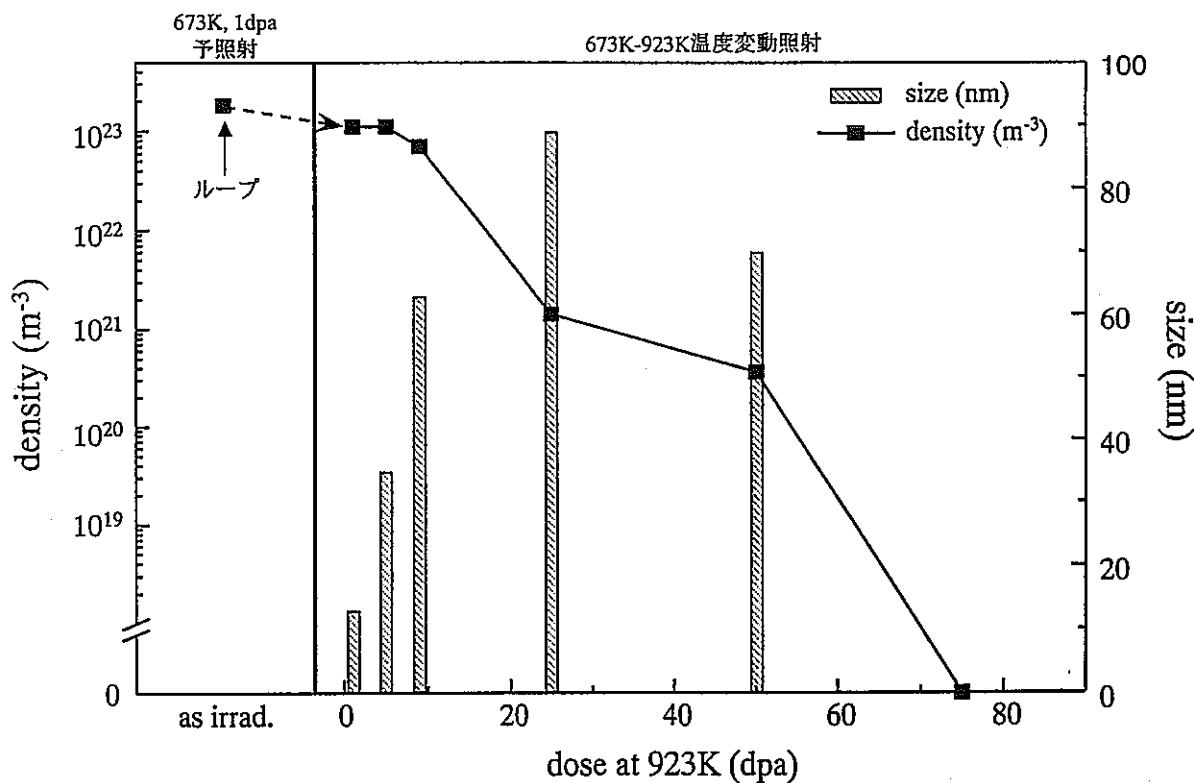


図10 ループ数密度、リン化物数密度、サイズの照射量依存性
(673K—923K 温度変動照射)

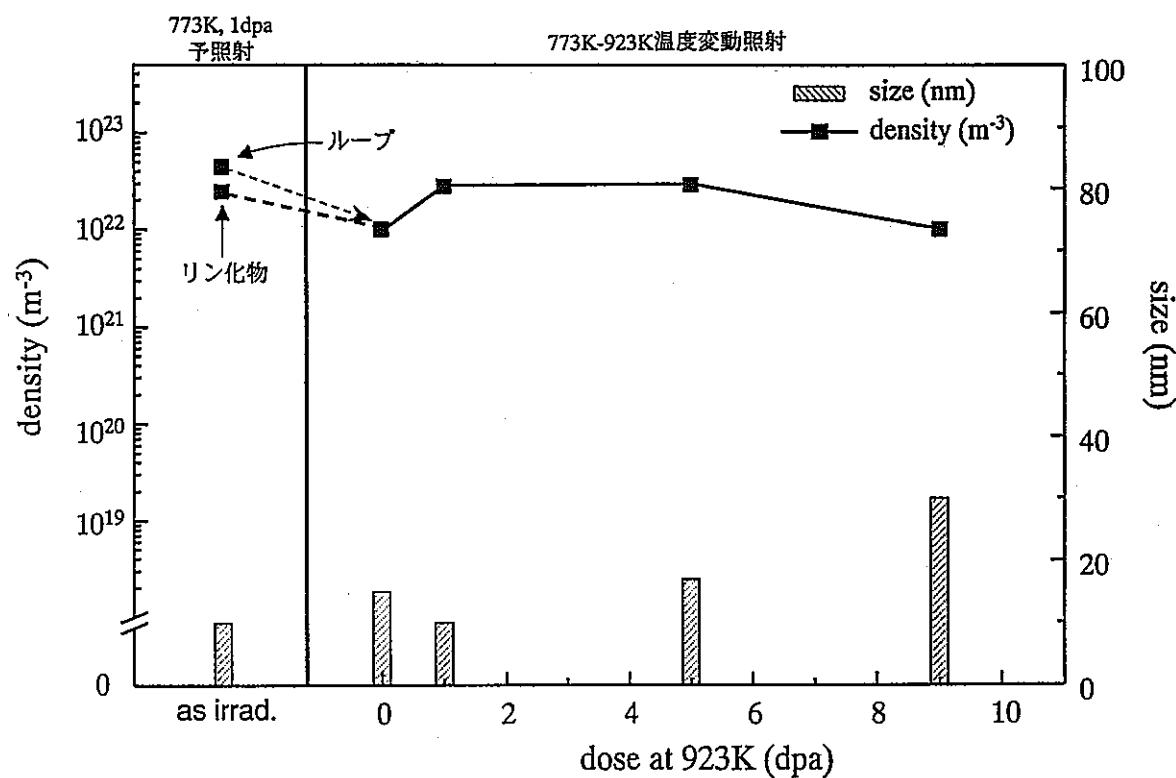


図11 ループ数密度、リン化物数密度、サイズの照射量依存性
(673K—923K温度変動照射)

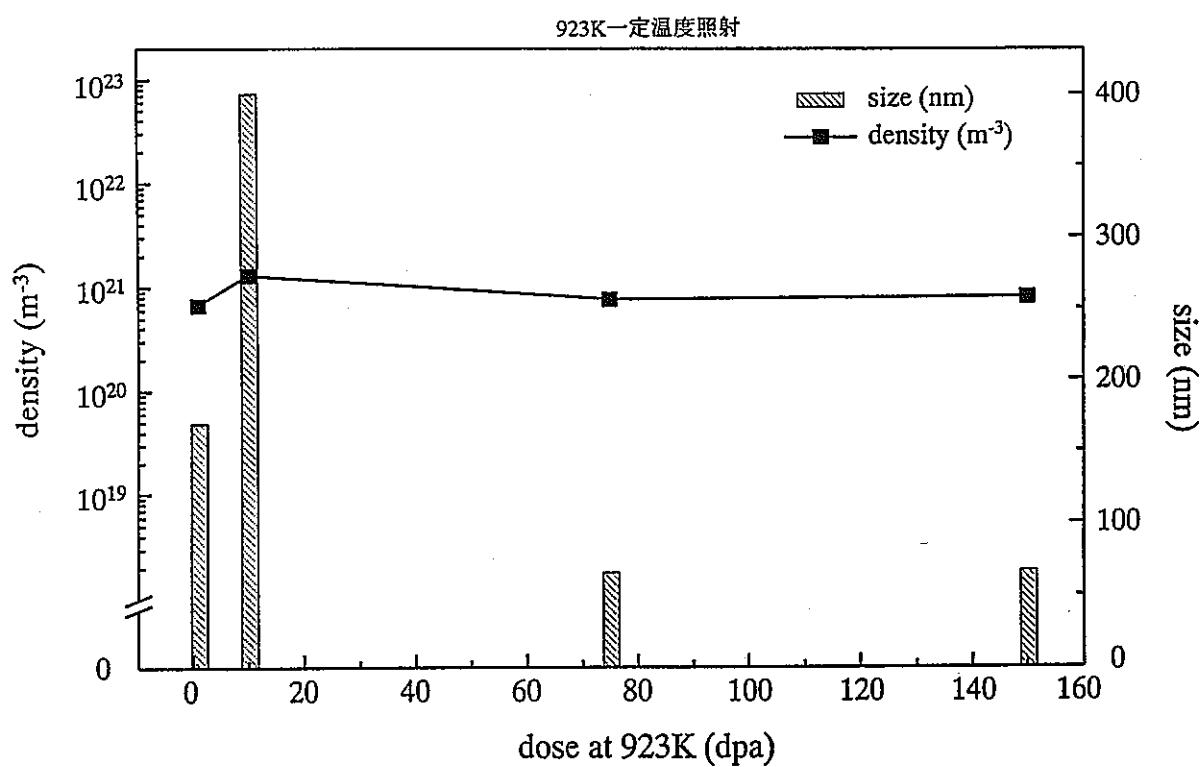


図12 ループ数密度、リン化物数密度、サイズの照射量依存性
(923K一定温度変動照射)

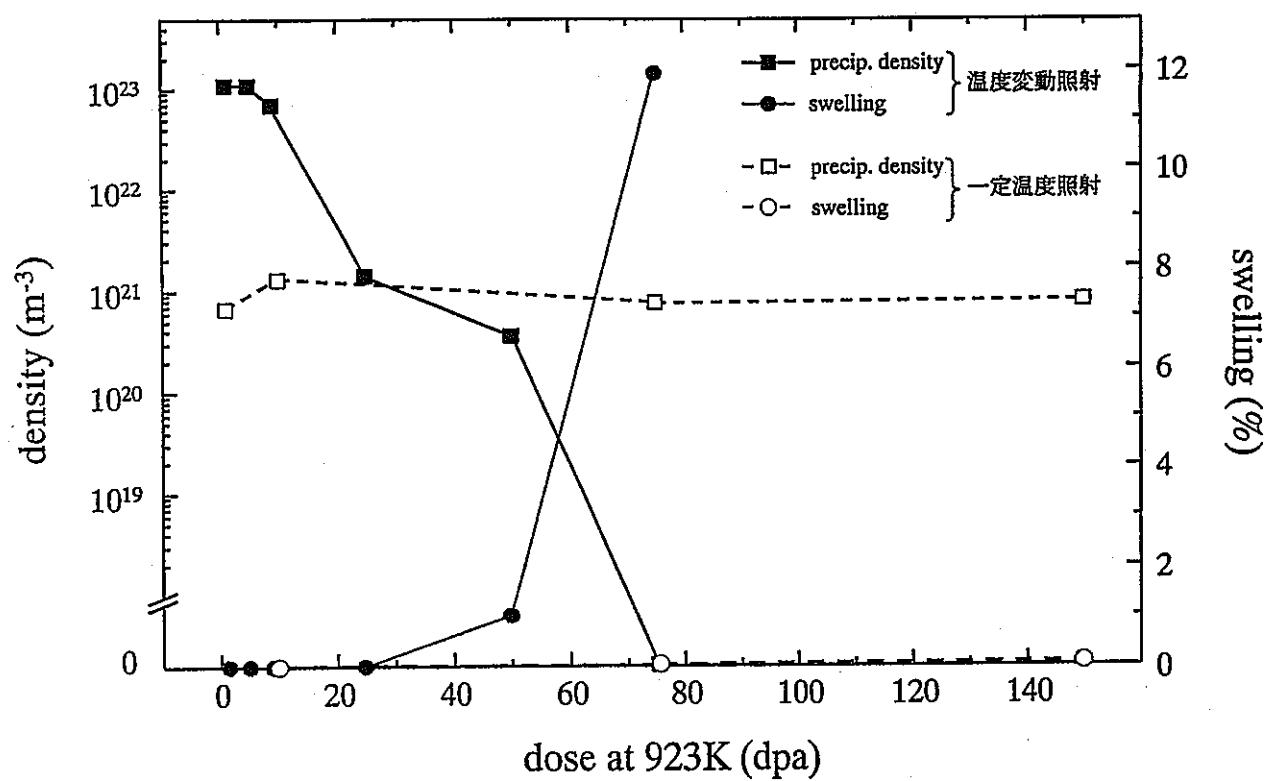


図13 温度変動照射によるリン化物密度とボイドスエリング量との相関

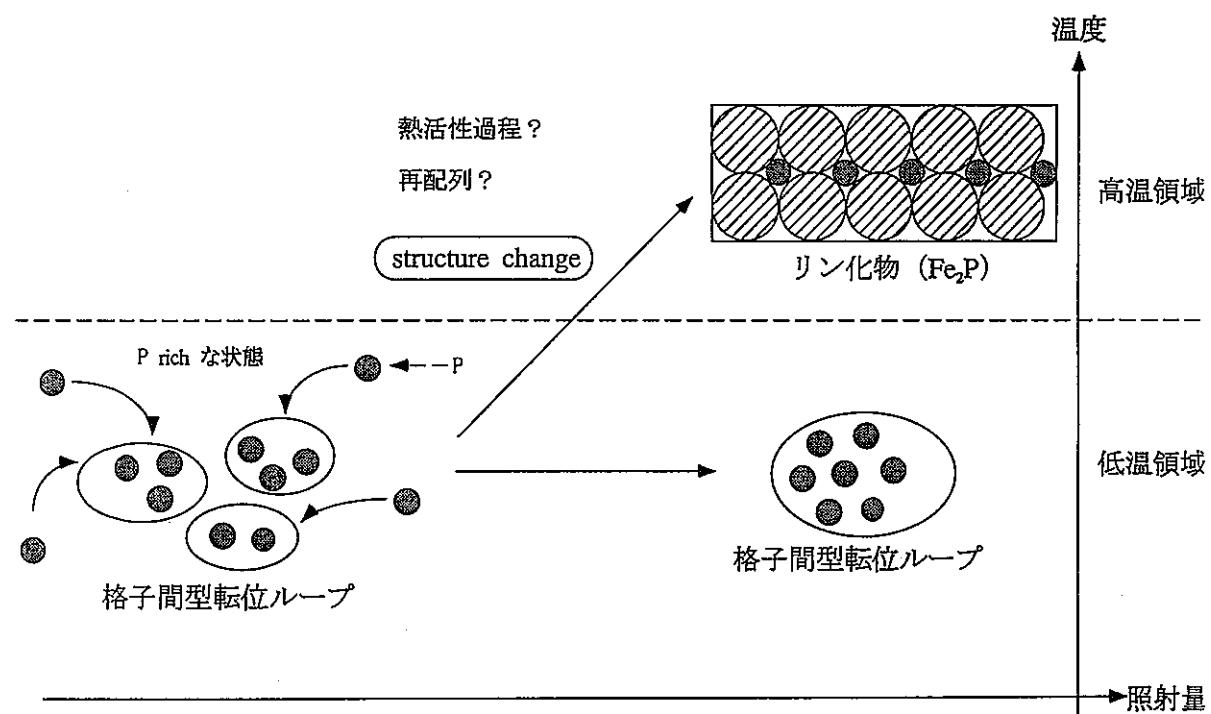


図14 リン化物の析出形態を示す模式図

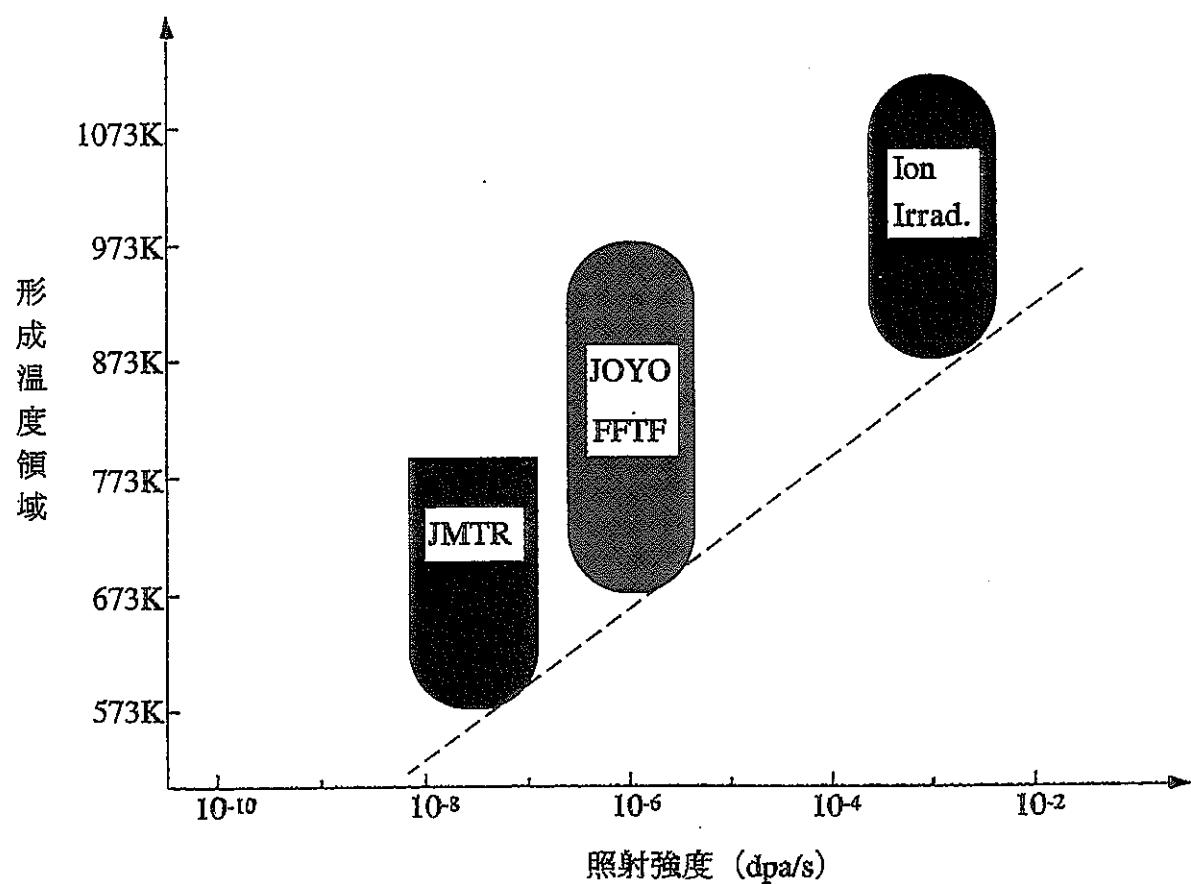


図15 リン化物形成温度領域の照射強度依存性