

分置

PNC SJ255 85-02

配布限定

本資料は 年 月 日付けて登録区分、
変更する。

01.11.30 [技術情報室]

1. 研究題目 シミュレーション照射による 将来材料の照射特性の評価

—受託研究—

昭和60年3月

金属材料技術研究所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、限られた関係者だけに配

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大字村松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, 319-1184
Japan

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

シミュレーション照射による将来材料の照射特性の評価

金属材料技術研究所筑波支所

室長 白石春樹

長谷川 晃

要 旨

動力炉・核燃料開発事業団よりM1, M3, M13の3種の試料の支給を受けて、200KeVのプロトン照射によって500°C, 550°C, 600°Cの各照射温度によって温度依存性を、8.5dpa, 20dpa, 50dpa(550°C)照射によって照射線量依存性を、ポイドスエリング及び照射下析出等について、透過型電子顕微鏡を用いて調べた。

結論は以下の通りである。

- (1) ポイドスエリングの20dpaにおける照射温度依存性に関しては、3種の合金とも500°Cにおいてのみポイドが観察された。
- (2) 500°C 20dpaで見られたポイドについて、3種の合金間で比較すると、ポイドの数密度は3種の合金でほぼ同程度であったがポイドの平均直径はM1が最も大きく、次いでM3, M13の順に小さくなつた。スエリングの量もこれに対応してM1, M3, M13の順に小さくなつており、ポイドの成長とスエリングが対応していることが示された。
- (3) 550°Cにおけるポイドスエリングの照射線量依存性に関しては、M1合金の50dpa照射材においてのみポイドが見られた。この時のポイド分布は一様でなく、結晶粒によって、非常に大きな差が認められた。
- (4) 今回ポイドが見られた試料におけるポイドの分布は、結晶粒による差はあるものの、粒界、介在物、大きな析出物といった界面上への優先析出のようなものは観察されなかった。

Abstract:

Void swelling and precipitation behaviour under 200 keV proton irradiation of three PNC experimental alloys (No.1, No.3 and No.13) were investigated in the state of solution annealed and 15% cold worked condition. Helium of 10 at.ppm was pre-injected at room temperature. The main results are as follows;

- 1) In the temperature range of 500, 550 and 600 °C at the dose of 20 dpa, void and swelling were only observed at 500 °C. The swelling is reduced in the order of No.1, No.3 and No.13. Max. swelling of No.1 was 9.6 % and mim. is 0.13 % for No.13. Swelling peak is inferred to be 500 °C or less.
- 2) In the range of 10, 20 and 50 dpa irradiation at 550 °C, the void was only seen in No.1 specimen. Higher nickel content is concluded to decrease the swelling.
- 3) Comparison between No.3 and No.13 at 500 °C irradiation revealed that the γ'' -Ni₃Nb alloy (No.13) is more resistant to swelling than γ' -Ni₃(Ti,Al) alloy (No.3).
- 4) The precipitation of TiC, γ' and γ'' precipitates were observed, but the correlation between swelling and precipitation is not certain at the present.

目 次

1. まえがき	1
2. 供試材	2
3. 試験方法	3
3-1. 照射前処理	3
3-2. ヘリウム予備注入	3
3-3. プロトン照射	3
3-4. 電子顕微鏡観察	3
4. 試験結果	4
4-1. 照射温度依存性	4
4-2. 照射線量依存性	4
4-3. 析出物及び加工組織	4
5. まとめ	6

List of Tables and Photographs.

- Table 1 Chemical composition of samples. (wt.%)
- Table 2 Condition of heat treatment and cold work of samples.
- Table 3 Temperature dependence of void swelling. Preimplanted He is 10 at.ppm. Displacement damage is 20 dpa.
- Table 4 Dose dependence of void swelling. Irradiation temperature is 550°C. Preimplanted He is 10 at.ppm.
- Table 5 Summary of void characteristics. Preimplanted He is 10 at.ppm.

- Photo 1 Transmission electron micrographs of No.1 irradiated by 200keV proton at (a) 500°C, (b) 550°C and (c) 600°C. Displacement damage is 20 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.
- Photo 2 Transmission electron micrographs of No.3 irradiated by 200keV proton at (a) 500°C, (b) 550°C and (c) 600°C. Displacement damage is 20 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.
- Photo 3 Transmission electron micrographs of No.13 irradiated by 200keV proton at (a) 500°C, (b) 550°C and (c) 600°C. Displacement damage is 20 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.
- Photo 4 Transmission electron micrographs of No.1 irradiated by 200keV proton at 550°C. Displacement damage is (a) 8.5 dpa and (b) 50 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.
- Photo 5 Transmission electron micrographs of No.3 irradiated by 200keV proton at 550°C. Displacement damage is (a) 8.5 dpa and (b) 50 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.
- Photo 6 Transmission electron micrographs of No.13 irradiated by 200keV proton at 550°C. Displacement damage is (a) 8.5 dpa and (b) 50 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.
- Photo 7 Transmission electron micrographs of No.1 irradiated by 200keV proton at 550°C. Displacement damage is (a) 8.5 dpa and (b) 50 dpa. Preimplanted He is 10at.ppm. (a) Dark-field image of TiC formed by a (002) spot in (110) diffraction pattern. (b) Dark field image of precipitate.
- Photo 8 Transmission electron micrographs of (a)No.3 and (b)No.13 irradiated by 200keV proton at 550°C. Preimplanted He is 10at.ppm. Displacement damage is 8.5 dpa. (a) Dark-field image of precipitate. (b) Dark-field image of γ' formed by a (020) spot in (100) diffraction pattern.

1. まえがき

動力炉・核燃料開発事業団では、高速増殖炉の燃料被覆管及びラッパー管用材料の開発を、
1.現用材料、2.バックアップ材料、3.将来材料の3段階に分けて進めている。将来材料としては、Fe-Ni-Cr系の γ' 及び γ'' 金属間化合物析出強化型合金が考えられている。この種の合金のスエリング特性は優秀であることがすでに知られているが、一方、照射下における偏析や析出などの過程が複雑であり、これらの過程とスエリング挙動との関連も必ずしも十分明らかであるとは云えない。このような事情を受けて、動燃事業団は第17/22回及び第18/23回照射・合金開発WG合同専門委において、これらの将来材料のイオン照射試験を計画した。

金属材料技術研究所はすでに、昭和56及び57年度に、動燃新合金開発計画におけるM12、M24、M26合金について、プロトン照射によってスエリング特性及び照射下相安定性について検討し、これらの合金のスエリング特性がすぐれていることを示した。そこで、今回も動燃計画の一部を分担することにした。動燃将来材料は全部で14種があるが、今回は、M1、M3及びM13を選んだ。M1とM3によって、Ni量(25%と35%)の効果を調べ、また、M3とM13の比較によって、 $\gamma'-\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ と $\gamma''-\text{Ni}_3\text{Nb}$ の挙動の差を明らかにすることを目的としている。照射線量20dpaにおける500, 550, 600°Cの間の温度依存性及び照射温度550°Cにおける10, 20, 50dpaの間の照射線量依存性を調べた結果について報告する。

2. 供 試 材

今回プロトン照射によってボイドスエーリング特性を調べた材料は、試料番号M.1, M.3及びM.13の3合金である。表1に各合金の化学分析値を示す。この内、M.1は住友金属工業株式会社において製造されたもので、M.3とM.13は、株式会社神戸製鋼所において製造されたものである。各合金の製造履歴を表2に示す。いずれも溶体化処理後、15%の冷間圧延し、15W \times 25L \times 1t mmに試験片加工されたものが支給された。

3. 試験方法

3-1 照射前処理

供試材を精密平面研削盤（サーフェスグラインダー）を用いて 0.5 mm に減厚し、さらにエメリー紙（粒度 4/0）により 0.2 mm まで研磨した薄板からクランクプレスを用いて $3 \text{ mm} \phi$ の円板状試験片を打ち抜いた。この円板状試験片の両面をエメリー紙（粒度 4/0）で平滑にした後、照射側表面を電解研磨（酢酸 90%，過塩素酸 10%，55V 100~120mA）にて、約 $50 \mu\text{m}$ 研磨したものを照射試料とした。

3-2 ヘリウム予備注入

ヘリウムの予備注入は 200 KeV He^+ イオンにより室温で深さ約 500 nm の領域に約 10 at. ppm 注入した。

3-3 プロトン照射

プロトン照射は、ヘリウムの予備注入した深さで目標の照射量となるよう 200 KeV のプロトン (H^+) を照射した。照射温度依存性を調べるために 500°C , 550°C , 600°C の3つの温度で損傷量 20 dpa の照射を行ない、照射線量依存性を調べるために、 550°C で 8.5 dpa , 20 dpa と 50 dpa の3つの損傷量の照射を行なった。He の予備注入、プロトン照射とともに当研究所筑波支所のコッククロフト型加速器を用いた。

3-4 電子顕微鏡観察

照射後、試験片の照射した面に絶縁塗料を塗布し、照射面とは反対側の面のみを電解研磨によって研磨し、薄膜試料を作成した。研磨条件は冰酢酸（90%）と過塩素酸（10%）の混合液を用い、液温 $10 \sim 12^\circ\text{C}$ で、電解電圧は 55 V である。作成した薄膜試料はアセトンに長時間浸漬して絶縁塗料を溶解除去した後、 $4 \sim 5 \text{ KeV}$ の Ar^+ イオンを用いて照射面から約 500 nm の深さまでスパッタリングで研磨（イオンミリング）して、電子顕微鏡観察用試料とした。用いた透過型電子顕微鏡は JEM-200CX で、加速電圧 200 KV で観察した。試料の膜厚はステレオ投影法により求めた。ポイドの大きさは Particle size analyzer (Carl Zweiss TGZ-3) を用いて測定した。スエリング量は測定領域の全体積中に占めるポイドの体積の比をとった。

4. 試験結果

4-1 照射温度依存性

500°C, 550°C 及び 600°C の各温度で損傷量が 20 dpa となるようにプロトンを照射した各試料の透過型電子顕微鏡写真を写真 1~3 に示す。これにより求められたポイドスエーリングの結果を表 3 に示す。3 種の合金とともに、500°C 照射のものにのみポイドスエーリングが認められた。この内 M_1 の合金においては 550°C, 600°C でも孤立した直径 100nm ほどのポイドがまれに観察されたが、これらによるスエーリングは非常に小さいため、スエーリング量は 0%とした。

500°C 20 dpa の照射で見られたポイドについて、3 種の合金間で比較してみると、ポイドの数密度についてはほぼ同程度であるが、平均直径は M_1 で最も大きく、次いで M_3 , M_{13} と小さくなつた。スエーリング量もこれに対応して M_1 , M_3 , M_{13} の順に小さくなつておき、ポイドの成長とスエーリングの対応が考えられる。

4-2 照射線量依存性

写真 4~6 に、550°C で 8.5 dpa と 50 dpa 照射した試料の電子顕微鏡観察の結果を示す。表 4 は、これから得られたポイドスエーリングの結果を示したものである。今回試験した 550°C では、4-1 で述べたように、ポイドが出にくかったために、照射線量依存性を求めるための十分なデータが得られなかつた。ポイドが見られたのは、3 種類の合金の中で M_1 の 50 dpa 照射のもののみで、他の試料ではポイドは見られなかつた。また、ポイドの見られた M_1 の 50 dpa 照射の試料でも、表 4 に示したように、粒により数密度の分布が大きく異なつてゐるのが観察された。写真 4-(b) は、この内ポイドの数密度の大きなものを示したものである。

4-3 析出物及び加工組織

今回ポイドの観察された試料におけるポイドの分布は 550°C で 50 dpa 照射した M_1 の試料のように粒による差はあるものの、粒界、介在物や大きな析出物といった界面上へのポイドの優先析出のようなものは観察されなかつた。

加工による転位組織は、写真 5 に示したように照射量の増加により多少転位密度が低下するようであるが、回復するというところまでは至っていない。

写真 7-(a) は、 M_1 の 550°C で 8.5 dpa 照射した試料で観察された TiC の微細析出の暗視野像を示したものである。この TiC の析出は、50 dpa 照射した試料では見られなくなつた。

写真 7-(b)は、同じく 5.0 dpa 照射した試料で観察された析出物の暗視野像である。この析出物の分布とポイドの分布との間には、はっきりとした関係は認められなかった。

写真 8-(a)は M_3 を 550 °C で 8.5 dpa 照射した試料で観察された転位上に析出したとみられる析出物の暗視野像である。写真 8-(b)は、 M_{13} を 550 °C で 8.5 dpa 照射した試料で観察された γ' とみられる析出物の暗視野像である。これと同じ電子線回析像は、 M_3 を 550 °C で 8.5 dpa 照射した試料でも観察されたが、写真 8-(b)と同様に、はっきりした析出物の暗視野像としては観察されなかった。 M_3 と M_{13} においては、これらの微細な析出物の他に 500 nm ~ 1000 nm の大きさの球状の介在物が数多く観察された。この介在物は、照射材、非照射材（供試材のまま）とともに観察された。照射によるこの介在物の大きさや数密度の変化は認められなかった。

5. まとめ

今回のプロトン照射実験による動燃開発合金，M1，M3，M13合金の冷間加工材において観察されたスエリング挙動を表5にまとめて示す。これらのことから得られた結果を以下に示す。

- (1) ボイドスエリングの 20 dpa における照射温度依存性に関しては、3種の合金とも 500°C においてのみボイドが観察された。
- (2) 500°C 20 dpa で見られたボイドについて、3種の合金間で比較すると、ボイドの数密度は3種の合金でほぼ同程度であったが、ボイドの平均直径は、M1，M3，M13 の順に小さくなり、スエリングも、これと対応して M1，M3，M13 の順に小さくなつた。
- (3) 550°C におけるボイドスエリングの照射線量依存性に関しては、M1 合金の 50 dpa の照射材についてのみボイドが見られた。この時のボイド分布は一様ではなく、結晶粒によって数密度に大きな差が認められた。
- (4) 今回の照射条件では、TiC や γ' などの析出物が観察されたがこれらとボイドスエリングとの間には、はっきりした関係が認められなかつた。また、粒界、介在物、大きな析出物といった界面上へのボイドの優先析出のようなものは観察されなかつた。

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	N	B	Al	Ti	Nb	Zr	Cu	O
1	.055	.25	.19	.018	.004	24.67	15.05	2.40	.01	.0042	.0034	.96	2.59	<.002	.002	<.01	.002
3	.059	.21	.20	.026	.0037	35.97	14.96	2.51	<.001	.0038	.0049	.92	2.53	-			
13	.046	.15	.20	.028	.0031	35.62	15.12	2.50	.003	.0077	.0049	.58	1.56	3.18			

Table 1 Chemical composition of samples. (wt.%)

	Solution treatment	Cooling	Cold Work
No.1	1050°C x 10min.	A.C.	15%
NO.3	1040°C x 15min.	W.Q.	15%
No.13	1090°C x 15min.	W.Q.	15%

Table 2 Condition of heat treatment and cold work of samples.

Number	Temperature (°C)	Void Characteristics		
		Mean Diameter (nm)	Number Density ($10^{19}/m^3$)	Swelling (%)
1	500	131.0	6.54	9.6
	550	-	-	0
	600	-	-	0
3	500	66.1	6.76	1.6
	550	-	-	0
	600	-	-	0
13	500	29.0	8.50	0.13
	550	-	-	0
	600	-	-	0

Table 3 Temperature Dependence of Void Swelling. Preimplanted He is 10 at.ppm. Displacement damage is 20 dpa.

Number	Dose (dpa)	Void Characteristics		
		Mean Diameter (nm)	Number Density ($10^{19}/m^3$)	Swelling (%)
1	8.5	-	-	0
	20	-	-	0
	50	55.8 48.9	7.47 0.79	1.5 0.065
3	8.5	-	-	0
	20	-	-	0
	50	-	-	0
13	8.5	-	-	0
	20	-	-	0
	50	-	-	0

Table 4 Dose Dependence of void swelling. Irradiation Temperature is 550°C, Preimplanted He is 10 at.ppm.

Number	Irradiation Temperature (°C)	dpa	Mean Diameter (nm)	Number Density ($10^{19}/m^3$)	Swelling (%)
1	500	20	131	6.54	9.6
	550	50	{ 55.8 48.9	{ 7.47 0.79	{ 1.5 0.065
3	500	20	66.1	6.76	1.6
13	500	20	29.0	8.50	0.13

Table 5 Summary of void characteristics. Preimplanted He is 10 at.ppm.

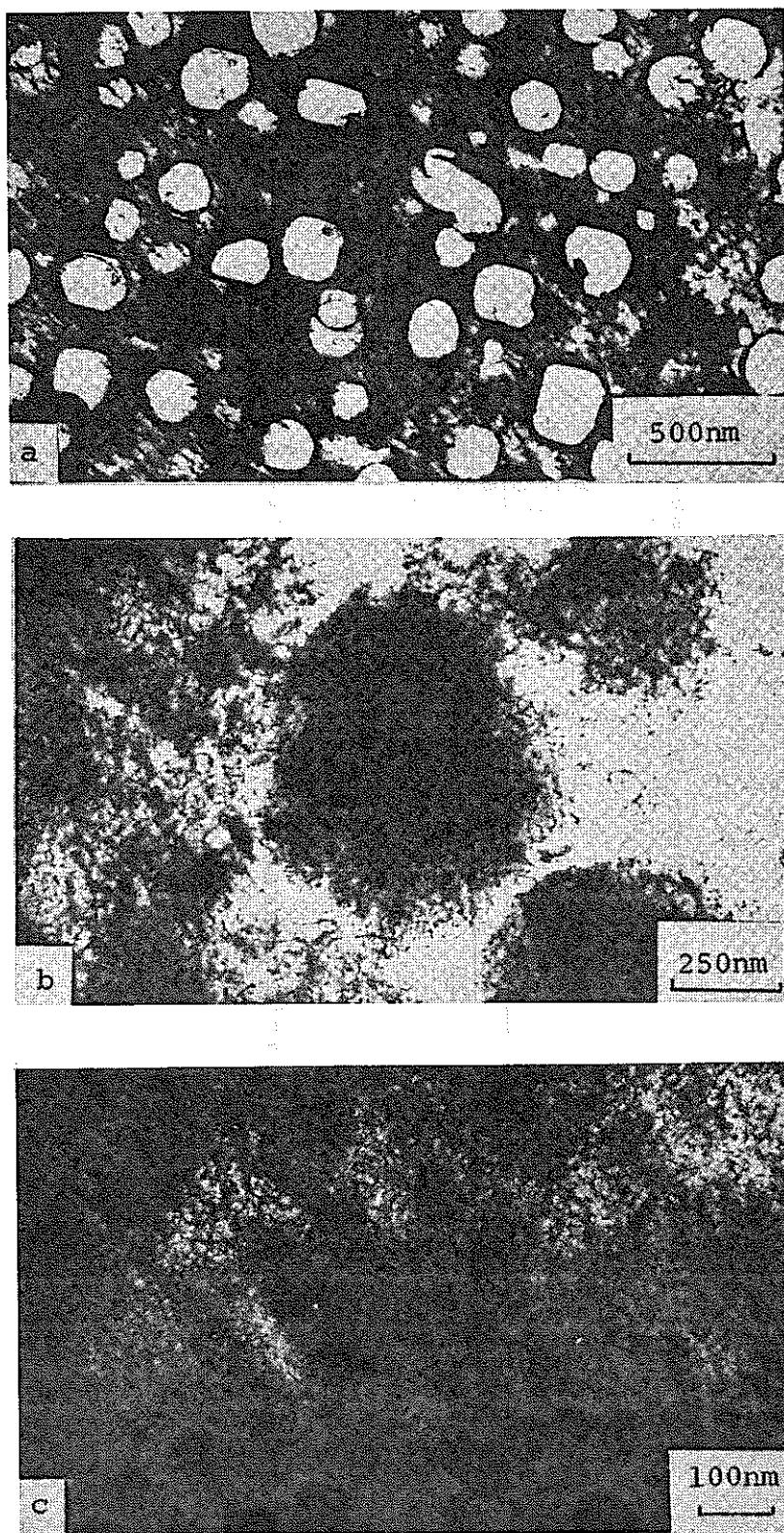


Photo 1 Transmission electron micrographs of No.1 irradiated by 200keV proton at (a) 500°C, (b) 550°C and (c) 600°C. Displacement damage is 20 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.

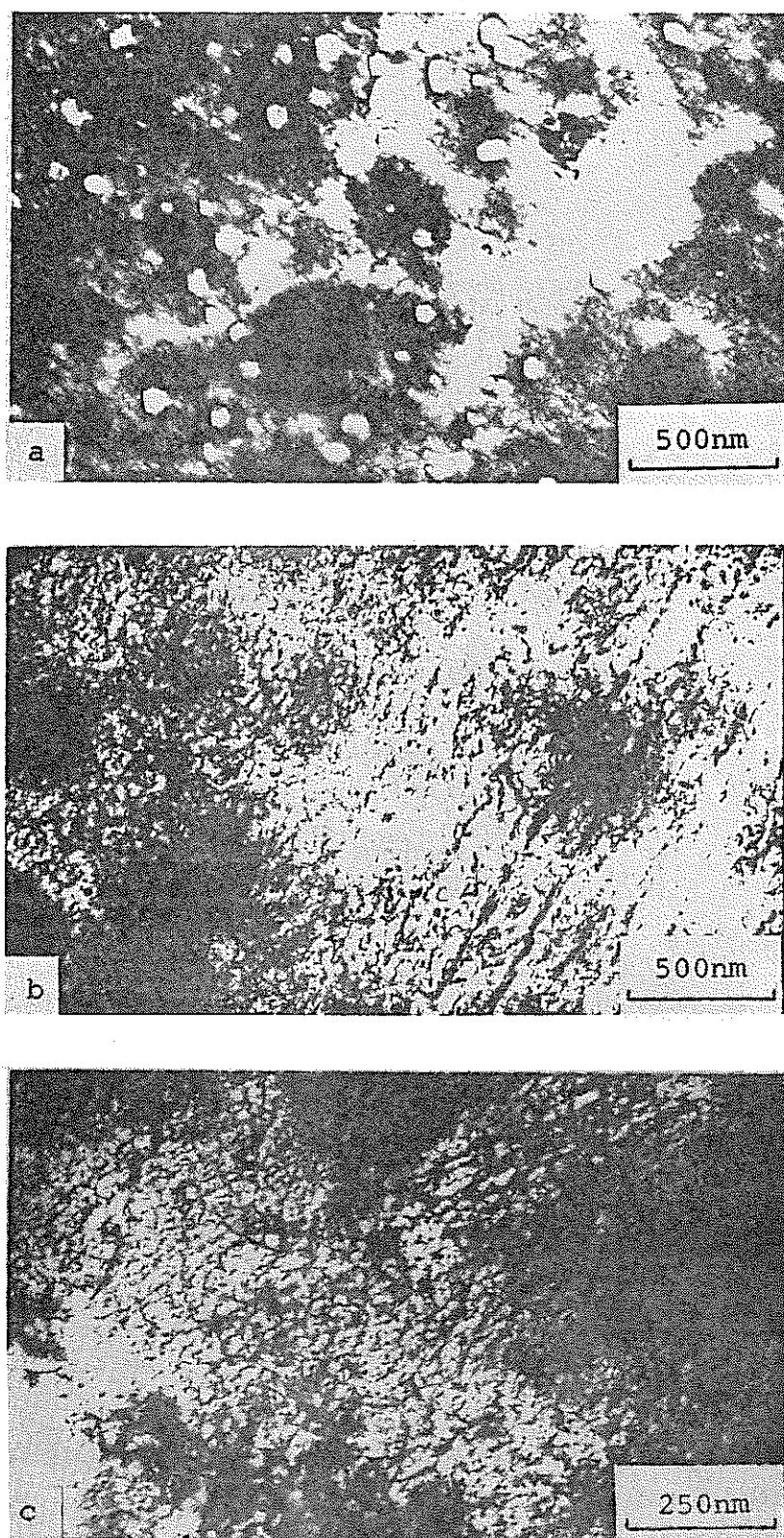


Photo 2 Transmission electron micrographs of No.3 irradiated by 200keV proton at (a) 500°C, (b) 550°C and (c) 600°C. Displacement damage is 20 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.

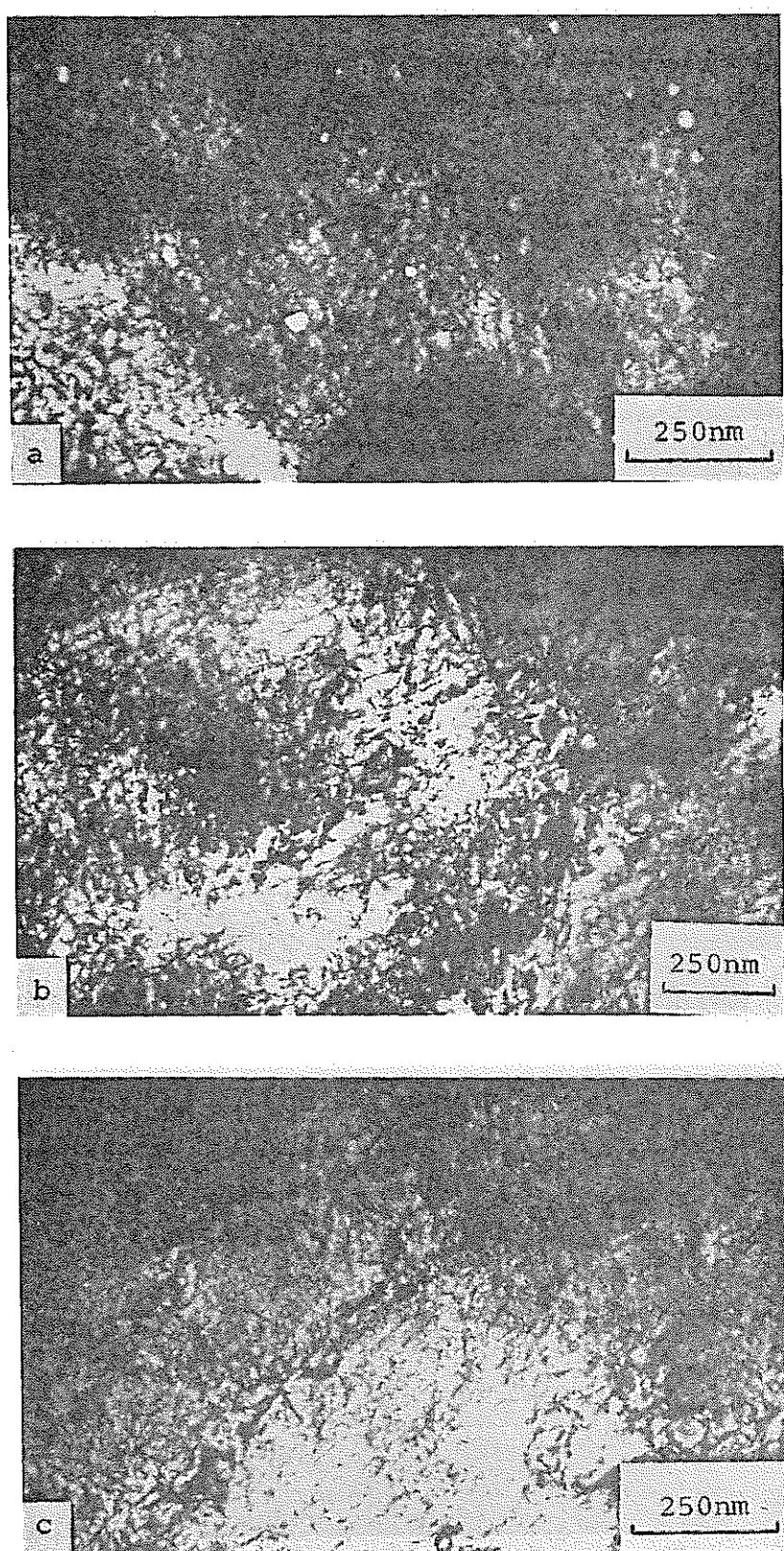


Photo 3 Transmission electron micrographs of No.13 irradiated by 200keV proton at (a) 500°C, (b) 550°C and (c) 600°C. Displacement damage is 20 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.

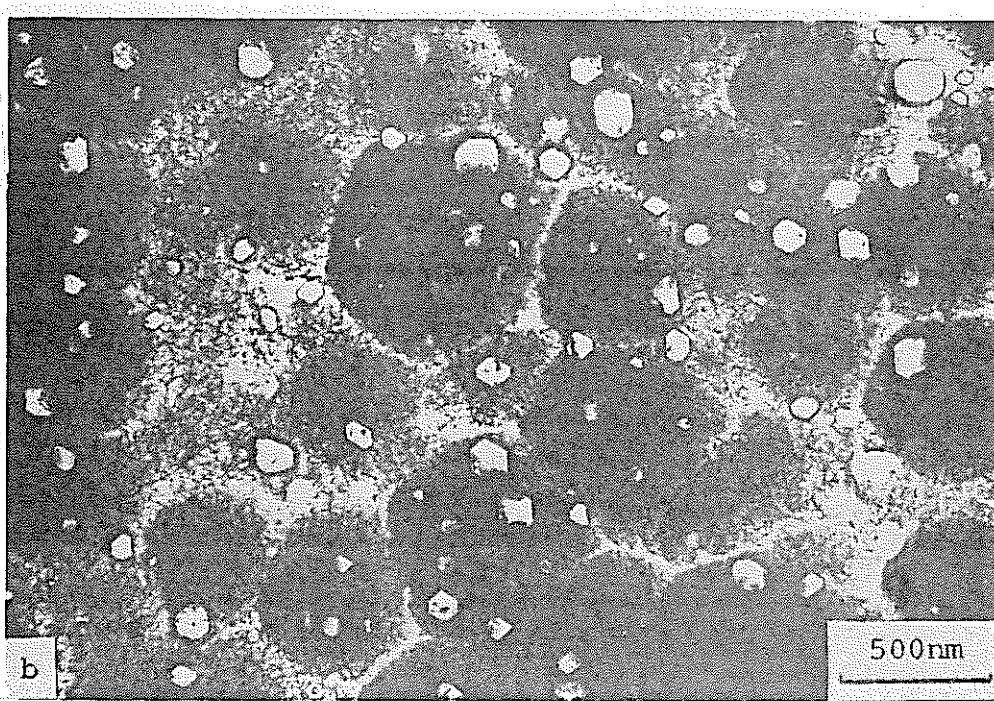
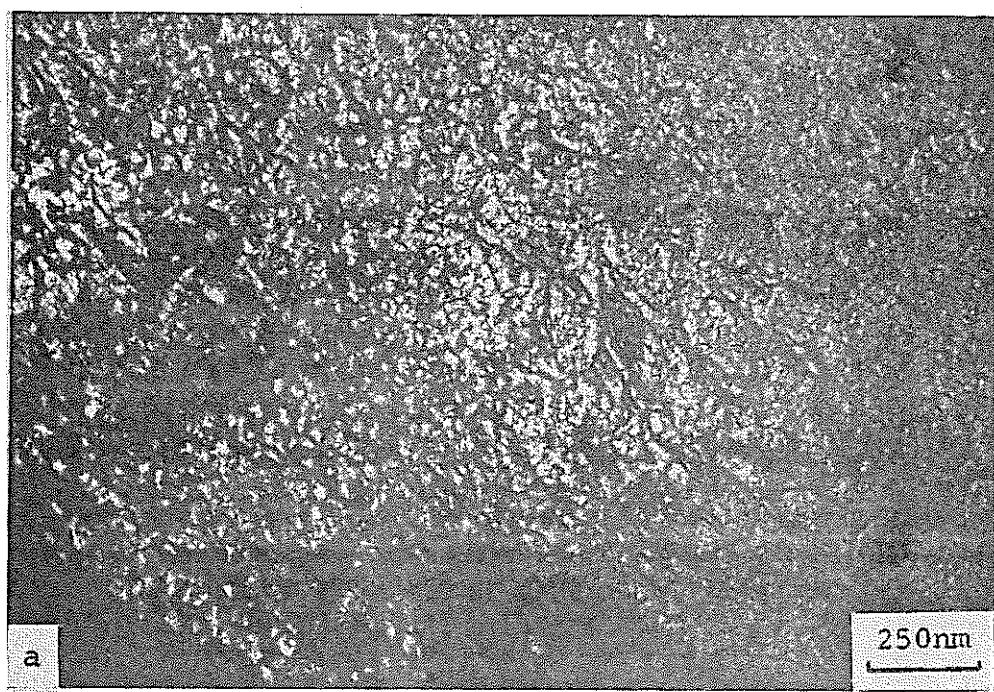


Photo 4 Transmission electron micrographs of No.1 irradiated by 200keV proton at 550°C. Displacement damage is (a) 8.5 dpa and (b) 50 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.

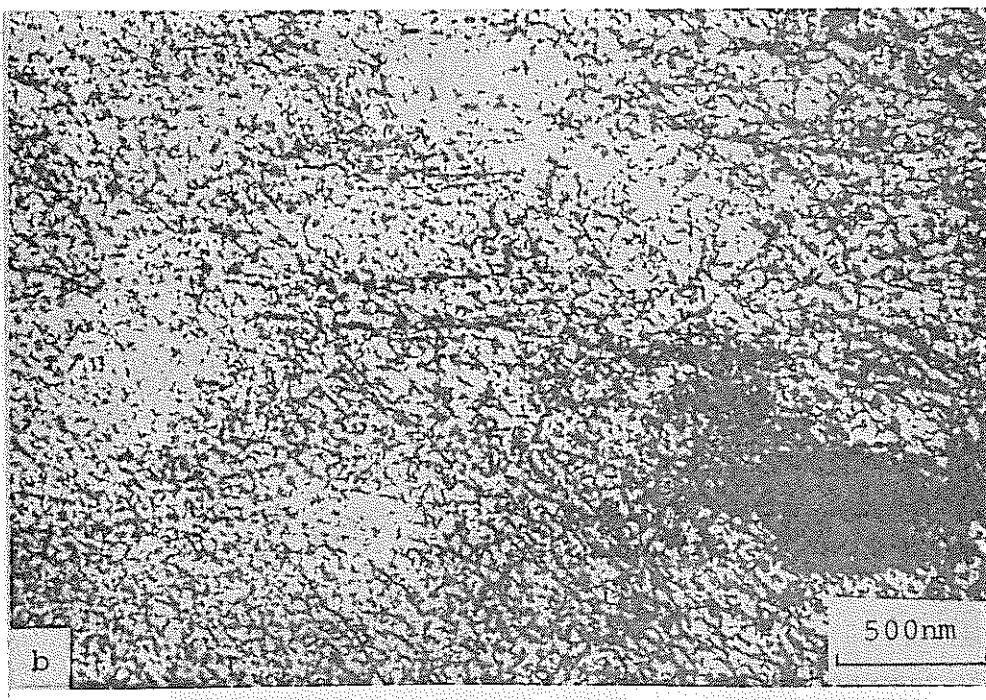


Photo 5 Transmission electron micrographs of No.3 irradiated by 200keV proton at 550°C. Displacement damage is (a) 8.5 dpa and (b) 50 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.

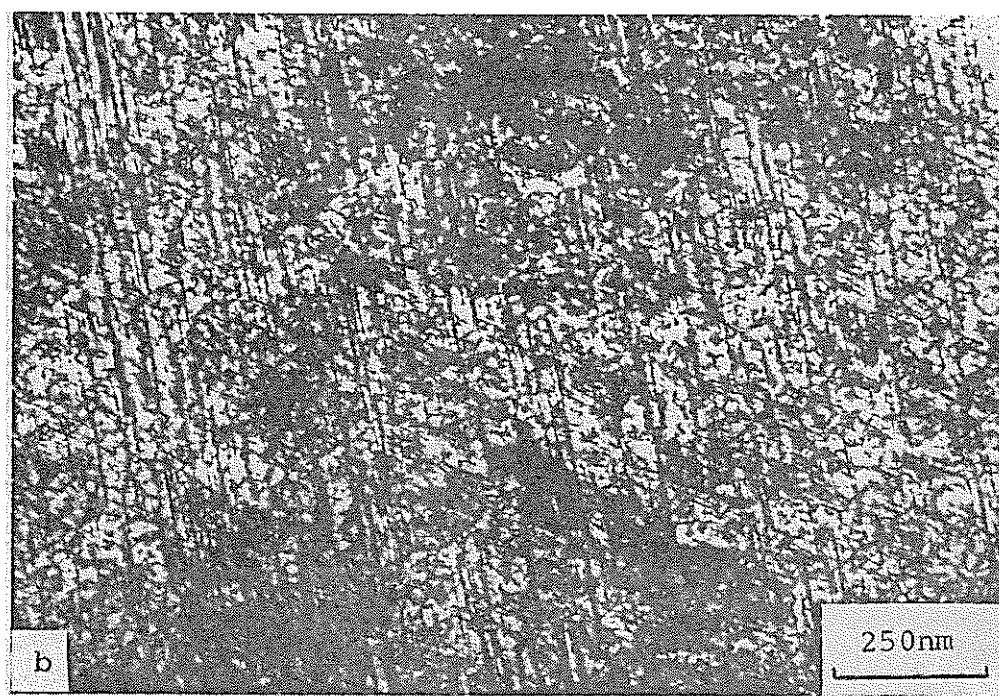
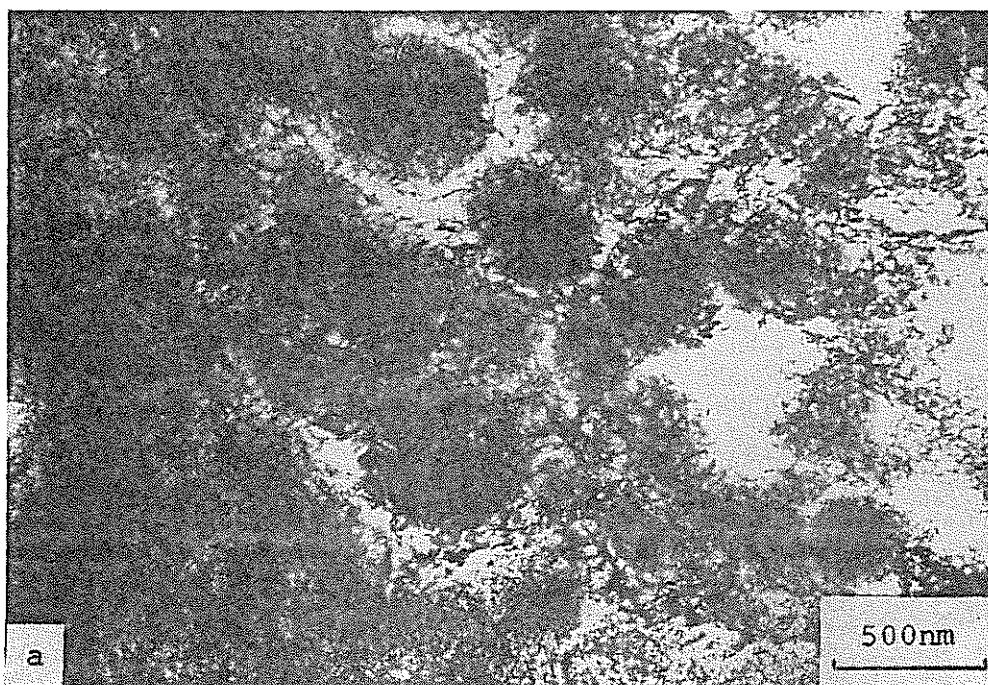


Photo 6 Transmission electron micrographs of No.13 irradiated by 200keV proton at 550°C. Displacement damage is (a)8.5 dpa and (b)50 dpa. Preimplanted He is 10 at.ppm.

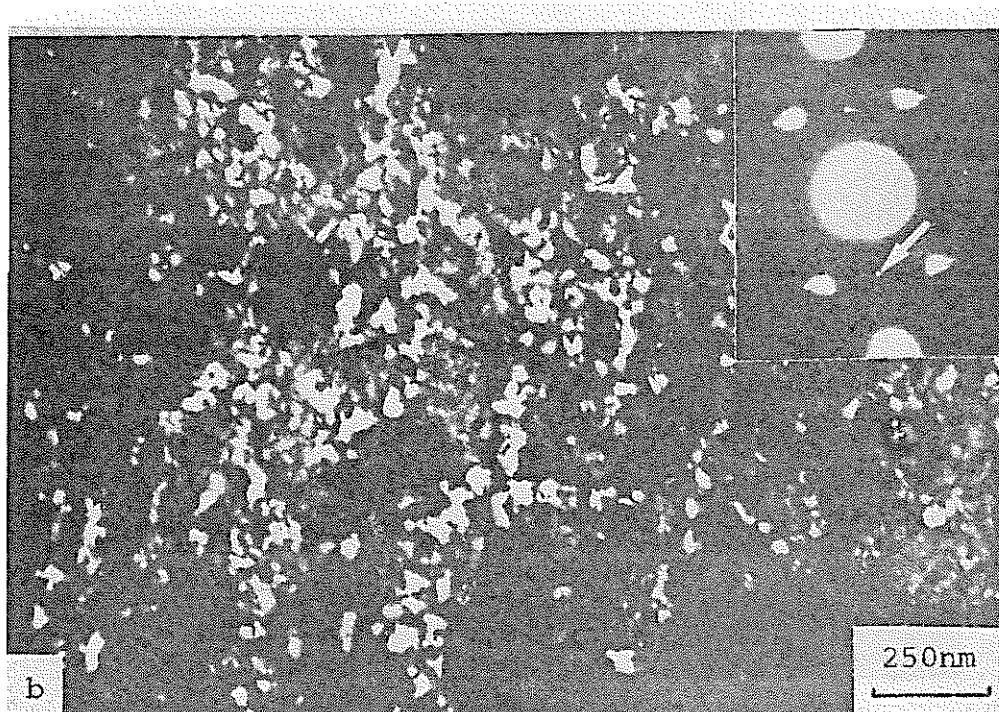
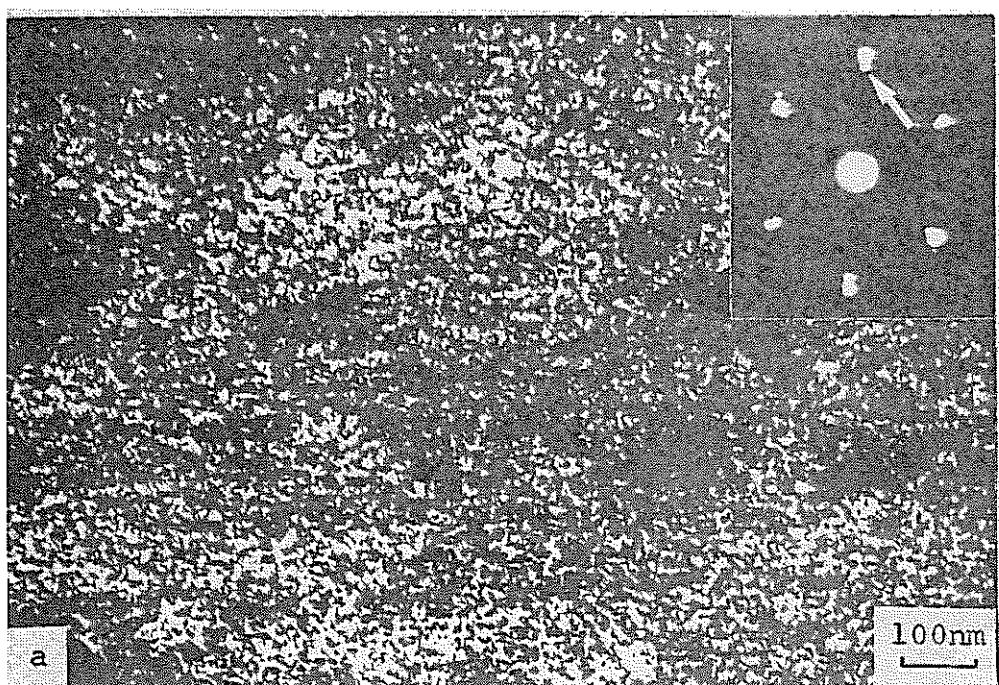


Photo 7 Transmission electron micrographs of No.1 irradiated by 200keV proton at 550°C. Displacement damage is (a) 8.5 dpa and (b) 50 dpa. Preimplanted He is 10at.ppm. (a) Dark-field image of TiC formed by a (002) spot in (110) diffraction pattern. (b) Dark field image of precipitate.

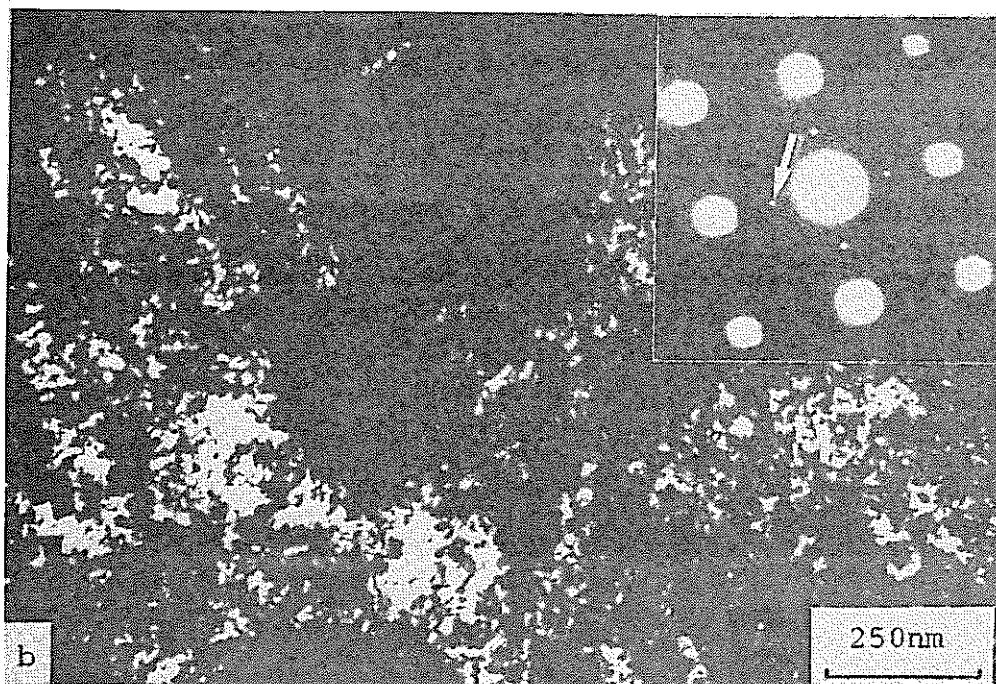
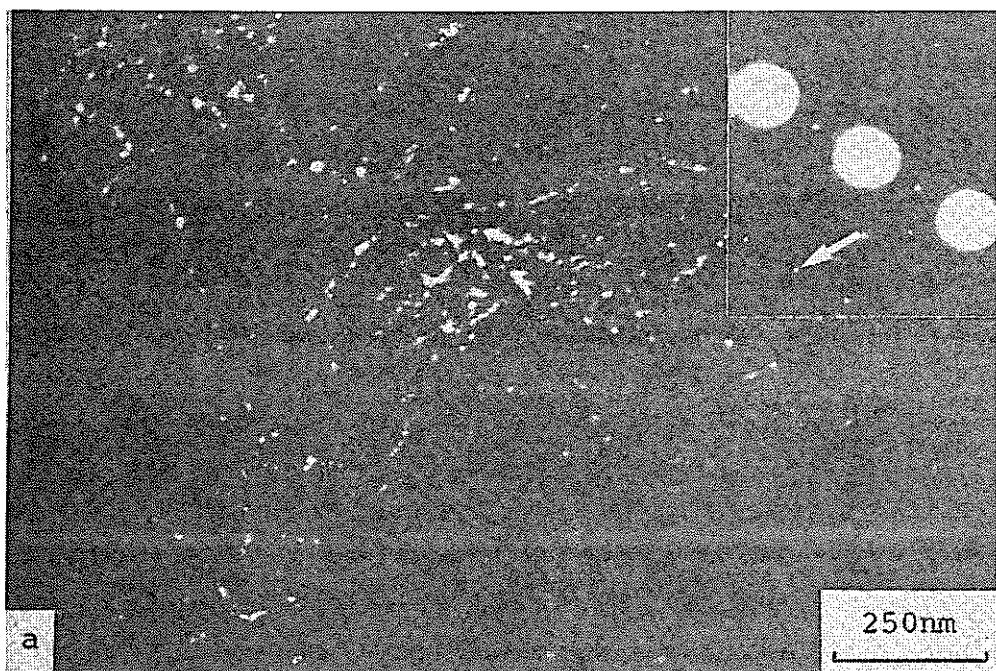


Photo 8 Transmission electron micrographs of (a) No.3 and (b) No.13 irradiated by 200keV proton at 550°C. Preimplanted He is 10at.ppm. Displacement damage is 8.5 dpa. (a) Dark-field image of precipitate. (b) Dark-field image of γ' formed by a (020) spot in (100) diffraction pattern.