

照射損傷素過程モデルの開発(1)

材料のマイクロ組織変化とスエリングに及ぼすニオブ と溶体化処理温度の効果の検討

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1995年7月

九州大学応用力学研究所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター

システム開発推進部・技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 4002 Narita-machi, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki, Ibaraki-ken 311-13, Japan.

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1997

照射損傷素過程モデルの開発（I）

—材料のマイクロ組織変化とスエリングに及ぼすニオブと溶体化処理温度の効果の検討—

室賀健夫*，吉田直亮**，渡辺英雄**，
宮本好雄**，荒木邦明**，高橋伸幸***

要 旨

本報告書は表記課題につき，九州大学応用力学研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託を受け平成6年度に実施した研究の成果をまとめたものである。

高速増殖炉原型炉もんじゅの高燃焼度燃料被覆管として採用予定のPNC316を常陽C3M集合体で照射した結果，化学成分（特に添加Nb量）及び最終熱処理条件が若干異なる2種類の被覆管のスエリング挙動に差異が生じた。

本報告書ではオーステナイトステンレス鋼で，Nb添加量と溶体化処理温度が，照射損傷組織においてどのような影響を与えるかを明らかにし，常陽C3M集合体でのスエリング挙動の違いが成分元素の違いに依るものか，あるいは熱処理条件の違いに依るものなのかを明らかにすることを目的とした。具体的方法としては2種類の合金（K557，S553）を超高圧電子顕微鏡（HVEM）を用いて連続観察を行い，ステンレス鋼の化学成分及び最終熱処理温度とボイドスエリング挙動との関連を調べるものとした。この結果，Nb添加オーステナイトステンレス鋼中での点欠陥挙動すなわち，格子間原子（空孔）の移動エネルギー，Nbと点欠陥との結合エネルギー，Nb添加量あるいは溶体化処理温度の違いが転位ループの形成やボイドスエリングなどの組織変化に及ぼす影響が示された。以上から，実用オーステナイトステンレス鋼のボイドスエリング機構を理解するためには，リン化物の形成あるいは炭化物の形成とそれに及ぼす冷間加工の効果等を総合的に考慮する必要性があることを提言した。

*九州大学応用力学研究所（現文部省 核融合材料研究所）

九州大学応用力学研究所，*九州大学大学院総合理工学研究科修士課程

本報告書は，九州大学が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究の成果である。

契約番号；06D0213

動燃事業団担当室および担当者；燃料材料開発部 照射材料試験室（服部憲治）

Model Development of Elementary Processes of

Irradiation Damage in Materials (I)

— The Influence of Nb Content and Solution Treatment Temperature on
Microstructure Change of Materials —

Takeo Muroga*, Naoaki Yoshida**, Hideo Watanabe**

Yoshio Miyamoto**, Kuniaki Araki**, Nobuyuki Takahashi***

Abstract

This report describes the irradiation experiments in Kyushu University as detailed in the schedule and specification of the contract signed on 16 November 1994 by PNC and Kyushu University.

The swelling behaviour of two different types of PNC316, which will be used as the high burnup fuel pin cladding of the fuel assemblies for MONJU, showed slight difference depending on the level of niobium addition and/or solution annealing temperature during C-type irradiation experiments in JOYO. The objectives of the present study is, therefore, to understand the fundamental roles of niobium addition and the solution annealing temperature on void swelling behaviour of PNC316 under irradiation. In this study, two different PNC316 stainless steels (K557 and S553) were used and irradiated with highly controlled electron beams in a high voltage electron microscope (HVEM).

Interstitial and vacancy type defect formation of PNC316 were strongly affected by the migration energy of point defects and the binding energy between point defects and niobium. The present results revealed that the role of cold-working on precipitates (MC and phosphide) stability is essential to understand the microstructural evolution of PNC316.

Work performed by Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.
PNC Liaison ; Kenji Hattori, Material Monitoring section, Fuels and Materials Division.

*Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University
(Monbusyo, Research Institute for fusion reactor, in present)

**Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

***graduated student, Kyushu University

目 次

第1章 前書き	1
1.1 研究内容と報告書の構成	1
1.2 研究組織	1
第2章 動燃提供ニオブ添加ステンレス鋼の電子線による照射組織変化	2
2.1 緒 言	2
2.2 実験方法	2
2.2.1 試料及び試料作製	2
2.2.2 照射実験	3
2.3 実験結果	3
2.3.1 非照射組織観察	3
2.3.2 加工材のイオン照射実験	3
2.3.3 格子間原子型転位ループの照射時間依存性及び照射温度依存性	4
2.4 考 察	5
2.4.1 照射損傷組織に及ぼす溶体化処理温度とニオブ添加量の効果	5
2.4.2 耐照射特性の向上	6
第3章 ニオブ添加モデル合金の照射組織変化	7
3.1 緒 言	7
3.2 実験方法	7
3.3 実験結果	8
3.3.1 格子間原子型転位ループ密度の照射時間及び温度依存性	8
3.3.2 ボイドスエリングの照射量及び照射温度依存性	9
3.3.3 空孔型欠陥集合体の照射温度依存性	9
3.3.4 照射誘起偏析	10
3.4 考 察	10
3.4.1 格子間原子型転位ループの飽和密度及び核形成に及ぼす ニオブ添加効果	10
3.4.2 空孔型欠陥集合体に及ぼすニオブ添加効果	11
3.4.3 照射誘起偏析に及ぼすニオブ添加効果	12
第4章 まとめ	13
参考文献	14

表, 図説明

表 1	動燃提供試料の成分分析結果	15
表 2	試料の溶体化処理条件 (温度, 時間)	16
図 1	転位ループ密度の測定法	17
図 2	未照射試料の内部組織 (溶体化処理材)	
	図中の矢印が球状炭化物	19
図 3	未照射試料の内部組織 (冷間加工材)	20
図 4	イオン照射後の内部組織変化 (773K, 26dpa)	21
図 5	内部組織の照射量依存性 (573K, K557-H)	
	図中の矢印は微細炭化物	22
図 6	電子線照射後の内部組織 (673K)	23
図 7	電子線照射後の内部組織 (773K)	24
図 8	転位ループ密度の照射時間依存性	25
図 9	転位ループ密度のアレニウスプロット	26
図 10	内部組織の照射温度依存性 (0.1% Nb 添加材)	27
図 11	内部組織の照射温度依存性 (Nb 添加材)	28
図 12	内部組織の照射時間依存性 (573K 照射)	
	(0.1% Nb 添加材)	29
図 13	転位ループ密度の照射時間依存性	31
図 14	転位ループ密度のアレニウスプロット (Nb 添加材)	32
図 15	内部組織の照射量依存性 (673K, Nb 添加材)	33
図 16	内部組織の照射温度依存性 (2 dpa, Nb 添加材)	34
図 17	ボイド数密度, サイズの照射温度依存性	35
図 18	ボイドスエリングの照射温度依存性 (2 dpa)	36
図 19	空孔型欠陥集合体密度の照射温度依存性	37
図 20	イオン照射後の内部組織 (a) 非添加材 (b) 0.1Nb 添加材	39
図 21	E D S 分析結果 (a) 非添加材 (b) 0.1Nb 添加材	41
図 22	転位ループ密度のアレニウスプロット (各種元素添加材)	42
図 23	転位ループ密度のアレニウスプロット (オーバーサイズ元素添加材)	43

第 1 章 前 書 き

1.1 研究内容と報告書の構成

本報告書では、本文第 2 章において動燃提供のNb添加オーステナイトステンレス鋼のイオン照射実験及び超高圧電子顕微鏡（HVEM）照射実験の研究結果を述べる。HVEMを用いた電子線の照射実験では、導入される欠陥が単純なフレンケル対であるため点欠陥の素過程の研究には非常に有効な手法であることが知られている。実験では 2 社で作製した合金（K557, S553）に対して、それぞれ 2 社で行った通りの熱処理を施したものの合計 4 種類の試料に室温から 873K の広い温度範囲にわたって電子線を照射した。照射中に発生する転位ループの数密度、サイズ等を連続観察することにより比較し、熱処理温度及び化学成分（特にNb量）の違いが提供試料の基本的特性にどう影響するかを調べる。

本文第 3 章では、第 2 章で得られた動燃提供試料での結果と九大にて作製されたNb添加モデル合金の結果との比較を行った。また、従来九大グループが導出してきた照射基礎データをこの提供試料に適用し、今後の照射データの解釈と相互比較に役立つことを示す。

最後に、第 4 章後書きで本報告書から得られた知見を要約して結論とした。

1.2 研究組織

本研究は、九州大学応用力学研究所核融合材料研究グループのメンバー及び大学院学生により行われた。即ち、

研究代表者 室賀健夫（現、文部省核融合科学研究所）

研究協力者 吉田直亮、渡辺英雄、宮本好雄、荒木邦明、高橋伸幸

なお、超高圧電子顕微鏡照射に関しては、九州大学超高圧電子顕微鏡室の御協力を得た。

第 2 章 動燃提供ニオブ添加ステンレス鋼の 電子線による照射組織変化

2.1 緒 言

高速増殖炉原型炉もんじゅの高燃焼度燃料被覆管としてPNC316の使用を予定し、常陽C3M集合体で照射実験を行ってきた。しかし2社（K社及びS社）で作製したPNC316のスエリング挙動が特に773K付近で大きく異なり、その信頼性に問題が生じてきた。2社の被覆管は化学成分（特に添加Nb量）及び最終熱処理条件で若干の違いがある。一般に、オーステナイトステンレス鋼にNbを添加すると、結晶粒の成長が促進され、これを抑制するために低い温度で溶体化処理を行うことが必要である。一方、Nb (Ti) Cのマトリックスの均一分散のためには熱処理温度を上げる必要がある。従って、本研究ではオーステナイトステンレス鋼で、Nb添加量と溶体化処理温度が、照射損傷組織においてどのような影響を与えるかを明らかにし、常陽C3M集合体でのスエリング挙動の違いが成分元素の違いによるものか、あるいは熱処理条件の違いによるものかを明らかにする。

従って、本研究では2社の合金（K557, S553）を超高圧電子顕微鏡（HVEM）を用いて、連続観察を行い、ステンレス鋼の化学成分及び最終熱処理温度とボイドスエリング挙動との関連を調べた。

2.2 実験方法

2.2.1 試料及び試料作製

Nb添加オーステナイトステンレス鋼（K557, S553）の化学組成の分析結果を表1に、また、各試料の溶体化処理条件を表2に示す。溶体化処理温度は、Nb添加量に応じて決められており、Nb添加量（0.046%）が少ないK557は、粒成長を抑制する目的で比較的低温（1313K）で溶体化処理を行っている。また、Nb添加量（0.073%）が多いS553は、逆にK557に比べ高い温度（1353K）で溶体化処理を行っている。表2では、溶体化処理温度の高い試料をH、低い試料をLと表して示している。本実験では、Nb添加量と溶体化処理温度の関係を明らかにするために、2社の合金（K557, S553）をそ

れぞれ2社で行った2通りの熱処理を施したものの計4種類 (K557-L(H)及びS553-L(H)) , さらにこの熱処理材と冷間加工材の合計8類の試料を用意した。

2.2.2 照射実験

HVEM照射実験用として厚さ0.1mm, 直径3mmの試料を双ジェット研磨法にて薄膜にした後, 室温から873Kの温度範囲で1.0MeVの電子線を照射し, 内部組織の変化(欠陥集合体の形成とその成長過程)を連続観察した。照射強度は $8.6 \times 10^{-5} \sim 5.4 \times 10^{-4}$ dpa/sの範囲で行った。また, 転位ループ密度の測定にあたっては, 吉田ら方法[1]に従い, 既に求められているFe-Cr-Ni系合金の消衰距離 ((200) 反射, 46nm) を用い, 欠陥の面密度を厚さの関数として計算することによって体積密度を求めた[2, 3]。(図1)

高照射領域でのスエリング特性を調べる目的で, タンデム加速器を用いて20%冷間加工材の重イオン (Ni) 照射を行った。照射温度は773Kで26dpaまで照射を行った。照射後, イオンの飛程付近の観察を行うために背面研磨を行い, 電子顕微鏡を用いて損傷組織観察を行った。

2.3 実験結果

2.3.1 非照射組織観察

図2, 3に, 動燃提供Nb添加オーステナイトステンレス鋼の照射前の内部組織を示す。図2は溶体化処理材, 図3は20%冷間加工材の内部組織を示す。溶体化処理材では, 低温での熱処理材であるK557-L及びS553-Lでは, 60nm程度のNb (Ti) C球状析出物が多数観察された。一方, 高温での熱処理材であるK557-HとS553-Hでは, 球状析出物の数密度が減少し強い歪を持った微小な析出物が観察された。特に, これはS553-Hで顕著でこれよりS553-Hでは微小な析出物がマトリクス中に分散しているものと考えられる。加工材については, 写真からわかる様に全ての試料についてセル状の転位網が観察されNb添加量及び熱処理温度の違いによる有意な内部組織の差は観察されなかった。

2.3.2 加工材のイオン照射実験

図4に20%冷間加工材に773Kで26dpaまでイオン照射された試料の内部組織を示す。

全ての試料について照射前から存在する高密度の転位網及びセル構造が観察されるが、その構造が未照射材に比べややばらけていることがわかる。ボイドの形成は全ての試料について観察されず試料及び熱処理温度による違いは観察されない。

この様に、加工材では高密度に存在する転位組織のためNb添加量及び熱処理温度の違いが内部組織に与える影響が少ないと考えられた。従って、溶体化処理材について主に研究がなされ、以下にその結果について述べる。

2.3.3 格子間原子型転位ループの照射時間依存性及び照射温度依存性

図5にK557-Hに対して照射強度 8.6×10^{-5} dpa/sで照射した際に観察された内部組織の照射量依存性を示す。写真の上部が試料のエッジであり写真中の時間は照射開始からの時間を示している。非常に微細で黒いドット状の欠陥は格子間原子型転位ループであり、照射の進行に伴いその数密度が増加する。発生した格子間原子型転位ループの直径は同じ条件で電子線照射された純金属（例えばNi, Cu等）中で現れるものに比べると非常に小さく、逆に数密度は高い。また、核発生期間が純金属に比べて長いことが、オーステナイトステンレス鋼の特徴の1つである。次に、673K及び773K(5.4×10^{-4} dpa/s)で照射した際の損傷組織を図6, 7に示す。図中の時間は照射時間を示している。図6から熱処理温度が高い試料では、K557及びS553の両合金とも転位ループが微細化し、さらにその数密度が上昇していることがわかる。また、Nb添加量が上昇すると、転位ループが微細化し、数密度が上昇することがわかる。4つの試料を比較してみるとNb添加量が多く、高温で熱処理を行った試料であるS553-Hが、最も転位ループが微細で数密度が高いことが示された。同様な結果が図7からも明らかにされ、高温で熱処理を行うことが、転位ループ密度の増加や緻密化に有効な手段であることがわかる。

本研究では、これらの写真から2.2.2で述べた方法を用いて、格子間原子型転位ループの数密度を導出した。この数密度を照射時間に対してプロットしたものが図8である。他のオーステナイトステンレス鋼についても同様な時間依存性を示すが、ここではK557-Lについて示している。図からわかる様に、転位ループ密度は照射時間にはほぼ比例して増加し、ある時間の後飽和する。各温度での飽和密度をアレニウスプロットした結果が図9である。この図では比較のために次章で述べる各種のNb添加モデル

合金の結果もあわせて示している。本実験から得られたオーステナイトステンレス鋼は、すべての照射温度でモデル合金より転位ループの飽和密度が約1桁高い。また、K557, S553の両合金とも高温熱処理材の方が格子間原子型転位ループの飽和密度が高いことがわかる。

2.4 考 察

2.4.1 照射損傷組織に及ぼす溶体化処理温度とニオブ添加量の効果

著者らは、これまでにHVEMを用いた実験より、オーステナイトステンレス鋼にサブサイズの微量元素（P, Si等）を添加すると、転位密度が上昇すること、高速中性子照射実験ではこの効果により673K近傍の比較的低い温度のスエリングの抑制に効果的であることを報告している〔4-6〕。本実験の結果から、溶体化処理温度及びオーバーサイズ元素のNbの添加によっても格子間原子型転位ループの数密度が変化することが示された。3章で詳しく述べる様にNbと格子間原子との相互作用は弱くオーステナイトステンレス鋼にNbを単独に添加しても格子間原子型転位ループの数密度及び格子間原子の移動度はほとんど変化しない。従って、本実験結果はNb単独の効果では説明できず転位ループの核として有効でかつ溶体化処理温度に敏感な他の要因が密接に関連していると考えられる。2.3.1で述べた様に析出物の形成は溶体化処理温度に敏感であり高温での熱処理によりマトリックス中に均一に分散した。従って、本研究ではNb添加量を増加し、熱処理温度を高くすることによってNb (Ti) C析出物が微細化し、これが格子間原子型転位ループの微細化及びその数密度の上昇につながったものと考えられる。

動燃提供のNb添加オーステナイトステンレス鋼は、Nb添加量が多く溶体化処理温度が高い場合、この微小な炭化物の形成により耐照射性が向上しているものと考えられる。しかしながら、この様な微小な炭化物はボイドスエリングの抑制には効果的であるものの高照射領域では容易にマトリックス中に再固溶し、代わってM₆CやG相等が形成されスエリングが増大する事が知られている〔7, 8〕。従って、高照射量領域におけるボイドスエリングに関しては、様々なファクターを考慮する必要がある。例えば、773K以上の温度領域ではリン化物発生が顕著であり、この析出物の形成は加

工により導入された転位などと密接に関係する〔9〕。従って、Nb添加量や溶体化処理温度のみで複雑なボイドスエリングの挙動を決定することはできず、より詳細な研究が必要となる。

2.4.2 耐照射特性の向上

本実験より、溶体化処理温度が高くまたNb添加量が高いS553-Hは、析出が特に微細であることが示された。また、この試料に対して電子線照射を行うと、発生する転位ループが非常に微細であり、その数密度も他のNb添加材に比べて高いことがわかった。このことから、照射下における転位ループの微細化をはかり、その密度を上昇させることが耐照射性の向上（特に低温領域でのスエリングの抑制）につながると考えられる。この様に、実用オーステナイトステンレス鋼で格子間原子型転位ループの数密度を増加させるためには、転位ループの核となる溶質原子（主にサブサイズ元素）の添加や高温での熱処理による析出物の微細化等を行うことが有効であると考えられる。また、この方法を両方同時に行った方がより効果が大きいと考えられる。しかし、問題点として高温での熱処理によって結晶粒が粗大化し、硬さ及び引っ張り強さが低下することが予想される。

第3章 ニオブ添加モデル合金の照射組織変化

3.1 緒言

前章では動燃より提供された試料を用いてNb添加量と溶体化処理温度との関連を明らかにした。その結果、高温での熱処理によってTi (Nb) 炭化物が微細化かつマトリックス中に均一に分散し、これが格子間原子型転位ループの核形成を促進する事が示された。中性子照射下では、この様に炭化物の形成によってボイドスエリングが抑制されることが知られているが、照射量が増えるとTi (Nb) 炭化物はマトリックス中に再固溶し変わってG相やM₂₃C₆等の相の形成が顕著となる。これらの析出物とマトリックスとの界面ではボイドの成長が顕著であり、これらの炭化物の形成あるいは粗大化にともなってスエリングは増大する。

一方、オーステナイトステンレス鋼に各種の元素を添加すると点欠陥の動的挙動が変化する。特に、Nbはオーステナイトステンレス鋼中でオーバーサイズの原子 [10] であることから、Nbが空孔と相互作用（結合）する事によっても照射下での内部組織の発達、特にボイドの核形成及び成長過程に大きく影響すると考えられる。また、照射誘起の応力腐食割れ（IASCC）の原因の一として照射誘起偏析による粒界上でのCr濃度の減少があげられている。このIASCCの抑制にはオーバーサイズ元素の添加が有効であると考えられている。本章では、動燃提供試料のモデル合金としてFe-Cr-Ni系のオーステナイトステンレス鋼にNbを単独添加した合金を作製し、Nbと点欠陥との基礎的な動的挙動を明らかにする。

3.2 実験方法

母材料として高純度（99.99%）のFe, Cr, Ni, Nbを用いた。これらを乾燥水素雰囲気中でアルミナ坩堝を用いて溶解し、Fe-16wt%Cr-17wt%Ni及びこれに0.025, 0.1wt%のNbを添加した3種類のモデル合金を作製した。次に、これらの合金を約0.1mmの厚さまで圧延し、3mmφの円盤状に打ち抜いた。その後、1323Kで30分間の溶体化処理を行った。この試料を双ジェット研磨法にて電解研磨を行い電子顕微鏡観察用の薄膜試料とし、照射強度 8.6×10^{-5} dpa/sの条件で室温から873Kの温度範囲で1.0MeVの電子線を照射し、内

部組織の連続観察を行った。イオン照射実験では、バルク試料に573Kで重イオン (Ni^{3+}) で6.5dpaまで照射し、それらの試料を200keV電界放出型電子顕微鏡 (FE-TEM) に付設されたEDS組成分析装置を用いて粒界近傍での溶質元素の定量分析を行った。測定に用いた電子ビームの直径は約1nmである。

3.3 実験結果

3.3.1 格子間原子型転位ループ密度の照射時間及び温度依存性

図10にFe-16Cr-17Ni-0.1Nb合金の損傷組織の照射温度依存性を示す。この写真では、上部が試料端で下に行くほど膜厚が増加している。照射温度が上昇するに従って、欠陥集合体の形成されない領域 (Denuded zone) が大きくなる。低温領域で観察される小さな黒い斑点は動燃提供のステンレス鋼と同じく格子間原子型転位ループであり、この格子間原子型転位ループは低温では小さく高密度に存在しているが照射温度が高くなるとそのサイズは大きくなり、数密度は低くなる。また、573K以上の高温領域ではさらに大きく成長した格子間原子型転位ループの間に、空孔型転位ループ及び積層欠陥四面体 (SFT) が形成された。図11にFe-16Cr-17Ni合金及びこれに0.025, 0.1wt%のNbを添加したモデル合金の照射温度による損傷組織違いを示す。これらの写真はすべてほぼ同じ照射量であり、試料の厚さはほぼ等しく約100nmである。この図から、Nbの微量添加が格子間原子型転位ループの核形成に関してほとんど影響を与えていないことがわかる。

図12にFe-16Cr-17Ni-0.1Nb合金を照射温度573Kで照射した際の損傷組織の時間変化を示す。写真中の数字は照射開始からの時間を示している。格子間原子型の転位ループは照射が進行するに従って数密度が増加し、またそのサイズも大きくなる。この写真から、2.2.2で述べた方法を用いて格子間原子型転位ループの密度を求め、その数密度を照射時間に対してプロットしたのが図13である。Fe-16Cr-17Ni合金やNb添加合金では、格子間原子型転位ループの密度は照射時間にほぼ比例して増加し、その後飽和する事が知られている [2, 3]。また、飽和に達するまでの時間は高温になるにつれて短くなり、その飽和密度は高温程低いことがわかる。他のモデル合金における結果も同様な傾向が示された。測定された格子間原子型転位ループの飽和密度をア

レニウスプロットしたものが図14である。この図からわかるように、各温度の格子間原子型転位ループの飽和密度はNbの添加及び添加量の違いに関係なくほぼ同じ傾きの直線で表される。

3.3.2 ボイドスエリングの照射量及び照射温度依存性

図15に非添加材及び0.025, 0.1wt%Nb添加材を照射温度673Kで電子線を照射した際の損傷組織の照射量依存性を示す。この温度では照射のごく初期段階から積層欠陥四面体(SFT)が観察され、照射量が増加するにつれてボイドが形成されるが、これらのボイドは照射が進行するにつれて成長する。また、非添加材はNb添加材に比べて照射のごく初期段階からボイドが形成され、ボイドスエリングもNb添加材に比べかなり高くなることわかる。一方、Nb添加材は非添加材に比べてボイドの発生、成長が遅いという特徴がある。

図16に非添加材及び0.025, 0.1wt%Nb添加合金を623Kから823Kの温度範囲で電子線を2 dpaまで照射した際の損傷組織を示す。すべての試料において格子間原子型の転位ループが発達した高密度の転位網を観察することができた。ボイドは、Fe-16Cr-17Ni合金に関しては623K以上のすべての温度で観察されるのに対して、Nb添加材では673K以上の温度領域でのみ観察された。これらの結果から得られたボイドサイズ、数密度及びボイドスエリング量の照射温度依存性を図17, 18に示す。ボイドのサイズは照射温度の上昇とともに大きくなるが、Nbの添加によって、またNb添加量が増加するに従って成長が遅くなること示された。一方、ボイドスエリング量は、図17に示す様に、Nb添加材では700K以下でのスエリングを大きく抑制していることがわかる。

3.3.3 空孔型欠陥集合体の照射温度依存性

図19に非添加材及び0.025wt%, 0.1wt%のNb添加材を様々な温度で電子線を照射した際に形成された空孔型欠陥集合体(転位ループ及びSFT)の数密度の照射温度依存性を示す。図には以前に測定された0.25Ti添加材の結果も示している。非添加材では、373Kから空孔型転位ループ及びSFTが発生し、約423Kでその数密度が最大となる。一方、Nb添加材では、473Kから観察され始めた。この様に、Nb添加により450K近傍では空孔型欠陥集合体の形成が抑制されNb添加材では高温領域でもその数密度は非添加材に比べ少ない。

3.3.4 照射誘起偏析

図20(a), (b)にFe-16Cr-17Ni合金(a)及び0.1wt%Nb添加材(b)に573Kで4MeVのNi³⁺を6.5dpaまで照射を行った際の損傷組織を示す。両者を比較すると転位ループの数密度の違いなどは観察されなかった。イオン照射後、電界放出型電子顕微鏡 (FE-TEM) に付設されたEDS分析装置を用いて、粒界近傍でのCrとNiの組成分析を行った結果を図21(a), (b)に示す。(a)(b)はそれぞれ非添加材及び0.1wt%Nb添加材の実験結果である。図21より、Fe-16Cr-17Ni合金では、粒界上のCr濃度は照射前には約16wt%であったが、照射後には約11wt%まで減少し、一方Ni濃度は約30wt%まで増加している。また、粒界から遠ざかるに従って変化は少なくなる。次に、Fe-16Cr-17Ni-0.1Nb合金ではすべての測定点でほとんど照射による変化を観察することができなかった。このような結果は、電子線照射後の測定結果と一致しており、Nbの微量添加によりCrの枯渇がかなり抑制されることが推定できる。

3.4 考 察

3.4.1 格子間原子型転位ループの飽和密度及び核形成に及ぼすニオブ添加効果

本実験結果からNbの微量添加は、格子間原子型転位ループの核形成にはほとんど影響を与えないことが明らかにされた。また、その飽和密度をアレニウスプロットすると密度の温度依存性が1本の直線で表され、これは非添加合金と同様な傾向を示すことが示された。一方、反応速度論から格子間原子の移動エネルギー (E_m^i)、ボルツマン定数 (K)、温度 (T) とすると転位ループの飽和密度 C_L は、 $C_L \propto \exp(E_m^i/2KT)$ の関係を満たしているので、直線部分の傾きから格子間原子の移動エネルギーが導出できる [1]。この関係と図14に示す実験結果から格子間原子の移動エネルギーを求めると、約0.9eVが得られこの値はFe-16Cr-17Ni合金における格子間原子の移動エネルギーとほぼ等しい [2, 3]。これらの実験結果は以下で述べる様なサイズ効果を考慮すると説明することができる。

NbやTi等は、オーステナイトステンレス鋼中でオーバサイズ原子であることから [10]、一般に格子間原子との結合力はアンダーサイズの元素に比べて非常に弱いと考えられている。著者らが、種々のモデル合金に対して超高圧電子顕微鏡を用いて照

射した際の格子間原子型転位ループの飽和密度のアレニウスプロットを図22に示す [3]。この図から、Fe-Cr-Ni合金にオーバーサイズ元素のTiを添加しても、格子間原子型転位ループの数密度はほとんど変化せず、その温度依存性も非添加材とほぼ等しいことがわかる。これより、Tiの添加は格子間原子の移動度にはあまり影響を与えないことがわかる。これらの結果は、本研究から得られたNb添加材での結果とほぼ一致しており、NbやTi等のオーバーサイズ元素は格子間原子との結合力が弱く、格子間原子型転位ループの核にはなりにくいことを示している。

一方、PやSi等のサブサイズ元素は格子間原子と強く結合し、格子間原子型転位ループの飽和密度に大きな影響を与えることが知られている [3]。Dimitrov等 [11] は、低温で照射されたFe-Cr-Ni合金の電気抵抗測定から、アンダーサイズのSi添加は格子間原子の移動が顕著となる温度を50K遅らせることを報告している。図23に今回の実験結果から得られた格子間原子型転位ループの飽和密度と加藤ら [10] によって測定された実験結果を合わせて示す。加藤らは316L系オーステナイトステンレス鋼に様々なオーバーサイズ元素を添加して、本研究と同様な実験及び解析を行い、寸法因子の増加にともない格子間原子との結合エネルギーが増大する事を示している。例えば、316L鋼にNbを添加した合金では、格子間原子の移動エネルギーと格子間原子とNbとの結合エネルギーとの和として1.1eVとする値を報告している。

3.4.2 空孔型欠陥集合体に及ぼすニオブ添加効果

本研究から、Nbの単独微量添加は空孔型欠陥集合体の形成に対して大きな影響を与え、図19で示したように、添加により空孔型欠陥集合体（転位ループ、SFT）の発生温度領域を高温側にずらすとともにその数密度が減少する事が示された。また、図18に示した様に、ボイドスエリングの最大温度を高温側に50K程度移動させ、特に700K以下でのボイドスエリングの抑制に効果的であることが示された。これは、Nb添加による見かけ上の空孔移動エネルギーの増加が関係しているものと考えられる。即ち、オーバーサイズ元素であるNbを微量添加することによって、空孔-溶質原子との複合体が形成され、これにより空孔の移動が抑制されたものと考えられる。この様な添加元素と空孔の相互作用は、実用オーステナイトステンレス鋼においても、格子間原子型転位ループの成長挙動の解析から確認されている [12]。

3.4.3 照射誘起偏析に及ぼすニオブ添加効果

本研究から、照射促進応力腐食割れの原因の1つとして考えられる粒界及び粒界近傍におけるCrの枯渇は、オーバーサイズのNbを微量添加することによってかなり抑制されることが示された。また、同様な結果が加藤ら [10] の実用オーステナイトステンレス鋼に関する研究でも既に報告されている。このような照射欠陥の移動による偏析機構に関して、Anthony [13] は以下の2つの機構を提唱している。(1)原子空孔と溶質原子の結合が強く両者が複合対を形成する場合、原子空孔の流れは溶質原子を伴い、両者は同一方向に移動し欠陥消滅場所（シンク）で溶質原子が濃縮される。この場合、溶質原子は主に原子半径の特に小さい侵入型元素が主役となり、いわゆる“ひきずり効果”で移動する。(2)原子空孔の流れによって溶質原子はその位置を交換するため、原子空孔の流れと逆方向に溶質原子の移動が起こり、欠陥消滅場所で溶質原子濃度が減少する。

本研究では、Fe-16Cr-17Ni合金中にオーバーサイズ元素のNbを添加しているので、上記の空孔機構(2)により溶質元素の偏析が起こるものと予想される。Fe-16Cr-17Ni合金にNbを単独で微量添加すると低温領域での空孔型欠陥集合体（ボイド、微小欠陥集合体）の形成が強く抑制された現象もNbと空孔との結合力が大きいことを示している。照射促進応力腐食割れの抑制機構の一つとして、粒界におけるCrの枯渇を抑制させるという機構が提案されているが、これには空孔とNbの相互作用により空孔の移動度を低下させることが有効であろうと考えられる。

第4章 まとめ

動燃提供のNb添加オーステナイトステンレス鋼及びそのモデル合金を作製し、Nb添加量及び溶体化処理温度が転位ループの形成及び高温領域でのボイドスエリング挙動にどう影響を与えるかを調べる目的で、照射実験を行い以下のことが明らかになった。

1. 高温での熱処理及びNb添加量の増加によって、格子間原子型転位ループの微細化及び密度が増加した。これは、高温での熱処理によって形成された微細なNb (Ti) C炭化物が格子間原子型転位ループの核となりループの数密度は増加したためである。
2. 動燃提供ステンレス鋼における非常に優れた耐スエリング性は、特に低温領域 (673K 以下) ではこの転位組織の緻密化で説明される。
3. モデル合金では、Nb添加は格子間原子型転位ループの核形成には、ほとんど影響を与えず格子間原子の移動エネルギーも非添加材と等しい値 (0.9eV) が得られた。
4. 一方、モデル合金に対して単独にNb添加を行うと、空孔型転位ループの数密度は減少し、ボイドスエリングの最大温度領域も高温側に移動した。また、粒界近傍におけるCrの偏析もNb添加により抑制された。
5. 上記3及び4の効果はサイズ効果で説明された。
6. 実用オーステナイトステンレス鋼のボイドスエリング挙動を理解するためには、リン化物の形成あるいは炭化物の形成とそれに及ぼす冷間加工の効果等を総合的に考慮する必要がある。

〈参考文献〉

- [1] N.Yoshida and M.Kiritani, J.Phys. Soc. Japan, Vol 35, No.5, pp.1418-1429 (1973)
- [2] N.Yoshida, H.Murakami and T.Muroga, Inter. Symp. on In Site Experiments with HVEM, Osaka Univ., pp.225-228 (1985)
- [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 第52巻 6号 pp.536-546 (1988)
- [4] 渡辺英雄, 室賀健夫, 吉田直亮, 日本金属学会誌 第56巻 6号 pp.619-625 (1992)
- [5] H.Watanabe, T.Muroga and N.Yoshida, 16th Int. Symp. on Effects of Radiation on Materials, ASTM STP 1175, Philadelphia, pp.951-963 (1993)
- [6] H.Watanabe, T.Muroga and N.Yoshida, J.Nucl. Mater., Vol.212-215 pp.503-508 (1994)
- [7] P.J.Maziasz, J.Nucl. Mater., Vol. 123 & 124(1984) pp.472-486
- [8] S.Hamada, M.Suzuki, P.J.Maziasz, A.Hishinuma and M.P.Tanaka, 14th Int. Symp. on Effects of Radiation on Materials (Part1), ASTM STP 1046, Philadelphia, pp.172-184 (1989)
- [9] H.Watanabe, T.Muroga and N.Yoshida, J.Nucl. Mater., Vol.228, pp.261-274 (1996)
- [10] 加藤隆彦, 高橋平七郎, 泉谷雅清, 日本原子力学会誌, Vol.34 No.9, pp.889-899 (1992)
- [11] C.Dimitrov and O.Dimitrov, J.Phys., F14, pp.793(1984)
- [12] T.Kato, H.Takahashi and M.Izumiya, Mater. Trans. JIM, Vol.32, pp.921-930 (1991)
- [13] T.R.Anthony, in J.W.Corbett and L.C.Ianniello (Eds.) Radiation-Induced Voids in Metals, Natl. Tech. Information Service, Springfield, VA, pp.630 (1972)

表1 動燃提供試料の成分分析結果

Alloys	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Co	B	N	Cu	Ti	V	Nb+Ta	As	Al	O	Zr
K557	0.041	0.76	1.71	0.025	0.005	13.45	16.50	2.34	0.010	0.0030	0.0050	0.010	0.070	<0.01	0.046	<0.002	0.0130	0.0026	<0.01
S553	0.048	0.93	1.78	0.031	0.004	13.81	16.60	2.51	0.005	0.0044	0.0075	0.002	0.098	0.002	0.073	0.002	0.0400	0.0017	-

表2 試料の溶体化処理条件（温度，時間）

素 材	溶体化処理	符 号
K557	1313Kx2min	K557-L
	1353Kx2min	K557-H
S553	1313Kx2min	S553-L
	1353Kx2min	S553-H

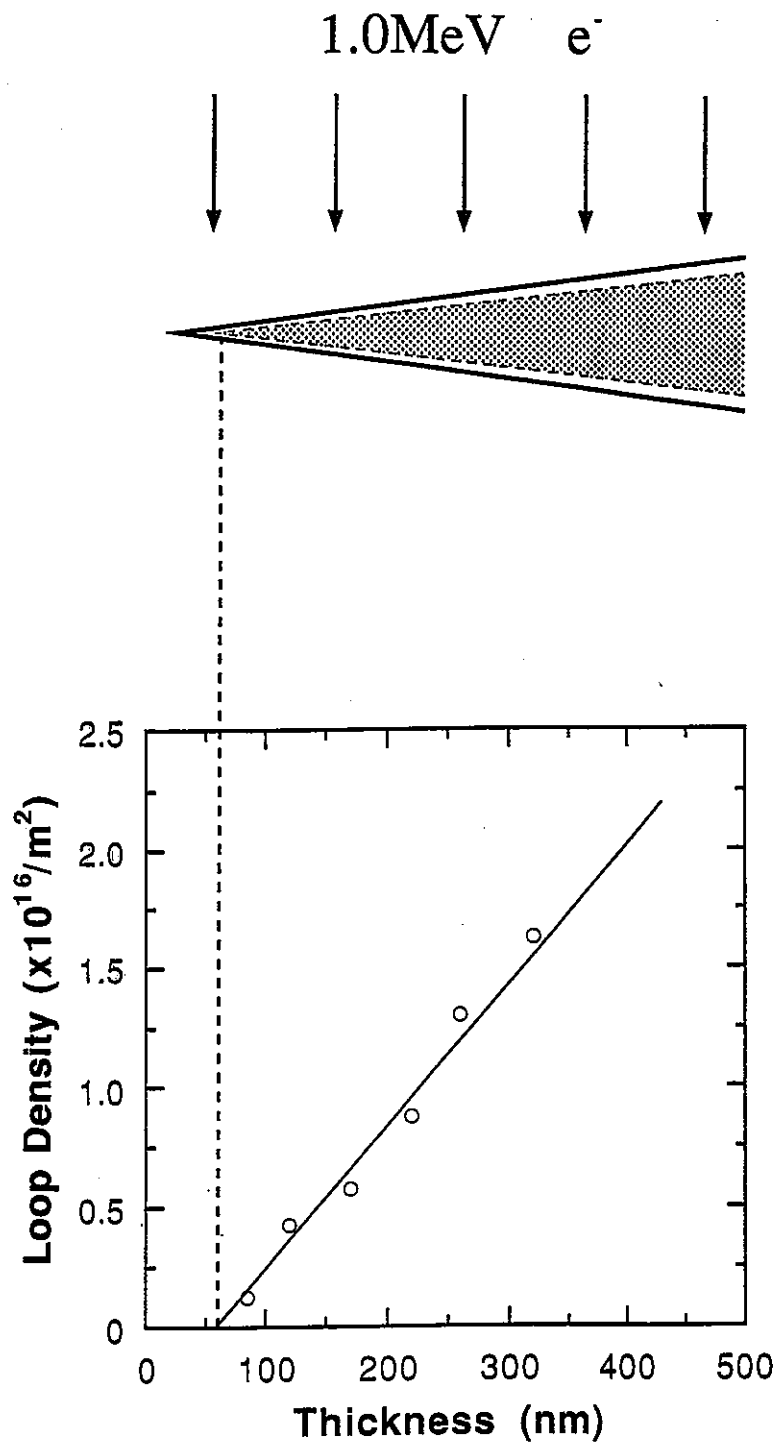


図1 転位ループ密度の測定法

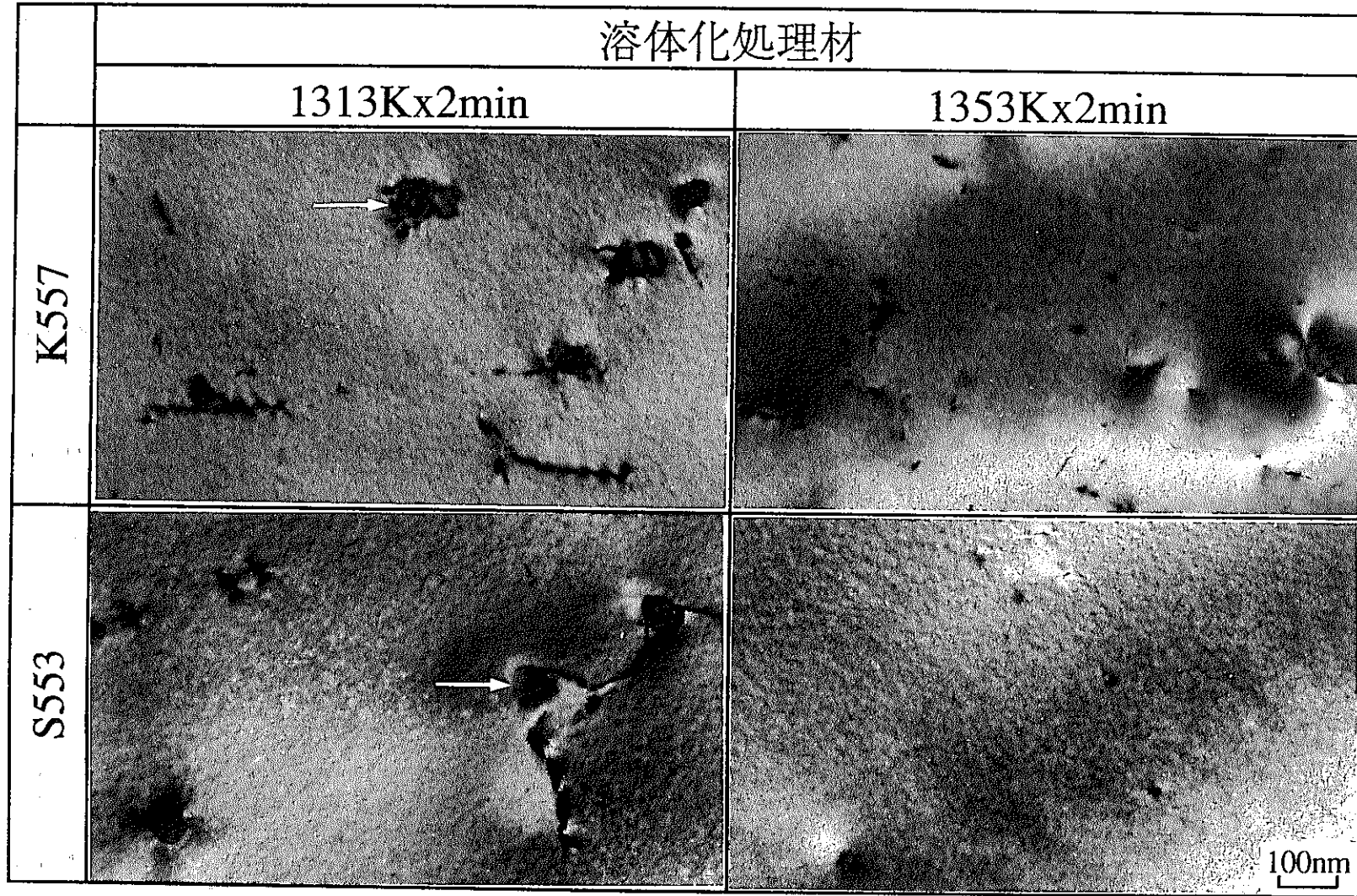


図2 未照射試料の内部組織(溶体化処理材)
図中の矢印が球状炭化物

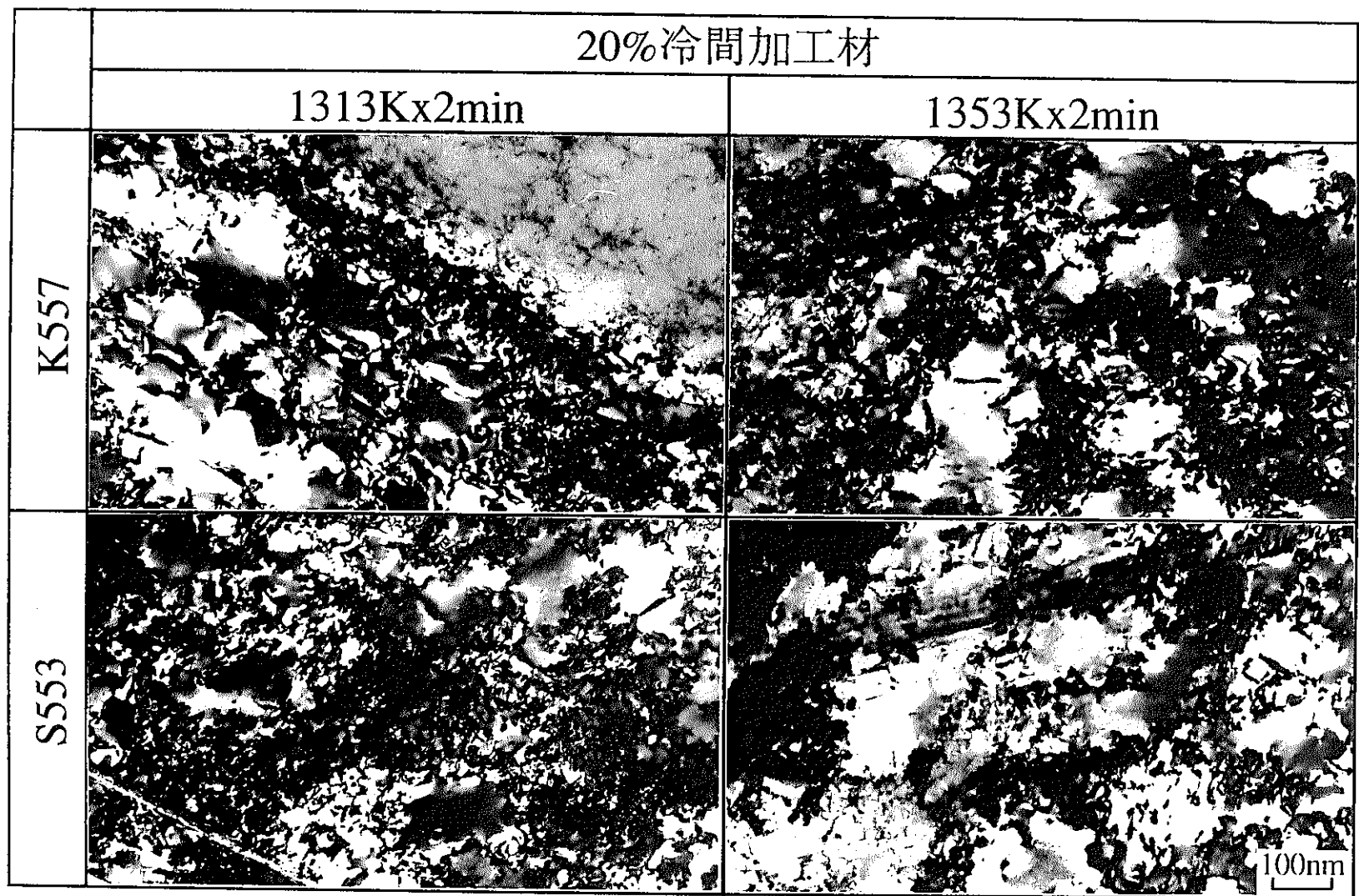


図3 未照射試料の内部組織（冷間加工材）

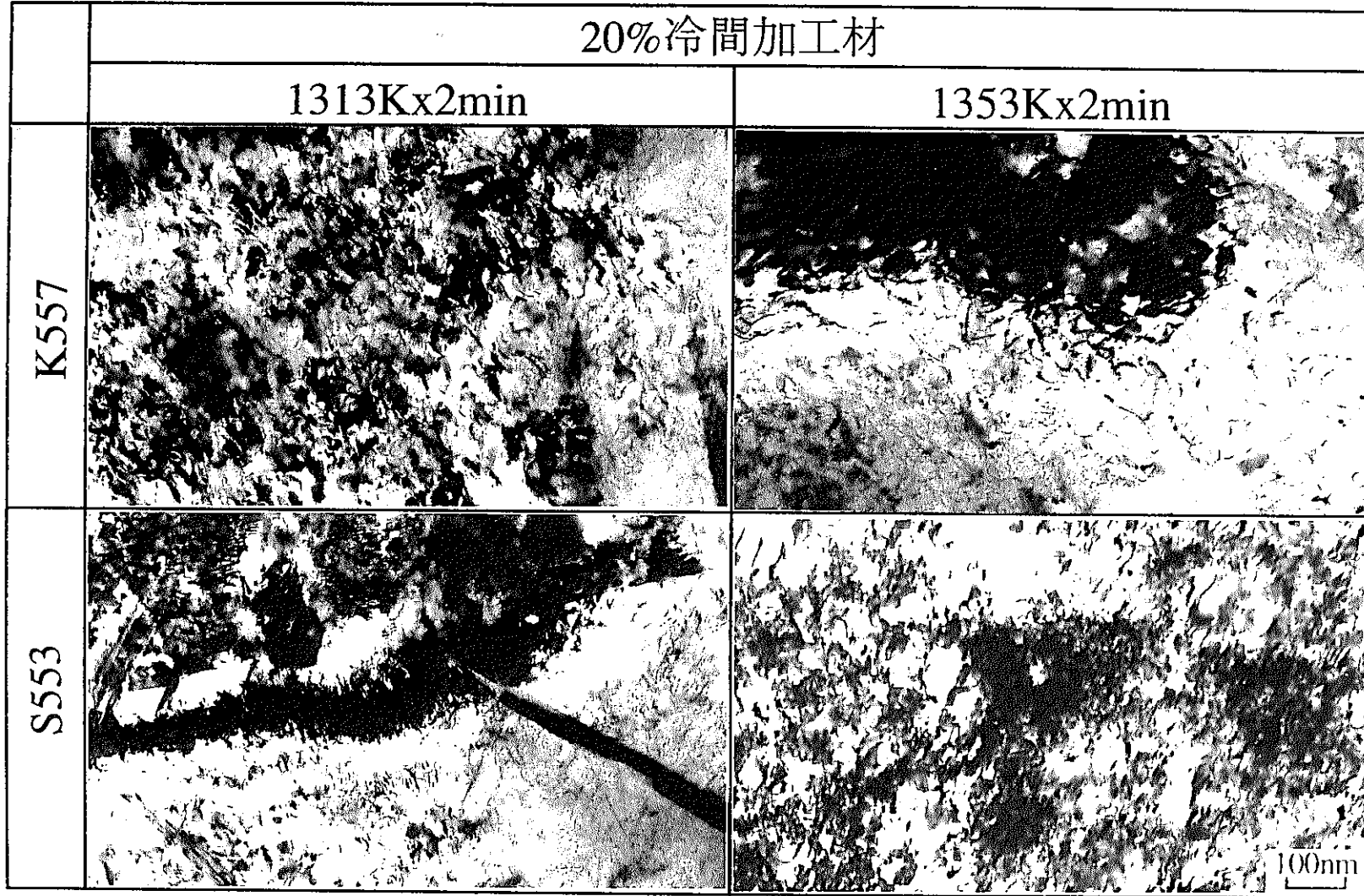


図4 イオン照射後の内部組織変化 (773K, 26 d p a)

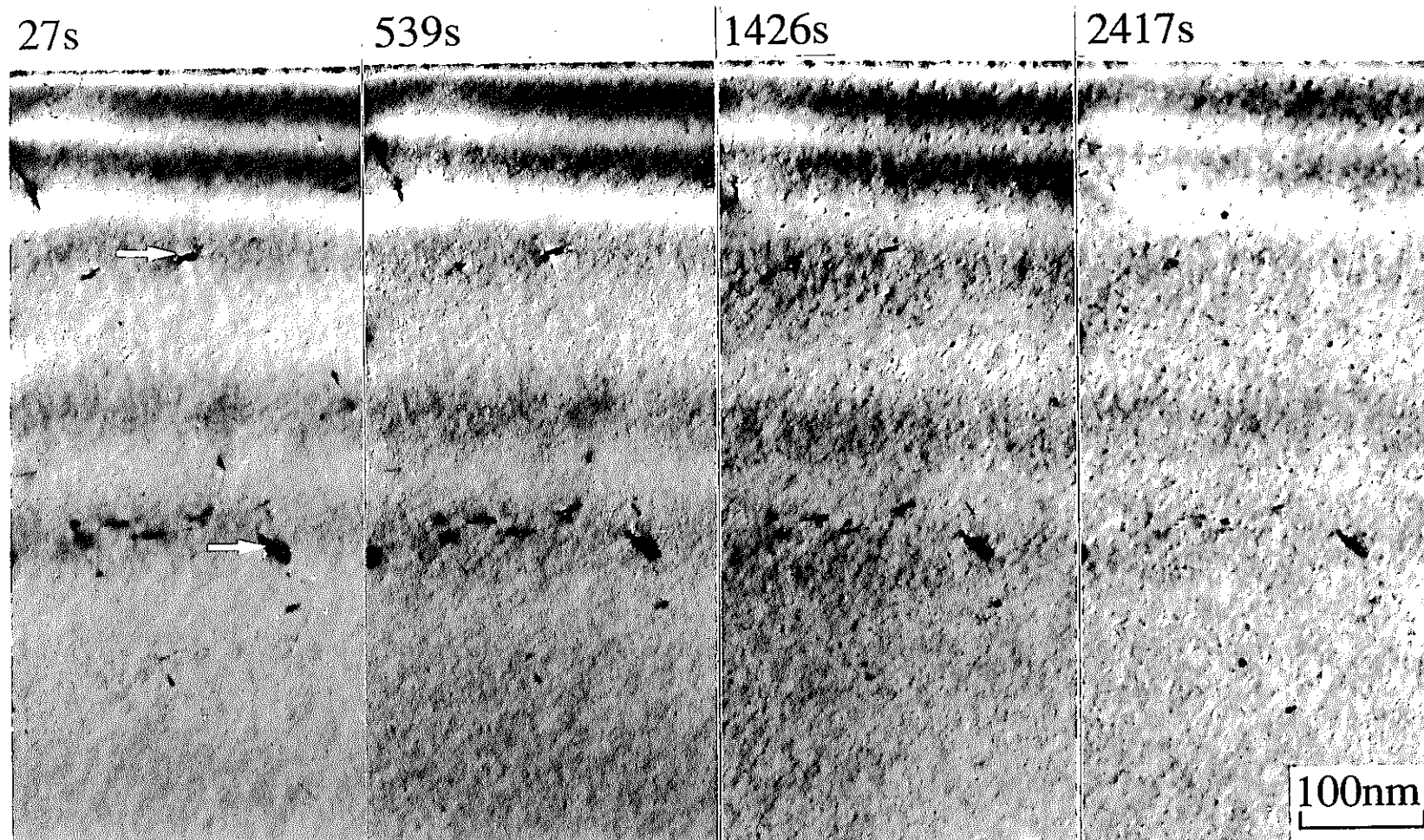


図5 内部組織の照射量依存性 (573K, K557-H)
図中の矢印は微細炭化物

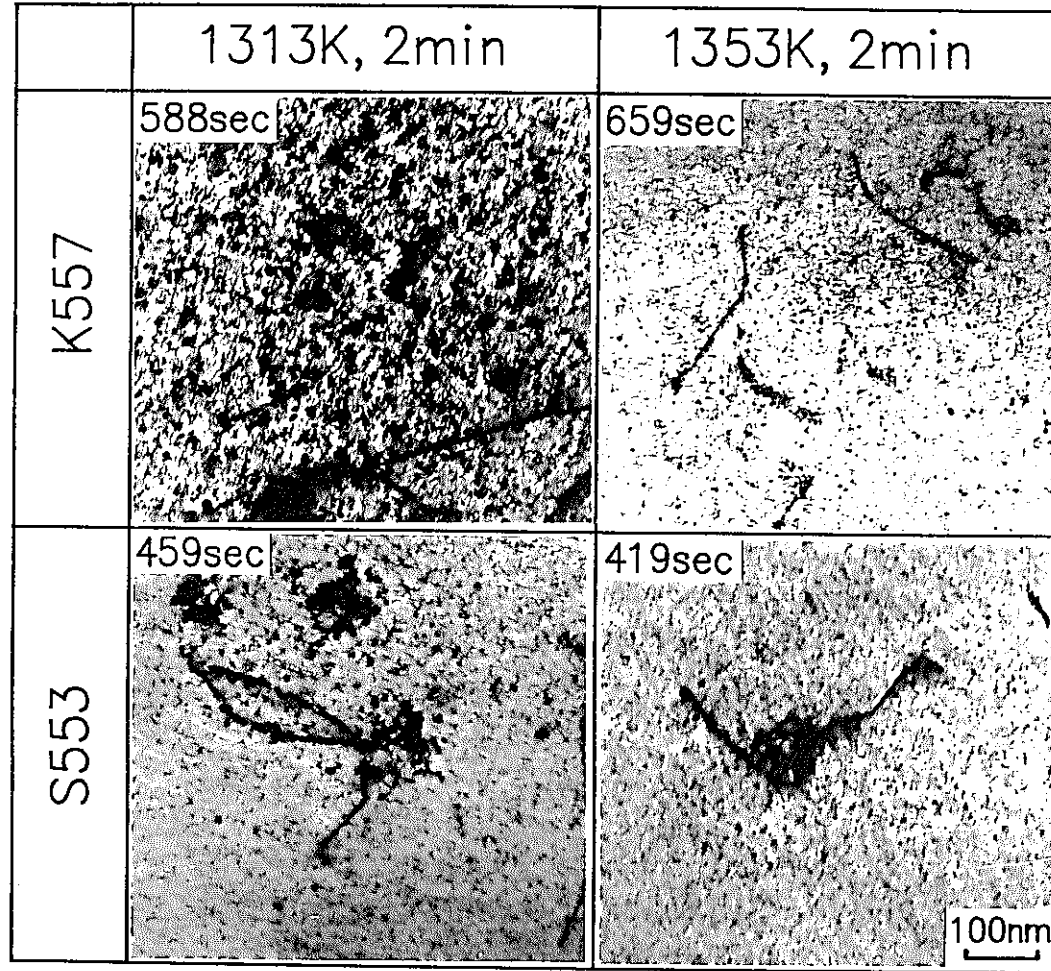


図6 電子線照射後の内部組織 (673K)

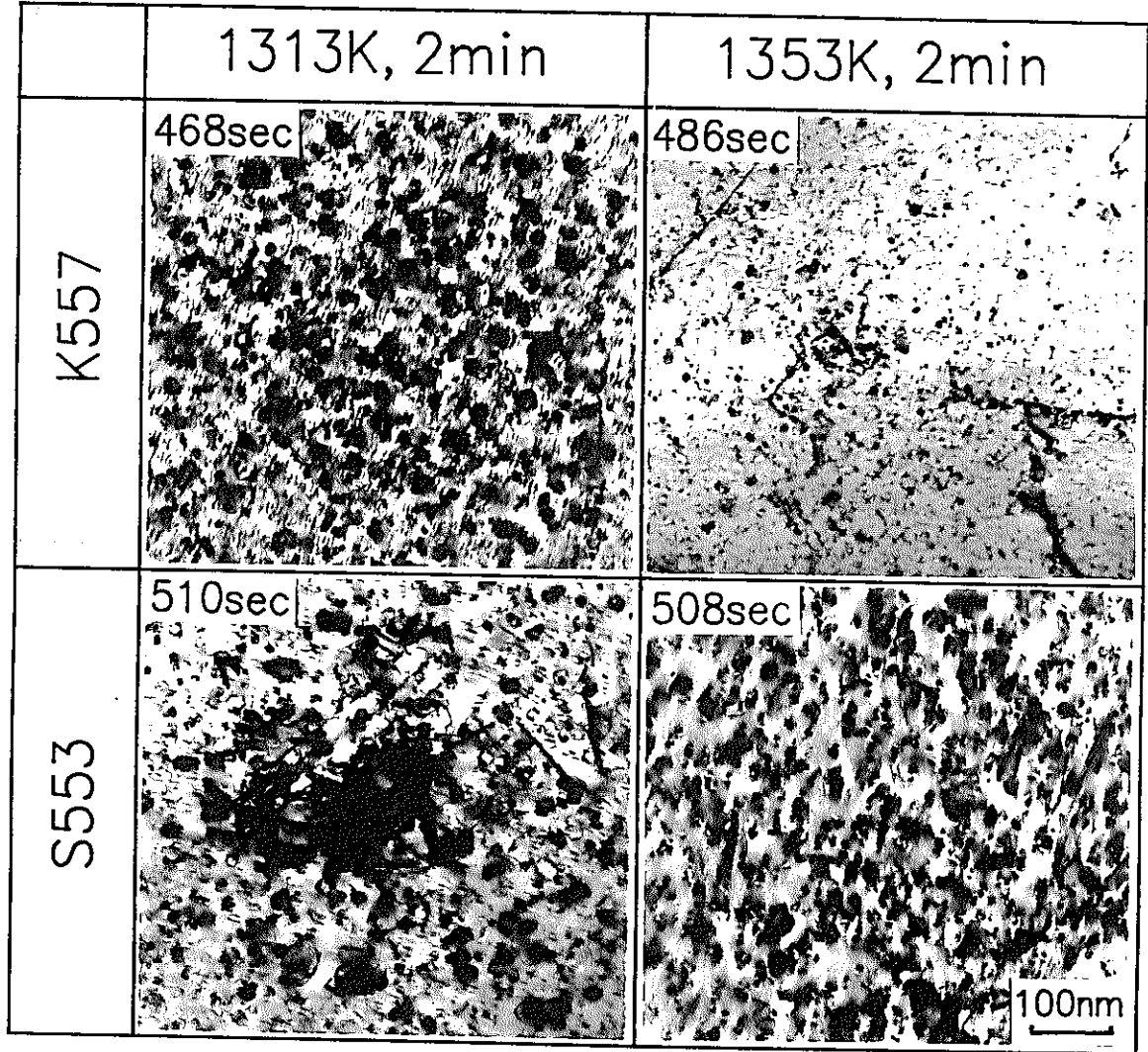


図7 電子線照射後の内部組織 (773K)

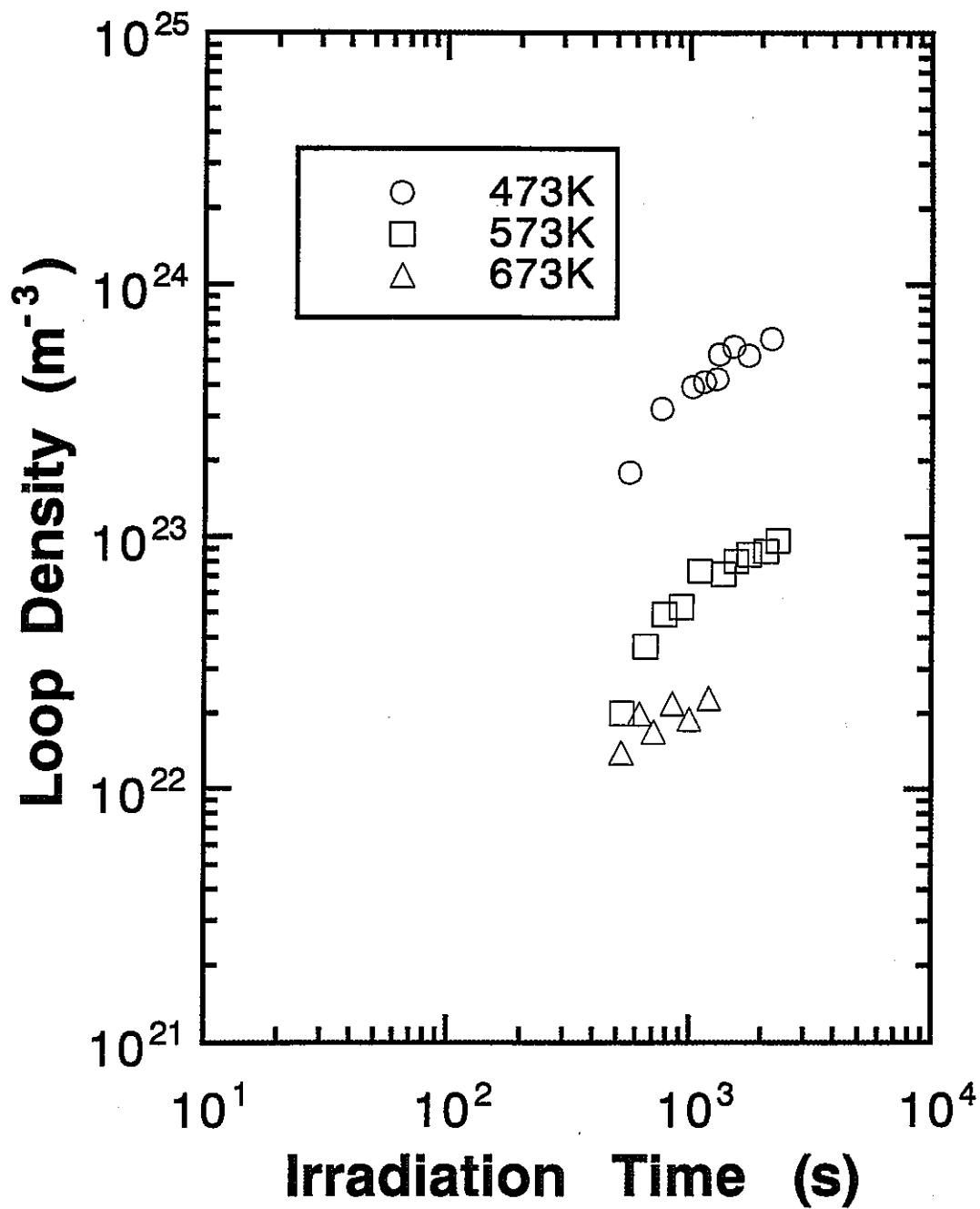


図8 転位ループ密度の照射時間依存性

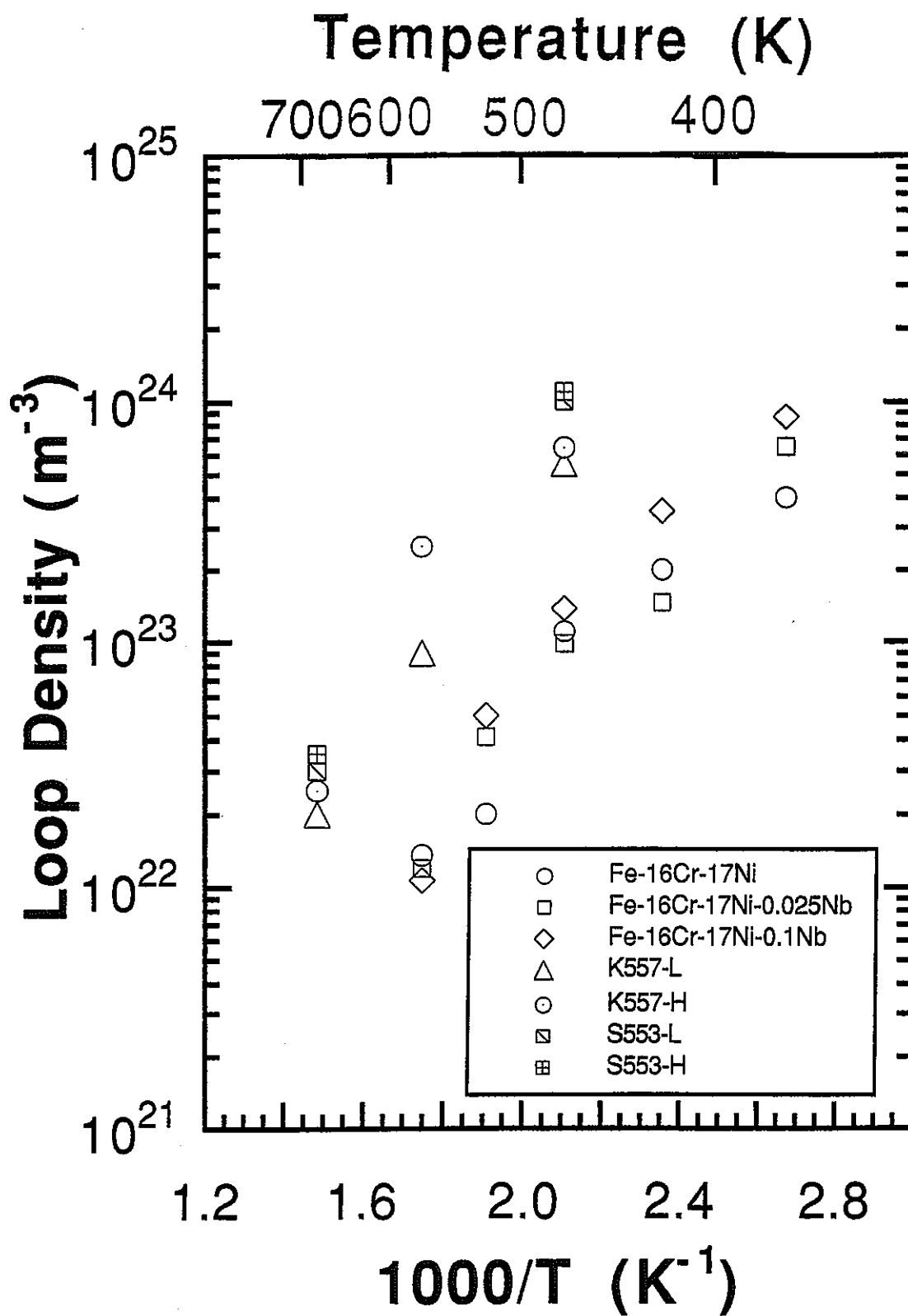


図9 転位ループ密度のアレニウスプロット

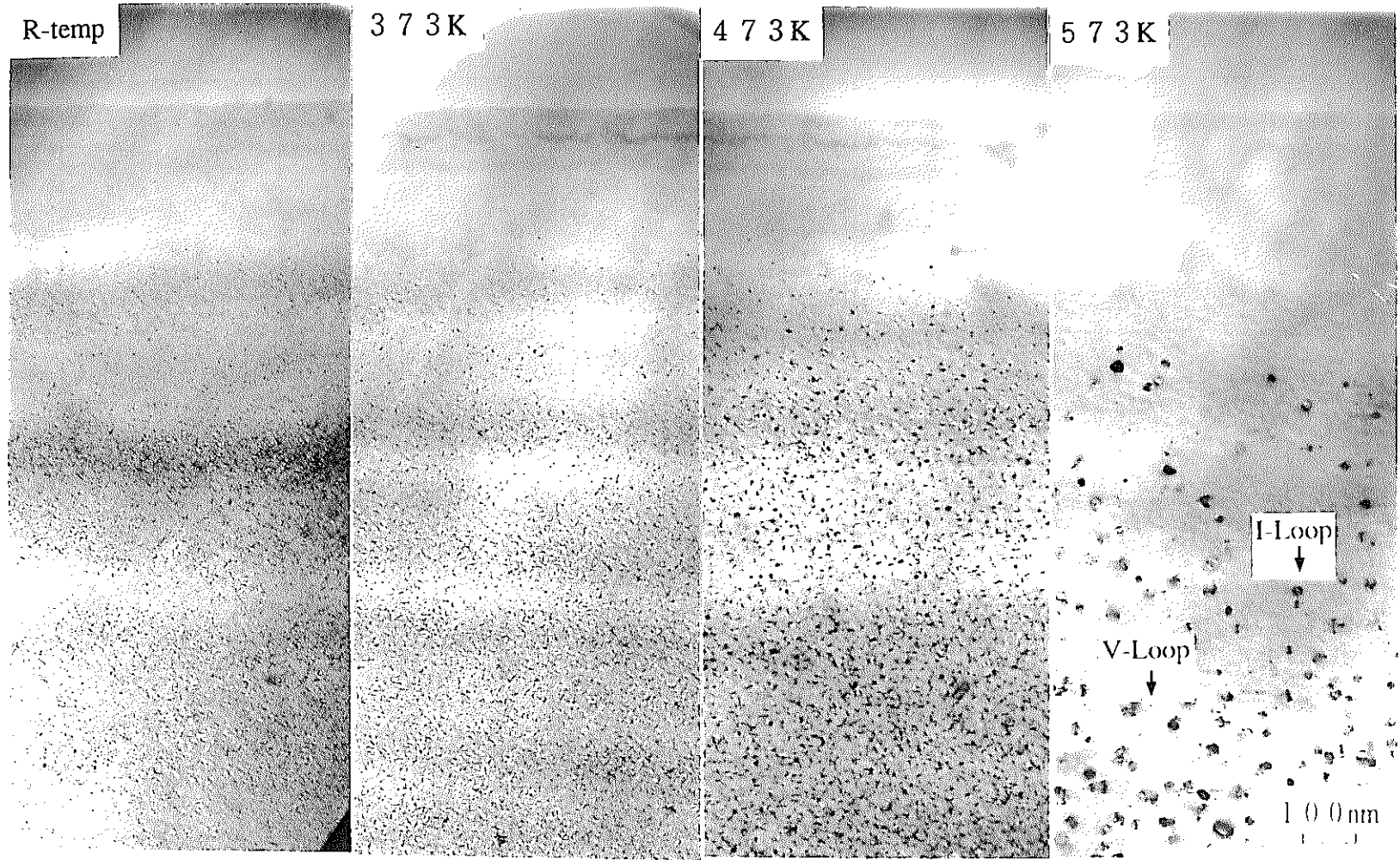


図10 内部組織の照射温度依存性 (0.1% Nb 添加材)

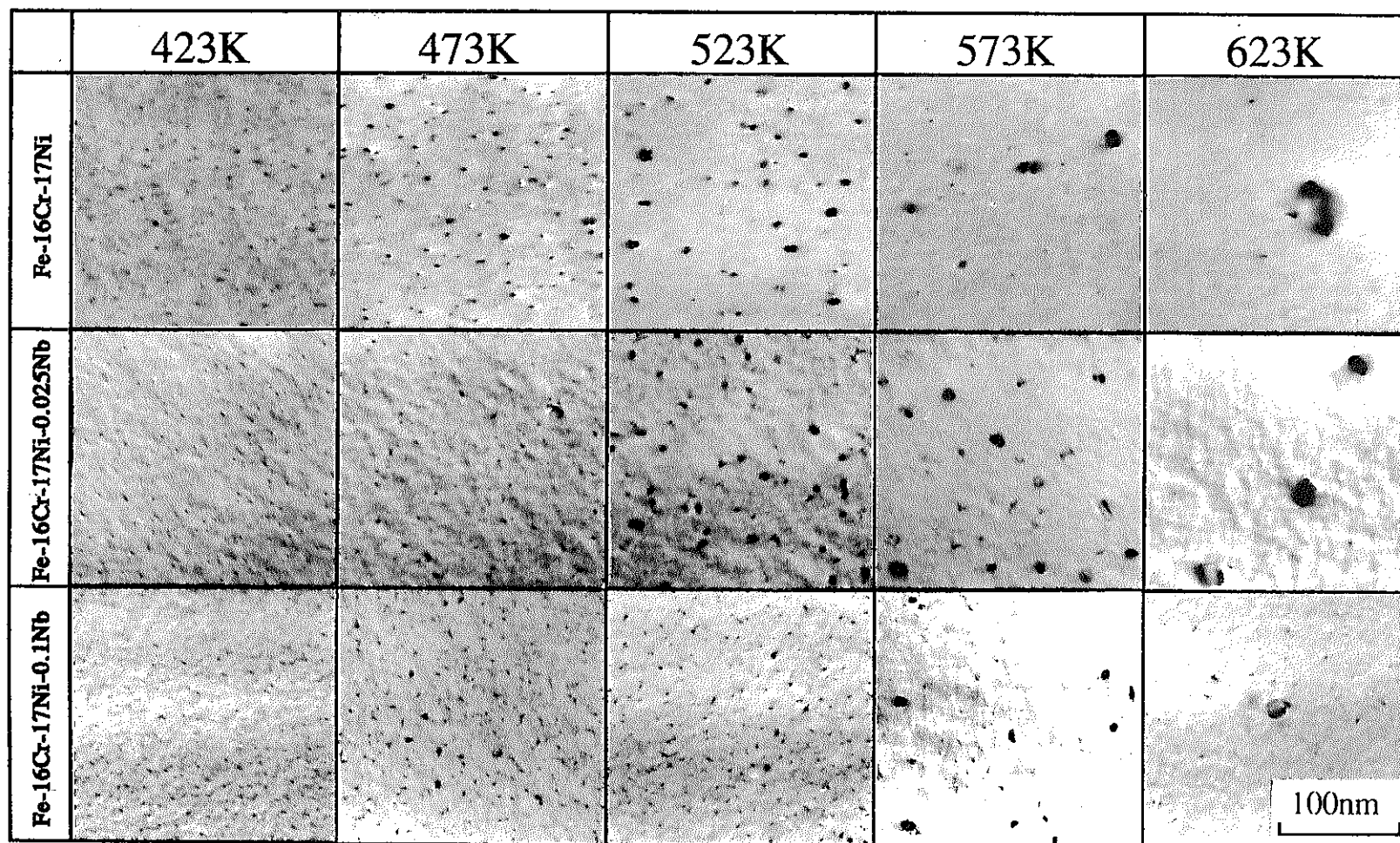


図11 内部組織の照射温度依存性 (Nb添加材)

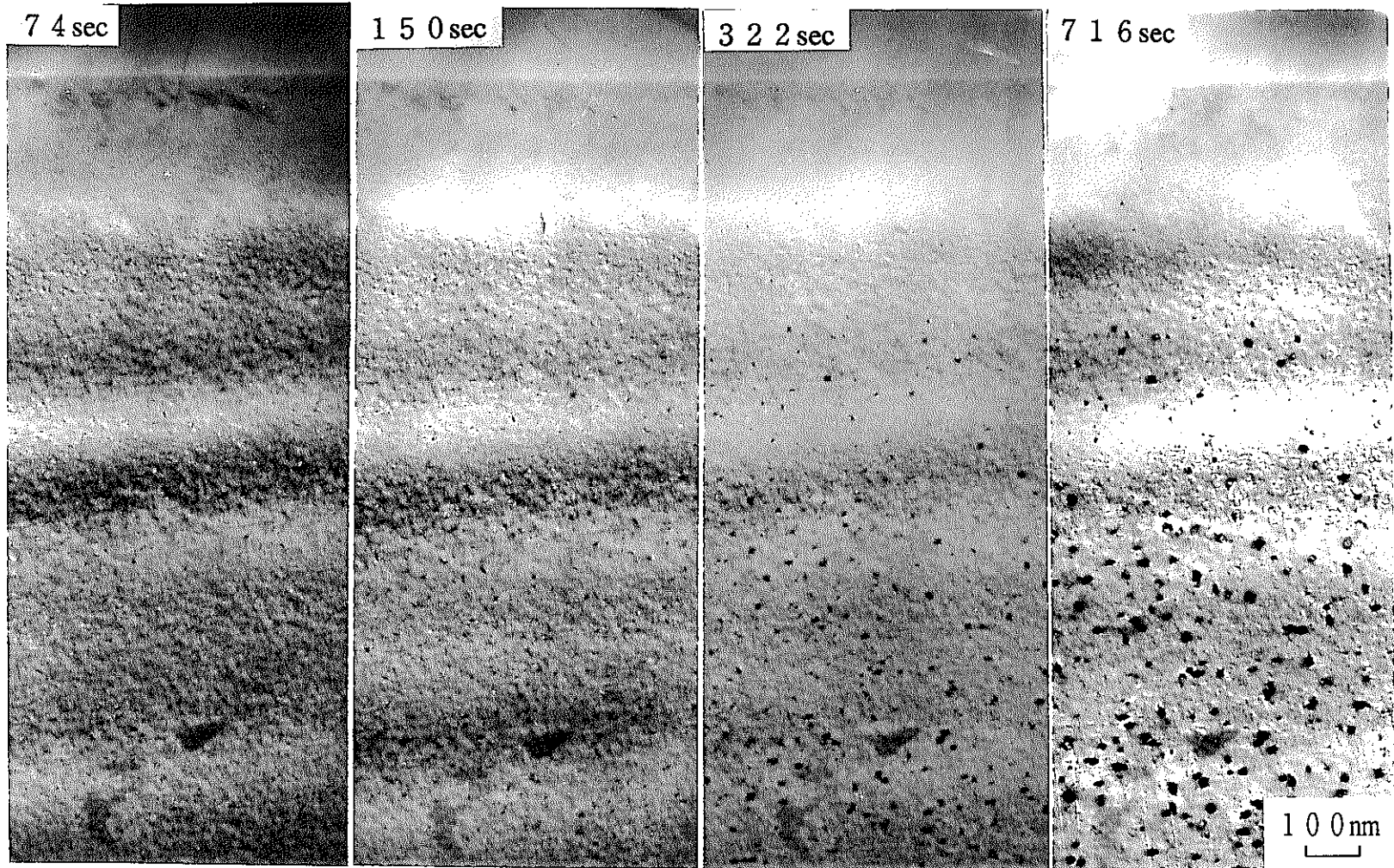


図12 内部組織の照射時間依存性 (573K照射)
(0.1% Nb 添加材)

Fe-16Cr-17Ni-0.1Nb

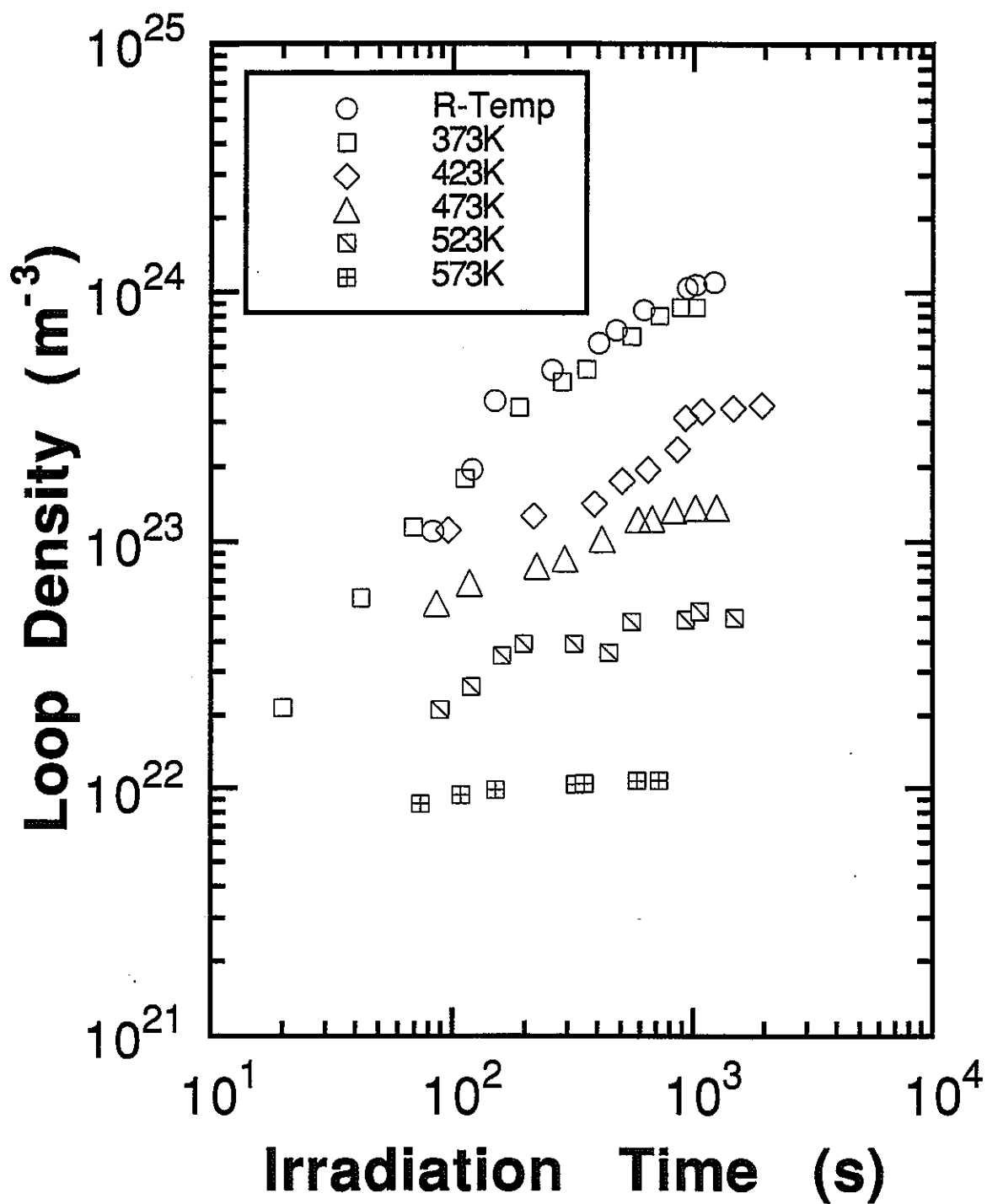


図13 転位ループ密度の照射時間依存性

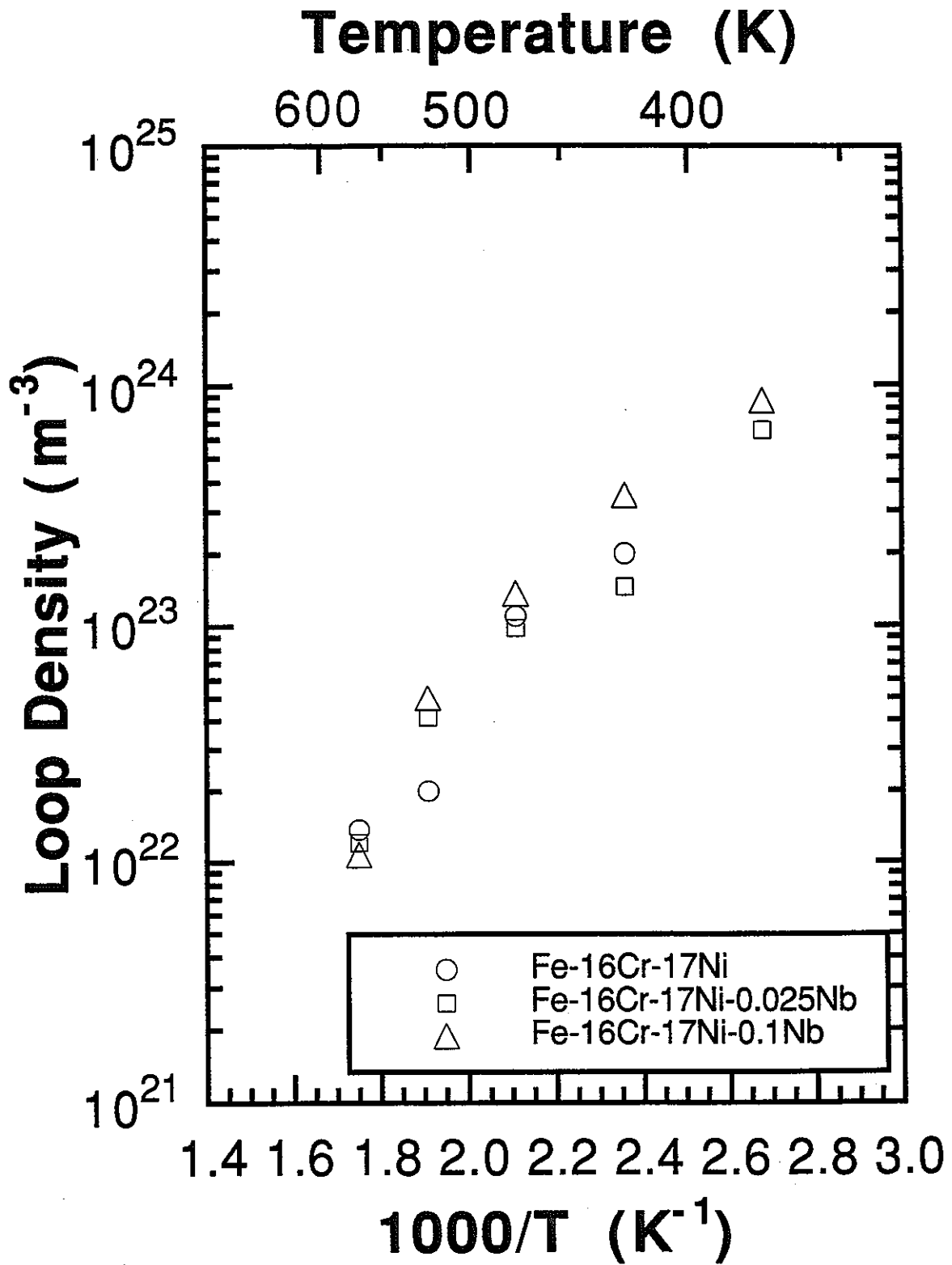


図14 転位ループ密度のアレニウスプロット (Nb添加材)

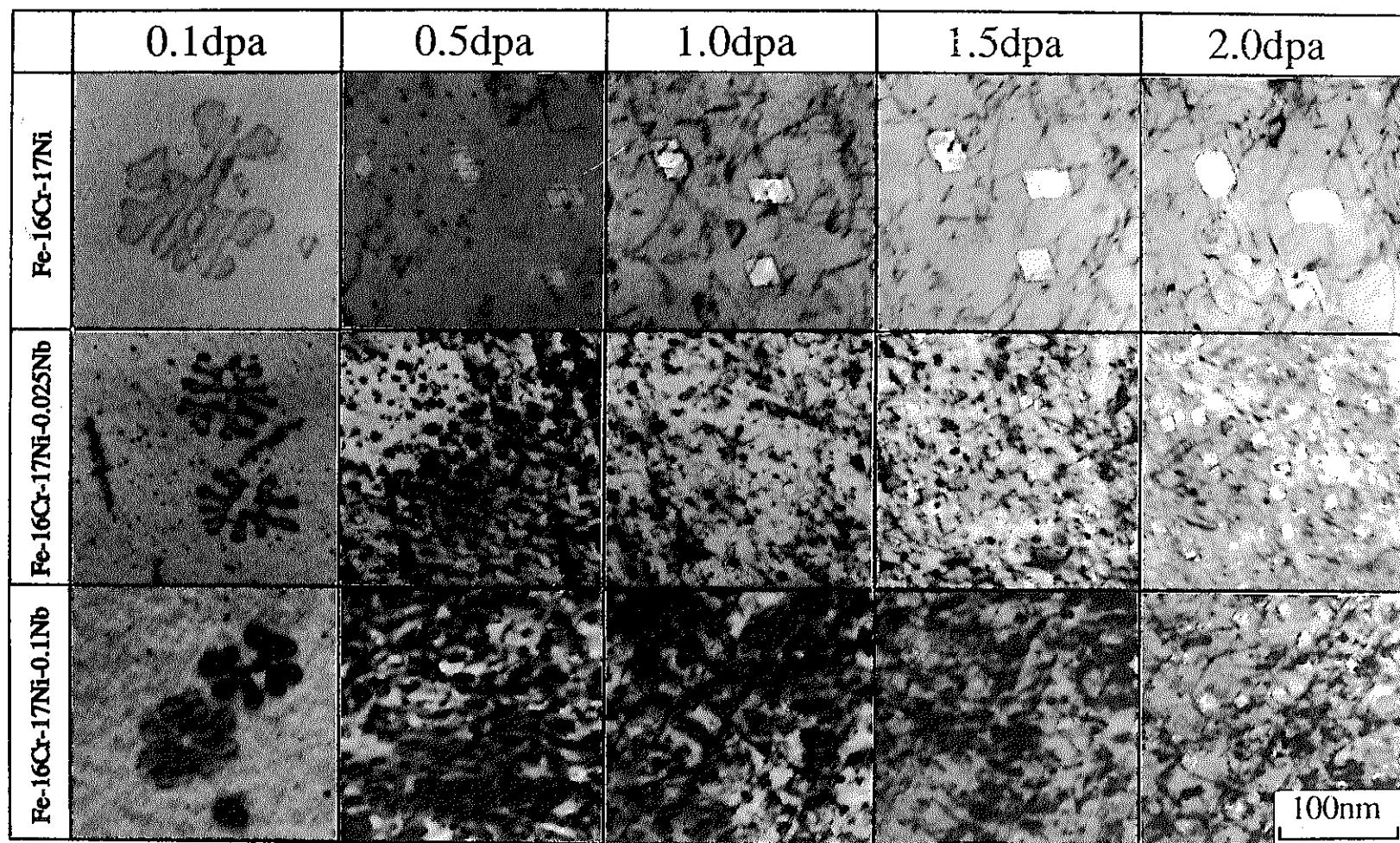


図15 内部組織の照射量依存性 (673K, Nb添加材)

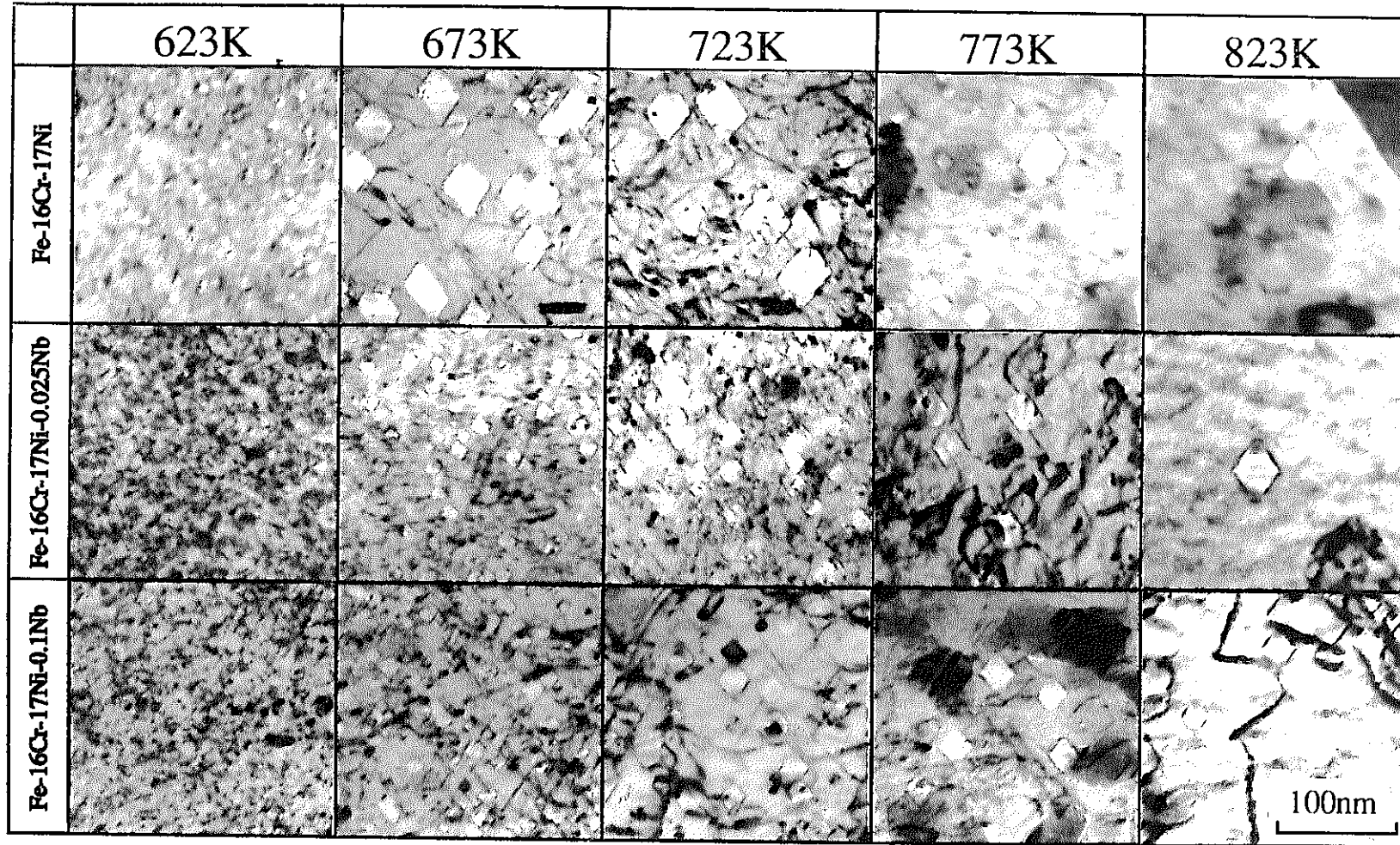


図16 内部組織の照射温度依存性 (2 d p a, Nb 添加材)

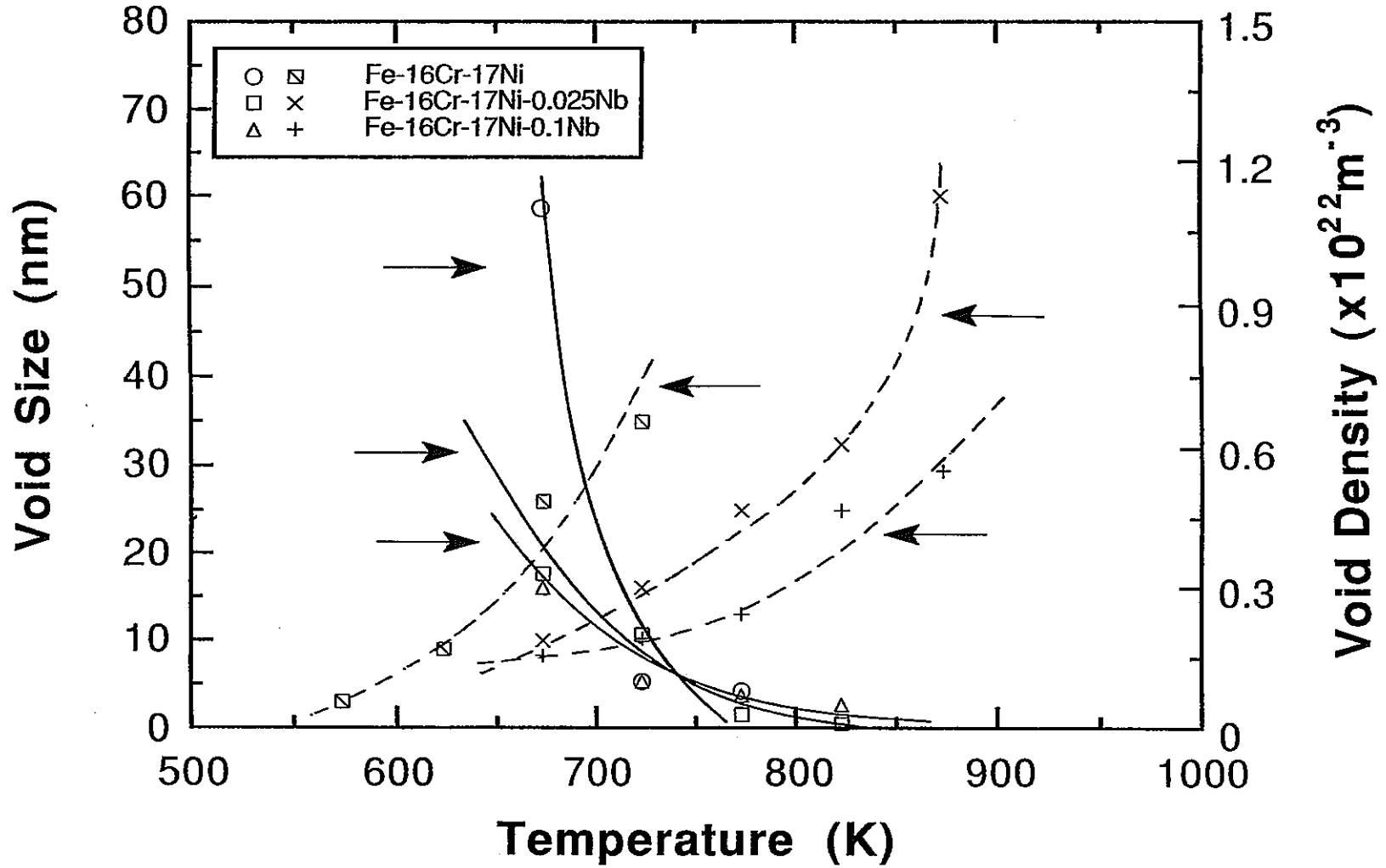


図17 ボイド数密度, サイズの照射温度依存性

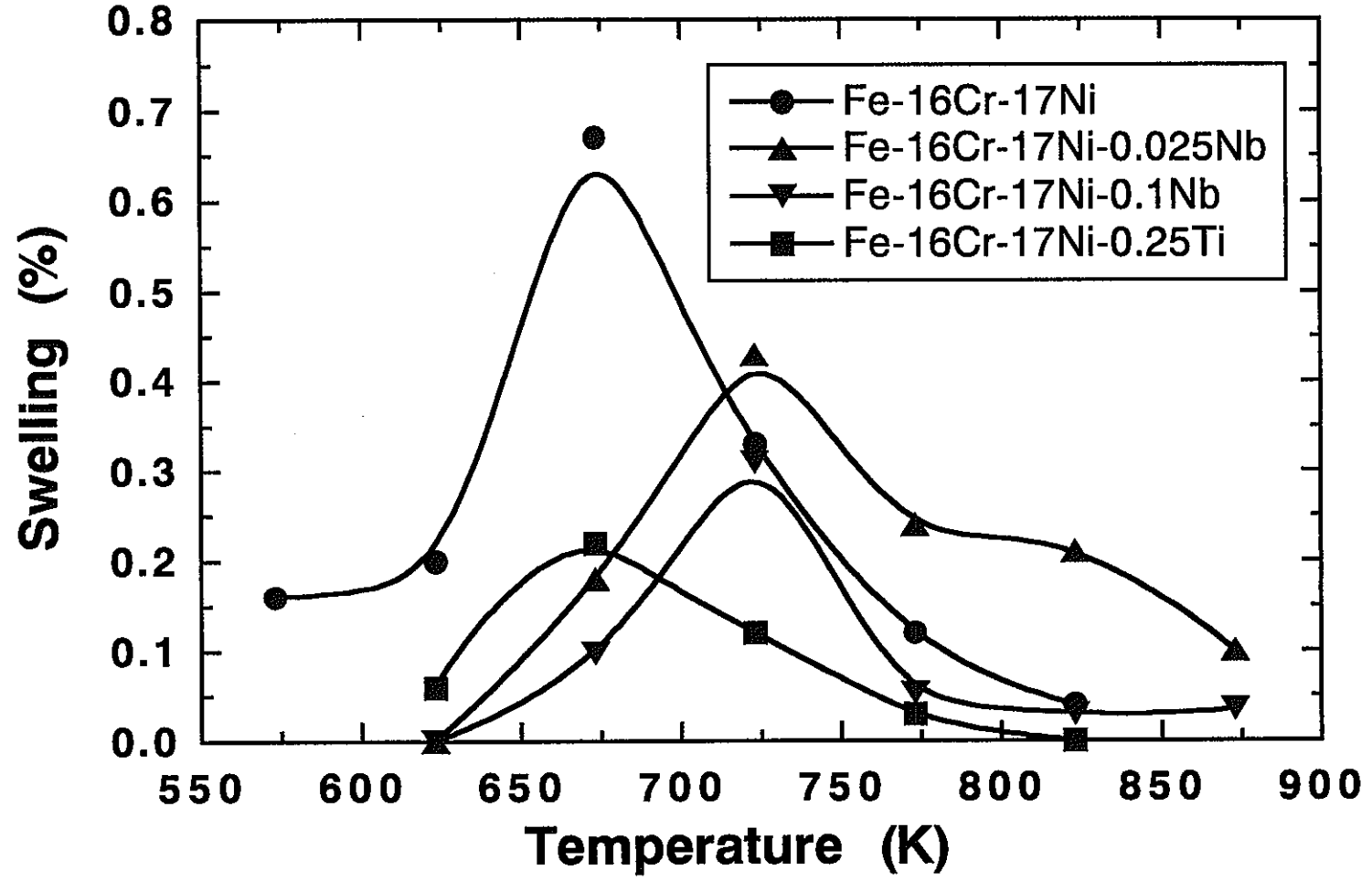


図18 ボイドスエリングの照射温度依存性 (2 dpa)

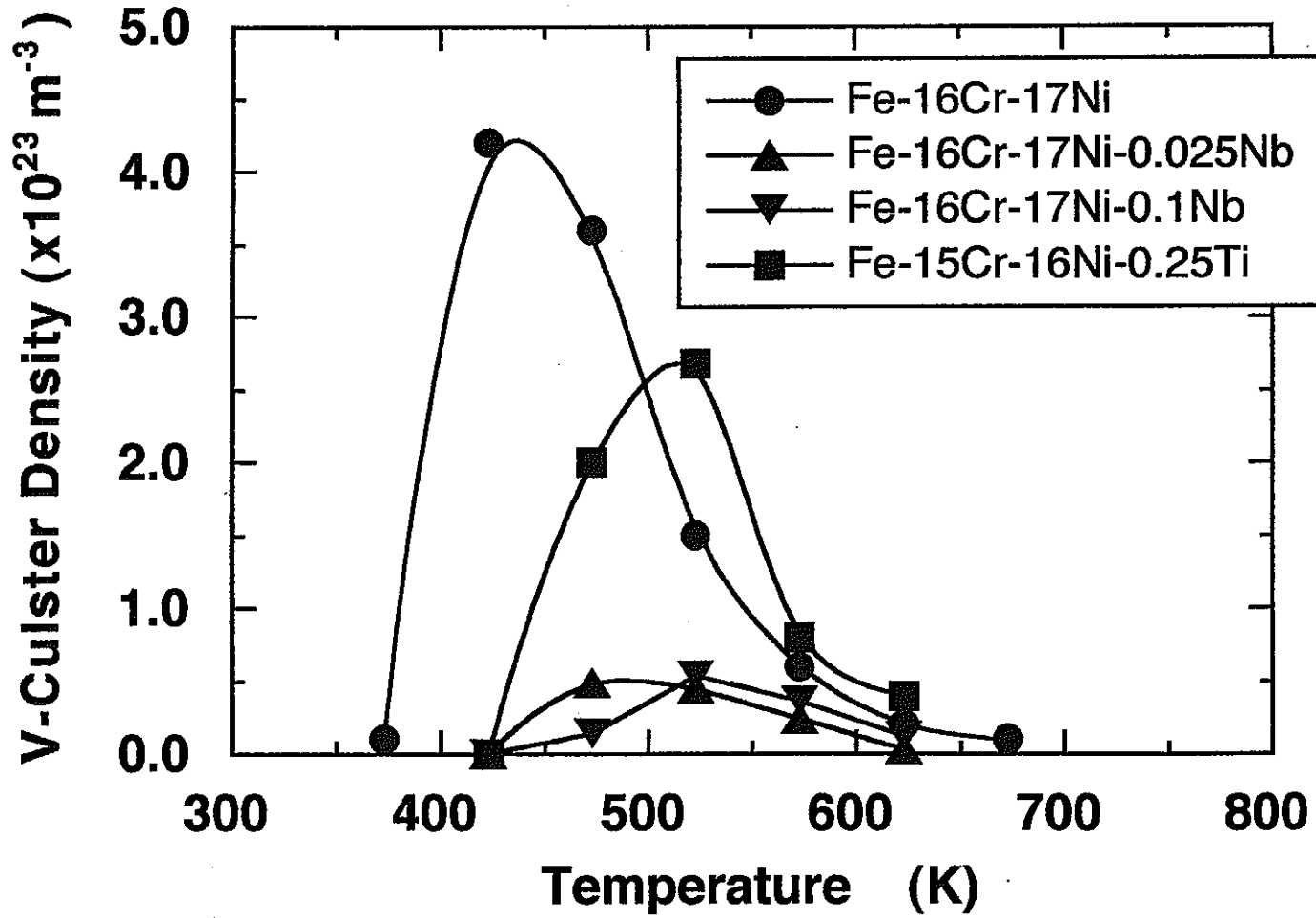


図19 空孔型欠陥集合体密度の照射温度依存性

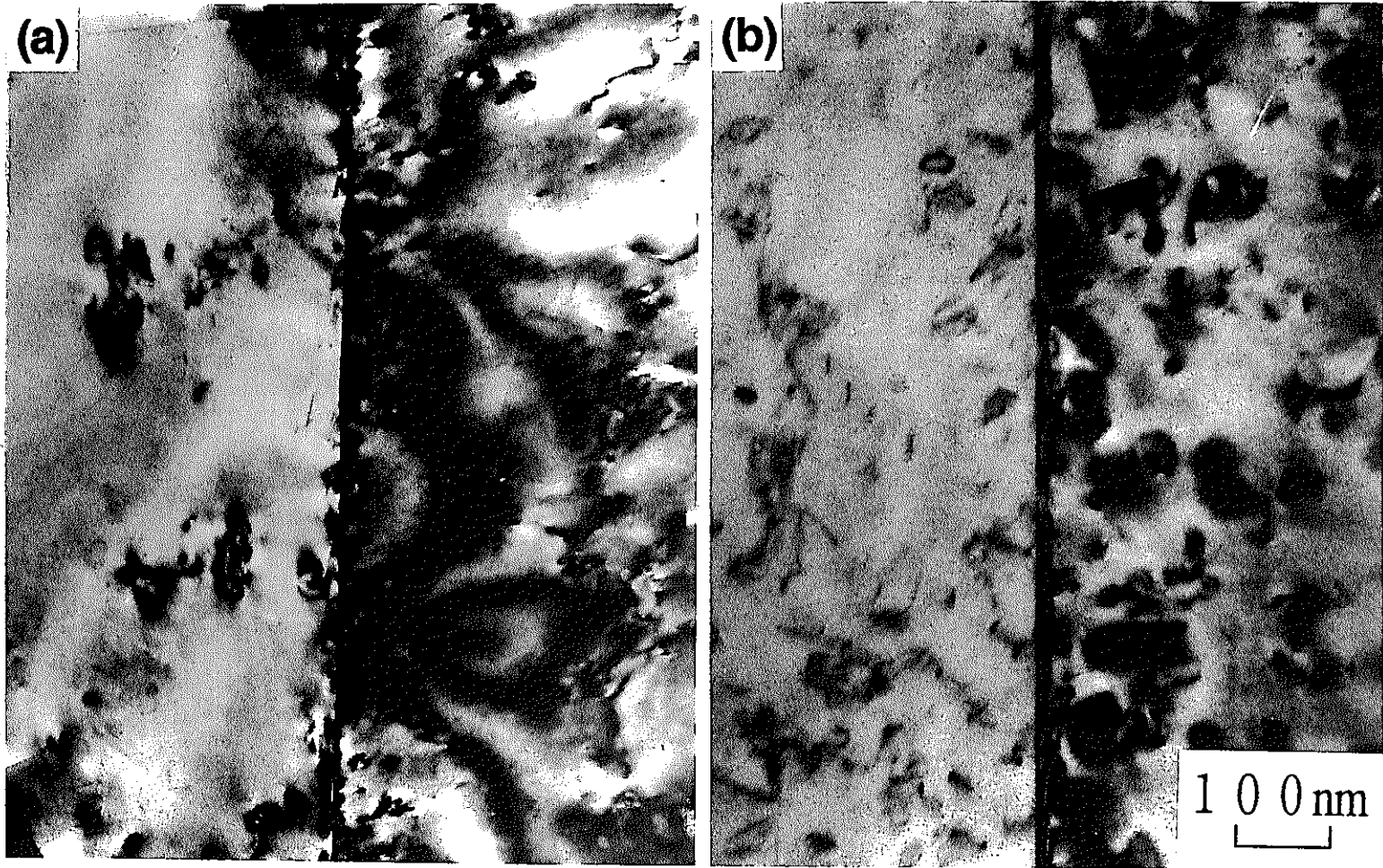


図20 イオン照射後の内部組織(a)非添加材(b)0.1N b 添加材

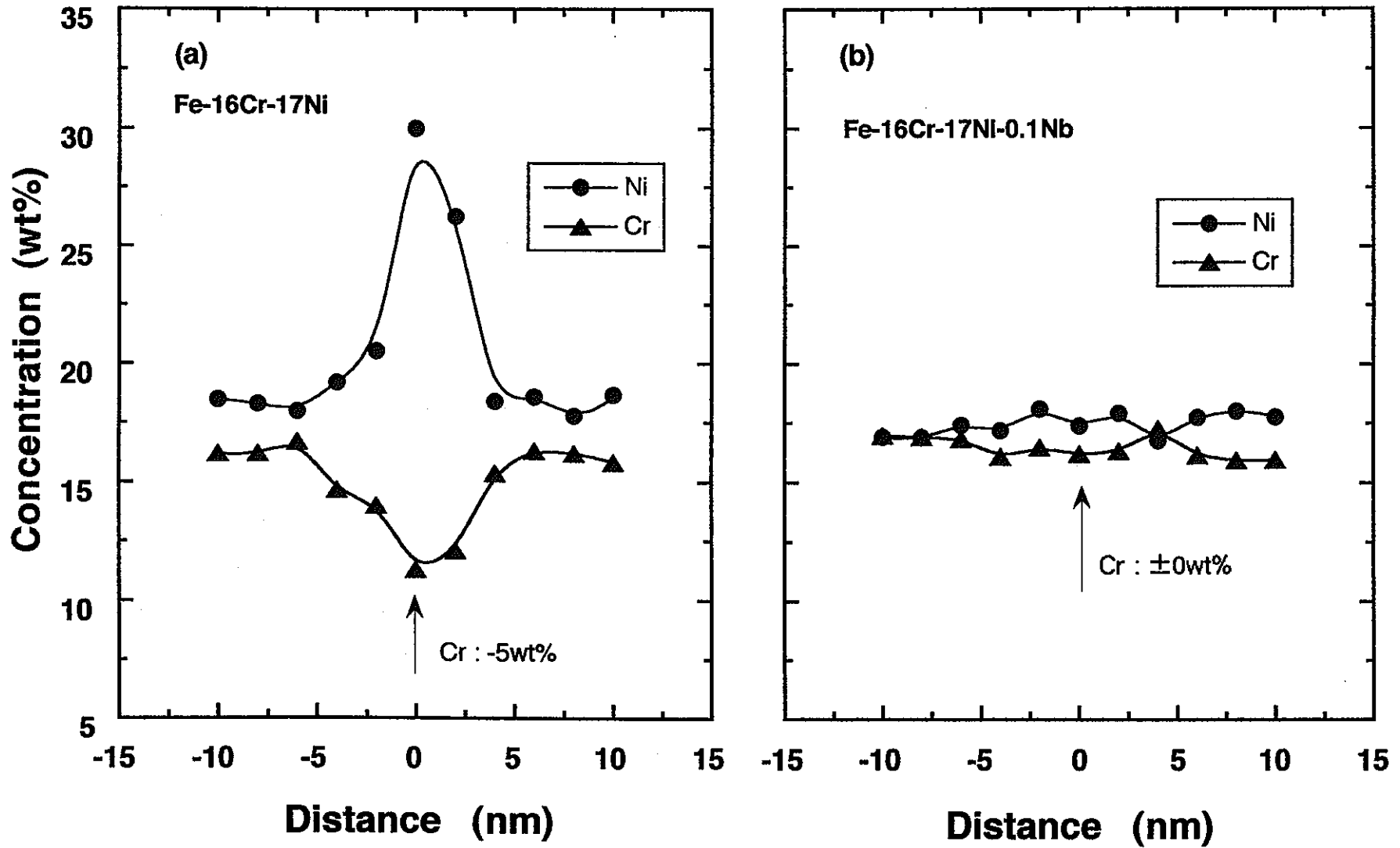


圖21 EDS分析結果(a)非添加材(b)0.1Nb添加材

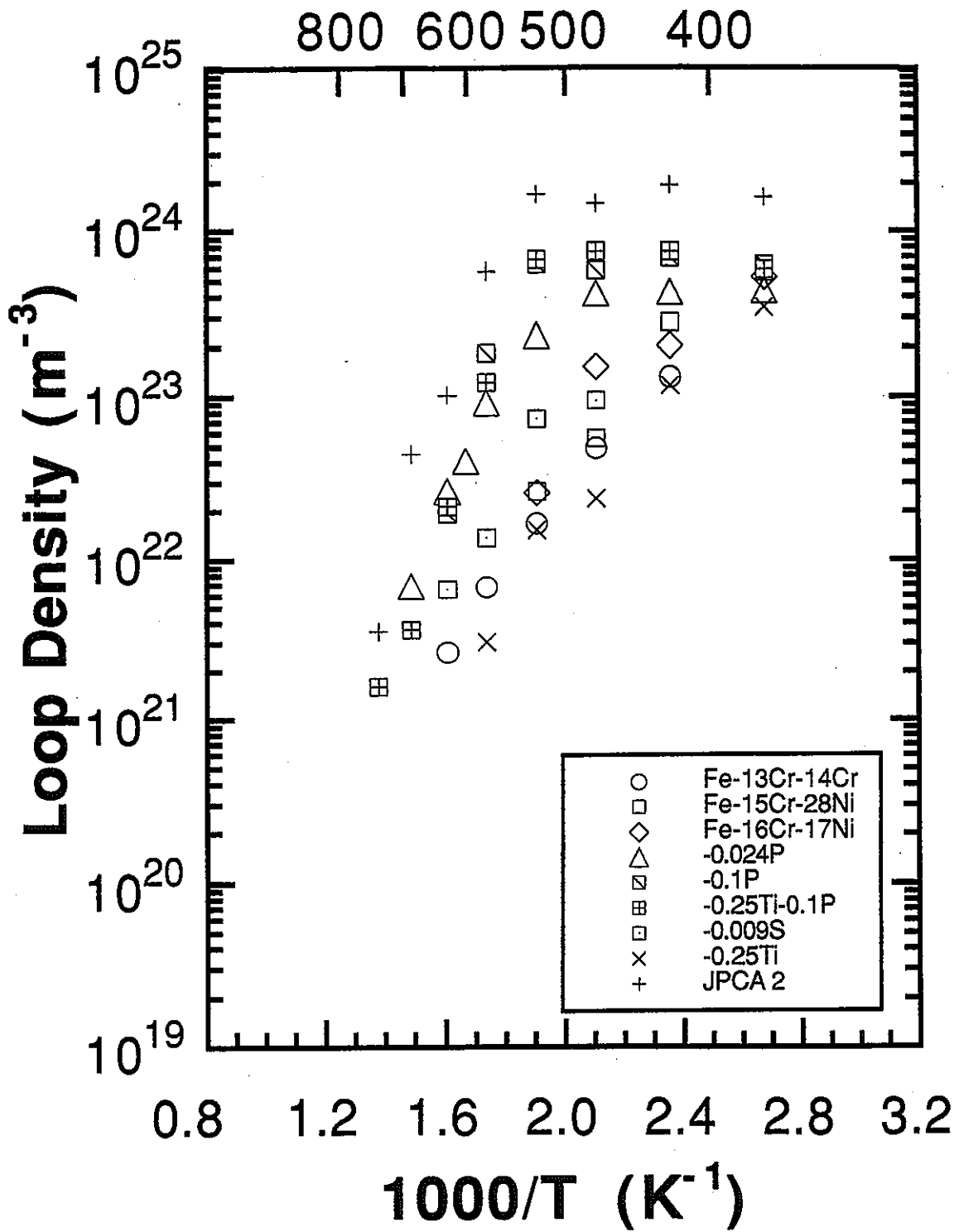


図22 転位ループ密度のアレニウスプロット (各種元素添加材)

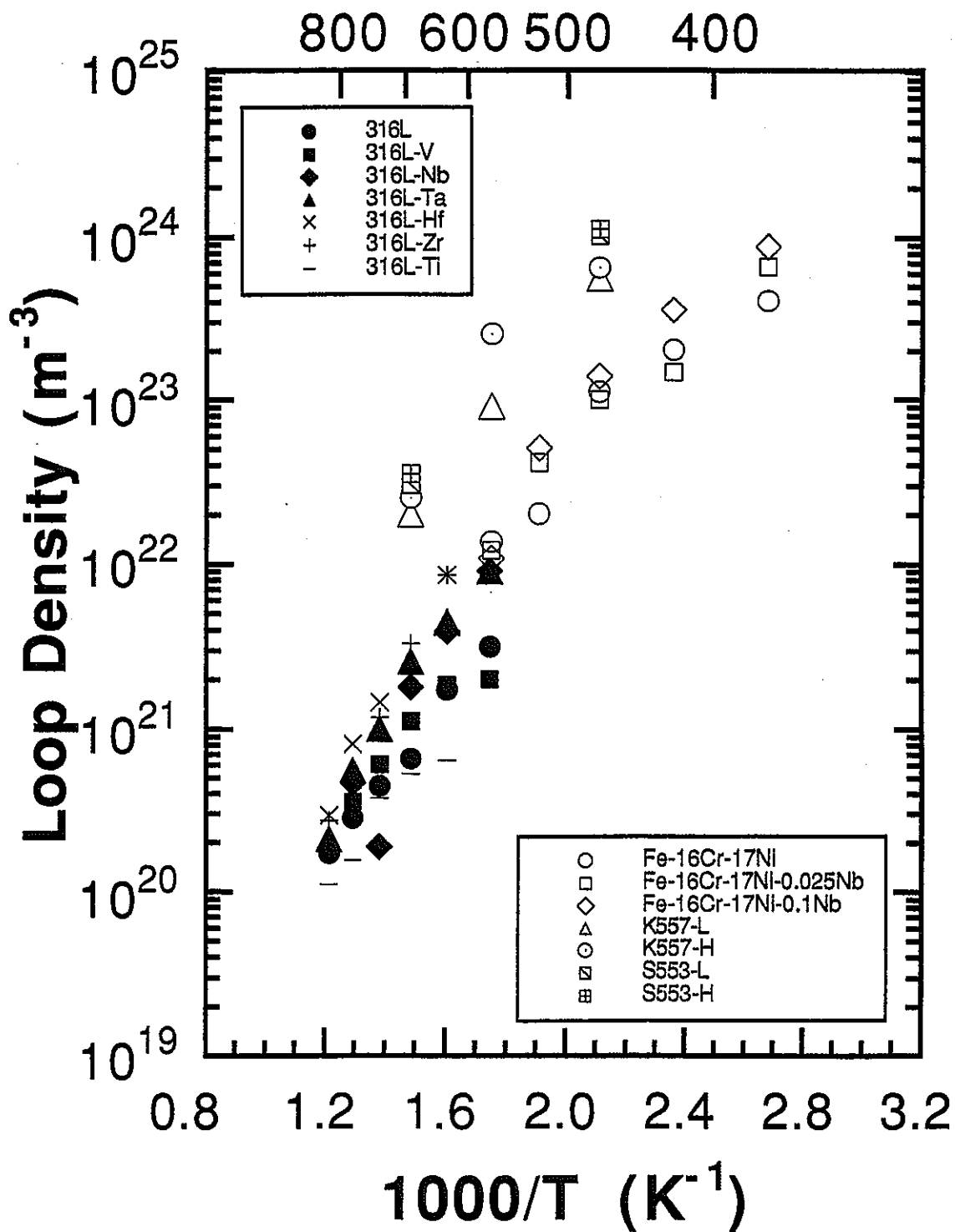


図23 転位ループ密度のアレニウスプロット (オーバーサイズ元素添加材)