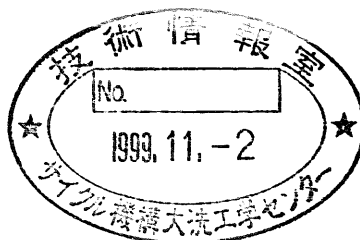


オーステナイト鋼におけるイオン照射による 析出物の照射安定性評価（Ⅲ）

（動力炉・核燃料開発事業団共同研究報告書）

1998年3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。

〒311-1393 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 311-1393, Japan.

© 動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation) 1998

オーステナイト鋼におけるイオン照射による析出物の照射安定性評価(Ⅲ)

吉田直亮*、渡辺英雄*

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 9 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。

高ニッケルオーステナイト系ステンレス鋼の銅イオン重照射実験をこの合金でのピークスエリング温度(923K)で実施したが、150dpa までボイドが観察されず、PNC316 鋼とともに高い耐スエリング性が示された。一方、ODSフェライト系ステンレス鋼の照射実験に関しては、HVEM照射実験により、その耐スエリング特性が問題視されていたが、本バルク照射材を用いた照射実験では、100dpa での照射においても耐スエリング性が確認され、ODS分散による効果が高照射領域まで及ぶことが明らかになった。

*: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:094F047

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 (III)**

Naoaki Yoshida* and Hideo Watanabe*

Abstract

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

Copper Ion irradiation experiment was performed on high nickel austenitic stainless steels at swelling peak temperature for ion irradiation condition (923K). Up to 150 dpa, the high nickel austenitic stainless steels showed the strong void swelling resistant. This is explained by the effect of higher nickel content and radiation induced phosphide formation in the alloys.

From previous HVEM study, oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels prepared at Ar and He atmosphere, on the other hand, showed relatively higher void swelling under electron irradiation. But in the present study, prominent void swelling was not detected at 723K up to 100 dpa. These results revealed that the effects of nickel content and oxide dispersion are essential for suppressed void swelling at higher dose levels.

* Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

JNC: Material Monitoring Section, Fuels and Materials Division.

目 次

1章 前書き	1
1.1 研究内容と報告書の構成	1
1.2 緒言	1
2章 イオン照射による重照射実験及びその評価法	1
2.1 動燃オーステナイト系ステンレス鋼試料	1
2.2 動燃フェライト系ステンレス試料	2
3章 イオン照射実験結果	3
3.1 動燃オーステナイト系ステンレス鋼	3
3.2 動燃フェライト系ステンレス鋼	4
4章 考察	4
4.1 動燃オーステナイト系ステンレス鋼	4
4.2 動燃フェライト系ステンレス鋼	5
5章 総括	7
参考文献	8

図表

図及び表の説明

表1	動燃提供高ニッケルステンレス鋼の成分分析結果	9
表2	動燃提供ODSステンレス鋼の成分分析結果	10
表3	ODSステンレス鋼の研磨に用いた研磨液	10
表4	ODSステンレス鋼の背面研磨概略(上;研磨条件、下;研磨速度)	11
図1	TP1145、P203及びP204の内部組織(923K, 150dpa)	12
図2	8NKB1 及び 8NKB2 の内部組織-転位条件(923K, 150dpa)	12
図3	8NKB1 及び 8NKB2 の内部組織-ボイド条件(923K, 150dpa)	13
図4	8NKB2の高照射実験(923K, 440dpa)	13
図5	PNC316鋼の内部組織変化(873K)	14
図6	PNC316鋼の内部組織(CW 材、923K)	14
図7	薄膜条件で照射された組織の内部組織発達(Ar雰囲気MA材、723K) ..	15
図8	薄膜条件で照射された組織の内部組織発達(He雰囲気MA材、723K) ..	15
図9	40dpa 照射後の内部組織(バルク条件、723K)	16
図10	100dpa照射後の内部組織(バルク条件、723K)	17
図11	ボイド数密度とサイズの照射量依存性(723K)	18

1章 前書き

1.1 研究内容と報告書の構成

報告書は6章よりなり、第1章前書きは、研究の目的とその背景及び研究内容を述べたものである。第2章は、照射試料及びイオン照射実験の詳細をのべ、第3章では、動燃作成の ODS フェライト鋼及び高ニッケルオーステナイトステンレスの重照射実験を行い、内部組織の観察を行うことにより、酸化物分散粒子とスエリング抑制効果との関係をまとめたものである。第4章では、本イオン照射から得られた知見を考察し、第5章総括では本結果のまとめをおこなうと共に、これの知見から今後の研究の進め方について提言する。

1.2 緒言

本共同研究では、高速炉における耐照射特性に優れた炉内新材料の開発を目的として、イオン照射によるシュミレーション照射試験を利用し、1)オーステナイト系モデル合金に形成されるリン化物の重照射環境下での動的挙動(平成7年度)、2)照射環境下で常に問題となる温度変動効果の評価解析(平成8年度)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して研究を実施した。

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、イオン照射(10^{-3} dpa/s 程度)で高速炉(10^{-6} dpa/s 程度)照射温度とほぼ同一の内部組織が得られる温度条件にて照射実験を行った。

今年度(平成9年度)は、以上の高純度モデル合金系での知見を基に、動燃にて試作された高ニッケルオーステナイト系ステンレス及び ODS 分散強化フェライト系ステンレス鋼に対して、照射量としては最大400dpa 程度まで行い、高照射量まで耐えうる高速炉炉内材料の開発とその損傷機構解明を目的としている。

2章 イオン照射による重照射実験及びその評価法

2.1 動燃オーステナイト系ステンレス鋼試料

本実験の高ニッケルオーステナイト系ステンレス鋼の供試材は、以下の5種類で動燃より提供をうけている。

- (1) TP1145 (溶体化処理材)
- (2) P203 (溶体化処理材)
- (3) P204 (溶体化処理材)
- (4) 8NKB1 (溶体化処理材)
- (5) 8NKB2 (溶体化処理材)

表1にサンプルの成分組成の分析結果を示す。本研究では、照射イオン種として 2.4 MeV の Cu^{2+} を用いた。温度条件は、スエリングのピーク温度と予測される 923K で 150dpa まで照射をおこなっており、最大の損傷ピークは表面から 600nm の深さ^(1,2) 近傍である。尚、本研究では、上記5種類の高ニッケルとその耐スエリング特性を比較する目的で、PNC316鋼の溶体化処理材及び 20%冷間加工材を 923K 及び 873K で 150 dpa まで照射を行った。

これらの試料を、イオン照射後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^(1,2)。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。

2.2 動燃フェライト系ステンレス試料

本実験の ODS フェライト系ステンレス鋼の供試材は、アルゴン雰囲気及びヘリウム雰囲気中でメカニカルアロイニング (以下、MA という) 処理を行った以下の4種類で、動燃より提供をうけている。

- (1) MA 雰囲気 (Ar)、再結晶温度 1100℃、冷間加工度 0%
- (2) MA 雰囲気 (Ar)、再結晶温度 1100℃、冷間加工度 20%
- (3) MA 雰囲気 (Ar)、再結晶温度 1100℃、冷間加工度 40%
- (4) MA 雰囲気 (He)、再結晶温度 1100℃、冷間加工度 0%

表2にサンプルの成分組成の分析結果をしめす。MA 雰囲気 (Ar) 試料における残留アルゴン量は 46ppm であるのに対して、MA 雰囲気 (He) 試料における、残留ヘリウム量は 2.8 から 3.3ppm 程度である。

本研究では、予め電子顕微鏡試料として観察可能な厚さまで研磨した試料 (以後、

薄膜試料という)及び照射後、既に報告済み^(1, 2)の方法により損傷ピーク近傍を研磨した試料(以後、バルク試料という)の2種類の試料を準備した。試料の電解及び化学研磨の条件等を表3及び4に示す。イオン照射温度は、723Kで最大照射量は薄膜条件及びバルク条件でそれぞれ 30dpa 及び 100dpa である。

イオン照射後、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。また、ボイドはその直径を測定した。そしてボ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 動燃オーステナイト系ステンレス鋼

5種類の合金に対して、イオン照射実験条件の中でスエリングのピーク温度である、923Kで 150dpa の照射実験を行った。図1にTP1145、P203及びP204の内部組織を示す。図2及び図3に8NKB1 及び8NKB2 の内部組織の転位条件及びボイド条件で観察した結果を示す。これらの写真より、いずれの合金においてもボイドの形成は観察されなかった。特に、P濃度が最も高い 8NKB2 では図2及び図3中で矢印で示す様に M_2P 型のリン化合物が多数観察された。

図4にこのリン濃度が高い 8NKB2 に対して923Kで440dpa まで照射した結果を示す。写真より高照射領域においてもボイドの平均直径は50nm 程度であり、スエリングも1%以下で照射特性が極めて良好であった。しかしながら、リン化合物のサイズ及び数密度は 150dpa 照射後に比べ減少している。

図5及び図6に、873K、923K の照射温度でそれぞれイオン照射した PNC316 鋼の内部組織を示す。ボイドは図5に示す様に、溶体化処理材の炭化物の近傍に矢印で示す様に僅かに形成されるが、冷間加工材では観察されなかった。また、PNC316 鋼では照射量の増加(75 から 150dpa)につれて溶体化処理材及び冷間加工材共にリン化合物の数密度が増加している。一方、リン化合物の数密度を溶体化処理材及び冷間加工材で比較すると冷間加工材の方が高い事が解る。

3.2 動燃フェライト系ステンレス鋼

3.2.1 薄膜照射実験(最大照射量;30dpa)

図7及び図8にそれぞれ、MA雰囲気(Ar)、再結晶温度1100℃、冷間加工度0%、薄膜試料及びこれ対応するMA雰囲気(He)を723Kで30dpaまで照射した試料の内部組織を示す。アルゴン雰囲気ではMAされた試料では、30dpaにおいてもボイドで観察されないが、ヘリウム雰囲気中でMAされた試料では3dpa程度の比較的低い照射量からボイドが観察されることが解る。尚、30dpa照射後に観察される最大100nm程度の欠陥は表面の荒れを反映した像であり、ボイドとは異なる。

3.2.2 バルク照射実験(最大照射量:100dpa)

図9にアルゴン雰囲気及びヘリウム雰囲気中でMAされた試料をバルク条件で40dpaまで照射した試料の内部組織を示す。図中の矢印で示す様に、ボイドは主に酸化物分散粒子とマトリクスとの近傍で形成されているが、マトリクス中ではほとんど観察されていない。この様な微小ボイドと分散粒子との位置的相関は10dpa程度の低照射量でも観察されている。

図10に100dpaまで照射した試料の内部組織を示す。この照射量ではマトリクス中及び分散粒子近傍で0.5nm程度の微小ボイドが多数観察されたが、図9で観察されたマトリクスと分散粒子との界面で形成されているボイドの成長は観察されない。また、アルゴン及びヘリウムでMAされた試料でのボイド数密度を比較すると、ヘリウム中でMAされたものがアルゴン中で処理されたものに比べ1/10程度低い。図11にボイド数密度及びサイズの照射量依存性を示す。これより、照射量の増加するにつれてサイズはほとんど増加しないが、数密度が増加することが解る。また、ボイド数密度はヘリウム中でMAされた試料の方が低い。

4章 考察

4.1 動燃オーステナイト系ステンレス鋼

本研究では、オーステナイトステンレス鋼のボイドスエリングピーク温度(923K)近傍での高照射実験を行った。その結果、動燃提供の高ニッケルオーステナイトステンレス鋼の耐ボイドスエリング特性は良好で、特にP添加によりこれまでに耐スエリング材料

の重要な因子であるとの報告例^(3~5)の多いM₂P型のリン化合物が高ニッケル鋼においても形成された。

また、PNC316 鋼を用いた実験より、照射誘起析出物であるリン化合物の数密度は冷間加工にの有無に大きく依存することが明らかになった。この PNC316 鋼で形成されるリン化合物は、高速炉照射環境下では照射量の増大に伴い数密度が減少し、ボイドスエリングが増大する^(6, 7)。一方、リン化合物の照射下での相安定性にはマトリクス中でのニッケル濃度と密接な関連があることが予測されており、この効果が材料の高ニッケル化とともに耐スエリング特性をさらに向上させる可能性がある。

4. 2 動燃フェライト系ステンレス鋼

これまで報告されている薄膜試料を用いた HVEM での実験⁽⁸⁾では、特にアルゴン中で MA された試料で大きなボイドスエリングが観察されている。本研究においても、3. 2で示した様に、薄膜試料を用いた実験では比較的低照射量でボイドが観察されたが、バルク材では高い耐スエリング特性が示された。HVEM での実験や本研究での薄膜条件でのボイドスエリングが、バルク条件での結果と大きくことなった原因として以下のことが挙げられる。

(1) 表面近傍での空孔濃度の上昇 (2) 転位密度の影響 (3) 残留ガスの影響等

(1)に関しては、格子間原子の試料表面への優先的な移動に伴い、内部で空孔濃度が上昇し、空孔型の欠陥集合体(ループ、SFT、ボイド)が優先的に形成される。(2)に関しては、薄膜照射では、試料表面近傍で転位の消滅が優先的に起こり、照射前から残留している転位密度の低下によってボイドが発生することが予測される。(3)に関しては、残留ガス(ヘリウム及びアルゴン)が表面へ拡散することにより、バルク材と比較してガス濃度に変化(減少)することによる効果等が挙げられるが、どの因子が有効に作用するかは本研究から明らかではない。

また、図9の矢印で示した様に、ボイドは比較的低照射量でも分散粒子とマトリクスとの界面に形成されるが、このボイドは照射量が増加しても成長せず、スエリングへの寄与は小さいことが本研究より明らかにされた。従って、マトリクスに対して非整合な ODS 分散粒子は、点欠陥の有効なシンクとして作用及び微小バブルの生成場所として作用し、スエリングに寄与するマトリクス中でのボイドの形成を抑制したものと考えられる。

一方、本研究では、MA雰囲気アルゴンをヘリウムに置換することにより、高照射領域でのボイドの数密度が1/100から1/10程度まで減少することが示された。しかしながら、これらの試料中のアルゴン及びヘリウム濃度は大きく異なり、ボイドの核の安定性に関して単純にアルゴンとヘリウムの効果を比較することは出来ない。ODS 分散粒子とマトリクスとの界面でのバブルの優先形成等から、現象を詳しく検討することが今後の課題である。

5 章 総括

動燃提供の高ニッケルオーステナイトステンレス鋼及びODSフェライトステンレス鋼に対して、イオンによる重照射を行い以下の事が明らかになった。

- (1) TP1145、P203、P204、8\KB1 及び 8\KB2 の耐ボイドスエリング特性は良好である。特にP添加によりこれまでに報告例の多い M_2P 型のリン化合物が高ニッケル鋼においても形成され、この効果が高ニッケル化とともに耐スエリング特性をさらに向上させる可能性がある。
- (2) P添加によりこれまでに報告例の多い M_2P 型のリン化合物が高ニッケル鋼においても形成され、この効果が高ニッケル化とともに耐スエリング特性をさらに向上させることが期待される。
- (3) ODSフェライトステンレス鋼を、薄膜条件にて照射した試料では、ボイドの形成が確認されたが、バルク試料ではスエリングは極めて低い。
- (4) 照射量が比較的低い段階(例えば 10dpa 程度)においても、ODS粒子とマトリクスとの界面にボイドが優先的に形成される。しかしながら、このボイドは照射量が増大(100dpa 程度)しても成長せずスエリングへの寄与は小さい。
- (5) MA雰囲気アルゴンからヘリウムに置換することにより、高照射領域でのボイドの数密度が1/100から1/10程度まで減少する。

以上の結果より、ニッケル量の増加(オーステナイト系ステンレス鋼)や粒子分散効果(フェライト系ステンレス鋼)が、高速中性子重照射環境下でのボイドスエリング抑制にきわめて重要であることが改めて明らかとなった。

参考文献

- [1] 吉田直亮他、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 TY9606 98-007, 1996.
- [2] 吉田直亮他、オーステナイト鋼における析出物の照射安定性評価(II),
PNC TY9606 98-008, 1997.
- [3] H. Watanabe, T. Muroga and N. Yoshida, Effects of radiation on Materials, ASTM
STP 1175(1993) p.951
- [4] I. Sibahara, S. Ukai, S. Onose and S. Shikakura, J. Nucl. Mater., 204(1993)131
- [5] I. Sibahara, N. Akasaka, S. Onose and H. Okada and S. Ukai, J. Nucl. Mater.,
212-215(1994)487
- [6] S. Ukai, N. Akasaka, K. Hattori and S. Onose, Effects of radiation on Materials,
ASTM STP 1352(1999) p.808
- [7] H. Watanabe, T. Muroga and N. Yoshida, J. Nucl. Mater., 228(1996)261
- [8] 高橋平七郎他、ODS 鋼の電子線による照射特性評価、
PNC ZY9600 96-002, 1996.

表1 動燃提供高ニッケルステンレス鋼の成分分析結果

	成分組成(wt%)															
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	B	N	Al	Nb	Ti	V	O
TP1145	0.010	0.022	0.12	<0.005	0.0020	40.08	15.11	2.29	2.28	—	0.125	<0.005	0.21	—	—	0.0071
P203	0.021	0.018	0.12	0.023	0.0020	35.39	15.01	2.52	1.66	0.0041	0.0890	—	0.17	—	0.28	—
P204	0.066	0.013	0.003	0.024	0.0016	35.45	15.08	2.61	1.66	0.0040	0.0185	—	0.25	—	0.41	—
8NKB1	0.057	0.12	0.20	0.020	0.0007	36.1	14.4	2.0	1.9	0.0044	0.018	0.7	0.17	0.30	0.32	0.0017
8NKB2	0.061	0.12	0.20	0.09	0.0005	36.0	14.3	2.0	1.9	0.0046	0.031	<0.05	0.17	<0.05	0.33	0.0022

表2 動燃提供ODSステンレス鋼の成分分析結果

MA 雰囲気	成分組成(wt%)															
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Al	W	B	Y	O	N	Ar	He
Ar	0.031	0.03	0.10	0.002	0.004	0.041	11.38	0.10	0.004	1.99	0.0019	0.16	0.12	0.017	0.0046	-
He	0.023	0.03	0.045	0.002	0.003	0.033	11.68	0.10	0.003	1.97	0.0012	0.16	0.12	0.009	-	*

表3 ODSステンレス鋼の研磨に用いた研磨液

電解研磨液	フッ酸：2.5% 硫酸：5% メタノール：92.5%
Jet 研磨液	過塩素酸：5% 酢酸：95%

	電圧	温度
電解研磨条件	25V	-25℃
Jet 研磨条件	60V	室温

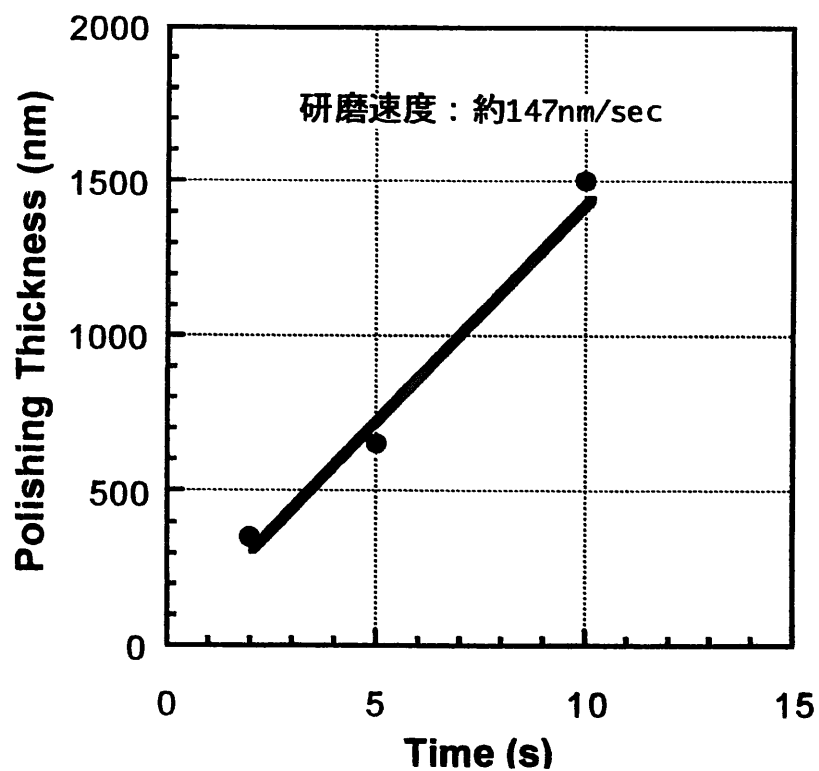


表4 ODSステンレス鋼の背面研磨概略(上;研磨条件、下;研磨速度)

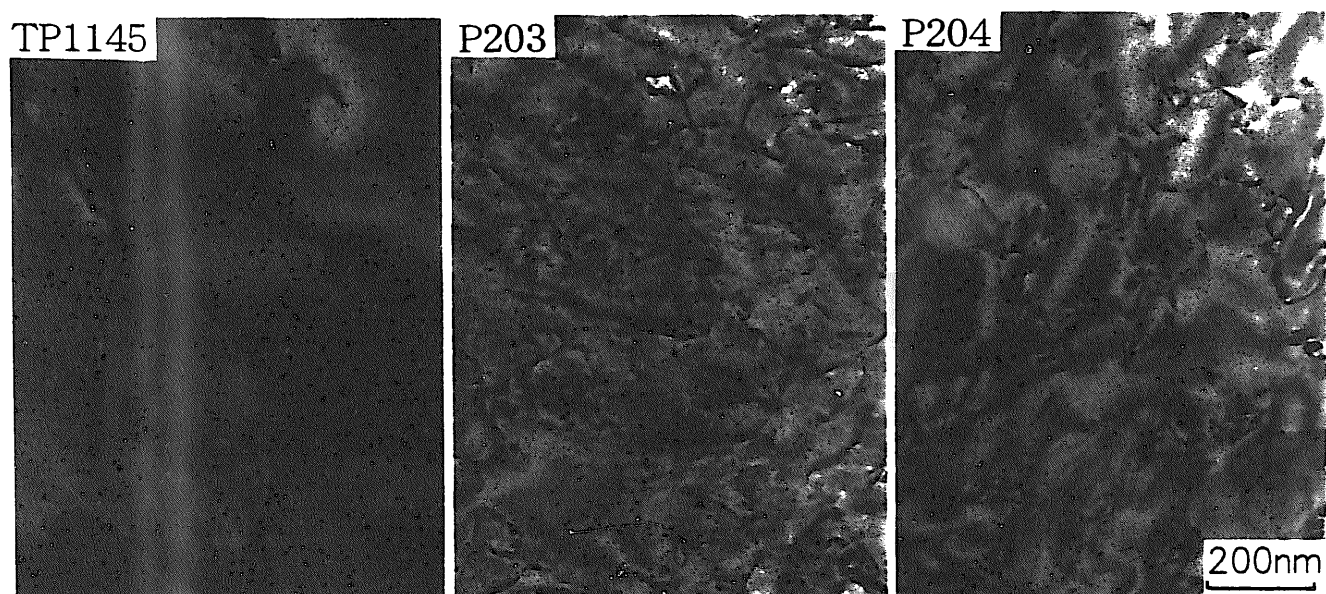


図1 TP1145、P203及びP204の内部組織(923K, 150dpa)

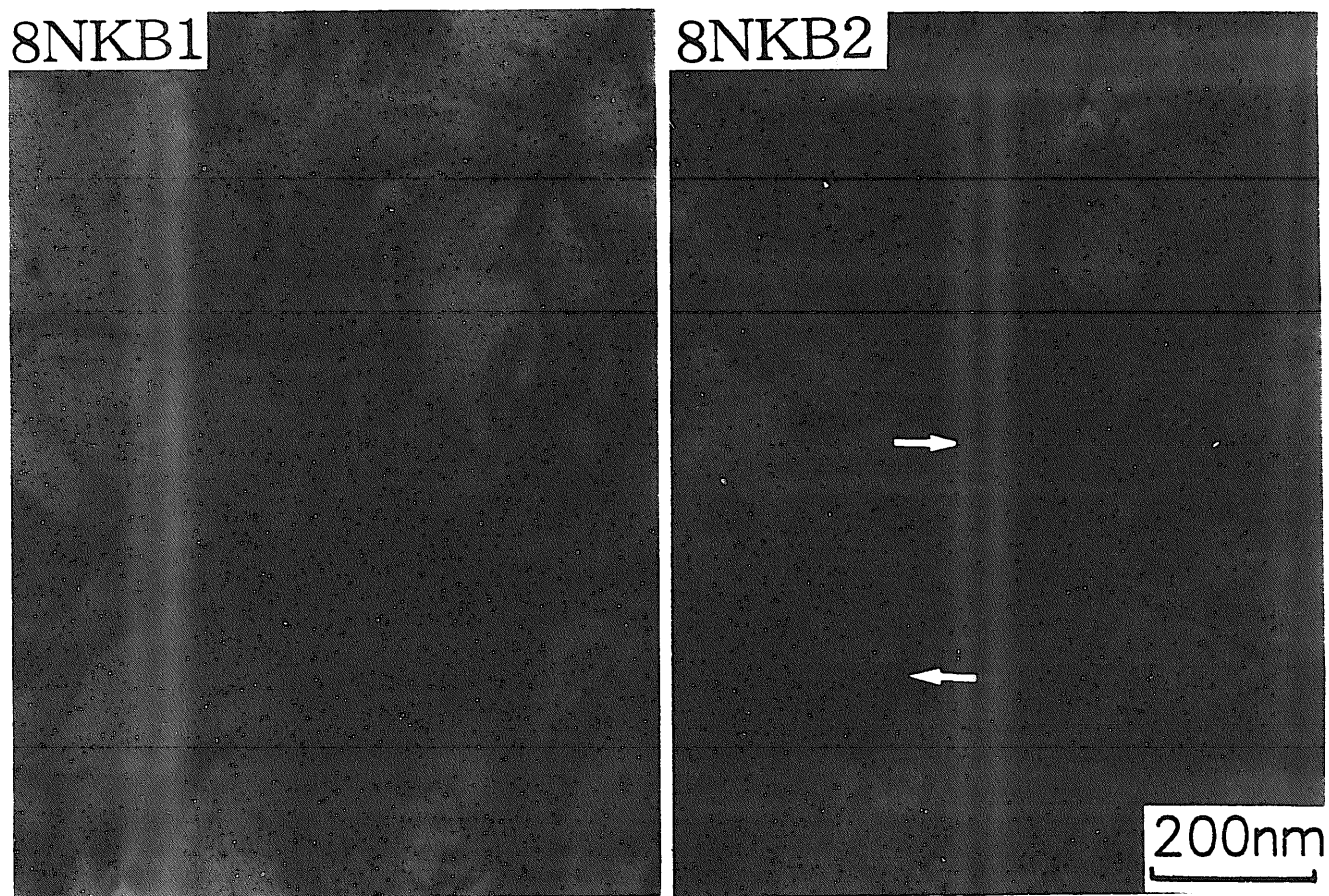


図2 8NKB1 及び 8NKB2 の内部組織-転位条件(923K, 150dpa)

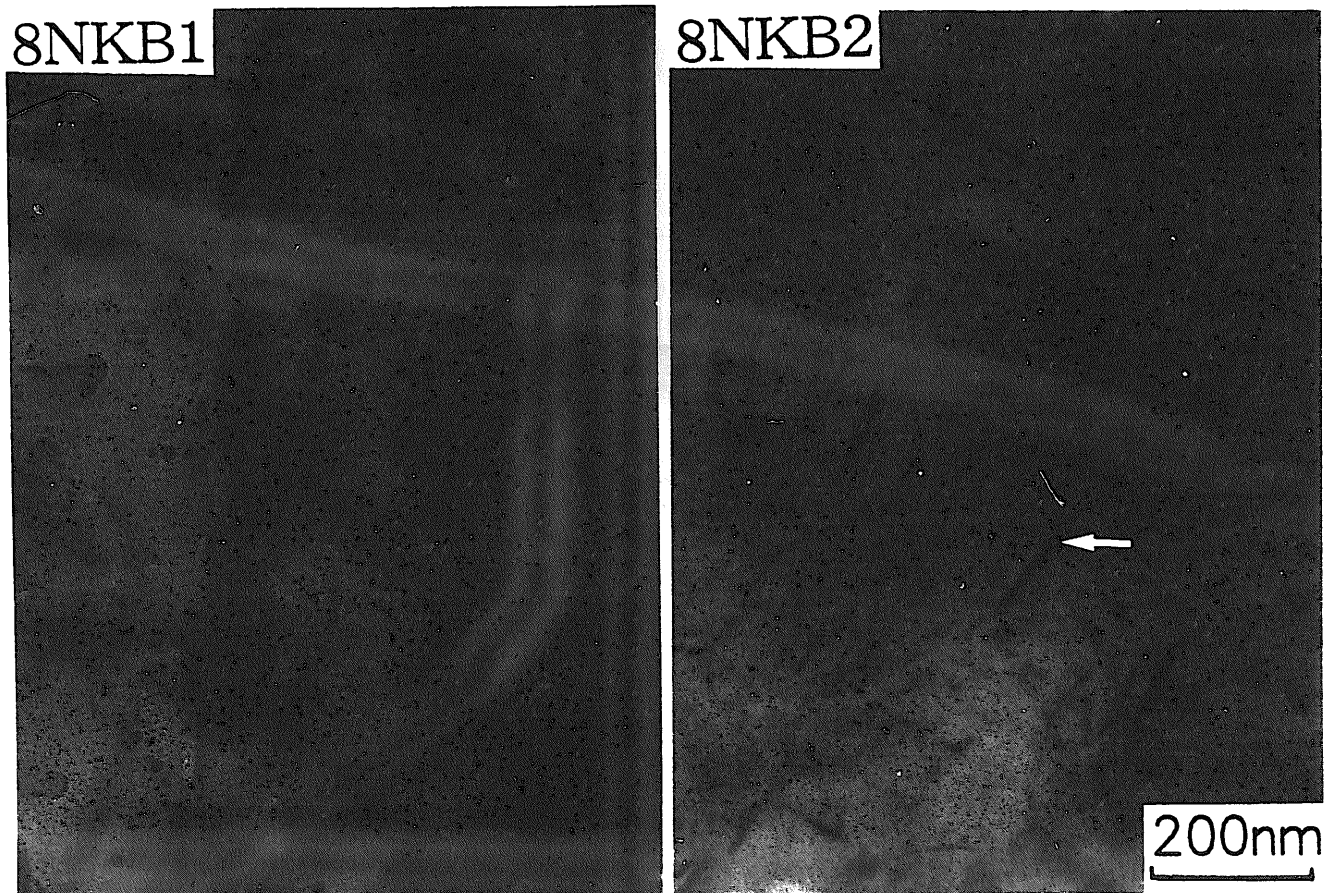


図3 8NKB1 及び 8NKB2 の内部組織-ボイド条件(923K, 150dpa)

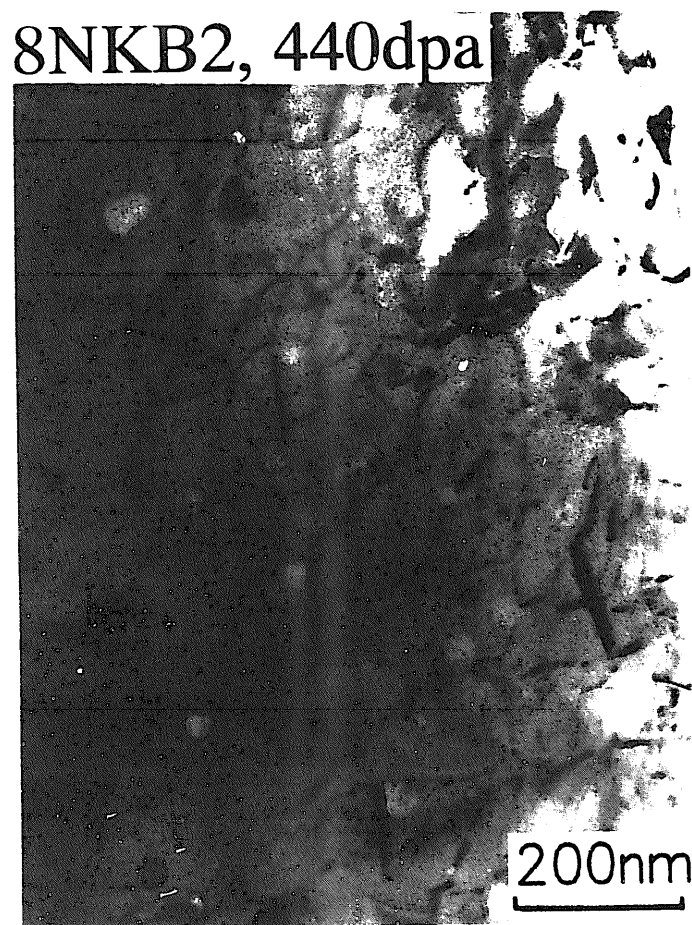


図4 8NKB2の高照射実験(923K, 440dpa)

PNC316鋼のイオン照射(873K)

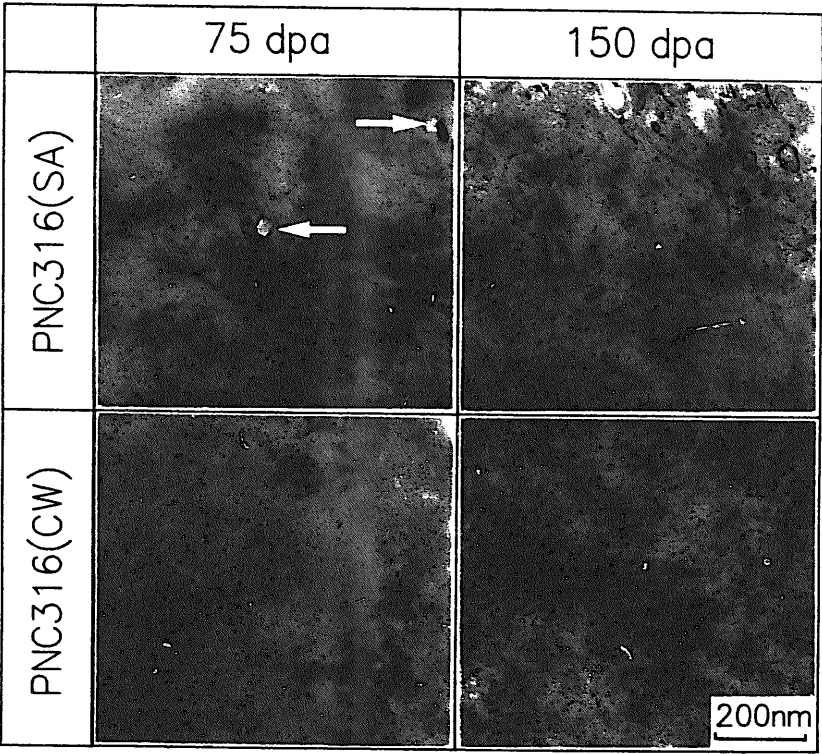


図5 PNC316鋼の内部組織変化(873K)

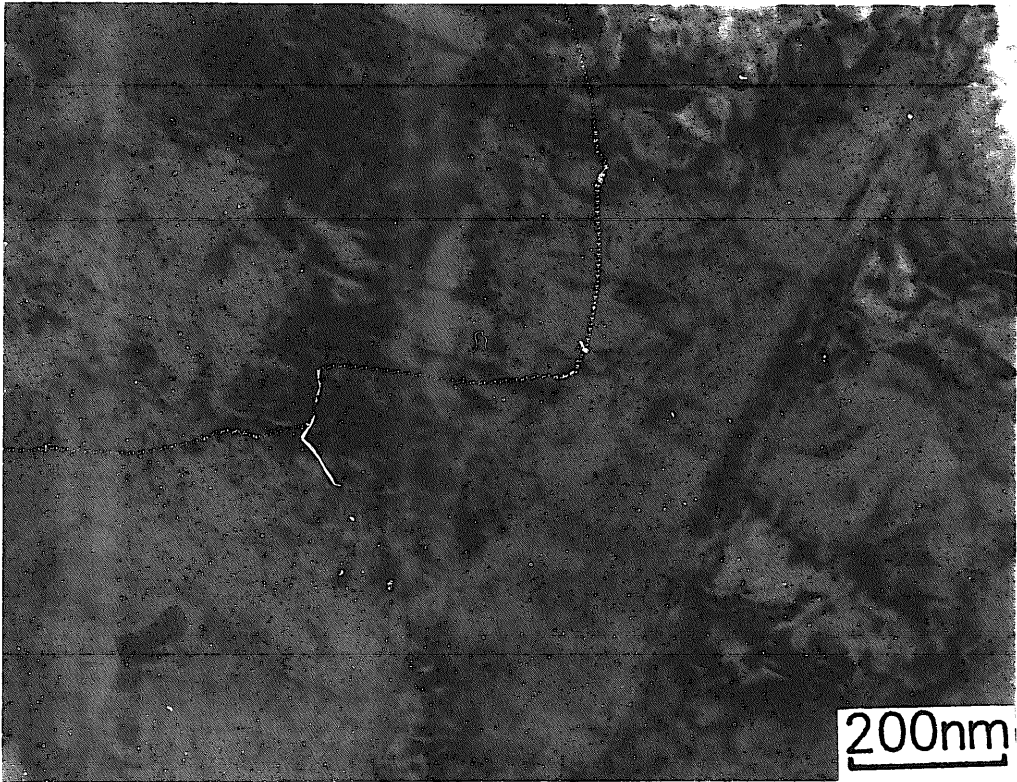


図6 PNC316鋼の内部組織(CW 材、923K)

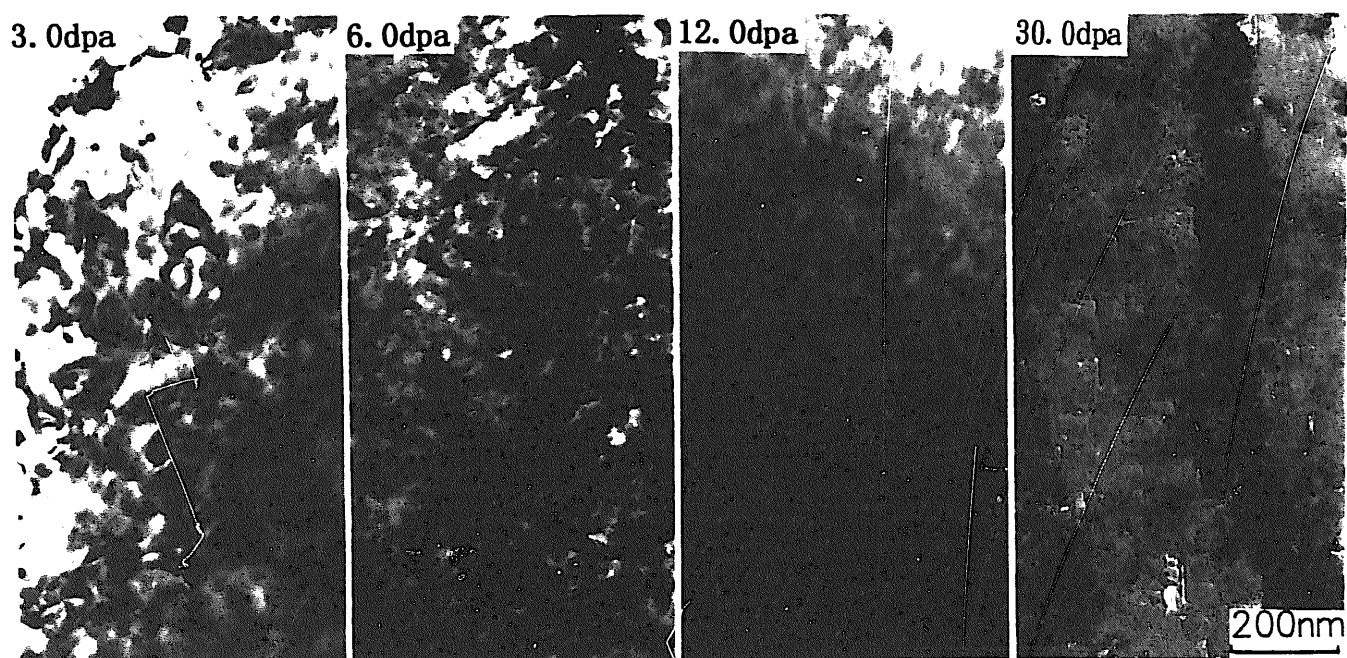


図7 薄膜条件で照射された組織の内部組織発達(Ar雰囲気MA材、723K)

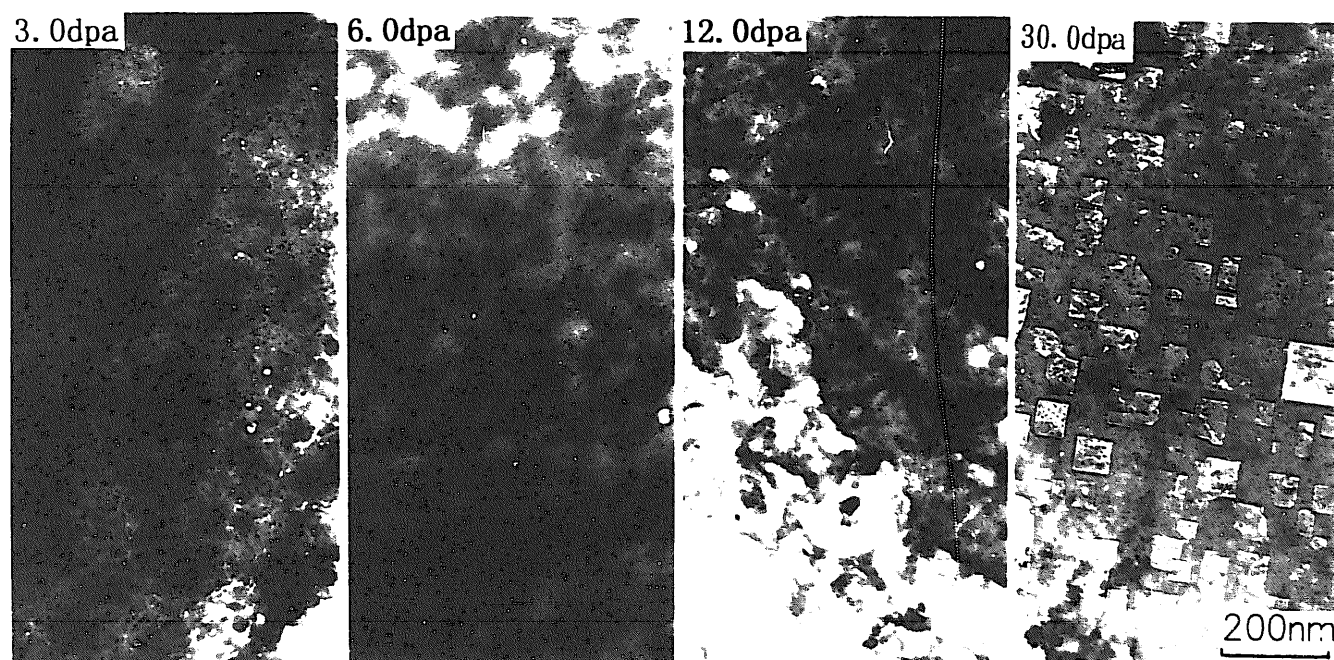


図8 薄膜条件で照射された組織の内部組織発達(He雰囲気MA材、723K)

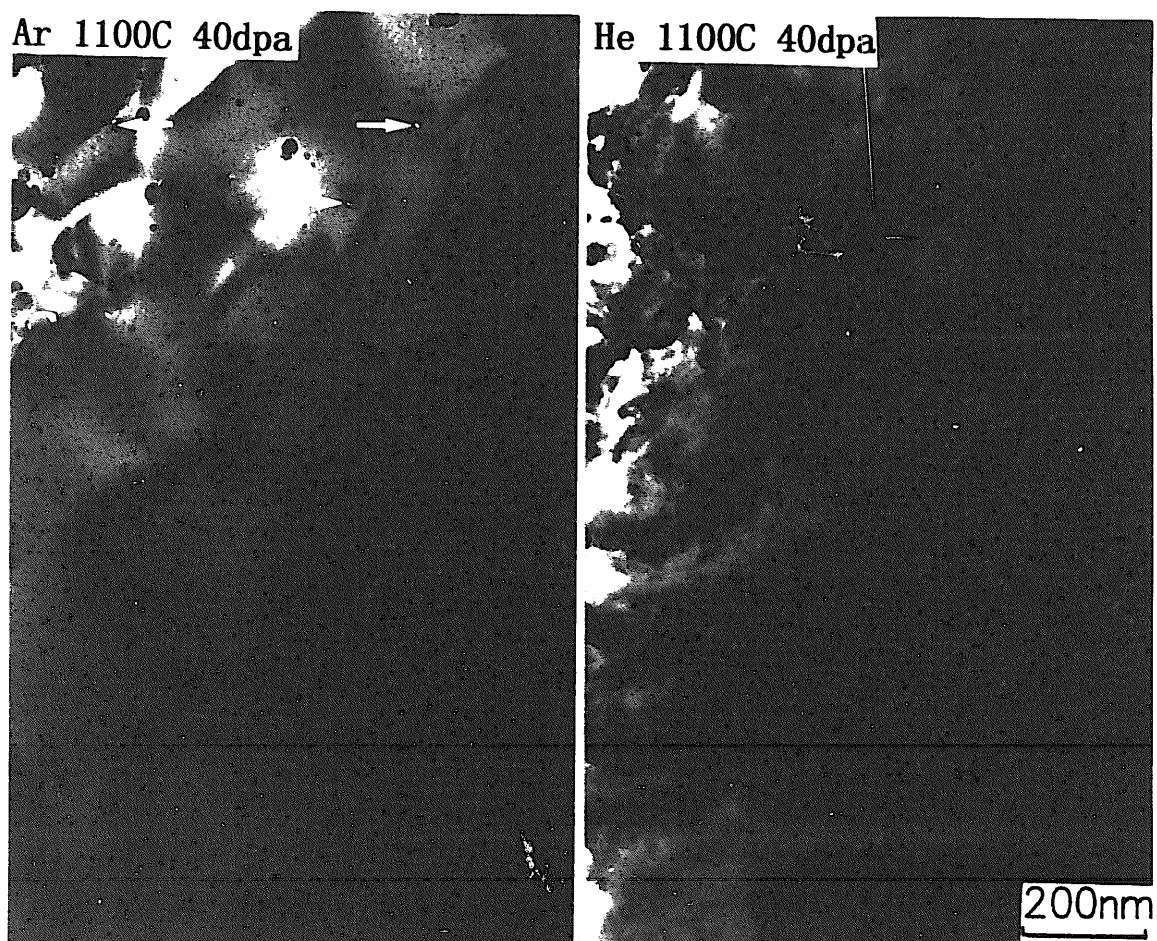


図9 40dpa 照射後の内部組織(バルク条件、723K)

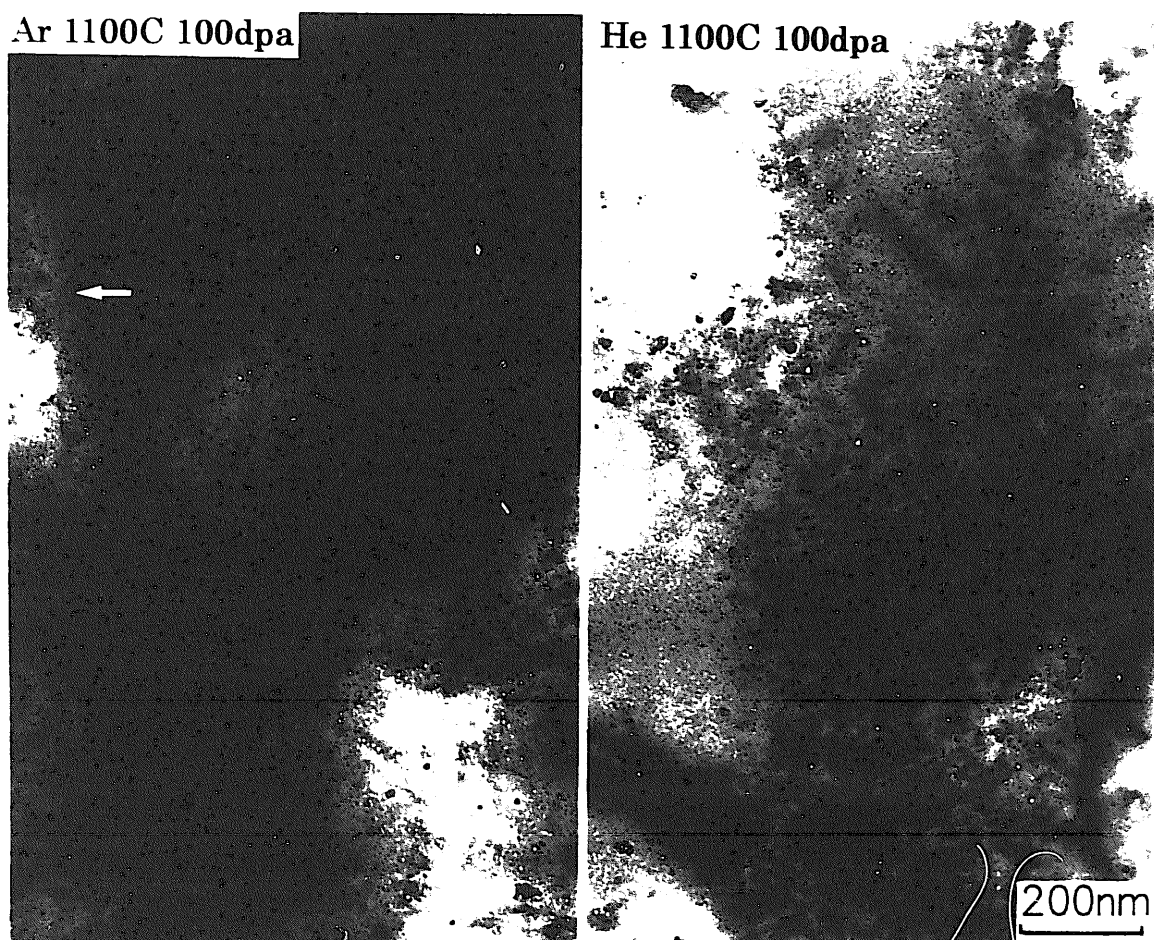


図10 100dpa照射後の内部組織(バルク条件、723K)

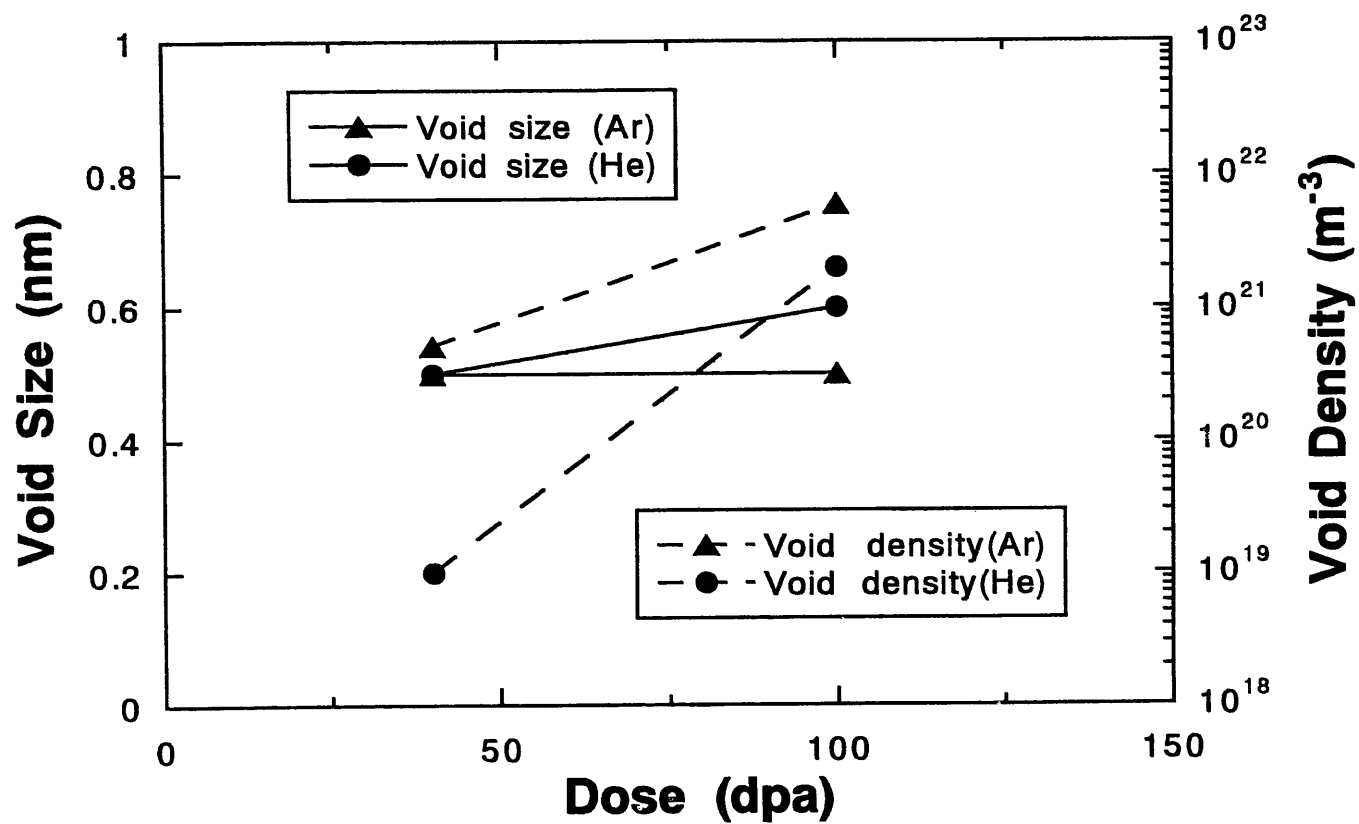


図11 ボイド数密度とサイズの照射量依存性(723K)