



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	316ステンレス鋼のボイドスウェリングと偏析現象
Author(s)	竹山, 太郎; Takeyama, Taro; 高橋, 平七郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 157-165
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41740
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_157-166.pdf



316 ステンレス鋼のボイドスウェリングと偏析現象

竹山 太郎 高橋平七郎 大貫 惣明* 望月 進*

佐藤 義一* 小山内 寿 永戸 栄男**

(昭和 57 年 6 月 15 日受理)

Void Swelling and Segregation Phenomena in 316 Stainless Steel

Taro TAKEYAMA, Heishichiro TAKAHASHI, Soumei OHNUKI,
Susumu MOCHIZUKI, Yoshikazu SATO, Hisashi OSANAI and Yoshio NAGATO
(Received June 15, 1982)

Abstract

The characteristics of void swelling and irradiation-induced segregation in Ti-modified 316 stainless steel were investigated by electron-irradiation in the temperature range between 673 and 823 K using high voltage electron microscopy.

The peak void swelling, of which value was about 7% at 8.5 dpa was recognized at 823 K. The increase of the swelling is well described by an empirical equation, $\Delta V/V = N_v F (\phi t - \phi t_0)^n$ and its fluence exponent n was close to a value 3/2 indicating vacancy diffusion-limited void growth.

The solute concentration in the region including voids after irradiation changed and Ni, Si, and Ti enriched at voids, while Cr and Mo tended to be depleted from the voids. From these results it was indicated that void swelling could be affected due to an effect of solute segregation around voids.

1. 序 論

316 ステンレス鋼はすでに原子炉材料として実用に供されているばかりでなく、さらに、将来その実用化が期待されている高速増殖炉用燃料被覆管材料および核融合炉第一壁材料として最も注目されている材料である。しかし、長期間にわたり高エネルギー中性子の照射を受けると照射中に生成される過剰空孔の集合によりボイドスウェリングを生じ¹⁾材料の寸法変化や劣化の原因となる。したがってこれら高温、高エネルギーの重照射環境に耐え得る材料の改良、開発が要求されている。しかし、中性子照射下における実験には長期間の照射を要すること、並びに核融合炉条件下の照射実験ができないため、現在は短時間で高照射量を得ることのできる種々のイオンや電子線によるシミュレーション照射研究²⁻⁴⁾が多く行なわれている。なかでも超高圧電子顕微鏡による電

附属金属化学研究施設 金属物理部門

* 超高圧電子顕微鏡研究室

** 現在、京都セラミックス株式会社勤務

電子線照射研究は実際に材料内部に生ずる照射損傷の諸過程を実験条件を制御しつつその場観察、できることからとくに注目されている。また、照射中には相変化や⁵⁾溶質元素の偏析現象^{6,7)}が知られておりこの偏析過程の解明とスウェリングとの関係も重要な課題となっている。

本研究では現在、核融合炉第一壁材料として有望視されている 316 ステンレス鋼に Ti を添加した改良型ステンレス鋼を用い、ボイド形成、スウェリング特性および溶質元素の濃度分布について電子線照射によって研究した。

2. 実験方法

2.1 実験試料

表1 試料の化学成分

C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo	Ti	S	B	Fe
0.06	0.53	1.79	0.027	14.57	16.22	2.37	0.24	0.009	0.035	bal.

試料は 0.24% Ti を添加した改良型ステンレス鋼でその主な成分を表 1 に示す。冷間圧延により厚さ 0.1 mm の板にした後に打ち抜きにより直径 3 mm の小円板とした。熱処理は真空度 6×10^{-4} Pa の石英管中で 1323 K, 10 分間焼鈍し水中へ急冷することにより行なった。電子顕微鏡による照射用薄膜は噴射研磨と仕上研磨法による電解研磨によって作製した。

2.2 照射条件およびボイドスウェリング測定

試料の電子線照射は HU-1300 超高压電子顕微鏡を用い加速電圧 1000 KV で行なった。照射温度は 573—873 K の間で 50 K 間隔である。照射領域は直径約 $4 \mu\text{m}$ でこの領域の平均電子線密度は約 $3 \times 10^{19} \text{e}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ でこれは原子の損傷速度約 $1 \times 10^{-3} \text{dpa/s}$ (displacement per atom per second) に相当する。照射損傷速度は結晶方位に依存することから本研究では {110} 面方位の結晶粒に限り照射した。

ボイドスウェリング量 ($\Delta V/V$) はボイドを球形と仮定し一定体積 (V) 内のボイド数 (N_v) と一個のボイド体積の積 ($N_v \times (4\pi/3 r_v^3) = \Delta V$, r_v はボイド半径) から求められる全ボイド体積と測定域の体積の比として測定した。なお試料膜厚測定はステレオ観察法を用いて行なった。

2.3 EDX による元素分析

照射領域における合金元素の濃度分析を行なうため 200 KV 電子顕微鏡に付設されているエネルギー分散型 X 線アナライザー (EDX) を使用した。分析に用いた最小ビーム径は直径約 10 nm である。分析領域の膜厚は約 400 nm と薄いため特性 X 線の発生領域の広さに対する影響は無視できるものとした。照射で形成したボイド近傍の溶質の濃度変化を調べるため、ボイドの中心領域、ボイドと素地 (マトリックス) を含む領域さらにその近傍のマトリックスの数点について分析した。分析は Fe, Ni, Cr, Mo, Ti および Si の主なる溶質原子 6 種の元素について行ない、各々の $K\alpha$ 線 (又は $L\alpha$) のカウント数およびバックグラウンドのカウント数から X 線発生効率および検出効率を考慮して定量的 (重量%) に求めた。

3. 実験結果

3.1 ボイド形成とスウェリング

写真 1 (a-d) は 673 K で約 160 分間照射 (9.6 dpa) した照射過程における点欠陥集合体形成

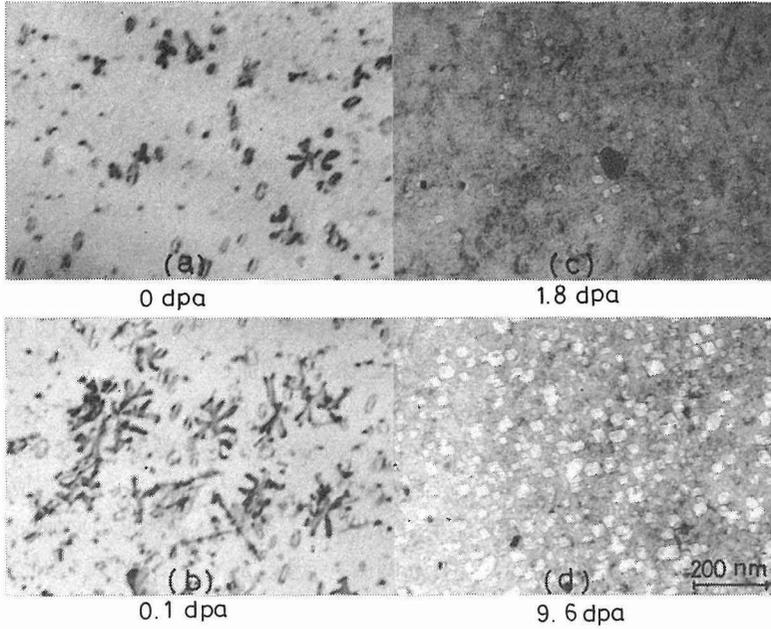


写真 1 673K の温度で電子線照射したときの転位ループおよびボイドの照射量による変化

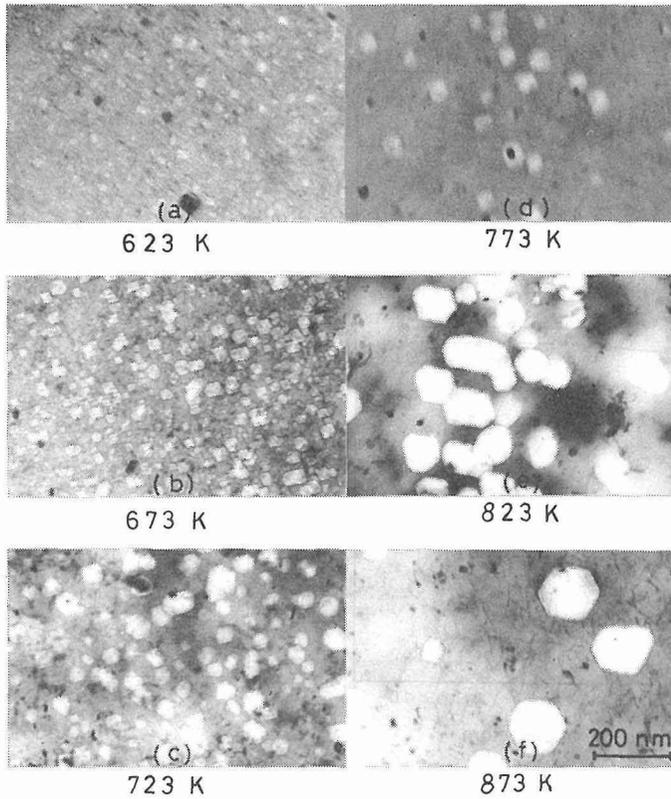


写真 2 一定照射量 (8.5dpa) におけるボイド分布と照射温度の関係

の例を示す。照射開始後数十秒で格子間原子が集合、成長し転位ループを形成(写真1(a))した。これらループは照射とともに成長し、写真1(b)に示すごとく不規則な形状の転位ループとなり、しだいに全転位密度を増大し、さらに照射を続けると写真1(c)のごとくボイドが均一に多数形成された。これらボイドは照射を続けることによって成長し(写真1(d))大きなボイドとして分布する。このような照射によるボイド形成、成長過程は他の照射温度においても観察された。写真2(a-f)は623から873 Kの温度で照射したときの一定照射量(8.5 dpa)でのボイド分布を示す。同一照射量にもかかわらずボイド寸法、ボイド数は明らかに温度により異なり、低温ほどボイド径は小さく、またその数は多い。

以上のように種々の温度での照射で生じたボイドの数密度と照射量の関係を図1に示す。623 K-723 Kの温度では約5 dpa 照射量までボイド数は徐々に増加し、その後一定となる。773 Kでは照射量にほとんど依存せずほぼ一定の数密度となる。さらに823 Kの高温照射では照射初期で数密度はほぼ一定で3 dpa以上の高照射では逆に減少傾向にある。この数密度の変化はボイド成長過程におけるボイドの合体によるとみられる。また、873 Kでは全体としてボイド形成は少ないが大きく成長したボイド間に新たなボイドが発生することによりボイド数密度の増加を示した。図2は一定の照射後におけるボイドの数密度と温度の関係を示す。ボイドは623 K照射で最も高く照射量8.5 dpaで約 $7 \times 10^{21}/\text{m}^3$ の数密度となり、照射温度の上昇とともに減少し773 Kでは $2 \times 10^{21}/\text{m}^3$ となる。しかし823 Kでは照射温度の上昇にもかかわらず数密度の減少は認められずむしろ僅かながら増大の傾向にある。さらに高温になると再び急激に減少した。次にボイド平均径の変化を照射量との関係で示したのが図3である。各温度とも照射とともに成長し、その成長割合は高

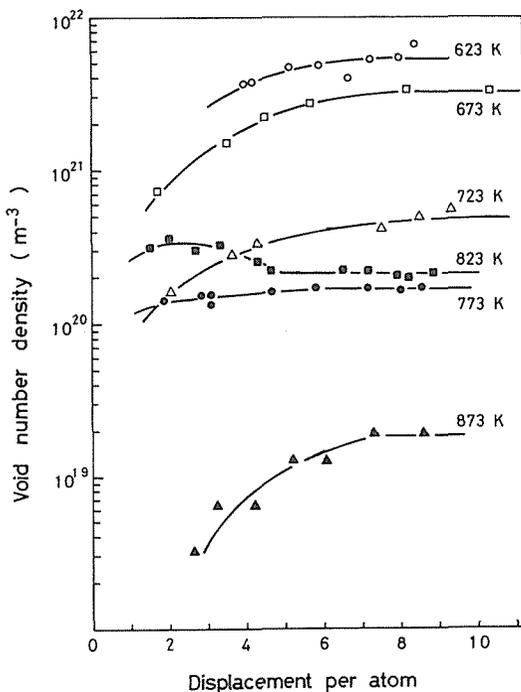


図1 種々の照射温度におけるボイド数密度の照射量依存

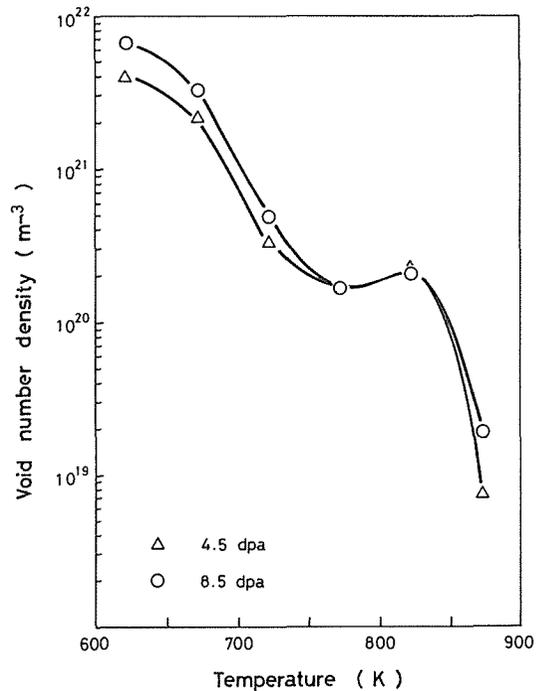


図2 一定照射量におけるボイド数密度と照射温度の関係

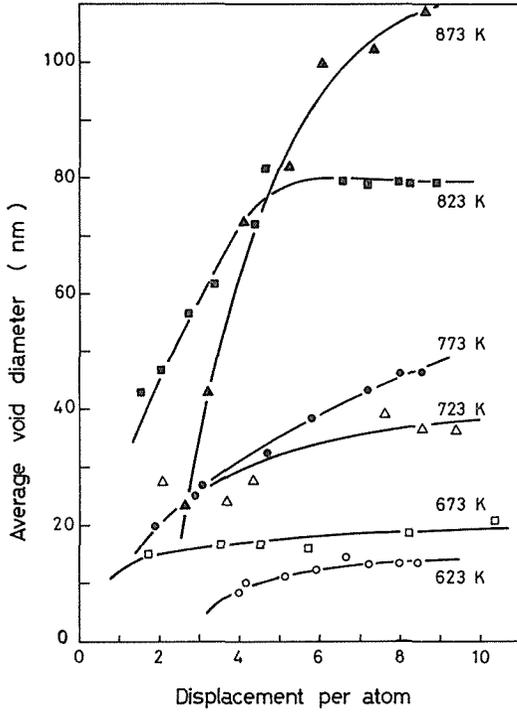


図 3 種々の照射温度における平均ボイド径の照射量依存

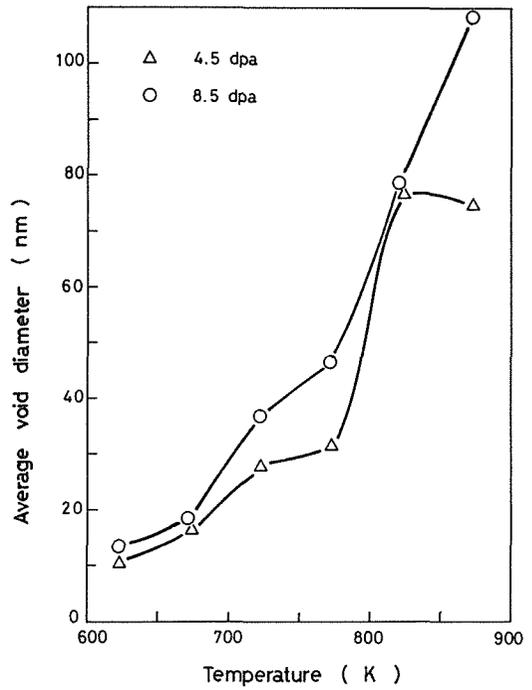


図 4 一定照射量における平均ボイド径と照射温度の関係

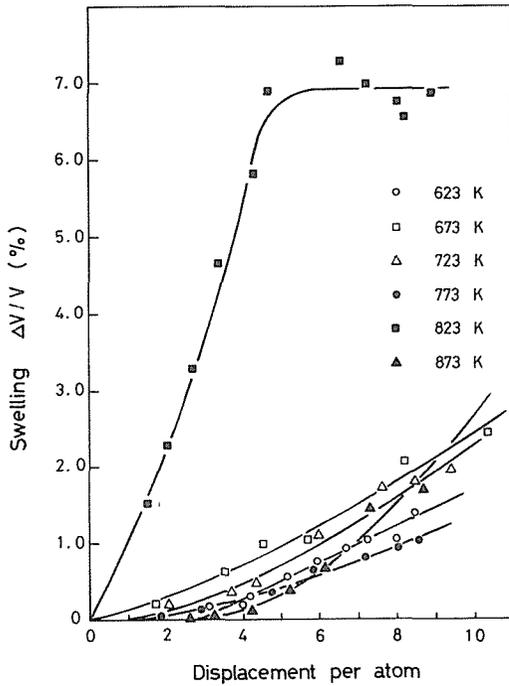


図 5 種々の照射温度におけるボイドスウェリングの照射量依存

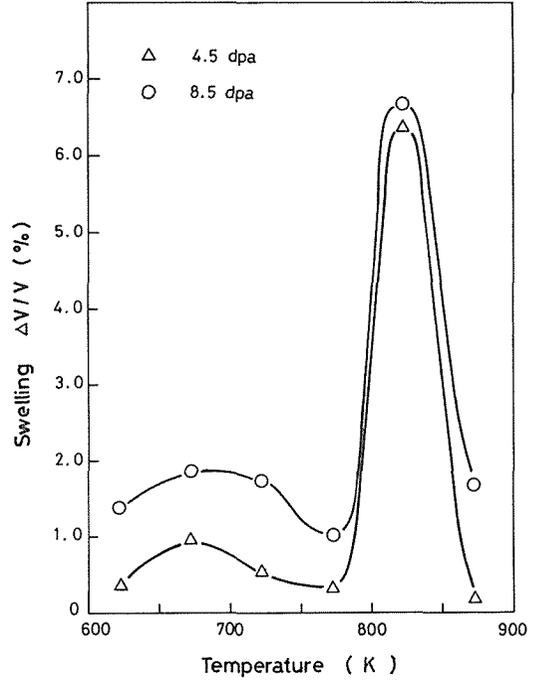


図 6 一定照射量におけるボイドスウェリングと照射温度の関係

温ほど高い。とくに 823 K ではポイド成長は急速であり、高照射量ではその成長が停止しているのが分る。図 4 は照射量一定でのポイド平均径と温度の関係を示す。ポイド数密度の場合と逆にポイド径は高温ほど大きい。

以上のポイド数、ポイド径の測定結果に基づきポイドスウェリング量を求めた。図 5 はポイドスウェリング量と照射量の関係を示す。照射量とともにスウェリングは増大する。図 6 は一定量の照射後のスウェリングと温度の関係を示す。図より明らかなごとく 823 K でスウェリングの最大が現われ、その値は約 7% 近くに達する。

3. 2 照射誘起溶質濃度変化

長時間照射で形成したポイドおよびその近傍における溶質濃度変化を調べる目的からポイドを含む近傍を EDX 分析した。図 7, 8 はその例を示す。図 7 は 723 K で 11 dpa, 図 8 は 823 K で 11 dpa 照射後の分析結果である。723 K 照射ではポイド位置においてかなりな濃度変化が Ni, Cr で認められ Ni は減少, Cr は増加している。また、僅かながら Ti はポイドで偏析傾向を示している。これに対し Mo は逆にその濃度の減少傾向にある。照射による溶質濃度変化は 820 K で顕著に認められその分析結果(図 8) から明らかなごとく, Ti, Si および Ni はポイド位置で相当に高い濃度

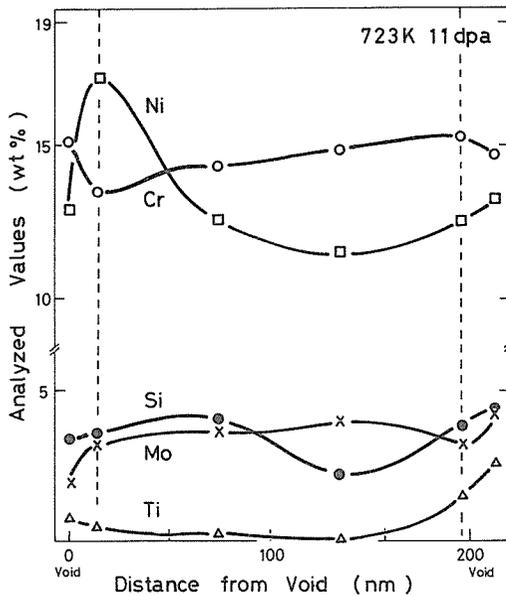


図 7 723K の温度で照射量 11 dpa まで照射した後のポイドおよびポイド近傍における溶質濃度変化

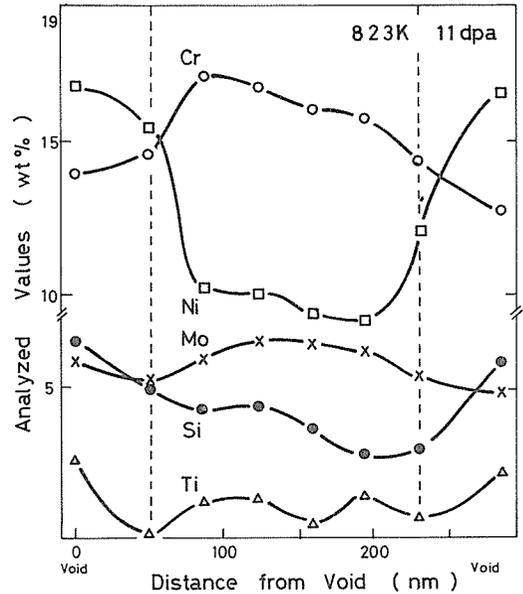


図 8 723K の温度で照射量 11 dpa まで照射した後のポイドおよびポイド近傍における溶質濃度変化

となっていた。これに対し Cr 濃度は減少し, Mo も僅かながら低下しているのが認められた。この溶質濃度変化は他の照射温度においても同様に検出された。

4. 考 察

4. 1 スウェリング挙動の解析

Balluffi らによると⁸⁾ポイドへの原子空孔(以下空孔と称す)流入速度はポイド周囲に球状の拡散領域と準定常状態を考えた場合、次式で表わすことができる。

$$\frac{dn_v}{dt} = \frac{4\pi D r_v (\bar{c} - C_o)}{1 + \frac{D}{r_v \cdot K}} \quad (1)$$

n_v はポイドに流入する空孔数, t は時間, D は空孔拡散係数, r_v はポイド半径, \bar{c} は定常空孔濃度, C_o は熱平衡空孔濃度, K は定数である。(1)式で $r_v \cdot K \gg D$ のときは拡散律速となり空孔の流入速度は(2)式で表わされる。

$$\left(\frac{dn_v}{dt}\right)_o = 4\pi K D r_v (\bar{c} - C_o) \quad (2)$$

また, $r_v K \ll D$ のときは表面反応律速となり, 空孔流入速度は次式のようになる。

$$\left(\frac{dn_v}{dt}\right)_s = K \cdot 4\pi r_v^2 (\bar{c} - C_o) \quad (3)$$

n_v 個の空孔流入によるポイド半径 r_v の変化は空孔の有効体積を Ω とすると(4)式で表わされる。

$$\frac{dr_v}{dn_v} = \frac{\Omega}{4\pi r_v^2} \quad (4)$$

従って, ポイド半径の時間的変化は次のようになる。

$$\frac{dr_v}{dt} = \frac{\Omega}{4\pi r_v^2} \cdot \frac{dn_v}{dt} \quad (5)$$

(2)式および(5)式を用い積分するとポイド半径と時間との間に次の関係が得られる。

$$r = \{2 D \Omega (\bar{c} - c_o)\}^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (6)$$

いま体積 V 中にポイドが N_v 個存在した場合のポイドスウェリング ($\Delta V/V$) は次式により表わされる。

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4\pi}{3} (2 D \Omega)^{3/2} \cdot \{(\bar{c} - c_o) \cdot t\}^{3/2} \quad (7)$$

すなわち, スウェリング量は拡散律速の場合, 照射時間の $\frac{3}{2}$ 乗に比例して増大することを示す。一方, 表面反応律速の場合は(3), (5)式から同様にして積分して(8)式で与えられるスウェリングと照射時間の関係が導出される。

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{3} \pi K^3 \Omega^3 \{(\bar{c} - c_o) t\}^3 \quad (8)$$

すなわち, 照射時間の3乗に比例していることが分る。

本研究で得られたスウェリング量と照射量の関係 (図5参照) を式(9)で与えられる経験式⁹⁾に適合させ計算し, 指数 n を求めた。なお, ここではポイド核生成までの潜伏時間 (ϕt_o) を考慮した。

$$\frac{\Delta V}{V} = N_v \cdot F(\rho_d, Z_{i,v}, D) \cdot (\phi t - \phi t_o)^n \quad (9)$$

ここで ϕ は電子線密度, F は転位密度 (ρ_d), 転位バイアス ($Z_{i,v}$) および空孔拡散係数 (D) に依存する定数である。以上の関係式を用いた計算によるデータとの適合から求めた各温度のスウェリングと照射量の関係は(9)式を良く満足し, その結果を表2に示す。指数 n の値は1.0~1.7の範囲にあり, 623 K 照射の場合を除き, (7)式で与えられる関係式の $n=3/2$ に近似的に近い値であることが分る。実験上の誤差を考慮すると式(7)と式(9)で $n=3/2$ とした関係はほぼ等しいと考えられる。

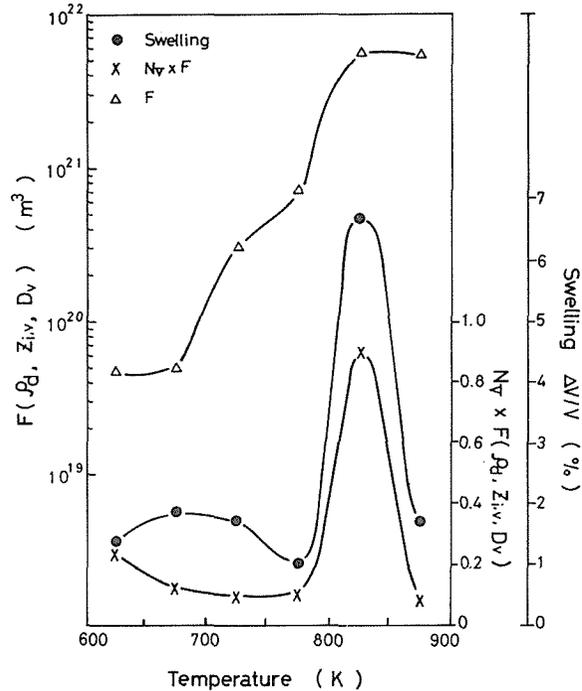


図9 ポイドスウェリング ($\Delta V/V$) およびスウェリング因子 (F , ($F \times N_v$)) の照射温度依存

表2 ポイドスウェリング式と諸因子

$\Delta V/V = N_v F (\rho_d, Z_i, v, D) \times (\phi_t - \phi_t \alpha)_n$		
Temp	$N_v \cdot F$	n
623 K	0.239	1.0
673 K	0.122	1.3
723 K	0.100	1.4
773 K	0.100	1.2
823 K	0.900	1.3
873 K	0.080	1.7

ことから、本研究におけるポイドスウェリングすなわちポイド成長（ポイド数密度は照射時間に関しほとんど一定であるから）は空孔拡散によって律速されていると考えられる。

4.2 ポイドスウェリングの温度依存性

前節で考察したようにスウェリング量は各温度とも空孔の拡散律速であることが判明した。次に温度依存について検討する。表2で明らかごとく(9)式で ($N_v \cdot F$) の項に相当する値、およびこの値を実測 N_v で除した F の値をスウェリング量とともに温度に対して示したのが図9である。図中に明らかのように ($N_v \cdot F$) の値とスウェリング量の温度依存性は良い相関性を示す。すなわち、スウェリングは ($N_v \cdot F$) の値に依存していることを示唆している。一般に転位密度、転位バイアス効果は高温ほど低下するため F の値に対する転位の効果は小さくなる。しかし、図9に示されたごとく ($N_v \cdot F$) を実測の N_v 値で除して得られた F の値は温度とともに明らかに上

昇している。従ってこの事実は照射温度のスウェリングに及ぼす影響は空孔拡散係数 D に強く依存していることを意味している。また、この効果は温度とともに減少する N_v の効果以上に大きくスウェリングの温度依存性に寄与していると考えられる。

一方、ポイドスウェリングが最大となる 823 K ではポイド近傍の溶質の偏析が顕著であり、また、ポイド核形成も高温であるにも拘らず著しいことから推して、ポイドに偏析する Ni, Ti, Si がポイド形成に影響していると思われる。ポイド核形成に及ぼす溶質原子の効果についてはすでに種々の考察がなされてい^{10,11)}るが、未だ明らかでなくさらに今後の研究を待たねばならない。

5. ま と め

改良型 316 ステンレス鋼の 1000 KV 超高圧電子顕微鏡による電子線照射の結果をまとめると次のようになる。

- (1) ポイドスウェリングは 823 K で照射したとき最大となりその値は約 7% であった。また、他の温度におけるスウェリングは 8.5 dpa の照射でも 2% 以下と低かった。
- (2) ポイド核発生は温度とともに減少するが 823 K ではその減少の割合は少なくなった。
- (3) ポイド成長は空孔の拡散に律速されスウェリングの温度依存の一要因として空孔拡散係数の温度依存性が影響する。
- (4) ポイドにおける溶質元素の濃度分布測定の結果、ポイドスウェリングが最大となる 823 K で濃度変化は顕著であり、とくに Ni, Si, Ti は増加し、Cr, Mo は減少傾向を示した。

引 用 文 献

- 1) Norris, D. I. R.: Radiation effects, **15**, 1 (1972)
- 2) Williams, T. M. Arkell, D. R. and Eyre, B. L.: J. Nucl. Mater., **68**, 69 (1977)
- 3) Hishinuma, A. Katano, Y. and Shiraishi, K.: J. Nucl. Scie. and Technol., **14**, 723 (1977)
- 4) Makin, M. J. Walters, G. P. and Foreman, A. J. E.: J. Nucl. Mater., **95**, 155 (1980)
- 5) Lee, E. H. Rowcliffe, A. F. and Kenik, E. A.: *ibid.*, **83**, 79 (1979)
- 6) Takahashi, H. Ohnuki, S. and Takeyama, T.: *ibid.* **103 & 104**, 1415 (1981)
- 7) Ohnuki, S. Takahashi, H. and Takeyama, T.: *ibid.*, **103&104**, 1121 (1981)
- 8) Balluffi, R. W.: Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, 852 (1975)
ORNL
- 9) Foster, J. P. and Strain, R. V.: Nucl. Technol., **24**, 93 (1974)
- 10) Mayer, R. M. and Brown, L. M.: J. Nucl. Mater., **95**, 92 (1980)
- 11) Ganer, F. A. and Wolfer, W. G.: J. Nucl. Mater., **102**, 143 (1981)