



Title	高速増殖炉用オーステナイト系ステンレス鋼におけるボイド欠乏帯観察を用いた照射点欠陥移動エネルギーの定量的評価に関する研究
Author(s)	関尾, 佳弘
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13638号
Issue Date	2019-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k13638
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74083
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshihiro_Sekio.pdf



高速増殖炉用オーステナイト系ステンレス鋼におけるボイド欠乏帯
観察を用いた照射点欠陥移動エネルギーの定量的評価に関する研究

2019 年 3 月

北海道大学 関尾 佳弘

高速増殖炉用オーステナイト系ステンレス鋼におけるボイド欠乏帯
観察を用いた照射点欠陥移動エネルギーの定量的評価に関する研究

2019 年 3 月

北海道大学大学院工学研究院 材料科学専攻

関尾 佳弘

目次

第1章 序論	1
1.1 原子炉開発	2
1.2 高速炉開発	3
1.3 我が国の高速炉炉心材料開発の方針	6
1.4 これまでのオーステナイト系ステンレス鋼被覆管材料開発	7
1.5 オーステナイト系ステンレス鋼被覆管材料開発の課題	11
1.6 本研究の目的	13
第1章文献	17
第2章 照射効果概論	19
2.1 緒言	20
2.2 照射損傷の機構論	20
2.2.1 はじき出し	20
2.2.2 粒子線照射による点欠陥生成	21
2.2.3 点欠陥の拡散	22
2.2.4 点欠陥の熱平衡濃度	27
2.2.5 照射下における点欠陥挙動	27
2.2.6 照射促進拡散	29
2.2.7 照射誘起偏析	30
2.2.8 照射点欠陥と添加元素との相互作用	33
2.2.9 転位ループ形成および転位組織発達	35
2.2.10 キャビティー形成および発達	36
2.2.11 ボイド核形成	36
2.2.12 ボイドスエリング	38
2.3 まとめ	39
第2章文献	41

第 3 章 Fe-Cr-Ni モデル合金を用いたボイド欠乏帯解析手法の確立	42
3.1 緒言	43
3.2 ボイド欠乏帯形成のメカニズム	43
3.3 ボイド欠乏帯幅解析による定量評価手法	45
3.4 ボイド欠乏帯幅解析による定量評価の検証	50
3.4.1 ボイド欠乏帯幅の粒界依存性	51
3.4.2 異なるランダム粒界のボイド欠乏帯幅	53
3.4.3 ボイド欠乏帯幅を用いた照射点欠陥挙動パラメータの解析（中性子照射）	54
3.4.4 ボイド欠乏帯幅を用いた照射点欠陥挙動パラメータの解析（電子線照射）	57
3.5 まとめ	60
第 3 章文献	62
第 4 章 SUS316 オーステナイト鋼における照射点欠陥挙動に及ぼす添加元素の効果	63
4.1 緒言	64
4.2 実施内容の概要	64
4.3 実施方法	65
4.3.1 供試材	65
4.3.2 電子線照射条件と照射後試験	65
4.4 実施結果及び考察	66
4.4.1 ボイド欠乏帯幅の添加元素の依存性	66
4.4.2 ボイド欠乏帯幅を用いた照射点欠陥パラメータの算出	68
4.5 まとめ	71
第 4 章文献	73
第 5 章 高 Ni 鋼における照射点欠陥挙動に及ぼす初期 Ni 濃度の効果	74
5.1 緒言	75
5.2 実施内容の概要	76
5.3 実験方法	76
5.3.1 中性子照射試験の供試材	76
5.3.2 中性子照射条件及び中性子照射後試験	76
5.3.3 電子線照射の供試材	77
5.3.4 電子照射条件及び電子線照射後試験	78

5.3.5 電子線照射その場観察による転位ループ成長速度評価	79
5.4 実施結果及び考察	80
5.4.1 中性子照射後試験結果	80
5.4.2 電子線照射後試験結果	83
5.4.3 電子線照射その場観察による空格子移動エネルギー評価	87
5.4.4 ボイド欠乏帯を用いた照射点欠陥パラメータの算出	90
5.5 まとめ	92
第5章文献	94
第6章 実用鋼 PNC316 鋼におけるボイド欠乏帯形成挙動とその解析	95
6.1 緒言	96
6.2 実施内容の概要	97
6.3 実験方法	97
6.3.1 供試材（中性子照射）	97
6.3.2 中性子照射条件及び中性子照射後試験	97
6.3.3 供試材（電子線照射）	98
6.3.4 電子線照射その場観察による転位ループ成長速度評価	98
6.4 実施結果及び考察	98
6.4.1 中性子照射後試験結果	98
6.4.2 電子線照射その場観察による空格子移動エネルギー評価	100
6.4.3 ボイド欠乏帯幅を用いた照射点欠陥パラメータの算出	101
6.5 まとめ	103
第6章文献	105
第7章 総括	106
謝辞	110

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 原子炉開発

世界の原子力研究の始まりは、1938年にオットー・ハーンらによりウランの核分裂反応が発見され、その後、欧州、米国、日本などの核物理学者らが研究を重ね、U-235原子核の1壊変により約200 MeVの莫大なエネルギーと中性子2～3個が放出されることが見出されたことに端を発する¹⁻¹⁾。この発見により、他の放射性核種の存在が予想され、プルトニウムが1941年に米国でエドウィン・マクラミンやグレン・シーボーグらの研究により発見された。世界最初の原子炉の誕生は、1942年にエンリコ・フェルミにより天然ウランと黒鉛から成る黒鉛減速空気冷却炉シカゴ・パイル1号(CP-1、シカゴ大学、米国)により実現され、カドミウム(Cd)制御棒を用いて制御可能な持続連鎖反応に成功を収めた。この初期の原子力研究の時代において、米国は第2次世界大戦後の核兵器開発競争の中でウラン資源の枯渇を危惧し、プルトニウムの増殖を最優先課題として位置付け、高速中性子による増殖炉(U-235燃料を燃やしてPu-239燃料を生成する原子炉)の開発が急がれた。このような背景のもと、1946年にクレメンタイン炉が建設され、プルトニウム燃料の適正や制御性、増殖性が確認された。その後、世界初の原子炉を用いた発電(原子力発電)は1951年にEBR-IIにより実現化し、高速増速炉で達成された。このように、1942年にエンリコ・フェルミが核分裂の連鎖反応を成功させて以来、10年足らずという早い段階で、高速増殖炉がプルトニウム増殖も発電も可能であることが確認されていたことは先哲の偉大な業績と言える。

これらの研究の成果を踏まえて、米国では船舶用の動力炉や発電炉への原子力利用の構想が注目されるようになり、まずはPWR(加圧水型原子炉)の基礎となる船舶用の動力炉の開発が先行した。濃縮ウランを用いる場合、水が減速材として有効であることは既にこの時点で明らかとなっており、水が沸騰して気泡(ボイド)が生成すると(ボイド反応)、中性子の振る舞いが乱れ、安定的な運転は不可能と考えられていた。そこで、原子炉内を高圧にすることで冷却水を沸騰させずに高温の熱水を熱交換機に導き、そこで蒸気を発生させれば安定運転が可能との考えのもと開発が進められ、1953年にPWRによる臨界に成功した。BWR(沸騰水型原子炉)については、上記のように減速材(水)の沸騰の懸念があるものの、原子炉内で発生した蒸気を直接タービンに送ることで熱交換器が不要となるなどの経済的な理由から、その実現への期待が大きくなり、1953年に実際に小型の原子炉実験装置が作られ、冷却材の沸騰と核反応の変動のメカニズムについて実験的調査が行われ、安全性が確認された。このように、PWR及びBWRの両方の開発が進められ、最終的には商業用原子力発電所として、1957年にPWRの発電所(SHIPPINGポート原子力発電所)が、

1960年にBWRの発電所（ドレスデン原子力発電所）が建設・運転に至った。なお、ロシアでは1954年の時点で、オブニンスク原子力発電所が黒鉛減速沸騰軽水圧力管型原子炉で世界初の商業炉が稼働しており、世界では1950～1960年代に商業用原子炉が次々と誕生した。

我が国の研究開発は、1953年のアイゼンハワー米大統領の「原子力平和利用提案（Atoms for Peace）」に端を発し、米国が原子力法を改正して機密情報を開放し、友好国との原子力情報との交換や民間の原子力発電開発を行えるようにしたことが大きな追い風となった。翌年の1954年に、我が国は原子力研究に予算を配賦し、海外調査団の編成や日本原子力研究開発機構の元となる（財）原子力研究所の設立に至った。1955年には「原子力研究開発計画」が発表され、軽水炉開発が進められていた米国の影響を大きく受けて、JRR-1（1957年臨界）及びJRR-2（1960年臨界）となる小型の軽水減速型の研究炉を米国から輸入した。これにより国内の原子力開発のノウハウが蓄積され、JRR-3（1962年臨界）で初めて国産の研究炉開発の成功に至った。この時期と並行して、発電用原子炉についても模索され、1958年に日米原子力協定のもと、米国から発電用の原子炉と燃料の供給が約束されることになり、炉型をBWRに決定して旧（特）日本原子力研究所が茨城県東海村に動力試験炉JPDRを建設し、1963年に臨界に達した。その後、JPDRについては1979年に廃止措置が決定し、1996年に原子炉解体、廃止措置が完了している。JPDRの開発で培ったノウハウを生かして、1970年にはBWR及びPWRが、それぞれ日本原子力発電㈱の敦賀発電所1号機及び関西電力㈱の美浜原子力発電所1号機で実現され、運転を開始した。現在、我が国の原子炉で最も注視されていると言って良い2011年3月11日の東日本大震災により水素爆発・炉心溶融事故に至った福島第一原子力発電所1号機はBWRであり、1971年に運転が開始され、我が国の商業用原子炉開発の草創期に誕生した原子炉である。その後、時を重ねるごとにPWR及びBWRともに改良（Advance型）が行われながら新規導入が次々に行われ、現在では操業停止中及び廃止措置中の原子炉を含めて、約60基の軽水炉を抱えるに至っている。

1.2 高速炉開発

軽水炉と高速増殖炉の原理に関する根本的な違いは、自明のとおり、熱中性子と高速中性子の利用である。高速増殖炉では、U-235等の核分裂により莫大なエネルギーを生み出し、そのエネルギーを熱エネルギーとして取り出すことと同時に、核分裂によりウラン中の大部分を占めるU-238等の親物質が高速中性子を吸収してU-239に変化し、その後 β 壊変により生成したNp-239がさらに β 壊変を起こし、核分裂性物質であるPu-239が生成（増殖）する。このようにU-235等の燃料の核分裂を起こしつつ、新たな燃料を生成するという特徴を持つ。特に、プルトニウムと劣化ウランの混合燃料（MOX燃料）を用いる場合、表1.1

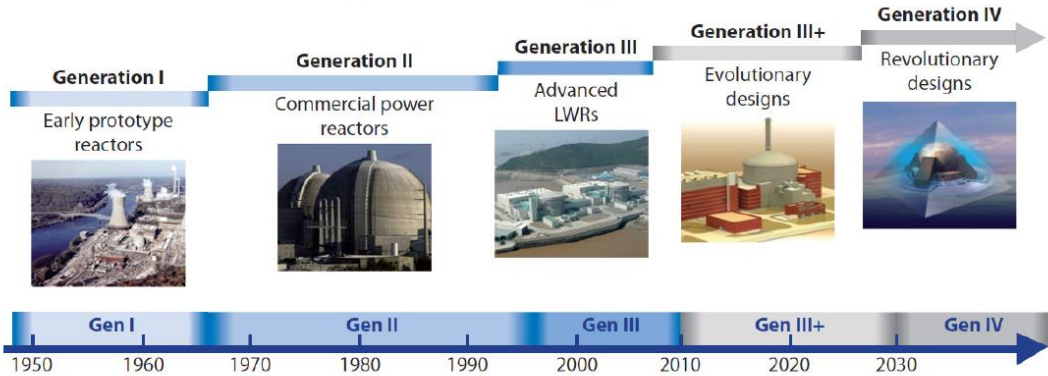
に示されるように、転換比（原子炉で消費される核分裂性物質の量に対して、燃料中の親物質から生成される核分裂性物質の量の比）を 1.0～1.2 程度にすることが可能である¹⁻¹⁾。高速炉の誕生は、1.1 項で言及したとおり、原子力研究の最も初期の頃であり、クレメンタイン炉や EBR-I 炉で、プルトニウムの増殖及び発電が可能であることが実験的に確認された。これに続き、1955 年にはロシアで BR-1 が、1959 年には英国の実験炉 DFR 炉が臨界し、次々と高速炉開発が世界的に進められた。この初期の高速増殖炉の燃料はプルトニウムやウランの金属燃料が使用されてきたが、金属燃料は大きな熱膨張により燃料破損が生じる問題が発生し、プルトニウムの増殖性を高めるための高燃焼度化の達成が難しいことから、特に酸化物燃料の研究が進められた。軽水炉を用いた実験によりその照射安定性の確認が得られるようになって以降、1960 年代後半からは世界の高速増殖炉の燃料は酸化物燃料が主体となった。世界初の高速増殖炉による商業用発電は、1973 年にロシアの BN-350 炉で実現されている¹⁻²⁾。現在、世界各国で高速増殖炉を含む第 4 世代原子炉（図 1.1 参照）の開発が検討されているが¹⁻³⁾、大型の高速増殖炉開発はロシアが先行しており、BN-600 や BN-800 が商業用として稼働中であり、

2020 年代後半を目指して BN-1200 の建設が計画されている。

我が国の高速増殖炉開発は、旧日本原子力研究所における「高速増殖炉研究開発委員会（1963 年発足）」に始まり、原子力委員会が 1965 年に「動力炉開発調査団」を発足し、

表 1.1 高速炉と軽水炉の比較¹⁻¹⁾

項目	高速炉	軽水炉
主に核分裂に寄与する中性子	高速中性子	熱中性子
燃料	プルトニウムと劣化ウランの混合燃料	3～5%濃縮ウラン
減速材	なし	軽水
代表的な冷却材	ナトリウム	軽水
転換比	1.0～1.2	約0.6



The Technology Roadmap also defined and planned the necessary R&D to achieve these goals and allow for the deployment of Generation IV energy systems after 2030. Generation IV nuclear energy systems include the nuclear reactor and its energy conversion systems, as well as the necessary fuel cycle technologies.

図 1.1 原子炉の世代¹⁻³⁾

高速増殖炉に限らず新型炉の諸国の開発状況が調査され、1966年に動力炉開発の進め方がまとめられた。これを受けて、1967年に旧動力炉・核燃料開発事業団が発足し、1964年から旧日本原子力研究所が実施してきた高速実験炉の設計を引き継ぎ、本格的な設計、研究開発が開始された。フランス原子力庁による設計及び安全の評価を受けた後、1970年に国の建設の認可を得て、旧動力炉・核燃料開発事業団発足から10年後の1977年に、我が国初のナトリウム冷却型の高速実験炉「常陽」が臨界を達成した。その後、Mark-I炉心ではプルトニウムの増殖性能が確認され、Mark-II炉心では照射された燃料からプルトニウムを抽出して再び燃料として装荷され、小規模ながらFBRサイクルの実現性が確認された。現在のMark-III炉心では、原子炉熱出力140MWを達成し、中性子照射場としての照射研究が精力的に行われてきた。一方、原型炉「もんじゅ」は、1969年から概念設計が開始され、設計や安全審査、建設工事等を経て、1991年に工事が終了し、1994年に臨界を達成した。これらの高速増殖炉の研究開発で得られた知見をもとに、1997年に原子力委員会「高速増殖炉懇談会」の報告等を踏まえ、高速増殖炉の商業運転を目指す第一段階として、「高速増殖炉サイクル実用化戦略研究（FS）」と題した調査研究が開始され、2006年3月にFBRサイクルとして有望な概念が構築された。このFSでは、主概念として「Na冷却炉、先進乾式法再処理及び簡素化ペレット法燃料製造の組合せ（MOX燃料）」が選定された¹⁻⁴⁾。続いて、原子力委員会が2006年12月に「高速増殖炉サイクル技術の今後の10年程度の間における研究開発に関する基本方針」が策定し、日本原子力研究開発機構はこの方針を受けて、図1.2に示すとおり、2015年までにFBRサイクルの実証施設と実用施設の概念設計及び実用化に至るまでの研究開発計画を提示することを目標とした「高速増殖炉サイクル実用化研究開発（FaCT）」の実用化研究を開始した¹⁻⁵⁾。

しかしながら、このFaCT研究は、2011年に原子力委員会が定めた安全性や経済性等の性能目標を概ね達成できる見通しと今後の研究開発の方向性が示された段階で、2011年3月11日の東日本大震災により福島第一原子力発電所事故の影響を受けて中断された。福島第一原子力発電所事故以降は、第4世代国際フォーラム(GIF)、フランスのNa冷却の高速増殖炉開発計画（ASTRID計画）や日米協力に基づく研究開発が進められている。さらに、2017年に経済産業省が「高速炉開発会議」を発足させ、2018年12月に我が国の高速炉開発の戦略ロードマップが策定された¹⁻⁶⁾。現在、「常陽」及び「もんじゅ」は種々のトラブルにより運転を停止しており、「常陽」については再稼働準備中、「もんじゅ」については廃止措置中という状況にあるが、我が国の高速炉開発の重要性は失われておらず、核燃料サイクルによって期待される高レベル放射性廃棄物の減容化・有害度低減、資源の有効利用の効果が期待できる革新的な技術として注目されている。今後、実証炉等の実現可能性について、国、日

概念となることから、製造性（品質安定性）を確保できる見通しを得る必要がある。ODS 鋼被覆管に技術課題が残されていることを受けて、高ニッケル鋼が代替候補材として検討されており、耐スエリング特性は ODS 鋼には及ばないものの、高温強度特性に優れていることから、現在「常陽」及び「もんじゅ」で使用されている PNC316 鋼（改良 SUS316 鋼）に比較して Ni 含有量を高めることで耐スエリング特性の改善を図ることが検討されている。これらの 2 種の材料開発は今後も継続される予定であり、適用可能性を判断するためには数 10 年オーダーの期間を要する可能性があることから、JSFR の初装荷燃料はこれまでに「常陽」及び「もんじゅ」で使用されてきている PNC316 鋼被覆管の採用も検討されている。

表 1.2 炉心・燃料設計検討条件¹⁻⁵⁾

項 目			設 定 内 容
炉心・燃料基本仕様	電気出力／熱出力		1,500 MWe / 3,530 MWt
	原子炉出口／入口温度		550 °C / 395 °C
	炉心燃料集合体		改良内部ダ外型集合体
	炉心材料 [被覆管/ラッパ管]		ODS鋼 / PNC-FMS鋼
	燃料組成		高速炉多重サイクル TRU[基準] 軽水炉使用済燃料回収 TRU
炉心性能目標	低増殖炉心	増殖比 ^{*1}	1.1 程度 [基準] 1.0 程度 [径ブランケットなし]
		取出平均燃焼度 [炉心/全炉心 ^{*2}]	150 GWd/t程度/ 80 GWd/t程度以上
	高増殖炉心	増殖比 ^{*1}	1.2 程度
		取出平均燃焼度 [炉心/全炉心 ^{*2}]	150 GWd/t程度/ 60 GWd/t程度以上
	運転サイクル長さ ^{*1}		24ヶ月 以上
設計目安	最大線出力		430 W/cm 程度以下
	高速中性子照射量[E>0.1MeV]		5×10^{23} n/cm ² 程度以下
	ナトリウムボイド反応度		6 \$ 程度以下
	被覆管最高温度[肉厚中心]		700 °C 以下
	被覆管CDF[通常運転時]		0.5 以下
	燃料バンドル部圧損		0.2 MPa 程度以下

^{*1} 基準燃料組成時

^{*2} ブランケット燃料を含む取出平均燃焼度

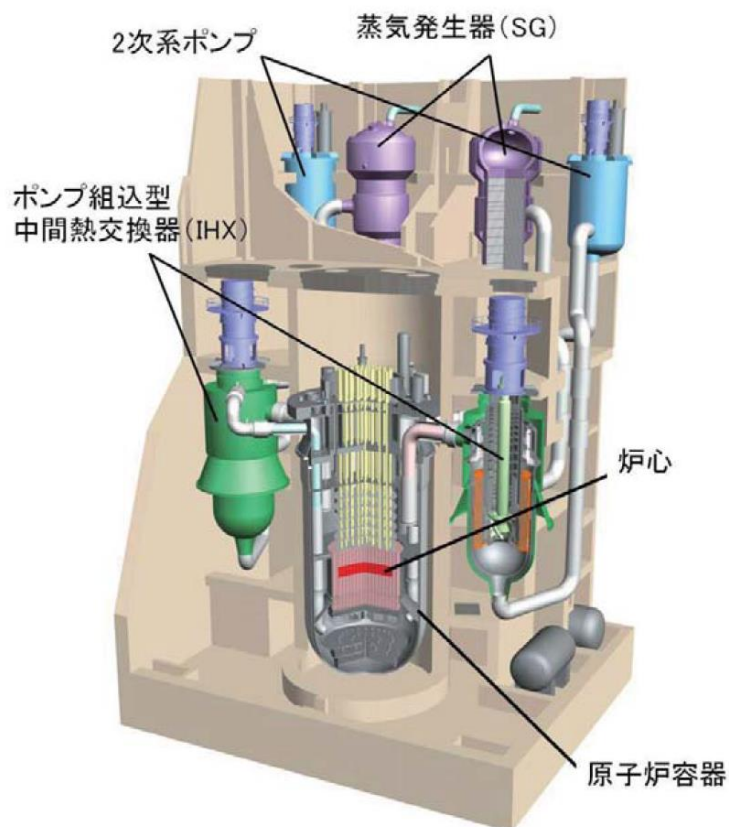


図 1.3 150 万 kW_e 実用炉の概念図¹⁻⁵⁾

1.4 これまでのオーステナイト系ステンレス鋼被覆管材料開発

燃料被覆管の特性として、700°C程度の高温で燃料の核分裂生成物（FP）であるガス成分により内圧上昇に長期間耐え得る高温強度、FP 及び Na 冷却材との優れた共存性（耐腐食性）及び照射中の材料のスエリングや照射クリープによる変形を考慮した寸法安定性が要求される。これらの性能を満足する材料として、高速炉開発の初期からオーステナイト系ステンレス鋼が選定され、世界各国で開発が進められてきた。実際に 1967 年に英国の DFR 炉で照射されたステンレス鋼が電子顕微鏡で観察され、スエリングが大きな問題となることが明らかにされた¹⁻⁸⁾。照射下での材料のスエリングは、世界的な燃料開発のなかで、燃料が熱膨張率の大きい金属燃料から酸化物燃料に移行したきっかけとなった、抑制すべき現象である。特に、Na 冷却高速炉の燃料集合体を考えた場合（図 1.4 参照）、Na 冷却材がエントランスノズルからハンドリングヘッド方向に流れ、核燃料物質の核分裂により発生した熱を被覆管越しに回収することになるが、スエリングの程度が大きく燃料ピンが膨らむと、Na 冷却材の流路が閉塞し、効率的に熱を回収できなくなる。最悪の場合は燃料破損に繋がることから、顕著なスエリングが生じない範囲での使用が要求される。

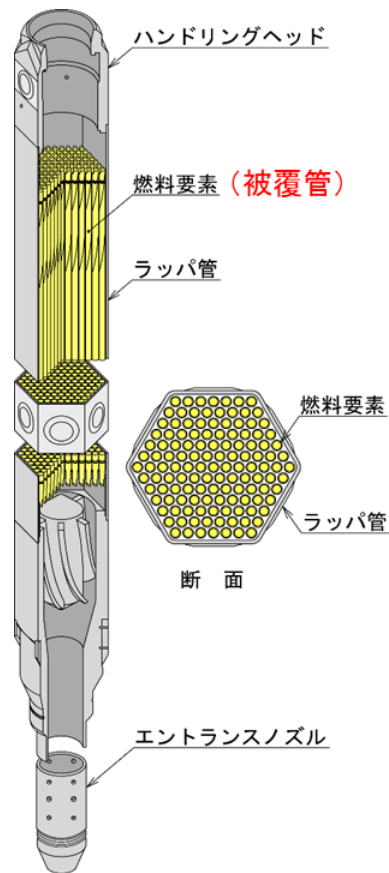


図 1.4 Na 冷却高速炉の燃料集合体例

スエリングを発現する材料における照射損傷の機構論の詳細については 2 項で述べるが、スエリングは、 $T = 0.3T_m$ (融点) の温度付近で、中性子照射によるカスケード損傷により、材料中に照射点欠陥 (格子間原子、空格子) が生成され、拡散、シンクへの消滅や再結合を経て、格子間原子同士と空格子同士が凝集し、特に格子間原子の転位への吸収により転位の上昇運動を引き起こして、結晶格子点が増加する現象である。我が国においても、1968 年から耐スエリング特性に優れた材料の開発のため、SUS316 鋼の改良が始められた。SUS316 鋼の JIS 規格範囲内で B, P, Si, Ti, Nb 等の元素を微量添加し、20%冷間加工を施すことで、耐スエリング特性が改善され、「もんじゅ」の要求仕様を満足する被覆管開発に成功している¹⁻⁹⁻¹¹⁾。「もんじゅ」の照射条件及び要求仕様を表 1.3 及び表 1.4 に示す。特に、SUS316 ベース材料のスエリング改善の様子を図 1.5 に示す¹⁻¹¹⁾。現在、材料試験で約 200dpa 程度までのスエリングが評価されている¹⁻¹²⁾。

表 1.3 高速炉燃料ピンの照射条件¹⁻⁹⁾

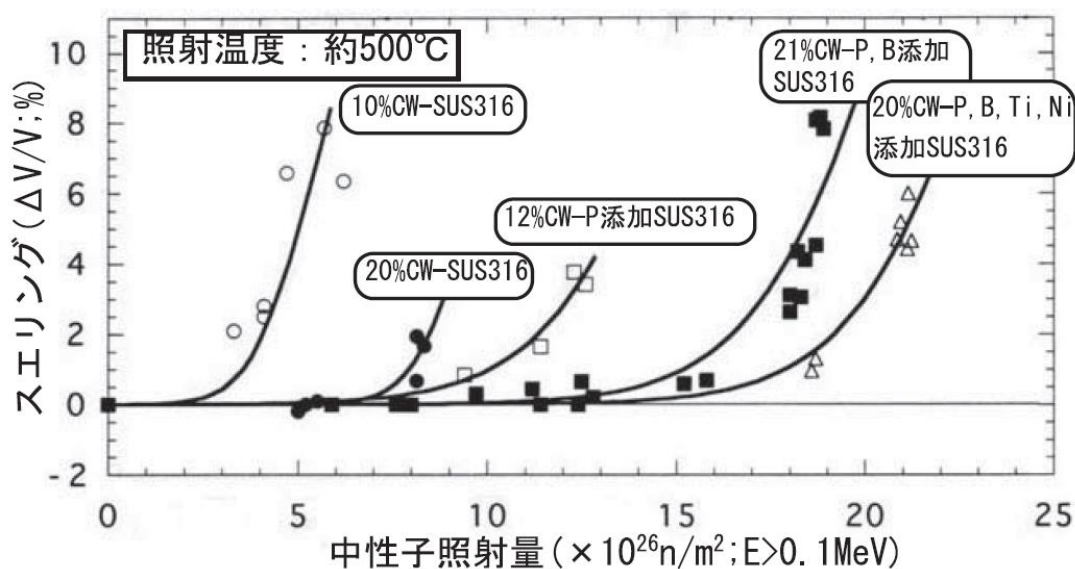
Item	MONJU	Phenix	Super-Phenix	SNR 300	PFR	BN-600
Cladding temp. (°C)	397~675†	385~650††	395~700†	377~615††	399~650††	377~690†
Max. neutron fluence (n/m^2 , $E>0.1$ MeV)	$\sim 2.3 \times 10^{27}$	2.0×10^{27}	$1.7 \sim 2.4 \times 10^{27}$	2.4×10^{27}	1.6×10^{27}	2.0×10^{27}
Max. burnup (MWd/t)	$\sim 131,000$	115,000	77,000 $\sim 100,000$	105,000	83,000	100,000

† Maximum cladding temperature with hot spot factor

†† Nominal cladding temperature

表 1.4 改良 SUS316 鋼の主要な目標値（要求仕様）¹⁻⁹⁾

Item	Criteria	
Creep-rupture strength (in air)	≥ 196 MPa (20 kgf/mm ²) at 650°C for 10,000 h	
Tensile properties (in air)	(20°C)	(650°C)
	0.2% proof stress ≥ 589 MPa (60 kgf/mm ²)	≥ 363 MPa (37 kgf/mm ²)
	Tensile strength ≥ 687 MPa (70 kgf/mm ²)	≥ 441 MPa (45 kgf/mm ²)
Dimensional instability induced by creep and swelling	Pin outer diameter change $\Delta D/D \leq 7\%$ at $2.3 \times 10^{27} n/m^2$ ($E>0.1$ MeV)	

図 1.5 各種 SUS316 ステンレス鋼のスエリング特性¹⁻¹¹⁾

高 Ni 鋼開発については、1970 年代から英国の PE16 が高温強度及び顕著な耐スエリング特性を有するとして注目されており、160dpa 程度までの豊富な照射実績があり、スエリン

グ量は極めて小さい¹⁻¹³。Fe-Cr-Ni 基合金に関して 45wt%程度までの Ni 添加はスエリングが低下することが知られており¹⁻¹³⁻¹⁴、燃料集合体への適用の可能性が期待されている。日本原子力研究開発機構は Ni 量を 20wt%とした PNC1520 鋼を開発し¹⁻¹⁵、実際に「常陽」Mark-III炉心の燃料集合体に使用されている。図 1.6 に示すとおり、JSFR の高燃焼度炉心に耐え得る材料を開発するためには更なる改良が必要であり、Ni 量を 40～45wt%とした高 Ni 鋼は現在開発中の段階にある。

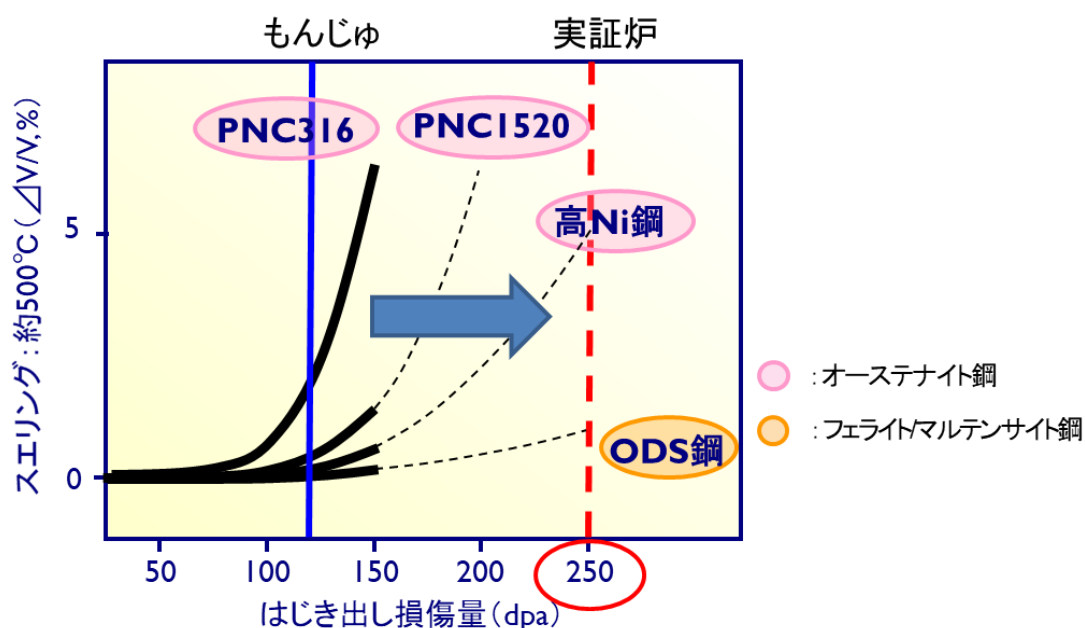


図 1.6 高燃焼度化を目指したスエリング改善の概念図

1.5 オーステナイト系ステンレス鋼被覆管材料開発の課題

今後も高 Ni 鋼を中心とした高速炉被覆管開発が行われていくことになる想定されるが、オーステナイト系ステンレス鋼被覆管を用いた燃料集合体の高燃焼度化を達成するためには、上述のとおり、スエリングの抑制が極めて重要である。耐スエリング特性を付与する方法としては、主に以下の方法が効果的であることが知られている。

- (1) 析出物シンクの導入
- (2) 冷間加工による転位シンクの導入
- (3) 添加元素による照射点欠陥のトラッピング
- (4) 溶質元素濃度の調整に伴うシンクのバイアス（格子間原子及び空格子の吸収割合）の変化

実際に、PNC316 鋼や PNC1520 鋼は(1)～(4)の操作を行うことで開発が進められてきた。これらの材料開発の過程で、スエリングに寄与する照射点欠陥挙動やスエリング現象に至るメカニズムは、多くの世界の材料開発の専門家が理論及び実験の両面からアプローチしてきており、多くの知見が蓄積されてきている。しかしながら、照射点欠陥挙動の理解は定性的なものがほとんどであり、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察による微細組織の様相 (導入シンクの組織安定性やボイド・転位の組織変化などの定性評価) から、その挙動が推測・予測されてきたものがほとんどである。つまり、スエリング量といったマクロな量のそのものは密度測定、外径測定や TEM 観察を通して定量化されているものの、スエリング現象を引き起こす材料中の照射点欠陥挙動は定性的な理解のみが進んできており、その定量化はほとんど行われていない。ここで言う照射点欠陥挙動とは、照射点欠陥 (格子間原子及び空格子) の生成、拡散、シンク消滅、再結合、凝集に至る照射点欠陥の動き (照射点欠陥の拡散性や実効濃度) を指す。照射点欠陥挙動の定量化が困難な理由は、自明のとおり、照射点欠陥の動きを可視化することが不可能であることも当然のことながら、図 1.7 のとおり¹⁻¹⁶⁾、スエリング現象とスエリングに寄与する照射点欠陥挙動の状態を、定量性を持ちつつ明確に結び付ける実験方法が確立されていないためである。照射点欠陥挙動を表現する理論は反応速度論で示されているが、この反応速度論式は、照射点欠陥挙動について欠陥生成、拡散、再結合、シンク吸収を考慮した場合の照射点欠陥の濃度と時間の関係を示したものであり、拡散やマイクロ組織や組成変化の評価に有効であるが、照射点欠陥の集合体であるボイドや転位の成長の結果として発現するスエリング現象を、図 1.5 や図 1.6 に示すようなその潜伏域から定常スエリング域までの全体を通して評価することができない。スエリング挙動を予測する理論は示されているものの、これらは全て経験式であり、照射点欠陥挙動を反映させた評価とはなっていない。そのため、耐スエリング特性を付与する材料の開発は試行錯誤的であり、(1)～(4)の効果を調査するために多くのスクリーニング試験を繰り返し、実験的にスエリング量を把握することによってその良し悪しの評価が行われてきた。実際、このような新しい材料を開発する場合は、スクリーニング試験に加え、中性子照射試験にも数年の期間を要し、原子炉から燃料を取り出し、照射後試験施設までの搬入や照射後試験の実施にも相応の期間を要することも効率的な材料開発を妨げる原因となっている。

以上のことから、スエリング特性向上のために適用した方法の効果、つまりその場合のスエリング現象とスエリングに寄与する照射点欠陥挙動との関係を定量的に明らかにすることができた場合、添加元素や主要溶質元素の種類や量などの適正化に関する定量的な予測が可能になる。言い換えれば、スエリング現象全体 (潜伏域～定常域) ではなくとも、スエリングの潜伏域、遷移域及び定常域のいずれかの場合について、照射点欠陥の拡散性や濃度

を数値化することができた場合、材料固有の耐スエリング特性に係る基本的な性能・能力を定量化することが可能となり、スエリングに及ぼす添加元素や主要溶質元素の種類やその量の効果に関する評価が可能となると考えられる。中性子照射試験の実施が困難である昨今、これまでに中性子照射試験に供した材料について、添加元素や主要溶質元素の効果の良し悪しを数値化することにより、今後の材料開発のための照射点欠陥挙動データベースの構築及びその系統的な整理が行える点でも有用となる。

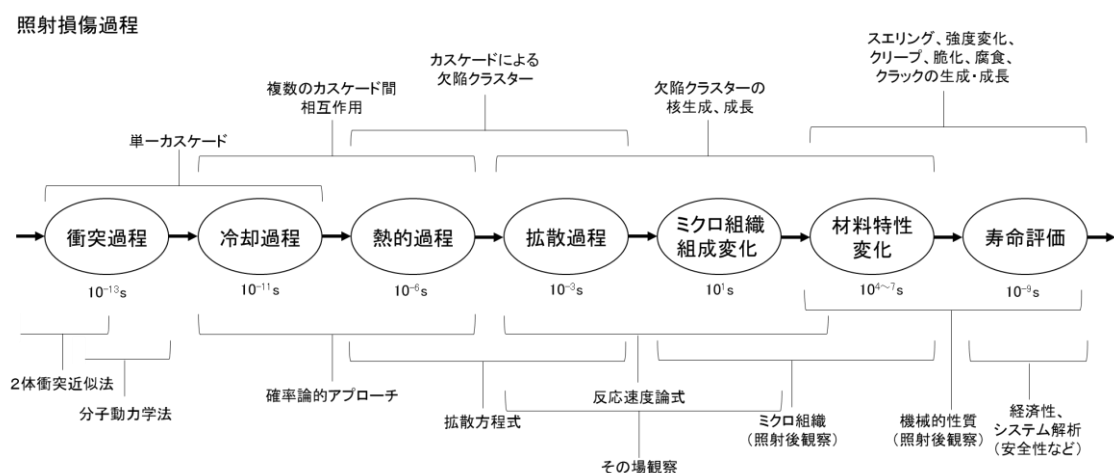


図 1.7 照射効果の理論的研究課題の過程による整理¹⁻¹⁶⁾

1.6 本研究の目的

1.5 項に示したオーステナイト系ステンレス鋼被覆管材料開発の課題に基づき、本研究では、現在までに蓄積された材料のミクロ組織観察に基づくデータより照射点欠陥挙動（照射点欠陥の拡散係数及び実効濃度）を求めることが可能な方法に注目した。具体的には、照射により材料中のランダム粒界に形成されるボイド欠乏帯^{1-17~22)}及び転位欠乏帯¹⁻²³⁾である。図 1.8 にボイド欠乏帯（VDZ；Void Denuded Zone）の例を示す。

ボイド欠乏帯は、ランダム粒界のシンクへ照射点欠陥が吸収されることにより粒界近傍の空格子濃度が減少し、その領域でボイド核形成が抑制されることで形成される。このとき、ボイド欠乏帯幅を与える解析式が Konobeev らにより提唱されており¹⁻¹⁹⁾、これを以下に示す。

$$w(r_{gb}) = (D_v/4G_{dpa}\mu_R)^{1/4} \propto (D_v)^{1/4} \quad (1-1)$$

ここで、 w はボイド欠乏帯の幅、 D_v はマトリックスの空格子の拡散係数、 G_{dpa} ははじき出し損傷量、 μ_R は再結合割合である。この式は、照射点欠陥挙動について再結合過程が支配的な系の場合（主に電子線照射により欠陥量が多い場合や中性子照射においても欠陥の拡散性が低い場合）に適用できる式である。このように、ボイド欠乏帯の幅は空格子の拡散係数に依存することから、ボイド欠乏帯幅の評価から照射点欠陥挙動のうち、空格子拡散係数を求めることができる。

また、Millett らによっても、ボイド欠乏帯の解析式が提案されており、式(1-2)のように表される¹⁻²²⁾。

$$w(r_{gb}) = (2D_v C_v / K)^{1/2} \quad (1-2)$$

ここで、 K ははじき出し損傷量である。この式は、照射点欠陥挙動について再結合過程が支配的な系の場合、ボイド欠乏帯幅は拡散係数の 1/4 乗に比例し、シンク吸収過程が支配的な場合においても適用可能な式である。

（例）Fe-15Cr-25Ni中性子照射材

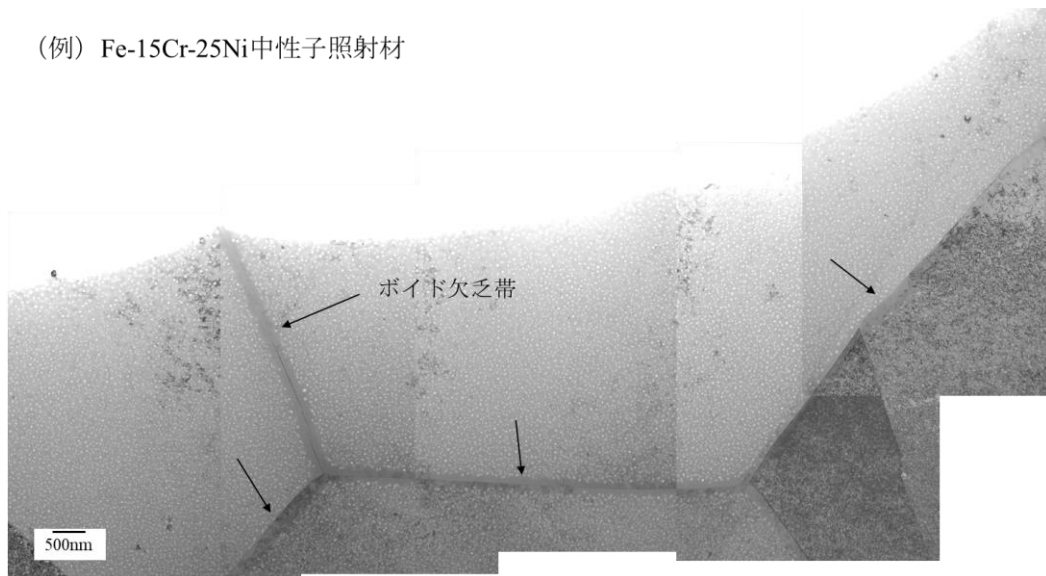


図 1.8 ボイド欠乏帯

一方、転位欠乏帯の一例を図 1.9 に示す。

転位欠乏帯の解析式¹⁻²³⁾を以下に示す。

$$w(r_{gb}) = (2D_i C_i / G_{dpa})^{1/2} \propto (D_v)^{1/4} \quad (1-3)$$

ここで、 D_i は格子間原子の拡散係数であり、この式は欠陥移動度 $D_i C_i = D_v C_v$ が一定の時に適用される式である。特に $D_v^{1/4}$ の関係は、再結合過程が支配的な場合に適用される。本質的に、式(1-1)、式(1-2)及び式(1-3)は同じ式であり、ニュートラルシンクである粒

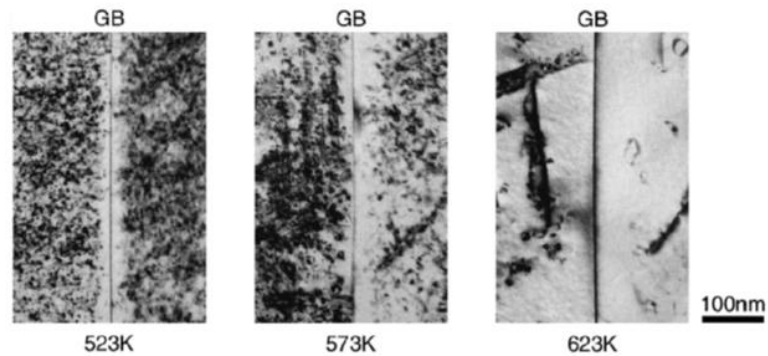


図 1.9 転位欠乏帯¹⁻²³⁾

界に形成される照射点欠陥の減少幅を表す式である。また、一般的に点欠陥の拡散係数は式(1-4)のように表すことができ、照射点欠陥の移動エネルギー $E_{v,i}^m$ やボルツマン定数 k_B 、温度 T の関数である。

$$D_{v,i} = D_{v,i}^0 \exp(-E_{v,i}^m / k_B T) \quad (1-4)$$

このように、ボイド欠乏帯及び転位欠乏帯の幅の評価は、照射点欠陥挙動のうち、点欠陥反応を律速している（動きが遅い）照射点欠陥の拡散係数、濃度、移動エネルギーを求めることが可能な手法である。しかしながら、転位欠乏帯は照射初期に形成されるものであり、格子間原子が転位に変化し、転位の成長が開始した時点で欠乏帯は観察できなくなる。一方で、ボイド欠乏帯は、照射点欠陥挙動が定常状態に到達した後に形成されるものであり、その幅はその後照射が続いても保たれる。一般に、照射点欠陥挙動が定常状態に達した場合にスエリングは定常的に上昇する（ボイドの成長が顕在化する）ことから、照射点欠陥挙動が定常状態に到達したときに形成されるボイド欠乏帯の幅を評価することにより、スエリングが生じる場合の照射中の照射点欠陥の挙動、すなわちマトリックスの空格子拡散係数、空格子実効濃度、移動エネルギーを評価することができる。言い換えれば、中性子照射された材料はその場観察は不可能で、これまでに照射後試験を通してその評価が行われてきたが、中性子照射後に観察される定常状態の材料組織から、スエリングの定常期における照射中の空格子の挙動を抽出し、これを定量的に評価することが可能となる。つまり、中性子照射後組織観察において、ボイド欠乏帯の幅の評価からスエリング現象に関連する空格子の拡散係数、実効濃度、移動エネルギー等を直接的に評価することができる。なお、これまでに、

ボイド欠乏帯や転位欠乏帯の評価は、照射点欠陥の拡散係数のみの評価や照射誘起偏析による溶質元素濃度分布との関係について適用されてきたが、空格子拡散係数 D_v 、空格子実効濃度 C_v 、移動エネルギー E_v 、空格子移動度 $D_v C_v$ の4つの因子の評価やスエリング挙動との関係に関する検討は行われていない。

以上のことから、高速増殖炉用オーステナイト系ステンレス鋼について、スエリング抑制の効果と照射点欠陥パラメータの相関関係を明らかにすることを本研究の目的とする。

本研究では、以下の方法により、スエリング抑制の効果と照射点欠陥パラメータの相関関係を明らかにする。

- ・ボイド欠乏帯幅の解析式や反応速度論を用いて、中性子照射材で形成されるボイド欠乏帯と D_v 、 C_v 、 E_v 、 $D_v C_v$ との関係性を見出す（「ボイド欠乏帯解析手法の確立」）。
- ・オーステナイト系ステンレス鋼のスエリング挙動に影響を及ぼす「①微量添加元素の効果」及び「②主要溶質元素の効果（高Ni化の効果）」を、電子線照射又は中性子照射により形成されるボイド欠乏帯幅（照射後の微細組織評価）の解析を通じた照射点欠陥挙動パラメータ（ D_v 、 C_v 、 E_v 、 $D_v C_v$ の4つのパラメータ）の定量評価から明らかにする。
- ・「③耐スエリング特性を有する実用鋼 PNC316（微量添加元素の効果）における照射下での照射点欠陥挙動」を、中性子照射下での照射点欠陥挙動パラメータ（ D_v 、 C_v 、 E_v 、 $D_v C_v$ の4つのパラメータ）を定量評価から明らかにする。

なお、①の評価には SUS316 ベースの複数の元素の微量添加材を、②には Fe-15Cr-xNi モデル合金（x=15～45wt%）、③には実用鋼である PNC316 鋼を用いる。

第1章文献

- 1-1) 日本原子力学会編集委員会編：軽水炉プラント（その半世紀の進化の歩み）・高速炉の変遷と現状， 2009 年 12 月
- 1-2) 神谷 考司, 津田 憂子：ロシアの原子力開発， 2017 年 3 月
- 1-3) Issued by the OECD Nuclear Energy Agency for the Generation IV International Forum : Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems, January 2014
- 1-4) 日本原子力研究開発機構：高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究; フェーズ II 最終報告書， JAEA-Evaluation 2006-002
- 1-5) 日本原子力研究開発機構：高速増殖炉サイクル実用化研究開発（FaCT プロジェクト）-フェーズI報告書-, JAEA-Evaluation 2011-003
- 1-6) 経済産業省 HP；高速炉開発会議（第 5 回会合）配布資料， 高速炉開発の方針（案），
http://www.meti.go.jp/shingikai/energy_environment/kosokuro_kaihatsu/pdf/005_01_00.pdf,
2018 年 12 月
- 1-7) T. Aoyama, T. Sekine and S. Tabuchi : Nucl. Eng. Des., 228 (2004) 21-34
- 1-8) C. Cawthorne, E. J. Fulton, Nature volume 216 (1967) 575-576
- 1-9) 立石嘉徳, 柚原俊一, 柴原格, 伊藤正彦, 野村茂雄, 佐藤義則, 吉田栄一, 鹿倉栄：日本原子力学会誌 Vol.30, No.11 (1988) 1005-1019
- 1-10) 伊藤正彦：燃料被覆管用 SUS316 ステンレス鋼の耐スエリング性の向上に関する研究，博士論文， 1996 年 3 月
- 1-11) 井上利彦, 山県一郎, 浅賀健男：日本原子力学会誌 Vol.53, No.9 (2011) 638-642
- 1-12) I. Shibahara, N. Akasaka, S. Onose, H. Okada and S. Ukai, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 487-491
- 1-13) R. M. Boothby: Comprehensive Nuclear Materials, (Elsevier, 2012) 123-150.
- 1-14) F. A. Garner and W. G. Wolfer: J. Nucl. Mater. 122-123 (1984) 201-206
- 1-15) 鹿倉栄, 鶴飼重治, 佐藤義則, 原田誠, 小山真一, 伊藤卓志, 野村茂雄, 柴原格: 日本原子力学会誌 Vol.36, No.5 (1994) 441-455
- 1-16) 日本材料科学会編：先端材料シリーズ「照射効果と材料」， 1994 年
- 1-17) J. O. Stiegler, E. E. Bloom, Radiation Effects, 8 (1971) 33-41
- 1-18) B. N. Singh: Danish Atomic Energy Commission Research Establishment Risø (Danish Atomic Energy Commission, Denmark, 1973), Risø Report No. 287.
- 1-19) B. N. Singh, Phil. Mag. 29 (1974) 25-42
- 1-20) Yu. V. Konobeev, A. V. Subbotin, N. N. Bykov, V. I. Tscherbak, Phys. Stat. Sol. (a) 29 (1975) K121-K124

- 1-21) M. A. Shaikh, J. Nucl. Mater. 187 (1992) 303-306
- 1-22) P. C. Millett, S. Rokkam, A. El-Azab, M. Tonks, D. Wolf, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 17 (2009) 064003
- 1-23) N. Sakaguchi, S. Watanabe and H. Takahashi: Acta Mater. 49 (2001) 1129-1137.

第 2 章

照射効果概論

第2章 照射効果概論

2.1 緒言

高速増殖炉等の原子炉は、核分裂物質の核分裂反応を積極的に利用したものであり、原子炉材料は、当然のことながら、核分裂により発生した中性子の影響を大きく受ける。中性子を含む粒子線が材料に及ぼす影響は、照射条件や材料組成、照射前の初期ミクロ組織、加工熱処理条件等の多くの条件に対して敏感に変化することが知られており²⁻¹⁴⁾、原子炉材料の開発では、それらの影響を把握することにより、照射に対する材料の反応を制御することを狙いとしている。そのためには、照射中に進行する物理的過程を理解することが不可欠であり、これまでに多くの理論的及び実験的な研究が行われ、図 1.7 に示すように、中性子の衝突による材料中の点欠陥の挙動に関する基礎的性質をはじめ、マクロに観察される材料特性（強度特性、組織構造）変化の照射量、照射温度、材料組成等に対する依存性等が調べられている。

本研究では、粒子線照射により発現する照射効果、特に照射点欠陥の挙動（拡散及び濃度）に関連する理論について概説する。本研究では特にオーステナイト系ステンレス鋼に着目していることから、本章での記述は、Fe-Cr-Ni 系合金に重点を置く。

2.2 照射損傷の機構論

2.2.1 はじき出し

固体中の照射誘起過程は、結晶構成原子のはじき出しを中心とする初期過程と、形成された一次欠陥の拡散（diffusion）、集合（aggligation）、蓄積（anihilation）などによるミクロ組織、ミクロ組成、巨視的特性等の変化の過程とに大別することができる。前者を照射損傷、後者を照射効果と呼んで区別する。

金属に限らずセラミックス材料などの結晶性固体材料に放射線（粒子線）を照射すると、それが結晶構成原子と衝突する。その際、原子に付与されるエネルギーが十分大きいと（一般的には数 10eV 以上）、原子はその占める格子間位置からはじき出される。この現象をはじき出し（knock-on）という。はじき出された原子が 10^{-11} s 程度の時間で元の位置に戻ると、物質は照射効果を全く受けない。しかしながら、はじき出された原子が格子間位置に留まると、固体中に一対の格子間原子（self-interstitial atom ; I）と空格子（vacancy ; V）とが生成したことになる。このような格子間原子と空格子の対をフレンケル対（Frenkel pair）と呼ぶ。これが照射損傷の最も単純な描像であり、このような単純な点欠陥（フレ

ンケル対)の挙動による照射効果を考えれば良い場合は、質量が軽く且つ電荷により結晶中での相互作用の影響を受ける電子線照射の場合である²⁻¹⁴⁾。中性子照射においては、一次はじき出し原子(Primary knock on atom; PKA)に端を発する原子衝突の連鎖と、枝分かれによるはじき出しカスケード損傷が形成される(図 2.1 参照)。

ミクロな組織変化や巨視的特性などは、これらの点欠陥が拡散してシンクへ消滅することや他の欠陥とさまざまな相互作用を引き起こして変質することで、その結果が照射効果として観察される。したがって、照射損傷挙動を扱う場合には、単純な点欠陥のみの生成だけでなく、複雑な種々の格子欠陥の形成や格子欠陥との相互作用に係る知識が必要となる。なお、このはじき出しによる欠陥生成は 10^{-11} s 程度の時間で終了するが、照射期間中は連続的な照射によるはじき出しが常に生じることにより、その欠陥の回復や拡散、ミクロな組織変化及び巨視的特性の変化などの照射効果は、はるかに長い時間のスケールで進行する。

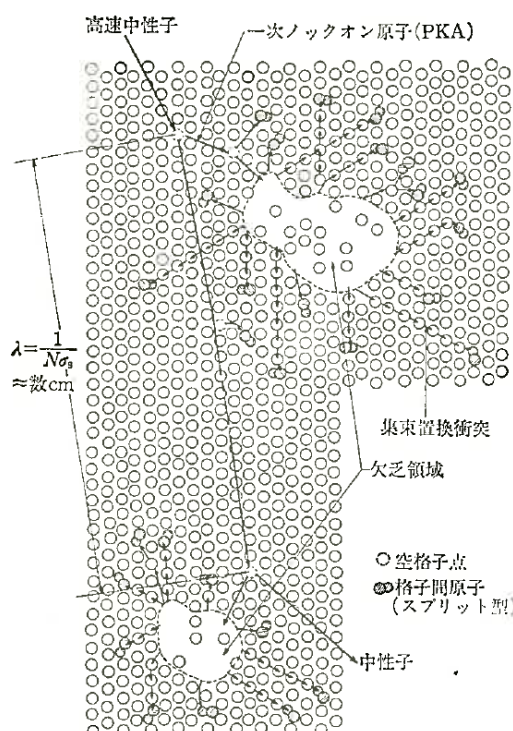


図 2.1 カスケード損傷²⁻¹²⁾

2.2.2 粒子線照射による点欠陥生成

電子線照射による材料の照射損傷は、高エネルギー電子線が結晶を構成する原子と衝突し、原子核にエネルギーを伝達することにより生ずる。この場合、電子は原子核とクーロン場(静電場)を通じて、直接的に相互作用することが知られている。1MeV 程度の電子では、ターゲット原子に与えるエネルギーは $\sim 40\text{eV}$ となり、ターゲット原子の閾値であるはじき出しエネルギー($\sim 25\text{eV}$) 程度のエネルギーを渡すことができる。この場合、変位原子は、一次はじき出し原子のみであり、材料中に均一なフレンケル対が形成される。なお、一般的に、はじき出しの閾エネルギー T_d は数 10eV を持ち、この T_d は、格子原子を断熱的に格子点から取り去るのに必要なエネルギーであり、言い換えれば、格子原子と周辺原子とのあいだの結合を切るのに必要なエネルギーを指す。おおよそ、昇華エネルギー(表面原子の結合を切るのに要するエネルギー)の 4 倍に等しいことが知られており、フレンケル対(I と V)の等温的な形成エネルギー W_F は、大体 5eV 程度にな

ることから、 $T_d - W_F$ のエネルギー差は、周辺の格子振動を誘起して、熱エネルギーとして固体中に散逸する²⁻¹⁵⁾ (図 2.2 参照)。

重イオン (H, He 以外) 及び中性子による照射損傷過程においては、結晶中の原子が複雑な連鎖により構成されるはじき出しカスケードが生ずる (図 2.1 参照)。カスケード損傷では、欠陥生成について、時間的、空間的に極めて不均一性が高い。PKA のエネルギーが約 1keV 以上になるとカスケードが形

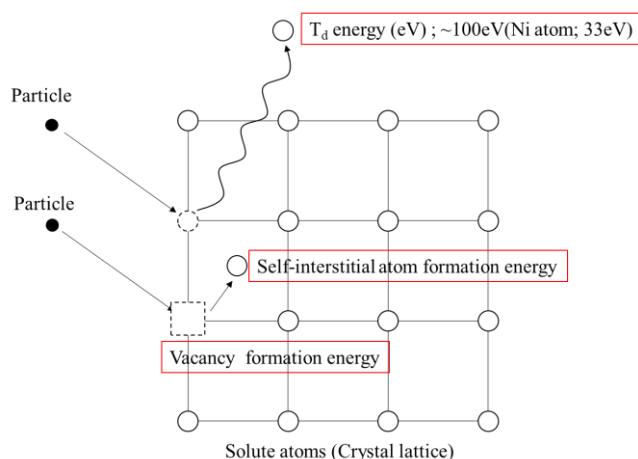


図 2.2 フレンケル欠陥

成される。PKA エネルギーが 100keV 程度になると、空間的に離散した複数のカスケードを形成するようになり、これはサブカスケードと呼ばれる。カスケード損傷部近傍ではフレンケル対の不安定領域が拡がり、その後のカスケード冷却過程においてフレンケル対の再結合が促進され、結果として自由点欠陥濃度は減少する。つまり、自由点欠陥とは、カスケード領域から十分に離れた場所に形成され、拡散することによりマイクロ組織上のシンクに到達する可能性があるような点欠陥である。結局のところ、「標的原子 1 個あたりのはじき出し回数(displacement per atom)」が定義である dpa の値よりも、自由点欠陥の生成量は低下する。したがって、自由点欠陥の生成効率は、反応速度論モデルにおけるはじき出し損傷効率とほぼ等価な量であり、照射誘起偏析をはじめ、ボイド欠乏帯などの材料中の照射による諸性質変化に顕著な影響を及ぼす極めて重要なパラメータである。中性子照射の場合の欠陥生成効率は数 10%程度で、電子線照射の場合はほぼ 100%となることが知られている。

2.2.3 点欠陥の拡散

点欠陥の熱的な性質のなかで最も重要なものは、拡散現象であり、特にジャンプの型、ジャンプ頻度、活性化エネルギー、拡散に影響する欠陥構造等である。以下では、点欠陥の拡散挙動について説明する。

溶質原子や点欠陥などの粒子に濃度勾配がある場合、「粒子の流れ J は、濃度勾配に比例する」というフィックの第 1 法則に従い、粒子の拡散現象が生じ、粒子の流れ (フラックス) は、以下の方程式で表現できる²⁻¹⁶⁾。

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2-1)$$

ここで、 J は溶質原子の流束（個/m²s など）、 D は拡散係数（m²/s）、 c は単位体積に含まれる溶質原子の個数又は濃度（個/m³ など）である。この式（2-1）は、定常状態拡散、すなわち拡散による濃度が時間に依存しない場合に適用される。拡散係数とは、媒質中で粒子の拡散の速さを表す比例定数であり、単位時間当たりに単位面積を通過する物質の量として定義される。次に、濃度勾配 dc/dx が時間と距離に依存し変化する場合は、 $x \sim x+\Delta x$ の領域に流入する単位面積当たりの溶質の量が $[J(x)-J(x+\Delta x)]\Delta t$ で示され、これが濃度増加に等しいことから、以下の式が導かれる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2-2)$$

式(2-2)に式(2-1)を代入すると、 D が x に依存しない場合、以下のように表される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-3)$$

この式(2-3)がフィックの第 2 法則であり、非定常状態拡散、すなわち拡散における濃度が時間とともに変化する場合に適用される。

次に、粒子の拡散係数、すなわち粒子の拡散の速さについて説明する。粒子がランダムウォークで隣接原子と位置交換して拡散する場合（移動前に周辺粒子の影響を受けず、各移動が等しい確率で等方的に起こる場合）を考えると、 x 方向（一次元）において拡散により粒子がどのくらいの距離を動いたかを示す x^2 の期待値は、“時刻 $t = 0$ に原点にあった粒子”の“時刻 t における確立分布 $W(x, t)$ ”を用いて以下のように示される。

$$\langle x^2 \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 W(x, t) dx = 2Dt \quad (2-4)$$

すなわち拡散係数は

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t} \quad (2-5)$$

となる。 $\langle x^2 \rangle$ は、 t 秒間に合計 N 回のジャンプを経験した場合、その 1 回のジャンプごとの移動距離 x_i の平均二乗変位を足し合わせたものとして以下のように表現できる。

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle x_i^2 \rangle \quad (2-6)$$

ここで、 N 回 ($N=vt$ 、 v : ジャンプ頻度 (回/s)) のジャンプを、配位格子 (1 個の粒子に着目した場合に 3 次的にジャンプ可能なサイト) ごとに分類し (z 個の最近接サイトごとに分類)、それぞれの配位格子 (配位格子 $j=1, 2, 3, \dots, z$) へのジャンプの回数を n_j とすると、配位格子 j へのジャンプによる変位の x 成分である x_j を用いて、式(2-6)の x^2 の期待値は次のように表すことができる。

$$\langle x^2 \rangle = \langle \sum_{j=1}^z n_j x_j^2 \rangle \quad (2-7)$$

いま n_j 回のジャンプに要した時間を t とすると、ジャンプ頻度 v_j は、

$$v_j = \frac{\langle n_j \rangle}{t} \quad (2-8)$$

となることから、式(2-7)は以下のように書ける。

$$\langle x^2 \rangle = t \sum_{j=1}^z v_j x_j^2 \quad (2-9)$$

この式(2-9)を式(2-5)に代入すると、

$$D = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^z v_j x_j^2 \quad (2-10)$$

と表される。ここで、立方格子を考えた場合、全ての最近接サイトへのジャンプは等しい確率で起こる。fcc 構造において 12 個の最近接原子がある場合を考えると、fcc 構造における拡散係数は以下のように示される。

$$D = \frac{1}{2} v \sum_{j=1}^{12} x_j^2 \quad (2-11)$$

となる。つまり、拡散係数は、1 つの単位格子を考えて、それぞれの最近接サイトに等しい確率でジャンプする場合の“各サイトの x 方向の拡散距離の 2 乗の和”と“ジャンプ頻度”

の積と言い換えることができる。ここで、例として、fcc の単位格子において<100>方向への空格子等の粒子の拡散を考えた場合（図 2.3 参照）、式(2-11)の $\sum_{j=1}^z x_i^2$ は、図 2.3 中の四角内に記載された計 12 個のサイトの<100>方向のそれぞれの変位の平均 2 乗変位を計算することにより、 $2a^2$ （ a =格子定数）となる。したがって、式(2-11)は、

$$D = \nu a^2 \quad (2-12)$$

と表現することができ、この式(2-12)が fcc 構造を有する物質における粒子の拡散係数になる。同様の議論を三次元空間に拡張することで、式(2-12)と同じ拡散係数を導くことができる。また、<110>方向や<111>方向においても拡散係数は式(2-12)と同じとなることが導かれることより、立方晶では拡散に異方性がなく、等方性を有している。

また、式(2-12)を具体化すると、ジャンプ頻度 ν は、原子がその平衡位置で熱振動している場合に、エネルギーの山を越えようとする試みの回数（原子振動数と同程度であり、 10^{-13} 程度の大きさを持つ）に相当することから、以下の式で示されるように、ジャンプの試

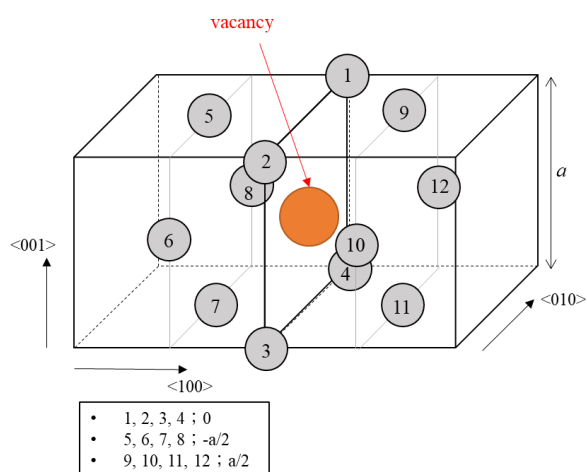


図 2.3 fcc 構造における空格子のジャンプサイト

みの回数を ν_0 と原子のゆらぎにより原子のエネルギーが移動のための活性化エネルギー（ E_m ）以上になる確率 $\exp(-E_m/k_B T)$ で表すことができる。 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \quad (2-13)$$

したがって、式(2-13)を、式(2-12)に代入すると、fcc 構造における拡散係数は、以下のよう示される。

$$D = \nu_0 a^2 \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (2-14)$$

上述の拡散係数は fcc 構造を想定しているが、式(2-14)の Pre-exponential 項を D_0 項とした場合、以下の式で示されるように、一般的な拡散係数として表現できる。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (2-15)$$

このように、 D_0 項は格子定数、ジャンプ頻度（原子振動数）及び配位数に関連する定数として表され、拡散係数は D_0 定数項、移動エネルギー及び温度の関数である。この式(2-15)は、点欠陥（空格子及び格子間原子）の拡散係数としての表記にすると、1.6 項の式(1-4)になる。

$$D_{v,i} = D_{v,i}^0 \exp(-E_{v,i}^m / k_B T) \quad (1-4)$$

一般的には、空格子と比較して、格子間原子の移動エネルギーは通常非常に小さい。この原因は、格子間原子の構造に由来する。すなわち、金属中では、格子間原子はスプリット・ダンベル構造をとることが確認されており、スプリット・ダンベル構造とは、二個の原子が一つの格子位置を共有するような格子間原子の存在形態を指す。図 2.4 に示すように、格子間原子ダンベルの軸は、fcc 格子においては $\langle 100 \rangle$ をとる。また、図 2.4 にスプリット・ダンベル構造を持つ格子間原子の拡散機構を示す（○が移動前、●が移動後）。格子間原子の移動は、ダンベルの回転と移行（ダンベルを構成する原子の入れ替わり）の組み合わせにより可能となる。この過程は、ダンベルの回転のみ、または移行のみと比較して、はるかに小さいエネルギーしか必要としない。この理由は、例えば Ni 金属において、スプリットにおける原子間距離は、通常の原子間距離よりも 2 割程度小さく、このような compressed spring と呼ばれる構造は、その軸に垂直な方向の原子振動の振幅を拡大することによる。

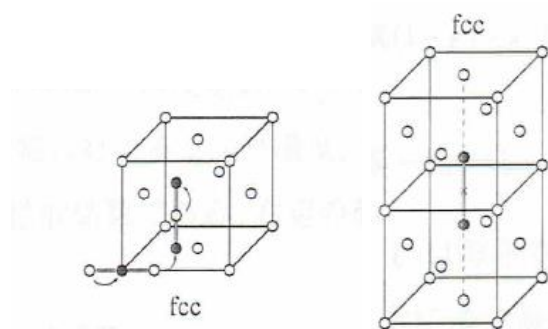


図 2.4 ダンベル型格子間原子の構造と移動様式²⁻¹⁷⁾

2.2.4 点欠陥の熱平衡濃度

空格子や格子間原子は、照射の影響に関係なく、通常、熱平衡温度で材料中にいくらか存在するものであり、その濃度は高温ほど高くなる。この材料中に熱平衡濃度の点欠陥が存在する理由は、点欠陥を形成した方が結晶の自由エネルギーが低下し、完全結晶と比較してエネルギー的に安定になるためである。熱平衡原子濃度は、 $S'_{v,i}$ を点欠陥形成エントロピー、 $E'_{v,i}$ を点欠陥形成エネルギーとして、次式で与えられる²⁻¹⁶⁾。

$$C_{v,i}^{eq} = \exp(S'_{v,i}/k_B) \exp(-E'_{v,i}/k_B T) \quad (2-16)$$

エントロピー変化は、主として点欠陥形成に伴う結晶のフォノン・スペクトルの変化に対応するものである。通常の金属においては、空格子の場合、ボルツマン定数の 0.5～3 倍程度の値をとる。また、点欠陥形成エネルギーは、格子間位置や格子位置から原子を取り除き、結晶表面に置くときに必要とされる仕事量に等しい。格子間原子の形成エネルギーは、空格子形成エネルギーよりも十分に低いいため、式(2-16)を解くと、格子間原子の熱平衡濃度は完全に無視できるほど低い値となる。上述の内容は、温度によって定まる熱平衡点欠陥濃度を想定した場合に適用される。照射による点欠陥生成を考えた場合は、非平衡状態となることから、照射下における点欠陥濃度は式(2-16)から予想される値とは大きく異なることに注意が必要である。照射による点欠陥濃度については、次の 2.2.5 項で概説する。

2.2.5 照射下における点欠陥挙動

照射下における点欠陥の濃度変化は、欠陥の生成が空間的に一様であると仮定すると、点欠陥生成速度、空格子と格子間原子との再結合速度、点欠陥の各種シンクへの消滅速度、表面、結晶粒界等への拡散を考慮した次の反応速度式で表すことができる^{2-12,17)}。

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \eta K(1 - \varepsilon) - k_{vi}C_vC_i - k_{sv}C_{sv}(C_v - C_v^{eq}) + D_v\nabla^2 C_v \quad (2-17)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \eta K - k_{vi}C_vC_i - k_{si}C_{si}C_i + D_i\nabla^2 C_i \quad (2-18)$$

ここで、 C_v 、 C_i は空格子及び格子間原子濃度、 η は自由点欠陥生成効率、 K は自由点欠陥生成速度 (dpa/s)、 ε はカスケード圧潰で最初から空格子クラスターが形成される割合、 k_{vi} は空格子と格子間原子の再結合速度定数、 k_{sv} 、 k_{si} は各点欠陥のシンクへの消滅速度、

C_{sv} 、 C_{si} は各点欠陥に対するシンク濃度、 C_v^{eq} は熱平衡空孔濃度、 D_v 、 D_i は各点欠陥の拡散係数である。右辺の最後の項は、しばしば空間的に濃度が一様であると仮定して取り除かれる。図 2.5 は、種々の条件で照射下の点欠陥の濃度変化を計算された結果を示す²⁻¹³。実際には、点欠陥クラスタリングによる二次欠陥形成やその後の拡張欠陥発達に伴うシンク濃度の変化の影響は、式(2-17)及び式(2-18)に取り入れられていないことから、これらを考慮する必要がある。

再結合のモデルは、格子間原子 I と空格子 V がランダムウォークにより拡散することを描写している。ほとんどの金属材料では I は V よりも速く拡散する。そのため、再結合（消滅）は I が V を中心とする一定の体積内に流入したときに、瞬時に起こる。この体積は再結合体積と呼ばれる。これより、再結合速度定数は次式で与えられる。経験的に、この値は $30/a^2 \sim 500/a^2$ (a =格子定数) 程度となる。

$$k_{iv} = \frac{4\pi r_{iv}(D_i + D_v)}{\Omega} \approx \frac{4\pi r_{iv}D_i}{\Omega} \approx 6 \times 10^{16} \times D_i \quad (2-19)$$

ここで、 r_{iv} は再結合体積の半径を、 Ω は原子体積である。再結合体積を 125 原子体積とすれば、再結合係数は 6×10^{16} 程度となる。さらに、式(2-17)及び式(2-18)の第 3 項は、シンクが各欠陥に対して存在することを示しており、その消滅速度は次式で与えられる。

$$k_{sv,i} = \frac{4\pi r_{sv,i}(D_{v,i})}{\Omega} \quad (2-20)$$

ここで、 r_{sv} と r_{si} の値は、空格子 V と格子間原子 I に対するシンクの有効捕獲半径である。この値は、シンクのタイプに依存する。マイクロボイドについては、 $4\pi r_{sv,i}C_{sv,i}/\Omega \approx 4\pi r_0 N_0$ になり、ここで r_0 はボイド半径、 N_0 はボイドの数密度 ($/\text{cm}^3$) である。転位については、 $4\pi r_{sv,i}C_{sv,i}/\Omega \approx \rho_d$ となり、 ρ_d は転位密度 ($/\text{cm}^2$) であるが、これにシンク有効性因子（バイアス因子）を含むべきである。つまり、格子間原子 I は空格子 V よりも転位に多く吸収される。実際の材料中には、いくつかの異なったシンクは同時に存在し、内部シンクの項は異なるシンクの寄与を正しく合算されるべきである。

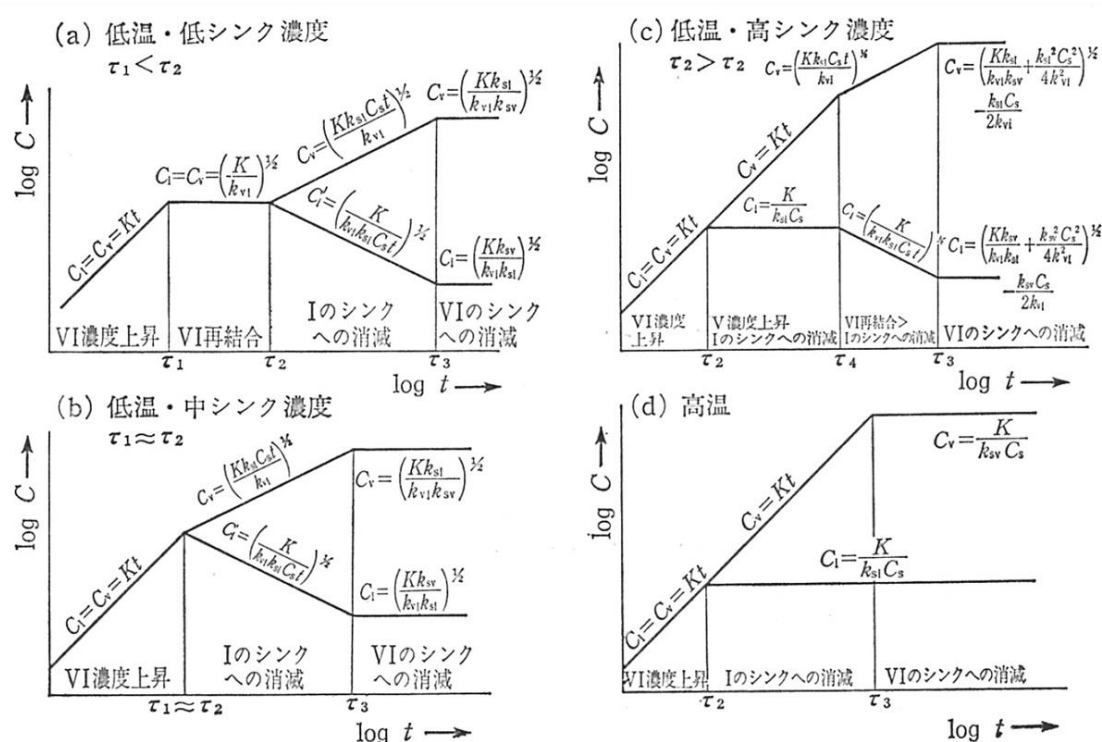


図 2.5 照射下における点欠陥濃度変化の模式図²⁻¹³⁾

2.2.6 照射促進拡散

拡散に対する照射効果の影響には、拡散に寄与する格子欠陥濃度（空格子及び格子間原子）の増加と、原子や格子欠陥の跳躍頻度の変化が考えられる。後者に対しては、単なる熱的効果以外に、はじき出しエネルギー以下の低エネルギーの空間的な伝播、電子励起の影響等が考えられるが、ここでは前者について考える。

純金属の自己拡散係数は、空格子機構を仮定すると、空格子拡散係数と熱平衡空格子濃度をそれぞれ D_v 、 C_v^{eq} として、非照射下では、

$$D^{th} = C_v^{eq} D_v \quad (2-21)$$

で表現できる²⁻¹⁵⁾。照射は、I と V の濃度を著しく上昇させるため、熱平衡状態の拡散と比べて、何桁も拡散を加速させる。 D^{th} が大きな値となるのは、 $T > 0.6 T_m$ (T_m : 融点) の高温であり、照射によって、 $C_v > C_v^{eq}$ のように過飽和点欠陥が導入される $T < 0.6 T_m$ の比較的低温度領域では、照射による拡散の促進が顕著となる。熱的な自己拡散に比べて、照射下での促進拡散の程度は低温ほど顕著である。

この場合、格子間原子も自己拡散の促進に寄与するため、照射下における自己拡散係数は、

$$D_{\text{rad}} = D_v C_v + D_i C_i \quad (2-22)$$

と表すことができる。ここで、 C_v 、 C_i は照射下の擬定常点欠陥濃度で、図 2.5 に表されているものである。この図から理解できるように、 C_v 、 C_i は温度やシンク濃度によって複雑に変化するので、照射により促進された拡散係数 D_{rad} も複雑に変化する。 C_v や C_i の平均的な濃度変化（時間依存）が生じる理由は、I と V の濃度は熱平衡濃度よりも大きいいため、固体の自由エネルギーをそれらの消滅によって低下させる必要があることから、点欠陥が表面や粒界、転位やボイドなどのシンク、相互の再結合によって消滅すること起因する。合金の場合には、拡散に対する照射効果は一層複雑になる。まず、点欠陥と溶質原子との相互作用を考慮する必要があり、その影響を考慮した溶質原子の移動機構を考えなければならない。また、材料中の炭素や水素などの原子サイズが小さい侵入型溶質原子に対しては、本来拡散の式が格子欠陥によらないものとして扱われていることから（上記の拡散式は空格子拡散の場合の式）、照射下では拡散が妨げられる。例えば、鉄中の炭素や、種々の金属中での水素は、点欠陥によるトラッピングのために拡散の遅延化が生じる。

2.2.7 照射誘起偏析

これまでに、照射された合金の溶質原子の偏析挙動の観察から、大別して 2 種類の照射誘起偏析(RIS)のメカニズムが考えられている。照射誘起偏析は、粒界等のシンクの近傍で、溶質元素等が枯渇または偏析する現象であり、①溶質原子が移動する点欠陥と結合することにより、複合体を形成して移動する機構と、②点欠陥の移動に関連した溶質原子及び溶媒原子の拡散係数の差に起因する機構とが提案されている。この両機構は、単独に起こる場合と複合的に起こる場合が考えられる。

はじめに①の機構について概説する。まず空格子と溶質原子との相互作用を考える場合、結合エネルギーが正（結合することによりエネルギーが低下するほうを正）の時に、複合体を形成することで溶質原子の拡散に寄与する。一般に、オーバーサイズの溶質原子は空格子と相互作用することにより、格子歪みが緩和されることから、空格子と複合体を形成しやすい。この空格子によるジャンプの様式は 2 種類考えられており、1 つは複合体を形成したまま、空格子が溶質原子の周りを回って溶質原子と位置を交換すること

により移動する。この場合、溶質原子がシンクへと集められ、偏析することになる。もう1つは、自由な空格子がたまたま溶質原子のところを通過する場合であり、この場合空格子の流れとは逆方向に溶質原子の移動が起こることになり、シンクにおいて溶質原子は枯渇することとなる（図 2.6 参照）。このとき、溶質原子の移動の活性化エネルギーは空格子の移動エネルギーと大きな差はない。後者の機構がより一般的な移動様式として考えられている。つまり、溶質 A、溶媒 B の体積を Ω_A 、 Ω_B とすると、 $\Omega=(\Omega_A-\Omega_B)/\Omega_A$ として定義された Ω の値が、 $\Omega < 0$ の時は溶質原子がアンダーサイズ、 $\Omega > 0$ の時はオーバーサイズとなり、アンダーサイズ原子はシンクで濃化し、オーバーサイズ原子は枯渇する²⁻¹⁸⁾。3 元系の Fe-15Cr-15Ni モデル合金の空格子機構を考えた場合、原子サイズは $Ni < Cr$ であるため、Ni がシンクで濃化し、Cr がシンクで枯渇する。

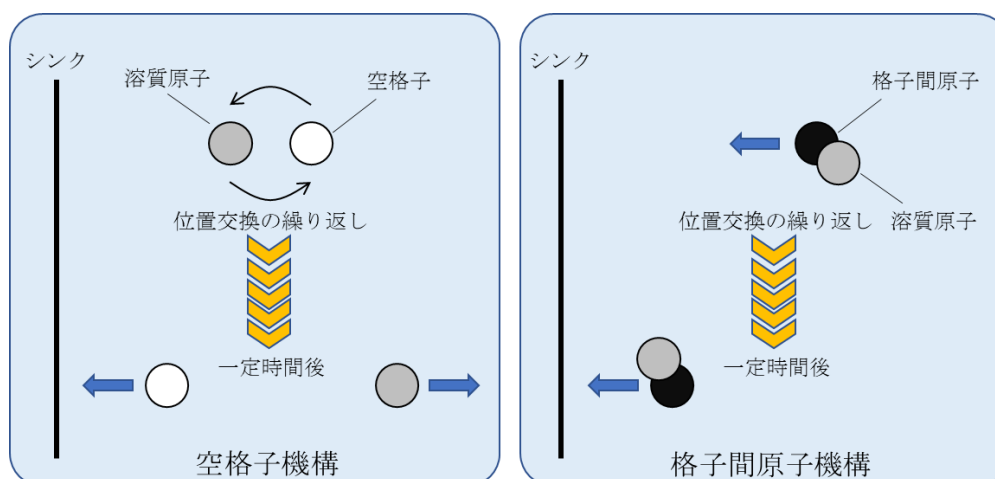


図 2.6 点欠陥及び溶質原子の移動様式

一方で、格子間原子と溶質原子との相互作用を考える場合は、照射により形成された格子間原子は、図 2.4 に示したように、スプリット・ダンベル機構により移動することが考えられている。格子間原子がアンダーサイズの溶質原子を含む合金内を移動する場合、格子間原子と溶質原子が複合体を形成して、混合ダンベル型構造をとることによって、格子歪みが緩和され、格子間原子と溶質原子の複合体は同方向に移動し、シンクにおいて溶質原子は濃縮（偏析）する。混合ダンベル型格子間原子の長距離移動モードは籠の鳥運動とダンベル軸の回転運動の組合せにより可能となることが知られており、移動の活性化エネルギーはダンベルの回転の活性化エネルギーに等しい。

したがって、照射誘起偏析に影響を及ぼす因子として、溶質原子の大きさが一つの大きな要素となっており、オーバーサイズ原子はシンクで枯渇し、アンダーサイズ原子は

偏析する。しかしながら、偏析挙動は必ずしも溶質原子のサイズ効果に従わない場合がある。

続いて、②の機構について概説する。照射下では、合金内には熱平衡濃度以上の多量の空格子及び格子間原子が導入され、これらは常にシンクへと移動し、その近傍において濃度勾配が生じる。この点欠陥の濃度勾配による拡散によって誘起される偏析現象を、逆カーケンドール効果という²⁻¹⁹⁾。図 2.7 に示すように、A、B 原子を含む二元合金において空格子の濃度を C_v 、シンクへの流れを J_v とすると、シンクと反対の方向に等量の原子の流れ $J^A_v + J^B_v$ を誘起する。ここで、 J^A_v 、 J^B_v と D^A_v 、 D^B_v はそれぞれ空格子により誘起された A 及び B 原子の流れ（フラックス）と拡散係数であるとした場合、A 及び B の流れは、 $J^A_v = D^A_v \nabla C_A$ 及び $J^B_v = D^B_v \nabla C_B$ で与えられる。 $D^A_v = D^B_v$ の場合は、合金組成の変化・ゆらぎはないが、 $D^A_v > D^B_v$ の場合は、シンクへの空格子の流れと反対方向に拡散係数の大きな A 原子の移動が誘発され、シンクにおいて A 原子の濃度は減少する。この溶質原子の濃度変化は、格子間原子の場合も同様に生じる。図 2.7 に示すように、シンクへの格子間原子の流れにより、溶質原子の流れ、 J^A_i 、 J^B_i が生じるが、 $D^A_i > D^B_i$ の場合には、A 原子が優先的にシンクへの移動し、結果としてシンクに濃縮される。この逆カーケンドール効果に基づく、合

金元素 A の濃度勾配 (∇C_A) と空格子の濃度勾配 (∇C_v) とのあいだに、次の関係があることが示されている²⁻²⁰⁾。

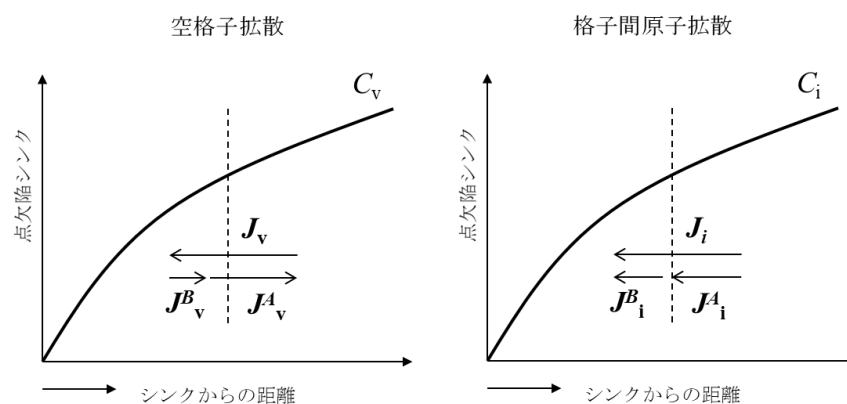


図 2.7 逆カーケンドール効果による偏析機構²⁻²⁰⁾

$$\nabla C_A = \frac{d^A_i d^B_v}{\alpha(d^A_i D^B_v + d^B_i D^A_v)} \left(\frac{d^A_v}{d^A_i} - \frac{d^B_v}{d^B_i} \right) \nabla C_v \quad (2-23)$$

ここで、 d^A_v 、 d^B_v は A、B 原子の空格子機構による部分拡散係数であり、 d^A_i 、 d^B_i は格子間原子機構による部分拡散係数、 D^A 、 D^B は A、B 原子の照射促進拡散係数、 α は熱力学因子である。式(2-23)から予測される成分濃度の変化を図 2.8 に示す。 $d^A_v/d^A_i > d^B_v/d^B_i$ の場合、すなわち空格子機構による A 原子の優先的な移動が B 原子のそれよりも勝ってい

る場合、A 原子の枯渇がシンクで生ずる。反対に、 $d_v^A/d_i^A < d_v^B/d_i^B$ の場合 A 原子はシンクへと優先的に移動し、濃化が生じる。

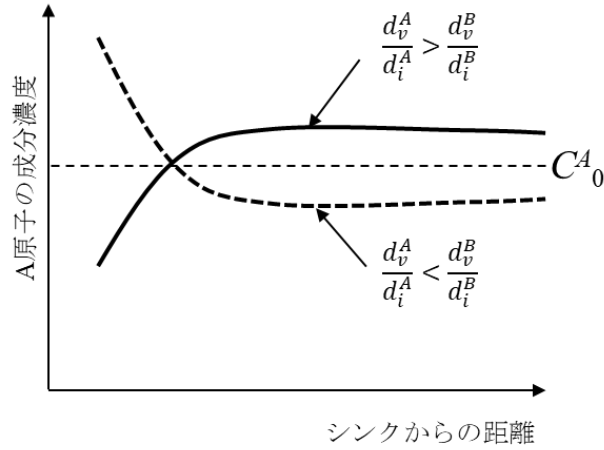


図 2.8 逆カーケンドール効果による成分濃度
と部分拡散係数の関係²⁻²¹⁾

2.2.8 照射点欠陥と添加元素との相互作用

照射で生成した点欠陥は一定の温度以上で拡散する²⁻¹⁸⁾。その過程で、溶質原子（添加元素）と会合すると、両者は相互作用の強さによって、一体となって複合体を形成するか、または点欠陥は溶質原子にトラップ（補足）される。ここで、空格子の拡散過程におけるトラップを考える。空格子が移動する過程で溶質原子にトラップされると仮定する。溶質原子による空格子のトラップ半径を R_t 、空格子がトラップを離脱し次のトラップに捕獲されるまでの平均拡散時間を t_1 、トラップ位置（溶質）に空格子が留まっている時間を t_2 とする。空格子の拡散係数 D_v は、トラップのない場合、 t 時間に動く空格子の平均 2 乗変位と以下の関係式で結び付けられる。

$$\langle r^2 \rangle = 6D_v t \quad (2-24)$$

トラップがある場合の 2 乗変位は、有効拡散係数 D_e を用いて以下のように表される。

$$\langle r^2 \rangle = 6D_v t = 6D_e(t_1 + t_2) \quad (2-25)$$

この時、トラップ割合が $4\pi C_s R_t D_v$ で $1/t_1$ に等しくなることを考慮すると（ C_s は添加元素の濃度）、有効拡散係数は次式で示される。

$$D_e = D_v (1 + 4\pi C_s R_l t_2 D_v) \quad (2-26)$$

さらに、トラップ効果が強く作用する場合、 $4\pi C_s R_l D_v \gg 1$ となり、

$$D_e = 1/4\pi C_s R_l t_2 \quad (2-27)$$

ここで t_2 は、

$$t_2 = t_2^0 \exp((E_B + E_v^M)/k_B T) \quad (2-28)$$

で表現することができる。 E_B は空格子と溶質原子の結合エネルギーであり、これは空格子が溶質原子との結合を切って自由に移動するために必要なエネルギーを指す。式(2-28)を式(2-27)に代入すると、

$$D_e = t_2^0{}^{-1} \exp(-(E_B + E_v^M)/k_B T) / 4\pi C_s R_l \propto \exp(-(E_B + E_v^M)/k_B T) \quad (2-29)$$

と表すことができる。式(2-29)から明らかなように、溶質濃度 C_s が高いか、あるいは E_B が大きいほど、空格子の拡散は抑制されることになる。

ここで、fcc 構造の Fe-Cr-Ni 合金を考え、それらの単位格子を 1,000,000 個 (100 単位格子×100 単位格子×100 単位格子) 並べたとき、1 単位格子に含まれる原子数は 4 個であるから、1,000,000 個の単位格子には 4,000,000 個の Fe, Cr, Ni のいずれかの原子が含まれる。照射点欠陥の濃度 C_v は後述するように 10^{-6} オーダー程度であるため、4 個程度の空格子が含まれることになる。一方で、添加元素の量は 1at%程度であるため、上の領域内に 40,000 個の添加元素が加えられていることになる。つまり、添加元素の量は空格子に比べて圧倒的に多く、空格子は容易に添加元素にトラップされる状態にあることが明らかである。

一方、上記のトラッピング過程では空格子のみの拡散過程を考えたが、その他に添加元素の移動を伴う場合がある。点欠陥と溶質原子の相互作用が強いと、両者が結合して安定な複合体を作る。温度が低くこれらの複合体が移動できない場合は、そのまま合金中に存在するが、複合体の形態で移動が起こり得る十分高い温度では、複合体として拡散あるいは成長する。また一般的に、複合体の形では、点欠陥単独の拡散よりも拡散移動しにくくなる。そのため、移動度の高い格子間原子が溶質原子と複合体を形成した場合は、空格子のほうが逆に格子間原子よりも拡散が速くなることも生じ得る。このように

溶質原子の移動が点欠陥の拡散過程で相互作用を伴いつつ行われるため、溶質濃度変化による偏析現象に及ぼす複合体の影響は大きい。

2.2.9 転位ループ形成および転位組織発達

格子間原子 (I) 型の転位ループは、広い温度範囲に亘って形成されるが、ループ密度は純金属中では、格子間原子が2,3個集まったものが核となるとして扱われている。不純物原子が格子間原子を捕獲する場合には、ループ密度の温度依存性は複雑になる。I ループができると、これが点欠陥のよいシンクとなり、表面や他のシンクがない条件では、ループ成長速度は空格子の拡散係数の1/2乗に比例することが示

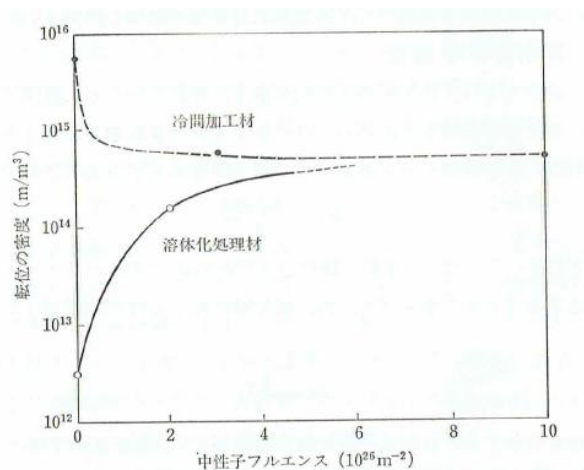


図 2.9 転位密度と照射量の関係²⁻²³⁾

されている^{2-13,22)}。よって、ループ成長速度を照射下でその場観察することで空格子拡散係数を評価することが可能となる。また、通常、転位と格子間原子のあいだには空格子と転位の間に比べてより大きな長距離相互作用力が働くので格子間原子をより多く吸収しやすい性質がある。このような性質を、転位の格子間原子に対するバイアス効果と呼んでいる。転位ループが成長を始めるとシンク強度が増大するので、新たなループの発生は抑制され、格子間原子は一定濃度のループに吸収されループが成長する。これがさらに進行すると、ループ同士、あるいはループと転位線が相互作用を起こすようになる。このような段階に至ると、fcc 金属では、積層欠陥ループは完全ループへと変化する 경우가多く、完全転位ループはプリズム面上を這うことができるので、転位の絡み合い（タンダリング）が生じる。このようにしてできた転位の密度は低温ほど大きい。一方、もともと転位密度の高い冷間加工材を照射すると、転位の上昇運動が起こり回復が助けられ、転位密度は温度によって定まる一定値に近付く。結局、照射を継続していくと焼鈍材（Solution-annealed 材）でも冷間加工材（cold-worked 材）でもほぼ同じ程度の高い転位密度に落ち着く。このような転位密度変化の例を図 2.9 に示す。

転位密度 (ρ_d) の変化は、照射による生成項 S_0 と、上昇運動やすべりによる表面への消滅（右辺第二項）や対消滅（右辺第三項）のバランスから、以下の式で示される。

$$\frac{\partial \rho_d}{\partial t} = S_0 - \alpha \rho_d - \beta \rho_d^2 \quad (2-30)$$

2.2.10 キャビティー形成および発達

空格子が三次元的に集合してできた空洞はボイドと呼ばれるが、特に水素、ヘリウム等のガス原子が空洞の中に含まれているものを気泡（バブル）という。いずれも、母体格子原子が存在しない空洞となっているので、一括してキャビティーと呼ぶことが多い。ガス原子が空洞中に集まる場合、ガス原子の量はガスの内圧と表面張力とが釣り合う量で含有していると考えられている。一般的な金属において、 $0.2 \sim 0.55 T_m$ (T_m : 融点の絶対温度) の温度範囲で大量の照射を行うとボイドが生成する。この温度範囲では、照射により格子間原子型転位ループが形成され、これに起因して転位密度が高くなっていくが、転位が格子間原子をより選択的に吸収しやすいというバイアス効果によって空格子の過飽和度は上昇し、空格子集合体が形成される確率が高まる。空格子がループ上に集まった場合、格子間原子をより多く吸収してすぐに消滅するが、空格子が三次元的に集まってボイドが出来た場合は、空格子及び格子間原子の吸収に対して大きなバイアス効果をもたないのでボイドが残存する確率が増加する。さらに中性子照射下においては、高エネルギー中性子の照射による (n, α) 反応等で生じる He の影響で、ボイド核形成が大きく助長される。(n, α) 反応で生成した He は、最初は格子間 He 原子として生成するが、この状態ではほとんど溶解度を持たないので空格子を捕獲して置換型 He 原子に変わる。これがさらに空格子や置換型 He 原子を捕らえることで He 気泡を形成する。He 気泡の消滅には格子間原子の吸収と He の格子間への放出および空格子の放出が考えられるが、キャビティー中に He が存在すると He の格子間への放出が起こりにくいため、ある程度以上小さくならない。また、He ガスがある量以上存在する場合には、ある大きさまでは空格子を吸収して大きくなるが、それ以上では空格子を放出する過程が支配的になるので、キャビティー中のガス量に対応して臨界の半径が存在する領域がある。また、キャビティー中のガス量が多くなると、キャビティーはもっぱら空格子を吸収して大きくなることができる²⁻¹³⁾。

2.2.11 ボイド核形成

過飽和の空格子濃度を持ち、かつ空格子が拡散可能な温度域では、マトリックス中には時間の経過とともに空格子クラスタが形成される²⁻²⁴⁻²⁵⁾。この空格子クラスタ濃度は臨界径に到達すると同時に過飽和度が低下して一定値に推移し、その後、空格子クラスタは成長し始める。この時、過飽和度は、点欠陥の生成や転位や粒界、ボイドへの移動が同

時に進行した結果として生き残る空格子濃度を指す。全ての空格子クラスタが熱的に安定な状態（クラスタが拡散しない状態）である場合を考え、マトリックス内部の C_v は全て移動可能な空格子の濃度でかつボイドと空格子の結合エネルギーを無限大と仮定すると（つまり、一度空格子がボイドと結合すると空格子の放出は行われない場合で、ボイドからの空格子の熱的な放出が無視できる場合）、空格子クラスタの数を示す $n(x)$ は次式で示される。

$$n(x) = \frac{C_v}{x^{1/3}} \left(\frac{D_v C_v}{D_i C_i} \right)^{x-1} \quad (2-31)$$

これは、図 2.10 に示すように、 x 個の空格子を含む空格子クラスタが、 $J(dn/dt)$ の点欠陥の流れが生じているときに $x+1$ の空格子クラスタに成長する場合について解かれた式であり、結局のところ、転位バイアスの効果により $D_v C_v$ が $D_i C_i$ よりもわずかに大きい時に空格子クラスタの数が大きくなることができる。そして、上述したとおり、 $n(x)$ は、ある x の値のときに最小の数を示し（臨界径に達する）、それ以降はその数は一定のままボイド成長が行われる。例として、式(2-31)に、 C_v （定常状態を仮定して 1.0×10^{-6} または 1.0×10^{-8} ）と $D_v C_v / D_i C_i$ （1.02 または 1.0002）の数値を代入して、解析した空格子と空格子クラスタの数の関係を計算した結果を図 2.11 に示す。 $C_v = 1.0 \times 10^{-6}$ でかつ $D_v C_v / D_i C_i = 1.02$ の場合は、空格子クラスタの数が最小となる空格子数は 20 程度であり、その後はクラスタの成長が進む。この時、空格子数を臨界半径 R に換算すると ($4\pi R^3/3 = \Omega x$; R は臨界径、 Ω は空格子の体積)、おおよそ 3nm 程度となる。 $C_v = 1.0 \times 10^{-8}$ でかつ $D_v C_v / D_i C_i = 1.02$ の場合は、 C_v が 2 桁低下することにより、空格子クラスタの数も 2 桁低下する。一方、 $C_v = 1.0 \times 10^{-6}$ でかつ $D_v C_v / D_i C_i = 1.0002$ の場合は、 $D_v C_v / D_i C_i$ が 2 桁低下することにより、空格子クラスタ数は 1/2 に低下し、その低下量は C_v を低下させる場合よりも少ない。しかしながら、空格子の臨界径が増加する。これは、転位バイアスの効果が小さい場合は、空格子クラスタの数が低下し、比較的大きな臨界径に達した空格子クラスタのみがボイドとして成長することを意味している。

以上のことから、ボイド核形成（空格子クラスタの核形成）の量は、 C_v の量に強く依存する。つまり、 C_v を実験的に求めることは、スエリングの定常期における核形成量を評価していることに等しい。また、 $D_v C_v / D_i C_i$ の比は転位バイアスの影響を反映したものでありボイドの核形成への影響は大きいわけではないが、ボイドサイズ分布への影響については考慮が必要である。

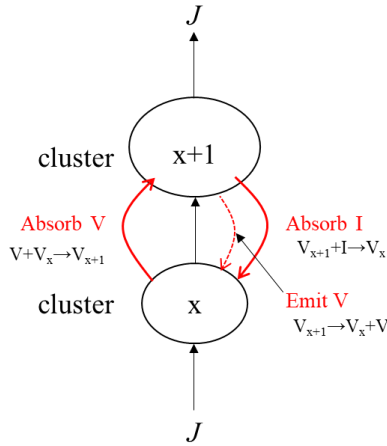


図 2.10 空格子クラスタにおける
点欠陥の流れ

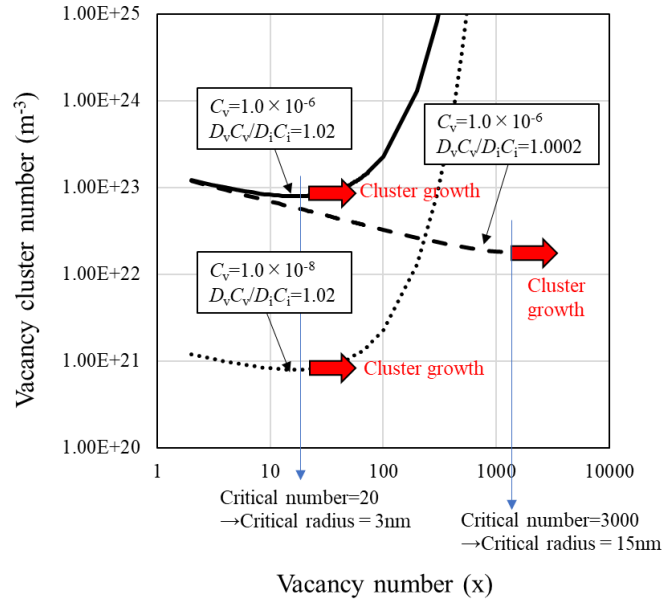


図 2.11 空格子と空格子クラスタの量の関係

2.2.12 ボイドスエリング

空格子と同数生成される格子間原子は、空格子との対消滅や転位への吸収により消滅する。後者によって消滅する格子間原子数はボイド中の空格子数に等しいが、転位が格子間原子を吸収した分だけ上昇運動するため、その分結晶中の格子点が増えたことに相当し、結晶の膨れ（スエリング）が生ずる。第1章において言及したとおり、高速増殖炉の燃料被覆管の開発では、この現象の抑制が燃料破損を防げるためのキーポイントとなる。このボイドスエリングの速度は、ボイド体積を V 、半径を r 、空格子、格子間原子の拡散係数及び濃度をそれぞれ D_v 、 D_i 、 C_v 、 C_i として、次式及びボイド寸法分布関数から求められる^{2-13,26)}。

$$\frac{\partial V}{\partial t} = 4\pi r^2 \alpha \frac{\partial r}{\partial t} = 4\pi r \left(\frac{r}{r+r^*} \right) [D_v(C_v - C_v^0) - D_i C_i] \quad (2-32)$$

ここで、 r^* は界面反応パラメータであり、空格子がボイドに吸収されときの反応が律速の場合 $r^* > r$ 、拡散律速の場合は $r^* < r$ となる。 C_v^0 はボイド近傍における熱平衡空格子濃度である。スエリング速度の導出にあたっては、種々のシンクを考慮に入れ擬定常状態で式(2-17)及び式(2-18)を解いて C_v 、 C_i を求め、これを式(2-32)に代入することにより求められる。

図 2.12 は、オーステナイト系ステンレス鋼のボイドスエリングの温度及び照射量依存性に対する典型的な計算結果である^{2-13,27)}。スエリングはある温度で最大となり、照射量に対しては潜伏期間があった後、ほぼ照射量に比例してスエリングが大きくなることがわかる。潜伏期間の長さについては、転位密度が定常密度にまで到達する時間、あるいはほとんどのキャビティーが臨界半径を超えて成長することができるようになるまでの時間とする考え方や、照射誘起偏析や照射誘起析出等により組成の不均一性が達成される時間とする考え方などがある²⁻²⁵⁾。潜伏期間を過ぎた後の定常スエリング速度については、Fe-Cr-Ni 系オーステナイト系合金ではほぼ 1%/dpa であるという主張がなされている²⁻²⁸⁾。

結局のところ、転位バイアスの効果により、 $D_V C_V$ と $D_i C_i$ がわずかに異なり、 $D_V C_V$ が $D_i C_i$ よりも大きくなることで、ボイドは成長する。高 Ni 鋼では、Ni 量の増加により、バイアスの効果が合金種により異なるとの報告があるが²⁻²⁹⁾、転位における空格子と格子間原子のバイアス差が小さい場合はボイド成長は抑制され、バイアス差が大きい場合はボイド成長が進む。また、 $D_V C_V$ がの絶対値が大きい場合、ボイドは成長する。

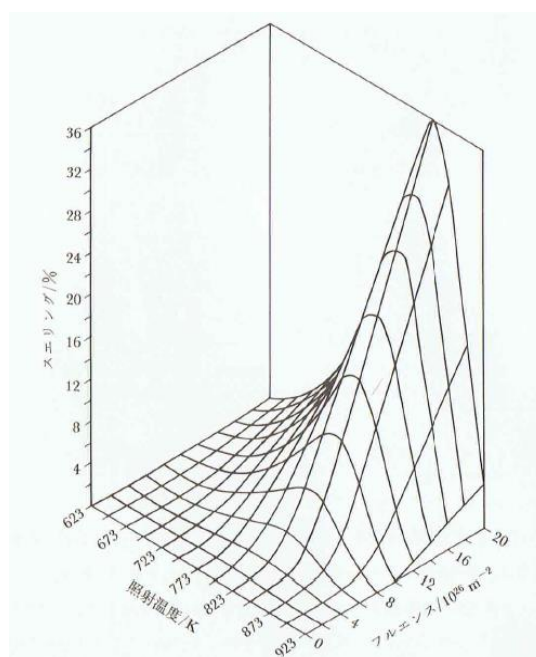


図 2.12 AISI316 鋼のスエリングのモデル図
(スエリングと温度及び照射量の関係^{2-13,27)})

2.3 まとめ

上述のとおり、照射効果は全て照射点欠陥の挙動に強い影響を受ける。これらの照射効果は、理論的な説明が十分に構築されてきており、なかでも、照射誘起偏析は、理論的及び実験的側面から定量的な理解が進んでいる。しかしながら、スエリングについては理論的なメカニズムが概ね構築されているものの、実験的に照射点欠陥の拡散係数や濃度等の評価はこれまで実施されていない。特に、これまでの中性子照射材に対するボイドスエリング評価は、その絶対量の評価が注目的となり、これらのスエリング現象を誘起する空格子の拡散性や濃度の評価はボイドや転位の組織形態からの推定の域を超えず、照射点欠陥挙動の定量評価が十分に行われてこなかった。この定量評価が可能とな

り、スエリング現象（定常期のボイド成長速度など）との関係が導かれた場合、スエリング予測が向上し、添加元素の導入や高 Ni 化などのスエリング抑制の効果を定量的に評価することなどが可能になる。そのため、本論文では、これらの照射点欠陥パラメータを導出するための方法として結晶粒界近傍に現れるボイド欠乏帯に着目した。その方法の概要と妥当性の検証を第 3 章にて詳細に議論する。

第2章文献

- 2-1) A. D. Brailsford, R. Bullough, J. Nucl. Mater. 44 (1972) 121–135
- 2-2) P. R. Okamoto, L. E. Rehn, J. Nucl. Mater. 83 (1979) 2–23
- 2-3) R. M. Mayer, L. M. Brownev. J. Nucl. Mater. 95 (1980) 92–99
- 2-4) F. A. Garner, J. Nucl. Mater. 205 (1993) 98–117
- 2-5) B. N. Singh, H. Trinkaus, C. H. Woo, J. Nucl. Mater. 212 (1994) 168–174
- 2-6) V. I. Dubinko, A. S. Abyzov, A. A. Turkin, J. Nucl. Mater. 336 (2005) 11–21
- 2-7) J. F. Bates, R. W. Powell, J. Nucl. Mater. 102 (1981) 200–213
- 2-8) F. A. Garner, H. R. Brager, D. S. Gelles, J. M. McCarthy, J. Nucl. Mater. 104 (1981) 803–807
- 2-9) J. D. Elen, P. Fenici, J. Nucl. Mater. 191 (1992) 766–770
- 2-10) F. A. Garner, H. R. Brager, J. Nucl. Mater. 155 (1988) 833–837
- 2-11) H. Watanabe, A. Aoki, H. Murakami, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 155 (1988) 815–822
- 2-12) 石野栞；原子力工学シリーズ8「照射損傷」，東京大学出版，1979年
- 2-13) 日本金属学会編：講座・現代の金属学 材料編8「原子力材料」，1989年
- 2-14) R. Sizmann, J. Nucl. Mater. 69-70 (1978) 386
- 2-15) N. Q. Lam and S. J. Rothman, Radiation Damage in Metal, ASM, (1976)125-156
- 2-16) 小岩昌宏，中嶋英雄；材料学シリーズ「材料における拡散」，内田老鶴圃，2009年
- 2-17) 坂口紀史：高エネルギー電子線照射下における非平衡粒界偏析挙動の定量的解析，博士論文，1999年3月
- 2-18) 高橋平七郎，竹山太郎：日本原子力学会誌 27 (1985) 507
- 2-19) A. D. Marwick, J. Phys. F, 8 (1978) 1849
- 2-20) H. Wiedersich, P. R. Okamoto, N. Q. Lam, J. Nucl. Mater. 83 (1979) 98
- 2-21) P. R. Okamoto, L. E. Rehn, J. Nucl. Mater. 83 (1979) 2
- 2-22) M. Kiritani, H. Tanaka, J. Nucl. Mater. 69-70 (1978) 277
- 2-23) S. I. Golubov, A. V. Barashev, R. E. Stoller : Comprehensive Nuclear Materials, (Elsevier, 2012) 357-391
- 2-24) W. G. Wolfer, A. Si-ahmed, Phil. Mag. A. 46 (1982) 723-736
- 2-25) 日本材料科学会編：先端材料シリーズ「照射効果と材料」，1994年
- 2-26) P. T. Heald, Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, TMS-AIME, (1977) 781
- 2-27) L. K. Mansur, Kinetics of Homogeneous Processes, (1984) Chap. 8
- 2-28) F. A. Garner, J. Nucl. Mater. 122-123 (1984) 459
- 2-29) A. Hishinuma, Y. Katano and K. Shiraishi: J. Nucl. Sci. Tech. 15 (1978) 690-696

第3章

Fe-Cr-Ni モデル合金を用いたボイド 欠乏帯解析手法の確立

第3章 Fe-Cr-Ni モデル合金を用いたボイド欠乏帯解析手法の確立

3.1 緒言

第1章で述べたとおり、本研究の狙いは、照射により各鋼種のランダム粒界に形成されるボイド欠乏帯幅 (Void Denuded Zone; VDZ) の評価から、照射点欠陥挙動パラメータ (空格子拡散係数、空格子実効濃度、移動エネルギー等の複数の因子) を定量的に推定することにより、スエリング現象に及ぼす①微量添加元素の効果および②主要溶質元素の効果 (高 Ni 化の効果) を定量的に明らかにすることにある。また、③実用鋼である PNC316 鋼の照射点欠陥挙動を定量的に評価することを目的としている。本章では、ボイド欠乏帯の形成に係る理論を説明するとともに、実験的に得られるボイド欠乏帯幅の照射条件依存性と、この幅を用いて予測される照射点欠陥挙動パラメータの数値の妥当性について検討する。

3.2 ボイド欠乏帯形成のメカニズム

はじめに、P. C. Millett らの研究報告³⁻¹⁾に基づき、ボイド欠乏帯の形成メカニズムについて概説する。ボイド欠乏帯の形成は、粒界近傍の余剰空格子濃度が粒界シンクへの点欠陥の消滅により低下しボイド核形成が抑制される、という事実から説明される。バルク領域では、照射により空格子の過飽和度が時間の経過と共に絶えず増加し、ある臨界濃度でボイドが核形成する。したがって、ボイド欠乏帯の幅は、「臨界空格子濃度を超えない粒界に隣接する領域」として定義することができる。最も単純なモデルとして、粒界近傍における空格子濃度は、粒界は完全シンクでかつ点欠陥の消滅過程においてはじき出しによる点欠陥の生成と粒界シンクへの消滅が釣り合うとして、以下の 1 次元の定常拡散方程式を解くことで得られる。

$$K - D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} = 0 \quad (3-1)$$

ここで、 C_v は空格子濃度、 D_v は空格子拡散係数、 x は粒界からの距離、 K ははじき出し損傷速度である。式(3-1)を積分すると、以下の式が得られる。

$$C_v = -\frac{K}{2D_v} x^2 + A_1 x + A_2 \quad (3-2)$$

A_1 と A_2 は積分定数である。境界条件として、 $C_v=C_v^{eq}(x=0)$ と $dC_v/dx=0$ ($x=W_d$; ボイド欠乏帯幅)を仮定すると、空格子濃度は以下の式で示される。

$$C_v = -\frac{K}{2D_v}x^2 + \frac{K}{D_v}xW_d + C_v^{eq} \quad (3-3)$$

ここで、 C_v^{eq} は熱平衡の空格子濃度である。

$x=W_d$ の時に、空格子濃度がボイド核形成を起こす臨界濃度 (C_v^{cr}) と同じになると仮定すると、以下のように変形される。

$$C_v^{cr} = \frac{K}{2D_v}W_d^2 + C_v^{eq} \quad (3-4)$$

これより、ボイド欠乏帯の解析式として、以下の式が得られる。

$$W_d = \sqrt{2(C_v^{cr} - C_v^{eq})\frac{D_v}{K}} \quad (3-5)$$

このボイド欠乏帯幅と空格子濃度の描像を模式的に示すと図 3.1 になる。ボイド欠乏帯は、式(3-5)で示され、マトリックス側の空格子濃度が粒界の影響により減少し始める位置に一致する。このとき、空格子の臨界濃度はマトリックスにおける余剰空格子の定常濃度として取り扱うことにする。

上記の式(3-5)は、最も単純な粒界近傍の空格子濃度プロファイルを考えた式であるが、厳密には粒界近傍において、はじき出された照射点欠陥の内部シンクへの消滅や照射点欠陥同士の再結合を考慮しなければならない。これらを考慮したボイド欠乏帯の解析式は以下のように示される。

$$W_d = \alpha \sqrt{2(C_v^{cr} - C_v^{eq})\frac{D_v}{K}} \quad (3-6)$$

つまり、内部シンクへの消滅等を考慮すると、ボイド欠乏帯幅は式(3-5)の α 倍として表すことができる。これらの内部シンクの影響を考慮した照射点欠陥の速度式をもとに、詳細に

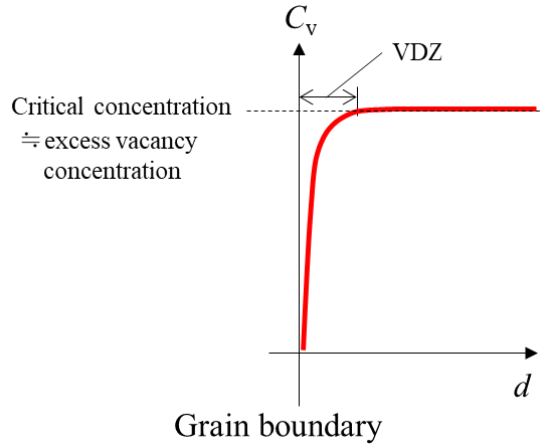


図 3.1 ボイド欠乏帯の概念図

距離の関数として微分方程式を解くと³⁻²⁾、図 3.2 に示すような空格子濃度プロファイルが得られ、中性子照射の場合は内部シンクのシンク強度の大きさに依らず、おおよそ $\alpha=2$ となる。つまり、実験的に評価される中性子照射材のボイド欠乏帯幅は、内部シンクを考慮すると、以下の式(3-7)で表すことができる。また、式(3-5)、式(3-6)及び式(3-7)は、式(2-17)及び式(2-18)において照射点欠陥挙動が再結合過程が支配的な場合に、 $D_v^{1/4}$ に比例する。

$$W_d = 2 \sqrt{2(C_v^{Cr} - C_v^{eq}) \frac{D_v}{K}} \quad (3-7)$$

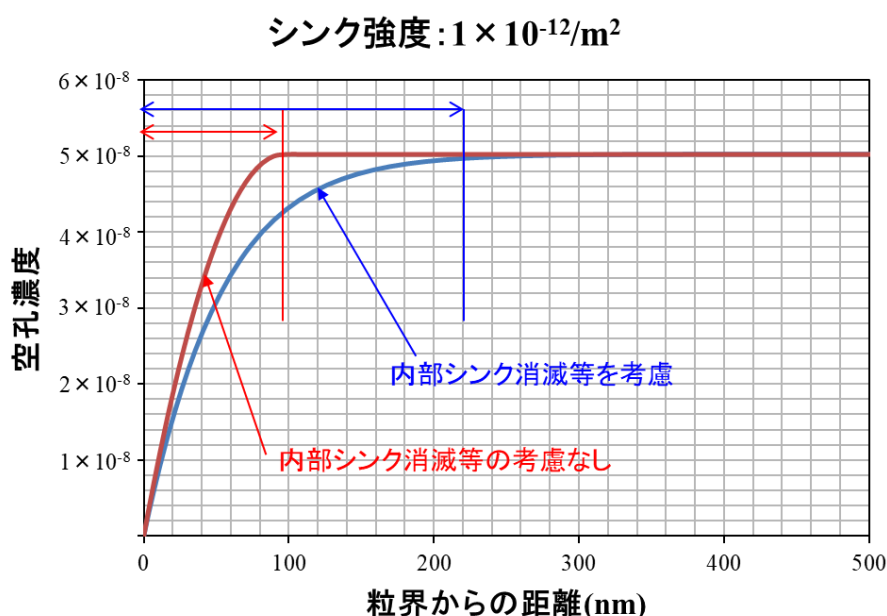


図 3.2 粒界近傍の空格子濃度プロファイル
(内部シンク消滅等の考慮なしとありの場合)

3.3 ボイド欠乏帯幅解析による定量評価手法

式(3-5)は、式(1-2)のボイド欠乏帯式と全く同じ式である。これらは式(1-1)及び(1-3)のボイド欠乏帯式³⁻³⁾と転位欠乏帯式³⁻⁴⁾の式と若干表記は異なるが、空格子と格子間原子の移動度がほぼ一定である定常状態を考え、また、臨界空格子濃度が再結合消滅反応が支配的な場合の余剰空格子の定常濃度と考えたとき、これらの式は一致する。ここで、式(1-1)、式(1-3)及び式(1-4)を、再度以下に示す。

$$w(r_{gb}) = (D_v/4G_{dpa}\mu_R)^{1/4} \propto (D_v)^{1/4} \quad (1-1)$$

$$w(r_{gb}) = (2D_{iv}C_i/G_{dpa})^{1/2} \propto (D_v)^{1/4} \quad (1-3)$$

$$D_{v,i} = D_{v,i}^0 \exp(-E_{v,i}^m/k_B T) \quad (1-4)$$

式(3-6)を含めてこれらの式を活用すれば、空格子移動エネルギー E_v 、空格子拡散係数 D_v 、空格子実効濃度 C_v 、空格子移動度を示す指標である D_vC_v をボイド欠乏帯幅から数値的に評価することが可能である。大別して2つの評価手法が考えられる。

まず1つ目として、本研究では、特に中性子照射材からこれらの照射点欠陥パラメータを直接算出することに重点を置くこととし、観察する微細組織からは照射点欠陥反応が再結合が支配的な場合であることを決定できないことから、再結合が支配的な場合に適用される式(1-1)を用いた計算を起点とはせず、式(3-6)を用いた計算から出発する。

具体的には、はじめにボイド欠乏帯幅から式(3-6)を用いて直接 D_vC_v を求める。 E_v は式(1-1)や式(3-6)と式(1-4)を用いて、ボイド欠乏帯幅のアレニウスプロットの評価からも求められる。この場合、照射点欠陥の挙動が再結合が支配的な場合にのみ評価できる。すなわち、電子線照射の場合、もしくは中性子照射では空格子拡散係数が小さい場合（移動エネルギーが大きい場合）の場合に評価が可能となる。図3.3は式(2-17)及び式(2-18)を解析することにより、中性子照射と電子線照射の場合の空格子移動度とシンク強度との関係を示した例であるが、電子線照射の場合はシンク強度が $10^{14}/\text{m}^2$ オーダーまで再結合過程が支配的である一方、中性子照射では $10^{13}/\text{m}^2$ オーダーでシンク消滅が支配的になる傾向が示されている。実験的に得られるシンク強度はおおよそ $10^{14}/\text{m}^2$ オーダーであることが知られているため、高いシンク強度の場合でも再結合過程が支配的な状態をとる電子線照射では、ボイド欠乏帯幅からの求める E_v は妥当な値として算出することが可能である。結局のところ、 E_v を導出するために用いるボイド欠乏帯の解析式である式(1-1)や式(3-6)は照射点欠陥挙動に関して再結合が支配的な系で成り立つことから、ボイド欠乏帯の幅が温度依存性を持ち、それぞれの幅の値の対数と温度の逆数とが一次曲線の関係にある場合は、内部シンクの影響がないと判断できる。次に、得られた E_v を用いて、式(1-4)より D_v を求める。 C_v は、単純に D_vC_v/D_v の比をとることで求める手法を採用する。この時、式(3-6)及び式(2-17)については、高温でない限り、 C_v^{eq} は極めて小さいことから、本論文で取り扱う温度（873 K 以下）ではこの項は無視できるとする。

なお、これらの計算では、式(3-6)の α の値は中性子照射の場合は 2 として設定し、ボイド欠乏帯幅とはじき出し損傷速度 K (中性子照射の場合; $\sim 1 \times 10^{-6}$) は実験値を用いる。また、拡散係数の pre-exponential 項である D_0 項は fa^2 として表されることから、原子のジャンプ頻度 f を 5.0×10^{13} と仮定して求めた値を用いる³⁻⁵⁾。また、格子定数 a は Fe-Cr-Ni ベースの材料では $3.6 \times 10^{-10} \text{m}$ として計算することとする。

このように、 $D_v C_v$ 、 D_v 、 C_v 及び E_v を導出する際の条件は表 3.1 のようにまとめられ、これらのパラメータはボイド欠乏帯幅から直接的に $D_v C_v$ を評価することで導かれる。本論文ではこの手法を「直接法」と称する。

表 3.1 直接法による照射点欠陥挙動パラメータの導出方法

照射点欠陥パラメータ	導出式
$D_v C_v$ (移動度)	【VDZ解析式】 W_d (VDZ幅) = $\alpha (2D_v C_v / K)^{1/2}$
E_v (移動エネルギー)	【VDZ解析式】 W_d (VDZ幅) $\propto (D_v)^{1/4}$ 【拡散係数】 $D_v = D_v^0 \exp(-E_v / k_B T)$ ↓ VDZ幅と温度のアレニウスプロット $\ln W_d = -E_v / 4k_B T + \alpha$ その他の E_v の導出法例 ・転位ループ成長速度解析(電子線照射下) ($dL/dt \propto (D_v)^{1/2}$) $\Rightarrow \ln(dL/dt) = -E_v / 2k_B T + \alpha$
D_v (拡散係数)	【拡散係数】 $D_v = D_v^0 \exp(-E_v / k_B T)$
C_v (濃度)	$C_v = \frac{D_v C_v}{D_v}$ 【実験値】 ・VDZ幅 W_d : 数10nm～数100nm ・損傷速度 K : $\sim 10^{-6}$ dpa/s (中性子照射) ・温度 T 【仮定値】 ・ α (内部シンク消滅等のパラメータ)=2 ・ $D_v^0 (=a^2 f)$: $6.48 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

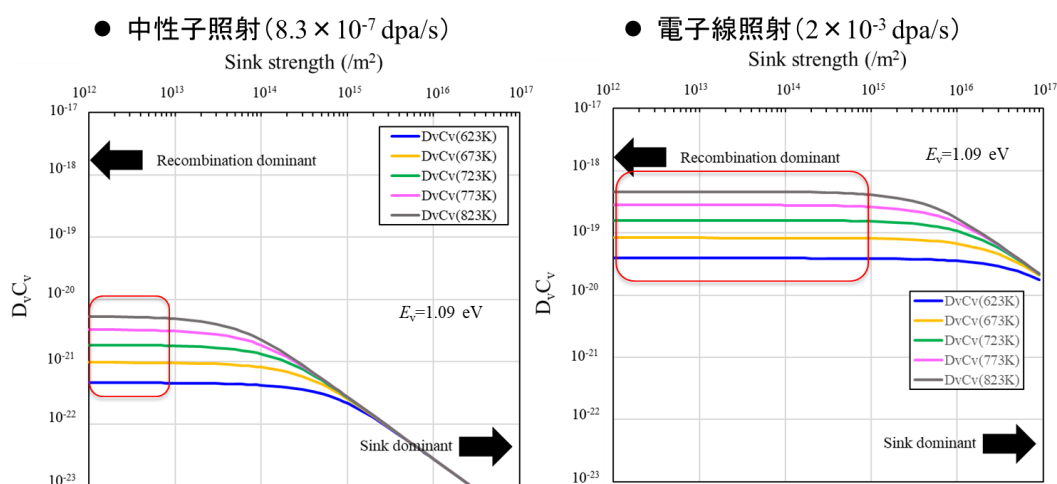


図 3.3 $D_v C_v$ とシンク強度の関係
(Fe-15Cr-15Ni、中性子照射と電子線照射を想定)

次に、2つ目の評価方法として、通常の照射点欠陥の反応速度論式や拡散係数を表す式から順番に照射点欠陥パラメータを導出する手法（従来法）を考える。具体的には、はじめに、 E_v をボイド欠乏帯幅のアレニウスプロットの評価などから求める。その後、得られた E_v を用いて、式(1-4)より D_v を求める。Kiritani らの転位ループの成長速度解析³⁻⁶⁾などでも E_v は決定できる。次に、式(2-17)及び式(2-18)を解いて C_v を求める。得られた D_v と C_v の積により $D_v C_v$ を求めることができる。この $D_v C_v$ を式(3-6)に代入すると、ボイド欠乏帯の理論幅を求めることができ、上記の1つ目の直接法で用いたボイド欠乏帯の実験値の比較評価することができる。

なお、式(2-17)及び式(2-18)は、照射点欠陥挙動が定常状態に到達している場合（ $dC/dt=0$, $D_v C_v \doteq D_i C_i$ ）を仮定し、空格子クラスタに直接変化する割合 ε や自由点欠陥生成効率 η を無視すれば、以下の式のようにまとめられる。

$$0 = K - k_{vi} D_v C_v^2 - s_v D_v C_v \quad (3-8)$$

C_v について、この連立方程式を解くと、以下の結果が得られる。

$$C_v = \frac{s_v D_v - \sqrt{(-s_v D_v)^2 + 4k_{vi} D_v K}}{-2k_{vi} D_v} \quad (3-9)$$

ここで s_v は内部シンク強度であり、析出物や転位密度、ボイドなどの主要なシンクの強度の和となる。PNC316等の実用鋼などでは、微細析出物とマトリクスとの界面における析出物シンクの影響も含まれる。析出物の影響がないFe-Cr-Ni系モデル合金ではボイド核形成及び成長が開始されるような条件では、転位が主要なシンクとなり、経験的に 10^{14}m^{-2} オーダーに推移する。実験的に転位密度が測定される場合は、その実験値を用いることができるが、内部シンクにはTEM観察上で観察される転位やボイドの数密度（強度）ばかりでなく、観察困難な照射点欠陥の微小クラスタも含まれる。よって、 s_v を設定することは困難であるため、 s_v は $10^{13} \text{m}^{-2} \sim 10^{15} \text{m}^{-2}$ のあいだで値を変化させて C_v を求めることとする。また、これらの一連の計算では、ボイド欠乏帯幅及びはじき出し損傷速度 K （中性子照射の場合； $\sim 1 \times 10^{-6}$ ）は実験値を用いる。また、 D_0 項（ $f a^2$ ）は、原子のジャンプ頻度 f を 5.0×10^{13} と仮定し、格子定数 a はFe-Cr-Niベースの材料では $3.6 \times 10^{-10} \text{m}$ として計算する。再結合パラメータは2.2.5項で示したとおり、 $500/a^2$ と仮定する。

このように、 $D_v C_v$ 、 D_v 、 C_v 及び E_v を導出する際の条件は表 3.2 のようにまとめられ、これらのパラメータはボイド欠乏帯幅の実験値を積極的に用いる必要はなく導かれる。本論文ではこの手法を「間接法」と称する。

表 3.2 直接法による照射点欠陥挙動パラメータの導出方法

照射点欠陥 パラメータ	導出式
E_v (移動エネルギー)	【VDZ解析式】 W_d (VDZ幅) $\propto (D_v)^{1/4}$  VDZ幅と温度のアレニウスプロット $\ln W_d = -E_v/4k_B T + \alpha$ その他のE_vの導出法例 ・転位ループ成長速度解析(電子線照射下) $(dL/dt \propto (D_v)^{1/2})$ $\Rightarrow \ln(dL/dt) = -E_v/2k_B T + \alpha$
D_v (拡散係数)	【拡散係数】 $D_v = D_v^0 \exp(-E_v/k_B T)$
C_v (濃度)	【反応速度論式】 $dC_v/dt = K - k_{vi}(D_i + D_v) C_v C_i - s_v D_v (C_v - C_v^{eq})$ $dC_i/dt = K - k_{vi}(D_i + D_v) C_v C_i - s_v D_v C_i$  定常状態 ● $dC_v/dt = 0$、$dC_i/dt = 0$ (定常状態) ● $D_v C_v \approx D_i C_i$ ● $C_v^{eq} \approx 0$ (約 873 K 未満) ● $D_i \gg D_v$ $C_v = \frac{s_v D_v - \{(-s_v D_v)^2 + 4k_{vi} D_i K\}^{1/2}}{-2k_{vi} D_v}$ 【実験値】 ・VDZ幅W_d: 数10nm～数100nm ・損傷速度K: $\sim 10^{-6}$ dpa/s (中性子照射) ・シンク強度s_v: 要評価 ・温度T 【仮定値】 ・再結合パラメータk_{vi}: $500/a^2 = 3.86 \times 10^{21}/m^2$ ・$D_v^0 (=a^2 f)$: $6.48 \times 10^{-6} m^2/s$
$D_v C_v$ (移動度)	$D_v C_v = D_v \times C_v$

ボイド欠乏帯の理論幅は、上述のとおり、得られた $D_v C_v$ を式(3-6)に代入して求めることができる。 $E_v = 1.05$ eV で s_v を $1.0 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16} m^{-2}$ に変化させた場合の計算例を図 3.4 に示す。図 3.3 から明らかなように、シンク強度を増加させると 573 K から 873 K までのボイド欠乏帯幅の温度依存性を示さなくなり、温度の逆数との比例関係がなくなる。一方、シンク強度が低い値 ($1.0 \times 10^{12} m^{-2}$) ではボイド欠乏帯幅は温度に強く依存し、温度の逆数と直線関係が得られることになる。図より明らかなように、内部シンク強度が増加するとボイド欠乏帯幅は $D_v^{1/4}$ 則に従わず、明瞭な温度依存性を示さなくなる。よって、ボイド欠乏帯幅の温度依存性から E_v を求める場合には、特に内部シンク強度の影響に注意しなければならない。

以上のことから、直接法及び間接法により各種パラメータの評価を行うことが可能と想定されるが、いずれの場合も、結晶粒界の傾き (TEM の原理上、ボイド欠乏帯幅が小さくなる) の影響に特に注意が必要である。電子線照射の場合は、表面効果の影響 (表面シンクによる点欠陥の消滅) を防ぐ必要があるため、膜厚が厚い箇所 (400 nm 以上) に対して照射を行うことから、TEM の試料傾斜機能を用いても粒界面を電子ビーム方向と平行に操作することが困難な場合がある (装置型式に依存するが傾斜機能は $\pm 20^\circ$ 程度)。そのため、完全に粒界の傾きをなくすることができない場合がある。中性子照射の場合、試料調製 (電解

研磨)時に膜厚を薄くできるため(～200 nm)、粒界の傾斜によるボイド欠乏帯幅の変化量は小さいが、観察時には電子回折図形を確認しながら、傾きが小さい粒界を選択する必要がある。なお、直接法では、多少の粒界の傾きがあったとしても、同一のランダム粒界に着目し、同じ粒界上で形成されるボイド欠乏帯幅を観察すれば、間接法による E_v の算出は可能であるため、粒界の傾きの影響を回避できる。

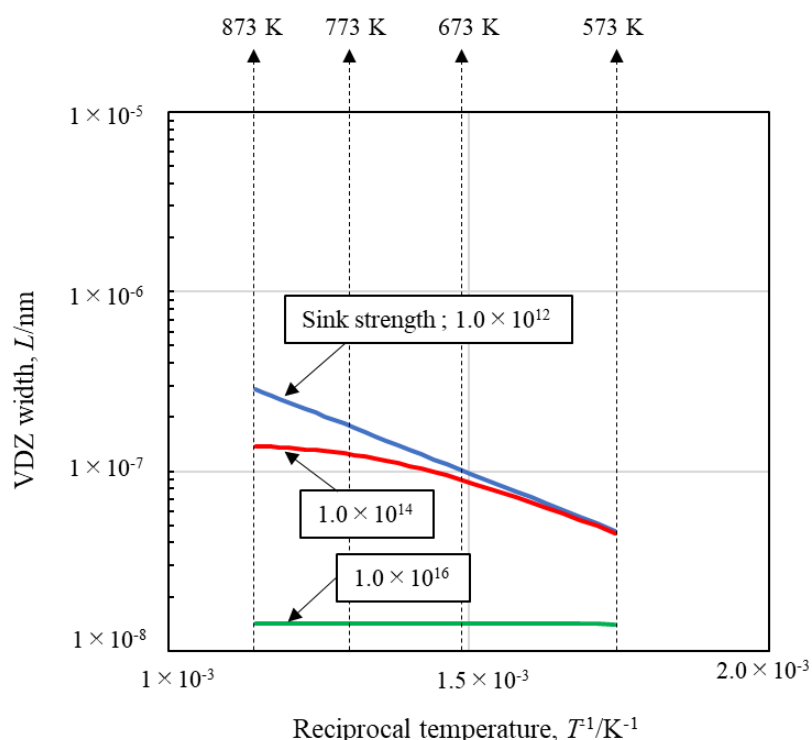


図 3.4 ボイド欠乏帯の理論幅とシンク強度の関係
(Fe-15Cr-15Ni、中性子照射を想定)

3.4 ボイド欠乏帯幅解析による定量評価の検証

本手法を用いて取得可能な $D_v C_v$ 、 D_v 、 C_v 及び E_v のパラメータは、上述のとおり、粒界シンクが完全シンクであり、かつ照射点欠陥の反応過程において再結合消滅が支配的な場合に限られる。また、これらの理論では、マトリックス中の組成のゆらぎなどの諸影響を考慮していないため、実際にボイド欠乏帯幅は理論値と比べて異なる可能性が有り得る。特に、解析式は結晶粒界を点欠陥に対する完全シンクサイトと仮定して導出されているが、結晶粒界のシンク強度は粒界性格に強く依存することが知られている³⁻⁷⁾。よって、以下では、照射点欠陥挙動の定量評価に向けた実験的手法の確立に向けて、ボイド欠乏帯幅に影響を

及ぼす諸因子について考察する。次に、3.3 項で示した「直接法」及び「間接法」により、照射点欠陥パラメータの計算を行い、両者の手法について比較評価する。

3.4.1 ボイド欠乏帯幅の粒界依存性

はじめに結晶粒界の粒界構造の違いによるボイド欠乏帯幅の差異について検討する。本研究では、高速実験炉「常陽」で中性子照射した Fe-15Cr-15Ni モデル合金を用いた。その化学組成を表 3.3 に示す。ここで照射温度は 749 K、最大照射量は 18 dpa であった。一般に、SUS316L などのオーステナイト系ステンレス鋼では、ランダム粒界と対応粒界（ほとんどが双晶境界）がそれぞれ約 50%の密度で存在している³⁻⁸⁾。TEM 観察上でのこれらランダム粒界と対応粒界の識別は電子回折図形から容易に行える。本実験ではランダム粒界（整合性が低い粒界、大傾角粒界）と対応粒界（原子が規則的に配列し隙間の少ない低エネルギー構造）におけるボイド欠乏帯形成挙動を調査した。

図 3.5 にこの Fe-15Cr-15Ni 中性子照射材のランダム粒界及び対応粒界のボイド分布の写真を示す。ランダム粒界付近では、ボイドが観察されない領域、つまり、ボイド欠乏帯が明瞭に観察された。本照射条件におけるボイド欠乏帯の平均幅は約 150 nm であった。ここで、ボイド欠乏帯の幅は、図 3.1 のように、ボイド形成のための臨界濃度を下回る位置と粒界との間の距離であり、且つボイドは空間的に一様に形成すると考え、「ランダム粒界に近接しているボイドの中心と粒界との距離」と定義した。対応粒界近傍では、ボイドは対応粒界の影響を全く受けず、対応粒界を含む領域で均一に分布していた。これらの結果は、粒界性格によって空格子濃度の分布が異なることを意味している。Sakaguchi らは、照射誘起偏析の評価において、粒界性格によって粒界のシンク強度が変化することを提唱し³⁻⁷⁾、整合性の良い対応粒界では照射誘起偏析による溶質原子の偏析量が著しく低下することを報告しており、これは対応粒界のシンク強度が非常に小さいことに起因する。したがって、本実験で対応粒界近傍にボイド欠乏帯が観察されなかった要因は、対応粒界の粒界シンク強度が著しく低いために照射点欠陥の流入と消滅がほとんど起こらず、結果として対応粒界付近の余剰空格子濃度がボイド形成のための臨界濃度まで上昇するためボイド欠乏帯形成に至らなかったと考えることができる。一方で、大傾角粒界では、粒界シンク強度が方位差の増加に伴い大きくなり、完全シンクに近づいていくと報告されている³⁻⁷⁾。ここで、隣接結晶相の結晶方位差が 15° 未満で定義される小傾角粒界を考えた場合、小傾角粒界は粒界上に転位が配列した組織と考えることができ、結晶同士の傾角 θ 、転位間の距離 d 、バーガースベクトル $\mathbf{b}$ の大きさ b は以下の関係にある³⁻⁸⁾。

$$d = \frac{b}{\sin\theta} \quad (3-10)$$

b は格子定数の半分程度として $b=2\times 10^{-10}\text{m}$ と仮定すると、 θ が小傾角粒界の臨界角度 15° のとき、 $d=5\times 10^{-10}\text{m}$ となる。このとき、粒界の幅を $2b=4\times 10^{-10}\text{m}$ 程度と仮定すると、粒界近傍の転位密度は約 $5\times 10^{18}/\text{m}^2$ に相当する。したがって、 15° 以上の大傾角粒界、すなわちランダム粒界はこれ以上のシンク強度を持つことになる。本研究では、電子線照射及び中性子照射に係る実験において、もっとも低い照射温度は 623K 、また、空格子移動エネルギーの最大値が 1.4eV 程度までの材料を取り扱う。この場合の粒界シンクへの空格子の吸収効率の計算結果を図 3.6 に示す。この条件が本研究において最も粒界シンクへの吸収効率が低下する（すなわち完全シンクからのずれが最も大きい）条件である。図 3.6 から、当該条件において、ランダム粒界（傾角 15° 以上の大角粒界）は電子線照射の場合に少なくとも 95%以上の空格子吸収効率を持ち、中性子照射の場合にはほぼ 100%の吸収効率を持つ。すなわち、本研究でボイド欠乏帯形成の調査のために選択したランダム粒界は、いずれの場合もほぼ 100%の空格子の吸収効率を持つ完全シンクであると思なすことができ、粒界性格依存性を考慮する必要はない。完全シンクであるランダム粒界では、式(1-1)などで表されるように、粒界シンクで点欠陥が完全に消滅し、その近傍の余剰空格子濃度が低下することでボイドが形成されない領域が現れたと考えてよい。したがって、ボイド欠乏帯を評価するためには、完全シンクであるランダム粒界に着目することが重要である。

表 3.3 Fe-15Cr-15Ni モデル合金の化学組成

Material	Chemical composition, wt%												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Ni	Al	Co	Cu	N	O
Fe-15Cr-15Ni	0.009	<0.005	0.002	0.0006	0.0024	15.14	Bal.	14.99	0.002	<0.001	<0.001	0.0015	0.0079

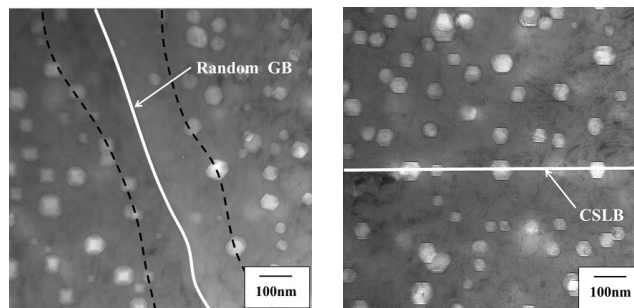


図 3.5 ランダム粒界(左)と対応粒界(右)近傍のボイド分布
(Fe-15Cr-15Ni 中性子照射材、749K、18dpa)

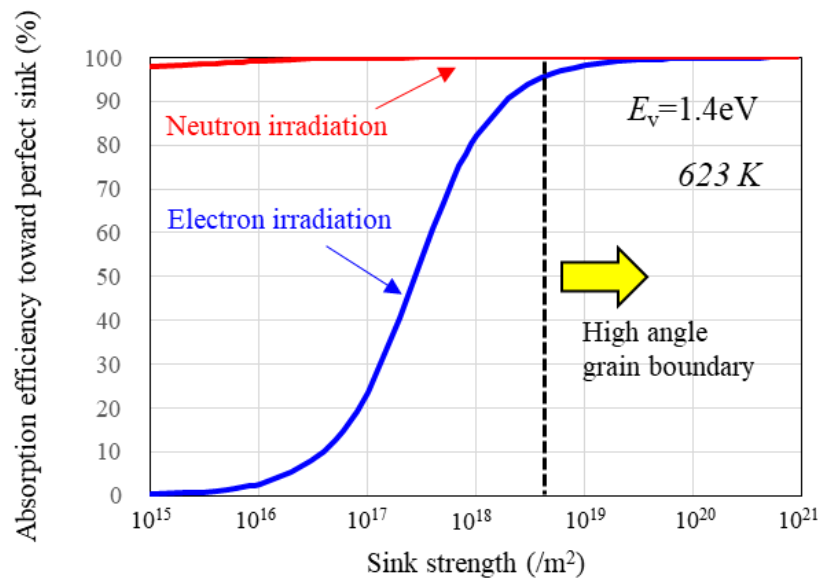


図 3.6 粒界のシンク強度と空格子吸収効率との関係

3.4.2 異なるランダム粒界のボイド欠乏帯幅

前節で述べたようにランダム粒界の粒界性格の違いによらずボイド欠乏帯幅が変化しないかを確かめるため、3.4.1 項と同じ Fe-15Cr-15Ni 中性子照射材について、3 つの異なるランダム粒界に形成されたボイド欠乏帯幅を測定した。図 3.7 にこれら 3 つの領域のボイド分布を示す (VDZ1、VDZ2、VDZ3 とする)。それぞれのランダム粒界に形成したボイド欠乏帯の幅は、155～164 nm であり、10%程度の誤差は持つものの、おおよそ同じ幅を持つことがわかった。これはランダム粒界近傍に形成されるボイド欠乏帯の幅は、その粒界性格による影響、さらには照射誘起偏析などによる微視的な組成変動の影響を受けないことを示しており、異なるランダム粒界を用いてボイド欠乏帯幅を評価したとしても、その材料における幅は変わらないことを示している。

また、VDZ1、VDZ2、VDZ3 においてそれぞれ粒界を挟む 2 つの結晶粒の方位が異なるが、結晶方位のボイド欠乏帯幅への影響を以下に考察する。式(3-6)に示したとおり、ボイド欠乏帯幅は空格子の拡散係数、濃度、はじき出し損傷量に依存する。この Fe-15Cr-15Ni モデル合金に加え、本論文で取り扱っている材料は全てオーステナイト系ステンレス鋼であり、いずれも fcc 構造であるため、拡散係数は等方性を有する。つまり、いずれの方向においても拡散係数は等しい³⁻⁹⁾。したがって、ランダム粒界を挟む 2 つの結晶粒がどの方位を向いていたとしても、形成されるボイド欠乏帯幅は一定値を取ると考えられる。これは、ランダム粒界のシンク強さが方位依存性を持たない場合に正しい。

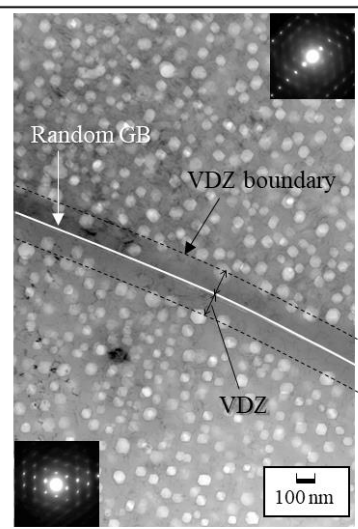
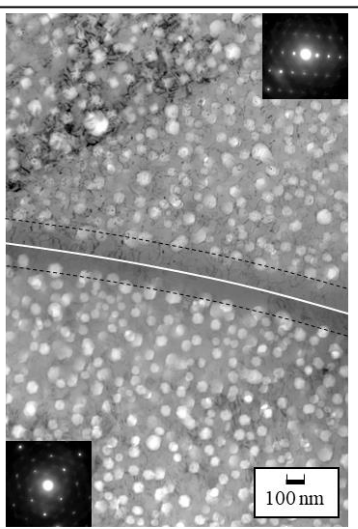
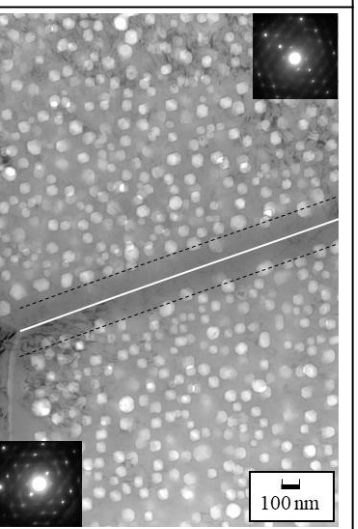
VDZ 1	VDZ 2	VDZ 3
		
VDZ width ; 164.0 ± 12.0 nm	VDZ width ; 155.3 ± 13.8 nm	VDZ width ; 159.1 ± 10.7 nm

図 3.7 3つの異なるランダム粒界に形成されたボイド欠乏帯
(Fe-15Cr-15Ni 中性子照射材、749K、18dpa)

3.4.3 ボイド欠乏帯幅を用いた照射点欠陥挙動パラメータの解析（中性子照射材）

上記で得られたボイド欠乏帯幅（ $\sim 160\text{nm}$ ）から、照射点欠陥挙動パラメータ（ E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ ）を計算した。はじめに、直接法について、表 3.1 の手順に従い、 E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ の計算を行った。ここで用いた E_v は、複数の温度について電子線照射下において形成されるボイド欠乏帯幅を測定し、そのアレニウスプロットから実測した値である。図 3.8 に 625 $\sim$ 824 K で電子線照射した Fe-15Cr-15Ni モデル合金のランダム粒界近傍の TEM 写真を示す。ボイド欠乏帯の幅は温度の上昇とともに増加することが明瞭に示された。図 3.9 にボイド欠乏帯幅と温度の逆数の関係、すなわちアレニウスプロットを示す。図 3.9 から、ボイド欠乏帯幅の活性化エネルギー Q は 0.27eV と評価され、 E_v (Q の 4 倍に相当) は 1.09 ± 0.14 eV と評価された。Fe-15Cr-15Ni モデル合金の空格子移動エネルギーについてはいくつかの報告があり、どの場合も 1.05 eV 程度になることが知られている^{3-3,6,10)}。直接法により得られた E_v はほぼ文献値と一致することから、直接法による照射点欠陥パラメータの評価は非常に精度良く実施されていると言える。また、電子線照射はその場観察が可能であるため、照射量の増加とともにボイド欠乏帯が形成される様子を確認することができる。図 3.10 に照射量の増加に伴うボイド欠乏帯の形成挙動を示す。この結果から、1.8dpa ではすでにボイド欠乏帯が形成されており、3.6dpa ではボイドの成長が顕著でよりボイド欠乏帯を明確に確認することができる。ここで、ボイド欠乏帯

は 1.8dpa の場合と 3.6dpa の場合とのあいだで差はなく、同じ値として評価される。つまり、ボイド欠乏帯は照射点欠陥挙動が定常状態にあるときには照射量には依存しない。さらに、1.8dpa と 3.6dpa とでは粒界移動が生じているが、照射初期（～1.8dpa）に形成したボイドは 3.6dpa の場合でもそのまま成長しており、ボイド欠乏帯の幅の評価に影響するものではない。なお、より照射量が増加すると、粒界移動の影響が生じ、移動した方向とは反対の結晶粒側に小さいボイドが形成されると想定され、元の大きなボイドと新たに形成された小さなボイドに判別が付けば、小さなボイドを除いたボイド欠乏帯幅の評価により妥当な値を算出できる。

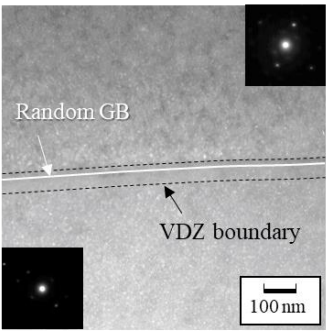
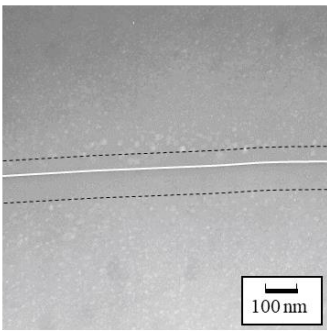
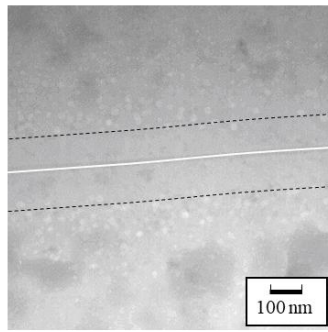
625 K, 3.6 dpa	721 K, 1.8 dpa	824 K, 1.8 dpa
		
VDZ width ; 39.9 ± 4.8 nm	VDZ width ; 79.9 ± 6.1 nm	VDZ width ; 135.1 ± 13.9 nm

図 3.8 ボイド欠乏帯の温度依存性
(Fe-15Cr-15Ni 電子線照射材、～3.6dpa)

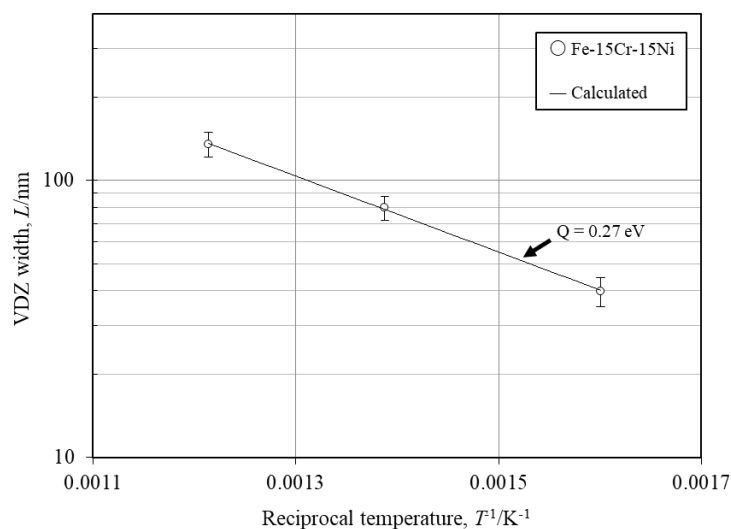


図 3.9 ボイド欠乏帯幅と温度の逆数の関係（アレニウスプロット）
(Fe-15Cr-15Ni 電子線照射材、～3.6dpa)

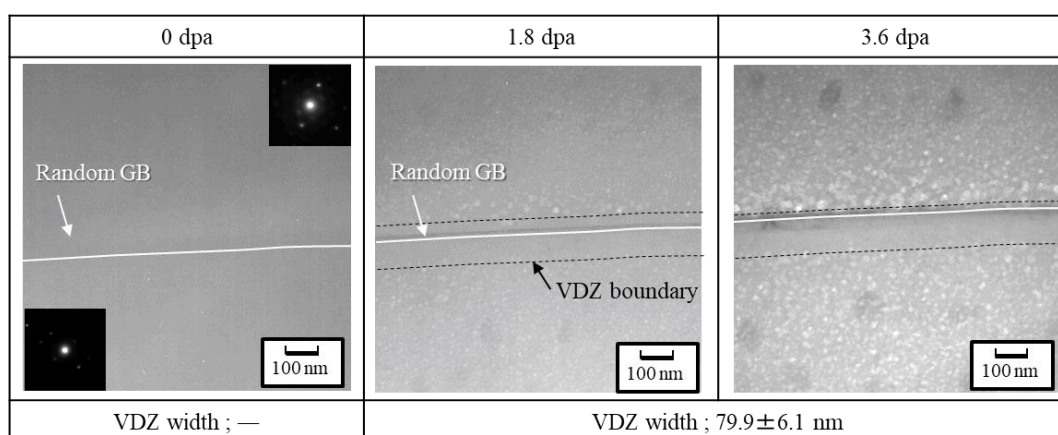


図 3.10 ボイド欠乏帯の照射量依存性
(Fe-15Cr-15Ni 電子線照射材、～3.6dpa)

中性子照射試験において得られたボイド欠乏帯幅（160nm）を用いて、表 3.1 に基づき直接法により計算した E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ の数値（749K、中性子照射条件）を表 3.4 に示す。

表 3.4 直接法による照射点欠陥パラメータ計算結果（749K、中性子照射条件）

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	3.00×10^{-13}	8.76×10^{-8}	2.63×10^{-21}

ここで、 $K = 8.3 \times 10^{-7}$ （実験値）、 $\alpha = 2$ 、 $D_0 = 6.48 \times 10^{-6}$ として計算した。次に、得られた $D_v C_v$ 及び C_v を用いて、式(3-8)の変形式(3-11)から、 s_v を求めると、 $2.82 \times 10^{14}/\text{m}^2$ と評価された。

$$s_v = \frac{K}{D_v C_v} - k_{vi} C_v \quad (3-11)$$

この値は、上述のとおり、一般的に提案されている $10^{14}/\text{m}^2$ オーダーの値であり、妥当な結果が導出できたと言える。内部シンク強度は実験的に正確に算出することが困難であるが、当該手法によりボイド欠乏帯幅の解析から導出できることが実証された。

次に、間接法により、表 3.2 の手順に従い、照射点欠陥挙動パラメータ（ E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ ）を計算した。 E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ の計算結果（749K、中性子照射条件）を表 3.5 に示す。

表 3.5 間接法による照射点欠陥パラメータ計算結果 (749K、中性子照射条件)

シンク強度 s_v (/m ²)	E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1×10^{13}	1.09	3.00×10^{-13}	2.55×10^{-8}	7.65×10^{-21}
1×10^{14}	1.09	3.00×10^{-13}	1.68×10^{-8}	5.04×10^{-21}
1×10^{15}	1.09	3.00×10^{-13}	2.74×10^{-9}	8.21×10^{-22}

ここで、 $k_{vi} = 500/a^2 = 3.86 \times 10^{21}$ 、 $K = 8.3 \times 10^{-7}$ (実験値)、 $s_v = 1 \times 10^{13}, 1 \times 10^{14}, 1 \times 10^{15}$ 、 $D_0 = 6.48 \times 10^{-6}$ として計算した。シンク強度については、上述のとおり、実験的に評価することが困難であることから、3つの値を設定し計算に供した。

表 3.4 と表 3.5 を比較すると、当然、 E_v と D_v の値は同じ計算であるため同じ数値になるが、 C_v と $D_v C_v$ の値は、桁数で見ると同程度の数値になることが示されたものの、いずれの値も直接法と間接法とのあいだで差が生じていた。また、表 3.5 に限っては、シンク強度を変化させることにより、 C_v と $D_v C_v$ の値が大きく変化する。そのため、実験的にシンク強度を評価できない場合は信頼性の高い結果を導くことは困難で、実験的に正確なシンク強度を評価できる場合や電子線照射などシンクの影響が無視できる場合に適用可能と考えられる。

以上のことから、中性子照射の場合では照射点欠陥の挙動はシンク強度の影響を受けやすいことに加え (図 3.2 参照)、直接法では妥当な内部シンク強度の評価結果を伴う照射点欠陥挙動パラメータの評価が行えるため、直接法による評価が妥当と判断される。電子線照射の場合は直接法に加えて、間接法においてもシンク強度を $10^{12} \sim 10^{14}/\text{m}^2$ 程度と仮定することで C_v と $D_v C_v$ の妥当な評価が行えることと判断される。

3.4.4 ボイド欠乏帯幅を用いた照射点欠陥挙動パラメータの解析 (電子線照射材)

図 3.8 に示したように、電子線照射材において3つの温度でボイド欠乏帯を観察した。これら3つのボイド欠乏帯幅について、表 3.1 の手順に従い、直接法により照射点欠陥挙動パラメータ (E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$) を計算した。ここで、 $K = 8.3 \times 10^{-7}$ (実験値)、 $\alpha = 2$ 、 $D_0 = 6.48 \times 10^{-6}$ として計算した。625 K ~ 824 K の電子線照射材を想定した場合の計算結果を表 3.6 に示す。 E_v の値は図 3.8 及び図 3.9 のボイド欠乏帯幅の温度依存性評価から得られた 1.09 eV を用いた。

表 3.6 直接法による照射点欠陥パラメータ計算結果（電子線照射条件）
【625 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	1.05×10^{-14}	3.78×10^{-5}	3.98×10^{-19}

【721 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	1.56×10^{-13}	1.03×10^{-5}	1.60×10^{-18}

【824 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	1.40×10^{-12}	3.27×10^{-6}	4.56×10^{-18}

一方、表 3.2 に従い、間接法により評価した照射点欠陥挙動パラメータ（ E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ ）の計算結果を表 3.7 に示す。 E_v の値は図 3.8 及び図 3.9 のボイド欠乏帯幅の温度依存性評価から得られた 1.09eV を用いた。シンク強度は $s_v = 1 \times 10^{12}/\text{m}^2$ と仮定した。

表 3.7 間接法による照射点欠陥パラメータ計算結果（電子線照射条件）
【625 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	1.05×10^{-14}	7.02×10^{-6}	7.38×10^{-20}

【721 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	1.56×10^{-13}	1.82×10^{-6}	2.84×10^{-19}

【824 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	1.40×10^{-12}	6.09×10^{-7}	8.50×10^{-19}

表 3.6 及び表 3.7 を比較すると、直接法の方が C_v と $D_v C_v$ の値が大きいことがわかる。電子線照射の場合はマトリックス中の照射点欠陥挙動はシンク強度の影響を受けにくい（図 3.2 参照）、間接法による C_v と $D_v C_v$ の評価値は妥当と考えられる。そのため、

間接法による評価値を基準とすると、直接法で用いたボイド欠乏帯幅の解析式(3-6)の α 値が電子線照射の場合は 2 とならないことが考えられる。実際、間接法により評価された C_v と $D_v C_v$ の値を基準に、 α 値を求めると、625 K、721 K、824 K のいずれの場合も 4.6 程度となる。よって、 α 値を 4.6 に設定して、直接法により照射点欠陥挙動パラメータを再評価すると、表 3.8 のようになる。

表 3.8 直接法による照射点欠陥パラメータ計算結果（電子線照射条件）
【625 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	1.05×10^{-14}	7.15×10^{-6}	7.52×10^{-20}

【721 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	1.56×10^{-13}	1.94×10^{-6}	3.02×10^{-19}

【824 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.09	1.40×10^{-12}	6.18×10^{-7}	8.63×10^{-19}

ここで、式(3-11)をもとに s_v を求めると、625 K で $5.42 \times 10^{16}/\text{m}^2$ 、721 K で $1.41 \times 10^{16}/\text{m}^2$ 、824 K で $4.70 \times 10^{15}/\text{m}^2$ となった。次に、表 3.8 と表 3.7 を比較すると、 C_v と $D_v C_v$ の値がほぼ一致することがわかった。これらの結果から、中性子照射と電子線照射の場合とでは直接法に用いるボイド欠乏帯幅の α 値は異なることが示され、前者では 2 を後者では 4.6 として設定することで、適切な照射点欠陥挙動パラメータを導出できることが示された。この中性子照射と電子線照射の場合で α 値に差が生じる理由の一つとして、電子線照射の場合は結晶粒内と結晶粒界付近でボイド半径が異なることから（図 3.8 参照）、電子線の強度プロファイルの影響を受けていることが考えられる。すなわち、電子線照射の場合、電子線の強度はガウシアン分布となることから、照射中心の強度が外側の領域に比べて相対的に高くなる。これは、照射中心のはじき出し損傷量が外側より大きくなることを意味する。したがって、照射中心部（粒界近傍）の余剰空格子濃度は外側と比較して大きくなる。よって、余剰空格子濃度の差により、その濃度が高い粒界近傍から濃度の低い外側（マトリックス側）へ空格子の流れが付加的に加わることで粒界付近の空格

子濃度が低下し、ボイド形成の臨界濃度を下回る領域（ボイド欠乏帯に相当）が広がったと考えられる。さらに、電子線照射の場合は特に照射領域にのみ応力集中（表面効果）が生じるため^{3-11,12}、その応力緩和のために空格子の拡散性が増加することで、理論値より実験的に評価される欠乏帯幅のほうが大きくなると想定される。

以上のことから、電子線照射材について直接法を用いた照射点欠陥パラメータの評価を行う際は、表 3.8 に基づき、式(3-6)の α 値を 4.6 程度に設定して評価することが合理的と考えられる。しかしながら、直接法では再結合や内部シンクへの消滅に加え、応力緩和の影響が材料や照射条件によっても変化する可能性があるため、間接法のほうが、その評価の出発となる E_v の評価が妥当であれば、マトリックス中の照射点欠陥パラメータ評価の正確性は高いと判断される。

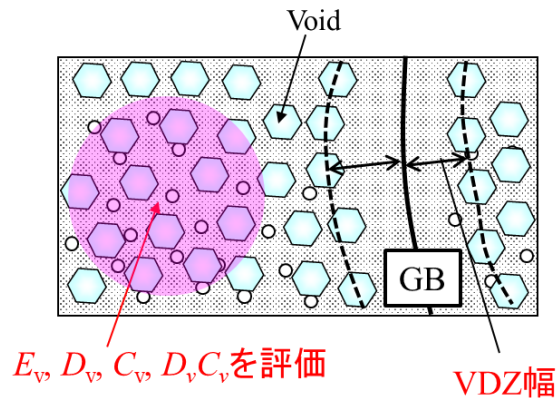
3.5 まとめ

Fe-15Cr-15Ni モデル合金の中性子照射材及び電子線照射材に対してボイド欠乏帯観察を実施し、実験的に得られるボイド欠乏帯幅の照射条件依存性と、この幅を用いて予測される照射点欠陥挙動パラメータの数値の妥当性について検討した。その結果を以下に要約する。

- ・照射下（中性子照射）における照射点欠陥挙動を定量的に評価するための手法について検討した。
- ・ボイド欠乏帯を用いた解析には完全シンクと見なせるランダム粒界を選択する必要があることが示された。さらに、得られたボイド欠乏帯幅から照射点欠陥挙動パラメータを導出する際は、TEM 観察時に粒界が傾斜していないことに注意し、実験的に評価する際の誤差を極力抑制する必要があることが分かった。
- ・Fe-15Cr-15Ni モデル合金の中性子照射材について、VDZ の形成が確認され、476°C (749K) の温度条件ではランダム粒界において~160nm の幅を持った。
- ・直接法により VDZ 幅=160nm として、 E_v , D_v , C_v , $D_v C_v$ を算出した。得られた C_v と $D_v C_v$ から評価したシンク強度が $10^{14}/\text{m}^2$ オーダーの適切な値を取ることから、精度良く E_v , D_v , C_v , $D_v C_v$ を評価できることが確認された。（中性子照射条件）
- ・間接法（従来法）において、 E_v , D_v , C_v , $D_v C_v$ を反応速度論式により算出した。中性子照射の場合は、シンク強度が C_v , $D_v C_v$ に大きく影響することから、正確なシンク強度が不明な場合、間接法での評価が難しいことを確認した。（中性子照射条件）

- Fe-15Cr-15Ni モデル合金の電子線照射材についても、VDZ の形成が確認され、352°C (625 K)で 39.9nm、448°C(721 K)で 79.9nm、551°C(824 K)で 135.1nm となった。
- 直接法により、625 K～824 K の場合の各ボイド欠乏帯幅を用いて、 $E_v, D_v, C_v, D_v C_v$ を算出した。特に電子線照射の場合は、実験的に得られるボイド欠乏帯幅は内部シンク消滅の影響に加えて、表面効果による影響を考慮する必要があると考えられるため、その影響の正確な評価が出来ない限り、直接法での評価は難しい。(電子線照射条件)
- 間接法により、 $E_v, D_v, C_v, D_v C_v$ を反応速度論式により算出した。電子線照射の場合は、シンク強度の影響は少ないことから、シンク強度を $10^{12}/\text{m}^2$ 程度に設定することで $C_v, D_v C_v$ の妥当な評価が可能となる。(電子線照射条件)

次章以降の照射点欠陥挙動パラメータの評価は、中性子照射の場合は直接法による手法を、電子線照射の場合は間接法による手法を採用する。なお、中性子照射の場合に適用する直接法は、図 3.11 の粒界近傍の TEM 組織のイメージ図に示すように、材料のマトリックスの $E_v, D_v, C_v, D_v C_v$ をボイド欠乏帯幅を直接測定することにより精度良く評価できるという極めて簡便で有効な手法であり、且つこれまで正確に評価できていなかった材料内部のシンク強度を精度良く評価できる点で優れている。



$$\left[\begin{array}{l} w(r^{gb}) = [2D_v C_v / K]^{1/2} \\ D_v = D_0 \exp(E_v / k_B T), C_v = D_v C_v / D_v \end{array} \right]$$

図 3.11 粒界近傍の TEM 組織イメージ

(照射点欠陥挙動パラメータとボイド欠乏帯との関係)

第3章文献

- 3-1) P. C. Millett, S. Rokkam, A. El-Azab, M. Tonks, D. Wolf, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 17 (2009) 064003
- 3-2) 坂口紀史：高エネルギー電子線照射下における非平衡粒界偏析挙動の定量的解析，博士論文，1999年3月
- 3-3) Yu. V. Konobeev, A. V. Subbotin, N. N. Bykov, V. I. Tscherbak, *Phys. Stat. Sol. (a)* 29 (1975) K121-K124
- 3-4) N. Sakaguchi, S. Watanabe and H. Takahashi: *Acta Mater.* 49 (2001) 1129-113
- 3-5) R. E. Stoller, G. R. Odette, *Radiation Induced Changes in Microstructure: 13th International Symposium, ASTM STP 955* (1987) 371
- 3-6) M. Kiritani, N. Yoshida and H. Takata: *J. Phys. Soc. Jpn.* 38 (1975) 1677-1686.
- 3-7) N. Sakaguchi, S. Watanabe and H. Takahashi: *J. Nucl. Mater.* 283 (2000) 152-156
- 3-8) 王昀, 金田潤也, 笠原茂樹, 茂中尚登, *材料と環境*, 65 (2012) 359-365
- 3-9) 小岩昌宏, 中嶋英雄；材料学シリーズ「材料における拡散」, 内田老鶴圃, 2009年
- 3-10) 金子秀夫, *鉄と鋼* 第56年 (1970) 第5号, 622-635
- 3-11) H. Watanabe, T. Muroga, N. Yoshida, *J. Nucl. Mater.* 228 (1996) 261-274
- 3-12) Y. V. Konobeev, V. A. Pechenkin, F. A. Garner, *Effects of Radiation on Materials: 19th International Symposium, ASTM STP1366* (2000) 699-712
- 3-13) S. Z. Bokshtein, *Diffusion Processes, Structure, and Properties of Metals*, (Consultants Bureau, New York, 1965) pp.2-8.

第 4 章

SUS316 オーステナイト鋼における 照射点欠陥挙動に及ぼす添加元素の 効果

第4章 SUS316 オーステナイト鋼における照射点欠陥挙動に及ぼす 添加元素の効果

4.1 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼への添加元素の導入はボイドスエリング抑制に効果的であることが知られており、定常スエリングの立ち上がり時間を遅らせ（潜伏期間の延長化）、スエリング増加率を減少させる。我が国の高速増殖炉の燃料被覆管には PNC316 鋼が、フランスでは Fe-15Cr-15Ni-Ti 材が使用されている^{4)~3)}。これは、照射点欠陥は添加微量元素と強く相互作用し、転位ループやボイドなどの二次欠陥蓄積挙動が影響を受けることによる^{4)~8)}。つまり、照射点欠陥挙動（拡散係数、濃度等）の変化がもたらされることから、空格子拡散係数や濃度の関数であるボイド欠乏帯の変化が予想される。当然、添加元素の種類が変われば、その挙動も変わると考えられる。しかしながら、現在までの研究で微量添加元素と照射点欠陥挙動の関係を系統的に定量化した例はほとんどない。微量添加元素を導入した場合の照射点欠陥挙動を定量的に明らかにすることは、ボイドスエリング抑制に適する微量添加元素の種類やその添加量の決定など、合金設計仕様を予測・決定するための重要な情報を与えることができる。

したがって、本研究では、微量添加元素の効果を定量的に明らかにするために、照射により各鋼種のランダム粒界に形成されるボイド欠乏帯幅の評価（照射後の微細組織評価）から照射点欠陥挙動（空格子拡散係数 D_v 、空格子実効濃度 C_v 、移動エネルギー E_v 、空格子の流れ $D_v C_v$ ）の定量評価を試みた。本章では、第3章で示したボイド欠乏帯幅に着目した方法により、商用鋼 SUS316L をベースに V、Zr、Nb、Ti を添加した材料に対して、照射中の空格子の挙動パラメータを定量評価し、この挙動に及ぼす微量添加元素の効果を明らかにすることを試みた。

4.2 実施内容の概要

本実験では北海道大学の超高压電子顕微鏡を用いて、SUS316L ベース材料（SUS316L, SUS316L-V, SUS316L-Zr, SUS316L-Nb, SUS316L-Ti）を対象に電子線照射試験を実施した。電子線照射後のボイド欠乏帯幅の測定により E_v を求め、第3章で示した間接法（表 3.2 参照）によりその他の照射点欠陥挙動パラメータを評価した。

4.3 実施方法

4.3.1 供試材

本研究では、低炭素鋼である商用鋼 SUS316L オーステナイト系ステンレス鋼と、この SUS316 鋼に V、Zr、Nb、Ti を 0.35at% 添加した材料の計 5 鋼種を用いた。本材料は、Kato ら⁴⁹⁾が照射実験に用いた鋼種と全く同じ材料である。これらの材料の化学組成を表 4.1 に示す。これらの材料に対し、電子線照射前に 1323K で 30 分間の溶体化処理を実施した。

表 4.1 SUS316 ベース材料の化学組成⁴⁹⁾

Material	Chemical composition, wt%												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Ni	Mo	Al	N	O	Additive
SUS316L	0.003	0.01	1.65	0.002	0.003	17.7	Bal.	13.9	2.2	0.017	0.0020	0.0131	-
SUS316 L-V	0.004	<0.001	1.66	0.003	0.003	16.9	Bal.	13.9	2.2	-	0.0018	0.0187	0.28V
SUS316 L-Zr	0.003	<0.001	1.64	0.002	0.003	16.7	Bal.	13.9	2.3	0.027	0.0079	0.0067	0.78Zr
SUS316L-Nb	0.010	<0.001	1.65	0.003	0.003	17.3	Bal.	13.8	2.2	-	0.0025	0.0094	0.49Nb
SUS316L-Ti	0.003	0.001	1.66	0.003	0.003	17.0	Bal.	13.7	2.2	0.024	0.0019	0.0082	0.30Ti

4.3.2 電子線照射条件と照射後試験

電解研磨した $\phi 3\text{mm}$ ディスク試料に加工した SUS316L ベース材料 5 鋼種について、北海道大学の HITACHI 製超高压電子顕微鏡 (1MeV 電子線、型式: H-1300) を用いて電子線照射を実施した。ボイド欠乏帯幅と照射温度の関係から E_v を求めるため、様々な温度で照射を実施した。照射条件を表 4.2 に示す。全ての条件で、はじき出し損傷量は $2.0 \times 10^{-3} \text{ dpa/s}$ であり、各鋼種ともに図 4.1 をもとにボイド形成を誘起する照射量及び温度を選択し、最大 17.4 dpa までの照射を実施した。ボイド欠乏帯形成過程をその場観察するため、ランダム粒界がビーム中心を横切るように照射した。全てのディスク試料の厚さは、表面シンクの影響

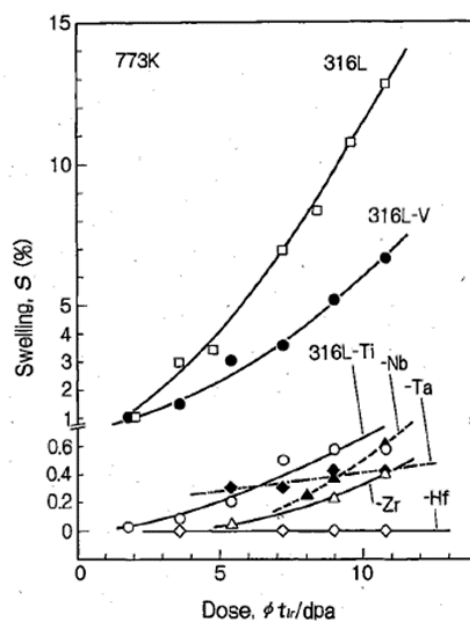


図 4.1 SUS316L ベース材料のスエリング⁴⁹⁾

を防ぐため、約 400nm 以上を担保した。照射後に、ボイド欠乏帯が観察された鋼種について、それぞれの合金の照射後組織からボイド欠乏帯の幅を測定した。得られたボイド欠乏帯幅から、 E_v や D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を第 3 章で示した間接法を用いて見積もった。

表 4.2 電子線照射条件

Material	Irradiation temperature, T/K	Irradiation dose (dpa)	Irradiation dose rate (dpa/s)	Facility
SUS316L	722.7	Up to 7.2	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
SUS316L	729.5	Up to 3.6		
SUS316L	775.5	Up to 3.6		
SUS316L	826.2	Up to 3.6		
SUS316-V	647.8	Up to 3.6	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
SUS316-V	714.5	Up to 3.6		
SUS316-V	723.8	Up to 7.2		
SUS316-V	770.6	Up to 3.6		
SUS316-Zr	724.8	Up to 17.4	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
SUS316L-Nb	625.2	Up to 7.2	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
SUS316L-Nb	722.2	Up to 7.2		
SUS316L-Nb	826.5	Up to 7.2		
SUS316L-Ti	624.1	Up to 7.2	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
SUS316L-Ti	728.2	Up to 7.2		
SUS316L-Ti	775.3	Up to 3.6		

4.4 実施結果及び考察

4.4.1 ボイド欠乏帯幅の添加元素の依存性

図 4.2 に SUS316L-V のランダム粒界近傍の組織の照射量に伴う変化の代表例を示す。照射量が低い 0.1dpa では格子間原子の集合体が形成され、1.0 dpa ではボイド形成が始まり、ボイド欠乏帯 (VDZ) 及び転位欠乏帯 (DLFZ) が観察される。3.6dpa では転位欠乏帯は縮小し、ボイド欠乏帯のみが確認できる。7.2dpa では明確なボイド欠乏帯の形成が確認できる。ボイド欠乏帯の幅は 3.6dpa 以上の照射でも変化せず一定になっており、式 (1-1) 及び式 (3-5) などの解析式から予想されるとおり、照射点欠陥濃度が定常に達すると、ボイド欠乏帯の幅は照射量に依存しないことがわかる。

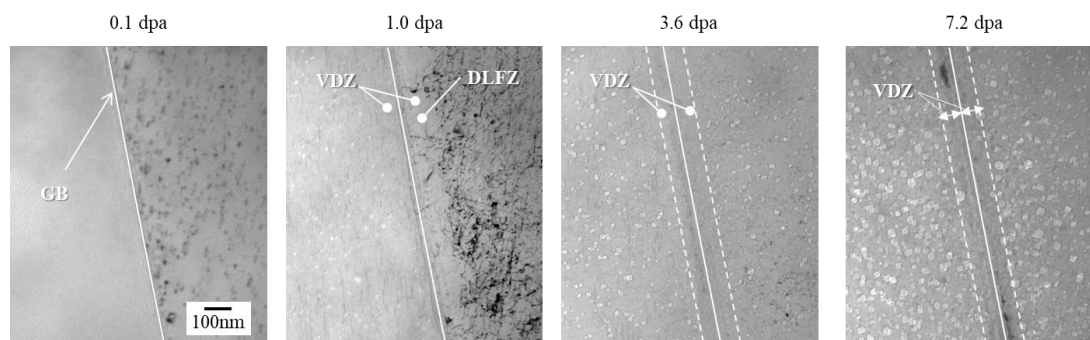


図 4.2 SUS316L-V の電子線照射による組織変化

次に、図 4.3 に 5 鋼種のランダム粒界近傍におけるボイド分布を示す。これらは全て約 723 K で照射されたものである。全ての鋼種において、マトリックス中のボイド分布は、Kato らの報告⁴⁹⁾と同じ様相を示しており、ボイド径及び数密度から予想されるボイドスエリングは、図 4.1 に示されているとおり、添加元素の原子サイズの大きさ (No additive <V<Ti<Nb<Zr) と反比例し、No additive >V>Ti>Nb>Zr の順に小さくなっていくことがわかった。一方、ボイド欠乏帯は Zr 添加材を除いて明確に確認された。Zr 添加材を除く 4 鋼種のボイド欠乏帯の幅の関係は、No additive>Ti≒V>Nb となり、およそスエリングと同じ関係になるが、Ti と V についてはボイド欠乏帯の差はわずかで Ti の方が大きい結果が得られた。これらの結果より、添加元素を導入することによってボイド欠乏帯幅が減少することがわかった。これは、添加元素種ごとの空格子と添加元素との相互作用により、それぞれの空格子移動エネルギーの上昇分（拡散性の低下）に対応して欠乏帯幅が変化したと考えられる。Zr については、上記の添加元素種のなかでも最も原子サイズが大きい元素であり、他の添加元素と比較して空格子と添加元素との相互作用が強いと考えられる。そのため、空格子移動度が著しく低下したためボイド欠乏帯の幅が小さくなり、TEM で観察することができなくなったと考えられる。Shigenaka らは 316L-Zr 鋼における、空格子移動エネルギーを約 1.9 eV と推定しており^{4,10)}、Zr と空格子との結合エネルギーは、V と空格子との結合エネルギーに比べて明らかに高いことを報告している。これは、Zr の添加が V 添加と比較して空格子移動度を大きく減少させることを意味する。このため、SUS316L-Zr 鋼の VDZ 幅は極めて狭くなり、事実上観察することができなかったと考えられる。

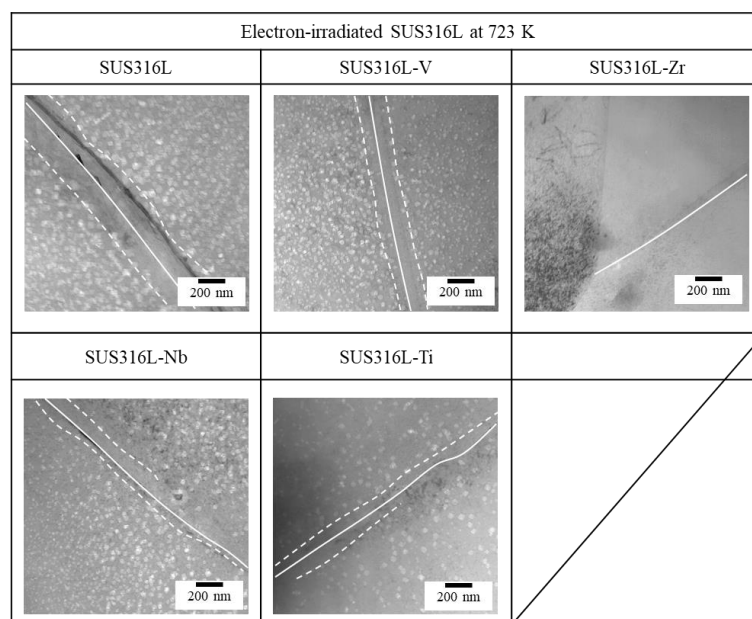


図 4.3 SUS316L ベース材料の電子線照射下で形成されたボイド欠乏帯

全ての鋼種のボイド欠乏帯の幅は表 4.3 のようにまとめられる。これらの結果から、微量の添加元素を導入することでボイド欠乏帯幅が変化し、さらにボイド欠乏帯幅に直接関与するパラメータである空格子の拡散係数もまた変化していることが示唆される。すなわち、照射により導入された余剰空格子は微量元素の添加により拡散性が低下し、ランダム粒界への流入が弱まっていることが示唆される。

表 4.3 SUS316 ベース材料の電子線照射下で形成されたボイド欠乏帯の幅 (約 723 K)

Material	Void denuded zone width (nm)
SUS316L	119 ± 13
SUS316L-V	100 ± 19
SUS316L-Zr	Not clearly observed
SUS316L-Nb	87 ± 10
SUS316L-Ti	103 ± 9

4.4.2 ボイド欠乏帯幅を用いた照射点欠陥パラメータの算出

はじめに表 4.3 の得られたボイド欠乏帯幅を用いて、 E_v や D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を第 3 章の表 3.2 で示した直接法により評価した。

まず、Zr 添加材を除く 4 鋼種に対して、624～827 K までの照射を行い、ボイド欠乏帯幅の温度依存性から E_v を求めた。代表例として、SUS316L-Nb に関する 3 温度の TEM 写真を図 4.4 に示す。また、図 4.5 に、4 鋼種のボイド欠乏帯幅と温度の逆数の関係を示す。図 4.5 から求めた SUS316L、SUS316L-V、SUS316L-Nb、SUS316L-Ti の空格子移動エネルギーを表 4.4 に示す。Kato ら⁴⁹⁾の実験では、転位ループの成長速度解析から求めた SUS316L、SUS316L-V、SUS316L-Nb、SUS316L-Ti の 4 鋼種の空格子移動エネルギーを、それぞれ 1.07eV、1.00eV、1.25eV、1.21eV と評価している (図 4.6 参照)。V 添加材を除いて、添加元素の効果により空格子移動エネルギーが上昇する傾向は一致しており、本実験で求めた E_v は妥当な値に推移している。本実験で求めた E_v は、添加元素の原子サイズの大きさ (No additive < V < Ti $\leq$ Nb) と比例して、No additive < V < Ti < Nb の順に増加することがわかった。これらの移動エネルギー E_v を用いて間接法により 723 K における D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を計算した結果を表 4.5 に示す。

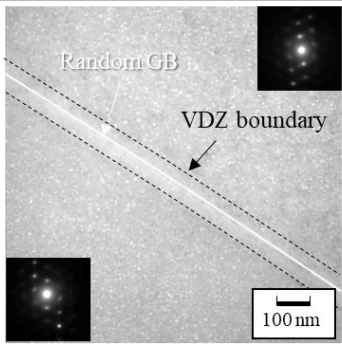
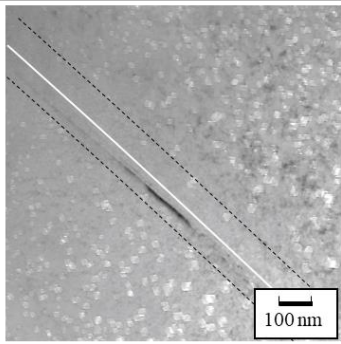
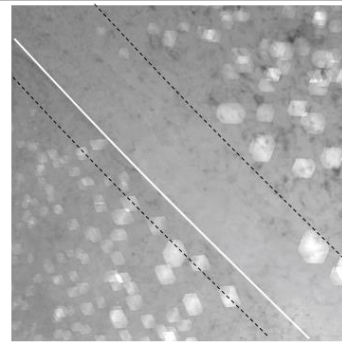
625.2 K, 7.2 dpa	722.2 K, 7.2 dpa	826.5 K, 7.2 dpa
		
VDZ width ; 43.0 ± 5.7 nm	VDZ width ; 87.2 ± 10.2 nm	VDZ width ; 191.7 ± 16.8 nm

図 4.4 ボイド欠乏帯の温度依存性
(SUS316L-Nb 電子線照射材、 ~ 7.2 dpa)

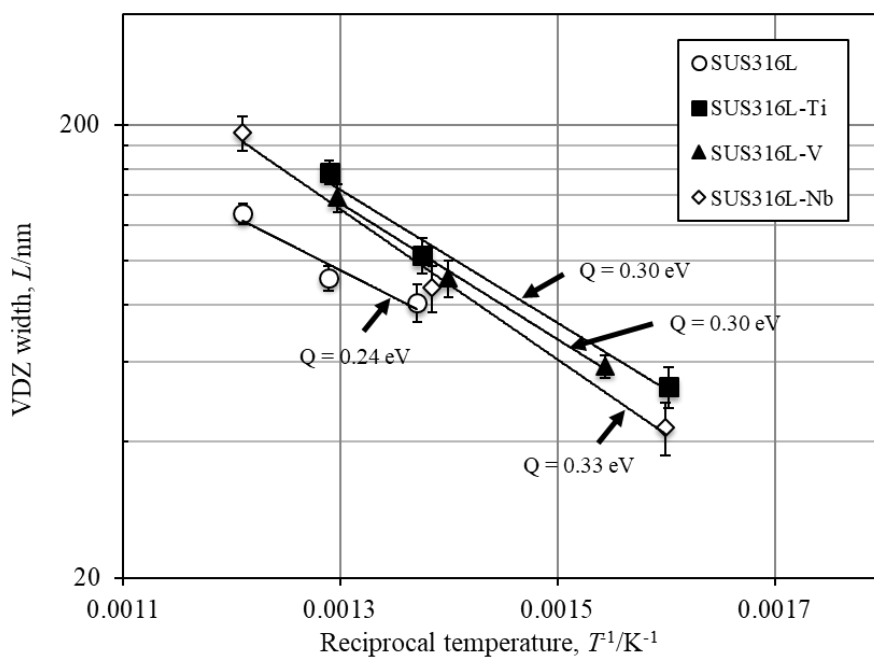


図 4.5 ボイド欠乏帯幅と温度の逆数の関係 (アレニウスプロット)
(SUS316L ベース材料電子線照射材、 ~ 7.2 dpa)

表 4.4 電子線照射下で形成されたボイド欠乏帯の幅から求めた空格子移動エネルギー

Material	Vacancy migration energy, E_k /eV
	(VDZ width analysis)
SUS316L	1.07 ± 0.22
SUS316L-V	1.19 ± 0.13
SUS316L-Nb	1.34 ± 0.12
SUS316L-Ti	1.21 ± 0.20

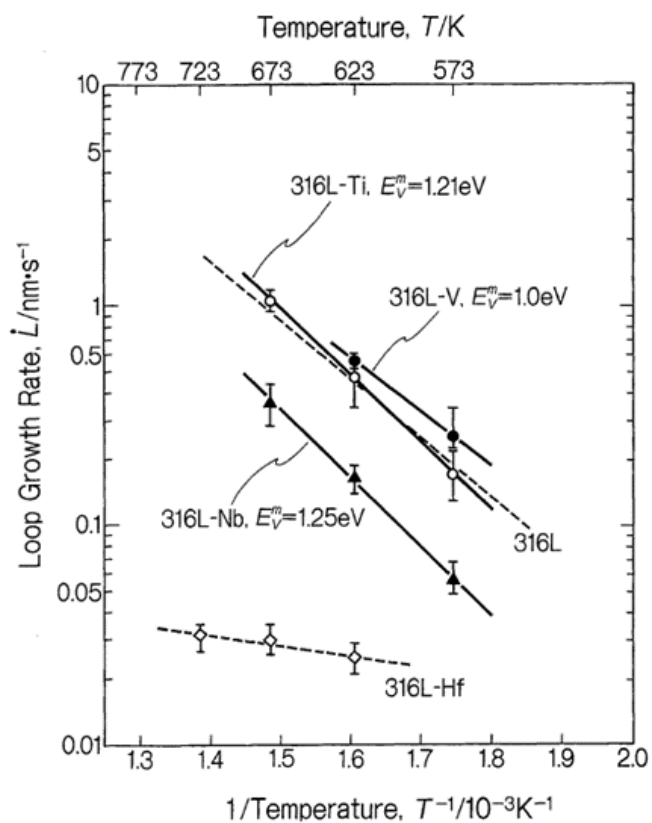


図 4.6 転位ループ成長速度解析から求めた空格子移動エネルギー^{4,9)}
(SUS316L ベース材料電子線照射材)

表 4.5 間接法による照射点欠陥パラメータ計算結果（約 723 K、電子線照射条件）

Materials	E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
SUS316L	1.07	2.25×10^{-13}	1.52×10^{-6}	3.42×10^{-19}
SUS316L-V	1.19	3.28×10^{-14}	3.97×10^{-6}	1.30×10^{-19}
SUS316L-Ti	1.21	2.38×10^{-14}	4.67×10^{-6}	1.11×10^{-19}
SUS316L-Nb	1.34	2.95×10^{-15}	1.32×10^{-5}	3.91×10^{-20}

ここで、一連の計算では $k_{vi} = 500/a^2 = 3.86 \times 10^{21}$ 、 $K = 2.0 \times 10^{-3}$ （実験値）、 $s_v = 1 \times 10^{12}$ 、 $D_0 = 6.48 \times 10^{-6}$ として設定した。

表 4.5 より、添加元素の導入により E_v 、 D_v 、 $D_v C_v$ が低下し、 C_v が増加することが示された。これは、添加元素の導入により、空格子と添加元素のトラッピング効果に起因して、空格子の拡散性が低下し、シンク（転位、析出物等）で吸収される空格子の数が減少したため、結果としてマトリクス中の濃度が増加したものと考えられる。表 4.5 において、空格子濃度 C_v については、No additive < V < Ti < Nb の順に大きくなることがわかった。一方、空格子移動度 $D_v C_v$ については、No additive > V > Ti > Nb の順に大きくなることがわかった。上述のとおり、ボイドスエリングは No additive > V > Ti > Nb の順に大きくなる。したがって、ボイドスエリングの低下は、マトリクス中の余剰空格子濃度よりも空格子拡散係数及び空格子移動度の低下の影響が大きいことが考えられる。つまり、ボイドの成長は空格子拡散係数及び空格子移動度の低下により抑制されるということができ、Ti や Nb などの添加によりスエリングが低下する要因は、これらの影響によるものと考えられる。

以上のことから、電子線照射下において、ボイド欠乏帯幅の解析により、照射点欠陥挙動パラメータに及ぼす添加元素の効果が定量的に示され、特に空格子拡散係数 D_v と空格子移動度 $D_v C_v$ に着目すると、その増加（または低下）に伴いスエリングが増加（または低下）する関係が示された。今後の微量添加元素の導入を含めた合金設計・材料開発においては、マクロなスエリングを評価することと同時に、本手法の適用によりスエリングの要因となる空格子等の挙動を定量化することが重要と考えられる。

4.5 まとめ

SUS316L 鋼に V、Zr、Nb、Ti を微量添加した材料を電子線照射し、ボイド欠乏帯幅を実験的に測定した。本章は電子線照射試験のみの結果であり、照射点欠陥パラメータの評価は第

3章で示した間接法を用いて評価した。具体的には、得られたボイド欠乏帯幅の温度依存性から空格子移動エネルギーを求め、空格子拡散係数や余剰空格子濃度、及び空格子移動度を推定した。その結果を以下に要約する。

- Zr 添加鋼を除いて、電子線照射によりランダム粒界近傍にボイド欠乏帯が形成された。
- ボイド欠乏帯幅は鋼種によって異なり、空格子とより強く相互作用する合金元素の添加により幅は減少した。Zr 添加鋼については、空格子と Zr 原子との結合エネルギーが強く空格子の移動エネルギーが非常に大きくなり、見かけの空格子拡散係数が著しく低下したことによるものと考えられる。
- ボイド欠乏帯幅から空格子移動エネルギー、空格子拡散係数、空格子濃度および空格子移動度を間接法により定量的に評価した。電子照射中の空格子拡散係数および空格子移動度の減少は空格子と添加元素との相互作用によるものであり、余剰空格子濃度の増加は空格子拡散係数の低下により内部シンクへの消滅速度が小さくなる結果として生じる。
- 添加元素導入によるボイドスエリングの低下は、主に空格子拡散係数 D_v と空格子移動度 $D_v C_v$ の低下に起因することがボイド欠乏帯幅解析により定量的に示された。

第4章文献

- 4-1) 伊藤正彦：燃料被覆管用 SUS316 ステンレス鋼の耐スエリング性の向上に関する研究，博士論文，1996年3月
- 4-2) I. Shibahara, N. Akasaka, S. Onose, H. Okada and S. Ukai, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 487-491
- 4-3) J.L. Seran, et al., Nashville, TN, in: Proc. Effects of Radiation on Materials: 15th International Symposium, 1992, 19-21.
- 4-4) R. M. Mayer and L. M. Brown: J. Nucl. Mater., 95 (1980), 92-99
- 4-5) J. F. Bates, R. W. Powell: J. Nucl. Mater., 102 (1981), 200-213
- 4-6) F.A. Garner: J. Nucl. Mater., 122 (1984), 459-471
- 4-7) R. J. M. Konings, T.R. Allen, R.E. Stoller and S. Yamanaka: *Comprehensive Nuclear Materials* (Elsevier, Amsterdam, 2012), vol. 4, pp. 33-95
- 4-8) F.A. Garner: J. Nucl. Mater., 155 (1988), 833-837
- 4-9) T. Kato, H. Takahashi and M. Izumiya: Mater. Trans., 32 (1991), 921-930
- 4-10) N. Shigenaka, S. Ono, Y. Isobe, T. Hashimoto, H. Fujimori and S. Uchida: J. Nucl. Sci. Technol., 33 (1996), 577-581

第 5 章

高 Ni 鋼における照射点欠陥挙動に
及ぼす初期 Ni 濃度の効果

第5章 高 Ni 鋼における照射点欠陥挙動に及ぼす初期 Ni 濃度の効果

5.1 緒言

1.5 項においても言及したように、オーステナイト系ステンレス鋼を高 Ni 化することによりスエリングが効果的に抑制されることが知られており、Fe-15Cr-xNi の合金の場合、x=45 mass%付近でスエリングが極小になる⁵⁻¹⁻²⁾。さらに、PE16 などの析出強化型材料では、高 Ni 化の効果に加え、 γ' 析出物が微細分散することにより、点欠陥に対するシンク強度が増加することで非常に良い耐スエリング性を示すことが報告されている⁵⁻³⁾。高 Ni 化のスエリング抑制メカニズムは、以下のように提案されている⁵⁻⁴⁻⁸⁾。

- ・ 照射誘起偏析 (RIS) が逆カーケンドール効果によってシンクとなるボイド表面で生じ、Cr の枯渇と Ni の偏析が誘発される。
- ・ 照射誘起偏析はシンク周辺の剛性率を低下させ、結果としてボイドシンクへの照射点欠陥の到達時間を遅らせる。これは、ボイドバイアスの低下を引き起こす。
- ・ 加えて、転位ループ密度は Ni 濃度の増加とともに増加し、オーバーサイズ原子の Cr の効果によって転位ループ周辺の応力場が減少し、転位ループのバイアスを低下させる。
- ・ これらのボイドバイアスと転位バイアスの低下によって、格子間原子と空格子の再結合が助長される。
- ・ Fe-Cr-Ni モデル合金では、有効空格子拡散係数 (D_v) が Ni 量の増加とともに増加し、これもまた再結合の助長に寄与していると考えられる。
- ・ 結論として、高 Ni 鋼では余剰空格子濃度 (C_v) が再結合により減少し、ボイド数密度の低下やボイドスエリングの抑制効果が発現すると考えられる。

このようなメカニズムは現在まで広く受け入れられており、特に照射点欠陥の拡散挙動については多くの理論的なアプローチによりその定性的な理解が明らかにされているが、系統的及び実験的な定量評価はほとんど行われていない。本章では、第3章で示したボイド欠乏帯幅に着目した方法（直接法及び間接法）により、Fe-15Cr-xNi モデル合金の照射中（中性子照射条件及び電子線照射条件）の空格子の拡散挙動を定量的評価し、初期 Ni 濃度が点欠陥拡散挙動に及ぼす影響を明らかにすることを試みた。

5.2 実施内容の概要

本実験では、高速実験炉「常陽」で Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) を中性子照射し、TEM による微細組織観察を実施した。ここでは主としてボイド、転位、ボイド欠乏帯の形成挙動を明らかにするとともに、ランダム粒界近傍における照射誘起偏析についても検討した。さらに、ボイド欠乏帯形成の基礎的振る舞い（フレンケル点欠陥の影響が支配的な状態で形成されるボイド欠乏帯の温度依存性やその Ni 濃度依存性）を調査するため、北海道大学の超高压電子顕微鏡を用いて Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30, 40, 45 mass%) モデル合金に対して電子線照射を実施した。照射点欠陥挙動パラメータの定量評価を実施するため、電子線照射後のボイド欠乏帯幅の測定により、空格子移動エネルギー (E_v) を評価した。これに加えて、ボイド欠乏帯幅の解析から得られた E_v の妥当性を確認するために、その場観察から転位ループの成長速度の求めるとともに空格子移動エネルギーを評価し、ボイド欠乏帯幅の解析から評価した値と比較した。これらの解析結果から、ボイド欠乏帯幅や空格子拡散に及ぼす初期 Ni 濃度の効果を定量的に評価した。

5.3 実験方法

5.3.1 中性子照射試験の供試材

中性子照射試験には、オーステナイト系ステンレス鋼である Fe-15Cr-xNi のモデル合金（製造メーカ①）を使用した。これら合金の化学組成を表 5.1 に示す。Fe-15Cr-xNi の x の値である初期 Ni 濃度は、15, 20, 25, 30 mass% のものを選択した。この 4 鋼種はいずれも溶体化処理材（solution-annealed）を用いた。

表 5.1 Fe-15Cr-xNi (15, 20, 25, 30 mass%) の化学組成

Material	Chemical composition, mass%												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Ni	Al	Co	Cu	N	O
Fe-15Cr-15Ni	0.009	<0.005	0.002	0.0006	0.0024	15.14	Bal.	14.99	0.002	<0.001	<0.001	0.0015	0.0079
Fe-15Cr-20Ni	0.0061	<0.005	<0.001	0.0009	0.0020	15.01	Bal.	20.17	0.002	0.003	<0.001	0.0017	0.0087
Fe-15Cr-25Ni	0.0049	<0.005	<0.001	0.0045	0.0022	14.92	Bal.	25.09	0.001	0.005	<0.001	0.0012	0.0073
Fe-15Cr-30Ni	0.0068	0.008	<0.001	0.0009	0.0021	14.91	Bal.	30.21	0.003	0.008	<0.001	0.0015	0.0053

5.3.2 中性子照射条件及び中性子照射後試験

照射点欠陥の挙動が定常状態に到達するまで照射された Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) を TEM 観察用試料として選定した。これら中性子照射材は、照射前に $\phi 3\text{mm}$ の

ディスク試料に打ち抜かれており、高速実験炉「常陽」内の材料試験用リグ（CMIR）で照射されたものである。照射温度及び中性子照射量を表 5.2 に示す。

中性子照射後に、照射された $\phi 3\text{mm}$ のディスク試料を電解研磨し、TEM (JEOL-2010F) を用いて微細組織観察を実施した。TEM 観察では、マトリックス中のボイドや転位の分布に加え、ランダム粒界近傍のボイド分布やボイド欠乏帯幅を測定した。次に、ボイド欠乏帯と照射誘起偏析の関係を明らかにするため、EDS 分析によりランダム粒界近傍における Fe, Cr, Ni の主要 3 元素の照射誘起偏析挙動を調査した。

表 5.2 Fe-15Cr-xNi (15, 20, 25, 30 mass%) の中性子照射条件

Material	Irradiation temperature (T/K)	Irradiation dose (dpa)	Irradiation dose rate (dpa/s)	Facility
Fe-15Cr-15Ni	749	18.0	8.3×10^{-7}	JOYO
Fe-15Cr-20Ni				
Fe-15Cr-25Ni				
Fe-15Cr-30Ni				

5.3.3 電子線照射の供試材

電子線照射試験には、中性子照射試験と同じ Fe-15Cr-xNi ($x=15, 20, 25, 30$ mass%) モデル合金（製造メーカー①）の溶体化処理材を使用した。化学組成は表 5.1 のとおりである。また、製造メーカーが異なる Fe-15Cr-xNi ($x=15, 30, 40, 45$ mass%) モデル合金（製造メーカー②）を準備した。化学組成は表 5.3 に示される。製造メーカーが異なる材料の使用は、15 mass%Ni と 30 mass%Ni については製造メーカー①とのボイド欠乏帯形成の違いを調べるためであり、40 mass%Ni と 45 mass%Ni については、スエリングが極小となる約 45 mass% 近傍の組成のモデル合金のボイド欠乏帯評価を試みるためである。

表 5.3 Fe-15Cr-xNi ($x=15, 30, 40, 45$ mass%) モデル合金（製造メーカー②）の化学組成

Material	Chemical composition, mass%								
	C	Si	Mn	Cr	Fe	Ni	Al	N	O
Fe-15Cr-15Ni	<0.001	0.007	<0.002	14.95	Bal.	15.19	<0.002	0.0014	0.0227
Fe-15Cr-30Ni	<0.001	0.006	<0.002	15.07	Bal.	30.83	<0.002	0.0008	0.0156
Fe-15Cr-40Ni	<0.001	0.005	<0.002	14.98	Bal.	40.86	<0.002	0.0006	0.0093
Fe-15Cr-45Ni	<0.001	0.005	<0.002	14.93	Bal.	45.86	<0.002	0.0006	0.0096

5.3.4 電子照射条件及び電子線照射後試験

φ3mm ディスク試料を電解研磨した Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカー①及び Fe-15Cr-xNi (x=15, 30, 40, 45 mass%) ; 製造メーカー②について、北海道大学の HITACHI 製超高压電子顕微鏡 (1MeV 電子線、型式 : H-1300) を用いて電子線照射を実施した。ボイド欠乏帯幅と照射温度の関係から E_v を求めるため、様々な温度で電子線照射を実施した。Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカー①の照射条件を表 5.4 に、Fe-15Cr-xNi (x=15, 30, 40, 45 mass%) ; 製造メーカー②の照射条件を表 5.5 に示す。全ての条件で、はじき出し損傷量は 2.0×10^{-3} dpa/s であり、Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカー①については最大 7.2 dpa まで、Fe-15Cr-xNi (x=15, 30, 40, 45 mass%) ; 製造メーカー②については最大 15.5 dpa まで照射した。ボイド欠乏帯の形成過程をその場観察するため、ランダム粒界がビーム中心を横切るように照射した。全てのディスク試料の厚さは、表面シンクの影響を防ぐため、約 400 nm 以上を担保した。Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカー①についてはそれぞれの合金の照射後組織からボイド欠乏帯の幅を測定し、複数の温度でのボイド欠乏帯形成が確認できた合金種については E_v を評価した。

表 5.4 Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカー①の電子線照射条件

Material	Irradiation temperature, T/K	Irradiation dose (dpa)	Irradiation dose rate (dpa/s)	Facility
Fe-15Cr-15Ni	625	Up to 3.6	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
	721	Up to 3.6		
	824	Up to 3.6		
Fe-15Cr-20Ni	623	Up to 7.2	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
	721	Up to 7.2		
	725	Up to 7.2		
	823	Up to 7.2		
Fe-15Cr-25Ni	678	Up to 7.2	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
	724	Up to 7.2		
	741	Up to 3.6		
	800	Up to 3.6		
Fe-15Cr-30Ni	576	Up to 7.2	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
	674	Up to 5.4		
	723	Up to 7.2		
	775	Up to 3.6		

表 5.5 Fe-15Cr-xNi (x=15, 30, 40, 45 mass%) ; 製造メーカ②の電子線照射条件

Material	Irradiation temperature, T/K	Irradiation dose (dpa)	Irradiation dose rate (dpa/s)	Facility
Fe-15Cr-15Ni	724.7	Up to 7.2	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
Fe-15Cr-30Ni	723.8	Up to 7.2	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
Fe-15Cr-40Ni	573.0	Up to 7.2	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
	629.8	Up to 15.5		
Fe-15Cr-45Ni	722.6	Up to 9.0	2.0×10^{-3}	Hitachi H-1300 HVEM
	547.6	Up to 7.2		

5.3.5 電子線照射その場観察による転位ループ成長速度評価

ボイド欠乏帯幅の解析から求めた E_v の妥当性を評価するために、Kiritani らによって提案されている転位ループの成長速度解析からも E_v を評価した⁵⁻⁹⁾。電子線照射その場観察は、北海道大学の JEOL 製超高压電子顕微鏡（1.25 MeV 電子線、型式：ARM-1300HVEM）を用いて実施した。Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカ①及び Fe-15Cr-xNi (x=45 mass%) ; 製造メーカ②のそれぞれの合金において測定を実施した。照射条件をそれぞれ表 5.6 及び表 5.7 に示す。いずれの照射試験も、はじき出し損傷量は、 1.0×10^{-3} dpa/s に設定した。図 5.1 に示すように、本測定では転位ループの直径を時系列ごとに測定し、測定した転位ループの平均成長速度の温度依存性から空格子移動エネルギーを評価した。

表 5.6 Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカ①の電子線照射条件

Material	Irradiation temperature T/K	Irradiation dose (dpa)	Irradiation dose rate (dpa/s)	Facility
Fe-15Cr-15Ni	728	Up to 0.30	1.0×10^{-3}	JEOL ARM-1300 HVEM
	788	Up to 0.33		
	835	Up to 0.56		
Fe-15Cr-20Ni	591	Up to 0.18	1.0×10^{-3}	JEOL ARM-1300 HVEM
	644	Up to 0.18		
	691	Up to 0.12		
Fe-15Cr-25Ni	623	Up to 0.30	1.0×10^{-3}	JEOL ARM-1300 HVEM
	678	Up to 0.26		
	788	Up to 0.15		
Fe-15Cr-30Ni	684	Up to 0.36	1.0×10^{-3}	JEOL ARM-1300 HVEM
	731	Up to 0.18		
	790	Up to 0.15		

表 5.7 Fe-15Cr-xNi (x=45 mass%) ; 製造メーカ②の電子線照射条件

Material	Irradiation temperature T/K	Irradiation dose (dpa)	Irradiation dose rate (dpa/s)	Facility
Fe-15Cr-45Ni	550	Up to 0.20	1.0×10^{-3}	JEOL ARM-1300 HVEM
	596	Up to 0.17		
	648	Up to 0.17		
	701	Up to 0.21		

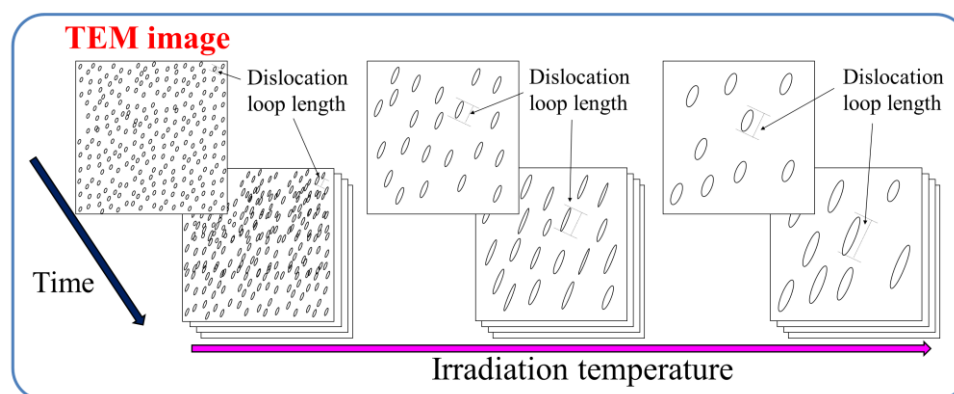


図 5.1 転位ループの成長速度解析の概念図

5.4 実施結果及び考察

5.4.1 中性子照射後試験結果

Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカ①の中性子照射材 (749 K、18.0 dpa) の TEM 写真を図 5.2 に示す。いずれの鋼種についても、マトリックス中に多くのボイド及び転位が均一に分布していた。各鋼における転位密度、ボイド径、ボイド数密度、ボイドスエリング量の測定結果を図 5.3 に示す。転位密度、ボイド数密度及びボイドスエリング量は初期 Ni 濃度の増加に伴って減少する傾向を示すが、ボイド径は Ni 濃度によらず一定であった。これらの結果は、過去に報告された実験事実とよく一致していた⁵⁻⁷⁾。本研究では、これらのマクロな特性を引き起こす照射点欠陥挙動と初期 Ni 濃度の関係について検討を進めていく。

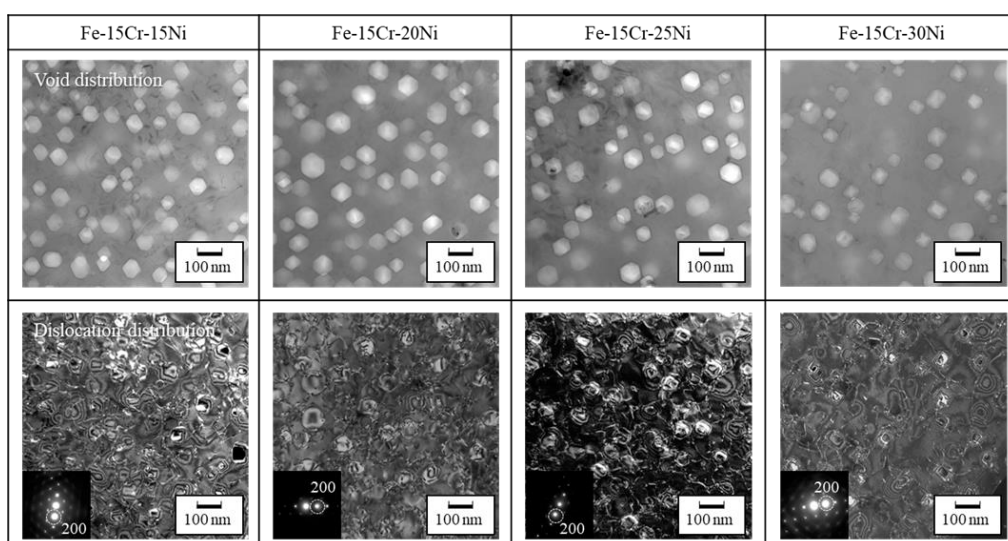


図 5.2 Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) (製造メーカ①) のボイド及び転位組織
(中性子照射材、749 K、18.0 dpa)

図 5.4 は、Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカ①のランダム粒界近傍におけるボイド欠乏帯の形成挙動を示したものである。Fe-15Cr-20Ni、Fe-15Cr-25Ni 及び Fe-15Cr-30Ni では、二つの結晶粒に形成されているボイド欠乏帯が粒界に対して非対称に形成されているが、これは中性子照射中の粒界移動の影響によるものと考えられる。特に、Fe-15Cr-25Ni 及び Fe-15Cr-30Ni では、いくつかの小さなボイドが大きなボイドで構成されているボイド欠乏帯境界の内側で形成している様子が見られた。これは粒界移動を起こしたことを示す一つの証拠であり、粒界シンクの位置が照射の経過とともに

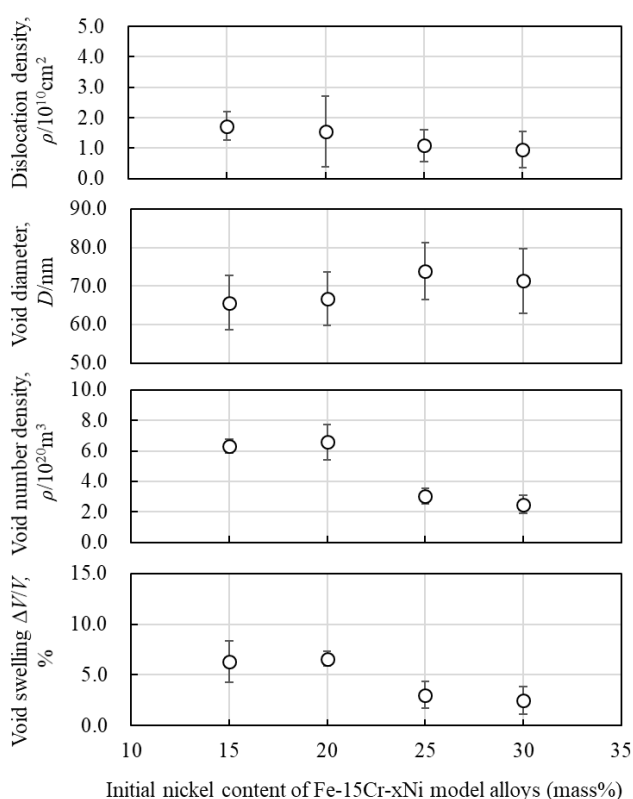


図 5.3 Fe-15Cr-xNi (製造メーカ①) 中性子照射材の転位密度、ボイド数密度、ボイド径及びスエリング量

に移動したことで一方の欠乏帯内において新たなボイドが核形成したと考えられる。そのため、このような小さいボイドはボイド欠乏帯幅の評価からは除外した。また、図 5.4 には各鋼種について測定されたボイド欠乏帯幅も併せて示しており、初期 Ni 濃度の増加に伴いボイド欠乏帯幅が増加する傾向が明らかとなった。ボイド欠乏帯は空格子移動度の 1/2 乗に比例することから、Ni 量の多い鋼種でより広いボイド欠乏帯幅が見られる理由は、速い空格子拡散によるものと考えられる。同様の結果は、RIS の測定結果からも示唆される。図 5.5 は、図 5.4 の赤矢印方向に EDS 分析を実施した結果であり、全ての鋼種においてボイド欠乏帯の領域内で Fe, Ni, Cr の主要 3 元素の濃度が大きく変動していた（図 5.5 の黄色ハッチング部）。特に、粒界で Ni 偏析と Cr 枯渇が生じていた。この組成変動領域もまた初期 Ni 濃度の増加に伴って増加しており、照射点欠陥（格子間原子及び空格子）の拡散が助長されていることが RIS 幅の測定からも明らかとなった。

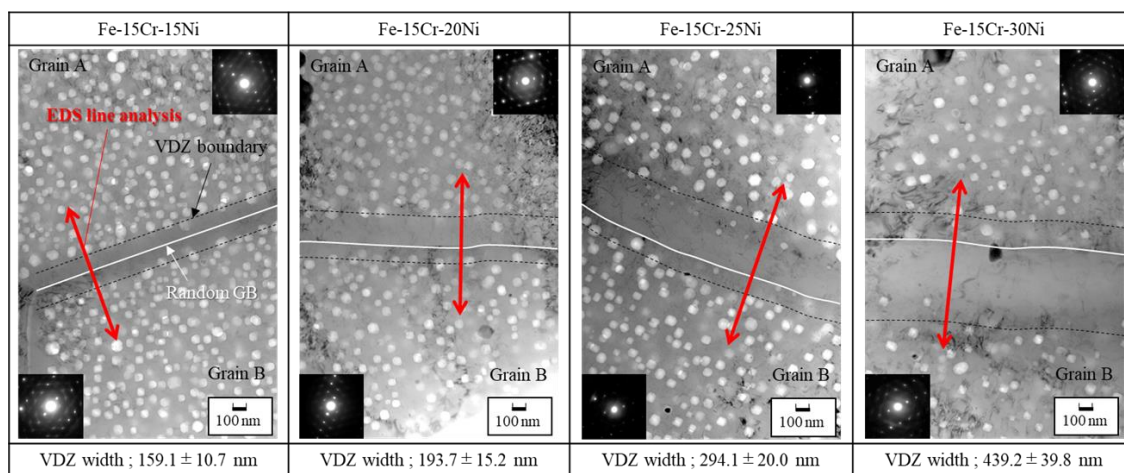


図 5.4 Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) (製造メーカー①) のボイド欠乏帯
(中性子照射材、749 K、18.0 dpa)

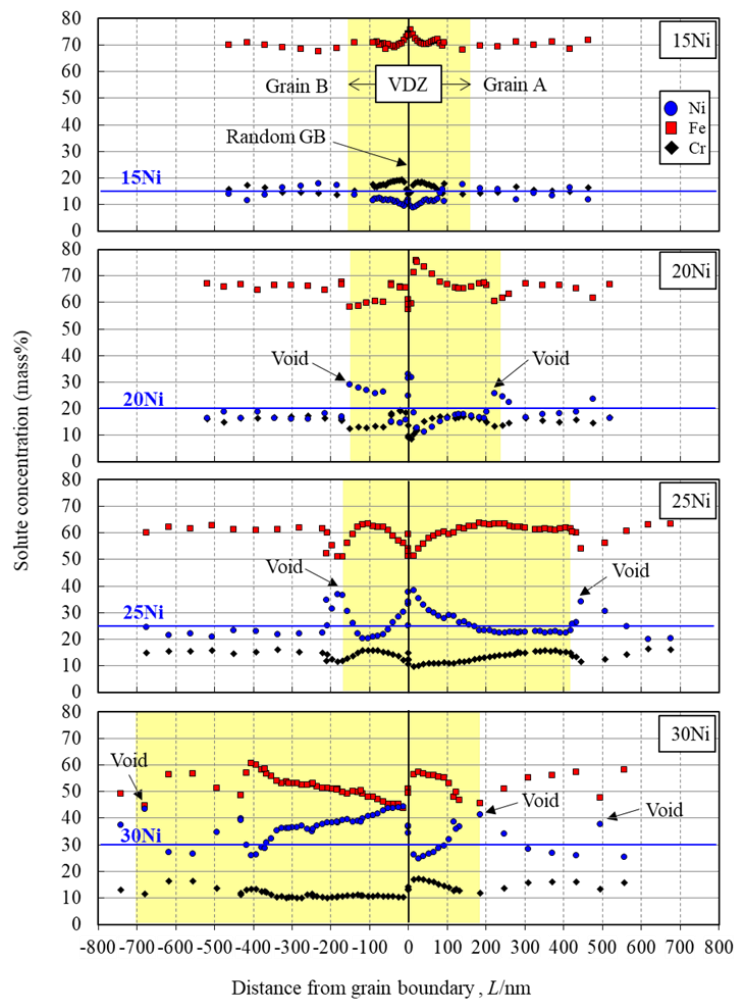


図 5.5 Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) のボイド欠乏帯領域の照射誘起偏析
(中性子照射材、749 K、18.0 dpa)

5.4.2 電子線照射後試験結果

中性子照射の結果より、初期 Ni 濃度の変化に伴って空格子の拡散係数が増加し得ることを定性的に確認することができた。しかしながら、初期 Ni 濃度の増加に伴うボイド欠乏帯幅の増加が本質的な現象であるか否かをより詳細に調べる必要がある。したがって、フレンケル点欠陥の影響のみで形成される単純なボイド欠乏帯の温度依存性やその Ni 濃度依存性を明らかにするため、電子線照射試験を実施した。図 5.6 は、約 723K で照射された Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) ; 製造メーカ①のランダム粒界近傍に形成されたボイド欠乏帯を示したものである。電子線照射と中性子照射のはじき出し損傷量や損傷形態(フレンケル欠陥またはカスケード損傷)の違いに関わらず、電子線照射下においてもボイド欠乏帯の形成を確認した。さらに重要な点は、中性子照射と同様にボイ

ド欠乏帯幅が初期 Ni 濃度の増加とともに増加することが示されたことである。加えて、マトリックス中のボイド数密度は初期 Ni 濃度の増加に伴い減少する傾向を示しており、これも中性子照射試験の結果とよく一致する。したがって、中性子照射環境下と同様に電子線照射によっても照射点欠陥の拡散が Ni 濃度とともに促進されているものと考えられる。

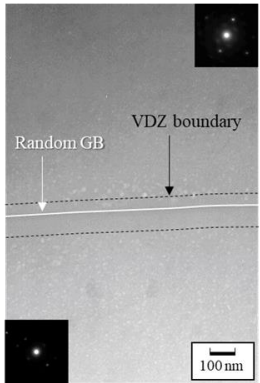
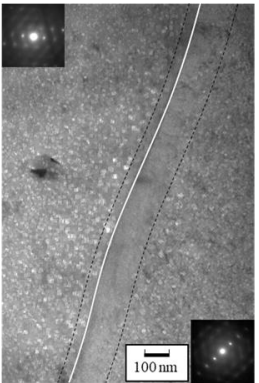
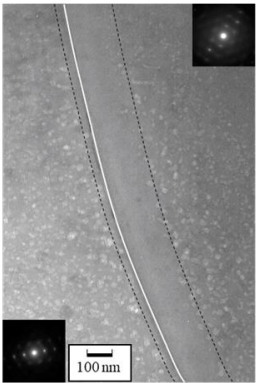
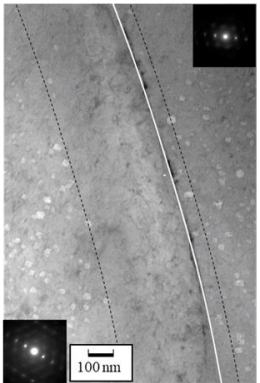
Fe-15Cr-15Ni	Fe-15Cr-20Ni	Fe-15Cr-25Ni	Fe-15Cr-30Ni
721 K, 1.8 dpa	725 K, 3.6 dpa	724 K, 3.6 dpa	723 K, 7.2 dpa
			
VDZ width; 79.9 ± 6.1 nm	VDZ width; 96.6 ± 7.1 nm	VDZ width; 125.9 ± 8.0 nm	VDZ width; 247.1 ± 18.6 nm

図 5.6 Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%) (製造メーカー①) のボイド欠乏帯
(電子線照射材、約 723 K、～7.2 dpa)

続いて、異なる製造メーカーで作製された合金における挙動の相違を確かめるために、Fe-15Cr-xNi (x=15, 30 mass%)；製造メーカー②の 2 鋼種について電子線照射した組織写真を図 5.7 に示す。この 2 鋼種についても、初期 Ni 濃度の増加に伴い、ボイド欠乏帯の幅が増加することを確認した。製造メーカー①と②の 15Ni については、標準偏差の値を考慮すると、おおそ同程度の幅を持つと言える。30Ni については、製造メーカー①の合金を用いた実験結果では極めて大きな欠乏帯幅が測定されたが、後述するように、この結果は表面シンクの影響を強く受けたことによるものと考えられる。製造メーカー②の 30Ni 合金から得られた欠乏帯幅の値は、製造メーカー①の 25Ni の場合の幅よりわずかに大きいことから、製造メーカー②の 30Ni の結果は妥当な値であると判断できる。したがって、製造メーカーの違いにより得られる結果に差はないことが示された。なお、40Ni 及び 45Ni については、図 5.8 に示すとおり、ボイド欠乏帯のみならずボイドそのものの形成が確認されなかった。これは、空格子の拡散性が非常に大きくなり、表面シンクの効果が大きくなったことに起因するものと考えられる。

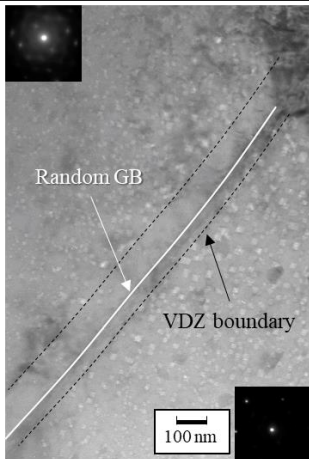
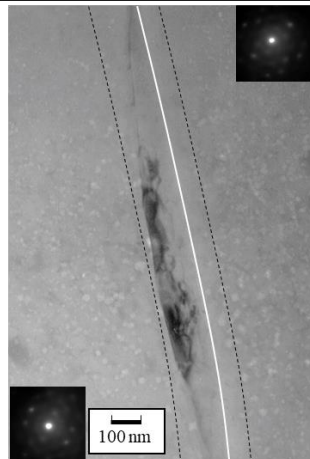
Fe-15Cr-15Ni	Fe-15Cr-30Ni
724.7 K, 2.4 dpa	723.8 K, 5.4 dpa
	
VDZ width ; 90.1 ± 6.6 nm	VDZ width ; 141.6 ± 5.6 nm

図 5.7 Fe-15Cr-xNi (x=15, 30 mass%) (製造メーカー②) のボイド欠乏帯
(電子線照射材、約 723 K、～5.4 dpa)

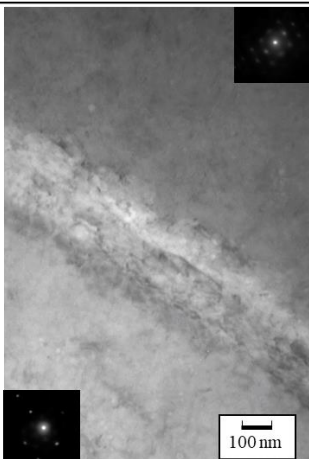
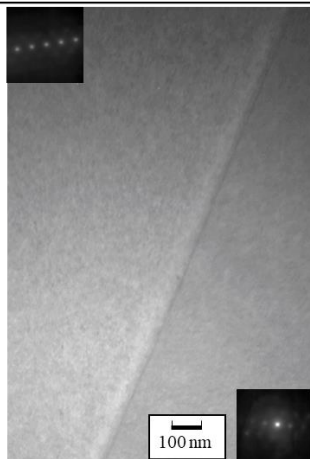
Fe-15Cr-40Ni	Fe-15Cr-45Ni
629.8 K, 15.5 dpa	547.6 K, 7.2 dpa
	
VDZ width ; Not observed	VDZ width ; Not observed

図 5.8 Fe-15Cr-xNi (x=40, 45 mass%) (製造メーカー②) のボイド欠乏帯
(電子線照射材)

次に、電子線照射下におけるボイド欠乏帯幅の温度依存性から E_v を評価した（代表的な組織写真は第3章の図 3.8 に示されている）。表 5.4 に示す条件で電子線照射した Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%)；製造メーカ①において形成されたボイド欠乏帯幅のアレニウスプロットを図 5.9 に示す。Fe-15Cr-20Ni；製造メーカ①のボイド欠乏帯幅は Fe-15Cr-15Ni；製造メーカ①より狭くなったが、これは観察した結晶粒界の傾きの影響による。この影響は空格子移動エネルギーの解析結果には影響しない。アレニウスプロットの傾きから、各鋼種のボイド欠乏帯形成の活性化エネルギー Q を評価した。ここで、775 K の高温で照射した Fe-15Cr-30Ni；製造メーカ①のボイド欠乏帯幅は、この温度よりも低い 2 温度から想定される値から大きく外れることから、評価の対象外とした。その理由は、775 K で観察された広いボイド欠乏帯幅は、空格子の拡散が大きくなることで試料膜厚の影響、すなわち表面シンクへの点欠陥消滅の影響を強く受けたものと考えられるためである。4 鋼種全てについて、評価された空格子移動エネルギー E_v (式(1-1)より、活性化エネルギー Q の 4 倍に相当する) を表 5.8 に示す。3.4.3 項においても言及したとおり、Fe-15Cr-15Ni；製造メーカ①について、評価された E_v は 1.09 ± 0.14 eV となり、同様の組成の合金で報告されている空格子移動エネルギーの値 (1.05 eV) とおおよそ一致した^{5-10~12)}。これより、ボイド欠乏帯幅による E_v 評価は実用的に十分な精度を有していることを示唆している。加えて、これらの結果から、 E_v は初期 Ni 濃度の増加 (30mass%まで) に伴い低下する (空格子の拡散性が強められる) ことが明らかとなった。

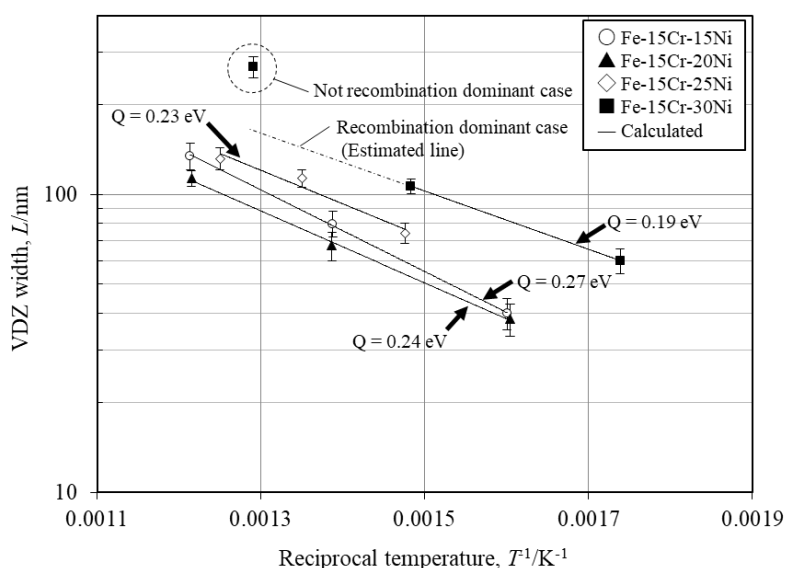


図 5.9 ボイド欠乏帯幅と温度の逆数の関係（アレニウスプロット）
(Fe-15Cr-xNi 製造メーカ①の電子線照射材、～7.2dpa)

表 5.8 ボイド欠乏帯解析から評価した Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%)
；製造メーカ①の空格子移動エネルギー

Material	Vacancy migration energy, E_v /eV
Fe-15Cr-15Ni	1.09 ± 0.14
Fe-15Cr-20Ni	0.97 ± 0.12
Fe-15Cr-25Ni	0.90 ± 0.17
Fe-15Cr-30Ni	0.77 ± 0.18

5.4.3 電子線照射その場観察による空格子移動エネルギー評価

5.4.2 において、電子線照射により形成したボイド欠乏帯幅の解析から E_v を評価した。この手法による E_v 評価が妥当であるかを確認するために、照射下における E_v 評価手法として広く用いられている Kiritani らによって提案された手法（転位ループ成長速度のアレニウスプロット）⁵⁻⁹⁾により、電子線その場観察を実施した。Fe-15Cr-xNi (x=15, 20, 25, 30 mass%)；製造メーカ①及び Fe-15Cr-xNi (x=45 mass%)；製造メーカ②の計 5 鋼種を当該試験に用いた。図 5.1 に示したように、各温度で任意の時間ごとに撮影した TEM 写真から、各温度で転位ループの成長速度を測定した。実際に、製造メーカ①の Fe-15Cr-15Ni モデル合金の電子線照射材 (728K) の転位ループ成長に関する組織写真を図 5.10 に示す。図 5.10 より、時間の増加とともに転位ループ径が増加することがわかる。続いて、図 5.11 に、各鋼種に対して複数の温度で測定した転位ループの成長速度のアレニウスプロットを示す。表 5.9 に、評価された空格子移動エネルギーを示す。この転位ループ成長速度の解析手法により評価された E_v (D_v の 1/2 乗に比例し、転位ループ成長速度の活性化エネルギー Q の 2 倍に相当する) も、ボイド欠乏帯幅に基づく解析結果と同様に、初期 Ni 濃度の増加に伴い減少することが示された。特に、45 mass%Ni の E_v は 0.51 eV となり 15 mass%Ni の値の半分以下に低下した。さらに、図 5.12 にはそれぞれの手法で評価された E_v の値をまとめて示した。ボイド欠乏帯幅解析及び転位ループ成長速度解析から求めた E_v は、それぞれの手法で求めた E_v の標準偏差の範囲内に収まっており、両手法で評価される E_v はほぼ同じ値をとることが示された。以上のことから、ボイド欠乏帯幅による E_v 評価は、従来用いられてきた転位ループ成長速度の解析手法と同程度の信頼性を有することが実証された。

ここで、この E_v の初期 Ni 濃度依存性について考察する。Dimitrov らは、Fe-16Cr-xNi モデル合金 ($x=75$ mass% まで) を用いて照射後焼鈍による電気抵抗率測定に基づき E_v を評価しており、20~45mass% の場合に空格子の形成エネルギーは初期 Ni 濃度の増加に伴い低下するが、 E_v は変化しないことを報告している⁵⁻¹³⁾。よって、初期 Ni 濃度の増加に伴い、空格子の拡散性が増加する理由は、空格子拡散係数の D_0 項が増加するためと結論付けている⁵⁻¹³⁻¹⁴⁾。本来 D_0 項は、ジャンプ頻度とジャンプ距離の 2 乗の積で定義されるものであり、Fe, Cr, Ni にそれぞれの固有のジャンプ頻度やジャンプ距離は大きく変化しないと考えられることから、単純な定義のみで考えると照射によって D_0 項 (da^2 (d =ジャンプ頻度、 a =ジャンプ距離)) が大きく変化することは考えにくい。一方、Chakraborty らは分子動力学計算に基づき、fcc 構造の Ni-Fe-Cr 合金では、空格子と空格子の複合体 (di-vacancy) が存在する条件では空格子の移動の障壁は 0.44 eV まで低下することを報告している⁵⁻¹⁵⁾。このように di-vacancy が多く形成される状況は照射下では容易に起こりうる。よって、ボイド欠乏帯幅や転位ループ成長速度の解析から評価された E_v について、Ni 濃度の増加とともに空格子移動エネルギーが減少するという実験事実は照射下においては許容されるものである。すなわち、初期 Ni 濃度の増加に伴って見かけの空格子移動エネルギーが低下する理由は、Ni 組成の増加は照射下での複空格子と溶質元素の位置交換に関する障壁を低下させるためと考えられる。将来的には電子線照射との di-vacancy の量の違いや照射損傷形態の違いを考慮して、中性子照射下の Fe-15Cr-xNi モデル合金の空格子の振る舞いをより現実的な定量的に調査する必要がある。

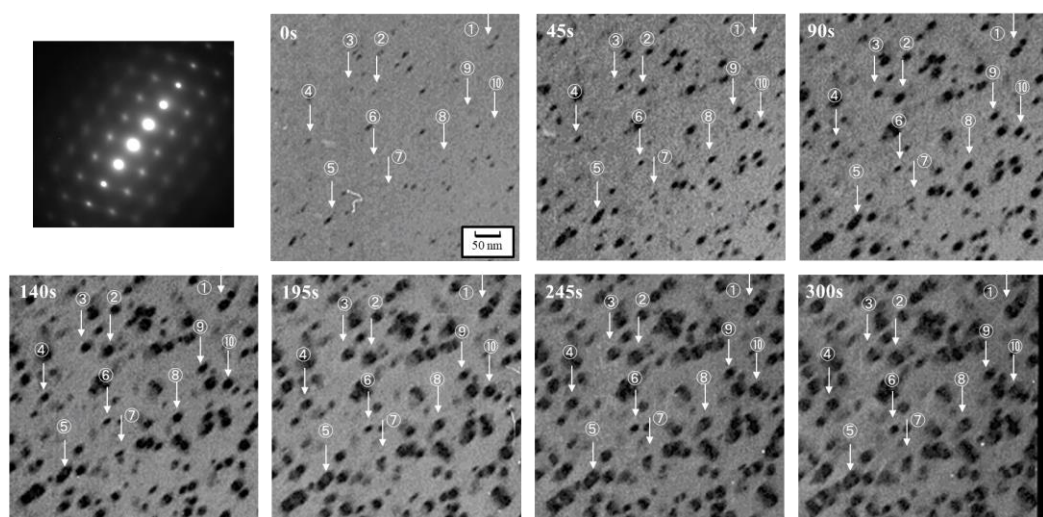


図 5.10 転位ループの成長
(Fe-15Cr-xNi 製造メーカー①の電子線照射材、728K)

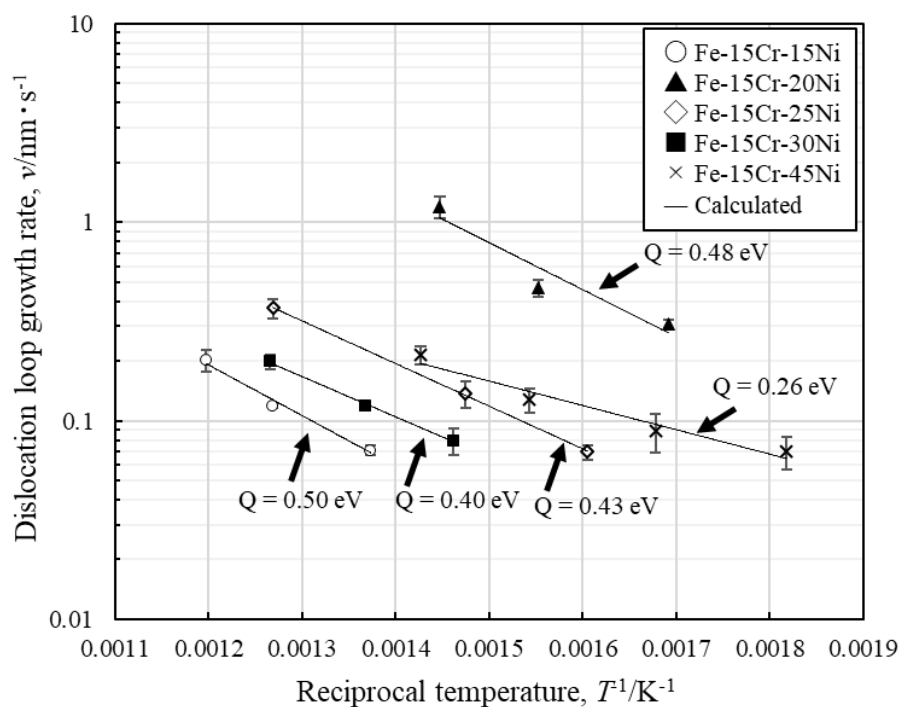


図 5.11 転位ループの成長速度と温度の逆数の関係（アレニウスプロット）
 (Fe-15Cr-xNi 製造メーカー①の電子線照射材、～0.56 dpa)

表 5.9 転位ループの成長速度解析から評価した Fe-15Cr-xNi
 (x=15, 20, 25, 30, 45 mass%) の空格子移動エネルギー

Material	Vacancy migration energy, E_v /eV
Fe-15Cr-15Ni	1.01 ± 0.11
Fe-15Cr-20Ni	0.96 ± 0.05
Fe-15Cr-25Ni	0.86 ± 0.07
Fe-15Cr-30Ni	0.80 ± 0.14
Fe-15Cr-45Ni	0.51 ± 0.09

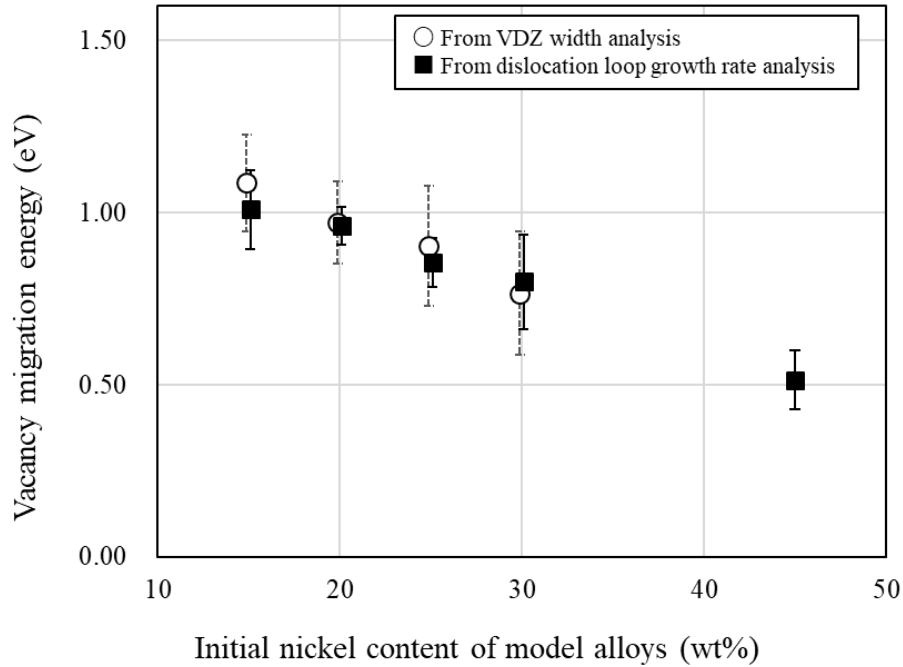


図 5.12 ボイド欠乏帯解析及び転位ループの成長速度解析から求めた
空格子移動エネルギー (Fe-15Cr-xNi 電子線照射材)

5.4.4 ボイド欠乏帯幅を用いた照射点欠陥パラメータの算出

前項で得られたボイド欠乏帯幅や E_v を用いて、Fe-15Cr-xNi ($x=15, 20, 25, 30, 40$ mass%) モデル合金における D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を第 3 章で示した直接法 (中性子照射の場合) 及び間接法 (電子線照射の場合) を用いて見積もった。ここで、45 mass%Ni については、ボイド欠乏帯幅からの E_v 評価が出来なかったため、転位ループの成長速度解析から求めた E_v を使用した。中性子照射の場合の 749 K における D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を直接法により計算した結果を表 5.10 に示す。また、電子線照射の場合の 723 K における D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を間接法により計算した結果を表 5.11 に示す。なお、中性子照射の場合は、 $K = 8.3 \times 10^{-7}$ (実験値)、 $\alpha=2$ 、 $D_0=6.48 \times 10^{-6}$ として直接法により計算した。電子線照射の場合は、 $K = 2.0 \times 10^{-3}$ (実験値)、 $s_v = 1 \times 10^{12}$ 、 $D_0=6.48 \times 10^{-6}$ として間接法により計算した。

表 5.10 直接法による照射点欠陥パラメータ計算結果（中性子照射、749K）

Materials	E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
Fe-15Cr-15Ni	1.09	3.00×10^{-13}	8.76×10^{-9}	2.63×10^{-21}
Fe-15Cr-20Ni	0.97	1.93×10^{-12}	2.02×10^{-9}	3.89×10^{-21}
Fe-15Cr-25Ni	0.90	5.70×10^{-12}	1.58×10^{-9}	8.97×10^{-21}
Fe-15Cr-30Ni	0.77	4.27×10^{-11}	4.69×10^{-10}	2.00×10^{-20}

表 5.11 間接法による照射点欠陥パラメータ計算結果（電子線照射、723K）

Materials	E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
Fe-15Cr-15Ni	1.09	1.63×10^{-13}	1.78×10^{-6}	2.91×10^{-19}
Fe-15Cr-20Ni	0.97	1.12×10^{-12}	6.80×10^{-7}	7.62×10^{-19}
Fe-15Cr-25Ni	0.90	3.45×10^{-12}	3.88×10^{-7}	1.34×10^{-18}
Fe-15Cr-30Ni	0.77	2.78×10^{-11}	1.36×10^{-7}	3.79×10^{-18}
Fe-15Cr-45Ni	0.51	1.80×10^{-9}	1.68×10^{-8}	3.04×10^{-17}

表 5.10 及び表 5.11 より、中性子照射の提案されている高 Ni 化のメカニズムのとおり、中性子照射条件及び電子線照射条件ともに、初期 Ni 濃度の増加に伴って、空格子の拡散係数及び移動度は増加する一方で、余剰空格子濃度は低下することを定量的に確認することができた。これらの鋼種のスエリングは図 5.3 や文献^{5-1,2)}でも明らかのように、15Ni>20Ni>25Ni>30Ni>45Ni の順に大きくなることから、ボイドスエリングの低下は、マトリクス中の空格子拡散係数や空格子移動度よりも余剰空格子濃度の影響が大きいことが考えられる。つまり、初期 Ni 濃度の増加に伴いスエリングが低下する要因は、空格子拡散係数の増加に伴う空格子濃度の低下の影響が大きいと考えられる。なお、中性子照射材について表 5.10 の C_v 、 $D_v C_v$ を用いて、式(3-11)に基づきシンク強度 s_v を評価した結果、Fe-15Cr-15Ni では $2.82 \times 10^{14}/\text{m}^2$ 、Fe-15Cr-20Ni では $2.05 \times 10^{14}/\text{m}^2$ Fe-15Cr-25Ni では $8.64 \times 10^{13}/\text{m}^2$ 、Fe-15Cr-30Ni では $3.97 \times 10^{13}/\text{m}^2$ と評価され、 $10^{13}/\text{m}^2 \sim 10^{14}/\text{m}^2$ オーダーの妥当な値に推移することが示された。また、特に表 5.10 の Fe-15Cr-30Ni 中性子照射材の空格子濃度 C_v (4.69×10^{-10}) に着目すると、その値は第 2 章の式(2-16)により計算される熱平衡濃度（約 8×10^{-11} ）と近い値を取っていることから、ボイドの核形成が妨げられてスエリングが抑制されたと説明できる。

ここで、5.4.1 項及び 5.4.2 項において示した中性子照射下（749 K）と電子線照射下（723 K）で形成した各鋼種のボイド欠乏帯幅の実験幅は、わずかな温度の差はあるものの、中性子照射の方がその幅が倍以上広がっていた。この違いの理由は、中性子照射と電子線照射とではじき出し損傷量の違いによる残存空格子濃度（実効空格子濃度）の違いによるものであるが、この影響ばかりでなく、3.4.4 項で示したとおり、両者の場合で α 値が異なることによるものと考えられる。すなわち、中性子照射よりも電子線照射の場合のほうが、照射点欠陥が粒界近傍において内部シンクへ消滅する影響が大きい可能性があること、電子線照射では特有の表面効果（応力緩和）が拡散性の増加に寄与していることなどが考えられる。

以上述べたように、ボイド欠乏帯幅の解析から高 Ni 化に伴う照射点欠陥挙動を定量的に明らかにすることができた。本研究で提示するボイド欠乏帯幅の測定に基づく照射点欠陥パラメータの解析手法は、照射後の TEM 微細組織から空格子の振る舞いを評価できる手法として有用である。

5.5 まとめ

高 Ni 化した Fe-Cr-xNi ($x=15\sim45$ mass%) モデル合金の照射中の照射点欠陥挙動を定量的に評価するために、中性子照射及び電子線照射下で形成したボイド欠乏帯を照射後の微細組織観察から調査した。中性子照射材については、得られたボイド欠乏帯の幅を用いて直接法により、空格子拡散係数、余剰空格子濃度、空格子移動度（これらの積）、空格子移動エネルギーを評価した。電子線照射材については、得られたボイド欠乏帯の幅を用いて間接法により、照射点欠陥パラメータを評価した。以下に得られた結果をまとめる。

- 749 K で中性子照射した Fe-Cr-xNi ($x=15\sim30$ mass%) については、過去の知見と同様、ボイド数密度やスエリングは Ni 濃度の増加とともに減少することを確認した。また、Ni 濃度の増加とともにボイド欠乏帯幅及び照射誘起偏析幅は増加した。
- 576 K～824 K で電子線照射した Fe-Cr-xNi ($x=15\sim30$ mass%) についても、Ni 濃度の増加とともにボイド欠乏帯幅は増加した。一方で、40 mass%及び 45 mass%の場合では、ボイド欠乏帯の形成が確認されなかった。
- ボイド欠乏帯幅解析による空格子移動エネルギーは、15 mass%、20 mass%、25 mass%、30 mass%の場合、それぞれ 1.09 eV、0.97 eV、0.90 eV、0.77 eV と評価された。
- 591 K～835 K で電子線照射した Fe-Cr-xNi ($x=15\sim45$ mass%) についても、転位の成長速度解析による空格子移動エネルギーは、15 mass%、20 mass%、25 mass%、30 mass%、

45 mass%の場合、それぞれ 1.01 eV、0.96 eV、0.86 eV、0.80 eV、0.51 eV と評価された。

これらの値は、ボイド欠乏帯幅の解析の結果と良く一致した。

- 中性子照射材については、直接法により、 E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を評価した。その結果、初期 Ni 濃度の増加に伴い空格子拡散係数及び空格子移動度は増加するが、余剰空格子濃度は減少することが定量的に示された。
- 電子線照射材については、間接法により、 E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を評価した。その結果、中性子照射の場合と同様、初期 Ni 濃度の増加に伴い空格子拡散係数及び空格子移動度の増加及び余剰空格子濃度の減少が確認された。
- 高 Ni 化によるボイドスエリングの低下は、主に空格子濃度 C_v の低下に起因することがボイド欠乏帯幅解析により定量的に示された。

第 5 章文献

- 5-1) W. G. Johnston, J. H. Rosolowski, A. M. Turkalo and T. Lauritzen: J. Nucl. Mater. 54 (1974) 24-40.
- 5-2) F. A. Garner and W. G. Wolfer: J. Nucl. Mater. 122-123 (1984) 201-206.
- 5-3) R. M. Boothby: Comprehensive Nuclear Materials, (Elsevier, 2012) 123-150.
- 5-4) J. F. Bates: J. Nucl. Mater. 87 (1979) 409-415.
- 5-5) E. H. Lee and L. K. Mansur: Philo. Mag. A 52 (1985) 493-508.
- 5-6) R. A. Dodd, F. A. Garner, J.-J. Kai, T. Lauritzen and W. G. Johnston: Radiation-Induced Changes in Microstructure, 13th International Symposium (part I), ASTM STP 955 (1987) 788-804.
- 5-7) T. Muroga, F. A. Garner and S. Ohnuki: J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 546-549.
- 5-8) A. Hishinuma, Y. Katano and K. Shiraishi: J. Nucl. Sci. Tech. 15 (1978) 690-696.
- 5-9) M. Kiritani, N. Yoshida and H. Takata: J. Phys. Soc. Jpn. 38 (1975) 1677-1686.
- 5-10) N. Sakaguchi, S. Watanabe and H. Takahashi: Acta Mater. 49 (2001) 1129-113
- 5-11) N. Sakaguchi, S. Watanabe and H. Takahashi: J. Nucl. Mater. 283 (2000) 152-156
- 5-12) H. Watanabe, T. Muroga, N. Yoshida, J. Nucl. Mater. 228 (1996) 261-274
- 5-13) C. Dimitrov, O. Dimitrov, J. Nucl. Mater. 152 (1988) 21-29
- 5-14) F. A. Garner and A. S. Kumar, *Radiation-Induced Changes in Microstructure : 13th International Symposium (Part I)*, ASTM STP 955, 1987, pp. 289-314
- 5-15) D. Chakraborty and D. S. Aidhy: J. Alloy. Compd. 725 (2017) 449-460.

第 6 章

実用鋼 PNC316 鋼におけるボイド欠 乏帯形成挙動とその解析

第6章 実用鋼 PNC316 鋼におけるボイド欠乏帯形成挙動と その解析

6.1 緒言

我が国の高速増殖炉である高速実験炉「常陽」や原型炉「もんじゅ」の燃料被覆管材料には、PNC316 鋼が使用されている⁶⁻¹⁻⁴⁾。PNC316 鋼は、SUS316 鋼をベースに B, P, Si, Ti, Nb 等の元素を微量添加し、20%冷間加工を施した材料である。添加元素による照射点欠陥のトラッピングによる移動度の抑制や、 Fe_2P や M_6C などの析出物シンクの導入によるシンク強度の増大、冷間加工による転位シンクの増大を通して、耐スエリング特性を付与した材料であり、特にスエリングの潜伏期を伸ばすことを目的とした開発が行われてきた。スエリングが顕在化する状態とは照射点欠陥挙動が定常化した状態であることを意味し、導入したシンクの効果が消失した後にスエリングが定常期を迎え、その後はスエリングが進展するようになる（図 1.5 参照）。そのため、スエリング定常期における余剰空格子濃度やその移動度などの値を知ることは、現在の PNC316 鋼の材料の性能を把握し、新たな材料の開発に向けて特に重要である。ボイド欠乏帯の解析では、このスエリングが定常期を迎えた場合の照射点欠陥挙動の情報を与えるもので、転位シンクや析出物シンクの効果は消失し、マトリックス内に固溶している添加元素の効果のみが照射点欠陥挙動に影響しているものと考えられる。中性子照射下において、PNC316 鋼に対して空格子移動エネルギーをはじめとした照射点欠陥パラメータ評価を実施した例はなく、長期間に渡る照射後試験のマクロなスエリング評価を通してのみ経験的に炉内使用寿命を設定してきた。言い換えれば、PNC316 鋼の性能・能力を表す定量的な指標はなく、材料固有の基本的な性能・能力を定量化することができれば、今後の材料開発において耐スエリングに有効な微量添加元素や析出物シンクの種類及び量などの決定に大きく貢献できると考えられる。照射点欠陥パラメータは、照射中のマトリックス内で照射点欠陥が拡散する性質や生き残る性質を示すものであるから、その材料の性能・能力を評価していることと同義である。

したがって、本実験では、実用鋼である PNC316 鋼について、照射により各鋼種のランダム粒界に形成されるボイド欠乏帯幅の評価から、直接法により照射点欠陥挙動パラメータ（空格子拡散係数 D_v 、空格子実効濃度 C_v 、移動エネルギー E_v 、空格子の流れ $D_v C_v$ ）の定量評価を試みた。

6.2 実施内容の概要

本実験では、高速実験炉「常陽」で中性子照射された PNC316 鋼に対して TEM による微細組織観察を実施した。照射点欠陥挙動パラメータを直接法により評価するため、まず中性子照射下で形成したボイド欠乏帯幅の温度依存性より空格子移動エネルギー E_v を求めた。また、電子線照射下での転位ループの成長速度解析からも E_v を求め、中性子照射下で形成されたボイド欠乏帯の幅の解析から得られた E_v と比較評価した。ボイド欠乏帯幅の解析から得られた空格子移動エネルギー E_v を用いて、 D_v , C_v , $D_v C_v$ を定量的に評価した。

6.3 実験方法

6.3.1 供試材（中性子照射）

供試材として SUS316 鋼の改良鋼である PNC316 鋼被覆管を用いた。その化学組成を表 6.1 に示す。PNC316 鋼は SUS316 鋼をベースに B, P, Si, Ti, Nb 等の元素を微量添加し、20%の冷間加工を施した材料である。TEM 観察用試料は同一被覆管の異なった箇所（照射温度や照射量が異なる）から採取され、計 5 個の試料を準備した。以下、これらを Specimen 1～5 と称する。

表 6.1 PNC316 被覆管の化学組成

Material	Chemical composition, mass%												
	C	Si	Mn	P	Cr	Fe	Ni	Mo	B	N	Ti	V	Nb+Ta
PNC316	0.041	0.76	1.71	0.025	16.50	Bal.	13.45	2.34	0.0030	0.005	0.070	<0.01	0.046

6.3.2 中性子照射条件及び中性子照射後試験

中性子照射材は高速実験炉「常陽」の燃料ピンとして照射されたものを使用した。このときの照射温度及び中性子照射量を表 6.2 に示す。照射後に燃料被覆管から $\phi 3\text{mm}$ のディスク試料を打ち抜いた。これを電解研磨した後、TEM (JEOL-4000FX) を用いて微細組織観察が実施し、ランダム粒界近傍に形成されたボイド欠乏帯幅を測定した。

表 6.2 PNC316 被覆管の中性子照射条件

Specimen No.	Temperature (K)	Irradiation dose (dpa)	Damage rate (dpa/s)
Specimen 1	722	79.5	1.09×10^{-6}
Specimen 2	782	85.0	1.17×10^{-6}
Specimen 3	787	87.5	1.20×10^{-6}
Specimen 4	788	80.0	1.11×10^{-6}
Specimen 5	821	74.5	1.02×10^{-6}

6.3.3 供試材（電子線照射）

電子線照射試験には、中性子照射試験と異なる PNC316 鋼の板材を用いた。この化学組成は表 6.3 のとおりであり、内部シンクの影響を避けるとともに固溶元素の効果を明らかにする目的で溶体化処理を実施した。以下では、これを「PNC316SA」と名付けることにする。

表 6.3 PNC316 板材の化学組成

Material	Chemical composition, wt%												
	C	Si	Mn	P	Cr	Fe	Ni	Mo	B	N	Ti	V	Nb+Ta
PNC316	0.051	0.79	1.8	0.026	16.41	Bal.	13.86	2.48	0.0038	0.0016	0.075	0.001	0.074

6.3.4 電子線照射その場観察による転位ループ成長速度評価

中性子照射材のボイド欠乏帯幅の解析から求めた E_v の妥当性を評価するために、PNC316SA に対して Kiritani らによって提案されている転位ループの成長速度解析からも E_v を評価した⁶⁻⁵⁾。電子線照射その場観察は、北海道大学の JEOL 製超高压電子顕微鏡（1.25MeV 電子線、型式：ARM-1300HVEM）を用いて実施した。照射条件を表 6.4 に示す。

表 6.4 PNC316SA の電子線照射条件（転位ループ成長速度評価）

Material	Irradiation temperature <i>T</i> /K	Irradiation dose (dpa)	Irradiation dose rate (dpa/s)	Facility
PNC316SA	673	Up to 0.40	1.0×10 ⁻³	JEOL ARM-1300 HVEM
	743	Up to 0.20		
	803	Up to 0.20		

6.4 実施結果及び考察

6.4.1 中性子照射後試験結果

722K～821K で 74.5～87.5dpa に中性子照射された PNC316 鋼のランダム粒界近傍の典型的なボイド分布写真を図 6.1 に示す。また、全ての試料について測定された転位密度は、表 6.5 にまとめられているように 10¹⁴ オーダーまで低下している（Fe-15Cr-xNi モデル合金の中性子照射材と同様）ため、図 6.1 は定常スエリング領域付近における照射点欠陥の挙動が顕在化した微細組織になっていると言える。Specimen3 を除いて、PNC316 鋼の中性子照射材においてボイドは組織全体には均一に分布しておらず局所的に観察され

る傾向が強い。特にランダム粒界近傍で比較的ボイドの形成量が多くなっているが、これは照射による析出物シンク（ Fe_2P 、 M_6C など）の分解とランダム粒界への吸収がおり、ランダム粒界近傍では析出物シンクが低下していることによると考えられる。しかしながら、全ての条件でボイド欠乏帯の形成が確認され、PNC316 鋼の中性子照射材においても、照射温度の上昇に伴いボイド欠乏帯幅が増加することが示された。測定されたボイド欠乏帯幅は約 50~100nm であり、Fe-15Cr-xNi モデル合金で観測された欠乏帯幅（約 150nm 以上）と比較して明らかに縮小している。これより、Nb や Ti のようなオーバーサイズ原子と空格子が相互作用し⁶⁻⁶⁻⁷⁾、その結果、空孔移動度が低下していることが予想される。

これら 5 個の中性子照射材のランダム粒界近傍に形成したボイド欠乏帯の幅のアレニウスプロットを図 6.2 に示す。アレニウスプロットの傾きからボイド欠乏帯形成の活性化エネルギー Q を求め、これより推定される空格子移動エネルギー E_v は $1.46 \pm 0.17 \text{ eV}$ となった。PNC316 鋼中の各オーバーサイズ原子（Mo, Ti, V, Nb, Ta）はそれぞれ 1.5 at%程度含まれており、第 4 章で示した SUS316L ベースの微量元素添加量（0.35at%）より大きい。結果として、PNC316 鋼の E_v の値は SUS316L 改良鋼のそれよりも大きく、固溶元素によるトラップ効果が効率的に発現していることを表している。なお、過去の PNC316 鋼のスエリング評価に用いられている E_v の値は 1.40eV であり⁶⁻⁴⁾、ボイド欠乏帯幅より求めた値はこれとよく一致している。また、式 (1-1) に基づいて E_v が正しく評価できていることは、本照射条件で観察した微細組織には再結合が支配的な系での照射点欠陥挙動が反映されていると考えられる。

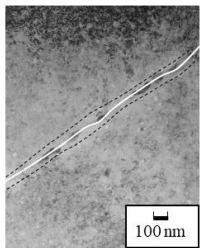
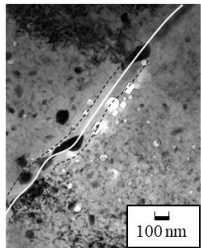
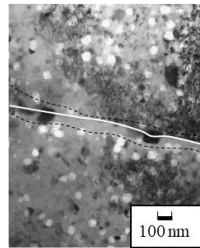
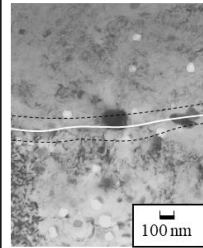
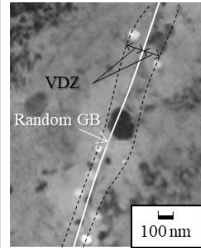
Specimen 1	Specimen 2	Specimen 3	Specimen 4	Specimen 5
722 K	782 K	787 K	788 K	821 K
				
VDZ width ; 47.7 ± 7.5 nm	VDZ width ; 76.3 ± 12.0 nm	VDZ width ; 77.2 ± 6.5 nm	VDZ width ; 83.2 ± 9.1 nm	VDZ width ; 95.2 ± 13.9 nm

図 6.1 PNC316 中性子照射材のランダム粒界近傍のボイド欠乏帯
(中性子照射材、722K~821K、74.5~87.5dpa)

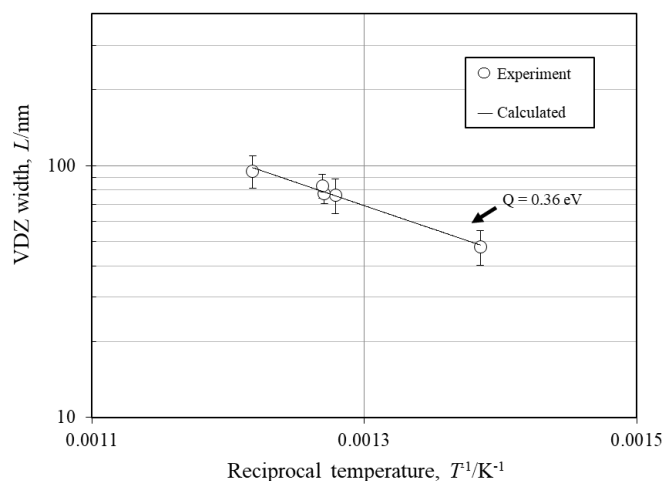


図 6.2 ボイド欠乏帯幅と温度の逆数の関係（アレニウスプロット）
（PNC316 中性子照射材、722K～821K、74.5～87.5dpa）

表 6.5 PNC316 中性子照射材の転位密度測定結果

Specimen No.	Temperature (K)	Irradiation dose (dpa)	Total Dislocation density (/m ²)
Specimen 1	722	79.5	4.31×10^{14}
Specimen 2	782	85.0	5.01×10^{14}
Specimen 3	787	87.5	5.16×10^{14}
Specimen 4	788	80.0	7.88×10^{14}
Specimen 5	821	74.5	3.90×10^{14}

6.4.2 電子線照射その場観察による空格子移動エネルギー評価

6.4.1 項において、中性子照射により形成したボイド欠乏帯幅の解析から E_v を評価した。この手法による E_v 評価の妥当性をさらに明らかにするため、Kiritani らによって提案された転位ループ成長速度解析⁶⁻⁵⁾により、PNC316SA に対して電子線その場観察を実施した。図 5.1 に示したものと同様の手法で、各温度で任意の時間ごとに撮影した TEM 写真から各温度で転位ループの成長速度を測定した。図 6.3 に、測定した転位ループの成長速度のアレニウスプロットを示す。この転位ループ成長速度の解析手法により評価された E_v (D_v の 1/2 乗に比例し、転位ループ成長速度の活性化エネルギー Q の 2 倍に相当する) は、 $1.35 \pm 0.15 \text{ eV}$ となった。これは標準誤差の範囲を考慮すると、中性子照射材のボイド欠乏帯幅から算出した結果と良く一致する。以上より、中性子照射から導出した E_v

と電子線照射から導出した E_v に大きな違いがないことが確認できたが、わずかに中性子照射の場合に E_v が大きくなった理由は、核変換 He の形成により、空格子と He が結合することで拡散性が低下したことに起因すると考えられる。

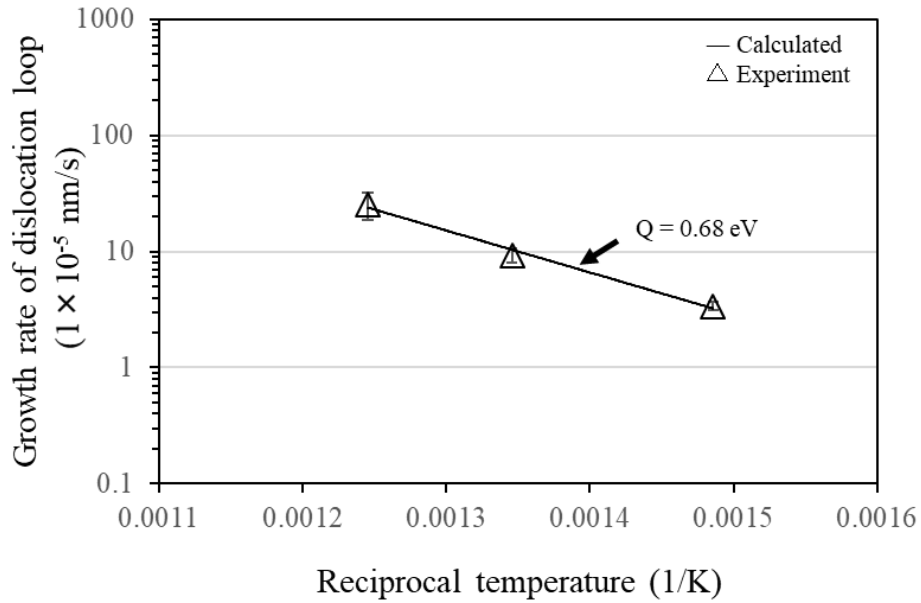


図 6.3 転位ループの成長速度と温度の逆数の関係（アレニウスプロット）
（PNC316SA の電子線照射材、 ~ 0.4 dpa）

6.4.3 ボイド欠乏帯幅を用いた照射点欠陥パラメータの算出

前項で得られた中性子照射下で形成したボイド欠乏帯の幅の温度依存性から求めた E_v を用いて、PNC316 鋼における D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ の値を第 3 章で示した直接法を用いて見積もった。中性子照射の場合の 722 K、787 K、821 K における D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を直接法によりそれぞれ計算した結果を表 6.6 に示す。なお、空格子移動エネルギー E_v は、6.4.2 項のボイド欠乏帯幅の解析から得られた 1.46 eV を用いた。ここで、はじき出し損傷量 K は表 6.2 に示す各値を用い、 $\alpha=2$ 、 $D_0=6.48 \times 10^{-6}$ として直接法により計算した。

表 6.6 直接法による照射点欠陥パラメータ計算結果（中性子照射）

【722 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.46	4.17×10^{-16}	7.44×10^{-7}	3.10×10^{-22}

【787 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.46	2.90×10^{-15}	3.09×10^{-7}	8.94×10^{-22}

【821 K】

E_v (eV)	D_v (m ² /s)	C_v	$D_v C_v$
1.46	7.06×10^{-15}	1.64×10^{-7}	1.16×10^{-21}

表 6.6 より、当然のことながら温度の上昇とともに、空格子濃度が低下し、空格子移動度が増加する傾向が示された。また、表 6.6 の結果と第 5 章 5.4.4 項で示した Fe-15Cr-15Ni 中性子照射材の結果を比較すると、PNC316 では空格子拡散係数及び空格子移動度は大きく低下し、空格子濃度もわずかに減少する傾向を示すことが明らかとなった。これより、PNC316 が優れた耐スエリング特性を有する要因は、Nb や Ti などの添加元素の導入により、空格子拡散係数及び空格子移動度の低下の影響が大きいと考えられる。PNC316 鋼は前述のとおり、添加元素の導入に加え、転位シンクや析出物シンクの導入により、スエリング潜伏期を延伸させた材料である。したがって、ボイド欠乏帯が観察される場合は、スエリングの定常期、すなわち照射量の増加に伴いシンクの影響が消失し、マトリックスに固溶している添加元素の効果が顕在化した状態であることを意味している。なお、表 6.6 の C_v 、 $D_v C_v$ を用いて、式(3-11)に基づきシンク強度 s_v を評価した結果、722 K では $2.82 \times 10^{14}/\text{m}^2$ 、787 K では $2.05 \times 10^{14}/\text{m}^2$ 、821 K では $8.64 \times 10^{13}/\text{m}^2$ と評価された。つまり、PNC316 鋼は中性子照射を受け、初期は導入した高いシンク強度の効果によりスエリングが抑制されるが、照射とともに析出物シンクは他のシンクとして機能しない析出物（非整合析出物）への変換や溶解により、転位シンクは回復現象により、シンク強度が低下して上記の値の臨界シンク強度になった場合にスエリングが生じ、ボイド欠乏帯が形成される。したがって、本研究のボイド欠乏帯解析による照射点欠陥パラメータの評価は、PNC316 鋼の素地が持つ耐スエリング特性の性能・能力を表す定量的な指標を示すものであり、PNC316 鋼の初期のシンク導入の効果が消失した後も添加元素の効果によりスエリング抑制される材料であることが明らかになった。なお、スエリング潜伏期における析出物シンクの安定性評価などは別途評価する必要がある。

以上のことから、実用鋼である PNC316 について、意図的に導入した内部シンクの影響を除いた場合の、空格子移動エネルギーをはじめとする空格子の拡散挙動を、中性子

照射後のボイド欠乏帯幅解析から求めることができた。本実験では一つの中性子照射材の 5 つの部位からボイド欠乏帯を評価しているが、過去に照射された同材料に対しても同様の解析を実施しデータを拡充することで、より広範囲の照射条件における照射点欠陥挙動を把握することが可能となる。

6.5 まとめ

実用鋼である PNC316 鋼の中性子照射環境下における照射点欠陥挙動を定量的に評価するために、中性子照射された PNC316 鋼を用いてボイド欠乏帯幅測定を実施した。得られたボイド欠乏帯の幅を用いて直接法により、空格子拡散係数、余剰空格子濃度、空格子移動度、空格子移動エネルギーを評価した。さらにボイド欠乏帯幅の温度依存性から、空格子移動エネルギーを評価した。得られた空格子移動エネルギーを用いて、間接法により空格子拡散係数、余剰空格子濃度、空格子移動度を反応速度論式に基づき評価した。以下に得られた結果をまとめる。

- ・ 高速実験炉「常陽」で燃料ピン照射された PNC316 鋼（中性子照射材）について、722～821 K の温度範囲で形成したボイド欠乏帯幅は 50～100nm 程度であり、この欠乏帯幅の解析から推定された空格子移動エネルギーは 1.46 ± 0.17 eV と評価された。PNC316 鋼においても空格子と添加元素の相互作用が有効に働き、空格子の拡散性が低下したことによりスエリングが抑制されることが考えられる。
- ・ 電子線照射下における転位ループ成長速度解析より空格子移動エネルギーは 1.35 ± 0.17 eV と推定され、これは中性子照射下で形成したボイド欠乏帯幅解析から評価した値とおおよそ一致した。中性子照射材のボイド欠乏帯幅解析から求めた空格子移動エネルギーのほうがわずかに高い理由は、核変換 He と V のトラップによる拡散性の低下の影響を含んでいる可能性がある。
- ・ 直接法により、 E_v 、 D_v 、 C_v 、 $D_v C_v$ を評価した。その結果、Fe-15Cr-15Ni モデル合金等と比較して、PNC316 では空格子拡散係数及び空格子移動度は低下し、余剰空格子濃度は増加することが定量的に示された。
- ・ PNC316 が Fe-15Cr-15Ni モデル合金等と比較して耐スエリング特性に優れる理由は、マトリックスにおいて固溶された添加元素の効果により主に空格子移動度が低下することに起因していると考えられる。
- ・ PNC316 鋼に対して中性子照射を施した場合、析出物シンクや転位シンクの影響が消失した時点でスエリングが生じ、ボイド欠乏帯が形成されるが、その臨界シンク強度

を評価することができた ($10^{14}/\text{m}^2$ オーダーに低下)。析出物シンクや転位シンクの影響が消失した段階においても、添加元素の固溶効果により、スエリング抑制効果は機能していると考えられる。

第 6 章文献

- 6-1) 立石嘉徳, 柚原俊一, 柴原格, 伊藤正彦, 野村茂雄, 佐藤義則, 吉田栄一, 鹿倉栄 : 日本原子力学会誌 Vol.30, No.11 (1988) 1005-1019
- 6-2) 伊藤正彦 : 燃料被覆管用 SUS316 ステンレス鋼の耐スエリング性の向上に関する研究, 博士論文, 1996 年 3 月
- 6-3) 井上利彦, 山県一郎, 浅賀健男 : 日本原子力学会誌 Vol.53, No.9 (2011) 638-642
- 6-4) S. Ukai, T. Uwaba: J. Nucl. Mater., 317 (2003), 93-101
- 6-5) M. Kiritani, N. Yoshida and H. Takata: J. Phys. Soc. Jpn. 38 (1975) 1677-1686.
- 6-6) T. Kato, H. Takahashi and M. Izumiya, J. Nucl. Mater. 189 (1992) 167
- 6-7) T. Kato, H. Takahashi and M. Izumiya: Mater. Trans., 32 (1991), 921-930

第 7 章

総括

第7章 総括

本研究は、耐スエリング特性を有する高速増殖炉用オーステナイト系ステンレス鋼被覆管の開発を有効に進めていくうえで、スエリング抑制に有効な添加元素の効果及び高 Ni 化の効果、照射点欠陥挙動の定量評価を通して明らかにすることを目的として実施されたものである。この照射点欠陥挙動の定量化の手法として、オーステナイト系ステンレス鋼において照射により粒界近傍に誘起されるボイド欠乏帯に注目し、照射点欠陥の拡散係数及び濃度の関数として表されるボイド欠乏帯の解析式を通して、これらの照射点欠陥挙動パラメータ（特に空格子の移動エネルギー、拡散係数、濃度、移動度）を数値化する手法を採用した。この定量化手法を用いてスエリングに及ぼす添加元素の効果や高 Ni 化の効果を照射点欠陥挙動の観点から明らかにした。さらに、高速実験炉「常陽」で燃料ピン照射された PNC316 鋼に対しても中性子照射下での照射点欠陥挙動の定量化を行い、PNC316 鋼についても、中性子照射下における照射点欠陥挙動パラメータの数値化により、中性子照射下での PNC316 鋼の耐スエリング性能を示す重要な知見が得られた。

第1章では、これまでの原子炉開発や高速炉開発の経緯、高速増殖炉用燃料被覆管開発の状況、開発方針及び課題を概説し、本研究の目的について述べた。特に、高速増殖炉の被覆管開発において、中性子照射中の材料挙動を把握することが困難であるため、これまでは照射後試験から照射中の点欠陥の挙動を定性的に予測する手段が用いられてきた。この点を課題と認識し、照射後試験からでも照射中の照射点欠陥挙動を定量的に捉えることが可能な手法を構築し、その定量評価を行うことを目的に掲げた。

第2章では、本研究に係る理論的な基礎情報として、諸々の照射誘起現象のメカニズムについて述べた。特に、照射により生成される過剰点欠陥の拡散や再結合消滅、内部シンクへの消滅等を通して誘起される諸現象について、その機構論を理論式を用いて概説した。

第3章では、照射点欠陥挙動パラメータを導出するための方法として、粒界近傍に形成されるボイド欠乏帯幅の解析式を導出し、ボイド欠乏帯の形成メカニズムやこれを用いた定量評価のための手法、さらにその検証を Fe-15Cr-15Ni モデル合金の照射試験により実施し、照射点欠陥パラメータを高い精度で数値化できることを確認した。本研究においてはボイド欠乏帯幅が最も重要な測定対象となることから、より正確なボイド欠乏帯幅測定のために考慮すべき事項についても検討した。

第4章では、SUS316L に微量添加元素を加えた鋼について、ボイド欠乏帯幅の解析に基づき照射点欠陥挙動パラメータを数値化した。本解析により、オーバーサイズ原子の導入により空格子濃度が増加する一方で、空格子の拡散係数及び移動度が低下することが数値的に示され、この移動度の低下がスエリング抑制の主因であることを定量的に示した。

第5章では、高Ni化したFe-15Cr-xNiモデル合金（ $x=15\sim45$ mass%）について、ボイド欠乏帯幅の解析に基づき照射点欠陥挙動パラメータを数値化した。電子線照射及び中性子照射の双方の条件下において、いずれも高Ni化に伴い空格子濃度が低下する一方で、空格子拡散係数及び空格子移動度が増加することを定量的に示した。現在まで高Ni化のメカニズムに関しては幅広い議論がなされており、空格子拡散係数に関する D_0 項の増加によりスエリングが抑制されることが有力視されていた。本研究において、空格子拡散係数の増加が空格子の移動エネルギー低下によるものであることを実験的及び理論的に示すことに成功した。

第6章では、高速炉燃料被覆管として使用実績のあるPNC316鋼について、ボイド欠乏帯幅の解析に基づき照射点欠陥挙動パラメータを数値化した。高速炉より取り出した燃料ピンから試料採取し、中性子照射下での照射点欠陥パラメータを推定した。中性子照射されたPNC316鋼に形成されたボイド欠乏帯の幅は明確な温度依存性を示すことより、PNC316鋼におけるボイド核形成は点欠陥の再結合消滅が支配的な状況で生じることが明らかとなった。このとき、定常スエリングの抑制には、特に微量添加元素の効果が機能していることが確認された。これまで、中性子照射下におけるPNC316鋼の照射点欠陥パラメータ（特に空格子移動エネルギーなど）を評価した例はほとんどなく、PNC316鋼の良好な耐スエリング特性を説明する上で重要なデータをボイド欠乏帯の解析を通して初めて取得することができた。

以上のことから、スエリング抑制に有効な添加元素の効果や高Ni化の効果を照射点欠陥挙動の定量化を通して明らかにすることができた。本研究の特筆すべき点は、照射後ミクロ組織の観察からこれらの挙動を定量評価することが可能となる手法を構築し、その手法の検証を実験的及び理論的に確認したことにある。これは、新たな中性子照射試験の実施が困難な状況のなかで、既存の保管試料等に対して当該手法を適用することで、各種材料の照射点欠陥挙動の定量化が可能となることを意味する。これにより、今後の材料開発のための照射点欠陥挙動データベースの構築及びその系統的な整理へ本手法が応用されることが期待される。特に、本研究では添加元素材のスエリング抑制は空格子拡散係数及び空格子移動度の低下に起因する一方で、高Ni鋼のスエリング抑制は空格子拡散係数及び空格子移動度の増加とそれに伴う空格子濃度の低下に起因することが示された。これは、合金設計の際に空格子拡散係数の大きい高Ni鋼を選択したとしても、添加元素を加えた場合には空格子拡散係数を増加させた効果がなくなり、結果的に耐スエリング性を付与出来なくなることが想定される。このように、耐スエリングに有効な添加元素の種類や量、または主要溶質原子の

含有量などの最適化に関する合金設計指針に関する新たな知見の抽出が期待される点で、当該手法は極めて有用であると考えられる。

謝辭

謝辞

本論文は、北海道大学大学院工学研究院及び日本原子力研究開発機構 大洗研究所において実施した研究を取り纏めたものであり、多くの御指導及び御助言を頂戴した大学の諸先生方や職場の上司、さらには職場の同僚をはじめ多くの方々に支えられて完成したものです。これまで私自身を陰に陽に支えてくださった全ての方々へ、心より感謝の意を表します。

はじめに、指導教官の坂口紀史准教授には、他大学・他分野出身の私を博士課程の学生として快く受け入れて頂き、心から感謝しております。私が北海道大学での照射試験のために訪問した際には研究指導に加え、不定期で且つ短期間の北海道での学生生活に支障を来すことのないように、さまざま気を配ってくださいました。また、私に対して社会人として接して頂くことも多く、仕事上の議論等もさせて頂き、私自身大変刺激となりました。本論文についても、細かく丁寧にご指導くださり、大いに理解を深めることができました。最後まで、英文投稿論文、博士論文、発表資料等の確認・修正についても御迷惑をおかけしましたが、坂口先生のもとで本論文を取り纏めることが出来たことに喜びと感謝の想いを抱いております。心より感謝の意を表します。

北海道大学 高橋平七郎名誉教授には、私が日本原子力研究開発機構に就職した直後から、「げんしりょく」の「げ」もわからなかった私に対して懇切丁寧にご指導頂き、大変感謝しております。本論文は高橋先生によるご指導が発端となっており、研究テーマの創出から北海道大学の博士課程への進学まで全面的にサポートしてくださいました。また、2012年にイタリアで行われた一級の海外研究者が集う国際会議に私が出席した際も、力不足の私をサポートして本研究の本質を海外研究者らに伝えようと自費で駆けつけてくださいました。高橋先生から頂いた御高配は、枚挙に遑がありません。高橋先生の御尽力がなければ本論文そのものが存在していません。これまでの度重なる御指導及び御高配に心より御礼申し上げます。

また、博士課程に在籍する前から、当該テーマに関する研究のために照射試験を実施させて頂きましたが、当時から大久保 賢二氏をはじめ北海道大学の技官の方々には超高圧電子顕微鏡の運転・調整、顕微鏡写真の現像など、多くのサポートを頂戴しました。技官の方々の御協力があったからこそ本研究が遂行できました。ここに、心より感謝の意を表します。

私が所属する原子力機構 材料試験課の方々には、入社して以来 10 年間、研究業務に限らず、原子力材料（放射性物質）の各種試験を行うための現場作業などについて、厳しくも温かい御指導を頂き、原子力全般に関する知識を授けてくださいました。また、私が博士課

程の学生として北海道大学に滞在している期間は、私に代わって全員が協力してチーム業務の円滑な実施・検討を進めてくださいました。また、透過型電子顕微鏡の操作を最初に教えて頂いた関根学氏には、本論文を進めるなかでも試料調製や写真現像などの御協力を賜りました。皆様方に育てられ、また見守られて本論文を取りまとめることができました。心より感謝申し上げます。

最後に、社会人と学生の二足の草鞋を履いた生活は、私の妻（関尾未央）、息子（関尾慧人）、実の両親、義理の両親、実の兄弟、義理の兄弟、実の祖父母、義理の祖父母、親族全員の理解・応援なしでは到底行うことは出来ませんでした。博士課程在学期間、私の生活・活動に対して全面的に支援をしてくださった皆様へ心より深謝の意を表します。

2019年3月

関尾 佳弘