

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360401

研究課題名（和文）オーステナイト系ステンレス鋼のボイド成長潜伏期間における点欠陥挙動

研究課題名（英文）Point defect behaviors during incubation period of void swelling in austenitic stainless steels

## 研究代表者

義家敏正（YOSHIIE TOSHIMASA）

京都大学・原子炉実験所・教授

研究者番号 20124844

研究成果の概要（和文）：オーステナイト系ステンレス鋼のボイド成長開始までの潜伏期間を決定する要因を調べるために、ニッケル、Fe-Cr-Niなどから実用合金まで系統的に組成を変えた試料を用いて、照射実験を行った。電子及び中性子により導入した照射欠陥は陽電子消滅寿命測定、透過電子顕微鏡観察及び電気抵抗測定により調べた。金属炭化物を作らない合金系では、添加元素は点欠陥の移動度を変化させ、転位バイアスに影響を与える。金属炭化物を作る系では、炭化物の形成が潜伏期間を決定していることが分かった。

研究成果の概要（英文）：In order to study the factors which determine the incubation period of void swelling in austenitic stainless steels, Ni, model alloys such as Fe-Cr-N and commercial steels were irradiated with electrons and neutrons. Damaged structures were investigated by positron annihilation lifetime measurement, transmission electron microscopy and electrical resistivity measurement. In alloys of no formation of metal carbides, the mobility change of point defects by alloying elements affects the period. In metal carbide forming alloys, the carbides play an important role for the determination of the period.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：原子力材料・核燃料

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) オーステナイト系ステンレス鋼

各種の原子力材料の中でオーステナイト系ステンレス鋼は、原子炉の炉内構造物、例えば PWR ではバッフル板、フォーマ板、炉心槽等、BWR では炉心シェラウド、上部格子板、炉心支持板等、FBR では原子炉容器、燃料被覆管等に用いられている重要な材料である。オーステナイト系ステンレス鋼は、

高エネルギー粒子の照射下でボイドスウェリングを引き起こしやすい欠点をもつ。この点については、過去に多くの研究がなされ成果を挙げてきた。しかしその多くは純金属についての基礎的研究であり、オーステナイト系ステンレス鋼やフェライト鋼のような実用合金についてのボイドスウェリング機構については、解明されていない多くの点が残されている。

## (2) ボイドスウェリングの潜伏期間

オーステナイト系ステンレス鋼は、定常状態のボイドスウェリング時には、良く知られているように1dpaの照射でボイドにより体積が約1%膨張する、1%/dpaの規則が良く当てはまる(図1)。しかし合金の種類や添加元素により、ボイドスウェリング開始までの潜伏照射量が異なる。従ってボイドを抑制するにはその潜伏期間を如何に長くするかが重要である。

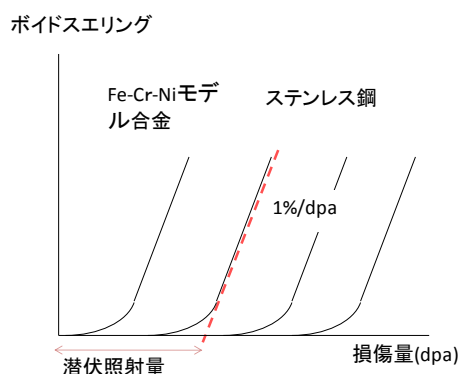


図1 オーステナイト系ステンレス鋼のボイドスウェリング。

オーステナイト系ステンレス鋼のモデル合金として一番単純なものは、結晶構造や格子定数がほぼ等しいニッケルであるが、ボイドは573 Kで $10^{-3}$  dpaの中性子照射でも透過電子顕微鏡で観察される。Fe-Cr-Niの場合は、0.1 dpa以下の673 K中性子照射でボイドが形成するのに対して、Ti添加改良型SUS316鋼では673 Kで27 dpaの照射でもボイドは形成しないことが知られている。

## (3) 潜伏期間の欠陥構造

ボイドの成長が開始するまでの潜伏期間、原子空孔や格子間原子及びそれらの集合体がどのような状態になっているかについては、多くの理論や計算があるが、実験的に検証されてはならず、透過電子顕微鏡で観察できるボイドから推定しているだけである。主なものは、①格子間原子型転位ループが発達して転位網になるのが潜伏期間で、その後、格子間原子が刃状転位に吸収され、吸収されにくい原子空孔がボイドを形成する(転位バイアス)機構。②照射の初期には析出物の形成がボイド成長を抑えるが、潜伏照射量以上では析出物の解離が起きボイド成長が開始するとする機構。③原子空孔にある量のガス原子(主にHe)が取り込まれたらボイド成長が始まるとする機構。④照射変位カスケードにより形成した格子間原子集合体の一次元運動による機構。⑤不純物が格子間原子型転位ループに偏析し転位バイアスを減少さ

せるが、潜伏照射量では偏析が終了してしまうとする機構等がある。これらの機構でも照射の初期に極小さなボイドは存在するが成長できず、透過電子顕微鏡で観察できないサイズのもので、出来たり消えたりしているのか、全く存在しないのかの2つの考え方ができる。

実験的には、ボイドの形成前の潜伏照射量以下では、透過電子顕微鏡で、格子間原子型転位ループやその成長により発達した転位構造、或いは析出物が観察されるだけである。実用合金では更に偏析や析出が起きるため現象が複雑になる。これらを解明するためには、実機での照射条件だけでなく、低温から高温までの中性子照射や電子照射等を用いて機構を解明する必要がある。

## 2. 研究の目的

原子力材料として、オーステナイト系ステンレス鋼は重要な合金である。腐食が関連するIASCCを除けば、その照射下での劣化はボイドの核形成・成長により引き起こされる。ボイドの成長機構はまだ十分には解明されていない。特にボイドが成長を開始するまでには、ある量の照射が必要であり(潜伏照射量)その期間に何が起きているのかは、実験的には殆ど分かっていない。ボイドの存在は透過電子顕微鏡で観察されてきたが、観察可能なものは $\phi 1.5\text{nm}$ 以上であることがその大きな理由である。

本研究では陽電子消滅分光法と電子抵抗測定法を有効に用いることにより、透過電子顕微鏡で観察できない原子空孔1個レベルから、透過電子顕微鏡でボイドが観察されるまでの領域で、ボイド形成の初期状態とその形成機構を調べることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 実験方法

原子炉材料として重要なオーステナイト系ステンレス鋼の、ボイドの成長開始までの潜伏照射量中の損傷状態の解明を、陽電子消滅分光法、透過電子顕微鏡法及び電気抵抗測定法により行った。

試料は表1に記載しているように、ニッケルからFe-Cr-Ni3元系、マンガンやモリブデンを含む5元系、シリコンやチタンを含む6元系、7元系とSUS316鋼のような実用合金4種である。

ニッケルは純度99.99%のものを用いた。モデル合金は純度99.99%以上の母金属をプラズマジェット溶解炉で溶かして作製した。実用合金は購入したものである。ニッケルは真空中、1273 Kで1h焼鈍し、徐冷した。合金は析出物が生成しないように、真空中で1h、1323 Kで焼鈍し速やかに冷却した。結晶粒度は約20~30  $\mu\text{m}$ であった。

表1 試料リストと試料記号

Ni
Fe-16.13Cr-16.96Ni(試料記号A)
Fe-15.39Cr-15.92Ni-1.89Mn-2.68Mo(B)
Fe-15.27Cr-15.8Ni-1.88Mn-2.66Mo-0.53Si(C)
Fe-15.27Cr-15.8Ni-1.88Mn-2.66Mo-0.53Si-0.24Ti(D)
SUS316L(E)
SUS316(F)
SUS304(G)
Ti添加改良型SUS316(J)

(2) 照射実験

京都大学原子炉実験所に設置されている、加速電圧46MV の電子型加速器による電子照射と、5MW の原子炉 (KUR) による中性子照射を行った。点欠陥過程は熱活性過程であるので、照射は極低温から高温まで幅広い温度領域で行った。ニッケル、実用合金及びモデル合金を用いて添加元素の影響、照射量依存、照射温度依存、カスケード損傷の影響等を解明した。

(3) モデリング

照射試料の等時焼鈍と等温焼鈍による電気抵抗変化から、オーステナイト系ステンレス鋼のモデル合金や実用合金の格子間原子や原子空孔の移動度を求め、ボイド生成・成長過程のモデリングを行った。

4. 研究成果

ボイドスウェリングに先立つ潜伏期間の理解のためにはボイドスウェリングの定常状態の前の過渡的な状態の研究が重要である。照射損傷の研究には実機の環境下での実験も重要であるが、点欠陥反応に立脚した欠陥蓄積過程の解明も必要である。

(1) 電子照射

図1に343Kで30MeVの電子を $1.2 \times 10^{-2}$  dpa照射したニッケルおよび各種ステンレス鋼の陽電子消滅寿命測定の結果を示す。ここで $\tau_{mean}$ は平均寿命、 $\tau_1$ は短寿命、 $\tau_2$ は長寿命、 $I_2$ は長寿命の強度を示している。誤差は寿命スペクトルのコンピューターフィッティングからの統計標準偏差を示す。陽電子消滅寿命は陽電子が消滅した空隙のサイズに依存する。原子空孔(176 ps)より長い寿命は、原子空孔より大きな原子空孔型点欠陥集合体を、短い寿命は原子空孔より小さな空隙の存在をそれぞれ示す。欠陥による長寿命の強度( $I_2$ )は、そのサイトの濃度に関係する。

オーステナイト系ステンレス鋼の陽電子消滅寿命の計算結果は殆どないが、以前我々が計算したFe-Cr-Ni3元合金ではほぼニッケルと同じであったので、本研究の解析にはニッケル中の各種の欠陥の陽電子消滅寿命

値を用いた。

照射の前には全ての試料の陽電子消滅寿命は2成分には分解できなかった。平均寿命は106~109 psであった。これらの値は、陽電子がマトリックス中で消滅したことを示している。

電子照射後、ニッケル以外の試料の寿命に大きな違いはなかった。ニッケルでは3個程度の原子空孔型点欠陥集合体と積層欠陥四面体が、他の合金では原子空孔を検出した。オーステナイト系ステンレス鋼中の原子空孔は473 K以上で動くので、343 Kで照射した試料には大きな原子空孔型点欠陥集合体が存在しないことは容易に理解できる。オーステナイト系ステンレス鋼のモデル合金や実用合金間の差は殆どないことは、原子空孔の移動度が添加元素により変化しても、343 Kでは始めから殆ど動けないため、見掛け上影響がないことによる。

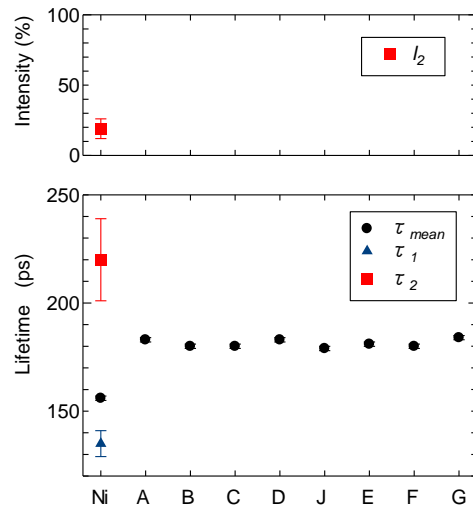


図1 30MV、343Kで $1.2 \times 10^{-2}$  dpaまで電子照射したニッケル、オーステナイト系ステンレス鋼のモデル合金、実用鋼の陽電子消滅寿命測定結果。

図2に573 Kで $1.5 \times 10^{-2}$  dpaまで電子照射した各種金属の結果を示す。ニッケル、SUS A~SUS Cの試料では2成分解析ができ、長寿命値はニッケルで151 ps、SUS A~SUS Cで250~227 psの値を得た。SUS D~SUS Gでは2成分解析ができず、 $\tau_{mean}$ が107 ps程度であり、実用合金の平均寿命は未照射のものと殆ど同じであった。明らかにモデル合金と実用合金の間で差が存在した。ニッケルについては、原子空孔が動き積層欠陥四面体を形成したため、陽電子消滅寿命が短いと考えられる。3個の原子空孔からなる積層欠陥四面体の寿命は原子空孔とほぼ同じであるが、大きくなると転位の寿命に近づき減少するからである。

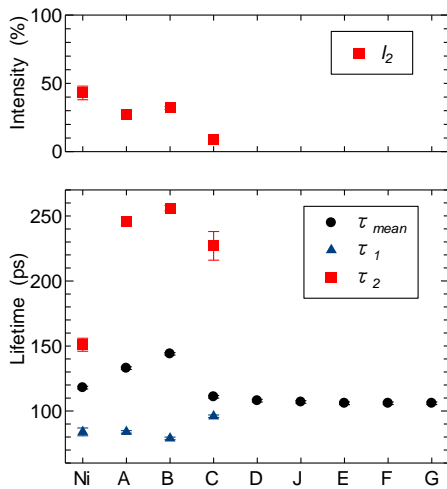


図2 30MV、573Kで $1.5 \times 10^{-2}$  dpa.まで電子照射したニッケル、オーステナイト系ステンレス鋼のモデル合金、実用鋼の陽電子消滅寿命測定結果。

モデル合金 SUS A、SUS B、SUS Cでは原子空孔型点欠陥集合体が形成され、343 Kで電子照射された試料に比べると原子空孔が移動していることが分かる。実用ステンレス鋼ではチタンやカーボン等の存在により、原子空孔型点欠陥集合体の生成が抑制されている。

### (2) 中性子照射

図3にKURを用いて、573 Kで $1.6 \times 10^{-3}$  dpaまで中性子照射したニッケル、モデル合金及び各種実用ステンレス鋼の陽電子消滅寿命の結果を示す。

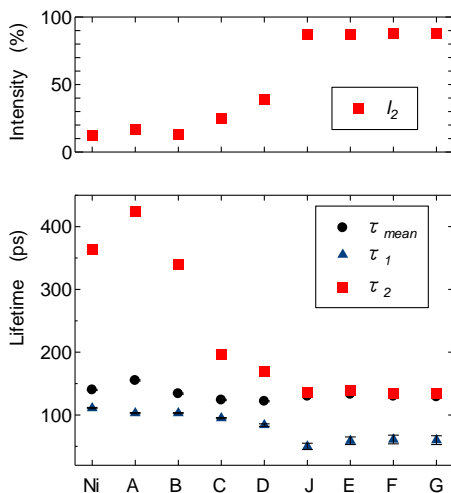


図3 KURで、573Kで $1.6 \times 10^{-3}$  dpaまで電子照射したニッケル、オーステナイト系ステンレス鋼のモデル合金、実用鋼の陽電子消滅寿命測定結果。

ニッケル、SUS AおよびSUS Bの長寿命値は、ボイドの存在を示した。実用合金では、130~140 psの長寿命値が得られ、積層欠陥四面体または原子空孔より小さい空隙を持つ欠陥が生成したことを意味する。、 $1.6 \times 10^{-3}$  dpaという低照射量でも平均寿命は原子空孔よりも低かった。このことは573 Kの照射温度により、低温とは異なる点欠陥過程が起きていることを示唆している。

また573 K、 $1.6 \times 10^{-3}$  dpaの中性子照射試料の平均寿命は573 K、 $1.5 \times 10^{-2}$  dpaの電子照射のもの(図2)より全体的に高かった。これは中性子照射下のカスケード生成の効果による。カスケード内では高密度の原子空孔が形成されるため、原子空孔型点欠陥集合体の形成を容易にする。

### (3) 照射欠陥生成過程

343 Kの電子照射によって原子空孔型点欠陥集合体(ボイドと積層欠陥四面体)がニッケルのみに検出され、他は原子空孔のみが存在した。ニッケルの原子空孔の移動の活性化エネルギーが1.25eVとすると、343 Kでは熱的には移動できないが、照射誘起拡散により移動が可能である。この機構は入射粒子やPKAが他の原子に数eVのエネルギーを与える断面積が非常に大きいことに起因する。もし原子空孔に隣接する原子が原子空孔の移動のエネルギー以上を得れば、原子空孔が移動し微小なボイドを形成することができる。ニッケルとFe-Cr-Ni 3元系との差は、クロムがオーバーサイズ原子で原子空孔の移動を妨げるためである。

Fe-Cr-Ni 3元系と他の合金との差は573 Kの中性子照射で検出された。マンガンとモリブデン添加の影響と考えると、両者ともオーバーサイズ原子なので、ニッケルやFe-Cr-Ni 3元系に比べて原子空孔との相互作用が大きいことに起因する。

シリコン添加とチタン添加によるボイド抑制効果は573 Kにおける電子照射、中性子照射の結果から明らかである。シリコンはアンダーサイズ原子なので、格子間原子の移動度を低くする。またチタンはオーバーサイズであり、原子空孔との相互作用によりボイドの成長を妨げる。

モデル合金と実用合金の違いの1つはカーボンの存在である。SUS J(SUS316L)でさえ、0.019%のカーボンが含まれている。実用合金中の140~150 psの寿命は析出物または積層欠陥四面体に相当する。オーステナイト系ステンレス鋼中に照射によって生成する金属炭化物はマトリックスと不整合な界面を持ち、原子空孔より小さい空隙を形成すると考えられる。

透過電子顕微鏡観察では、573 Kで0.2 dpaまで中性子照射したJでは金属炭化物が観察



されたが、低温および低照射量でも非常に小さな析出物の生成が陽電子消滅寿命測定によって検知される可能性が大いにある。従って原子空孔はボイドを生成することができず、代わりに 573 K で照射した実用合金の中にも微小な析出物が生成したと考えることができる。析出物とマトリックスの界面は格子間原子と原子空孔の両方に対してシンクとして働き、ボイドスウェリングを抑制する。

金属炭化物が原子空孔と格子間原子のシンクとなり、ボイドスウェリングを抑制しているならば、重照射下においてマトリックス中のカーボンが無くなる、あるいは金属炭化物が粗大化して点欠陥の有効なシンクとして働かなくなれば、ボイドスウェリングが起きる。従って本研究では、実用ステンレス鋼のボイドスウェリングの潜伏期間は金属炭化物が粗大化、またはマトリックスからのカーボンの純化と結論できる。

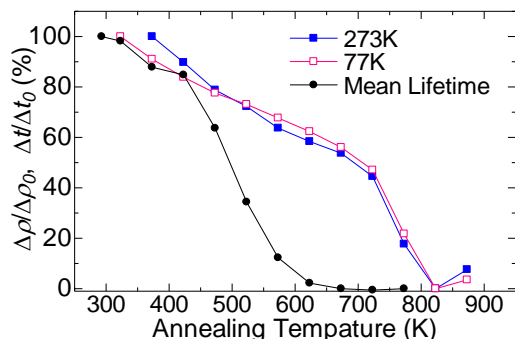
潜伏期間中にボイドの核が生成・消滅を繰り返しているか否かについては、陽電子消滅寿命測定の分解能を考慮すると、 $10^{-6}$  以上の濃度では無いことが明らかであるが、それ以下については本研究からは決定できない。

#### (4) 電気抵抗測定とモデリング

高温より急冷した試料や照射した試料の回復挙動の電気抵抗測定も行った。図 4 は SUS316 の等時焼鈍による電気抵抗変化である。非常に回復ステージが広く、この結果を反応速度論に基づく計算機シミュレーションによる解析結果と比較すると、原子空孔の活性化エネルギーが 1.5eV、格子間原子の移動の活性化エネルギーが 1.1eV となった。これは従来想定されている値よりかなり高く、焼鈍中の析出による電気抵抗減少が起きていることを示唆する。

図 4 の陽電子消滅寿命結果は合金系は少し異なるが、その変化は急である。これは原子空孔関連の欠陥のみを観察していることによる。

図 4 30MV、343K で  $1.2 \times 10^{-2}$  dpa. まで電



子照射した SUS316 の、各温度 1 時間の等時焼鈍による電気抵抗変化と Ti 添加改良型 SUS316 の同様の等時焼鈍による陽電子平均消滅寿命変化。

#### (4) まとめ

原子力材料の耐照射性、使用期間に重畳な影響を与えるボイドスウェリングの潜伏期間を決定する要因について、得られた結果は以下のとおりである。

ニッケルやモデル合金では、点欠陥の移動度と転位パイアスの顕在化により潜伏期間が決まる。これは 1. (3) で述べた ① に近い機構である。炭素を含む合金系では金属炭化物の形成がボイドスウェリングを抑制する。炭化物の生成・成長が止まると潜伏期間が終了する。これは ② に近い機構ではあるが、潜伏期間の終了時に析出物の解離が起きているか否かについては今後の研究が必要である。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Y. Satoh, Y. Matsuda, T. Yoshiie, M. Kawai, H. Matsumura, H. Iwase, H. Abe, S. W. Kim, T. Matsunaga, Defect clusters formed from large collision cascades in fcc metals irradiated with spallation neutrons, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.319>
- ② M. Horiki, T. Yoshiie, S. S. Huang, K. Sato, X. Z. Cao, Q. Xu, T. D. Troev, Effects of alloying elements on defect structures in the incubation period for void swelling in austenitic stainless steels, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.03.025>
- ③ M. Horiki, T. Yoshiie, K. Sato, Q. Xu, Point defect processes in neutron irradiated Ni, Fe-15Cr-16Ni and Ti-added modified SUS316SS, Philosophical Magazine, 査読有, 2013, <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2012.753484>
- ④ T. Yoshiie, K. Sato, X. Cao, Q. Xu, M. Horiki, T. D. Troev, Defect structures before steady-state void growth in austenitic stainless steels, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 429, 2012, 185-189, [doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.007)
- ⑤ Q. Xu, X. Z. Cao, K. Sato, T. Yoshiie, Effects of alloying elements on thermal desorption of helium in Ni alloys, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 431, 2012, 57-59, [doi:10.1016/j.jnucmat.2011.11.011](http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.011)

- ⑥ M. Kawai, H. Kurishita, H. Kokawa, S. Watanabe, N. Sakaguchi, K. Kikuchi, S. Saito, T. Yoshiie, H. Iwase, T. Ito, S. Hashimoto, Y. Kaneko, M. Futakawa, S. Ishino, Development of advanced materials for spallation neutron sources and radiation damage simulation based on multi-scale models, 査読有, Journal of Nuclear Materials, 431, 2012, 16-25, doi:10.1016/j.jnucmat.2011.11.023
- ⑦ T. Yoshiie, X. Z. Cao, K. Sato, K. Miyawaki, Q. Xu, Point defect processes during incubation period of void growth in austenitic stainless steels, Ti-modified 316SS, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 417, 2011, 968-971, doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.189
- ⑧ K. Sato, D. Itoh, T. Yoshiie, Q. Xu, A. Taniguchi, T. Toyama, Effect of solute atom concentration on vacancy cluster formation in neutron-irradiated Ni alloys, Journal of Nuclear Materials, 査読有, 417, 2011, 963-967, doi:10.1016/j.jnucmat.2010.12.184

[学会発表] (計 6 件)

- ① 佐藤紘一、河本正太、池邨公孝、Xu Qiu, Dai Yong、義家敏正、核破碎中性子照射したステンレス鋼の陽電子消滅分光測定、日本金属学会 2013 春期大会、2013 年 03 月 29 日、東京理科大学 (東京)
- ② 義家敏正、堀木幹夫、佐藤紘一、Qiu Xu、オーステナイト系ステンレス鋼の低損傷領域における欠陥構造、第 149 回日本金属学会秋期大会、2011 年 11 月 7 日、沖縄コンベンションセンター (沖縄県)
- ③ 義家敏正、高エネルギー粒子による原子力材料の照射欠陥の生成過程、第 21 回格子欠陥フォーラム、2011 年 9 月 19 日、立山国際ホテル (富山県)
- ④ T. Yoshiie、K. Sato、X. Z. Cao、Q. Xu、T. D. Troev、Defect Structures before Steady Void Growth in Austenitic Stainless Steels, TMS2011 140th Annual Meeting & Exhibition、2011 年 2 月 27 日、サンディエゴコンベンションセンター (米国カリフォルニア州サンディエゴ)
- ⑤ 義家敏正、オーステナイト系ステンレス鋼の照射損傷構造発達過程の研究と中性子照射場、日本金属学会 2010 秋期講演大会、2010 年 9 月 26 日、北海道大学 (札幌)
- ⑥ 義家敏正、佐藤紘一、曹興忠、徐虬、金属の照射損傷構造からの点欠陥過程の抽出、日本金属学会 2010 秋期講演大会、2010 年 9 月 25 日 北海道大学 (札幌)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

義家敏正 (YOSHIIE TOSHIMASA)  
京都大学・原子炉実験所・教授  
研究者番号：20124844

### (2) 研究分担者

小松正雄 (KOMATSU MASAO)  
広島工業大学・工学部・教授  
研究者番号：80309616

### (3) 研究分担者

徐ぎゅう (XU QIU)  
京都大学・原子炉実験所・准教授  
研究者番号：90273531

### (4) 研究分担者

佐藤紘一 (SATO KOICHIK)  
京都大学・原子炉実験所・助教  
研究者番号：30378971